

ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE GASES NOS METAIS SÓLIDOS E LÍQUIDOS, ANÁLISE DE SEUS EFEITOS E FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS PARA SUA ELIMINAÇÃO ⁽¹⁾ ⁽²⁾

CLOVIS BRADASCHIA ⁽³⁾

RESUMO

O Autor começa analisando os fundamentos teóricos da solubilidade de gases pelos metais, depois passa em revista os principais sistemas metal-gás, a evolução de gases durante a solidificação e o resfriamento dos metais, o mecanismo da formação de bolhas, os principais efeitos dos gases dissolvidos nos metais e os fundamentos dos processos de sua eliminação.

1. INTRODUÇÃO

Os gases, comumente passíveis de serem encontrados em contacto com metais sólidos ou líquidos, podem ser classificados, de acordo com sua constituição e composição em: ¹

- a) Gases simples biatômicos: O_2 , H_2 , N_2 e gases nobres;
- b) Gases oxigenados: SO_2 , H_2O , CO_2 , CO , NO ; e
- c) Gases complexos: C_nH_m , $(CN)_2$, NH_3 , SH_2 , PH_3 .

Às temperaturas normais, estes gases têm a propriedade de se fixar à superfície dos metais, por efeito físico de *adsorção*. Este fenômeno é devido às forças de Van der Waals. Graças a estas forças, os gases mais facilmente adsorvíveis são aqueles que possuem baixo ponto de ebulição e grandes moléculas. A

(1) Contribuição Técnica n.º 501. Apresentada ao XVIII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Belo Horizonte, julho de 1963.

(2) Este trabalho foi objeto de uma aula, ministrada pelo Autor, no Curso de Princípios Básicos de Metalurgia (ABM, São Paulo, 1959) e também no Curso de Fundição que presentemente se desenvolve em São Paulo.

(8) Membro da ABM e Engenheiro Metalurgista; Professor de FUNDIÇÃO E PROCESSOS ESPECIAIS, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Diretor de "CLOVIS BRADASCHIA" Engenheiros Consultores Ltda.; São Paulo, SP.

quantidade de gás assim adsorvido diminui com temperaturas crescentes, mas aumenta com a pressão. As isotermas são dadas pela equação de Freundlich:

$$m = K \cdot P^{1/n}$$

onde:

m = massa de gás adsorvido;

P = pressão do gás;

K = constante para a temperatura considerada.

De acôrdo com Sieverts, n pode ter valores variando de 0,5 a 2.

A adsorção pelas forças de Van der Waals era explicada antigamente como equilíbrio dinâmico entre a condensação e a evaporação dos gases na superfície dos metais. Mas esta explicação pareceu insuficiente e incorreta. Mais tarde, vários pesquisadores puderam demonstrar que as camadas gasosas mono ou polimoleculares, que se formam na superfície dos metais por adsorção, dependem da polarização recíproca das moléculas em questão. Pôde-se determinar igualmente os valores do calor desta adsorção, que são geralmente pequenos.

Elevando a temperatura, um outro processo de adsorção começa a se tornar sensível, caracterizado por um calor de adsorção mais elevado e que não pode mais ser explicado somente pelas forças de Van der Waals. Esta adsorção foi chamada de "*adsorção ativa*" ou "*adsorção química*", indicando que já se trata da formação de um composto químico na superfície do metal. Ficou mesmo demonstrado que o metal é sempre coberto por uma camada de gás adsorvido quimicamente e que a adsorção devida às forças de Van der Waals começa acima dessa camada.

Elevando ainda mais a temperatura, no entanto, a adsorção começa a diminuir. De acôrdo com Sieverts², a cêrca de 400°C ela é apenas mensurável para a maior parte dos sistemas gás-metal. A partir dessa temperatura um outro fenômeno torna-se sensível e se desenvolve progressivamente: o da *absorção* dos gases pelos metais.

A absorção de gases pelos metais sólidos depende de um processo de difusão. O estudo da absorção e da difusão dos gases nos metais levou à conclusão de que é provável que êles só sejam absorvidos e se difundam na *forma atômica*, a difusão de moléculas sendo altamente improvável senão impossível.

É interessante notar que, dentre os gases atômicos que se difundem através dos metais, o hidrogênio (atômico) é o que

mais facilmente se difunde. É o elemento de menor raio atômico, da ordem de $0,46 \text{ \AA}$. Isso explica a facilidade com que atravessa os reticulados cristalinos. Também o azoto e o oxigênio possuem raios atômicos (raios de Goldschmidt) inferiores a 1 \AA , a saber, respectivamente, $0,71 \text{ \AA}$ e $0,60 \text{ \AA}$. Certamente a difusão dos gases, na forma atômica, através dos metais, deve obedecer à equação de Arrhenius:

$$D = K \cdot e^{-\frac{b}{T}}$$

onde:

K = constante para o sistema gás-metal;

b = coeficiente que varia com a temperatura.

É de se notar que a equação acima possui um coeficiente de temperatura exponencial, o que é característico das reações químicas e metalúrgicas. De acordo com essa equação a difusão cresce progressivamente com a temperatura.

Sieverts propôs para a absorção de gases biatômicos pelos metais a equação:

$$M = K \sqrt{P}$$

onde:

M = quantidade de gás absorvido pelo metal;

K = constante para o sistema gás-metal que depende da temperatura.

De acordo com os trabalhos fundamentais de Sieverts e seus colaboradores, os pontos de transformação e de fusão dos metais, são representados como descontinuidades nítidas nas isobaras e isotermas de absorção dos gases simples biatômicos pelos metais.

Por outro lado, somente os gases que são absorvidos, são suscetíveis de formar com os metais combinações químicas. Os gases nobres, por exemplo, só podem ser absorvidos fisicamente às baixas temperaturas, pelas forças de Van der Waals; porém, uma adsorção "ativada" e uma absorção destes gases pelos metais, não tem lugar.

A absorção dos gases biatômicos (H_2 , N_2) pelos metais líquidos não segue a lei clássica de Henry, que exige que a absorção seja proporcional à pressão, isto é, por exemplo:

$$P_{N_2} = K \cdot C_{N_2}$$

onde:

K = constante;

C_{N_2} = concentração do gás absorvido no líquido.

Mas, se se admite, de acôrdo com a experiência, que se dá uma dissociação das moléculas dos gases biatômicos em seus átomos, chega-se facilmente à lei de Sieverts. De fato, se o gás absorvido pelo metal encontra-se no estado atômico, pode-se escrever:

$$P_{N_2} = K_1 (C_N)^2$$

ou

$$C_N = K_2 \sqrt{P_{N_2}}$$

que é a conformação da lei de Sieverts.

Resumindo o que precede, está claro que se está em presença de um equilíbrio químico que se desloca em função da temperatura. Por conseguinte, o processo de absorção dos gases simples biatômicos pelos metais pode ser representado como um equilíbrio químico, de acôrdo com a equação geral:

$$G_2 = 2 G \text{ (dissolvido no metal)}$$

onde:

G_2 = gás biatômico (H_2 , N_2 , O_2)

G = átomos resultantes da dissociação de G_2 .

As leis termodinâmicas são, portanto, aplicáveis a êstes sistemas e, por conseguinte, a constante de equilíbrio, de acôrdo com a lei de ação de massas é dada por:

$$K = \frac{(G_{\text{dissolvido}})^2}{(G_2)}$$

onde:

$G_{\text{dissolvido}}$ e G_2 são as concentrações do gás livre e do gás dissolvido.

Donde:

$$(G_{\text{dissolvido}}) = \sqrt{K} (G_2)$$

$$(G_{\text{dissolvido}}) = K_1 \sqrt{P_{G_2}}$$

onde:

P_{G_2} = pressão do gás G_2 .

K_1 = nova constante, proporcional a \sqrt{K} .

o que é a dedução da lei de Sieverts.

Do que foi exposto, conclui-se:

- 1) A absorção dos gases pelos metais é um processo físico-químico e as leis termodinâmicas são, por conseguinte, aplicáveis a estes sistemas.
- 2) Os equilíbrios das reações gás-metal, como cada equilíbrio químico, se deslocam com a elevação da temperatura no sentido da absorção de calor, de modo que os exotérmicos (às temperaturas normais) sofrem progressivamente uma dissociação térmica e, por outro lado, as combinações endotérmicas são favorecidas.

Uma vez estabelecido que a dissolução dos gases pelos metais é um processo físico-químico, será feito um estudo sumário de alguns sistemas metal-gás, de maior interesse, de acordo com as leis termodinâmicas.

2. SISTEMAS METAL-GÁS

SISTEMAS METAL-GÁS SIMPLES

I) SISTEMAS METAL-OXIGÊNIO (Me-O₂)

Para a grande maioria dos metais, a reação entre metal e oxigênio é acompanhada de grande liberação de energia livre e de entalpia (ou de calor), conforme se pode ver na Tabela I

(Lepp, segundo Landolt-Bornstein e Handbook of Chem.-Phys. — “Les Gaz dans les Métaux et leur Influence”, Bull. Ass. Tech. Fond., 1937).

TABELA I

Calores de formação de diversos óxidos metálicos¹

Reação	ΔH kcal/mol)	ΔH por at. g. de O_2 (kcal)	ΔH por at. g. de metal (kcal)	Ponto de fusão do óxido (°C)
$Be + 1/2 O_2 = BeO$	— 151,50	— 151,50	— 151,50	± 2570
$Mg + 1/2 O_2 = MgO$	— 145,76	— 145,76	— 145,76	± 2800
$Ca + 1/2 O_2 = CaO$	— 151,90	— 151,90	— 151,90	± 2572
$Sr + 1/2 O_2 = SrO$	— 140,70	— 140,70	— 140,70	± 2430
$Ba + 1/2 O_2 = BaO$	— 133,10	— 133,10	— 133,10	± 1923
$2Al + 3/2 O_2 = Al_2O_3$	— 399,05	— 133,01	— 199,53	± 2050
$2V + 3/2 O_2 = V_2O_3$	— 349,58	— 116,53	— 174,79	± 1970
$2Cr + 3/2 O_2 = Cr_2O_3$	— 267,80	— 89,27	— 133,90	± 1990
$Mn + 1/2 O_2 = MnO$	— 90,80	— 90,80	— 90,80	± 1650
$Zn + 1/2 O_2 = ZnO$	— 84,35	— 84,35	— 84,35	1800 subl.
$2Li + 1/2 O_2 = Li_2O$	— 141,70	— 141,70	— 70,85	1700
$Sn + 1/2 O_2 = SnO$	— 69,77	— 69,77	— 69,77	700-900
$Cd + 1/2 O_2 = CdO$	— 65,23	— 65,23	— 65,23	900-1000 dis.
$Fe + 1/2 O_2 = FeO$	— 64,04	— 64,04	— 64,04	± 1360
$Ni + 1/2 O_2 = NiO$	— 57,90	— 57,90	— 57,90	?
$Co + 1/2 O_2 = CoO$	— 57,50	— 57,50	— 57,50	800 dis.
$Pb + 1/2 O_2 = PbO$	— 52,47	— 52,47	— 52,47	880 dis.
$2Na + 1/2 O_2 = Na_2O$	— 100,70	— 100,70	— 50,35	500-600 subl.
$2K + 1/2 O_2 = K_2O$	— 86,80	— 86,80	— 43,40	500-600 subl.
$Cu + 1/2 O_2 = CuO$	— 34,89	— 34,89	— 34,89	± 1026
$2Cu + 1/2 O_2 = Cu_2O$	— 40,80	— 40,80	— 20,40	± 1235
$Pd + 1/2 O_2 = PdO$	— 21,50	— 21,50	— 21,50	± 750 dis.
$Pt + 1/2 O_2 = PtO$	— 17,00	— 17,00	— 17,00	± 550 dis.
$2Hg + 1/2 O_2 = Hg_2O$	— 22,20	— 22,20	— 11,10	± 100 dis.
$2Ag + 1/2 O_2 = Ag_2O$	— 6,953	— 6,953	— 3,476	± 300 dis.
$2Au + 3/2 O_2 = Au_2O_3$	+ 12,30	+ 12,30	+ 6,150	± 160 dis.

Particularmente exotérmica é a formação dos óxidos dos metais pronunciadamente básicos como os alcalinos-terrosos e alcalinos. À medida que a basicidade diminui, o calor de formação também decresce, tornando-se fraco para os metais nobres

e mesmo endotérmico para o ouro. Por outro lado, na mesma Tabela, pode-se verificar que os óxidos que apresentam maior calor de formação por átomo-grama de metal, possuem os mais altos pontos de fusão, e à medida que aquele diminui, os pontos de fusão baixam e a dissociação térmica dos óxidos torna-se cada vez mais sensível (a partir do cobre) para se tornar completa para os metais prata e ouro, às temperaturas normais.

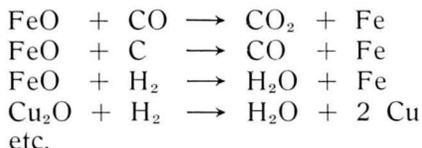
Por conseguinte, o equilíbrio da reação metal-oxigênio, às altas temperaturas de fusão dos metais industriais, como Al, Cr, Fe, etc., é nitidamente deslocada no sentido da formação do óxido. A dissociação térmica destes óxidos só se torna sensível a temperaturas ainda mais altas.

Às temperaturas moderadas, abaixo dos pontos de fusão, a formação de óxidos mais ricos em oxigênio, pelos metais suscetíveis de os formar, como Fe, Mn, Cr, Cu, etc., é evidentemente possível.

Verificado que a dissociação térmica da maior parte dos óxidos simples dos metais industriais é muito fraca ou praticamente nula na faixa das temperaturas industriais em questão (0-1600°C), a lei de absorção de Sieverts não é aplicável a êstes sistemas. Ela só é aplicável aos óxidos simples dos metais mais nobres, caracterizados por um calor de formação mais baixo, como por exemplo, o do cobre, para os quais a dissociação térmica se torna sensível e mensurável.

Tem sido demonstrado que às pressões normais, os óxidos simples da maior parte dos metais industriais são combinações estáveis às temperaturas de fusão desses metais, isto é, são capazes de coexistir com os seus metais. Êste fato, como se verá mais adiante, é de suma importância por duas razões principais:

- 1) De um lado, permite explicar o desenvolvimento de certas reações responsáveis pelo aparecimento de bolhas, como:



- 2) De outro lado, dá origem a processos de oxidação seletiva para desgaseificação de certos metais e ligas.

Solubilidade do oxigênio no ferro líquido — A dissolução do oxigênio no ferro líquido é limitada pela formação de uma fase líquida de óxido de ferro. A pressão de oxigênio para a

qual esta fase aparece foi calculada ser de $0,8 \times 10^{-8}$ atm. a 1600°C , pressão esta tão baixa que não pode ser medida com exatidão por método direto. Por êsse motivo, em vez de se considerar a pressão do oxigênio, é mais conveniente considerar a solubilidade do óxido de ferro no ferro líquido. Vários pesquisadores verificaram que a solubilidade do oxigênio no ferro líquido é uma curva (fig. 1), cuja equação é:

$$\log \% \text{ O} = - \frac{6.320}{T} + 2,734$$

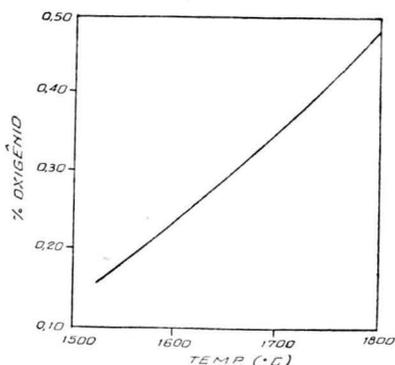


Fig. 1 — Solubilidade do oxigênio no ferro (AIME — "Basic Open Hearth Steel Making; 1951, fig. 16-4, pág. 628).

o óxido de ferro puro que existe em equilíbrio com o ferro líquido, tem uma composição representada pela linha CC' do diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio (fig. 2). Esta composição corresponde aproximadamente à fórmula FeO (Wüstita). Por êsse motivo prefere-se muitas vezes expressar a solubilidade do óxido de ferro no ferro líquido como porcentagem de FeO , e a equação anterior poderá ser escrita:

$$\log \% \text{ FeO} = - \frac{6.320}{T} + 3,386$$

Solubilidade do oxigênio no cobre — O cobre reage com o oxigênio segundo a equação:



com a produção de 20.000 cal/at. grama de metal. Essa reação é reversível e a dissociação do Cu_2O é sensível e mensurável, a pressão do oxigênio sendo dada pela equação:

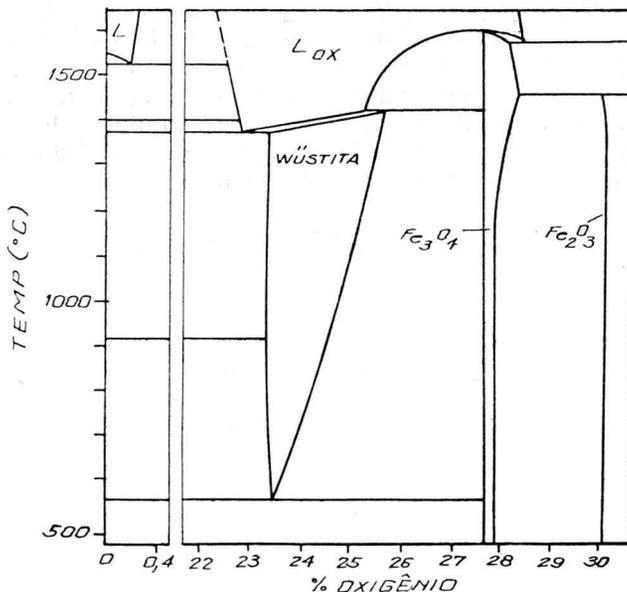


Fig. 2 — Diagrama de equilíbrio ferro-oxigênio (AIME — “Basic Open Hearth Steel Making; 1951, fig. 14-18, pág. 583).

$$\log P_{O_2} = - \frac{17.940}{T} - 0,242 \log T - 0,000641 T + 9,417$$

A figura 3 apresenta o diagrama Cu-O. Por êsse diagrama vê-se que a solubilidade do oxigênio no cobre é muito fraca às temperaturas normais, sendo inferior a 0,001%. Porém, no estado líquido essa solubilidade atinge valores substanciais.

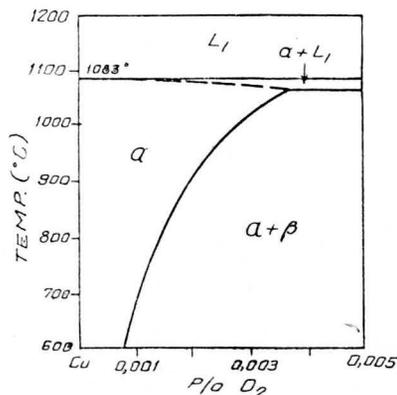


Figura 3

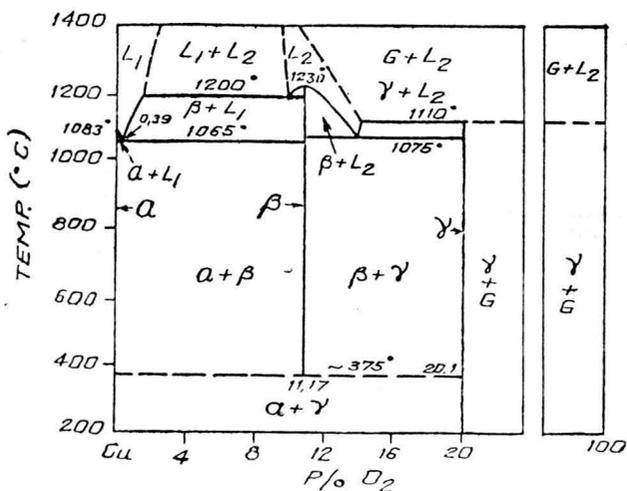
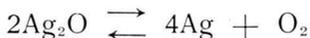


Fig. 3 — Diagrama de equilíbrio cobre-oxigênio (Metals Handbook, 1948, pág. 1.199).

Solubilidade do oxigênio na prata — O sistema prata-oxigênio constitui o caso clássico de absorção de oxigênio por um metal. A equação de Sieverts é aplicável a esse sistema. De fato, a dissociação térmica do óxido Ag_2O é dada por:



$$K = \frac{(\text{Ag})^4 (\text{O}_2)}{(\text{Ag}_2\text{O})^2} \dots (\text{Ag}_2\text{O}) = \frac{1}{\sqrt{\quad}} \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}} = K_1 \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}$$

K_1 = constante de Sieverts.

A reação acima é caracterizada por um fraco desprendimento de calor:

$$\Delta H_{298} = - 7.300 \text{ cal/mol}$$

Às temperaturas normais, a dissociação da Ag_2O é de tal ordem que a prata é considerada inoxidável. A isobara da absorção, de acordo com Sieverts, é dada pelo diagrama da figura 4. Por este diagrama vê-se que o oxigênio absorvido pela prata será quase totalmente eliminado durante a solidificação, sob pressão de 1 atm. O oxigênio constitui uma das mais importantes impurezas que ocorre na prata.

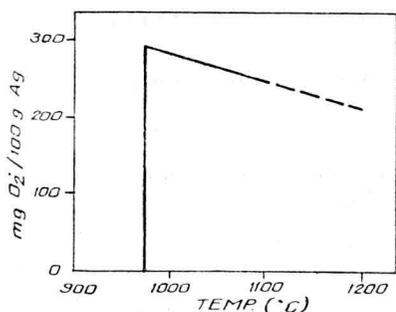


Fig. 4 — Isóbara de absorção de oxigênio pela prata (seg. Sieverts, apud Lepp — “Les gaz dans les Métaux et leur Influence”, pág. 88).

II — SISTEMAS METAL-HIDROGÊNIO (Me-H₂)

O hidrogênio pode reagir ou ser absorvido, em princípio, por todos os elementos do sistema periódico. De fato, como já vimos anteriormente, é o elemento de menor raio atômico, da ordem de 0,46 Å, podendo atravessar com facilidade os reticulados cristalinos. Quando a sua absorção se faz exotermicamente, isto é, com desenvolvimento de calor, a quantidade de hidrogênio dissolvido pelo metal decresce com a elevação da temperatura. É o que nos mostra o diagrama da figura 5, em relação aos metais Pd, V, Ta, Ti, Zr, Ce, Th.

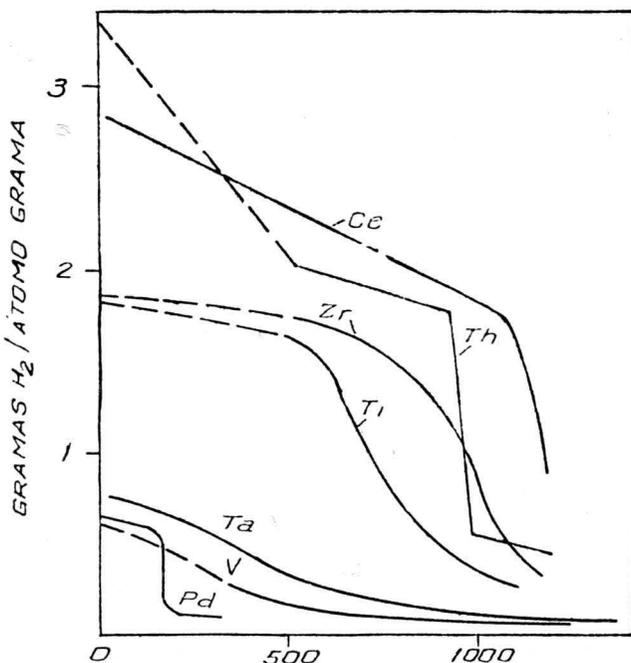


Fig. 5 — Isóbara de absorção de hidrogênio por diversos metais (Lepp — “Les gaz dans les Métaux et leur Influence”, diag. VII, pág. 91).

Ao contrário, quando a absorção do hidrogênio se faz endotêrmicamente, a dissolução do hidrogênio cresce com a temperatura. É o caso do Fe, Ni, Cu, etc., que, pelo seu grande interesse, serão analisados separadamente.

Solubilidade do hidrogênio no ferro — A figura 6 dá a solubilidade do hidrogênio (e também a do azoto) no ferro em função da temperatura, sob pressão de 1 atmosfera. A escala ponderal da esquerda (indicada à direita do eixo vertical da esquerda) refere-se ao hidrogênio. A escala volumétrica (indicada à esquerda do eixo da esquerda) é comum às duas curvas e, como os dois gases são diatômicos, ela corresponde ao mesmo número de átomos ou de moléculas.

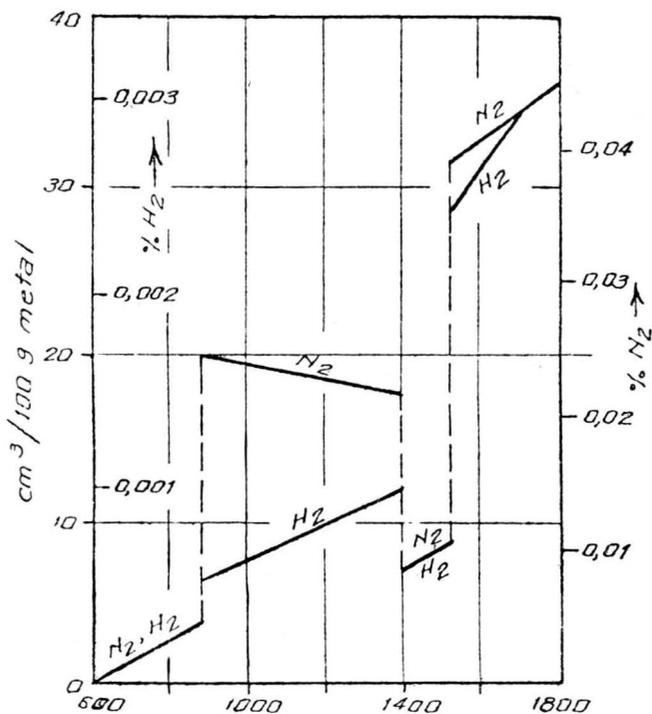


Fig. 6 — Curvas de solubilidade do hidrogênio e do azoto no ferro (IRSID — "Chimie Physique Appliquée à Sidérurgie", pág. 225).

Os pontos de transformação $\alpha-\gamma$ e $\gamma-\delta$ apresentam-se como descontinuidades no diagrama. Também a temperatura da fusão do ferro constitui uma importantíssima descontinuidade no

diagrama. Isso significa, como é óbvio, que o hidrogênio (e também o azoto) é muito mais solúvel no ferro líquido do que no ferro sólido.

No ferro α e no ferro δ , as curvas de solubilidade do hidrogênio e do azoto, estando confundidas, o número de átomos de um ou de outro gás dissolvido a uma temperatura dada, é o mesmo.

A solubilidade do hidrogênio no ferro é afetada pelo silício. É o que mostra o diagrama da figura 7, isto é, que a solubilidade do hidrogênio começa por decrescer muito fortemente (de 0,0027% a 0,0007%) a 1600°C, para um teor de 32% de silício. Ela aumenta em seguida muito rapidamente, atingindo 0,0022% para um teor de silício de 64%.

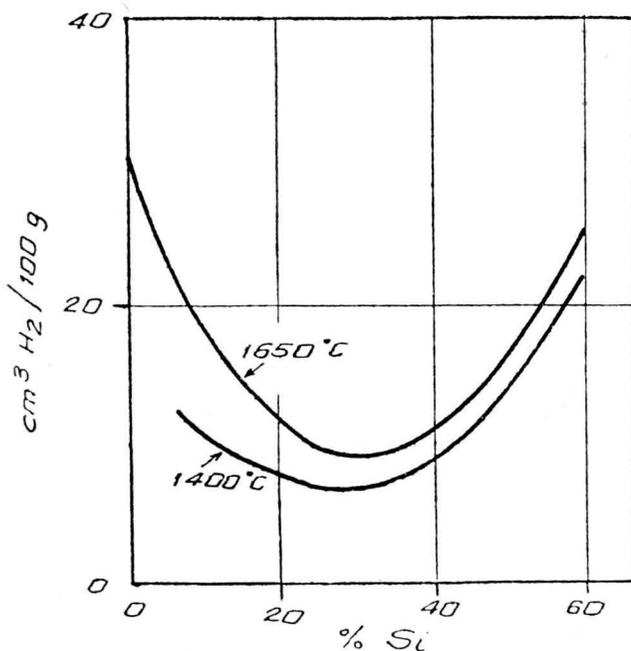


Fig. 7 — Efeito do silício sobre a solubilidade do hidrogênio no ferro (IRSID — "Chimie Physique Appliquée à la Sidérurgie", pág. 226).

A lei de Sieverts é perfeitamente aplicável a este sistema. De fato, pode-se representar o fenômeno da dissolução do hidrogênio no ferro pela equação: $1/2 \text{ H}_2 \text{ (gás)} = \text{H}$.

Pode-se aplicar a lei da ação de massa a este equilíbrio. De outro lado, como soluções deste gás no ferro são muito di-

luídas, é legítimo, na falta de dados termodinâmicos precisos, exprimir a atividade do hidrogênio dissolvido no ferro pela sua concentração e mesmo pela sua porcentagem ponderal. Pode-se escrever, portanto:

$$\frac{\% H}{P_{H_2}} = K \therefore \% H = K \sqrt{P_{H_2}}$$

que é a expressão da lei de Sieverts. Quanto à energia livre dessa reação poderá ser expressa por (IRSID — “Chimie Physique Appliquée à la Sidérurgie”):

$$\Delta G = 7.640 + 7,68 T \text{ (para solução a 1\% de H).}$$

$$\Delta G = 7.640 - 10,62 T \text{ (para solução de 1 por milhão de H).}$$

Solubilidade simultânea de hidrogênio e de oxigênio no ferro — Às equações:

$$\frac{1}{2} H_2 \text{ (gás)} = H \quad (1)$$

e

$$\Delta G = 7.640 + 7,68 T \quad (2)$$

dadas acima, pode-se ajuntar as seguintes equações:

$$\frac{1}{2} O_2 \text{ (gás)} = O \quad (3)$$

com

$$\Delta G = - 27.930 - 0,57 T \quad (4)$$

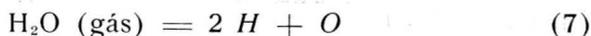
Esta equação supõe a concentração de oxigênio dissolvido, expressa por meio da sua porcentagem ponderal. Ela dá a variação da energia livre que se observaria dissolvendo 1/2 mol de oxigênio, sob 1 atmosfera, numa grande quantidade de uma solução a 1% de oxigênio no ferro líquido à mesma temperatura T, supondo que tal solução fosse realizável e que ela permanecesse ideal. Do mesmo modo:

$$H_2O \text{ (gás)} = H_2 \text{ (gás)} + \frac{1}{2} O_2 \text{ (gás)} \quad (5)$$

com

$$\Delta G = 60.180 - 13,93 T \quad (6)$$

Se se ajunta, membro a membro, a equação (1), multiplicada por dois, às equações (3 e (5), teremos:



Ajuntando, do mesmo modo, membro a membro, a equação (2), multiplicada por dois, às equações (4) e (6), obtaremos a variação da energia livre standard correspondente à reação representada pela equação (7):

$$\Delta G = 47.530 + 0,86 T \quad (8)$$

Esta equação supõe também, como aquelas das quais ela se deriva, que as concentrações do oxigênio e do hidrogênio são expressas por suas porcentagens ponderais respectivas. A aplicação da lei de ação da massa à equação (7) conduz à equação:

$$\% \text{H}^2 \times \% \text{O} = K \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (9)$$

K satisfazendo a equação:

$$\Delta G = - RT \log K$$

e para $R = 4,575$, tem-se:

$$\log K = \frac{10.380}{T} + 0,188 \quad (10)$$

A 1600°C , ou seja, $T = 1.873^\circ\text{K}$, a equação 10 dá:

$$\log K = 530$$

ou ainda:

$$K = 5,37 \times 10^5$$

Será cômodo representar êstes resultados por um diagrama em coordenadas logarítmicas. A equação (9) dá, com efeito:

$$2 \log \% \text{H} + \log \% \text{O} = \log K + \log P_{\text{H}_2\text{O}}$$

A 1600°C , pode-se escrever:

$$\log \% \text{O} = - 2 \log \% \text{H} + \log P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Pode-se representar as variações de $\log \% \text{O}$ em função de $\log \% \text{H}$ para uma pressão parcial dada de vapor d'água na fase gasosa, a uma temperatura dada. A figura 8 dá o diagrama relativo a 1600°C , para diversas pressões parciais de vapor d'água. Êste diagrama mostra várias coisas:

- 1) Êle permite tratar tão bem o problema de eliminação do hidrogênio por oxidação como o da desoxidação por hidrogênio.

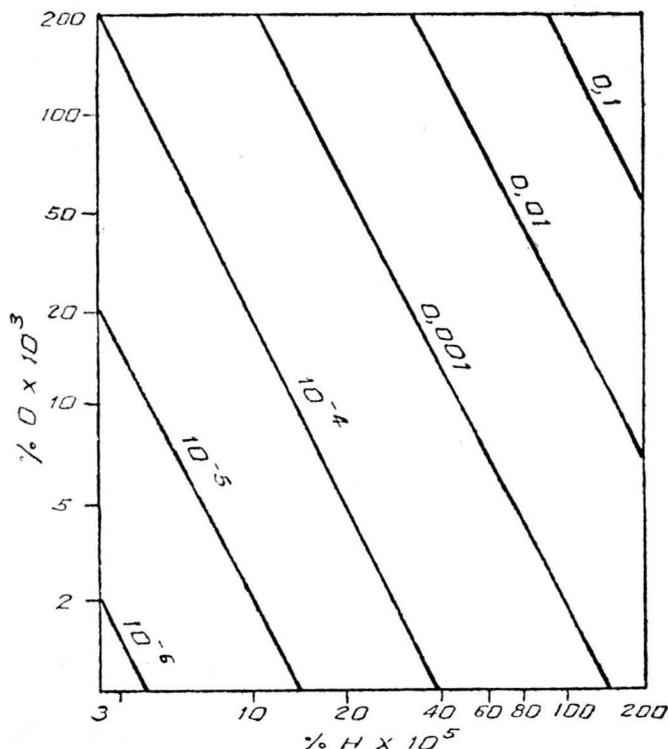


Fig. 8 — Variação dos teores de O em função do H, no Fe líquido, a 1.600°C, para diversas pressões parciais do vapor d'água (IRSID — "Chimie Physique Appliquée à la Sidérurgie", pág. 231).

- 2) Por oxidação enérgica pode-se reduzir o teor de hidrogênio a valores não prejudiciais.
- 3) Para abaixar simultaneamente os teores de hidrogênio e de oxigênio do metal, o diagrama mostra que será necessário abaixar a pressão parcial do vapor d'água a um valor muito fraco, 10^{-5} ou 10^{-6} atm., por exemplo, o que se poderá obter por diluição das misturas gasosas em um gás inerte como o argônio, etc.

Estas últimas ponderações constituem a base dos processos de *borbulhamento* de um gás neutro, através de um metal, com o objetivo de desgaseificá-lo e também da fusão sob vácuo. Esses processos serão abordados mais adiante.

Solubilidade do hidrogênio no cobre — Já em 1910 Sieverts havia determinado a curva de variação do hidrogênio absorvido pelo cobre, em função da temperatura (fig. 9).

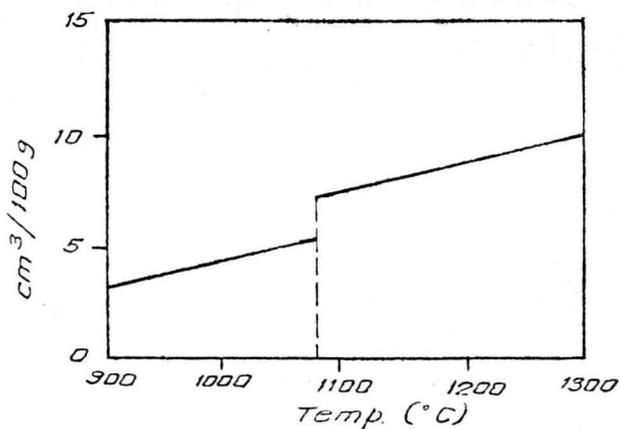


Fig. 9 — Curva de variação do H absorvido pelo Cu em função da temperatura (Sieverts, apud Bradaschia — "Gases nos Bronzes", "ABM-Boletim", n.º 11, pág. 127, fig. 2).

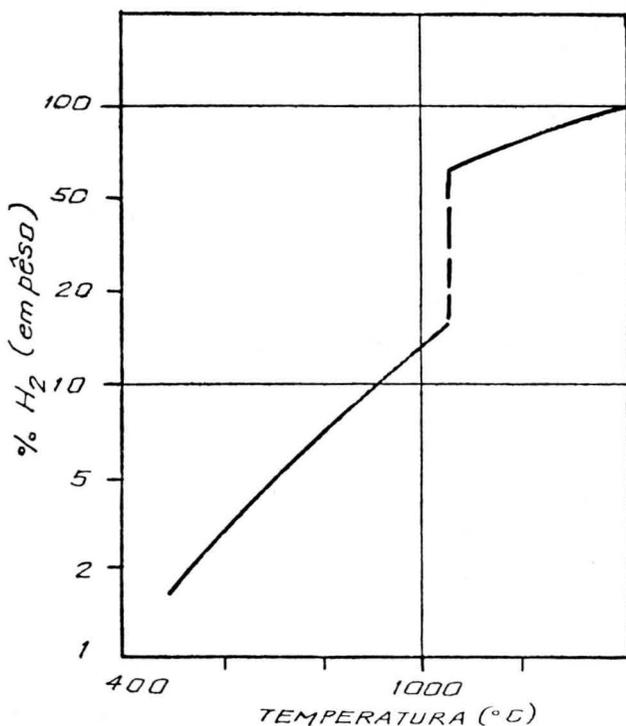


Fig. 10 — Solubilidade do hidrogênio no cobre sob pressão de uma atmosfera (Phillips — «The Separation of Gases from Molten Metals», Metals Technology, junho de 1957, fig. 1).

Phillips⁵, baseado em Sieverts, traçou o diagrama da figura 10, onde se nota claramente a descontinuidade devida à mudança de estado do cobre.

Tomando por base a figura 10, Phillips pôde calcular as curvas da figura 11, que dão a solubilidade do hidrogênio no cobre fundido a três temperaturas (1083°C, 1200°C e 1400°C) e numa certa faixa de pressões. Verifica-se nesse diagrama, por exemplo, que sob pressão de hidrogênio de 500 mm, à temperatura de 1400°C, o teor de hidrogênio absorvido pelo cobre é o duplo do que ele absorve a 1083°C.

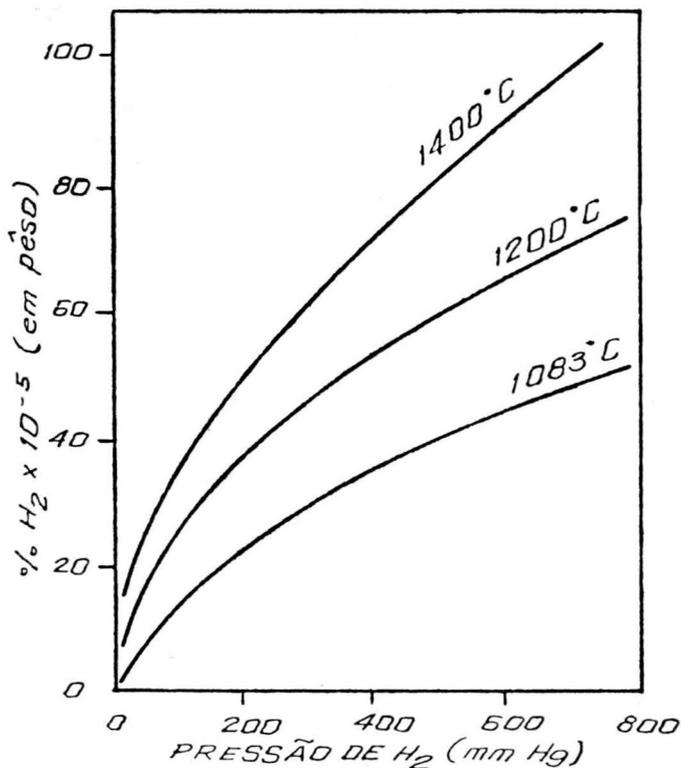


Fig. 11 — Solubilidade do hidrogênio no cobre a temperaturas determinadas e numa certa faixa de pressões (Phillips — "The Separation of Gases from Molten Metals", Metals Technology, junho, 1957, fig. 3).

No que se refere à absorção de hidrogênio pelas ligas de cobre, pode-se dizer, de um modo bastante preciso, que a absorção aumenta ou diminui com os teores dos demais constituintes

da liga e com a capacidade de absorção de hidrogênio destes constituintes. Sieverts⁶ verificou esse fato, tendo traçado o diagrama da figura 12.

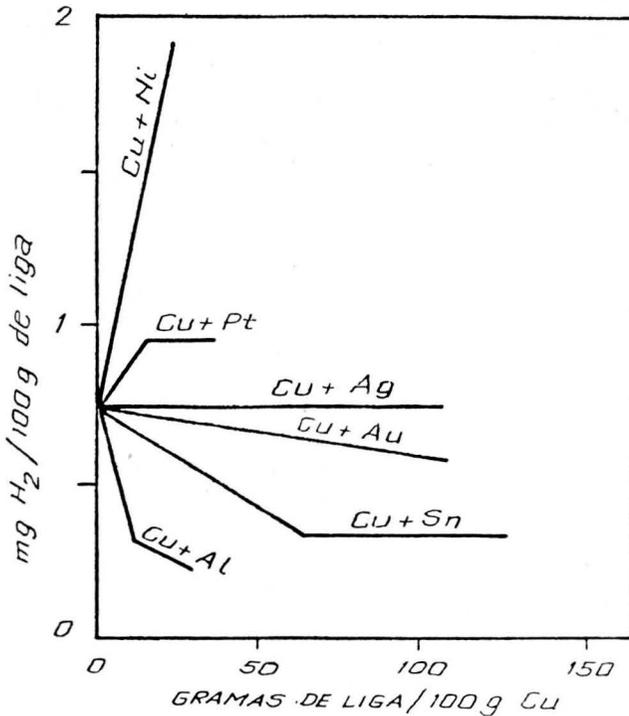


Fig. 12 — Variação do teor de hidrogênio absorvido pelo Cu em função de teores crescentes de outros metais adicionados (Sieverts — "Die Aufnahme von Gasen durch Metalle", Zeitschrift für Metallkunde, 1929, pág. 37).

Solubilidade do hidrogênio no alumínio — Alguns autores⁷ afirmam que a solubilidade do hidrogênio no alumínio sólido é praticamente nula. No entanto, a sua solubilidade no alumínio líquido é apreciável, obedecendo a lei de Sieverts:

$$m = K \sqrt{P_{H_2}}$$

Inúmeros autores têm estudado o problema da solubilidade do hidrogênio no alumínio. A figura 13 resume os trabalhos mais importantes realizados nesse sentido^{8,9}. Todas as curvas mostram que a solubilidade do hidrogênio cresce rapidamente

com a temperatura, sendo muito elevada no alumínio líquido e desprezível no alumínio sólido. Com exceção dos resultados de Iwase e Czochralski, que deram as curvas extremas do diagrama, os dados dos demais autores que se utilizaram de métodos os mais diversos, são bastante coincidentes, encontrando-se todos numa faixa de valores relativamente estreita.

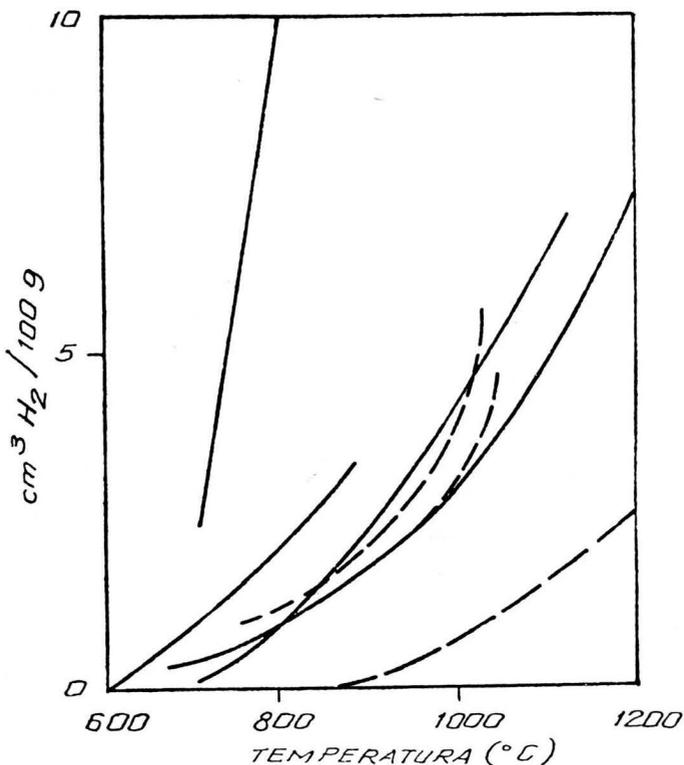


Fig. 13 — Solubilidade do hidrogênio no Al líquido, segundo diversos autores (Castro e Armand, apud Bradaschia — “O Problema de Gases no Alumínio e em suas Ligas”, “ABM-Boletim”, n.º 22, fig. 1).

Na Tabela II encontram-se alguns dados numéricos sobre a solubilidade do hidrogênio no alumínio líquido.

TABELA II

Solubilidade do hidrogênio no alumínio (cm³/100 g, à pressão aproximada de 1 atm.)^{8, 9}

Temperatura (°C)	Bircumshaw	Investigador	
		Braun	Rontgen-Moller
700	0,23	0,20	0,25
800	0,84	1,20	0,95
900	1,87	2,50	1,9
1000	3,87	4,30	3,5
1100	—	—	5,2
1200	—	—	7,2

Solubilidade do hidrogênio em outros metais e ferro-ligas — Herasymenko e Dombrowsky¹⁰ determinaram os seguintes valores para o teor de hidrogênio dos ferro-ligas comuns, assim como do níquel eletrolítico:

Ferro-manganês (alto carbono)	15 a 22 cm ³ /100 g
Ferro-manganês (baixo carbono)	20 a 25 cm ³ /100 g
Ferro-silício	5 a 12 cm ³ /100 g
Ferro-cromo	5 a 15 cm ³ /100 g
Níquel (eletrolítico)	60 a 110 cm ³ /100 g

III) SISTEMAS METAL-AZOTO (Me-N₂)

Solubilidade do azoto no ferro (e no aço) — A curva da solubilidade do azoto no ferro encontra-se na figura 6, na qual a escala ponderal da direita refere-se ao azoto.

Os pontos de transformação $\alpha-\gamma$ e $\gamma-\delta$, assim como a temperatura de fusão do ferro, constituem descontinuidades no diagrama.

É da maior importância conhecer a solubilidade do azoto no ferro (e no aço) pois, durante a sua elaboração, êle se encontra em contacto maior ou menor com uma mistura de gases

na qual, conforme o processo, o teor de azoto poderá ser predominante.

Certos elementos influem sôbre a solubilidade do azoto no ferro. É o que mostra a figura 14, em relação aos elementos silício, carbono, cromo e vanádio.

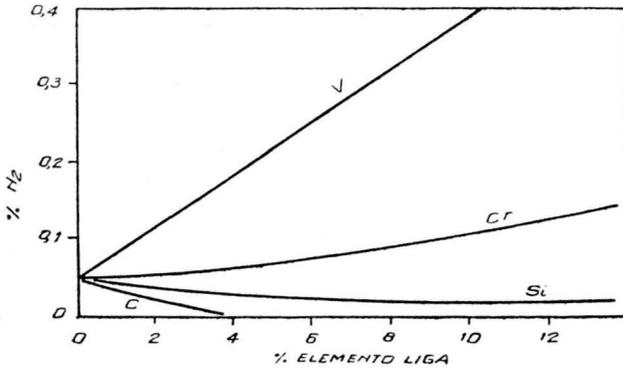


Fig. 14 — Efeito do silício, do carbono, do cromo e do vanádio sôbre a solubilidade do azoto no ferro líquido (IRSID — "Chimie Physique Appliquée à la Sidérurgie", pág. 226).

O vanádio tem o efeito mais importante. O teor do metal em azoto passa de 0,04% (na ausência de vanádio) a 0,4% quando se ajunta 11% de V. O cromo tem uma influência mais fraca. O teor de azoto no metal passa de 0,04% (na ausência de cromo) a cerca de 0,17% para uma adição de 14% de cromo.

O silício e o carbono fazem decrescer muito ligeiramente o teor de azoto no metal. O silício reduz a quase metade a solubilidade do azoto, quando o seu teor atinge cerca de 6%. Novas adições de silício ficam sem efeito. O carbono tem um efeito mais enérgico que o silício, e uma adição de 3,5% de carbono reduz a solubilidade do azoto a quase um quarto do seu valor; mas o efeito é insensível se o teor de carbono no metal mantém-se inferior a 1%. Isso significa que o aço líquido usualmente dissolve tanto azoto quanto o ferro puro nas mesmas condições.

A lei de Sieverts é perfeitamente aplicável a êste sistema. De fato, pode-se representar o fenômeno da dissolução do azoto no ferro, pela equação:

$$\frac{1}{2} N_2 \text{ (gás)} = N$$

Pode-se aplicar a lei da ação da massa a este equilíbrio. De outro lado, como as soluções deste gás no ferro são muito diluídas, é legítimo, na falta de dados termodinâmicos precisos, exprimir a atividade do azoto dissolvido no ferro pela sua concentração e mesmo pela sua porcentagem ponderal. Pode-se escrever, portanto:

$$\frac{\% N}{P_{N_2}} = K \dots \% N = K \sqrt{P_{N_2}}$$

que é a expressão da lei de Sieverts.

Quanto à energia livre dessa reação, poderá ser expressa por (IRSID — “Chimie Physique Appliquée à la Sidérurgie”):

$$\Delta G = 2.580 + 5,02 T \text{ (para solução a 1\% de N)}$$

ou

$$\Delta G = 2.580 - 13,28 T \text{ (para solução de 1 por milhão).}$$

Os teores de azoto encontrados em diversos produtos siderúrgicos podem variar aproximadamente entre os seguintes limites (“Physical Chemistry of Metals”, pág. 385⁵):

	<i>% (em peso)</i>
Gusas	0,002-0,006%
Aços Siemens-Martin	0,004-0,007%
Aços Bessemer	0,009-0,018%

Os aços produzidos em fornos elétricos podem apresentar teores de azoto bem mais baixos, da ordem de 0,0015¹².

Apesar dos baixos teores de azoto, normalmente encontrados nos produtos siderúrgicos, o seu efeito pode ser apreciável, como se verá mais adiante. Assim, por exemplo, a importância do azoto no aço Bessemer é considerável. Admite-se geralmente que as diferenças entre aços Bessemer e Siemens-Martin podem ser atribuídas pelo menos em parte ao alto teor de azoto encontrado nos primeiros¹¹.

A figura 15 dá uma idéia da variação do teor de azoto, ao mesmo tempo que a composição da carga, durante uma soprada Bessemer. Vê-se que o teor de azoto aumenta apreciavelmente na fase final da soprada.

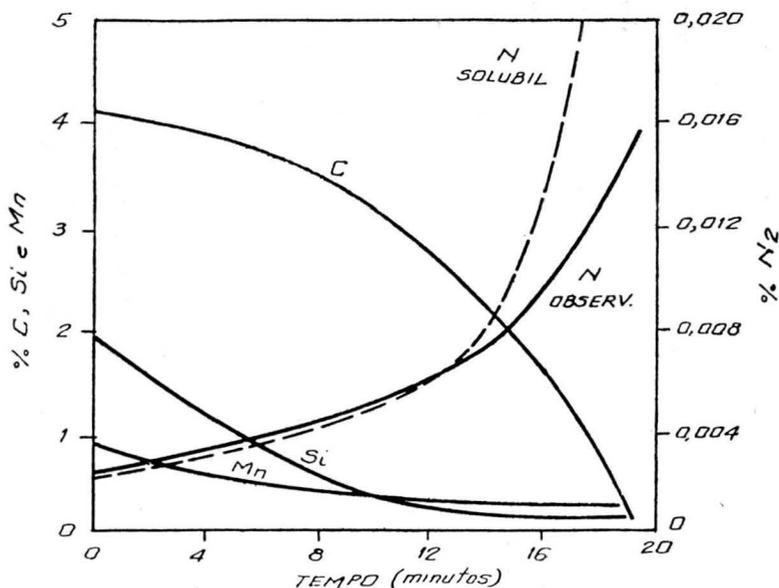


Fig. 15 — Variação da composição da carga durante uma soprada Bessemer (Darken e Gurry — "Physical Chemistry of Metals", pág. 393).

Solubilidade do azoto em outros metais:

- No cobre* — Diversos pesquisadores^{1, 13} verificaram que o cobre é praticamente inerte diante do azoto, às temperaturas de fusão do cobre e de suas ligas. Somente a partir de 1800°C é que o azoto seria absorvido pelo cobre.
- No alumínio* — Os diversos autores discordam muito quanto à solubilidade do azoto no alumínio. Para alguns^{14, 15} ele é solúvel no alumínio. Para Yves Dar-del¹⁶, o azoto é insolúvel no alumínio, mas reage com ele e dá um nitreto insolúvel:



Segundo Perret¹⁷, esta reação é desprezível abaixo de 720°C, tornando-se sensível quando a temperatura ultrapassa 800°C e, sobretudo, quando a liga contém cobre e magnésio.

Do que foi exposto acima, conclui-se que o azoto pode ser utilizado, às temperaturas mais baixas, para eliminação de hidrogênio do cobre e do alumínio, pelo método do borbulhamento, a ser estudado mais adiante.

SISTEMAS METAL — GÁS OXIGENADO

A absorção de gases oxigenados, tais como SO_2 , H_2O , CO_2 , CO pelos metais, já não segue tão bem a lei de Sieverts ($m = K \sqrt{P}$) como os gases biatômicos. Esse processo de absorção é algo mais complicado. Alguns casos serão analisados a seguir:

Sistemas metal-anidrido sulfuroso — Dos sistemas dêste tipo que se poderiam considerar, talvez o mais importante seja o Cu-SO_2 . O cobre líquido dissolve grandes quantidades de enxôfre, provavelmente na forma do composto Cu_2S . O oxigênio, como já foi visto, é igualmente solúvel no cobre.

Floe e Chipman¹⁸ demonstraram que o SO_2 se dissolve no cobre líquido de acôrdo com a equação:



O diagrama da figura 16 mostra os teores de enxôfre e de oxigênio no cobre em equilíbrio, para diversas pressões parciais de SO_2 a 1250°C , que constitui uma das temperaturas mais altas a que o cobre costuma ser superaquecido.

O exame dêsse diagrama, assim como da constante de equilíbrio da equação (1).

$$K = \frac{(\text{Cu}_2\text{O})^2 (\text{Cu}_2\text{S})}{P_{\text{SO}_2}}$$

mostra que, mantidas as demais condições de temperatura e pressão, quanto maior fôr o teor de oxigênio no banho, menor será o teor residual de enxôfre, o que nos dá um método para a eliminação dêste último.

Para os outros metais industriais, a reação Me-SO_2 é, em geral, caracterizada por um calor resultante mais elevado que no caso do cobre. Os equilíbrios são de tal modo deslocados no sentido da formação do óxido e do sulfureto que uma absorção de SO_2 não é possível, a não ser a temperaturas muito elevadas e pouco usuais para os referidos metais.

No que concerne às ligas, a absorção do SO_2 é fixada pela afinidade dos diversos constituintes em relação ao enxôfre e ao oxigênio. Para as ligas binárias, por exemplo (Me-Me_1), os equilíbrios:

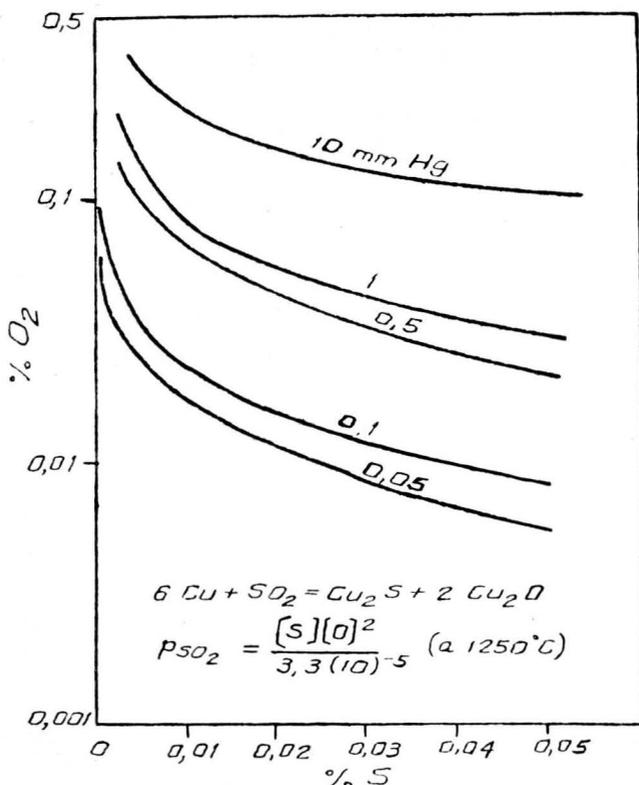
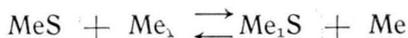


Fig. 16 — Curvas mostrando os teores de S e de O dissolvidos no Cu, em equilíbrio com diversas pressões parciais de SO_2 , a 1.250°C (Phillips — "The Separation of Gases from Molten Metals", Metals Technology, junho 1947, fig. 7).



e

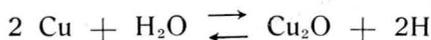


se estabelecerão e o seu sentido é definido pelo calor que resulta (segundo Lepp¹).

Estas últimas reações constituem a base da maior parte dos processos industriais de dessulfuração.

Sistemas metal-vapor d'água — Para o sistema ferro-vapor d'água são válidas as considerações feitas quando foi estudada a solubilidade simultânea de hidrogênio e de oxigênio no ferro líquido.

Sistema cobre-vapor d'água — O cobre, nas temperaturas em que se encontra fundido, reage com o vapor d'água segundo a reação:



com a produção de hidrogênio que é absorvido em estado nascente (atômico) pelo cobre. A constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{(\text{Cu}_2\text{O}) (\text{H})^2}{(\text{Cu})^2 (\text{H}_2\text{O})}$$

Desprezando a tensão de vapor do cobre às temperaturas em questão, podemos escrever:

$$(\text{H}) = \sqrt{K} \times \sqrt{\frac{(\text{H}_2\text{O})}{(\text{Cu}_2\text{O})}} = K_1 \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{(\text{Cu}_2\text{O})}}$$

onde:

(H) = Concentração do hidrogênio no metal;

(Cu₂O) = Concentração do óxido no metal;

P_{H₂O} = Pressão parcial do vapor d'água na atmosfera;

K₁ = Constante de equilíbrio.

Por outro lado, é necessário considerar a dissociação térmica do Cu₂O e também do vapor d'água. Nessas condições é possível chegar à equação proposta por Allen e Hewitt¹⁹:

$$H = K \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{(\text{O})}}$$

que permite calcular, para uma dada temperatura o teor de hidrogênio do cobre líquido em equilíbrio com uma atmosfera, contendo vapor d'água. Nessa fórmula H, K, P_{H₂O} têm os mesmos significados da fórmula anterior e (O) é a concentração do oxigênio no metal líquido em porcentagem de peso.

Allen e Hewitt determinaram os teores residuais de hidrogênio no cobre, em função dos teores de oxigênio e para várias pressões de vapor d'água, tendo traçado o diagrama da figura 17.

Allen, em outro trabalho²⁰, estudou o efeito da temperatura sobre a decomposição do vapor d'água pelo cobre fundido e traçou o diagrama correspondente (fig. 18).

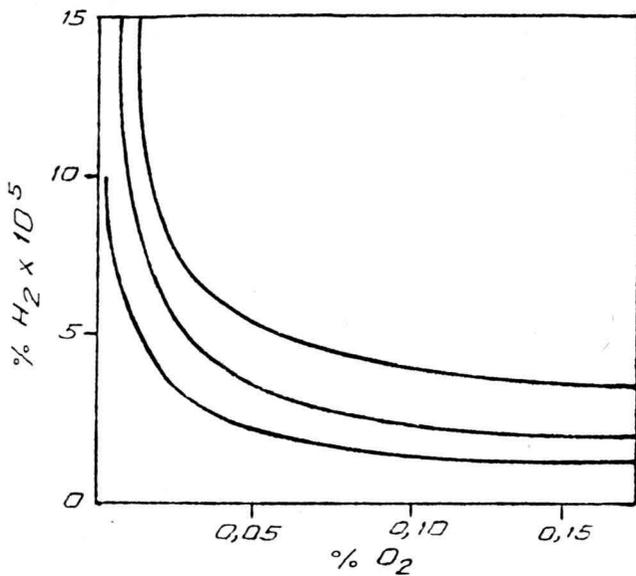


Fig. 17 — Variação do teor de H em função do teor de O e para várias pressões de vapor d'água (Allen, Hewitt — "The Equilibrium of the Reaction between Steam and Molten Copper", J. Inst. Metals, 1933, pág. 257).

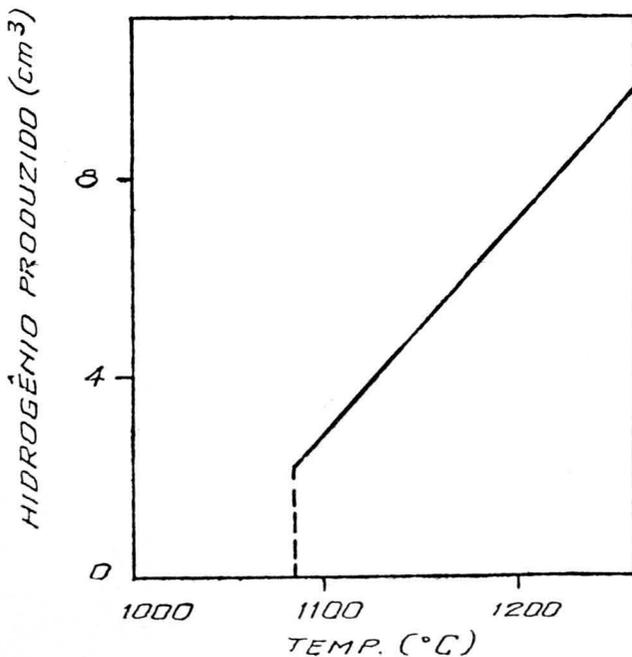
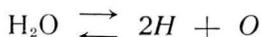
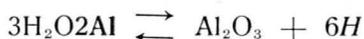


Fig. 18 — Efeito da temperatura sôbre a velocidade de reação do vapor d'água com o Cu fundido (Allen — "Experiments on the Influence of Gases on the Soundness of Copper Ingots", J. Inst. Metals, 1930, pág. 81).

Sistema alumínio-vapor d'água — De acôrdo com Eastwood⁷, a fonte mais importante de hidrogênio atômico que será posteriormente absorvido pelo alumínio, é a que resulta da dissociação da água às altas temperaturas:



ou da redução do vapor d'água pelo alumínio



Estas duas reações poderão fornecer mais átomos de hidrogênio que o hidrogênio molecular sêco, livre de oxigênio, à mesma temperatura⁷. Esta conclusão é fundamental para a técnica da fundição das ligas de alumínio, assunto que não será aqui abordado⁹.

Sistemas metal-monóxido de carbono (Me-CO) e sistemas metal-bióxido de carbono (Me-CO₂) — Êstes sistemas são de real importância, principalmente para o ferro e o cobre. Serão analisados mais adiante, quando se estudar a evolução de gases durante a solidificação dos metais.

Sistemas metal-gases complexos — Os gases complexos C_nH_m, NH₃, SH₂ e PH₃, às temperaturas de fusão dos metais geralmente se decompõem, dando origem a átomos de hidrogênio (ou hidrogênio nascente) que são absorvidos pelos metais, conforme já foi estudado nos sistemas metais-hidrogênio.

Quanto aos sistemas metal-cianogênio [Me-(CN)₂], não apresentam nenhum interêsse às temperaturas de fusão dos metais.

3. EVOLUÇÃO DE GASES DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO E O RESFRIAMENTO DOS METAIS

Se, regra geral, a absorção dos gases pelos metais aumenta com a temperatura, um abaixamento dessa deve causar fenômeno inverso. Em conseqüência, durante a solidificação e o esfriamento do metal, poderá ser observado o desenvolvimento de gases. No entanto, uma parte dos gases dissolvidos sempre poderá permanecer em solução.

Os gases que se desenvolvem durante a solidificação, causam determinados efeitos como porosidades, bôlhas, etc. Os gases que permanecem retidos no metal são responsáveis por outros efeitos como se verá no capítulo seguinte.

4. CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA A LIBERAÇÃO DE GASES DOS METAIS LÍQUIDOS — MECANISMO DA FORMAÇÃO DE BÓLHAS

Se uma bôlha de raio r existe em certo volume de metal líquido, a pressão p no interior da bôlha pode ser relacionada com a pressão metalostática P (figura 19) do metal à profundidade considerada, pela equação²¹:

$$p = P + \frac{2S}{r}$$

na qual S é a tensão superficial do metal.

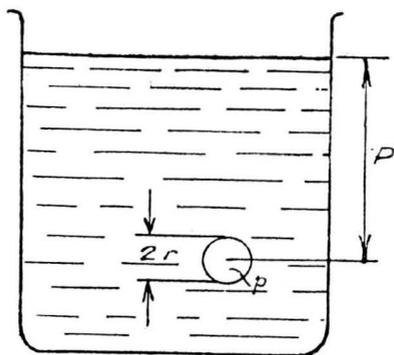


Fig. 19 — Esquema mostrando uma bôlha de gás no interior de um metal líquido.

Na equação acima o termo correspondente à tensão superficial apresenta sérias dificuldades. De fato, a bôlha não pode começar de dimensão zero, para a qual a pressão p teria que ser infinitamente grande. O raio inicial da bôlha não pode ser menor que o do átomo do metal. Núcleo de alguma espécie deve promover o início de crescimento da bôlha e pouco ainda se sabe a respeito de sua natureza.

De acôrdo com a lei de Sieverts, aplicável aos gases diatômicos, um metal líquido contendo uma quantidade m de gás dissolvido (por unidade de massa de metal), estará em equilíbrio com o gás soluto à pressão p , se fôr verificada a relação:

$$m = K p^{\frac{1}{2}} \quad \text{donde} \quad p = \left(\frac{m}{K} \right)^2$$

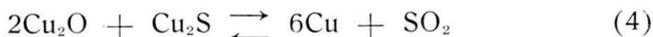
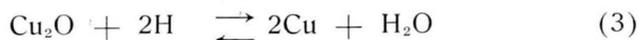
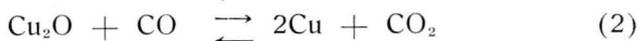
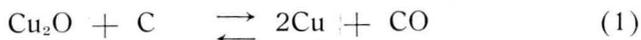
onde K é uma constante para um dado sistema gás-metal e a uma dada temperatura. A pressão p será a "pressão interna" do gás dissolvido. A condição para que a bôlha continue a existir (ou, ainda, para que se forme) é que:

$$p \geq P + \theta$$

isto é, a pressão interna da bôlha (p) não pode ser menor que a soma da pressão metalostática (P) com a pressão θ , decorrente da tensão superficial. Ao contrário, se p fôr menor que $P + \theta$, a bôlha não se formará. Será a condição para que se tenha uma solução supersaturada.

A seguir, serão analisadas, de forma sintética, as principais reações responsáveis pela evolução de gases durante a solidificação e esfriamento dos metais.

Evolução de gases no cobre e em suas ligas — As principais reações geradoras de gases no cobre e em suas ligas, são:



O simples exame das reações acima mostra-nos que o desenvolvimento de gases numa liga de cobre (ou no cobre) em solidificação exige: a) que a liga contenha oxigênio dissolvido sob a forma de óxidos; b) que existam dissolvidas certas substâncias como S, H, CO, capazes de reagir com o oxigênio, gerando gases; c) que os gases gerados nessas condições (SO_2 , H_2O , CO_2) apresentem fraca solubilidade no metal sólido. A segunda reação é duvidosa, pois que alguns autores negam a dissolução de CO no cobre.

A reação geradora de gás mais importante, quer no cobre puro, quer em suas ligas é, sem dúvida alguma a terceira, devido ao alto grau de solubilidade do hidrogênio no cobre, solubilidade esta que aumenta com teores crescentes de certos elementos (figs. 9, 10 e 12). Por essa mesma reação, verifica-se que não há razão para se considerar o hidrogênio como o único responsável pela presença de bôlhas, mas essas são devidas à presença simultânea de hidrogênio e de oxigênio no metal.

Phillips⁵, desejando comparar os volumes de gases gerados pela separação de 0,0001% em peso de vários elementos, preparou a Tabela seguinte (Tabela III).

TABELA III

Volume de gás no cobre fundido a 1065°C, que pode ser gerado pela separação de 0,0001% em peso de vários elementos

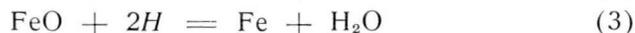
Elemento	Gás	Vol. (%)
H	H ₂ ou H ₂ O	44,0
C	CO ou CO ₂	7,2
S	SO ₂	2,7
O	H ₂ O ou CO	5,5
O	CO ₂ ou SO ₂	2,7

Foi escolhido como referência a temperatura de 1065°C por ser a temperatura do ponto eutético do sistema cobre-oxigênio.

Uma quantidade ainda menor de hidrogênio, da ordem de 0,0002% em peso, já é suficiente para dar início à reação, produzindo vapor d'água quando 50% do cobre já se solidificou, tendo havido concentração de todo hidrogênio na fase líquida restante, e havendo oxigênio suficiente no metal. Portanto, *o perigo de desenvolvimento de gás no cobre ocorre sempre que houver oxigênio em teor suficiente para reagir com o hidrogênio. Esta conclusão oferece a "chave" para a eliminação de gases das ligas de cobre mediante enérgica desoxidação ou oxidação e redução, como se verá mais adiante.*

Evolução de gases no alumínio e em suas ligas — Ao analisar os sistemas "gás-alumínio", ficou constatado que o único gás que apresenta grande solubilidade no alumínio é o hidrogênio. Esta solubilidade é muito grande no alumínio líquido, aumentando rapidamente com a temperatura, mas é desprezível no alumínio sólido (fig. 12). Portanto, inversamente, com o abaixamento da temperatura, diminui a solubilidade do hidrogênio. Se, durante a solidificação, o hidrogênio não tiver tempo para se eliminar totalmente, poderá ficar retido, dando origem a porosidades no metal sólido.

Evolução de gases nos aços — As principais reações responsáveis pela evolução de gases no ferro e nos aços são:



A primeira reação é usualmente a mais importante. O grau de oxidação é que determina a quantidade de gases desenvolvidos durante o esfriamento e a solidificação e, por conseguinte, o tipo de estrutura dos lingotes quanto à forma e distribuição dos vazios. Os gases desenvolvidos (CO , CO_2 , H_2O), por outro lado, apresentam mui baixa solubilidade no aço, do que resulta o seu desprendimento. Como êste se dá principalmente durante a solidificação do aço, resulta o aprisionamento de apreciável volume de gases no metal sólido.

De acôrdo com o estado de oxidação e com o volume de gases desenvolvidos, os aços ao carbono, de baixo teor de carbono, classificam-se em: aços acalmados ("killed steels"), aços semi-acalmados ("semikilled steels") e aços efervescentes ("rimmed steels").

A figura 20¹², apresenta estruturas típicas de lingotes dêsses diversos tipos de aços. O lingote 1 é de aço acalmado,

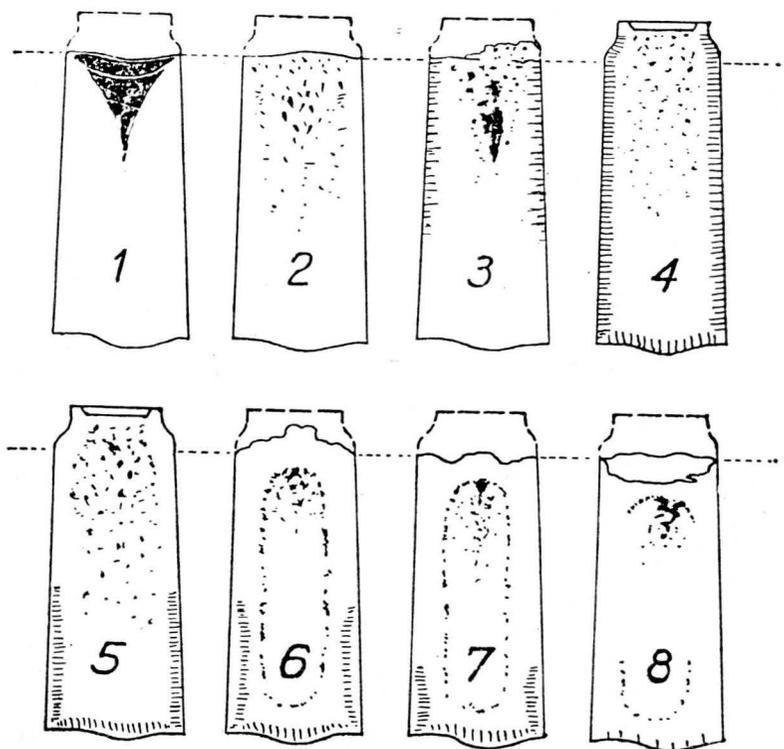


Fig. 20 — Diversos tipos de estruturas de lingotes, resultantes do grau de oxidação do aço (AIME — "Basic Open Hearth Steel Making", 1951, pág. 340).

os lingotes 2, 3 e 4 são de aço semi-acalmados e os demais, de aço efervescentes. Entre estes últimos costuma-se colocar os aços "capeados", dos quais o lingote 5 constitui um exemplo.

Equilíbrio carbono-oxigênio — Quando o ferro líquido é posto em contacto com monóxido de carbono, êle absorve tanto o carbono como o oxigênio. Inversamente, carbono e oxigênio no metal combinam-se para formar monóxido de carbono, o qual libera-se do metal em solidificação nos aços semi-acalmados ou efervescentes¹². A reação é uma das mais importante da fabricação do aço:



$$K = \frac{P_{CO}}{a_c \cdot a_o}$$

Admitindo-se que a atividade de cada elemento é igual à sua porcentagem, o inverso de K é uma constante que pela sua importância recebeu um símbolo especial *m*:

$$m = (\%C) \times (\%O) / P_{CO}$$

Para pressões de monóxido de carbono constantes, foi possível traçar curvas de equilíbrio entre o carbono e o oxigênio. É o que mostra a figura 21.

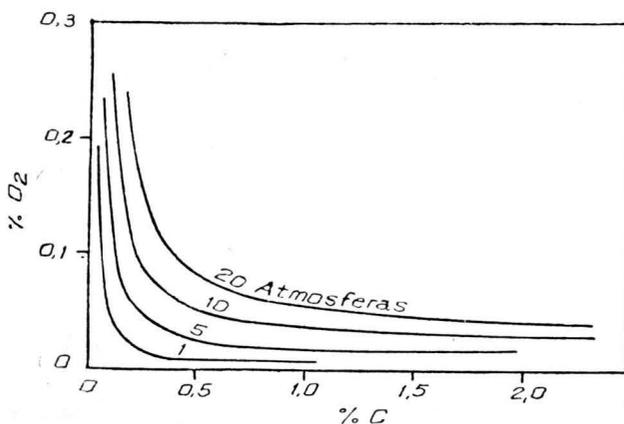


Fig. 21 — Curvas de equilíbrio "oxigênio-carbono" no ferro líquido a 1.540°C, para diversas pressões (AIME — "Basic Open Hearth Steel Making", 1951, pág. 651).

5. EFEITO DE GASES DISSOLVIDOS SÔBRE AS PROPRIEDADES DOS METAIS SÓLIDOS

Além de produzirem micro-porosidades (“pinholes”) e cavidades macroscópicas (bôlhas ou “blowholes”) outros são os efeitos dos gases nos metais sólidos: as propriedades mecânicas são geralmente influenciadas no sentido de aumento da resistência à tração e da dureza, para teores crescentes de gases dissolvidos, até o limite de solubilidade sólida desses gases, e diminuição do alongamento e da estrição. A plasticidade dos metais também sofre grandes variações com o teor de gases absorvidos, assim como a resiliência.

Efeito de gases dissolvidos no aço, no estado sólido:

Efeito do azoto — O azoto diminui apreciavelmente o alongamento do aço. É o que mostra a figura 22, quanto à diminuição do alongamento de um arame de 0,63 mm de diâmetro.

Foi observado que, com um teor de azoto de 0,3% o arame rompe sem dobramento visível e que com 0,4% de N êle quebra “como vidro”.

O efeito pronunciado do azoto sôbre a fragilidade pode ser visto na figura 23¹¹. O efeito endurecedor de um pequeno teor de azoto é considerado vantajoso em certas aplicações comerciais.

Além de influir sôbre as propriedades mecânicas, outros são os efeitos do azoto. Pequenos teores de N têm apreciáveis conseqüências práticas sôbre a austenitização, particularmente em aços cromo-níquel. Aumenta apreciavelmente a velocidade de dissolução do ferro em ácidos.

Alguns dos efeitos mencionados do azoto podem ser contrabalançados por adições adequadas de certos elementos de liga ou por abaixamento do teor de carbono. Assim, por exemplo, os pequenos teores de alumínio presentes em aços ao carbono, acalmados com alumínio, têm efeito pronunciado sôbre o comportamento do azoto. Verificou-se que a presença de nitreto de alumínio é útil na produção de estruturas de grãos alongados, que são desejáveis para aços de estampagem profunda, tanto quanto no refinamento dos grãos, observado em aços acalmados com alumínio. Adições de titânio sob a forma de ferro-titânio, também têm efeitos neutralizantes do azoto.

Efeito do hidrogênio — O hidrogênio dissolvido no aço pode provocar o aparecimento dos seguintes defeitos²²: porosidades produzidas durante a solidificação; fissuras internas, como flocos (“flakes”) e “shatter cracks”; dificuldades e, mesmo impossibilidade de forjamento; redução das características mecânicas,

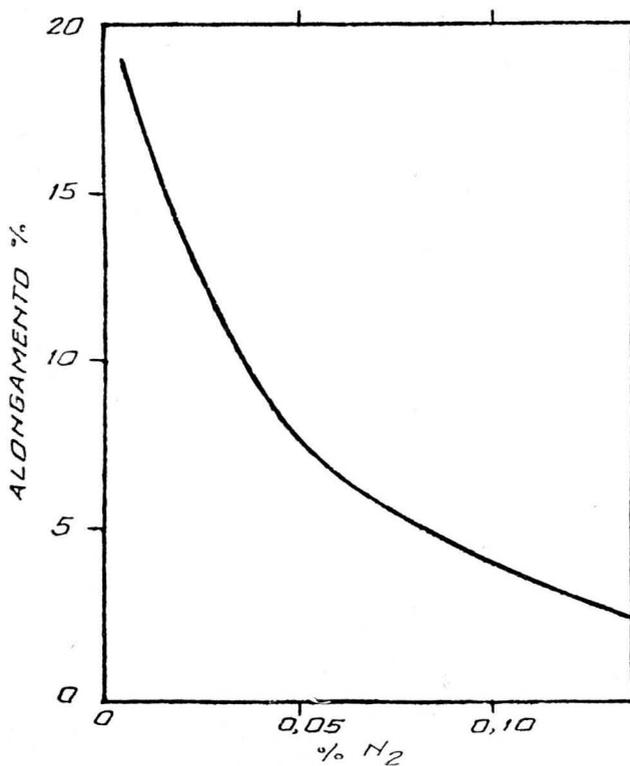


Fig. 22 — Efeito do teor de azoto sobre o alongamento de um arame de ferro em tração (Darken e Gurry — "Physical Chemistry of Metals", pág. 386).

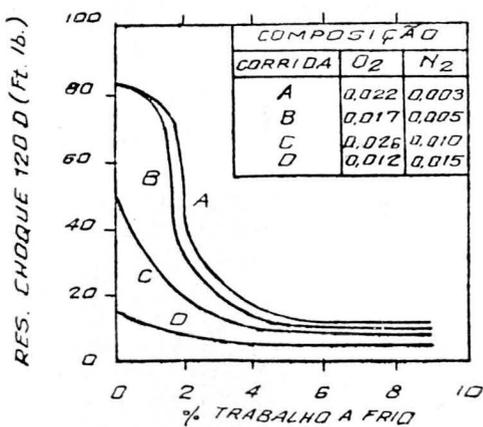
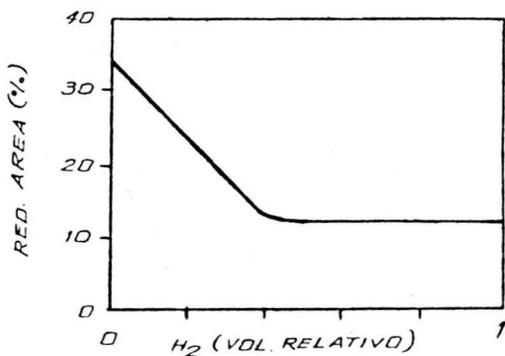
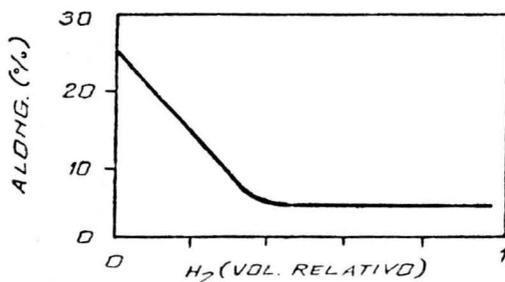


Fig. 23 — Efeito do teor de azoto sobre a fragilidade de aços efervescentes (Darken e Gurry — "Physical Chemistry of Metals", pág. 387).

tais como resistência ao choque, alongamento e dobramento, principalmente no caso de aços de alto carbono temperados; fratura xistosa (“Schieferbruch”) em certos aços forjados, etc.

As figuras 24 e 25 mostram, respectivamente, as variações do alongamento e da estrição de um aço, em determinadas condições, em função de teores crescentes de hidrogênio. Nesses gráficos : 1 “volume relativo” de hidrogênio = 12,72 cm³ de hidrogênio por 100 g.



Figs. 24 e 25 — Alongamento versus teor de hidrogênio. Redução de área (estricção) versus teor de H (Sims e Moore — “The Effect of Hydrogen on the Ductility of Cast Steels”, Trans. AIME, vol. 176, 1948, pág. 290, figs. 1 e 2).

Efeito de gases dissolvidos no cobre e em suas ligas, no estado sólido:

Além das micro e macroporosidades, os principais efeitos de gases dissolvidos no estado sólido, são: aumentam ligeiramente a resistência à tração e à dureza e diminuem apreciável-

mente o alongamento e a estrição. A plasticidade também é afetada. No caso particular do hidrogênio, a sua ação é no sentido de diminuir a plasticidade tanto a frio como a quente.

Efeito de gases dissolvidos no alumínio e em suas ligas, no estado sólido:

O único gás realmente solúvel no alumínio é o hidrogênio. Sua solubilidade no estado sólido, no entanto, é diminuta (veja-se figura 13). Todos os demais gases (CO, CO₂, CH₄, SH₂) não são solúveis no alumínio, mas combinam com êle para formar compostos que são insolúveis nas temperaturas usuais do metal líquido¹⁶. Durante as refusões das ligas estas impurezas sobrenadam em parte e em parte ficam em suspensão no banho, inclusive o óxido de alumínio, tendendo a dar segregações. Estas impurezas insolúveis, ainda que em pequenas quantidades, afetam grandemente a maleabilidade do alumínio e de suas ligas.

Quanto ao hidrogênio dissolvido no metal sólido, produz porosidades e expansões na superfície do metal ("blisters"), durante as operações de soldagem e de tratamento térmico. É também uma das causas do aparecimento da estrutura em "fibras de madeira" nos tarugos extrudados. Por outro lado, o hidrogênio não tem apreciável efeito sobre as características mecânicas.

6. FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS DE ELIMINAÇÃO DOS GASES DISSOLVIDOS NOS METAIS

Vários métodos são conhecidos para a eliminação de gases de metais. Entre êles podem ser citados os seguintes:

- 1) Presolidificação;
- 2) Fusão no vácuo;
- 3) Borbulhamento de um gás através do metal;
- 4) Processos de oxidação-redução;
- 5) Outros processos de menor importância.

- 1) *Presolidificação* — É um método de desgaseificação que consiste em fundir e esfriar lentamente, podendo-se praticar solidificações e fusões sucessivas. Os gases são eliminados em virtude da diminuição apreciável de sua solubilidade durante a mudança de estado líquido-sólido. Este processo tem sido especialmente recomendado para o alumínio e suas ligas, em relação ao hidrogênio, cuja solubilidade no alumínio sólido é diminuta, como já foi visto.

- 2) *Fusão no vácuo* — Consiste em fundir um metal no vácuo ou submeter, ao vácuo, o metal fundido. Por difusão, o gás dissolvido no metal líquido irá passando dêsse para a atmosfera rarefeita, eliminando-se. Como modalidade especial dêsse processo, pode-se aplicar vácuo a um jato contínuo do metal líquido, como está representado na figura 26. Êste processo também tem sido especialmente indicado para o alumínio. Modernamente começa a ser industrialmente aplicado para aços e outros metais.

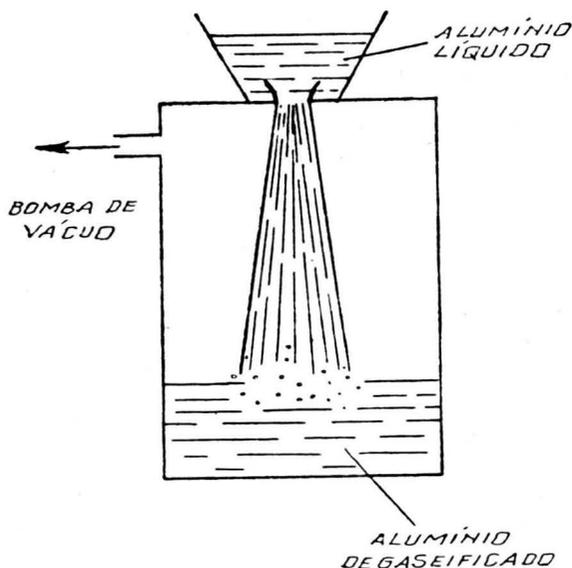


Fig. 26 — Degaseificação pela ação de vácuo sobre um jato de metal (Dardel — "Purification of Aluminium and its Alloys", Metals Technology, Set. 1947, fig. 6, pág. 7).

- 3) *Borbulhamento de um gás através do metal* — É um dos métodos mais empregados. Abrange dois processos gerais, segundo se empregue um gás ativo ou um gás neutro:
- a) *Caso de um gás neutro* — O princípio geral dêsse processo é o seguinte: Pode-se eliminar quantidades apreciáveis de um determinado gás G , dissolvido em um metal líquido, borbulhando através dêsse último, um outro gás G' , cuja solubilidade no metal considerado é muito menor que a de G .

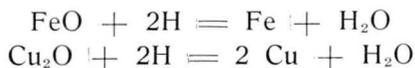
Por difusão, as bôlhas de G' se carregam de uma certa quantidade de G de modo que sua pressão parcial, na bôlha de G' , seja no máximo igual à que corresponde ao equilíbrio entre o metal e o gás, G , supondo-se constante a temperatura e demais condições.

Cada bôlha de G' não arrasta senão uma pequena quantidade de G , mas é fácil conceber que um grande número de bôlhas de G' acaba por arrastar apreciável quantidade de G .

O azoto é o gás neutro mais freqüentemente usado, especialmente para metais não-ferrosos, embora se possa utilizar também o hélic.

No caso dos aços, o borbulhamento provocado pelas reações geradoras de CO e CO₂ arrastam o azoto e o hidrogênio. Daí a razão porque o "boil" é necessário durante a fabricação de aços, além de outras finalidades.

- b) *Caso de um gás ativo* — Nesse caso o gás G' elimina o gás G dissolvido, reagindo com êle e formando um outro produto gasoso de menor solubilidade no metal. É o caso da eliminação de hidrogênio de ligas de alumínio, especialmente de ligas Al-Mg, pelo borbulhamento de cloro. Alguns pesquisadores acreditam, no entanto, que mesmo nesse caso, grande parte do hidrogênio seria eliminado por arrastamento pelo cloro, mediante mecanismo semelhante ao descrito anteriormente.
- 4) *Processos de oxidação-redução* — Ao analisar a "evolução de gases durante a solidificação e o esfriamento dos metais", viu-se que as principais reações geradoras de gases, no caso do cobre e suas ligas e no caso dos aços, eram aquelas que decorriam da presença simultânea de oxigênio e de um elemento capaz de gerar com aquele, gases insolúveis nos metais considerados. Como exemplos mais importantes pode-se citar novamente as reações:



Da análise dessas reações decorre o método da oxidação-redução, como um dos mais importantes processos de eliminação de gases, que consiste essencialmente em duas etapas:

- 1) Oxidação intensa do banho metálico para eliminação do outro elemento gerador de gás, que no caso considerado é o hidrogênio;

- 2) Desoxidação enérgica, para reduzir o teor de oxigênio ao mínimo possível.

A segunda etapa do processo exige o emprêgo de desoxidante adequado, *embora os óxidos residuais no metal sejam menos nocivos que os gases redutores.*

A necessidade de uma desoxidação eficiente decorre dos seguintes fatos:

- a) A solubilidade dos gases em geral e, em particular, do hidrogênio, diminui com a temperatura (figuras 6 e 10).
- b) O oxigênio e o hidrogênio coexistem no metal líquido (figuras 8 e 17). Em consequência, se a oxidação seletiva não fôr completa, por pequeno que seja o teor residual de hidrogênio em presença de um teor relativamente grande de oxigênio, causará a formação de vapor d'água, e, portanto, de porosidades.

É evidente que o processo de oxidação-redução só é bem sucedido em ligas que não contenham elementos com forte afinidade pelo oxigênio. Assim, por exemplo, se uma liga de alumínio fundida fôsse oxidada, o resultado seria a oxidação do alumínio sem eliminação do hidrogênio. Pelo mesmo motivo, ligas de cobre contendo mais de 0,05% de fósforo, ou mais de 0,5% de zinco, não podem ser desgaseificadas por oxidação. Para essas ligas, o processo mais indicado seria o do borbulhamento de um gás, não oxidante (neutro).

5) *Outros processos de desgaseificação:*

- a) *Por aquecimento prolongado a determinada temperatura* pode-se eliminar, por exemplo, o hidrogênio. De fato, o H na forma atômica ou iônica, que são as suas únicas formas de dissolução no aço, em virtude de seu pequeno raio atômico e iônico, pode passar livremente pelo reticulado do Fe α , uma vez que sua solubilidade nêle, à temperatura ambiente é praticamente zero. O mesmo se pode dizer do hidrogênio em relação a outros metais, como cobre, níquel, etc.
- b) *Por vibração* — Pela aplicação de freqüências correspondentes a ondas sonoras, ou a ultrassons, a metais em solidificação, é possível desgaseificar apreciavelmente esses metais.
- c) Etc.

7. CONCLUSÕES

O trabalho apresentado mostra a imensa importância atual do exato conhecimento, por parte do Engenheiro Metalurgista, dos problemas decorrentes da solubilidade de gases nos metais.

BIBLIOGRAFIA

1. LEPP, M. H. — *“Les Gaz dans les Métaux et leur Influence”*. Bull. Ass. Tech. Fond., 1937.
2. SIEVERTS, A. — *“Die Aufnahme von Gasen durch Metalle”*. Zeitschrift für Metallkunde, 1929, pág. 37.
3. SIEVERTS, A. — *“Solubility of Gases in Metals and Alloys”*. Ber., 1910, 43, pág. 893.
4. BRADASCHIA, C. — *“Gases nos Bronzes”*. ABM-Boletim n.º 11, vol. IV, 1948, pág. 127.
5. PHILLIPS, A. J. — *“The Separation of Gases from molten Metals”*. Metals Technology, Junho 1947, pág. 3.
6. SIEVERTS, A. — *“Die Aufnahme von Gasen durch Metalle”*. Zeitschrift für Metallkunde, 1929, pág. 37.
7. EASTWOOD, L. W. — *“Gas in Light Alloys”*. Jonh Wiley & Sons, New York, 1946.
8. CASTRO, R. e ARMAND, M. — *“Les Gas dans l’Aluminium et ses Alliages”*. Révue de Métallurgie, 1949, pág. 594.
9. BRADASCHIA, C. — *“O Problema de Gases no Alumínio e em suas Ligas”*. ABM-Boletim n.º 22, 1951, pág. 20.
10. HERASYMENKO, P. e DOMBROWSKI, P. — *Archiv für Eisenhüttenwesen*, Set. 1940.
11. DARKEN e GURRY — *“Physical Chemistry of Metals”*. McGraw Hill, 1953.
12. AIME — *“Basic Open Hearth Steel Making”*.
13. ALLEN, N. P. — *“Experiments on the Influence of Gases on the Soundness of Copper Ingots”*. J. Inst. Metals, 1930, pág. 81.
14. IWASE — *“Scientific Reports Tohoku University”*, 1926, pág. 531.
15. CZOCHRALSKI, J. — *“Die Löslichkeit von Gasen in Aluminium”*. Zeitschrift für Metallkunde, 1922, vol. 14, pág. 227.
16. DARDEL, Y. — *“Purification of Aluminium and its Alloys”*. Metals Technology, vol. 14, n.º 6, Set. 1947.
17. PERRET, R. — *“La Fonderie des Alliages Légers”*. Dunod, Paris, 1948.
18. FLOE e CHIPMAN — *Transactions AIME*, 1942, pág. 28.
19. ALLEN, N. P. e HEWITT — *“The Equilibrium of the Reaction between Steam and Molten Copper”*. J. Inst. Metals, 1933, Set., pág. 257.
20. ALLEN, N. P. — *“Experiments on the Influence of Gases on the Soundness of Copper Ingots”*. J. Inst. Metals, 1930, pág. 81.
21. MURPHY, A. J. — *“Non-ferrous Foundry Metallurgy”*. McGraw Hill.
22. CORRÊA DA SILVA, L. C. — *“O Problema do Hidrogênio na Produção de Aço”*. ABM-Boletim, n.º 6, 1947, pág. 39.