

INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA DENDRÍTICA OBTIDA
ATRAVÉS DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL DA
LIGA Al-5% Cu *

ENGº JOSÉ MAURO BARROS LÖSZ

ORIENTADOR: PROF.DR.TREVOR WILLIAM CLYNE

* DISSERTAÇÃO APRESENTADA À FACULDADE DE
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS, PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA, NA MODA-
LIDADE " MATERIAIS E PROCESSOS".

CAMPINAS

- 1978 -

UNIVERSIDADE
DE CAMPINAS

INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA DENDRÍTICA OBTIDA
ATRAVÉS DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL DA
LIGA Al-5% Cu *

03/78

Aos meus pais WILSON e ESTHER, pelo
incansável labor dedicado à minha
formação.

À CRISTINA pelo suporte fraterno.

A CELINA pelo apoio, segurança e
dedicação sempre presentes em toda
a fase deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Trevor William Clyne, pelo estímulo, cooperação e apoio incansavelmente dedicado à orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Mauricio Prates de Campos Filho pelo valioso incentivo que sempre dedicou ao autor.

Ao Prof. Dr. Yukio Ishikawa, "In memorium", exemplo de humildade e trabalho, sempre dedicado em prol da ciência e tecnologia.

Ao Centro de Tecnologia da UNICAMP, nas pessoas do Engenheiro Carlos Alfredo de Campos, Engenheiro José Durval de Barros pela inestimável colaboração.

À Equipe de Microsonda do Instituto de Física da UNICAMP, nas pessoas do Prof. Dr. Wolfgang May, Clenio Cavazim pelas medidas e discussões levadas a efeito.

A Metal Leve S.A. e Volkswagen do Brasil pelas análises e medidas efetuadas.

Ao José Carlos Petoilho, Vitor Baranauskas pelas discussões e elevado espírito de coleguismo que sempre mantiveram.

Aos Colegas do "ãgape" diário: Carlos Alberto dos Reis Filho, Peter Tatsch, Mário Vaz, Oseas Avilez e ao "malandro" Mariano Sabino pelas "discussões".

Ao Hermes Pacheco, Alberto Brito e Ailton Brito pelas discussões e convivência.

Ao José Seguin Gomes pela colaboração sempre dedicada ao autor.

Aos Colegas do Grupo de Materiais e Processos da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP em especial a Luiz Carlos Barbosa e Roseana de Exaltação Trevisan, de quem sempre o autor recebeu a maior das colaborações.

Ao Antonio Laerte Struziato, Carlos A. Santarosa e Rita Helena Buzo, que muito auxiliaram nos trabalhos experimentais.

Ao Antonio Carlos de O. Campos, Marcos A. Padula, Luiza M. Campos pelos desenhos executados.

Ao Mário W. Albertini e Antonio R. Donadon pelos trabalhos fotográficos.

A Taka Ota Perroni e Celina Negro pelos trabalhos de datilografia.

E por todos aqueles quer de maneira direta, indireta ou por total indiferença contribuíram para que este trabalho viesse à "lume " e pudesse ser concretizado.

RESUMO

Este estudo refere-se às correlações existentes entre as condições de crescimento e as microestruturas de solidificação observadas em uma liga tipicamente fundida. Foi adotado como modelo, uma liga de composição Al-5% Cu, por apresentar um sistema conveniente no qual as curvas "liquidus" e "solidus" podem ser aproximadas por linhas retas, facilitando com isso a obtenção de análises quantitativas.

As microestruturas foram examinadas após solidificação unidirecional, sob diversas condições, sendo que todas aquelas tenderam a apresentar uma estrutura do tipo dendrita colunar, embora uma grande gama de morfologias e espaçamentos dendríticos fossem produzidos. Foram examinados tanto as secções longitudinais como as transversais.

As análises efetuadas incluíram metalografia quantitativa da fração de eutético, perfis da distribuição de soluto interdendrítico e medidas dos espaçamentos dendríticos. Por outro lado, a temperatura foi continuamente monitorada para um dado número de pontos durante a solidificação, permitindo com isso a obtenção dos tempos locais de solidificação, gradientes térmicos, etc.

O trabalho também incluiu a caracterização do fenômeno de macrosegregação ocorrido durante a solidificação. Relações entre os tempos locais de solidificação e os espaçamentos dendríticos, bem como correlações com a taxa local de resfriamento e a velocidade de avanço das "cabeças das dendritas" também foram obtidas.

Os resultados alcançados concordam com trabalhos publicados anteriormente e ajustam-se muito bem aos modelos teóricos previstos. Foi feita uma investigação a respeito dos possíveis fatores que influenciam sobre os perfis de distribuição de soluto e as previsões foram correlacionadas com resultados experimentais obtidos pela microsonda eletrônica. Uma conclusão qualitativa é que a difusão no estado sólido pode alterar significativamente a distribuição de composição esperada.

Notou-se que os modelos propostos para caracterizar a influência da difusão no estado sólido não podem ser quantitativamente aplicados com rigor, provavelmente devido morfologia irreal dos modelos adotados. A macrosegregação

observada foi do tipo inversa e origina-se do fluxo de líquido interdendrítico. Notou-se que este fenômeno exerce uma pequena mas significativa influência sobre os perfis de soluto observados.

ABSTRACT

This study is concerned with the relationships between growth conditions and solidification microstructures observed in a typical casting alloy. As a model composition, Al-5% Cu was utilized, this being a convenient system in which liquidus and solidus approximate to straight lines, facilitating quantitative analysis.

Microstructures were examined after unidirectional growth under a variety of conditions, all of which tended to produce a columnar dendritic type of structure, although a wide range of morphologies and arm spacings were produced. Both longitudinal and transverse sections were examined. Analysis carried out included quantitative metallography of fraction eutectic, examination of complete interdendritic solute profiles and measurements of arm spacings. In addition, the temperature was continuously monitored at a number of points during solidification permitting deduction of local solidification times, thermal gradients, etc.

The work also encompassed characterization of the macrosegregation occurring during solidification.

Relationships were obtained between local solidification times and dendrite arm spacings and correlations were also obtained with the local rate of cooling the rate of advance of the dendrite tips. The results obtained agree quite well with previously published work and conform to theoretical models. An investigation was made of all the factors influencing solute profiles and the predictions correlated with experimental results obtained by microprobe analysis. A qualitative conclusion is that diffusion in the solid state can significantly modify the expected composition distribution.

It is noted that proposed models to characterize the influence of solid state diffusion may not be quantitatively reliable, probably because of the unrealistic morphology models proposed. The macrosegregation observed was as expected, of the inverse type and arises from interdendritic fluid flow. It was noted that this phenomenon might be expected to exert a small but significant influence on observed solute profiles.

INDICE

PÁGINA

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1.1.
1.1. Introdução Geral.....	1.1.
1.2. Apresentação do Tema.....	1.11.
1.3. Objetivos deste Trabalho.....	1.12.
Referências Bibliográficas.....	1.13.
CAPÍTULO 2 - FENÔMENOS DE TRANSPORTE DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS.....	2.1.
2.1. Introdução.....	2.1.
2.2. Redistribuição de soluto na presença de uma interface plana.....	2.2.
2.2.1. Solidificação de ligas em condições de equilíbrio.....	2.3.
2.2.2. Solidificação de ligas em condições de não equilíbrio.....	2.4.
2.2.2.1. Redistribuição de soluto por mistura total no líquido.....	2.4.
2.2.2.2. Redistribuição de soluto somente por difusão no líquido (sem convecção).....	2.6.
2.2.2.3. Redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido.....	2.8.
2.3. Redistribuição de soluto na presença de uma interface instável.....	2.10.
2.3.1. Instabilidade de uma interface plana.....	2.10.
2.3.2. Morfologia da interface sólido-líquido.....	2.13.
2.4. Características das estruturas dendríticas.....	2.13.
2.4.1. Morfologia e espaçamento dendrítico.....	2.13.
2.4.2. Microsegregação.....	2.18.
2.4.3. Macrosegregação.....	2.21.
2.5. Fluxo de calor.....	2.22.
2.5.1. Fluxo de calor na solidificação na presença de uma interface plana.....	2.22.
2.5.2. Fluxo de calor na solidificação de lingotes e fundidos.....	2.24.
2.5.3. Fluxo de calor na solidificação dendrítica.....	2.29.

Referências Bibliográficas.....	2.33.
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	3.1.
3.1. Metais e ligas utilizados.....	3.1.
3.2. Preparação das ligas.....	3.2.
3.3. Solidificação unidirecional.....	3.3.
3.3.1. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical.....	3.3.
3.3.2. Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.....	3.5.
3.4. Condições e técnicas de vazamento.....	3.9.
3.5. Recobrimentos da interface metal/molde.	3.9.
3.6. Técnicas de medida de temperatura.....	3.10.
3.7. Metalografia.....	3.10.
3.7.1. Preparação das amostras.....	3.10.
3.7.2. Medidas dos espaçamentos dendríticos.	3.13.
3.7.3. Medidas da fração eutética.....	3.13.
3.8. Microsegregação.....	3.15.
3.8.1. Preparação das amostras.....	3.15.
3.8.2. Medidas efetuadas pela microsonda eletrôni ca.....	3.17.
Referências Bibliográficas.....	3.20.
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	4.1.
4.1. Tempo local de solidificação.....	4.1.
4.2. Taxa de resfriamento.....	4.9.
4.3. Espaçamento dendrítico.....	4.16.
4.4. Segregação.....	4.29.
4.5. Velocidade de engrossamento das dendritas	4.39.
4.6. Coeficiente de distribuição efetivo....	4.44.
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	5.1.
APÊNDICE A.....	A.1.
APÊNDICE B.....	B.1.
APÊNDICE C.....	C.1.
APÊNDICE D.....	D.1.
Referências Bibliográficas.....	E.1.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO GERAL

A solidificação de um metal líquido ocorre por nucleação e crescimento [1].

A forma e a distribuição dos cristais crescidos, e portanto as propriedades de um fundido são submetidas a consideráveis variações que dependem sobretudo da constituição da liga que está sendo fundida, das condições térmicas imposta ao molde e por vezes do próprio material de que é feito o molde [2].

A figura 1.1. ilustra esquematicamente as correlações entre as variáveis e os parâmetros que regem o processo de solidificação.

Quando o metal líquido entra em contato com um molde que se encontra à temperatura ambiente, ele é resfriado na interface (metal/molde), onde numerosos cristais são nucleados ao acaso [3-4], proporcionando deste modo a formação de uma fina camada de sólido. O crescimento deste, se processa em direção normal à isoterma "liquidus" de modo a produzir cristais colunares.

Os cristais colunares são geralmente considerados aqueles crescidos de forma contínua em direções cristalográficas [5] bem definidas determinadas pela estrutura cristalina a que pertence o metal fundido, bem como pelos cristais originários da zona coquilhada.

A figura 1.2. apresenta a estrutura de um lingote, indicando as zonas coquilhada, colunar e equiaxial.

Em metais puros, os cristais colunares crescem obedecendo a uma interface sólido-líquido plana.

Uma vez que o calor é removido somente pela interface do fundido, o líquido deverá estar muito mais aquecido que o sólido e não deverá haver nenhum estímulo para a ocorrência de uma nova nucleação no interior do fundido. Os grãos colunares, consequentemente, deverão atingir o centro do fundido.

A obtenção de estruturas totalmente colunares pode ser

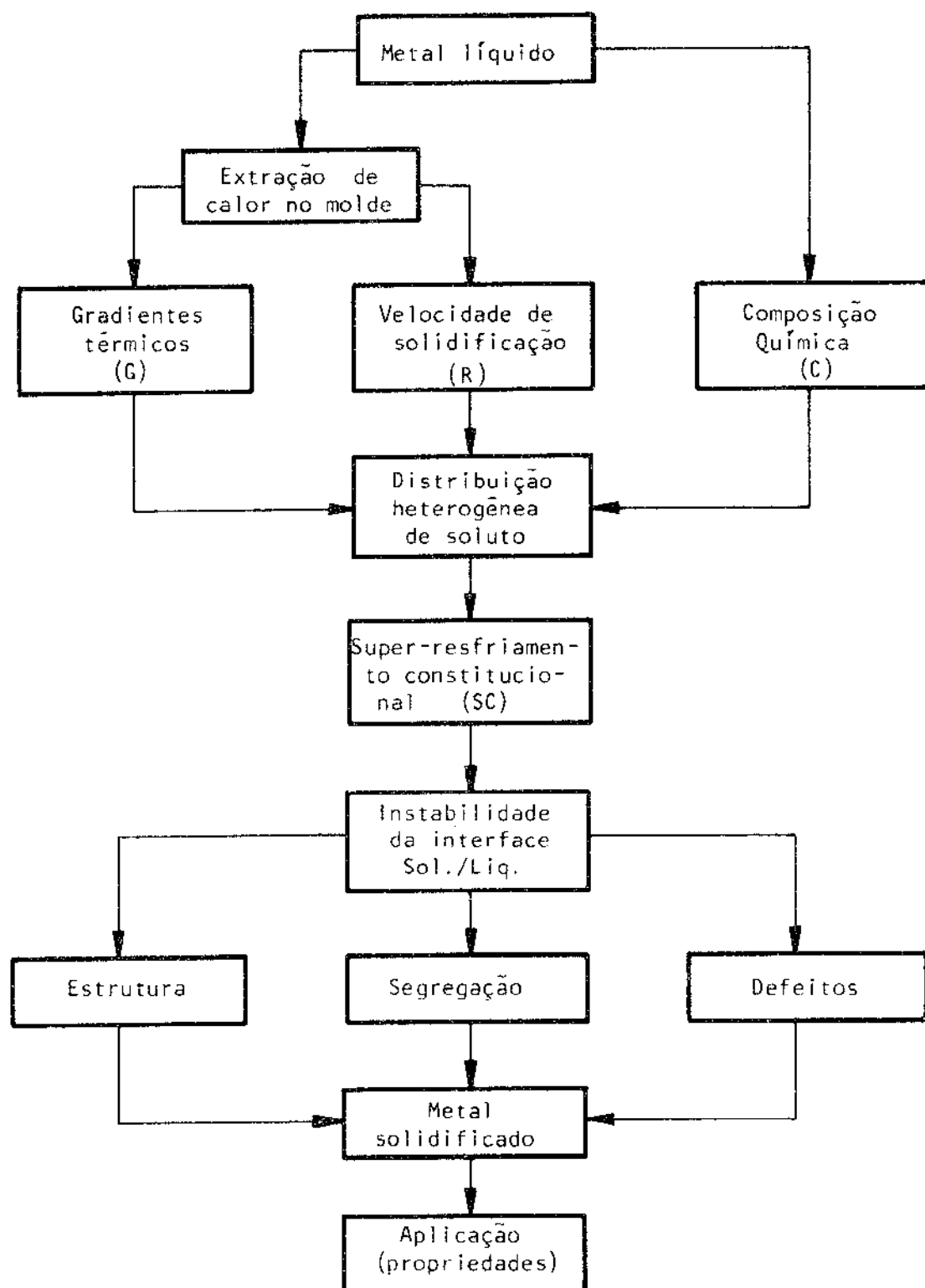


FIG. 1.1. - Esquema da correlação existente entre as variáveis e os parâmetros que regem o processo de solidificação.

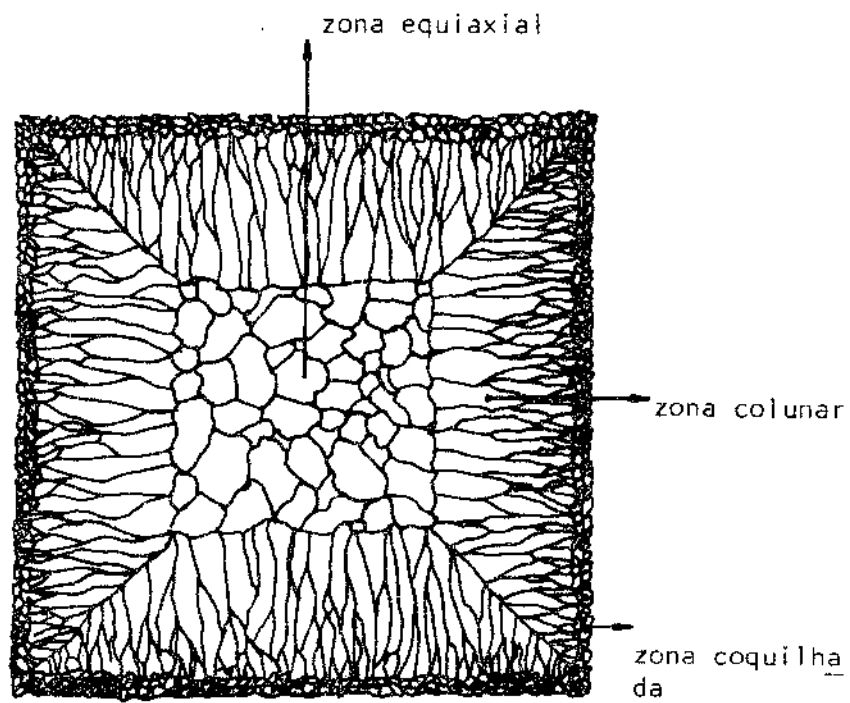


FIG. 1.2. - Secção transversal de um lingote, mostrando a zona coquilhada, zona colunar e zona equiaxial. [3]

efetuada pela aplicação de três métodos:

- a) utilização de campos magnéticos, que ao freiar o movimento convectivo do líquido e as correntes convectivas naturais do mesmo, impedem que os grãos provenientes da zona coquilhada passem ao interior do fundido.
- b) aplicação de um movimento giratório no molde, e por onde no líquido, se podem gerar forças que se opõem as correntes convectivas de modo a se obter resultados similares a aplicação de campos magnéticos.
- c) solidificação unidirecional de lingotes.

A figura 1.3. ilustra esquematicamente como é possível a obtenção de um lingote ou peça solidificada unidirecionalmente.

A solidificação unidirecional de lingotes e/ou peças fundidas tem-se limitado quase que exclusivamente a estudos acadêmicos e em escala de laboratório. Sem dúvida os resultados obtidos em escala de laboratório não podem ser extendidos literalmente em escala industrial correspondente aos processos de fundição e lingotamento. Uma primeira limitação é o fator tamanho; ainda que o volume de um lingote ou peça fundida varie em razão do cubo das dimensões, a área do molde que o contém o faz segundo o quadrado, pelo qual a relação área/volume não é constante para amostras com diferentes dimensões. Isto se traduz em diferentes condições de extração de calor e do movimento do líquido no molde durante a solidificação. Assim pode-se estudar quais são as condições de contorno existentes em escala de fundição e tratar de adaptar os resultados de laboratório a essas condições. Isto deve ser feito de forma adequada, tomando-se como guia e não como uma receita que há de cumprir-se de modo não definitivo.

Em muitas oportunidades tem-se tratado de extrapolar diretamente os resultados de laboratório aos produtos manufaturados sem levar em consideração que as condições de solidificação são completamente distintas, porque as propriedades medidas refletem uma estrutura diferente, que não apresenta nada em comum com as do produto manufaturado.

As experiências em escala de laboratório em muitas oportunidades devem ser completadas por experiências mais próximas a escala de produção para determinar de forma adequada a correlação existente entre elas.

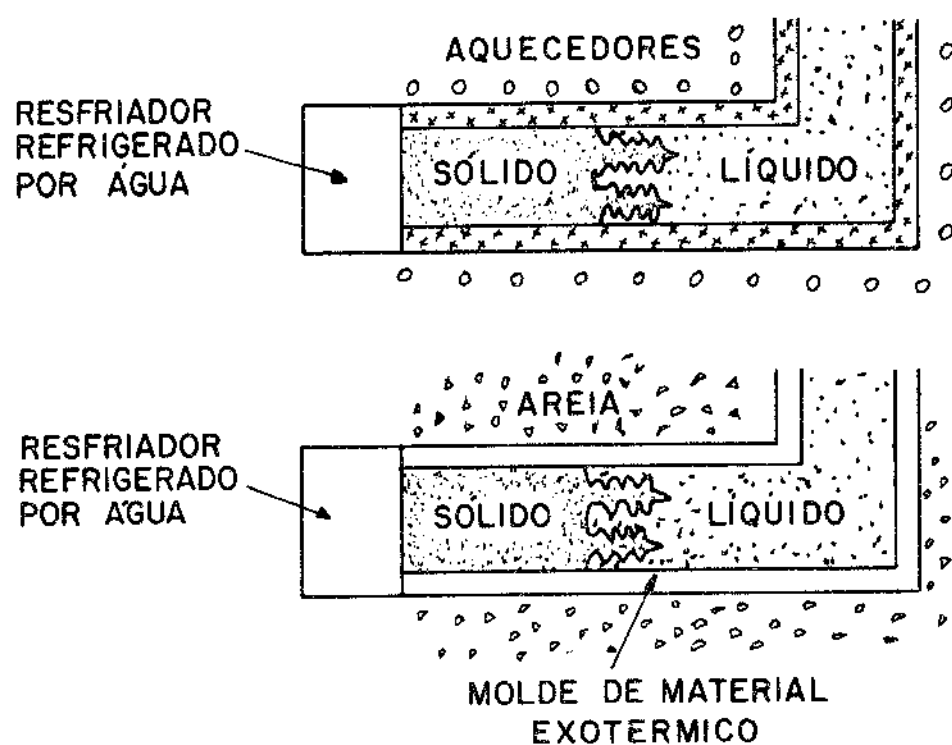


FIG. 1.3. - Dois métodos possíveis para a solidificação unidirecional de uma peça com forma geométrica simples. [6]

A solidificação unidirecional, tem-se desenvolvido principalmente, visando a produção de estruturas completamente colunares ou monocristais, o que de certa forma são importantes no que diz respeito às propriedades dos fundidos.

As estruturas colunares podem ser produzidas através do controle de gradiente térmico no líquido, alcançado por meio de resfriadores colocados na base do molde; molde metálico revestido internamente com tinta refratária a fim de evitar perdas laterais de calor; molde de material exotérmico; através do aquecimento diferencial do molde ou uma combinação de todas essas técnicas.

Se bem que a solidificação unidirecional de lingotes e fundidos tenha-se limitado a estudos em escala de laboratório, é inegável a sua contribuição para a melhoria das propriedades dos materiais produzidos industrialmente.

Determinadas ligas especiais destinadas à fabricação de imãs permanentes [7], aletas de turbina resistentes a elevadas temperaturas [8] e outras aplicações onde as propriedades mecânicas (fluência, fadiga, ductilidade, tenacidade, etc.) e anisotrópicas sejam requeridas, tem sido obtidas por solidificação unidirecional.

A figura 1.4. apresenta o equipamento utilizado na solidificação unidirecional de aletas para turbinas.

Por outro lado as figuras 1.5. e 1.6. apresentam alguns resultados comparativos de propriedades mecânicas, em função do tipo de solidificação efetuada.

As impurezas e os elementos de liga de certa forma aumentam o intervalo de temperatura de solidificação [9] e, quando a solubilidade de impurezas for menor no sólido que no líquido, uma segregação destas deverá ocorrer no líquido próximo à interface de crescimento. Isto acarreta a formação de um substancial super-resfriamento e uma interface celular ou dendrítica para o crescimento dos grãos colunares.

O papel do super-resfriamento em relação às sucessivas transições da interface ao crescimento das dendritas tem sido largamente discutido por vários autores [10-11]. Por outro lado, durante o crescimento colunar de cristais que apresentam uma "interface dendrítica", a solidificação ocorre continuamente não exclusivamente sobre as extremidades de avanço das dendritas ("cabeças das dendritas") como também sobre suas ramificações laterais [12].

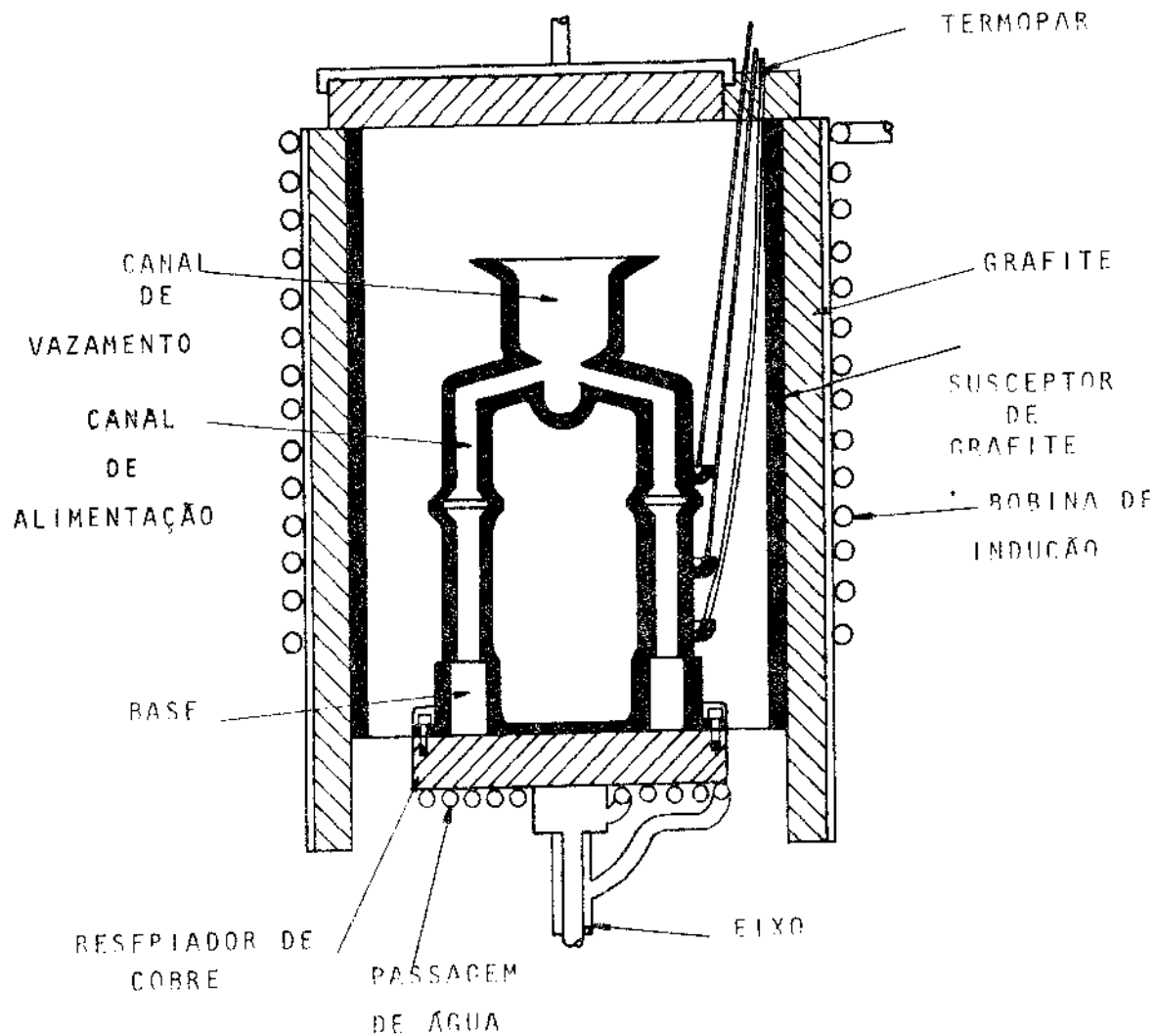


FIG. 1.4. - Esquema do equipamento utilizado na solidificação unidirecional de aletas para turbinas [8].

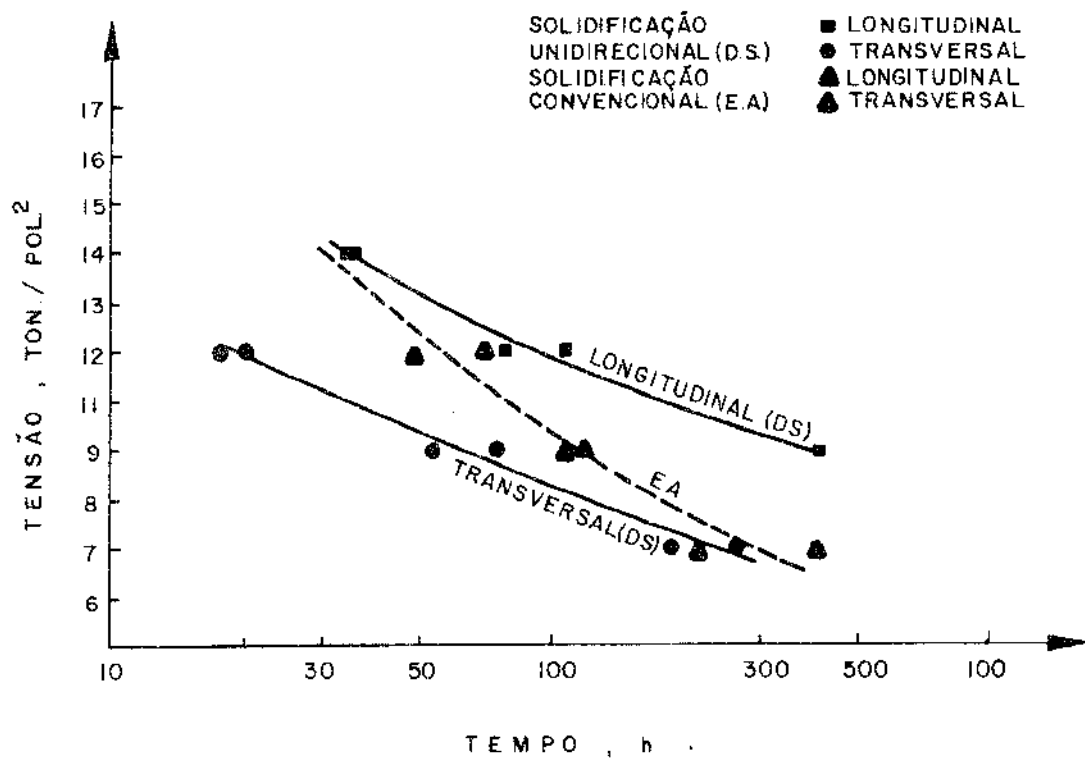


FIG. 1.5. - Curva comparativa das propriedades de ruptura devido à tensão aplicada em lingotes de liga a base de níquel solidificados unidirecionalmente e convencionalmente [13].

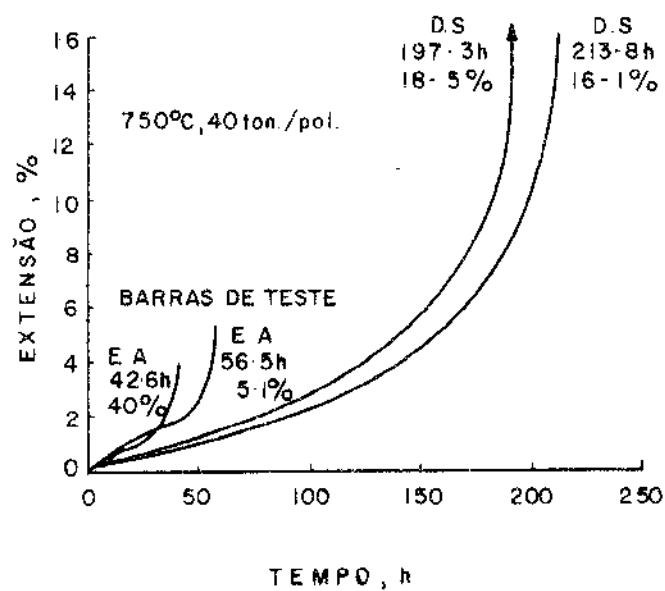
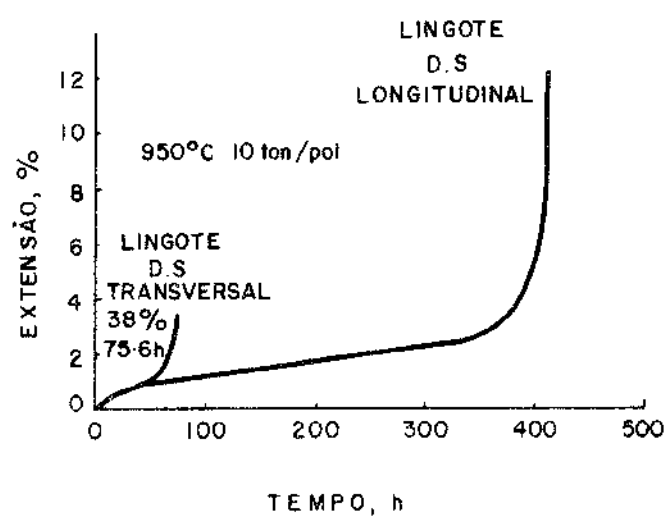


FIG. 1.6. - Comparação das curvas de fluência para lingotes de liga a base de níquel solidificados unidirecionalmente e convencionalmente [13].

A estrutura dendrítica pode ser caracterizada pelo "zonamento" ou microsegregação [15]. A microsegregação interdendrítica deve-se ao fato de que ao solidificar-se, o metal apresenta uma zona pastosa (coexistência de sólido e líquido) (figura 1.7a) na qual o líquido encontra-se enriquecido em soluto uma vez que este foi progressivamente rejeitado na interface sólido-líquido no decorrer de seu avanço. Assim, o líquido interdendrítico é o último a se solidificar (figura 1.7b).

A microsegregação interdendrítica reflete de certo modo a distribuição de soluto no momento da solidificação.

Flemings e colaboradores [16] definiram um índice de microsegregação, como sendo a relação existente entre as concentrações máximas e mínimas de um dado elemento de liga ou impureza, durante a solidificação dendrítica, medidas através dos espaçamentos entre os ramos das dendritas.

Geralmente, essa razão depende do espaçamento entre os ramos, que independe do tamanho de grão, se bem que em alguns casos o refino de grão possa ser tão marcante, que reduza sensivelmente o índice de segregação [17].

Durante a solidificação, o fluxo de líquido interdendrítico, deverá levar a concentrações de soluto não somente entre os ramos como também em regiões de contorno de grão [18]. Nestas regiões, os elementos segregados tornam-se muito mais severos podendo levar à fratura intergranular.

O espaçamento interdendrítico é de importância sobre as propriedades mecânicas, especialmente quando é grande o intervalo de solidificação e bastante acentuada a segregação interdendrítica.

O critério de aceitação de metais obtidos por fundição, em geral é a elevada resistência mecânica combinada com uma boa tenacidade. Os espaçamentos interdendríticos associados com a segregação interdendrítica reduzem consideravelmente as propriedades mencionadas.

O grau de homogeneidade que pode ser obtido em ligas fundidas que foram submetidas a tratamentos térmicos de homogeneização depende da morfologia dendrítica, dos seus espaçamentos interdendríticos primários e secundários; assim como as propriedades mecânicas dos fundidos tratados termicamente dependem de quão homogênea apresenta-se a liga.

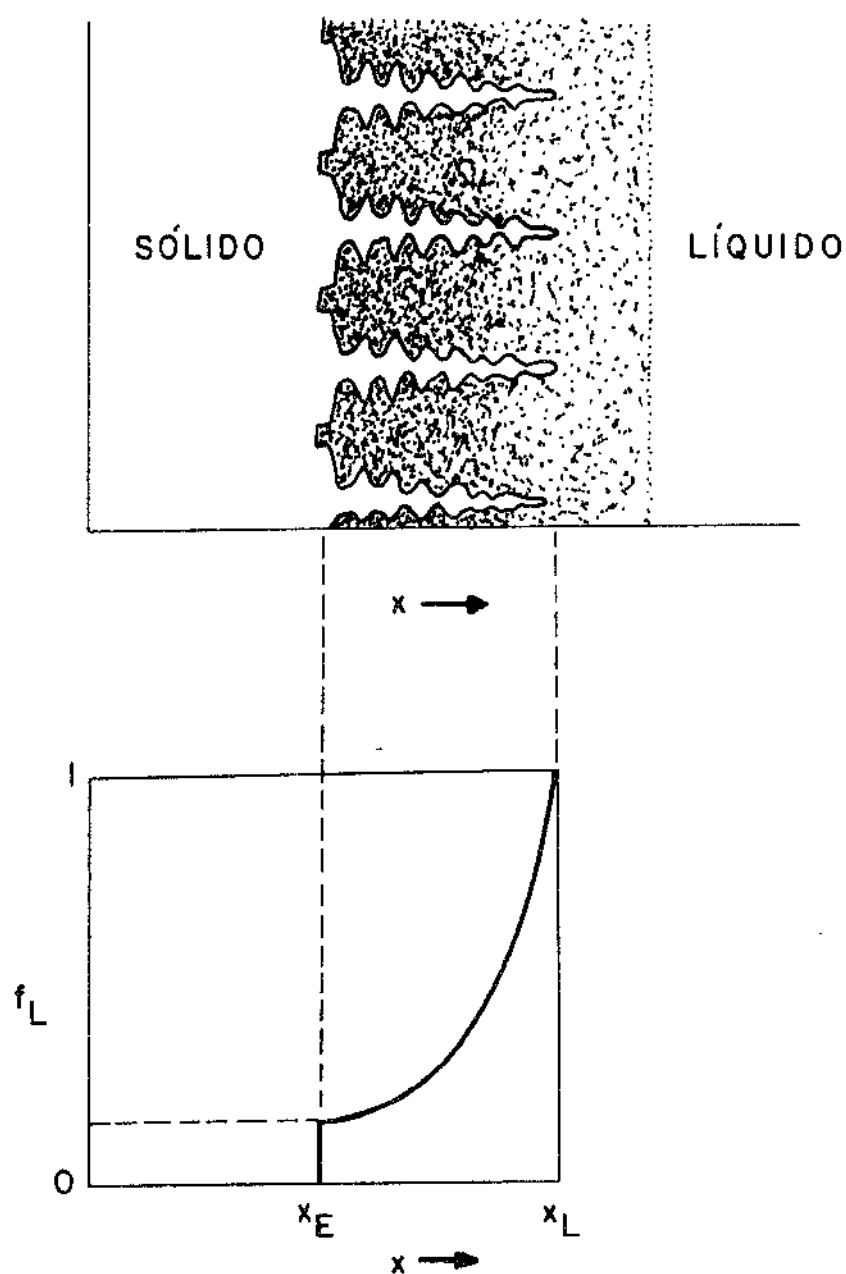


FIG. 1.7. - Modelo de Solidificação [1^b].

a) Esquema da zona pastosa (coexistência de sólido e líquido)

b) Distribuição da fração de líquido na zona pastosa.

Em ligas trabalhadas (forjadas, laminadas, etc.) a microsegregação oriunda do lingote original exerce influência marcante sobre o produto manufaturado final, afetando as propriedades mecânicas de modo similar ao fundido em bruto.

A macrosegregação, por outro lado, é tão indesejável industrialmente quanto a microsegregação.

Geralmente, à medida que a macrosegregação torna-se mais pronunciada, trincas e defeitos de contração deverão ser esperados como resultado de lentas taxas de resfriamento associadas com extensas zonas pastosas em fundidos e lingotes.

Finalmente podemos concluir que os métodos usados no controle da solidificação a fim de reduzir a formação de dendritas e segregação, produzir estruturas orientadas que apresentem boas propriedades mecânicas, etc.; parece-nos ser uma fonte inesgotável de pesquisa com posterior desenvolvimento, uma vez que toda a filosofia dos processos de solidificação se concentram na necessidade de se produzir materiais com estrutura, forma, propriedades e qualidade que os tornem úteis para cumprir os propósitos de que necessita o engenheiro.

1.2. APRESENTAÇÃO DO TEMA

As propriedades tecnológicas dos lingotes e peças fundidas estão intimamente relacionadas com o tipo, morfologia das estruturas e distribuição de soluto durante e após o processamento da solidificação.

Em vista disso parece-nos importante conhecer a natureza fenomenológica das estruturas dendríticas bem como a microsegregação a elas associadas em função de determinados parâmetros de solidificação.

Alguns estudos tem sido levados a efeito em microestruturas de ligas binárias em ordem a fim de determinar experimentalmente a interdependência dos espaçamentos dendríticos e variáveis do processo de solidificação [19-20]. Resultados sobre os espaçamentos dendríticos tem sido obtidos a partir de ligas fundidas em bruto [19-20], fundidas e então solidificadas "in situ" a partir do estado líquido [25], solidificadas a partir de depósitos efetuados a arco [24] e solidificadas unidirecio-

nalmente sob condições controladas [23,26,27] e não controladas. [21,29] .

Um grande número de fatores tem sido correlacionados com os espaçamentos dendríticos. Contudo, nos últimos anos, tem havido uma forte tendência de relacioná-los com a taxa de resfriamento [28,29] , ou no caso dos espaçamentos secundários - ao tempo local de solidificação [28,29] .

Por outro lado, desde a introdução da análise por microsonda eletrônica, uma grande quantidade de trabalhos tem sido efetuados, abordando principalmente o problema da microsegregação dendrítica em ligas especiais [30] , ligas à base de Alumínio e cobre [28] . Se bem que a literatura especializada uma grande massa de informações à respeito da morfologia e microsegregação dendrítica principalmente à chamada escola de Flemings, desconhecemos em língua portuguesa, quaisquer referências à respeito, que não os relatados por Prates e coautores [31,32] .

Tal escassez é verificada pela total ausência de grupos especializados e interessados em abordar tais problemas.

Não esperamos com esse trabalho reunir e estudar todos os possíveis parâmetros que atuam sobre a morfologia e microsegregação dendrítica, mas sim, apresentar alguns destes , que atuam de modo significativo, somando-se àqueles apresentados por Prates.

1.3. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Básicamente, o presente trabalho, procura correlacionar a morfologia dendrítica com variáveis do processo de solidificação, observados em lingotes de liga Al-5% Cu solidificados unidirecionalmente.

A escolha da solidificação unidirecional deveu-se exclusivamente à obtenção de uma estrutura totalmente colunar, de modo que o crescimento das dendritas efetuadas em determinada - direções cristalográficas, permitiria um "alinhamento" e facilitaria o estudo da sua morfologia. Para tanto dimensionou-se os seguintes objetivos:

- a) Determinação dos espaçamentos dendríticos primários

e secundários, e análise do seu comportamento em função do tempo local de solidificação, taxa de resfriamento, distância à interface metal/molde e natureza da interface metal/molde.

- b) Determinação da velocidade média de avanço das extremidades das dendritas ("cabeças das dendritas") em função da distância à interface metal/molde, e da natureza da interface metal/molde.
- c) Determinação da velocidade de engrossamento das dendritas levando-se em consideração seus espaçamentos primários e secundários, distância à interface metal/molde e natureza da interface metal/molde.
- d) Determinação do coeficiente de distribuição efetivo, k_E , comparando os resultados obtidos, com o coeficiente de distribuição no equilíbrio k_0 .
- e) Determinação da concentração mínima de cobre nas dendritas primárias, analisando-se seu comportamento em função da distância à interface metal/molde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B.CHALMERS: "Principles of Solidification", p.62, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1964).
- [2] I.C.H.HUGHES: in " Progress in Cast Metals", p.1.1, Series 2, nº 5, Institution of Metallurgists, London, (1971).
- [3] T.F.BOWER and M.C.FLEMINGS: Trans.AIME, 239,216,(1967).
- [4] B.CHALMERS: "Principles of Solidification ", p.253, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1964).
- [5] P.J.AHEARN and M.C.FLEMINGS: Trans.AIME, 239,1590,(1967).
- [6] M.C.FLEMINGS: " Casting Metals", Science and Technology, 84 , 12, (1968).
- [7] W.WRIGHT and A. THOMAS: Cobalt, 13, 24, (1961).
- [8] F.L.VERSHYDER et al: Trans.AFS., 75, 360,(1967).
- [9] I.C.H.HUGHES: in "Progress in Cast Metals", p.1.1, Series 2, nº 5, Institution of Metallurgists, London, (1971).
- [10] J.W.RUTTER and B.CHALMERS: Can.J.Phys., 31, 15,(1953).
- [11] W.A.TILLER, K.A.JACKSON, J.W.RUTTER and B.CHALMERS: Acta Met. 1, 428,(1953).
- [12] A.ONO: " The Solidification of Metals", p.47, Chijin Shokan Co. Ltd., Tokio, (1976).
- [13] P.R.BEELEY: " Progress in Cast Metals"., p.2.20, Series 2 , nº 5, Institution of Metallurgists, London,(1971).
- [14] M.C.FLEMINGS: " Casting Metals", Science and Technology, 84, 12, (1968).
- [15] G.J.DAVIES: " Solidification and Casting", p.119, Applied Science Publister, Ltd., London,(1973).
- [16] T.F.BOWER, H.D.BRODY and M.C.FLEMINGS: Trans. Met.AIME,236, 615,(1966).

- [17] M.C.FLEMINGS: " Strengthening Mechanisms. Metals and Ceramics ". Proceedings of the 12th Sagamore Army Materials Research Conference, p.235, Syracuse University Press, (1966).
- [18] G.JOLLEY and G.N.J.GILBERT: British Foundryman, 60, 79, , (1967).
- [19] B.ALEXANDER and F.RHYNES: Trans.AIME, 188, 1267, (1950).
- [20] A.B.MICHEL and M.B.BEVER: Trans AIME, 200, 47, (1954).
- [21] J.A.HORWARTH and L.F.MONDOLFO: Acta Met., 10, 1037, (1962).
- [22] R.E.SPEAR and G.R.GARDNER: Trans.AFS, 71, 209, (1963).
- [23] J.A.E.BELL and W.D.WINEGARD: J.Inst.Metal., 92, 357, (1964).
- [24] P.K.ROHATGI and C.M.ADAMS JR: Trans.TMS.AIME, 239, 1737 , (1967).
- [25] L.BACKERUD and B.CHALMERS: Trans.TMS-AIME, 245, 309, (1969).
- [26] R.M.SHARP and A.HELLAWELL: J.Cryst.Growth, 6, 253, (1970).
- [27] G.R.KOTLER, K.W.CASEY and G.S.COLE: Met.Trans., 3 , 723 , (1972).
- [28] K.P.YOUNG and D.H.KIRKWOOD: Met.Trans.A, 6A, 197, (1975) .
- [29] T.OKAMOTO and K.KISHITAKE: J.Cryst.Growth, 29, 137, (1975).
- [30] H.FREDRIKSSON: Met.Trans.A, 3A, 2989, (1972).
- [31] M.PRATES DE CAMPOS FILHO, R.J.DE CÂMARA CARDOSO e O.S.PIRES: Metalurgia ABM, 28, 875, (1972).
- [32] R.J.DE CÂMARA CARDOSO e M.PRATES DE CAMPOS FILHO: Metalurgia ABM, 32, 311, (1976).

CAPÍTULO 2

FENÔMENOS DE TRANSPORTE DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS

2.1. INTRODUÇÃO

Durante a solidificação de ligas metálicas, dois fenômenos merecem especial atenção:

- a) transporte de calor
- b) transporte de soluto.

O transporte de calor é sem dúvida alguma de grande importância no que se refere ao tipo de estrutura de solidificação que se deseja obter.

Com base nisso, Cole [1] afirma que o único problema de real importância durante a solidificação, é a remoção de calor sensível do sistema através do molde ou meio ambiente.

As propriedades tecnológicas dos lingotes e das peças fundidas estão intimamente relacionadas com o tipo, morfologia e distribuição de suas estruturas, que por sua vez estão condicionadas estritamente à cinética de transformação sólido-líquido, ou seja, pelo modo de evolução de calor durante o processo de solidificação.

Em alguns processos, um substancial gradiente térmico deve ser mantido através da interface sólido-líquido, a fim de controlar a sua posição, forma e estabilidade, uma vez que estas características afetam sensivelmente as condições de distribuição de soluto proporcionando a formação de centros de segregação indesejáveis à qualidade do fundido.

Por outro lado, as condições de extração de calor exercem considerável influência sobre a convecção do metal líquido ocasionando modificações sobre a sua mistura.

Associada quase que diretamente à evolução de calor, o fenômeno de transporte de soluto é bastante significativo durante a solidificação.

A solidificação de uma liga que possui um grande "intervalo de solidificação", apresenta no decorrer do processo, uma rejeição de soluto a nível de interface sólido-líquido. Como consequência disto e da posterior redistribuição de soluto (por di-

fusão e por convecção) o sólido que se obtém apresenta uma distribuição heterogênea dos elementos que o compoem [2].

Os diversos tipos de segregação diferem nos seguintes aspectos: quantidade de soluto que migra, direção e alcance da segregação. Esta última permite uma classificação em dois grupos: micro e macrosegregação. Tanto a micro como a macrosegregação, exercem uma influência nociva sobre a qualidade dos lingotes e peças fundidas, reduzindo sensivelmente as propriedades mecânicas destes.

Em vista disso, há necessidade de fazer-se longos tratamentos térmicos de homogenização a fim de reduzir os efeitos de segregação.

2.2. REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO NA PRESENÇA DE UMA INTERFACE PLANA

Durante a solidificação de ligas, a superfície separadora entre as fases sólida e líquida, pode ser em escala microscópica, plana ou não. A morfologia e a estabilidade da interface sólido-líquido, depende das condições nas quais se produz a solidificação; não está associada exclusivamente aos vínculos térmicos impostos externamente ao sistema, como também da interação do campo térmico com o soluto, resultando desta interação, diversas distribuições de soluto no material solidificado.

O conhecimento do fenômeno de segregação e o entendimento dos mecanismos que o produzem, é de muito interesse, não só sob o ponto de vista acadêmico como também de uma importância tecnológica fundamental.

A distribuição de soluto numa liga influi sensivelmente sobre as propriedades físicas e químicas da mesma. Por outro lado, existe uma relação muito estreita entre as estruturas de microsegregação e as estruturas de fundição em lingotes.

Nesta seção, concentraremos nossa atenção sobre os fenômenos que ocorrem próximos à interface de crescimento sólido-líquido.

A distribuição de soluto, deverão ser aqui tratados considerando-se:

- a) Liga binária diluída
- b) Solidificação unidirecional.

- c) A interface sólido-líquido permanece plana em todo o momento.
- d) A interface sólido-líquido desloca-se com velocidade constante durante todo o processo.

2.2.1. Solidificação de Ligas em Condições de Equilíbrio

A característica básica da redistribuição de soluto durante a solidificação é a diferença de concentrações existentes entre as fases sólida e líquida a uma dada temperatura dentro de um intervalo bem definido, isto é, a existência de uma linha "líquidus" e uma linha "solidus" não coincidentes entre si no diagrama de equilíbrio.

Uma medida desta diferença é dada pelo coeficiente de distribuição no equilíbrio k_0 que é definido pelo diagrama de fases e é dado por:

$$k_0 = \frac{c_s^i}{c_L^i} \quad (2.1.)$$

onde

c_s^i = concentração de soluto no sólido a uma dada temperatura.
 c_L^i = concentração de soluto no líquido para a mesma temperatura ;
 ambas tomadas na interface sólido-líquido.

Por outro lado define-se o coeficiente de distribuição efetivo k_E como:

$$k_E = \frac{c_s^i}{c_L^\infty} \quad (2.2.)$$

onde

c_s^i = composição instantânea do sólido formado
 c_L^∞ = composição média do líquido no mesmo tempo.

A consideração mais simples que pode ser feita a respeito da redistribuição de soluto é o caso do equilíbrio to-

tal [3].

Consideremos uma barqueta de comprimento L , que contém uma liga líquida, cuja composição inicial é C_0 , solidificando da esquerda para a direita conforme mostrado na figura 2.1(b). O primeiro sólido a se formar o fará em T_L e deverá apresentar uma composição $k_0 C_0$. O soluto em excesso é então rejeitado ($K_0 < 1$) e difunde-se para o interior do líquido.

A uma dada temperatura da interface T^* (figura 2.1(a)), o sólido de composição C_s^i estará formando-se em equilíbrio na interface com o líquido de composição C_L^i .

A uma temperatura T^* , tem-se:

$$C_s^i f_s + C_L^i f_L = C_0 \quad (2.3.)$$

onde

f_s = fração em peso ou volume do sólido.

f_L = fração em peso ou volume do líquido.

A equação acima é denominada de regra da alavanca e pode ser resolvida para f_s a uma dada temperatura desde que $f_s + f_L = 1$.

Através do processo de solidificação em equilíbrio a composição do sólido move-se progressivamente desde $k_0 C_0$ até a composição final C_0 , enquanto que no mesmo tempo a composição do líquido move-se de C_0 até C_0/k_0 . O resultado do processo de solidificação é que o líquido de composição inicialmente uniforme C_0 torna-se sólido com composição uniforme C_0 (figura 2.1(d)).

2.2.2. Solidificação de Ligas em Condições de não Equilíbrio

2.2.2.1. Redistribuição de Soluto por Mistura Total no Líquido

Neste caso considera-se que a solidificação seja suficientemente lenta de tal forma que os processos de difusão e convecção eliminam todos os gradientes de concentração no líquido.

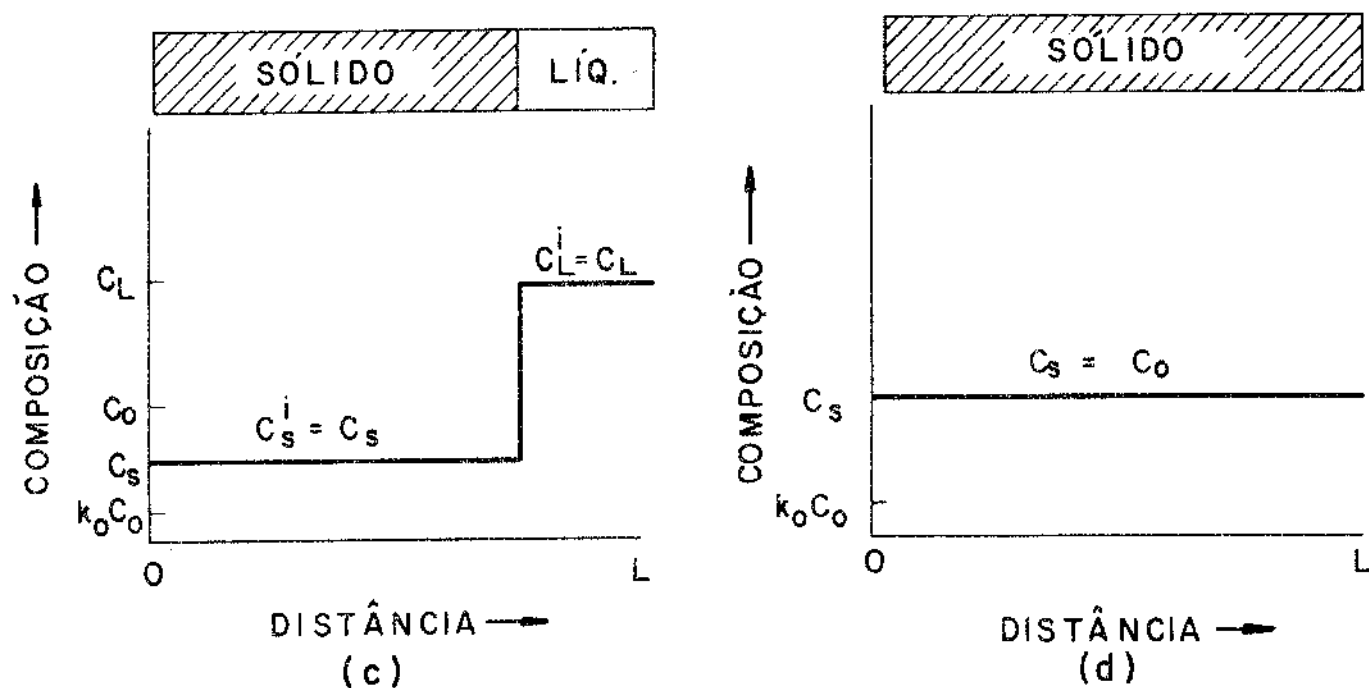
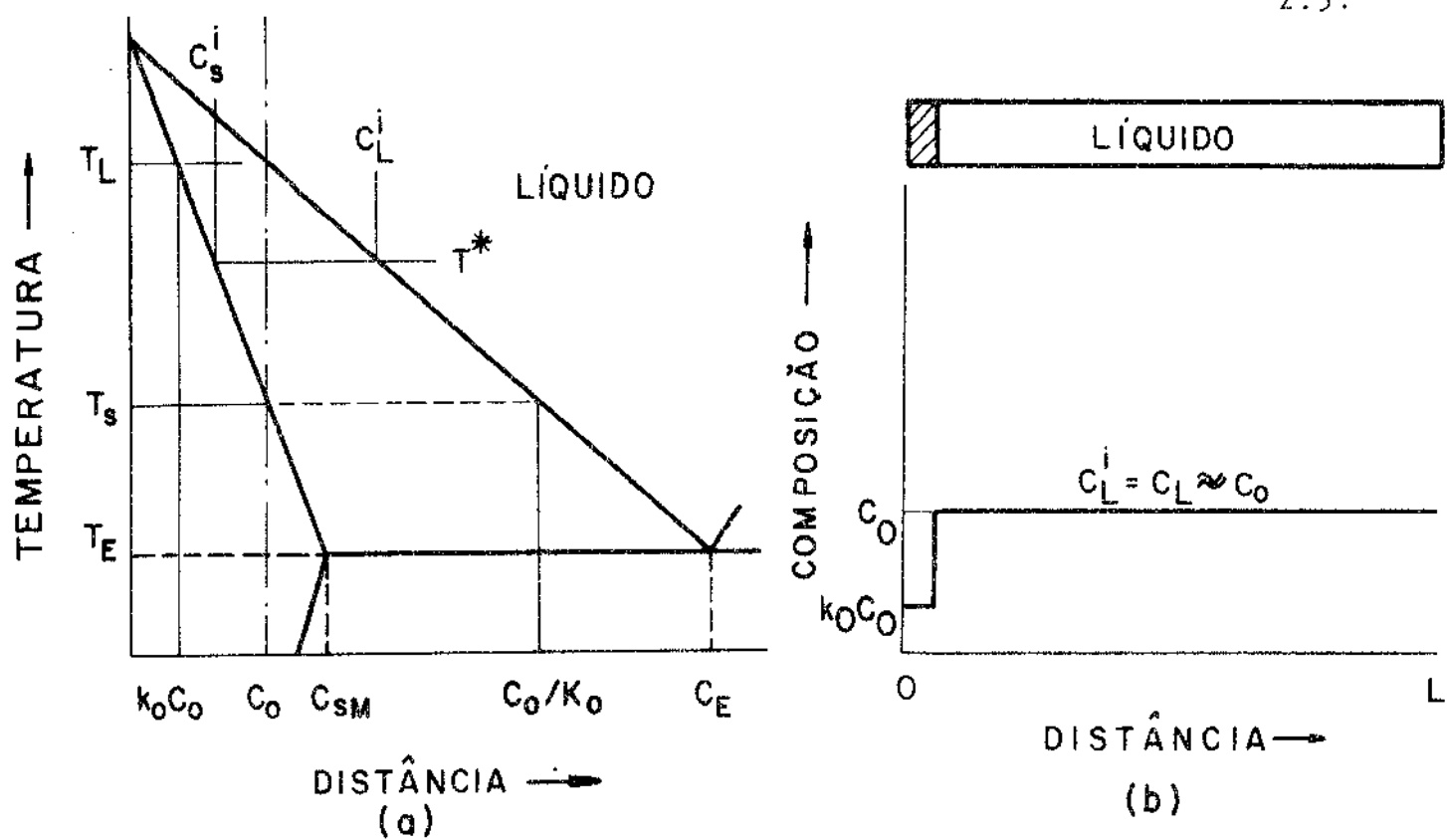


FIG. 2.1. - Distribuição de soluto sob condições de equilíbrio de uma liga com composição C_0 .

a) Diagrama de equilíbrio, b) início da solidificação, c) a uma temperatura T^* , d) término da solidificação.

Como resultado obtêm-se uma máxima segregação possível.

Todo o soluto rejeitado na interface sólido-líquido é imediatamente misturado de maneira uniforme através do volume total de líquido presente para um certo tempo, aumentando a quantidade de soluto do líquido à medida que a solidificação se processa.

A distribuição de soluto resultante no sólido é dado por [4]:

$$C_s^i = k_0 C_0 \left[1 - f_s \right]^{k_0 - 1} \quad (2.4.)$$

Esta equação é conhecida como a equação de Scheil e o perfil da distribuição de soluto é mostrado na figura 2.2(d).

2.2.2.2. Redistribuição de Solute Somente por Difusão no Líquido (Sem Convecção)

Considera-se que não haja mistura por convecção no líquido e que a difusão no sólido seja desprezível.

A interface mantém-se em equilíbrio termodinâmico em todo o momento, sendo constante a velocidade de solidificação.

Uma vez que a concentração inicial do líquido é C_0 , a quantidade de soluto no líquido, para atingir o estado estacionário, na camada limite (δ_s) deverá aumentar até que a concentração no sólido que é formado seja C_0 .

Esta primeira etapa é denominada de estado transitório inicial.

O sólido formado posteriormente estará com uma concentração C_0 enquanto que a extensão da camada limite não compreenda o líquido remanescente.

Como o sistema é conservativo deverá haver um estado transitório final no qual a concentração de soluto na última fração de sólido que se forma aumente desde C_0 até um valor considerado.

A distribuição de soluto no líquido no esta-

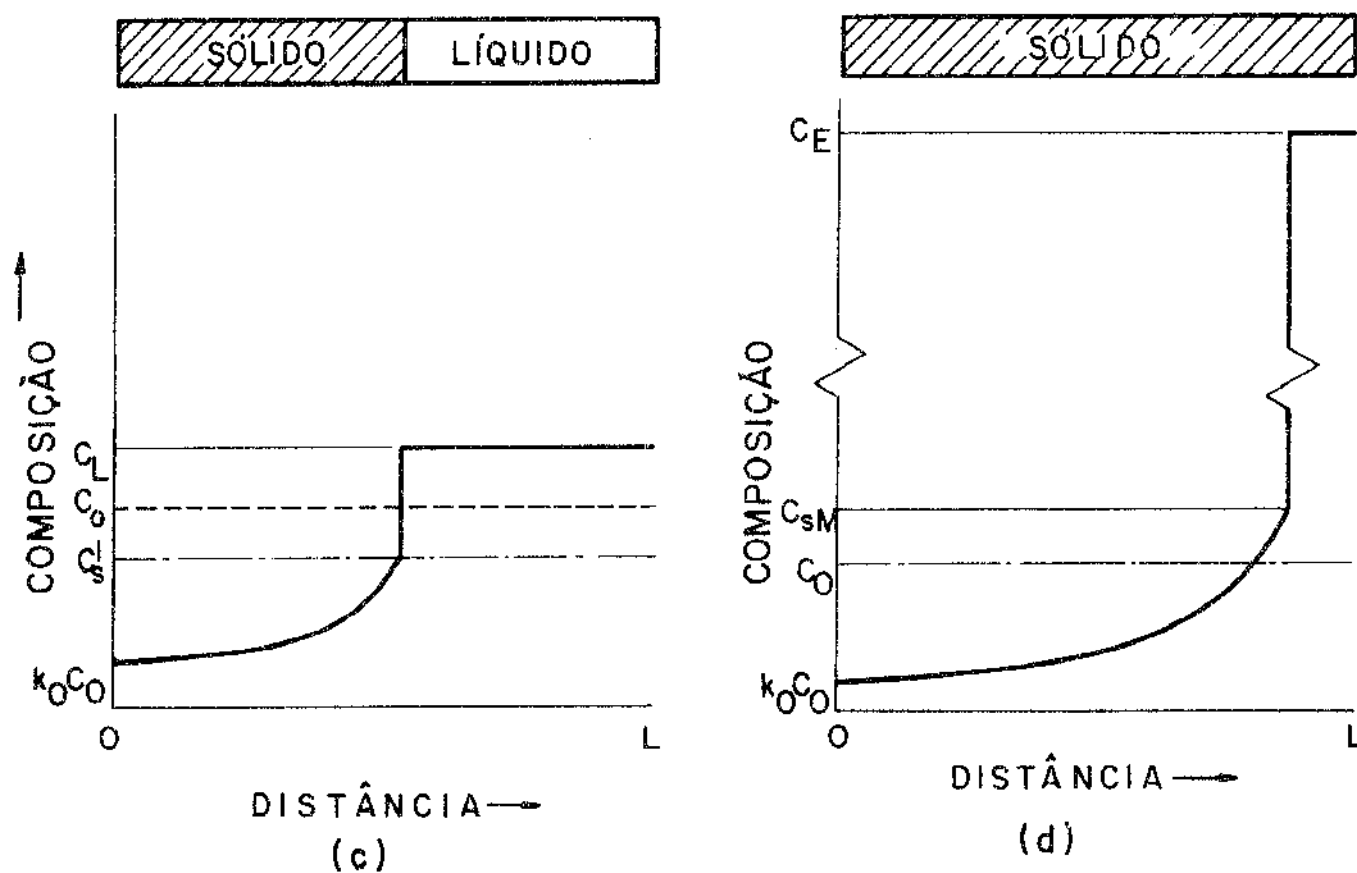
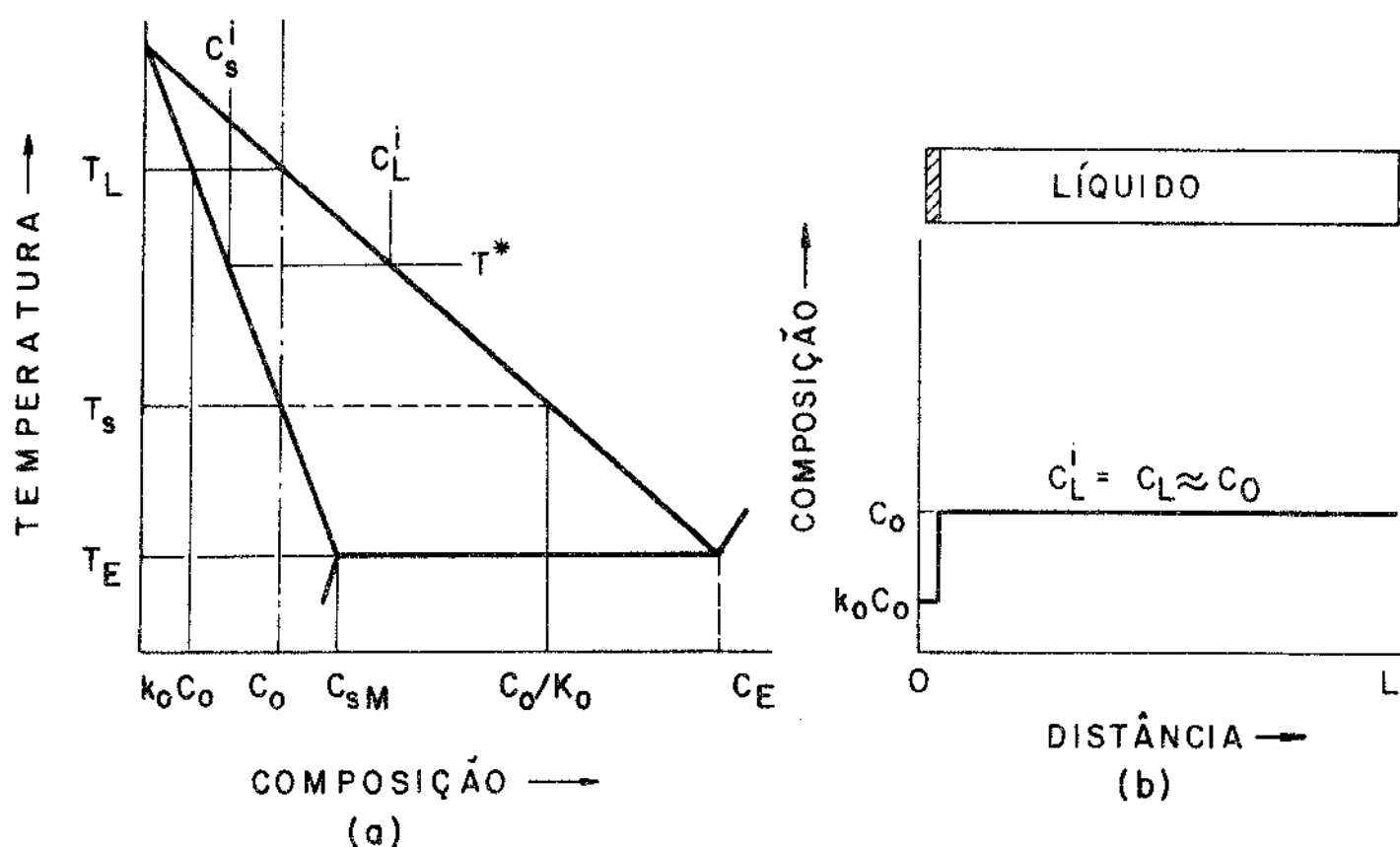


FIG. 2.2. - Distribuição de soluto por mistura total no líquido.
 a) Diagrama de equilíbrio, b) início da solidificação
 c) a uma temperatura T^* , d) término da solidificação.

do estacionário pode ser calculada a partir da equação de difusão tomada como referência a um sistema de coordenadas que se movimenta com a interface.

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx^2} + R \frac{dC_L}{dx} = 0 \quad (2.5.)$$

onde

D_L = coeficiente de difusão do soluto no líquido.

R = velocidade de avanço da interface sólido-líquido.

Submetidos às condições de contorno, tem-se que:

$$x = 0 ; \quad C_L = C_0/k_0$$

$$x = \infty ; \quad C_L = C_0$$

A solução encontrada [5] é:

$$C_L = C_0 \left[1 + \left(\frac{1 - k_0}{-k_0} \right) \exp \left(- \frac{R}{D_L} x \right) \right] \quad (2.6.)$$

A equação (2.6.) está representada na figura 2.3 para vários valores de k_0 , enquanto que a figura 2.4 indica o perfil da redistribuição de soluto após a solidificação ter se processado.

2.2.2.3. Redistribuição de Solute por Mistura Parcial no Líquido

O caso intermediário no qual a mistura parcial no líquido é produzida pelo efeito combinado de difusão e convecção foi examinado por Burton et al [6].

O problema foi analisado considerando-se que a camada de soluto na interface era gradualmente rompida por efeitos de agitação.

A espessura da camada limite de difusão, δ_s ,

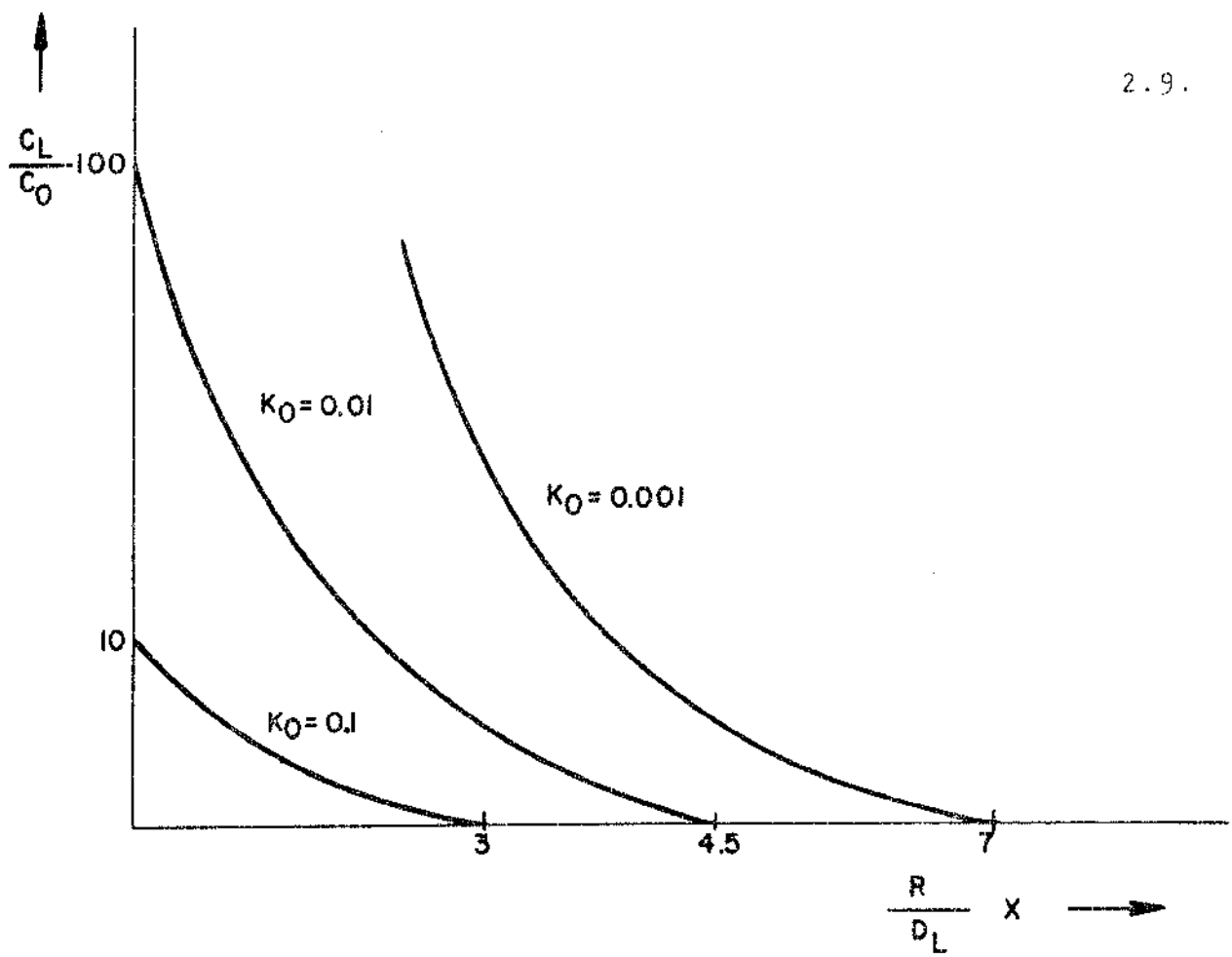


FIG.2.3.- Representação gráfica da equação (2.6.), para vários valores de K_0 .

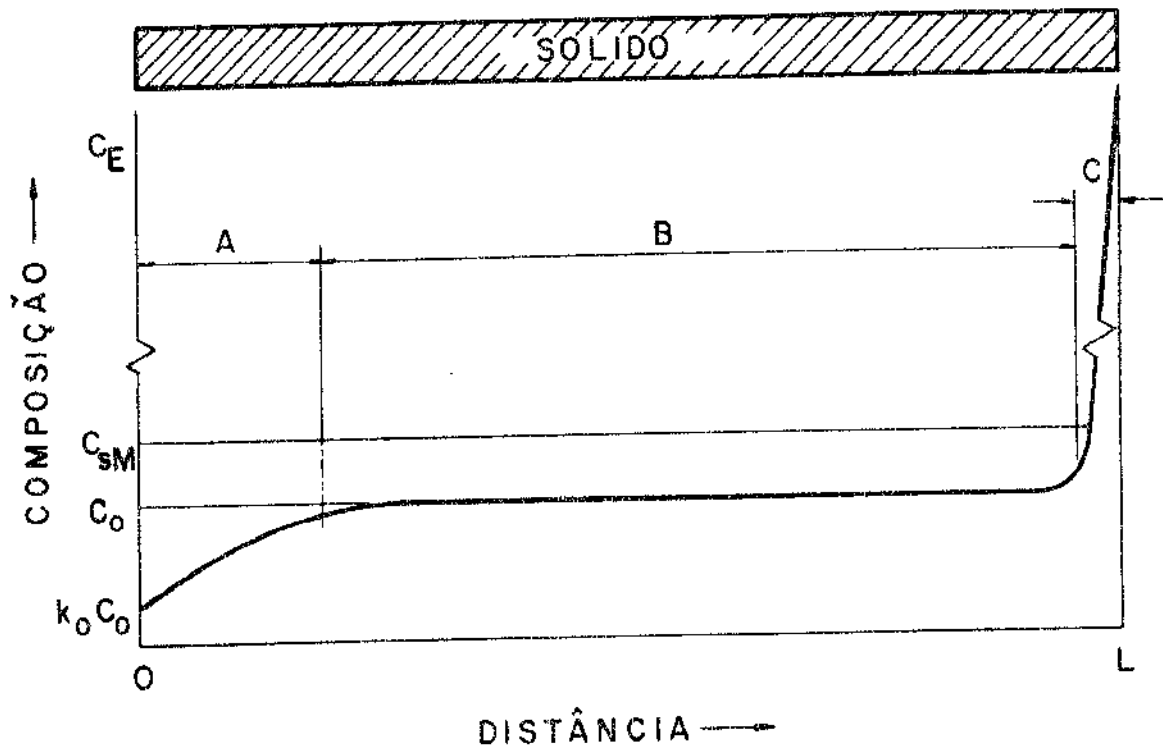


FIG.2.4. - Perfil da redistribuição de soluto somente por difusão no líquido (sem convecção).

A = Estado transitório inicial

B = Estado estacionário.

C = Estado transitório final.

(figura 2.5.) decrescia com o aumento da mistura.

Como resultado, mostraram que as composições na interface e no líquido eram dadas pelas equações:

$$C_s^i = k_o C_L^i \quad (2.7.)$$

$$C_s^i = \frac{k_o C_L^\infty}{k_o + (1-k_o) \exp \left[-\left(\frac{R}{D_L} \delta_s \right) \right]} \quad (2.8.)$$

A equação (2.8) define um coeficiente de distribuição efetivo dado por:

$$k_E = \frac{k_o}{k_o + (1-k_o) \exp \left[-\left(\frac{R}{D_L} \delta_s \right) \right]} \quad (2.9.)$$

Então a distribuição de soluto (figura 2.6) passa a ser dada por:

$$C_s^i = k_E C_o \left[1 - f_s \right]^{k_E^{-1}} \quad (2.10.)$$

2.3. REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO NA PRESENÇA DE UMA INTERFACE INSTÁVEL

2.3.1. Instabilidade de uma Interface Plana

Dois fatores devem ser considerados, ao se fazer um estudo da instabilidade da interface plana. O primeiro deles está relacionado com o fluxo de calor; uma elevada velocidade de crescimento pode significar que o calor latente envolvido na interface não pode totalmente ser conduzido através do sólido.

Em fundidos fortemente super-resfriados, isto pode

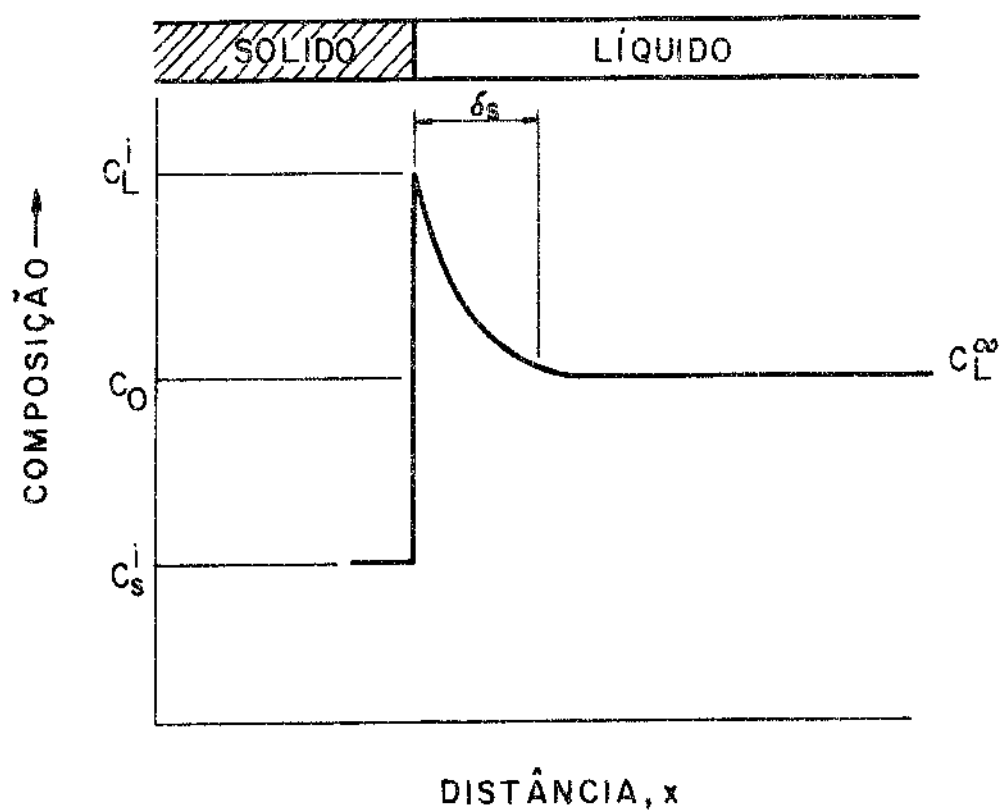


FIG.2.5.- Perfil da redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido, mostrando a espessura da camada limite.

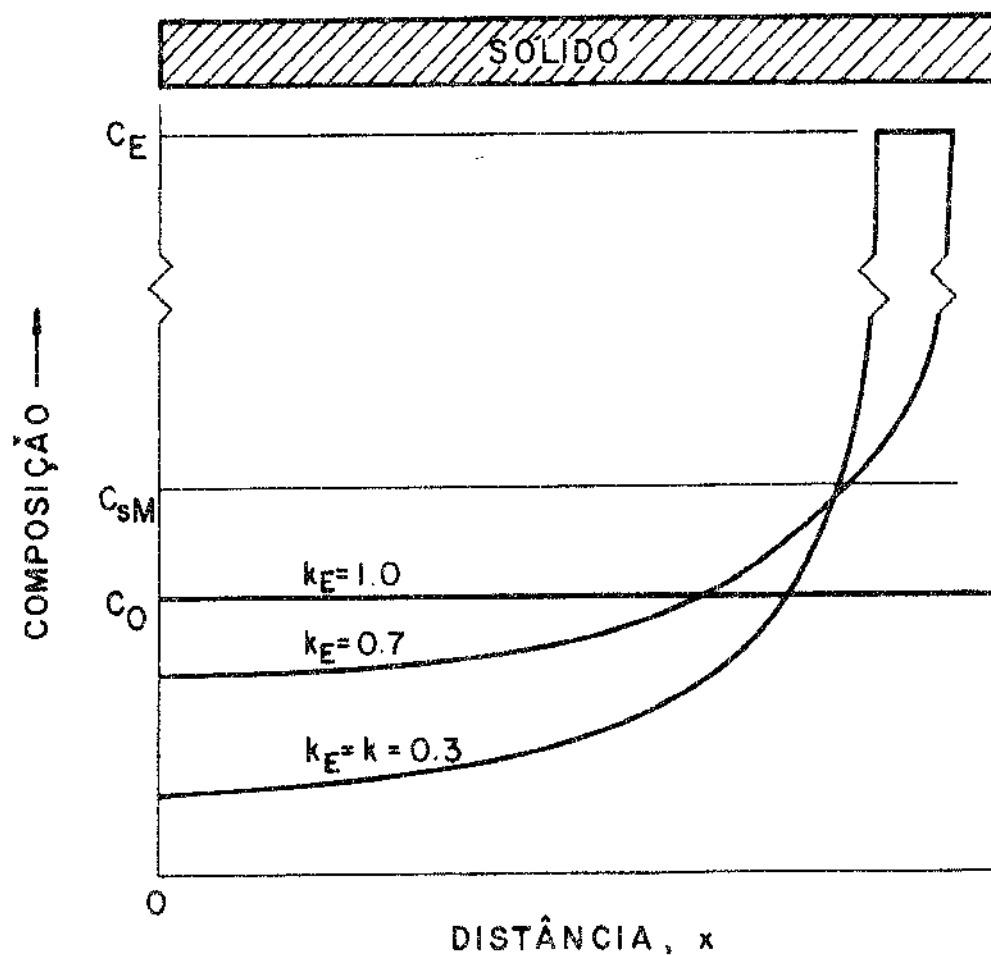


FIG. 2.6.- Perfil da redistribuição de soluto por mistu
ra parcial no líquido, após a solidificação
ter se processado.

influir na temperatura da interface, não somente no sólido adjacente como também no líquido adjacente a ela.

Esta inversão de temperatura foi primeiramente descrito por Chalmers [7]. A situação é instável devido o líquido que se encontra adiante da interface, estar mais fortemente super-resfriado que o líquido imediatamente adjacente ao sólido.

Sob estas condições, protuberâncias deverão iniciar-se no líquido afetando a morfologia plana.

O segundo mecanismo de instabilidade é ocasionado pela distribuição de soluto.

Conforme mostrado nas seções anteriores, a redistribuição de soluto adiante da interface sólido-líquido formar-se em todos os casos, uma camada rica de soluto ($k_0 < 1$). Nessa região, um decréscimo na composição significa que a temperatura "líquidus" efetiva aumenta ($k_0 < 1$) e move-se a partir da interface. Este aumento pode ser muito acentuado próximo à interface, podendo ser mais significativo que o gradiente térmico real no líquido. Então o líquido adiante da interface é mais fortemente super-resfriado que o líquido imediatamente adjacente à interface.

Este fenômeno ocasiona uma instabilidade conhecida como super-resfriamento constitucional para mostrar que tal efeito é originário da migração do soluto.

O super-resfriamento constitucional pode ser expresso matematicamente por:

$$\frac{G_L}{R C_s^i} \leq - \frac{m_L}{D_L} \frac{(1 - k_0)}{k_0} \quad (2.11.)$$

Como C_s^i geralmente varia entre C_0 e $k_0 C_0$, dependendo do grau de convecção, a condição (2.11) pode ser descrita como:

$$\frac{G_L}{R C_0} \leq - \frac{m_L (1 - k_0)}{D_L} \left(\frac{k_E}{k_0} \right) \quad (2.12.)$$

onde:

G_L = gradiente térmico no líquido

- m_L = inclinação da linha " liquidus "
 k_0 = coeficiente de distribuição no equilíbrio
 k_E = coeficiente de distribuição efetivo
 R = velocidade de solidificação
 D_L = coeficiente de difusão de soluto no líquido

A figura 2.7 mostra a região onde ocorre o super-resfriamento constitucional.

2.3.2. Morfologia da Interface Sólido-Líquido

A evolução da interface sólido-líquido, que se manifesta sob condições morfológicas, é a resposta do sistema tendendo a eliminar o super-resfriamento constitucional.

O valor do parâmetro $\frac{G_L}{R C_0}$, uma vez que a condição (2.12) é satisfeita, determina o tipo de estrutura que cresce em condições estacionárias, para uma dada liga.

A primeira morfologia que se observa são os nodos [8]. São protuberâncias a nível de interface sólido-líquido ricas em soluto.

A medida que o super-resfriamento constitucional vai aumentando, a interface vai evoluindo desenvolvendo protuberâncias em forma de células bidimensionais [9], células regulares hexagonais [10], células irregulares [9], células dendríticas [9-11].

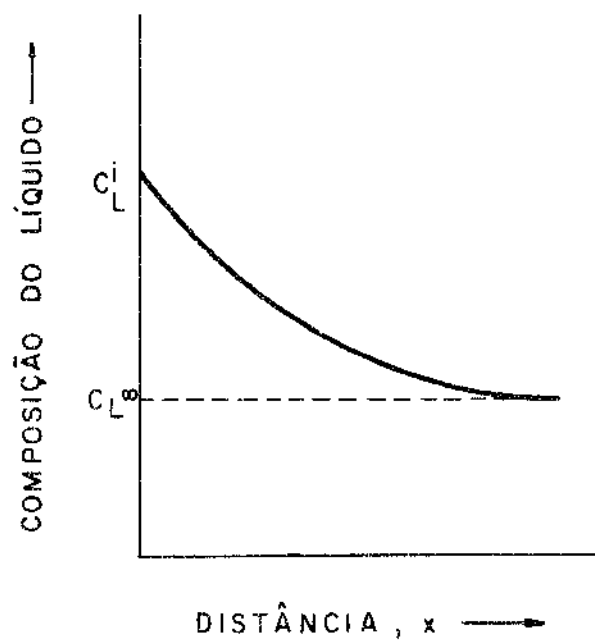
As figuras 2.8.(a) e (c) mostram os vários tipos de estruturas na direção de crescimento.

Desde que a transição da estrutura, é em grande parte devido a segregação de soluto na interface sólido-líquido, ela é influenciada não somente pela concentração de soluto como também pela taxa de resfriamento. A figura 2.8(b) mostra a relação entre o gradiente térmico, velocidade de solidificação a estrutura da interface para várias concentrações do soluto. A figura 2.9 por outro lado ilustra uma estrutura dendrítica obtida em ciclohexanol.

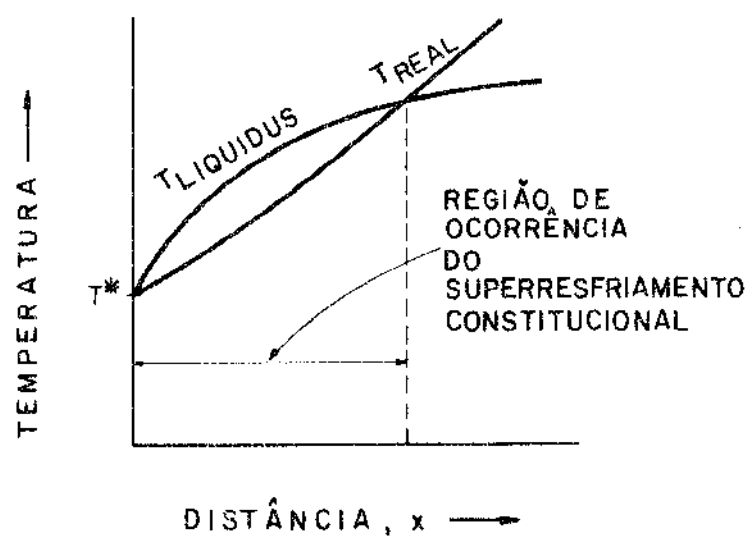
2.4. CARACTERÍSTICAS DAS ESTRUTURAS DENDRÍTICAS

2.4.1. Morfologia e Espaçamento Dendrítico

O crescimento dendrítico é altamente cristalográfico



a)



b)

FIG.2.7.- Superresfriamento constitucional na solidificação de uma liga.

a) Camada rica em soluto adiante da interface sólido-líquido.

b) interface instável.

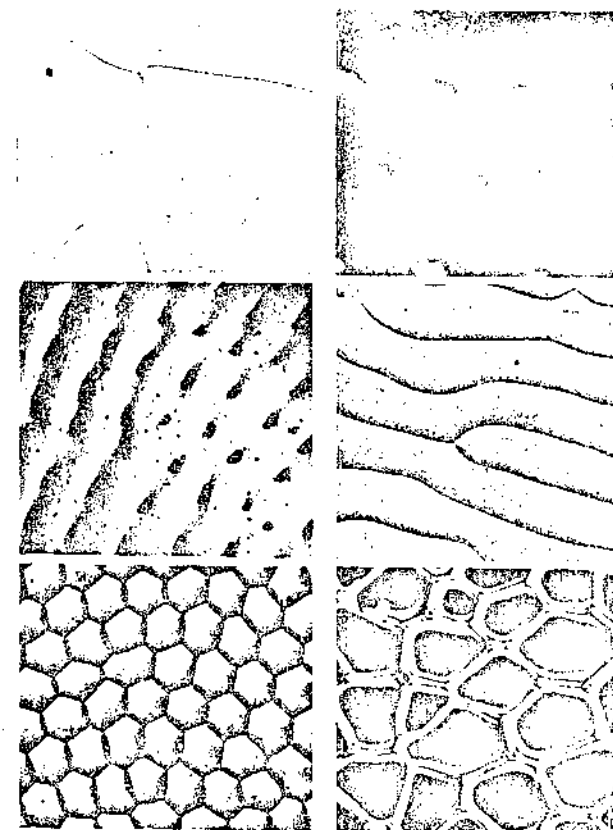
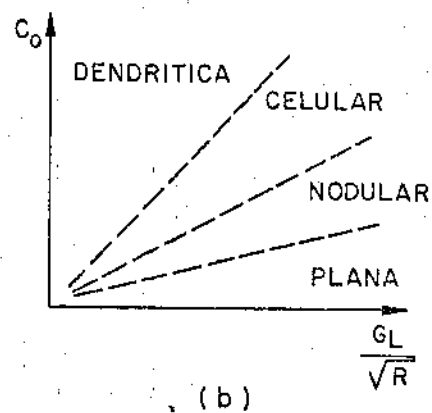
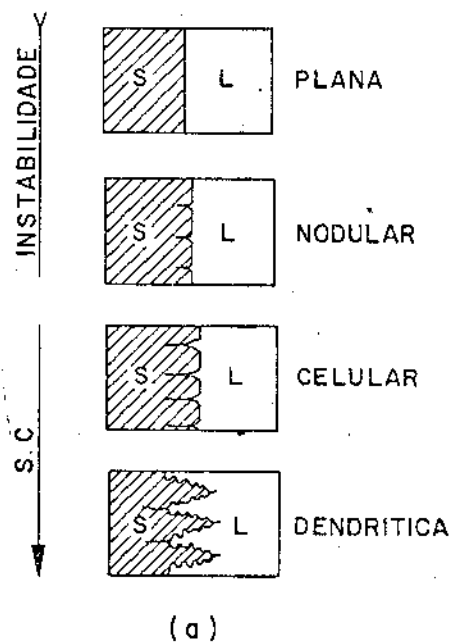


FIG.2.8.- Variação da micromorfologia da interface sólido-líquido.

- Esquema ilustrativo da variação em função do super-resfriamento constitucional.
- Transição da micromorfologia em função dos parâmetros de solidificação.
- Sequência micrográfica da variação da micromorfologia para uma liga Sb-Pb diluída. [12]

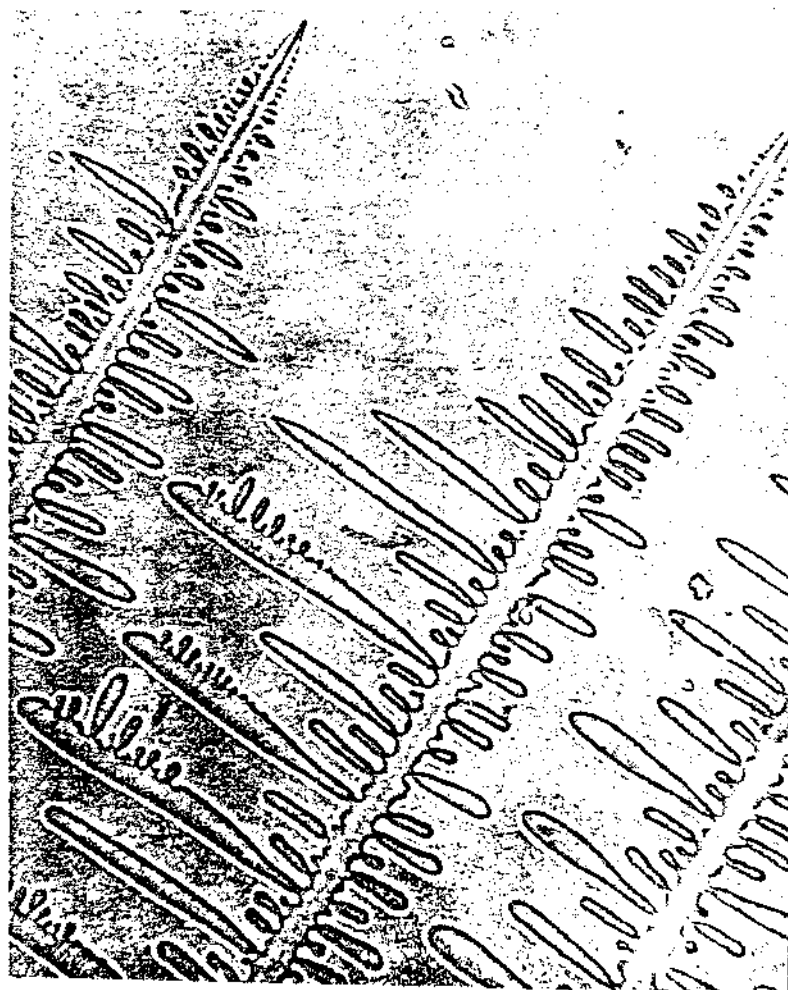


FIG.2.9.- Crescimento dendrítico em ciclohexanol. [13.]

[14], dependendo não só das condições sobre as quais se processou a solidificação, como também da estrutura do metal que está sendo solidificado.

Se não existe convecção térmica ou movimento no líquido sobre os eixos principais de uma dendrita, os ramos deverão formar-se uniformemente sobre estes. As ramificações secundárias e terciárias formam-se de modo similar sobre os ramos primários e secundários.

As dendritas formam-se principalmente devido à segregação de soluto na interface sólido-líquido, no entanto se a concentração de soluto na liga é constante, e a taxa de resfriamento for muito elevada, então as dendritas formadas serão bem pequenas.

Por outro lado, se a taxa de resfriamento for constante, o espaçamento do ramo dendrítico continua mesmo assim a ser influenciado pelo conteúdo de soluto da liga [15-17]. No entanto, quando este for muito baixo, os ramos das dendritas tendem a crescer de modo uniforme. Contudo quando o teor de soluto aumenta, a segregação de soluto tende a evitar o crescimento uniforme dos ramos.

Um parâmetro utilizado para medir o efeito das condições de solidificação sobre a estrutura dendrítica é o espaçamento dendrítico, que é o espaçamento existente entre os ramos primários, secundários, etc.

O número de ramificações depende de algum modo do tempo local de solidificação que é dado [18] por:

$$t_f = \frac{\Delta T_s}{G_L R} \quad (2.13.)$$

onde ΔT_s é o "intervalo de solidificação" não em equilíbrio, G_L é o gradiente térmico no líquido e R é a velocidade de avanço das "cabeças das dendritas". Por outro lado, as relações entre o espaçamento dendrítico, d , e as variáveis térmicas obedecem a uma equação do tipo [19]

$$d = b t_f^n = b \left[\frac{\Delta T_s}{G_L R} \right]^{-n} \quad (2.14.)$$

onde $n \approx \frac{1}{2}$ para espaçamentos entre os ramos primários e na faixa de $\frac{1}{3}$ a $\frac{1}{2}$ para os espaçamentos entre os ramos secundários.

2.4.2. Microsegregação

No caso de solidificação com morfologia celular, observa-se que nos espaços intercelulares aparecem nódulos de segregação ricos em soluto.

A microsegregação celular tem sido estudada quantitativamente, tanto teórica como experimentalmente, usando-se uma combinação de análise metalográfica e microsonda eletrônica.

Uma análise matemática foi efetuada por Bower et al [19] dada por:

$$C_s^i = k_o C_o \left[\left(\frac{a}{k_o - 1} \right) + \left(1 - \frac{a k_o}{k_o - 1} \right) (1 - f_s)^{k_o - 1} \right] \quad (2.15.)$$

onde:

C_s^i é a composição do sólido na interface, f_s a fração do elemento de volume que se solidificou e a é uma constante expressa por

$$a = + \frac{G_L D_L}{m_L R C_o}$$

G_L = gradiente térmico no líquido.

D_L = coeficiente de difusão do soluto no líquido

m_L = inclinação da linha "liquidus"

R = velocidade de solidificação

C_o = composição nominal da liga.

A análise teórica considera uma estrutura celular alongada, bidimensional, e baseia-se na consideração de um pequeno elemento de volume da célula, estendendo-se do centro para a região intercelular (figura 2.10).

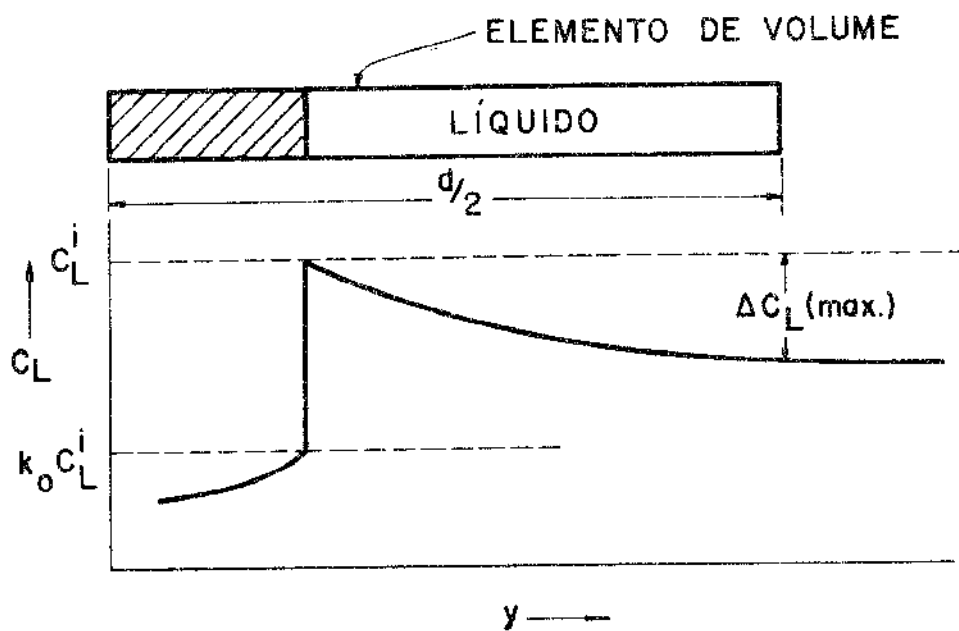
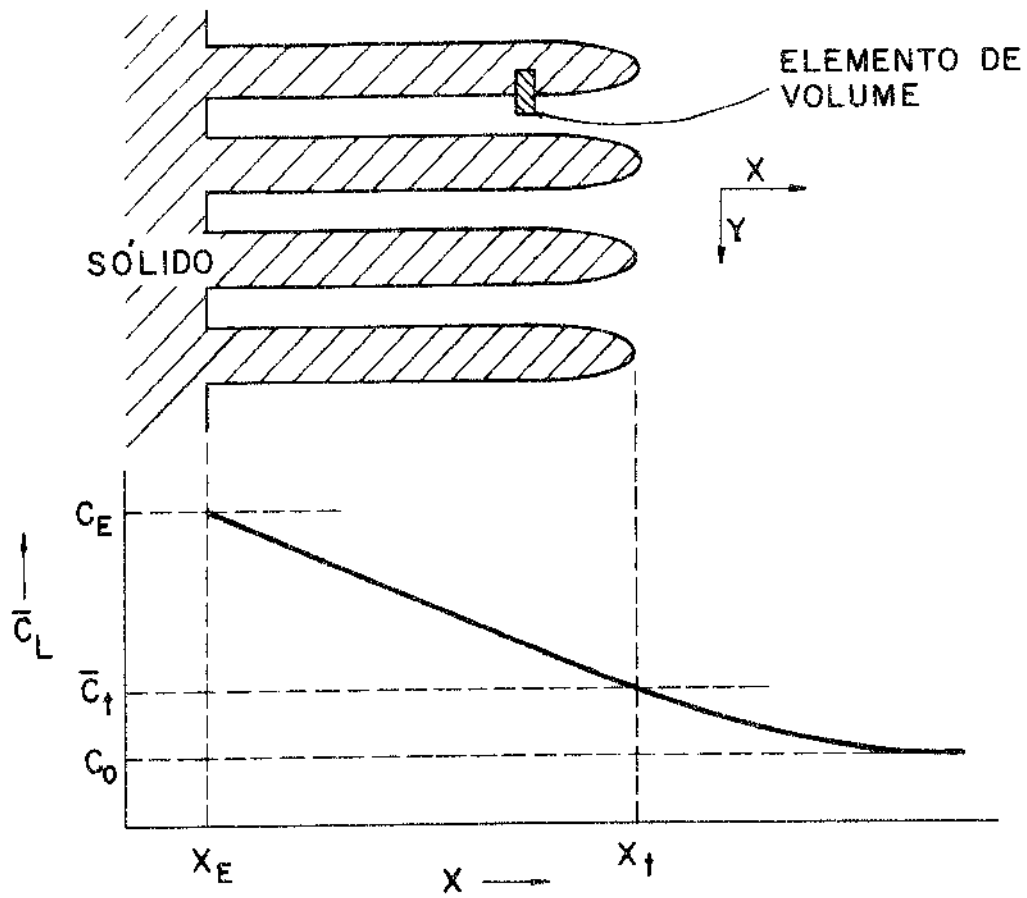


FIG. 2.10.- Redistribuição de soluto no crescimento celular [19].

Deve-se notar que a equação (2.15) aproxima-se da equação de Scheil, quando a constante $a \rightarrow 0$, isto é, quando a solidificação for bastante rápida.

Por outro lado, a segregação resultante da redistribuição de soluto durante a solidificação dendrítica propicia o "zonamento" (coreing) da composição, ou seja, uma variação na concentração do soluto entre o centro e a região externa da ramificação dendrítica.

Deste modo nos espaçamentos interdendríticos pode-se encontrar uma elevada concentração de soluto o que eventualmente pode dar lugar a precipitações de segunda fase.

O tratamento matemático da redistribuição de soluto na solidificação dendrítica é análogo ao efetuado para a estrutura celular.

A principal diferença é que a solidificação dendrítica se processa para baixos valores de $\frac{G_L}{R}$, de modo que o parâmetro a torna-se muito pequeno e então a equação de Scheil pode ser aplicada.

Brody e Flemings [20] analisaram como as leis de crescimento da interface sólido-líquido podem influir na redistribuição de soluto se o coeficiente de difusão no sólido (D_s) for levado em consideração.

Para uma taxa constante de engrossamento das dendritas a concentração de soluto no sólido é:

$$C_s^i = k_o C_o \left[1 - \frac{f_s}{1 + \alpha k_o} \right]^{k_o - 1} \quad (2.16.)$$

onde

$$\alpha = \frac{4 D_s t_f}{d^2}$$

D_s = coeficiente de difusão no sólido

t_f = tempo local de solidificação

d = espaçamento dendrítico

O produto αk_o dá uma idéia do grau de difusão durante

a solidificação.

Se $\alpha k_0 \ll 0,1$ a difusão é desprezível e a equação de Scheil pode ser usada com grande aproximação para descrever a redistribuição de soluto.

Se $\alpha k_0 \gg 0,1$ a difusão no sólido atua de maneira marcante na distribuição de soluto.

Normalmente na prática $\alpha \ll 0,1$.

Por exemplo, para uma liga de Al-Cu, usando valores típicos para t_f e d de 50 segundos e $50\mu\text{m}$, $\alpha \approx 0,01$.

2.4.3. Macrosegregação

A macrosegregação caracteriza-se pela redistribuição de soluto a longo alcance contrastando com o fenômeno de microsegregação que se efetua em distâncias da ordem de espaçamentos celulares ou dendríticos.

A macrosegregação pode processar-se de três modos principais:

a) Segregação Normal [21]

Ela está associada com o movimento de uma interface sólido-líquido plana, através do líquido, e é considerada em termos de distribuição de soluto paralela à direção de crescimento. Este tipo de segregação efetua-se com velocidades de crescimento extremamente lentas, e não é encontrado na prática de fundição em lingotes.

b) Segregação por Gravidade [22]

Este tipo de segregação resulta em gradientes de composição que tendem a situar-se no sentido longitudinal do lingote. Devido a diferenças de densidade entre as regiões do metal líquido (rica e pobre em soluto), durante a solidificação, a ação da gravidade faz com que a região mais densa tenda a se depositar no fundo da lingoteira, diferenciando assim, no sentido longitudinal, zonas de segregação positiva e negativa [23].

O mesmo pode acontecer com grãos nucleados adiante da interface sólido-líquido que por terem maior densidade que o líquido, são levados para a zona baixa da lingoteira pela gravidade (caso de ligas Al-U usados em combustíveis nucleares).

c) Segregação Inversa [24]

A chamada segregação inversa é um efeito resultante de um fenômeno normal, isto é, da contração volumétrica do material durante a passagem do líquido à sólido.

Isto faz com que o líquido enriquecido em soluto seja enviado através de canais interdendríticos dando como resultado que as zonas mais próximas às paredes do molde apareçam mais ricas em soluto.

O grau de segregação inversa aumenta com o grau de contração volumétrica da liga, com o intervalo de solidificação da liga e é inversamente proporcional ao gradiente térmico.

2.5. FLUXO DE CALOR2.5.1. Fluxo de Calor na solidificação na presença de uma interface plana

Consideremos que o material esteja contido numa barra colocada dentro do forno que se move com velocidade constante e com um gradiente de temperatura tal que produz, ao longo da amostra uma distribuição de temperatura como se mostra na figura 2.11.

Nestas condições teremos, supondo que não haja perdas laterais de calor, uma interface plana S-L, perpendicular ao eixo da amostra, que avança no sentido do movimento do forno com uma velocidade constante R. Nesta interface em movimento é gerado continuamente calor latente de solidificação.

Para que a interface não se rompa, é necessário retirar em forma contínua de calor latente que se vai gerando, uma vez que a velocidade de solidificação estará determinada pela velocidade com que se extrai calor latente.

No caso a extração de calor latente se realiza através do sólido por radiação com o ambiente ou por condução com um extrator de calor em contato térmico com a extremidade do sólido.

A equação da transferência de calor por unidade de área é dado por

R →



R : VELOCIDADE DE SOLIDIFICAÇÃO

T : TEMPERATURA.

T_f : TEMPERATURA DE FUSÃO.

x : DISTÂNCIA.

G_L, G_s : GRADIENTES TÉRMICOS
NO LÍQUIDO E NO SÓLIDO.

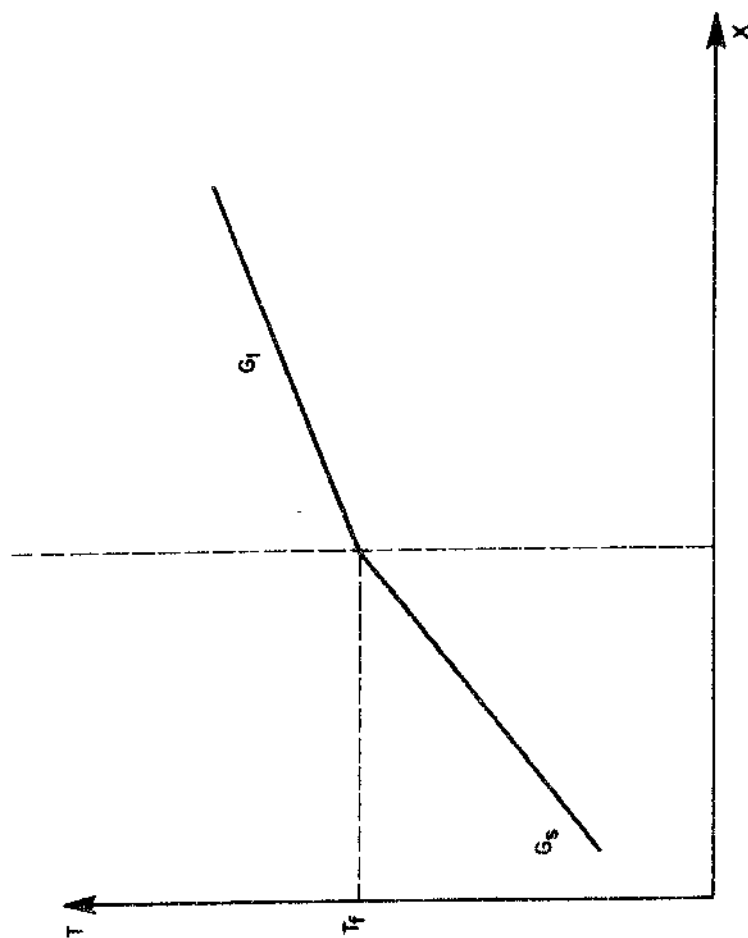


FIG. 2.11.- Solidificação unidirecional com interface plana e gradiente térmico positivo.

$$k_s G_s = k_L G_L + RH\rho \quad (2.17.)$$

k = condutividade térmica

G = gradiente térmico

R = velocidade de solidificação

H = calor latente de solidificação

ρ = densidade do material

2.5.2. Fluxo de calor na solidificação de lingotes e fundidos

Durante a solidificação alguns fenômenos podem ocorrer no metal, mas um dos mais importantes sem dúvida é o fluxo de calor extraído pelo molde onde o metal é vazado. Soluções analíticas podem somente ser obtidas para os modelos mais simples, enquanto que os métodos computacionais mais complexos podem ser empregados para configurações de particular interesse.

A solução analítica mais simples baseia-se somente no fluxo de calor por condução, aplicado a um elemento de volume (figura 2.12) homogêneo e isotrópico.

A equação geral para o fluxo de calor no estado não estacionário é dado por:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (2.18.)$$

onde α é a difusidade térmica; para uma dimensão esta equação reduz-se a

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.19.)$$

Sendo este um estado transitório, o fluxo de calor pode ser tratado unidimensionalmente e extrapolado para as demais dimensões. Em vista disso várias considerações fazem-se necessário: o molde é semi-infinito em extensão; não há superaquecimento do metal, isto é, $T_\infty = T_f$ e o molde encontra-se à temperatura ambiente T_0 .

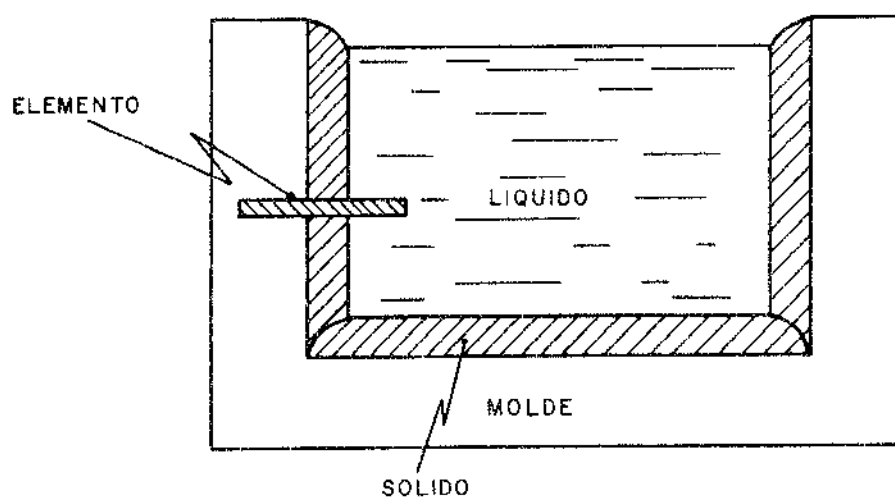


FIG. 2.12.- Secção transversal de um sistema metal/molde mostrando o elemento de volume.

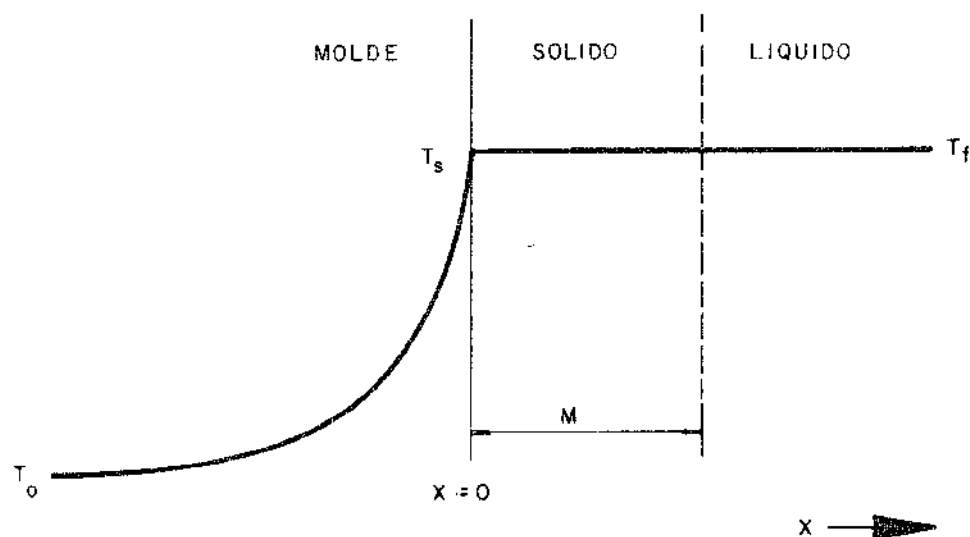


FIG.2.13.- Distribuição de temperatura durante a solidificação de um metal num molde isolante.

Vários casos podem ser diferenciados, de acordo com a ocorrência de menor ou maior resistência ao fluxo de calor; destacando-se fluxo de calor controlado no molde (moldes isolantes), no metal e no molde, e na interface metal/molde. Uma grande quantidade de fundidos são vazados em moldes de areia ou outros moldes isolantes. A distribuição de temperatura durante a solidificação em tal molde é mostrado na figura 2.13.

O perfil térmico, pode ser calculado analiticamente através da equação (2.19)

$$T = T_f - (T_f - T_o) \operatorname{erf} \left(- \frac{x}{2\sqrt{\alpha_m t}} \right) \quad (2.20.)$$

enquanto que a espessura de metal solidificado é expresso por

$$M = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(T_f - T_o)}{\rho_s H} \sqrt{k_m \rho_m c_m} t^{1/2} \quad (2.21)$$

metal molde

A equação acima prevê o modo pelo qual as propriedades térmicas do metal e do molde combinam-se para determinar a taxa de resfriamento de um metal fundido em um molde isolante.

Quando o metal é vazado dentro de um molde metálico, a taxa de extração de calor é muito mais rápida e a temperatura varia consideravelmente tanto no molde como no metal em solidificação. Em geral, há uma descontinuidade no perfil da temperatura na interface.

Esta descontinuidade somente estaria ausente se o contato metal/molde fosse efetuado de modo a permitir que o metal se mantivesse "soldado" ao molde, no entanto consideraremos que a resistência oferecida pela interface seja muito pequena.

O perfil de temperatura no metal e no molde são ilustrados na figura 2.14.

A distribuição de temperatura no molde é obtido de modo similar a equação (2.20.), temos:

$$\frac{T_s - T}{T_s - T_o} = \operatorname{erf} \left(- \frac{x}{2\sqrt{\alpha_m t}} \right) \quad (2.22.)$$

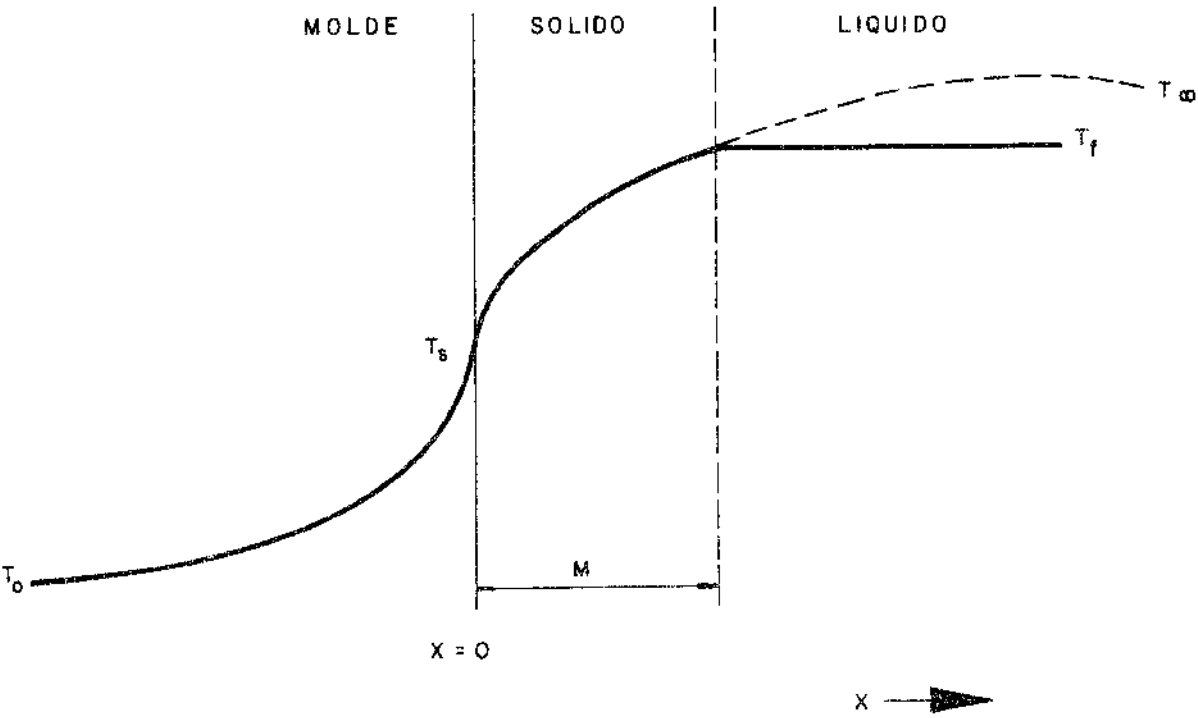


FIG.2.14.- Distribuição de temperatura durante a solidificação de um metal num molde condutor. Resistência térmica desprezível na interface.

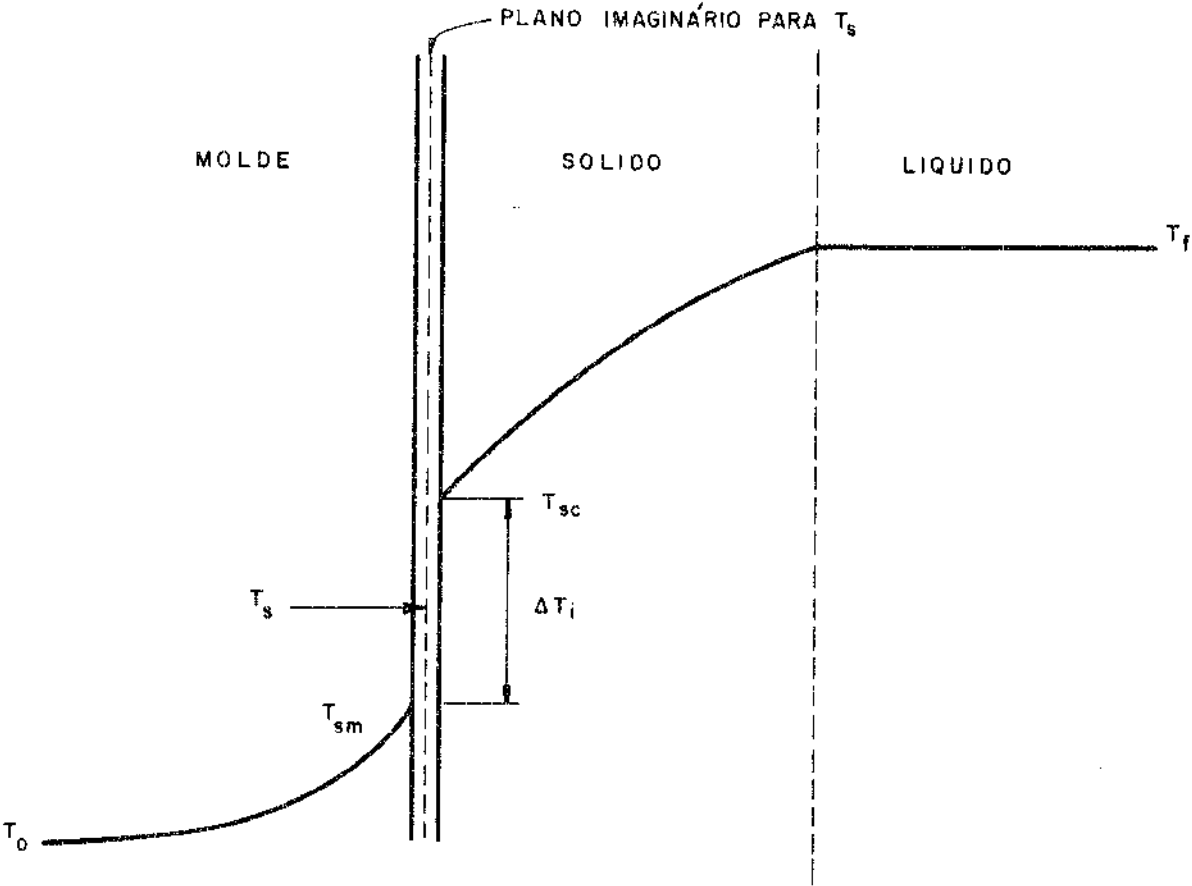


FIG.2.15.- Distribuição de temperatura durante a solidificação de um metal num condutor, com resistência térmica na interface.

enquanto que a espessura de metal solidificado é dado por

$$M = 2\beta \sqrt{\alpha_s t} \quad (2.23.)$$

onde β é calculado por

$$\frac{(T_f - T_o) c_s}{H \sqrt{\pi}} = \beta e^{\beta^2} \left(\sqrt{\frac{k_s \rho_s c_s}{k_m \rho_m c_m}} + \operatorname{erf} \beta \right) \quad (2.24.)$$

Na prática, com moldes metálicos há normalmente uma descontinuidade na temperatura na interface. A queda de temperatura resulta da resistência ao fluxo de calor na interface. O fluxo de calor que atravessa a interface é dado por:

$$\frac{dQ}{dt} = h \Delta T_i$$

A distribuição de temperatura é mostrada na figura 2.15.

Quando a resistência na interface for dominante, $T_{sm} \approx T_o$ e $T_{sc} \approx T_f$. Isto pode ser aproximado na prática para moldes permanentes quando o fundido é pequeno e o molde fortemente refrigerado.

Então:

$$\left(\frac{V}{A} \right) = \frac{h(T_f - T_o)}{\rho_s H} t \quad (2.25.)$$

Indicando a proporcionalidade da relação $\left(\frac{V}{A} \right)$ com o tempo.

Aplicado à solidificação unidirecional, tem-se:

$$M = \frac{h(T_f - T_o)}{\rho_s H} \cdot t \quad (2.26.)$$

desde que $\left(\frac{Mh}{k_s} \right) \ll 1$

Quando $T_{sm} \approx T_o$, $T_o < T_{sc}(=T_s) < T_f$, se um gradiente de temperatura linear é assumido no metal, tem-se que:

$$M\left(1 + \frac{hM}{2k_s}\right) = \frac{h(T_f - T_0)}{\rho_s H} t \quad (2.27)$$

Para $\left(\frac{Mh}{k_s}\right) \gg 1$ esta equação prevê uma relação $M = A\sqrt{t}$
($A = \text{constante}$)

2.5.3. Fluxo de Calor na Solidificação Dendrítica

A solidificação de ligas se efetua sobre um intervalo de temperatura onde o líquido coexiste com o sólido em distâncias apreciáveis denominadas de zona pastosa.

O perfil de temperatura de uma liga que se solidifica de modo unidirecional é mostrado na figura 2.16.

Pode-se observar que a temperatura "solidus" neste caso corresponde a temperatura mínima de coexistência da fase sólida e líquida e que na prática não corresponde ao diagrama de equilíbrio do "solidus" para uma dada composição inicial do fundido. Para sistemas eutéticos, a microsegregação resultará na produção de material interdendrítico de composição eutética de modo que a linha "solidus real" deverá ser dada pela temperatura do eutético.

A figura 2.17 ilustra o avanço das isoterms "solidus" e "líquidus" na solidificação unidirecional de uma liga de Al-4,5% Cu.

Na ausência de uma resistência térmica na interface metal/molde, uma fina camada de sólido forma-se imediatamente e tanto as isotermas "líquidus" e "solidus" movem-se linearmente com a raiz quadrada do tempo (figura 2.17.a).

A presença de uma resistência na interface (figura 2.17.b) (ocasionada por oxidação, espessura do molde, pintura do molde, etc.) altera sensivelmente o comportamento das isoterms próximas à interface metal/molde.

Das curvas da figura 2.17 podemos extrair o seguinte:

- a) A distância vertical entre as linhas "solidus" e "líquidus" representam a largura da zona pastosa para um determinado tempo de solidificação.
- b) A distância horizontal dessas curvas, nos fornece o tempo local de solidificação.
- c) No caso do coeficiente de transmissão de calor h , ser finito o líquido permanece em contato com o molde du

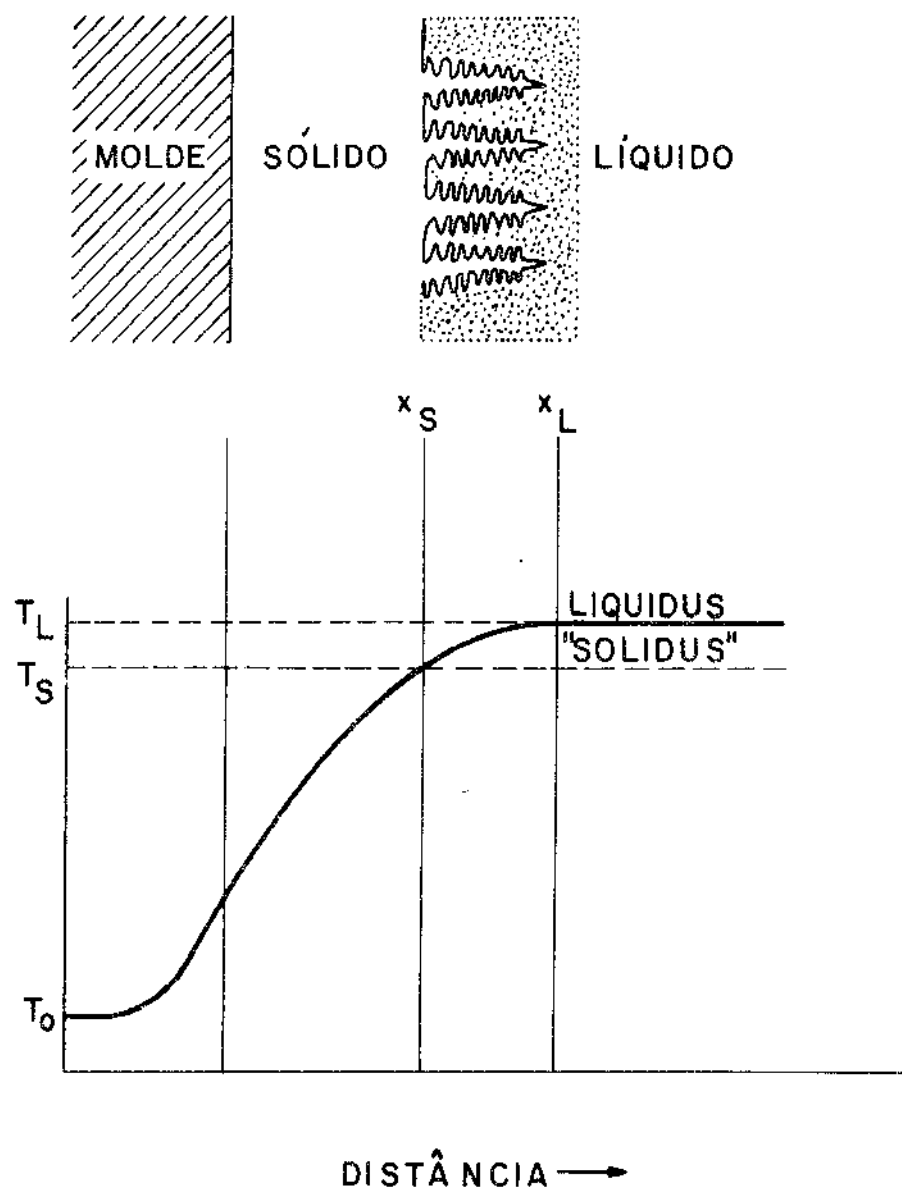
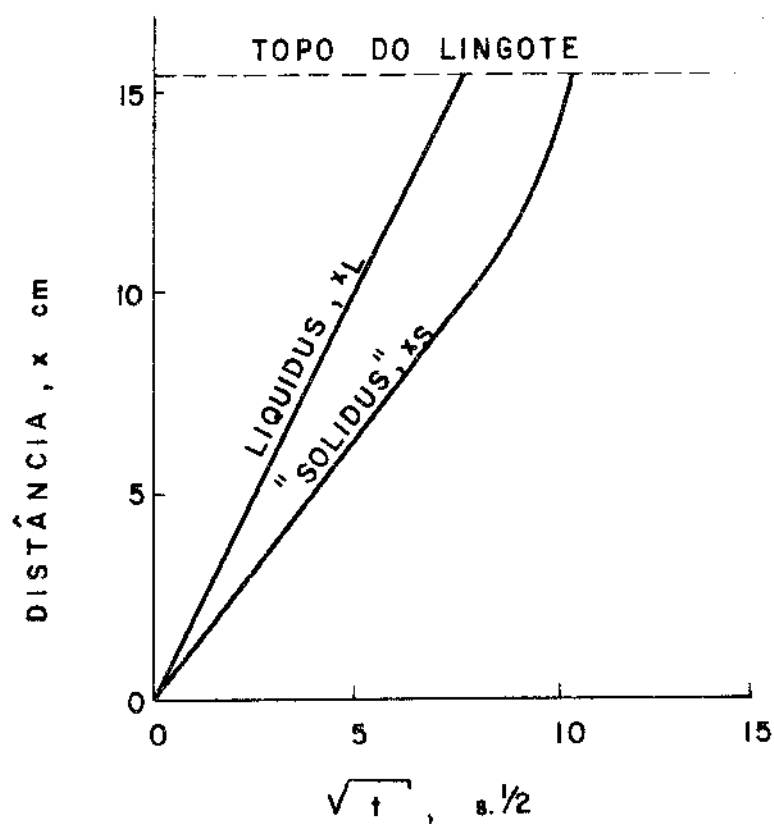
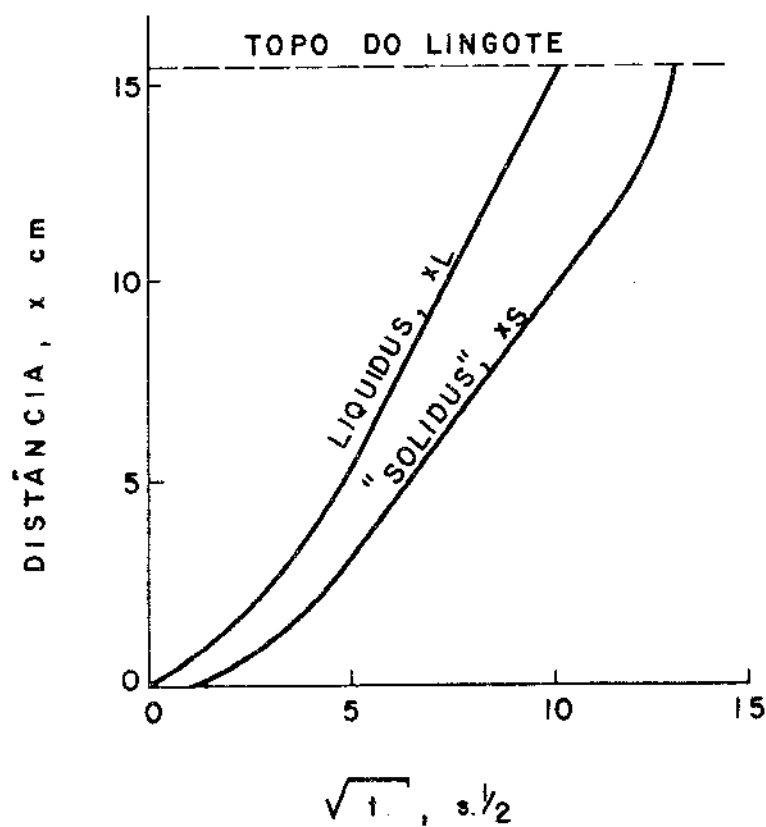


FIG.2.16.- Solidificação unidirecional de uma liga em função da distância ao molde.



a)



b)

FIG.2.17.- Avanço das isothermas "solidus" e "liquidus" na solidificação unidirecional de uma liga de Al-4,5% Cu, com molde refrigerado a água. [25]

a) $h = \infty$ b) $h = 2 \times 10^3 \text{ J.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (sem superaquecimento)

rante um tempo finito de solidificação. Esta é uma condição necessária para a formação de certos tipos de macrosegregação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G.S.COLE: " Solidification and Casting", Comision Nacional de Energia Atomica, Publ. PMM/A26, p.1., Buenos Aires, (1970).
- [2] B.CHALMERS: " Principles of Solidification", p.126, John Wiley and Sons, New York, (1964).
- [3] M.C.FLEMINGS: " Solidification Processing", p.33, McGraw - Hill, Inc., New York, (1974).
- [4] W.G.PFANN: Trans. AIME, 194, 747, (1952)
- [5] W.A.TILLER, K.A.JACKSON, J.W.RUTTER and B.CHALMERS: Acta Met. , 1, 428, (1953).
- [6] J.A.BURTON, R.C.PRIMM and W.P.SLICHTER: J.Chem.Phys, 21 , 1987, (1953).
- [7] J.W.RUTTER and B.CHALMERS: Can J.Phys., 31, 15, (1953)
- [8] L.R. MORRIS and W.C.WINEGARD: J.Crystal Growth., 5., 361 , (1969).
- [9] W.A.TILLER and J.W. RUTTER: Can J.Phys., 34, 96, (1956)
- [10] T.S.PLASKETT and W.C.WINEGARD: Can.J.Phys., 37, 1555 , (1959).
- [11] G.S.COLE and W.C.WINEGARD: J.Inst.Metals., 93, 153, (1964)
- [12] A.OHNO: " The Solidification of Metals"., p.41., Chijin Shokan Co Ltd, Tokio, (1976).
- [13] K.A.JACKSON and J.D.HUNT: Acta Met., 13, 1212, (1965)
- [14] G.J.DAVIES: " Solidification and Casting", p.64., Applied Science Publishers Ltd., London, (1973).
- [15] T.E.SPEAR and G.R.GARDNER: Trans.AFS., 71, 209, (1963)
- [16] K.P.YOUNG and D.H.KIRKWOOD: Met.Trans.A, 6A, 197, (1975)
- [17] J.A.HORWATH and L.F.MONDOLFO: Acta Met., 10, 1037-1042 , (1962).

- [18] M.C.FLEMINGS: " Solidification Processing", p.148, McGraw-Hill, Inc., New York, (1974).
- [19] T.F.BOWER, H.D.BRODY and M.C.FLEMINGS: Trans.AIME ,236 , 624, (1966).
- [20] H.D.BRODY and M.C.FLEMINGS: Trans.AIME, 236,615, (1966) .
- [21] G.J.DAVIES: " Solidification and Casting", p.124,Applied Science Publishers Ltd, London, (1973).
- [22] R.J.DE CÂMARA CARDOSO: Tese de Mestrado, Inst.Tec.Aeronáutica, São José dos Campos, (1973).
- [23] R.MEHARABIAN, M.KEANE and M.C.FLEMINGS: Met.Trans., 1 , 1209, (1970).
- [24] W.V.YOUELIS: " The Solidification of Metals", Iron and Steel Institute Publ. nº 110, p.112, (1968).
- [25] R.STRACHAN: Tese de Doutorado, MIT, Cambridge, Mass. , (1967).

CAPÍTULO 3TÉCNICAS EXPERIMENTAIS3.1. METAIS E LIGAS UTILIZADOS

Nos trabalhos experimentais realizados foram utilizados os seguintes metais:

ALUMÍNIOIMPUREZAS%

Ferro.....	0,23
Silício.....	<0,10
Magnésio.....	0,081
Níquel.....	0,027
Titânio.....	0,39

COBRE

Eletrolítico com 99,9% de pureza.

Os metais acima foram usados na preparação de uma liga de Al-5% Cu.

A figura 3.1. ilustra parte do diagrama de equilíbrio da liga estudada.

3.2. PREPARAÇÃO DAS LIGAS

O alumínio e o cobre foram diluídos em proporções tais conforme requerido pelas ligas.

Cuidados especiais foram tomados quanto à homogeneização e contaminação das ligas. Utilizou-se de cadinhos de carvão de silício novos, limpos e desidratados. Foram revestidos internamente por tinta refratária à base de alumina (Dycote 39) a fim de evitar a contaminação da liga a ser preparada.

O alumínio foi inicialmente introduzido dentro do cadi-

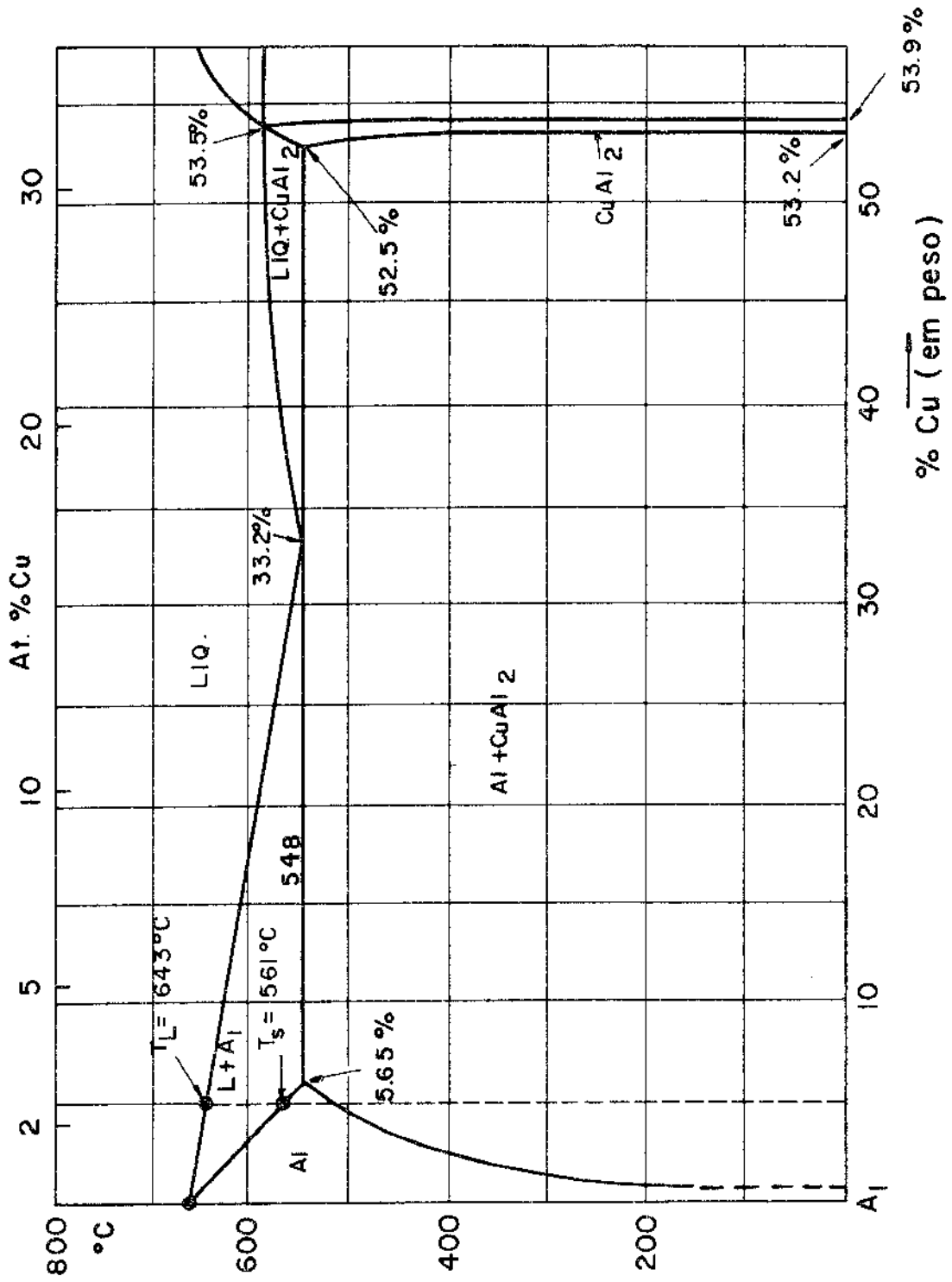


FIG.3.1 - Parte do Diagrama de equilíbrio binário para Al-Cu. [1]

nho e a seguir para o interior de um forno tipo " poço " aquecido por resistência elétrica com 5 KW de potência, para uma completa fusão.

Quando todo o alumínio já se encontrava no estado líquido, o cobre era então adicionado. Após a diluição do cobre, o banho foi agitado vigorosamente por 30 minutos com um bastão de aço inoxidável revestido com Dycote 39, até uma completa homogeneização / da liga.

Em seguida foram transportados e vazados no dispositivo de solidificação unidirecional vertical.

3.3. SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL

3.3.1. Dispositivo de Solidificação Unidirecional Vertical

A solidificação foi obtida verticalmente de forma ascendente com a finalidade de tornar a convecção térmica desprezível e assegurar um bom contato térmico na interface metal/molde [2,3].

A figura 3.2. mostra o esquema do dispositivo utilizado.

As paredes deste dispositivo são constituídas de um forno elétrico tubular, com o objetivo de permitir uma solidificação unidirecional com perdas laterais de calor desprezíveis [4] . As paredes devem apresentar uma resistência térmica compatível com a do metal que solidifica, não devendo ocorrer fluxo de calor significativo do líquido para com as paredes.

As características deste forno são os seguintes:

Potência = 2 KW
 Tensão = 110 V
 Altura útil = 160 mm
 Diâmetro útil = 70 mm
 Resistência elétrica = Kanthal DS ϕ 0,95 mm
 Temperatura máxima = 1.300°C

O forno elétrico possui as resistências distribuídas em duas zonas de aquecimento, cada uma com potência de 1 KW, controladas independentemente por meio de dois Variacs, com a finalidade

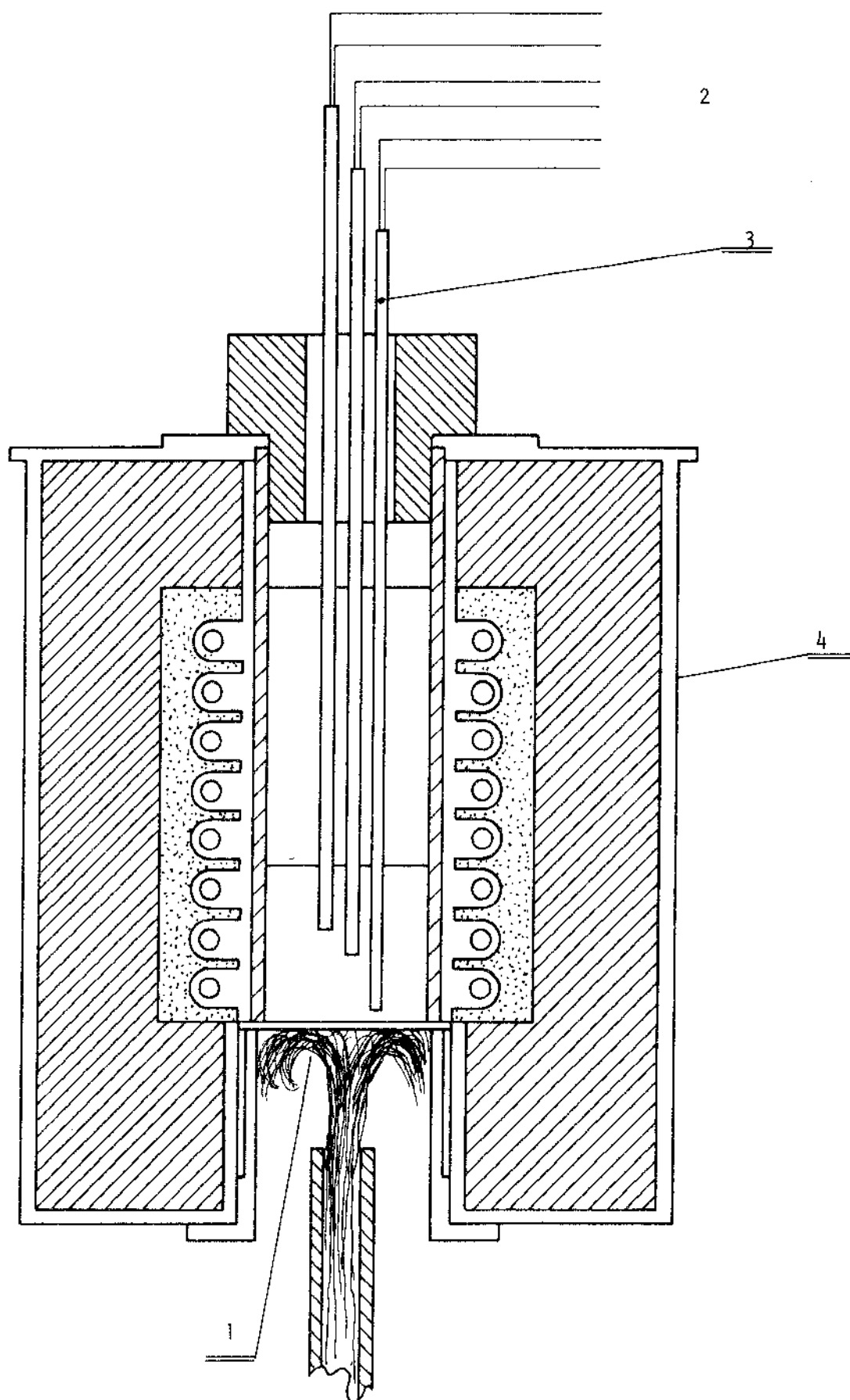


FIG. 3.2 - Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional vertical.

1) Chapa-molde; 2) Registrador de temperatura; 3) Termopar; 4) Forno.

de manter todo o dispositivo a uma temperatura constante.

Na parte central do forno adaptou-se um tubo de aço inoxidável de 60 mm de diâmetro, 160 mm de altura e 4 mm de espessura. As paredes internas do tubo, foram recobertas com pintura refratária (Dycote 39) a fim de evitar a microsoldagem e facilitar a retirada de lingotes. Na parte inferior do tubo fixou-se uma chapa de aço ABNT 1020 de 3,0 mm de espessura e 75 mm de diâmetro.

A refrigeração foi feita através de um jato de água, com distribuição uniforme, a fim de obter-se um contato térmico por igual em toda a área que está em contato com o metal.

A fim de constatar-se a unidirecionalidade na solidificação, os lingotes foram seccionados verticalmente, polidos, atacados e verificadas as macroestruturas (figura 3.3. e figura 3.4.) .

3.3.2. Dispositivo de Solidificação Unidirecional Horizontal

Originalmente, dispunha-se de um equipamento com um forno móvel horizontal que movimentava-se sobre rodas apoiadas em trilhos, conforme ilustra a figura 3.5.

Seu movimento era acionado por um fuso conectado a um motor de velocidade constante, a uma razão de 1 mm / minuto.

O forno era composto por uma única zona de aquecimento com resistência elétrica de fio Kanthal, cujo enrolamento permitia-se obter um perfil de temperatura idêntico ao mostrado na figura 3.5.

A zona de aquecimento era alimentada por meio de um Variac, de modo que variando a potência entregue ao forno era possível variar o gradiente de temperatura dentro do mesmo.

Uma barqueta de alumina com dimensões de 80 x 10 x 10 mm, contendo uma barra de Al-5% Cu de dimensões 60 x 5 x 5 mm, foi colocada dentro de um tubo também de alumina que passava pelo interior do forno, neste tubo fazia-se vácuo e introduzia-se argônio de alta pureza para se permitir uma atmosfera inerte e evitar a oxidação da amostra.

Uma vez fundida a amostra fazia-se mover o forno em relação à barqueta, a uma velocidade constante (1 mm/minuto), de modo que o gradiente de temperatura circulasse ao longo da amostra produzindo uma solidificação unidirecional da mesma. O equipamento horizontal apresenta a vantagem que pode ser facilmente adaptado pa-

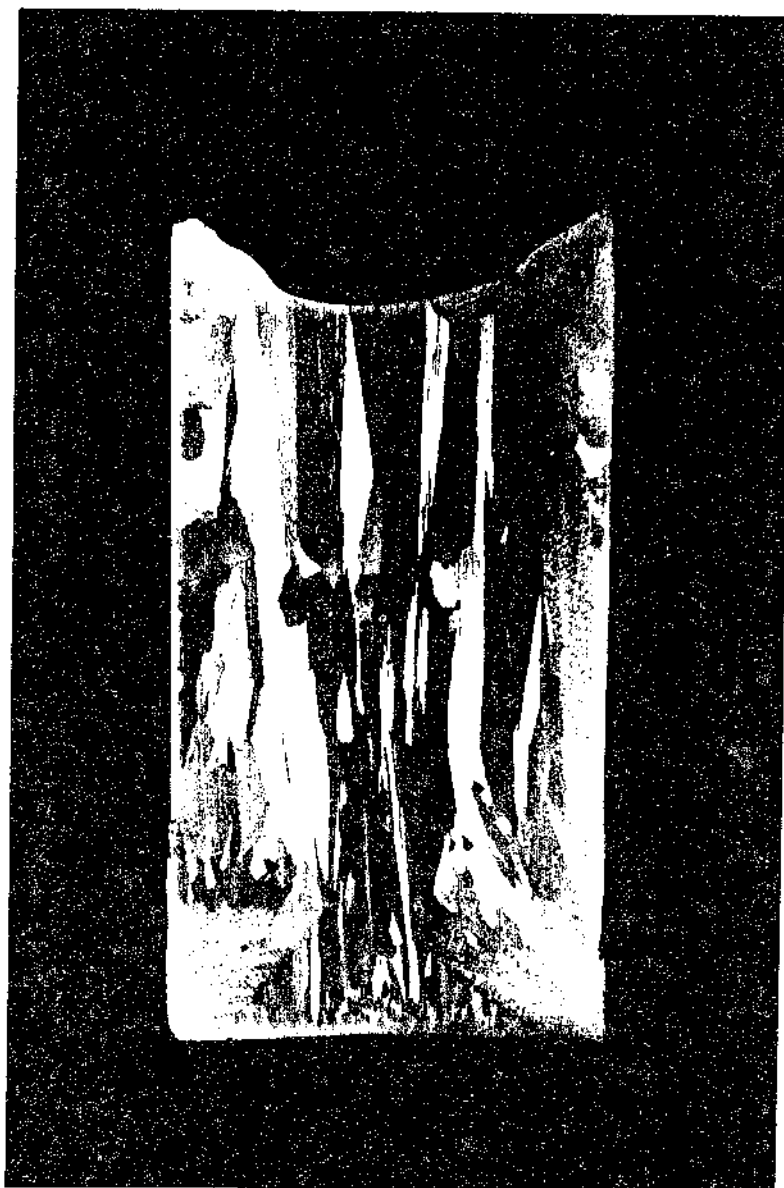


FIG.3.3.- Macroestrutura de um lingote de Al-5% Cu solidificado unidirecionalmente em molde refrigerado (interface metal/molde polida). Aumento x 1.



FIG.3.4.- Macroestrutura de um lingote de Al-5% Cu solidificado unidirecionalmente em molde refrigerado como a aplicação de Dycote 39. Aumento $\times 1$.

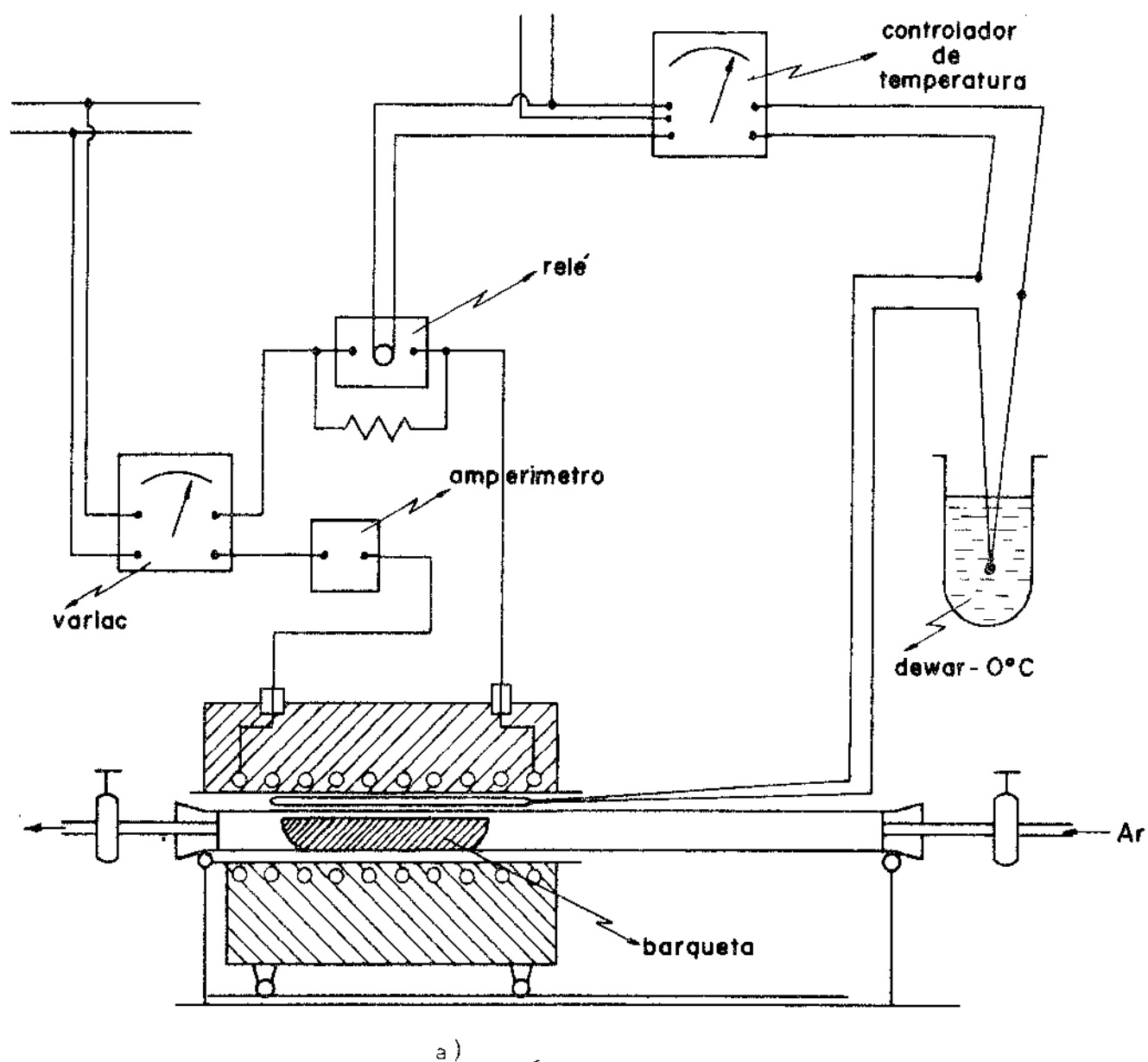


FIG. 3.5. - a) Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.
b) Perfil térmico do forno.

ra decantar as amostras e analisar a interface por observação direta, a desvantagem que se tem é que no caso horizontal existem correntes de convecção no líquido que podem alterar de modo não controlável a distribuição de soluto adiante da interface. Esta desvantagem desaparece no equipamento vertical, quando se solidifica de modo ascendente.

O uso do dispositivo horizontal (sem refrigeração, só extração de calor) deveu-se exclusivamente a servir como elemento comparativo entre as estruturas de solidificação obtidas por este processo e àquelas obtidas pelo dispositivo vertical.

3.4. CONDIÇÕES E TÉCNICAS DE VAZAMENTOS

Os vazamentos levados a efeito no dispositivo vertical obedeceram às seguintes condições:

Temperatura de Vazamento = 700°C
 Temperatura do Dispositivo = 700°C
 Interface metal/molde = Polida e Pintada com Dycote 39.

O dispositivo foi pré-aquecido à mesma temperatura em que o metal líquido foi vazado.

A rigor, a fim de garantir-se o equilíbrio térmico inicial, entre o dispositivo e o metal líquido e minimizar-se a convecção forçada devido ao vazamento, o metal líquido foi transportado do forno tipo "poço" a uma temperatura um pouco acima da de vazamento e em seguida vazado no dispositivo vertical e deixado em repouso até que a temperatura do sistema atingisse a temperatura requerida.

Uma vez atingida a temperatura desejada, acionava-se a refrigeração com um jato de água na chapa do molde.

3.5. RECOBRIMENTOS DA INTERFACE METAL/MOLDE

A eficiência do contato térmico metal/molde na interface, é função do estado superficial do molde.

Vários fatores influem na resistência térmica do contato metal/molde [5]. Entre eles pode-se citar a rugosidade, oxidação

ou películas de recobrimentos, que exercem profunda influência sobre o fluxo de extração de calor e sobre a velocidade de solidificação do metal.

Neste trabalho o molde foi utilizado nas seguintes condições de contato térmico:

- a) Superfície polida com lixa d'agua nº 400
- b) Superfície recoberta com Dycote 39

3.6. TÉCNICAS DE MEDIDA DE TEMPERATURA

A temperatura de vazamento foi controlada por termopar de imersão de cromel-alumel com 1 mm de diâmetro e protegido com bainha de aço inoxidável.

O sistema foi acoplado a um milivoltímetro potenciômetro de dois canais marca Yokohawa.

Com a finalidade de registrar-se e medir-se o tempo local de solidificação da liga fundida ao solidificar-se, dispôs-se de cinco (5) termopares de cromel-alumel (molde pintado) distanciados entre si de 20 em 20 mm e oito (8) termopares de cromel-alumel (molde polido) distribuídos de 10 em 10 mm ao longo da lingoteira conforme mostrado na figura 3.6.

Estes termopares com diâmetro 0,2 mm foram ligados diretamente a um registrador com 12 canais marca Phillips sem a necessidade de se fazer junta fria dos mesmos, uma vez que o próprio registrador por si só já fazia a conversão direta de temperatura.

No caso do dispositivo horizontal, a temperatura foi medida por meio de um termopar de cromel-alumel de 0,5 mm de diâmetro ligado a um controlador de temperatura tipo liga-desliga de marca Engro.

O sistema neste caso foi mantido com uma junta fria de referência, de temperatura constante e igual a 0°C.

3.7. METALOGRAFIA

3.7.1. Preparação das Amostras

Os lingotes foram seccionados primeiramente em sentido

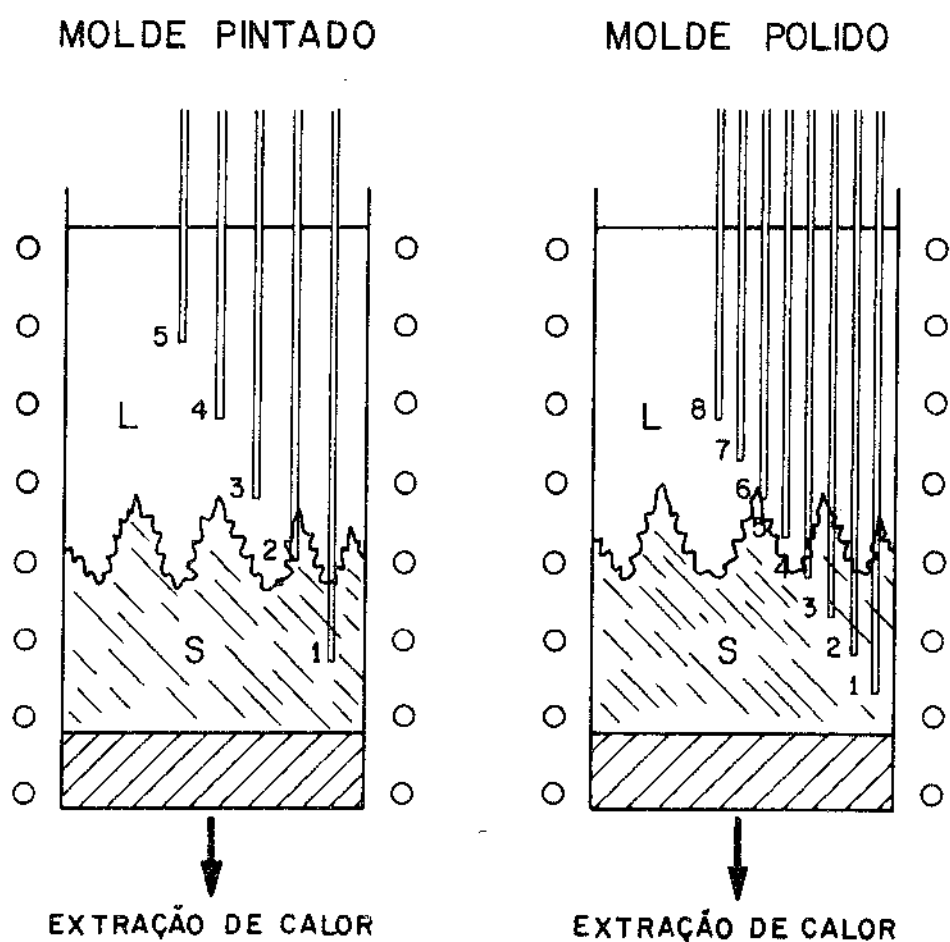


FIG. 3.6 - Representação Esquemática da localização dos Termopares ao Longo das Lingoteiras.

longitudinal à direção de solidificação, para um exame da unidirecionalidade e efetividade do dispositivo. Comprovada a unidirecionalidade, as amostras foram devidamente limpas e polidas manualmente com lixas de grana 150, 220, 320 e 400 com extremo cuidado, a fim de evitar possível encruamento das estruturas.

Para observação da macroestruturas fez-se uso do reagente de Keller [6] cuja composição é apresentada abaixo:

Ácido Fluorídrico (HF)	- 0,5 cm ³
Ácido Clorídrico (HCl)	- 1,5 cm ³
Ácido Nítrico (HNO ₃)	- 2,5 cm ³
Água Destilada (H ₂ O)	- 0,5 cm ³

As macrografias obtidas (figuras 3.3. e 3.4.) fornecem a unidirecionalidade das estruturas, mas não informam nada à respeito da estrutura dendrítica.

Para tanto cerca de vinte (20) amostras foram extraídas de cada lingote e devidamente preparadas para um exame microestrutural.

As amostras foram retiradas de 10 em 10 mm em sentidos transversais e longitudinais à direção de solidificação.

Essas amostras foram embutidas com resina poliéster, polidas mecanicamente em politrizes rotatórias em lixas com grana 220, 320, 400 e 600 e finalmente polidas com pasta de diamante - (2-8 µm). Em seguida foram atacadas quimicamente com o reagente de Keller.

A barra de 60 x 5 x 5 mm que foi solidificada unidirecionalmente (dispositivo horizontal) foi seccionada em cinco (5) lugares, distantes 10 mm uma da outra, em cortes transversais à direção de solidificação.

Foram efetuados embutimentos, polimentos e ataque químico, de modo similar ao realizado para os lingotes.

Uma vez limpas, polidas e atacadas quimicamente foram levados ao microscópio ótico para observação e estudo das microestruturas formadas.

3.7.2. Medidas dos Espaçamentos Dendríticos

Dependendo do corte efetuado observou-se as ramificações primárias das dendritas as quais podem ser definidas como aquelas que crescem paralelas à direção de solidificação, partindo da zona coquilhada. Do mesmo modo as ramificações secundárias crescem por sua vez a partir das primárias, perpendiculares à direção de solidificação [7-8] .

A figura 3.7. ilustra duas micrografias das estruturas obtidas de dois cortes efetuados.

No microscópio ótico, após selecionadas as áreas com marcações de microdureza para posterior análise da microsegregação por meio da microsonda eletrônica, procurou-se determinar os espaçamentos dendríticos primários e secundários em função da distância à interface metal/molde.

Utilizou-se para tanto, de um banco metalográfico da Zeiss Modelo Ultraphot II, cuja ocular apresentava uma escala micrométrica que permitia por observações diretas determinar os espaçamentos dendríticos tanto primários como secundários.

Foram efetuados cerca de 30 medidas em cada amostra, tomando-se como valor representativo a média aritmética das medidas efetuadas.

3.7.3. Medidas da Fração Eutética

As medidas da fração de eutético foram efetuadas por meio de um equipamento de metalografia quantitativa Microvidiomat de fabricação Zeiss.

O princípio de operação e funcionamento tem sido detalhado por vários autores [9-12] .

O equipamento básico para analisar as imagens produzidas no microscópio ótico é constituído por: câmara de televisão, monitor de TV e sistema de controle com detector.

A imagem do microscópio ótico é captada pela câmara de TV e transmitida para o monitor de TV que explora linha por linha. As várias tonalidades existentes na imagem são transformadas em variações de tensão equivalentes. Estes sinais elétricos é que são selecionados numa unidade detectora.

A seleção é realizada por meio de potenciômetros, um de

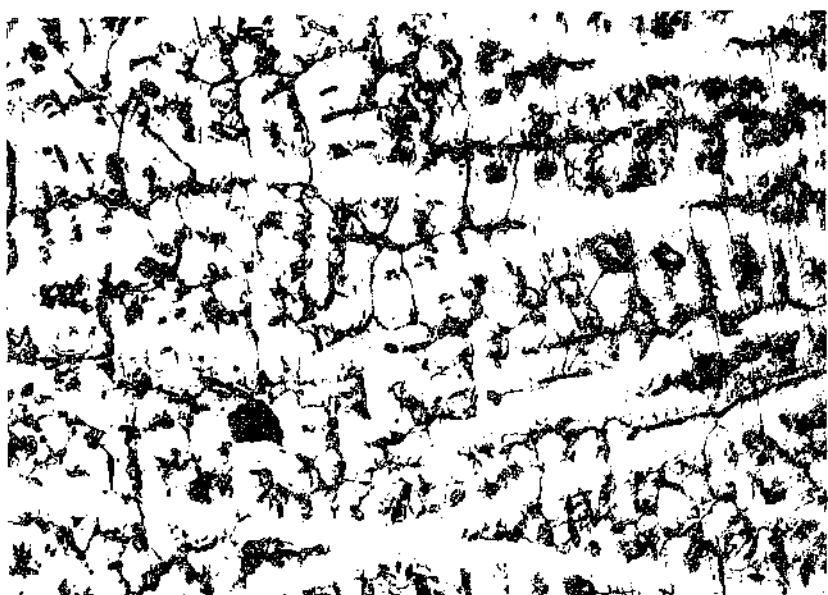
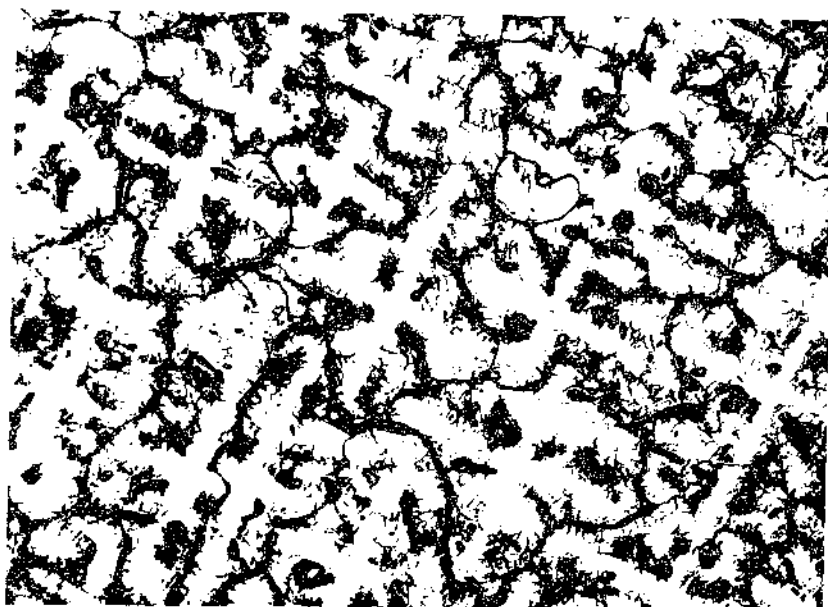


FIG.3.7.- Micrografias dos cortes efetuados

a) Transversal

b) Longitudinal. Aumento x 80.

controle de tonalidade e outro de dimensões.

Foram utilizadas, 10 amostras (molde pintado) e em cada uma selecionada 20 regiões para efeito de medida das áreas ocupadas pelo eutético precipitado.

Focalizava-se a imagem, diretamente na ocular do microscópio e percorria-se a amostra até encontrar determinadas regiões que permitissem determinar de forma quantitativa a área ocupada pelo eutético precipitado entre as dendritas. Como a fase eutética apresentava-se muito fina, tornando difícil a sua determinação, optou-se pela determinação da fase θ precipitada junto à ela. As diferenças de tonalidade entre as duas fases, foram lançadas no monitor de TV e foi possível determinar a área da fase θ presente.

A partir desta e fazendo uso do diagrama de equilíbrio conseguiu-se determinar uma relação entre a fração em peso do eutético formado e a fração em área da fase θ formada:

$$f_E = 2,1 [A_f]_{\theta}$$

Efetuuou-se 20 medidas em cada amostra e procurou-se tomar como valor representativo a média aritmética das medidas efetuadas.

A micrografia ilustrada pela figura 3.8. mostra a fase θ medida.

3.8. MICROSEGREGAÇÃO

3.8.1. Preparação das Amostras

As amostras com dimensões de 10 x 10 x 5 mm, embutidas com resina poliéster, foram polidas com pasta de diamante (2-8 μ m).

Selecionada a área para estudo, marcou-se a região com impressões de microdureza Vickers feitas pelo microdurometro de fabricação Leitz.

Foram escolhidas as dendritas primárias e em cada amostra foram tomadas 4 dendritas aleatórias e em cada uma foram feitas 4 marcações, a fim de que o centro das mesmas estivesse bem determinado.

A resina da amostra foi envolvida lateralmente com folhas de papel de alumínio metálico que é bom condutor elétrico e

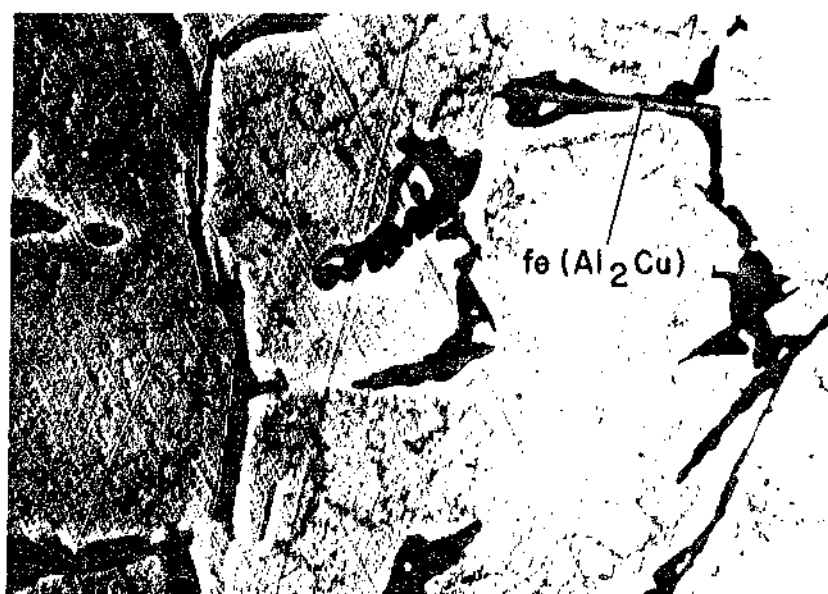


FIG.3.8.- Micrografia do eutético formado, mostrando a fase θ (Al_2Cu). Reagente NaOH. Aumento x 1.200.

feita a ligação entre a amostra e o papel com um esmalte à base de prata metálica (figura 3.9.)

A finalidade dessa preparação é drenar a corrente de elétrons absorvidos pela amostra [13].

3.8.2. Medidas Efetuadas Pela Microsonda Eletrônica

A detecção da microsegregação dendrítica foi efetuada por meio de uma microsonda eletrônica.

O princípio da microanálise por microsonda eletrônica consiste em irradiar a amostra com feixe de elétrons finamente focalizado (1-2 μm de diâmetro) de alta voltagem e analisar o espectro de Raio X emitido por elementos contidos dentro de um pequeno volume de material excitado.

Então, identificações qualitativas dos elementos presentes podem ser efetuados.

Para uma análise quantitativa a intensidade de Raio X de um comprimento de onda característico é comparado, sob as mesmas condições de bombardeamento de elétrons, com a intensidade de Raio X emitida pelo padrão conhecido. Contudo, a relação existente entre a intensidade de Raio X medida e a concentração é, na maioria dos casos não linear, dependendo de fenômenos tais como absorção dos Raios X emitidos pela própria amostra e excitações de Raios X secundários (fluorescência). Esses efeitos foram discutidos por diversos autores [14-17]. Em particular os efeitos de absorção deverão ser consideráveis quando as amostras em estudo apresentarem um alto número atômico.

Depois de marcadas e repolidas, as amostras foram submetidas a análise da microsegregação dendrítica do cobre em alumínio.

Utilizou-se de uma microsonda XMA-SB-SEMA Hitachi-Perkins Elmer. Operou-se com um potencial de excitação de 20 KV e uma corrente de 0,01 μA . A corrente foi escolhida de tal forma a maximizar a resolução espacial pela redução do diâmetro do feixe eletrônico ($\sim 1,5 \mu\text{m}$), sem contudo diminuir a intensidade dos Raios X gerados.

A avaliação da concentração de soluto foi detectada através da radiação característica $K\alpha_1$ ($1,540 \text{ \AA}$) do cobre e medida sua intensidade mediante um contador digital acoplado ao espectrômetro. As contagens foram limitadas a 30 segundos.

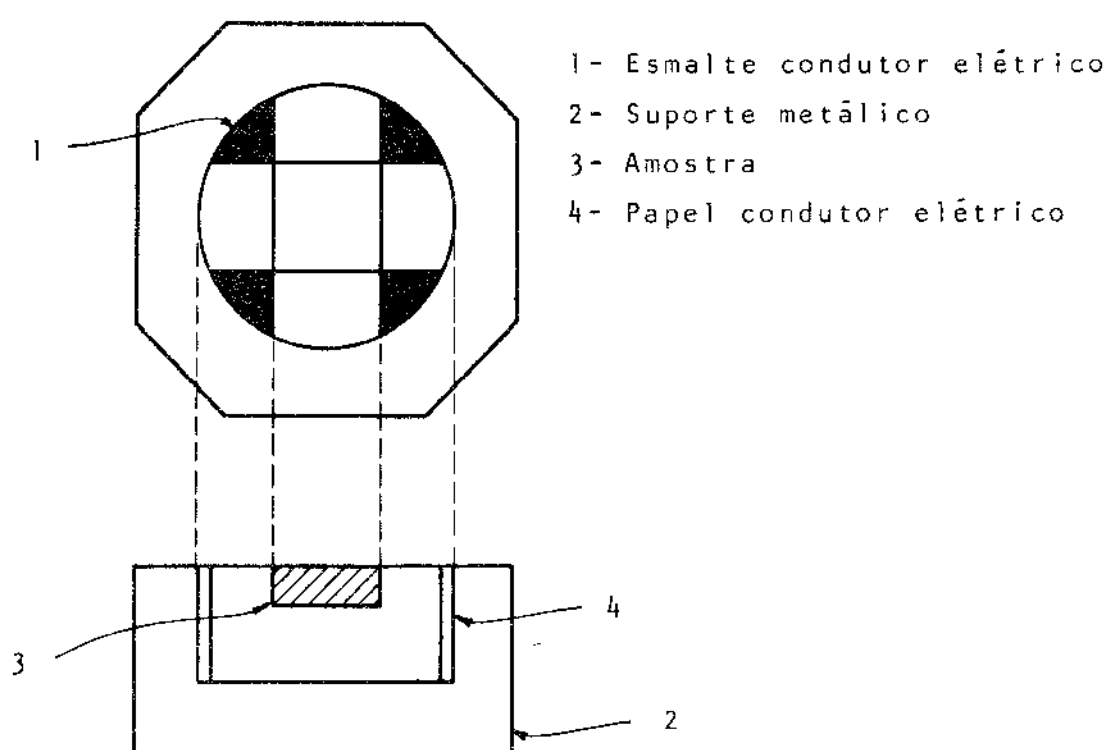


FIG. 3.9 - Montagem das amostras para serem analisadas pela microsonda eletrônica.

A corrente do feixe era constantemente corrigida manualmente quando se deslocava a posição do feixe da região dendrítica. Foram utilizadas 10 amostras extraídas do lingote solidificado unidirecionalmente em molde pintado com Dycote 39. Para cada tomada de dados da amostra foi feita uma medida de "standard" de Alumínio puro e cobre puro. Estas medidas foram feitas com o amplificador na posição normal, com o "baseline" fixo e a janela totalmente aberta.

Para a determinação da concentração mínima fazia-se uma varredura com o feixe de elétrons bem no centro das dendritas, procurando sempre aquelas que apresentavam a menor intensidade de Raios X.

Obtidas as medidas das intensidades, efetuou-se uma média e adotou-se esse valor como sendo o representativo da intensidade mínima da amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L.F.MONDOLFO: "Aluminum Alloys - Structure and Properties", p.255, Butterworthand Co Ltd, London, (1976).
- [2] M.PRATES DE CAMPOS FILHO: Tese de Doutorado, Universidade Nacional Del Sur, Argentina, (1971).
- [3] M.PRATES DE CAMPOS FILHO, J.FISSOLO e H.BILONI: Metalurgia ABM, 28, 593, (1973).
- [4] C.A.B.CAMPOS: Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1975).
- [5] A.M.TORRES: Tese de Doutorado, Universidade Nacional de Rosário, Argentina, (1975).
- [6] METALS HANDBOOK, vol.8, p.124, ASM, Ohio, (1973).
- [7] G.R.KOTLER, K.W.CASEY and G.S.COLE: Met.Trans., 3, 723, (1972).
- [8] A.OHNO: "The Solidification of Metals", p.47, Chijin Shokan Co. Ltd, Tokio, (1976).
- [9] E.J.V.BARCELOS, F.A.FILHO, R.C.CUNHA: Metalurgia ABM, 33, 93, (1977).
- [10] W.LANG: Zeiss Information, 73, 700, (1970).
- [11] U.P.MADSEN and R.M.GERMAN: Metallography, 5, 333, (1975).
- [12] R.T.DE HOFF and F.N.RHYNES: "Quantitative Microscopy", McGraw Hill Book Company, (1968).
- [13] C.CAVAZIN: Comunicação privada.
- [14] R. CASTAING: Tese de Doutorado, Universidade de Paris , (1951).
- [15] R. CASTAING: "Advances in Electronics and Electron Physics", vol.XIII, p.317, Academic Press, New York., (1960).
- [16] R. CASTAING and J. DESCAMPS: J.Phys.Radium, 16, 304, (1955).
- [17] P. DUNCUMB: J.Inst.Metals, 57, 154, (1962).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. TEMPO LOCAL DE SOLIDIFICAÇÃO

Os tempos locais de solidificação foram obtidos a partir das curvas de resfriamento, ilustradas pelas figuras 4.1 e 4.2.

Foram utilizados dois lingotes de Al-5% Cu solidificados unidirecionalmente, sendo que os moldes apresentavam-se polido e recoberto com tinta refratária à base de alumina (Dyco-te 39). O esquema e disposição dos termopares ao longo das lingoteiras foi mostrado na figura 3.6.

A medida que a solidificação se processava, permitia-se um avanço das "cabeças das dendritas", de modo que os termopares acoplados a um registrador com multicanais, delineava as curvas características de resfriamento.

O tempo local de solidificação pode ser definido como o tempo local de coexistência das fases sólida e líquida, numa dada posição, no decorrer da solidificação de lingotes e/ou peças fundidas.

Medindo-se os intervalos de tempo estabelecidos entre as temperaturas "liquidus" (início da solidificação) e eutético (término da solidificação), para cada curva em particular, determina-se o tempo local.

Os valores encontram-se listados nas tabelas 4.1 e 4.2. O conhecimento do tempo local, é de grande importância, exercendo profunda influência sobre os espaçamentos dendríticos conforme será discutido na seção 4.3.

O tempo local de solidificação pode ser expresso por:

$$t_f = \frac{\Delta T_s}{G R} \quad (4.1)$$

onde

$\Delta T_s = (T_L - T_E)$ intervalo de temperatura de coexistência de sól-

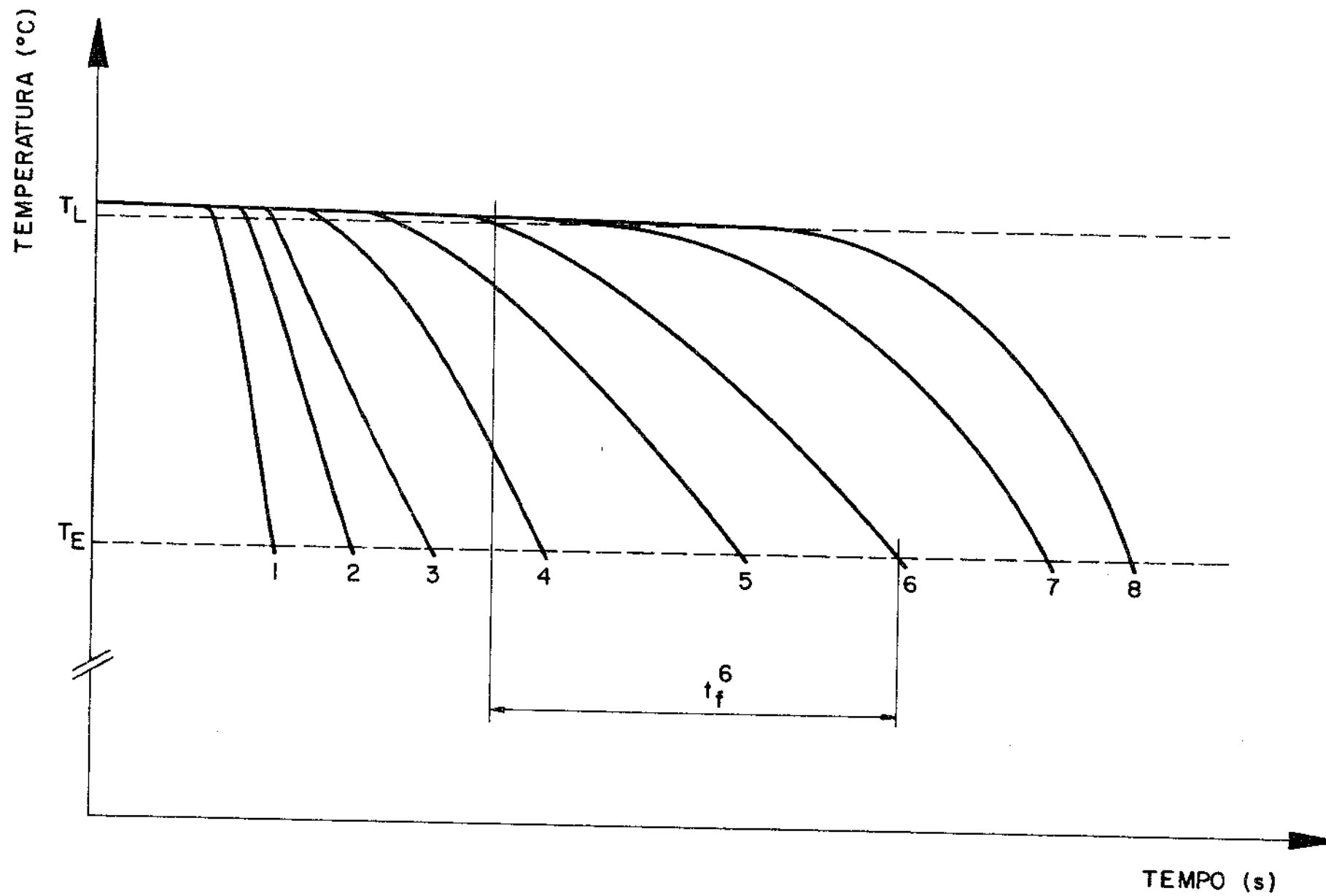


FIG.4.1.- Curvas de resfriamento da liga Al-5% Cu.
 Molde Polido.

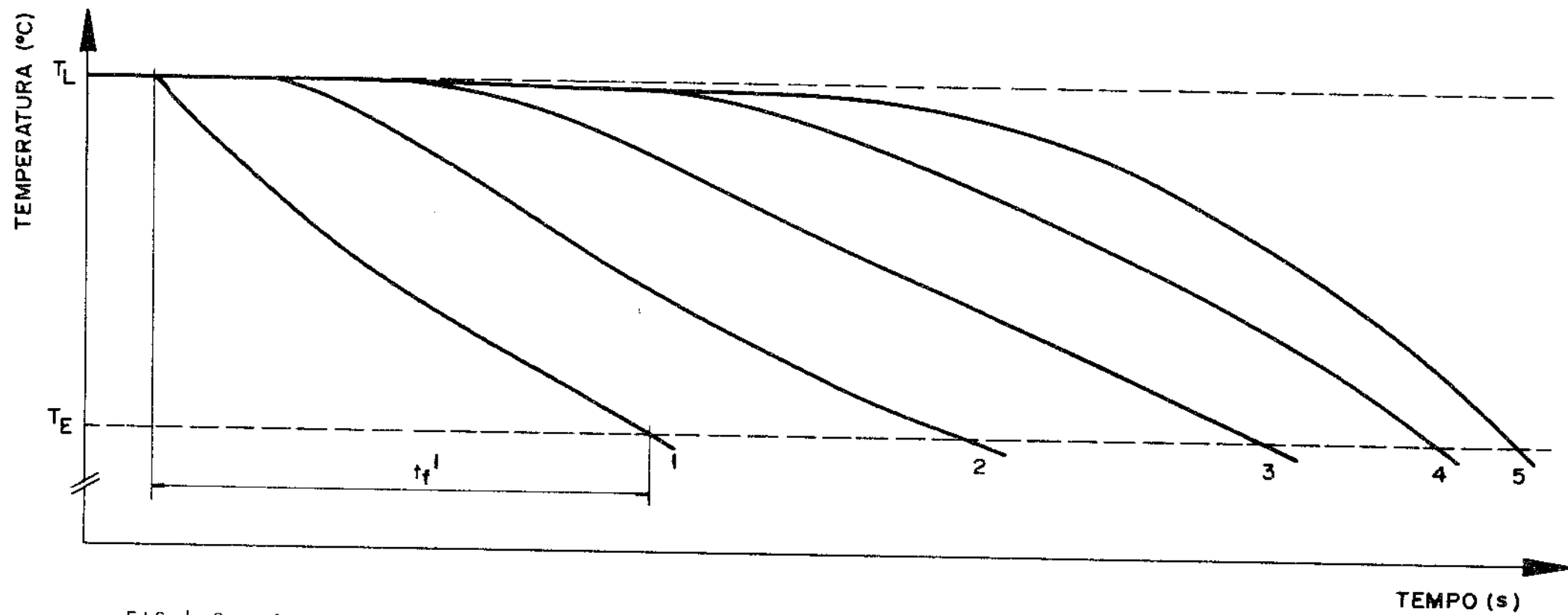


FIG.4.2.- Curvas de resfriamento da liga Al-5% Cu.
 Molde Pintado com Dycote 39.

DISTÂNCIA À INTER- FACE METAL/MOLDE (mm)	TEMPO LOCAL DE SOLIDIFICA- ÇÃO ± 5 S	TAXA DE RES- FRIAMENTO (°C/S)	VELOCIDADE DE AVANÇO DAS DENDRITAS (mm/s)	GRADIENTE TÉR- MICO (°C/mm)	ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO PRI- MÁRIO (MICRONS) $\pm 5 \mu\text{m}$	VELOCIDADE DE ENGROSSAMENTO DAS DENDRITAS PRIMÁRIAS ($\mu\text{m/s}$)
10	7	13,5			30	2,14
20	9	10,5	3,4	3,9	35	1,94
30	16	5,9	2,2	4,7	45	1,40
40	22	4,3	1,4	4,2	54	1,22
50	37	2,5	1,0	4,3	69	0,93
60	43	2,2	0,7	3,5	80	0,93
70	45	2,1	0,5	4,4	84	0,93
80	-	-			92	
90	-	-			110	
100	-	-			115	

TABELA 4.1 - Valores medidos do tempo local de solidificação, taxa de resfriamento, velocidade de avanço das dendritas, gradiente térmico, espaçamento dendrítico e velocidade de engrossamento das dendritas em função da distância à interface metal/molde.

Molde polido.

DISTÂNCIA À INTERFACE ME- TAL/MOLDE (mm)	TEMPO LO- CAL DE SO- LIDIFICA- ÇÃO ± 5 s	TAXA DE RESFRIAMEN- TO ($^{\circ}\text{C/s}$)	VELOCIDADE DE AVANÇO DAS DENDRI- TAS (mm/s)	GRADIENTE TÉRMICO ($^{\circ}\text{C/mm}$)	ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO PRIMÁRIO (MICRONS) $\pm 5 \mu\text{m}$	ESPAÇAMEN- TO DENDRÍ- TICO SECUN- DÁRIO (MI- CRONS $\pm 5 \mu\text{m}$	VELOCIDADE DE ENGROS- SAMENTO DAS DENDRITAS SECUNDÁRIAS ($\mu\text{m/s}$)	VELOCIDADE DE ENGROS- SAMENTO DAS DENDRITAS PRIMÁRIAS ($\mu\text{m/s}$)
0,5	-	-	-	-	154	58	-	-
10	144	0,66	-	-	161	62	0,21	0,55
20	-	-	0,47	1,40	173	68	-	-
30	191	0,50	-	-	186	70	0,18	0,48
40	-	-	0,42	1,18	203	72	-	-
50	237	0,40	-	-	215	75	0,15	0,45
60	-	-	0,42	0,95	225	75	-	-
70	242	0,39	-	-	230	76	0,15	0,47
80	-	-	0,42	0,93	254	80	-	-
90	-	-	-	-	304	85	-	-

TABELA 4.2 - Valores medidos do tempo local desolidificação, taxa de resfriamento, velocidade de avanço das dendritas, gradiente térmico, espaçamento dendrítico e velocidade de engrossamento das dendritas em função da distância à interface metal/molde.

Molde pintado com Dycote 39.

lido e líquido

T_L = temperatura "liquidus"

T_E = temperatura eutético

G = gradiente térmico na região sólido-líquido

R = velocidade instantânea de avanço das "cabeças das dendritas"

O gradiente térmico $G = \frac{\partial T}{\partial x}$ (figura 4.3) indica a

variação local da temperatura num dado ponto da região sólido-líquido, enquanto que $R = \frac{\partial x}{\partial t}$ exprime a velocidade instantânea (podendo ser considerada como sendo a velocidade de avanço do perfil térmico) pela qual as "cabeças das dendritas" se propagam ao longo do processo de solidificação.

Pode-se então notar que o produto

$$GR = \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial t}$$

é simplesmente a taxa local de resfriamento.

No entanto através da equação 4.1, assume-se que o produto GR seja constante durante a solidificação num dado local. Na prática, a taxa de resfriamento vai variar durante a solidificação, de modo tal, que depende das condições térmicas impostas ao sistema.

Das figuras 4.1 e 4.2, observa-se que a taxa de resfriamento varia ponto a ponto, em contraste com a equação 4.1.

Devido às dificuldades experimentais encontradas na determinação de R , assumiu-se que R fosse igual à velocidade média de avanço das "cabeças das dendritas" (seção 4.2) e a partir desta calculou-se o valor do gradiente térmico médio na região sólido-líquido.

Deve-se sempre ter em mente que t_f na equação 4.1 exprime o tempo local de solidificação enquanto que GR na mesma equação exprime sempre o valor médio da taxa de resfriamento (figura 4.4).

Por outro lado, analisando-se as curvas de resfriamen-

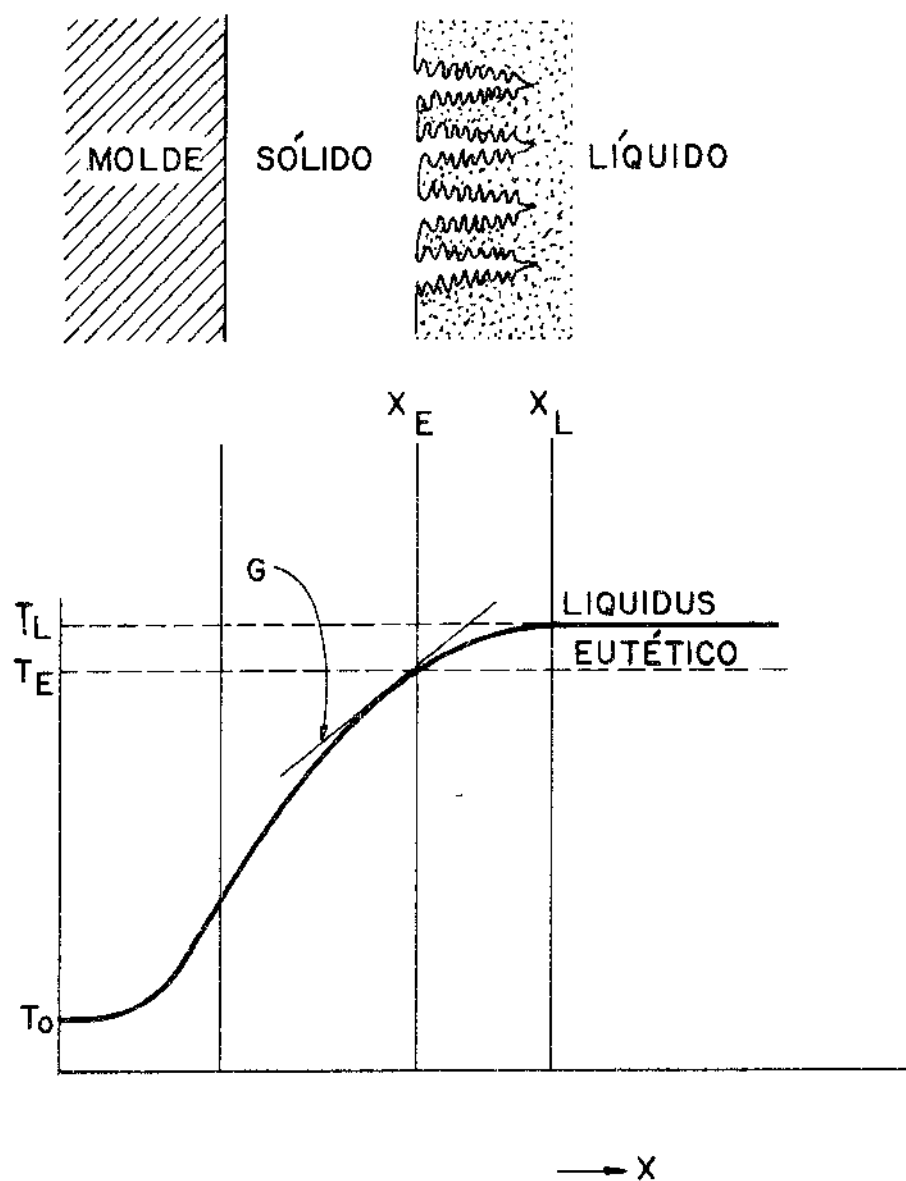


FIG.4.3.- Representação esquemática da solidificação unidirecional da liga Al-5% Cu em função da distância ao molde.

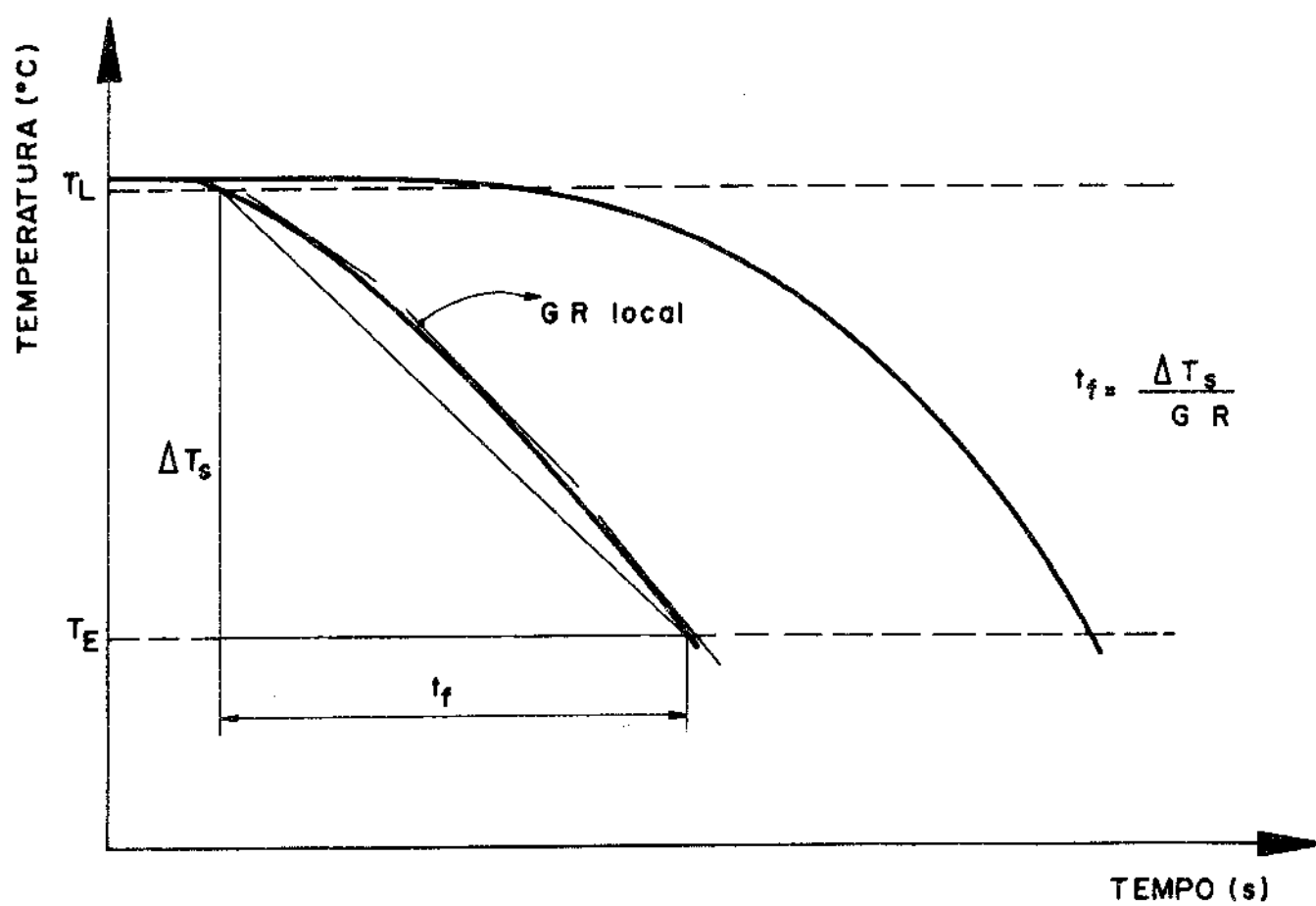


FIG.4.4.- Representação esquemática da taxa local e taxa média de resfriamento, tomadas durante a solidificação.

to alcançadas em conjunto com as tabelas 4.1 e 4.2, observa-se que o tempo local aumenta, com o aumento da distância à interface metal/molde. Entretanto, para regiões próximas ao topo do lingote, houve um decréscimo do tempo local quando comparado com as medidas efetuadas em regiões próximas à interface metal/molde.

Isto pode ter como causa provável, problemas de convecção e extração de valor pela superfície (topo do lingote) e pode ser relacionado com a mudança na estrutura de grão na região superior do lingote (figura 3.3 e 3.4).

Abandonou-se tal registro, uma vez que poderia levar a interpretações inexatas.

4.2. TAXA DE RESFRIAMENTO

A taxa média de resfriamento foi obtida a partir do tempo local de solidificação (equação 4.1), e os resultados alcançados encontram-se nas tabelas 4.1 e 4.2.

Da equação 4.1 nota-se que quanto menor forem os tempos locais de solidificação, maiores serão as taxas de resfriamento. Para grandes distâncias da interface metal/molde, menores serão as taxas de resfriamento.

O conhecimento da taxa de resfriamento durante a solidificação é importante devido a influência exercida sobre a morfologia das dendritas, bem como, sobre a redistribuição de soluto o que resulta em fenômenos de microsegregação. Tais influências serão abordadas nas seções seguintes.

Além da taxa média de resfriamento também foram determinados a velocidade média de avanço das "cabeças das dendritas" e o gradiente térmico na região sólido-líquido (tabela 4.1 e 4.2).

Conforme visto na seção anterior a taxa de resfriamento obtida e utilizada neste trabalho, representa a taxa média e não a taxa local que pode ser extraída diretamente das curvas de resfriamento.

Uma comparação entre as duas pode ser efetuado através das figuras 4.1 e 4.2. Observa-se que GR local é mais intensa próximo a T_L (início da solidificação) que em T_E (término da solidificação), de modo que um GR médio pode ser obtido para ca-

da curva, aproximando-se em muito ao valor calculado pela equação 4.1.

Conhecendo-se a distância e entre os termopares colocados no interior das lingoteiras (figura 3.6) e o intervalo de tempo entre as temperaturas "liquidus" para cada curva de resfriamento (figura 4.1. e 4.2), conseguiu-se obter um valor médio da velocidade de avanço das "cabeças das dendritas".

Por exemplo, a velocidade média de avanço das "cabeças das dendritas" a 20mm da interface metal/molde pode ser expressa por

$$R = \frac{1}{2} \left[\frac{l_{12}}{t_{12}} + \frac{l_{23}}{t_{23}} \right]$$

ou

$$R = \frac{1}{2} \left[R_{12} + R_{23} \right] \quad (4.2)$$

onde R_{12} é a velocidade tomada entre as posições 1 e 2, e assim sucessivamente.

Substituindo os valores de R na equação 4.1 uma vez conhecido GR, então calcula-se o valor do gradiente térmico médio na região sólido-líquido.

As figuras 4.5 e 4.6 mostram a variação da velocidade de avanço das "cabeças das dendritas" em função da distância à interface metal/molde.

Observa-se das figuras citadas que para molde com interface polida, a velocidade decai mais acentuadamente com o aumento da distância à interface metal/molde, que para molde pintado com Dycote 39.

Fazendo-se uso de um gráfico $\log R \times \log x$ (figura 4.7) onde x é a distância a partir da interface metal/molde, encontrou-se uma relação do tipo

$$R = (\text{const.}) x^m$$

sendo $m = -1,5 \pm 0,1$

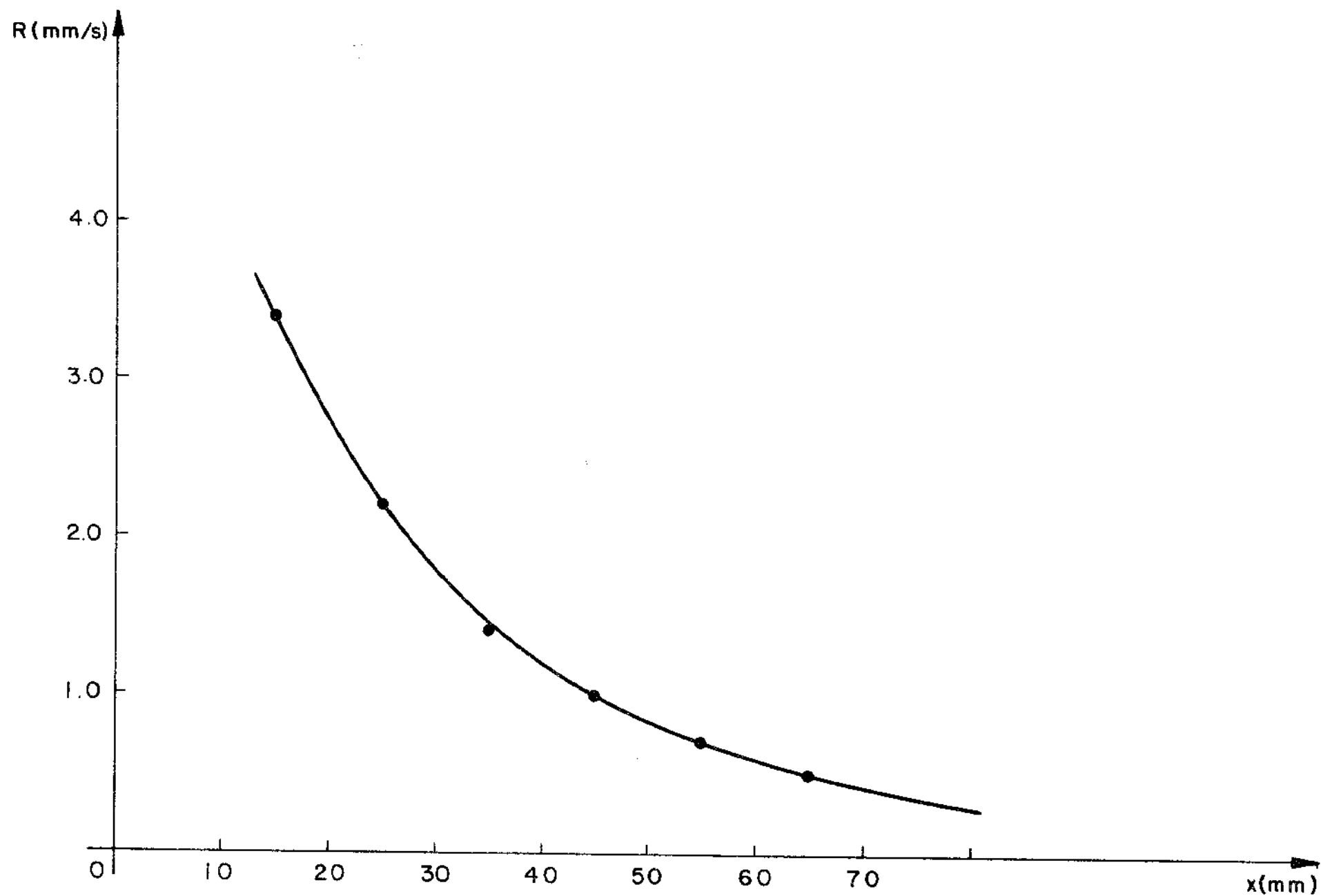


FIG. 4.5.- Variação da velocidade de avanço das "cabeças das dendritas" em função da distância à interface metal/molde.
Molde Polido.

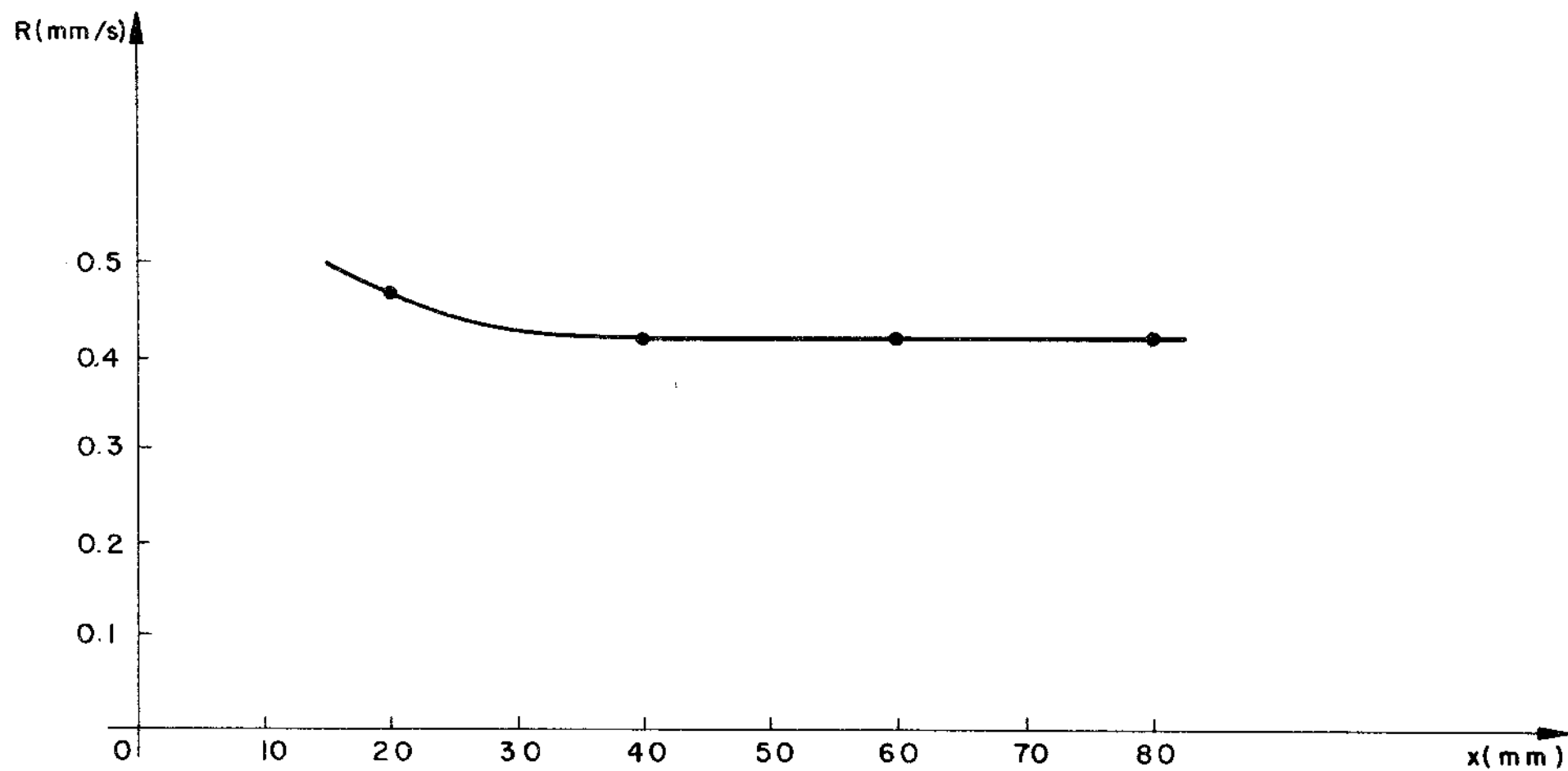


FIG. 4.6.- Variação da velocidade de avanço das "cabecas das dendritas" em função da distância à interface metal/molde.

Molde Pintado-Dycote 39.

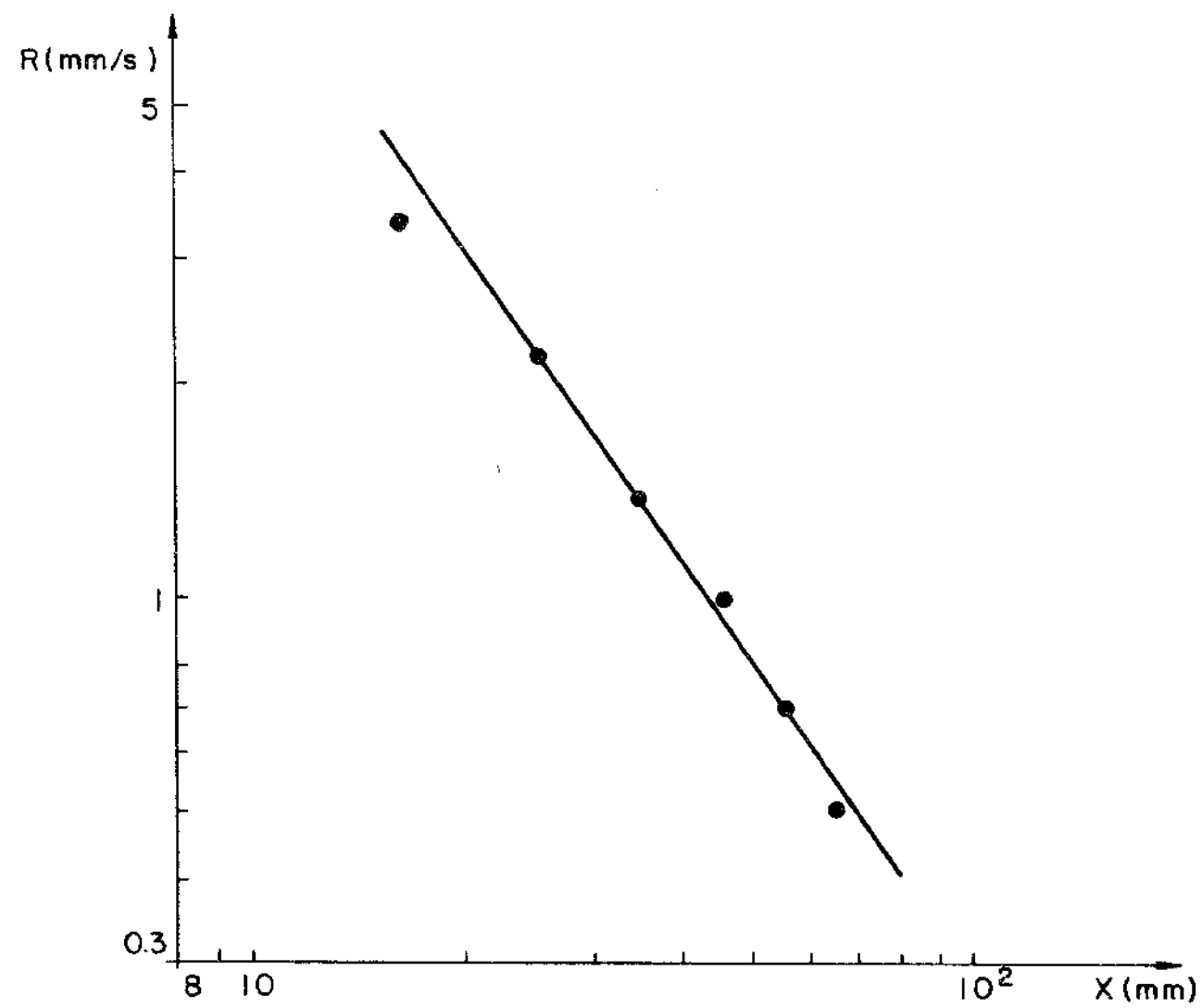


FIG.4.7.- Curva representativa de $\log R \times \log X$.

ou seja

$$R = (\text{const.}) \frac{1}{x^{3/2}} \quad (4.3)$$

Comparando-se o resultado obtido, com a teoria apresentada na seção 2.5, nota-se um certo desacordo. Naquele caso, considerou-se que a interface sólido-líquido mantinha-se plana, de modo que a espessura solidificada $M = A \sqrt{t}$ ou que

$$R = \frac{\partial M}{\partial t} = \frac{A}{2\sqrt{t}} = \frac{A^2}{2M} \quad (A = \text{constante})$$

Sendo a interface plana, a espessura solidificada será praticamente uniforme, de modo que a extração de calor deverá suplantar uma camada muito maior, que a "interface dendrítica" (figura 4.8) ocasionando um maior R neste caso.

No caso do molde revestido com Dycote 39, a velocidade média de avanço das "cabeças das dendritas" decresce até 30mm da distância à interface metal/molde, mantendo-se a partir daí praticamente constante.

Sendo o molde revestido com uma camada isolante, esta funciona como uma grande resistência térmica junto à interface metal/molde.

A taxa de resfriamento é mais elevada para regiões próximas à interface metal/molde. Quando a primeira camada se solidifica, esta continua a atuar como uma resistência térmica, de modo que no decorrer da solidificação com o aumento da distância à interface metal/molde, pouca variação ocorre em R .

No caso do molde polido, a ausência de uma resistência térmica na interface metal/molde, possibilita que as regiões próximas à interface (onde a taxa de resfriamento é elevada) a velocidade R também seja elevada.

À medida que distancia-se da interface, a camada solidificada atua como uma resistência térmica para o líquido restante, de modo que R deveria tender a valores constantes para grandes distâncias da interface metal/molde.

No entanto, devido a elevada taxa de resfriamento e as

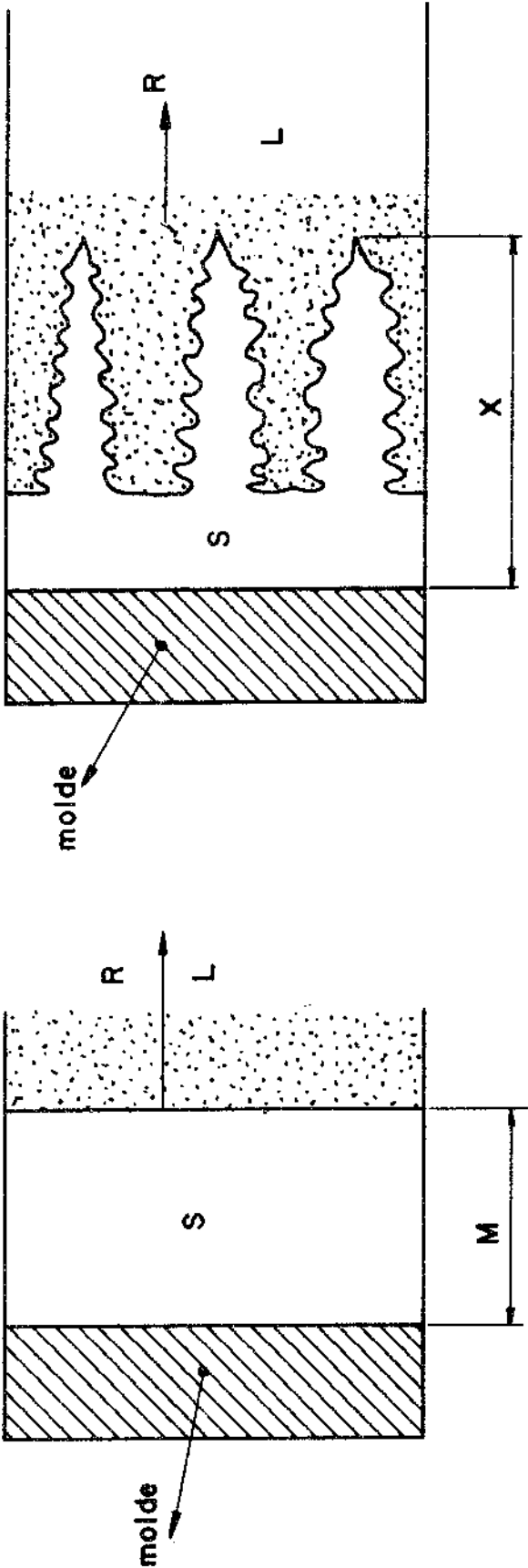


FIG.4.8.- Representação esquemática da solidificação com:
a) Interface plana
b) "Interface dendrítica".

poucas medidas efetuadas, não foi possível observar tal conformidade.

4.3. ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS

Os espaçamentos dendríticos podem ser observados metalograficamente, e é uma característica estrutural importante de uma grande maioria de metais fundidos.

Para medidas destes espaçamentos, utilizou-se de dois lingotes de liga Al-5% Cu, solidificados unidirecionalmente, extraindo-se amostras em secções transversais e longitudinais ao eixo principal do lingote.

Os espaçamentos dendríticos primários foram medidos em secções transversais e os secundários em secções longitudinais, tomadas diretamente com uma escala micrométrica ajustada junto a ocular do microscópio (capítulo 3).

Nas amostras extraídas do lingote cujo molde foi pintado, as ramificações secundárias foram facilmente determinadas, o que não ocorreu com as amostras originárias do lingote do molde polido, que devido as dendritas apresentarem características celulares não foi possível a determinação destes espaçamentos.

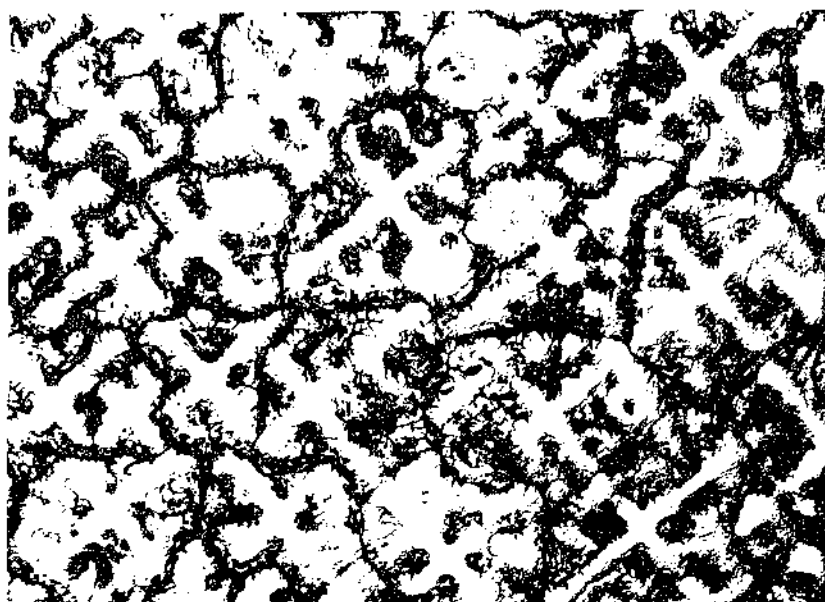
As micrografias (figura 4.9AeB, 4.10e4.11), mostram as estruturas obtidas a partir de cortes transversais e longitudinais, em função da distância e natureza da interface metal/molde. A fim de visualizar-se a causa e efeito do desenvolvimento da estrutura dendrítica, considere-se o diagrama de equilíbrio de liga Al-5% Cu (figura 3.1).

O primeiro sólido a se formar o fará com uma composição em torno de 0,9% de cobre; parte do cobre é então empurrado lateralmente pelo sólido em crescimento, e tende-se a acumular no líquido imediatamente adjacente à interface sólido-líquido.

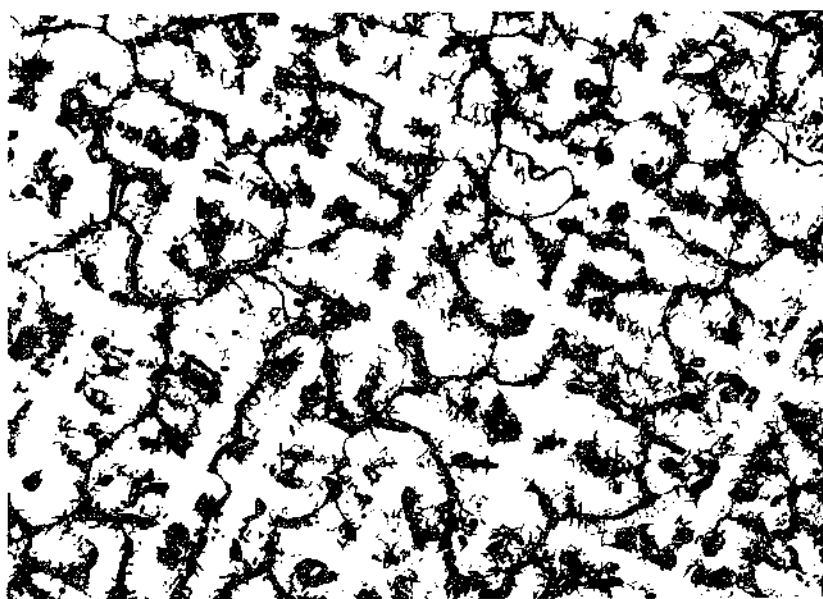
Nestas circunstâncias o líquido próximo à interface, apresenta um ponto de solidificação mais baixo que o estabelecido para maiores distâncias no líquido.

É importante reconhecer que tanto o fluxo de calor como o de massa são envolvidos durante a solidificação.

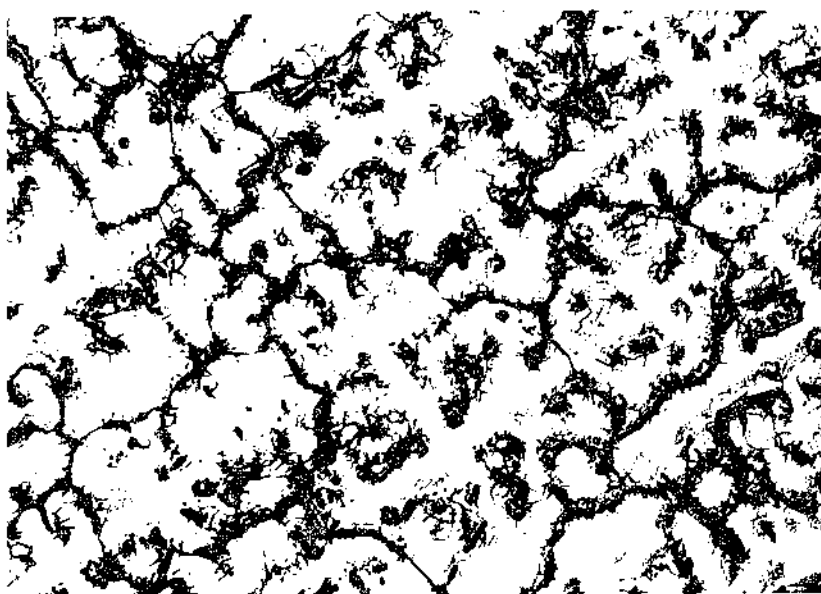
A velocidade de crescimento se dará muito mais rapidamente se a taxa de extração de calor também for elevada, uma vez



a) 20 mm



b) 30 mm

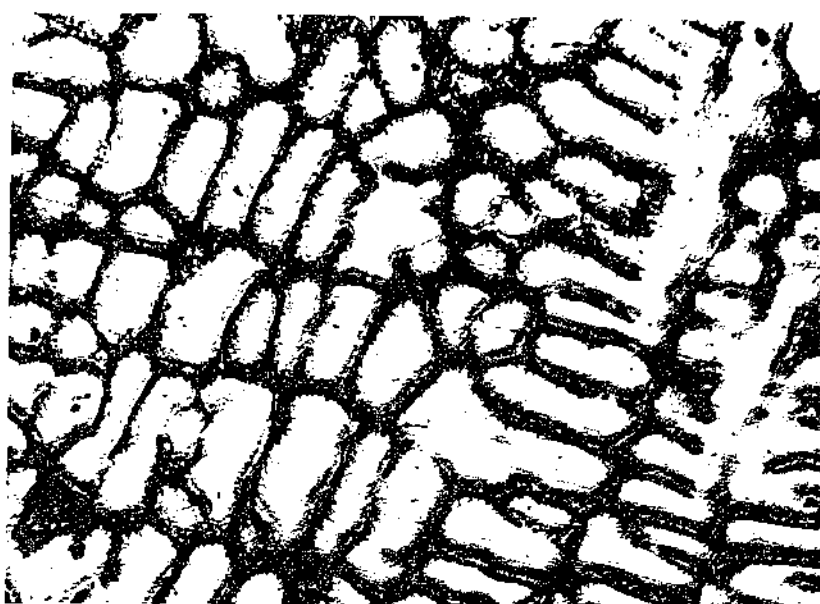


c) 40 mm

FIG.4.9.A.- Micrografias mostrando a variação do espaçamento dendrítico primário em função da distância à interface metal/molde. Secções transversais. Molde Pintado com Dycote 39. Aumento x 80 .



a) 60 mm

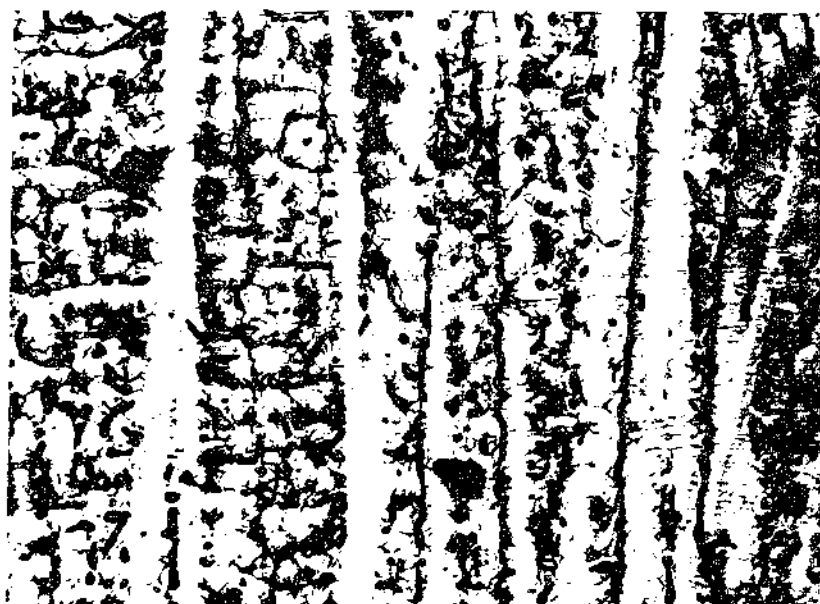


b) 80 mm



c) 90 mm

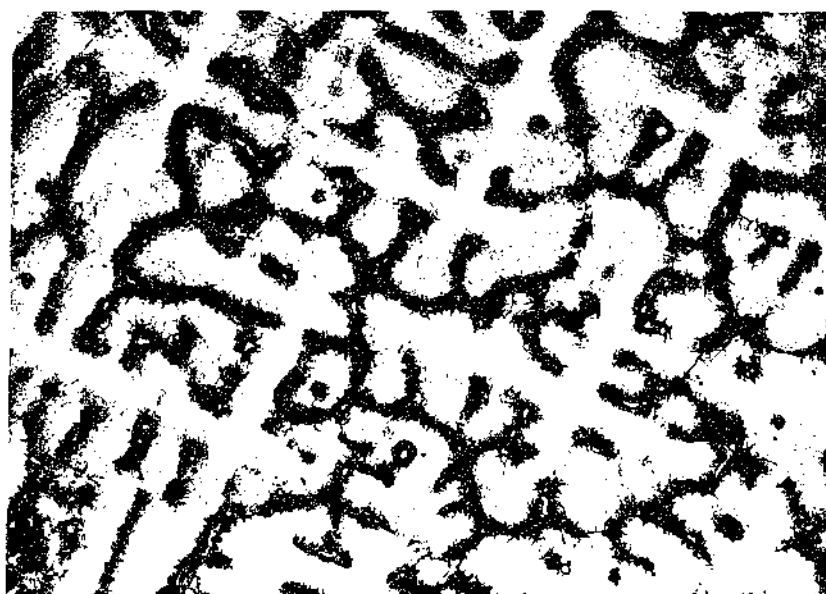
FIG.4.9.8- Micrografias mostrando a variação do espaçamento dendrítico primário em função da distância à interface metal/molde. Secções transversais. Molde Pintado com Dycote 39. Aumento x 80.



a) 10 mm



b) 50 mm

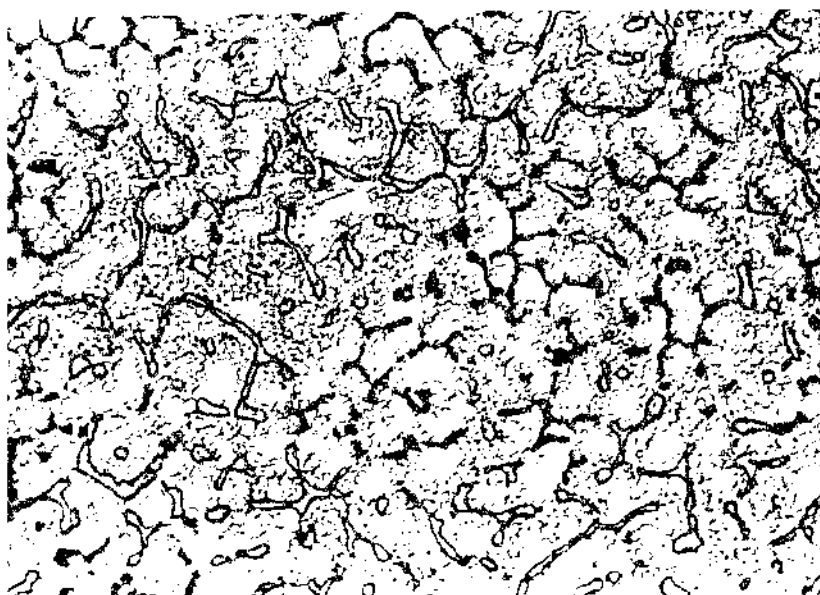


c)

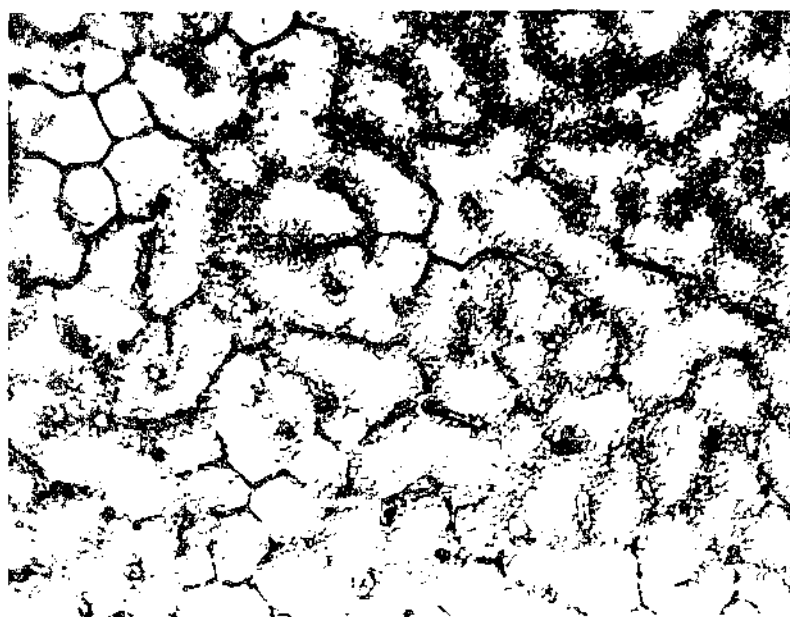
FIG.4.10 - Micrografias mostrando a variação do espaçamento dendrítico em função da distância à interface metal/molde.

a) e B) Secções longitudinais. Molde Pintado com Dycote 39. Aumento x 80.

c) Secção transversal. Solidificação unidirecional horizontal. Aumento x 162.



a) 20 mm



b) 80 mm

FIG.4.11.- Micrografias mostrando a variação do espaçamento dendrítico primário em função da distância à interface metal/molde . Molde Polido. Aumento x 648.

que mais sólido será formado em menos tempo.

Por outro lado as difusidades térmicas são muito maiores que as do soluto.

A difusidade térmica fisicamente exprime a capacidade de distribuição de temperatura ao longo do metal líquido, tendendo a eliminar a formação de gradientes térmicos, enquanto que a difusidade de soluto exprime a capacidade de difusão do soluto no líquido.

Se não há tempo suficiente para o soluto se difundir, a sua concentração deverá ser muito mais elevada no líquido adjacente à interface sólido-líquido que no líquido localizado a grandes distâncias da interface.

Então, conforme visto (capítulo 2, seção 2.3), haverá uma região próxima à interface sólido líquido fortemente super-resfriada, dando origem a protuberâncias que resultarão nas chamadas dendritas.

À medida que o processo de solidificação continua pelo engrossamento dessas protuberâncias, desenvolvem-se gradientes de concentração no líquido localizado entre as protuberâncias, de modo que sob determinadas condições ocorrerá uma nova instabilidade na interface de modo que protuberâncias secundárias são formadas a partir das primárias já formadas. O espaçamento destas ou dos ramos dendríticos, depende entre outras coisas, da extensão do super-resfriamento que o líquido pode manter durante a solidificação.

A dependência dos espaçamentos dendríticos com o tempo local de solidificação, taxa de resfriamento, distância e natureza da interface metal/molde, encontram-se registrados nas tabelas 4.1 e 4.2.

Uma curva representativa de d em função de t_f , foi obtida e mostrada na forma de gráficos log-log (figura 4.12 e 4.13).

Encontrou-se que:

$$d = (\text{const.}) t_f^n \quad (4.4)$$

onde:

$n = 0,55 \pm 0,1$ para os primários

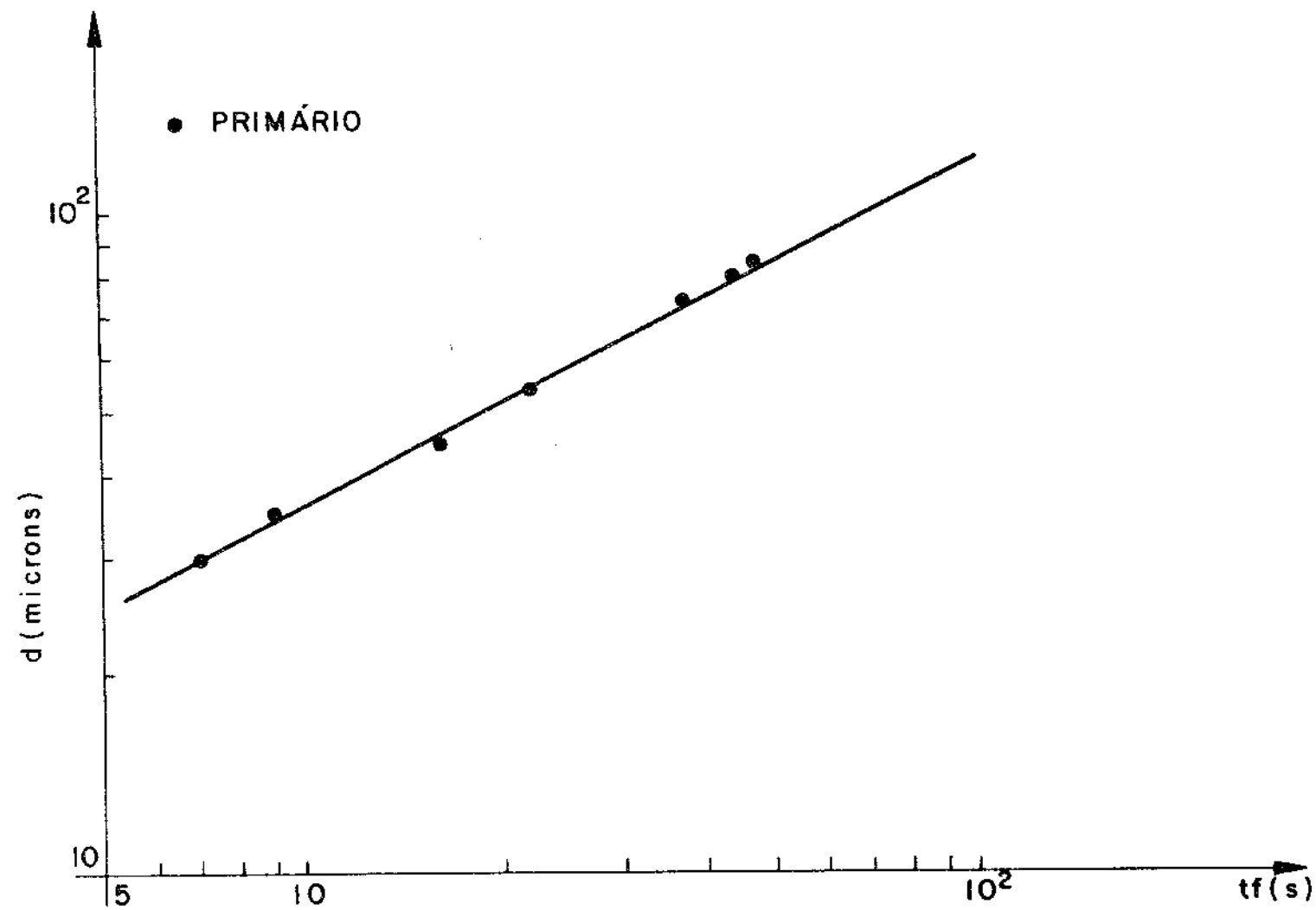


FIG. 4.12.- Variação do espaçamento dendrítico em função do tempo local de solidificação. Molde Polido.

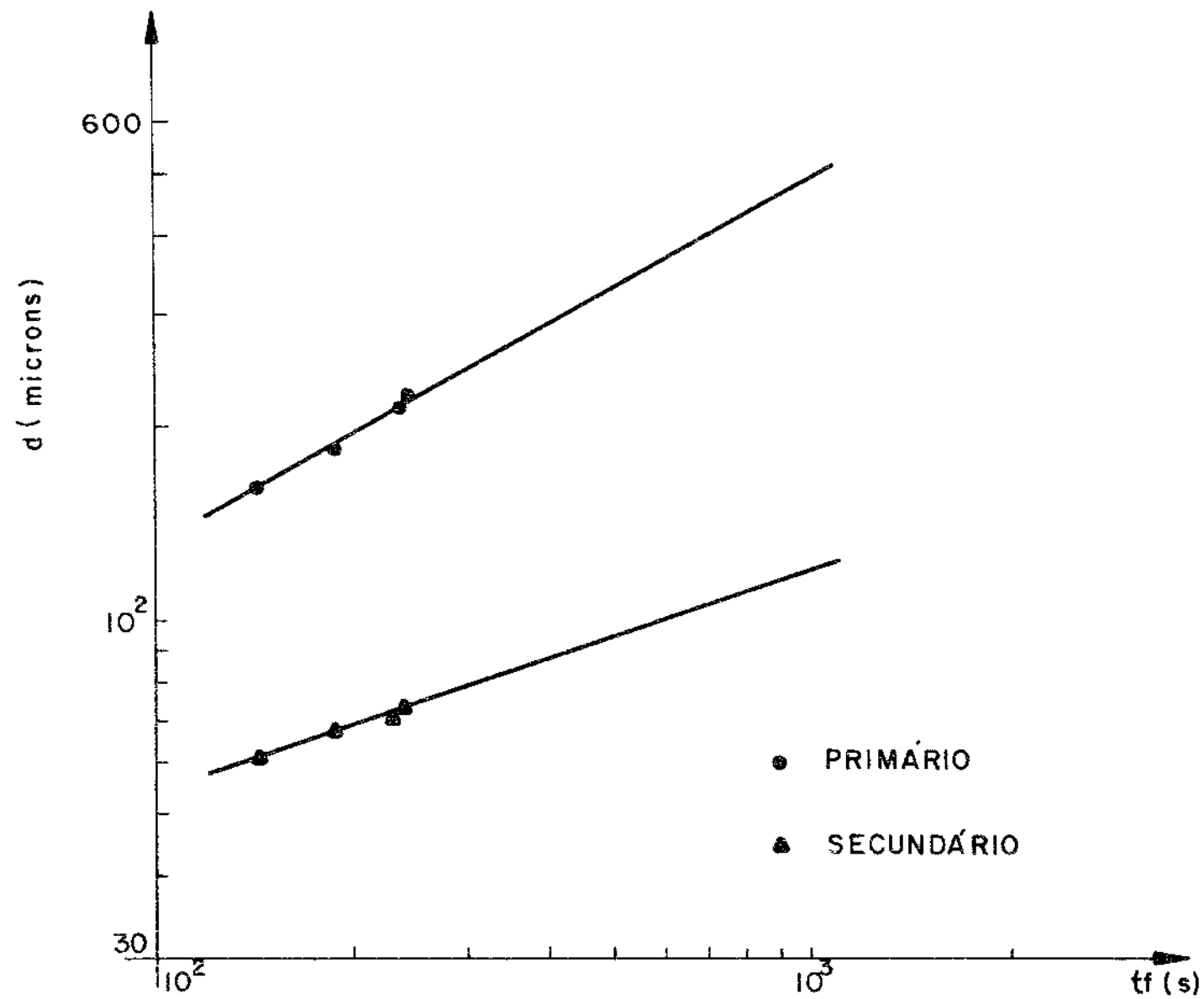


FIG. 4.13. - Variação do espaçamento dendrítico em função do tempo local de solidificação.
 Molde Pintado- Dycote 39.

$n = 0,33 \pm 0,1$ para os secundários

Relacionando $\underline{d}$, com a taxa de resfriamento (figuras 4.14 e 4.15) encontrou-se que:

$$d = (\text{const.}) \left[GR \right]^{-n} \quad (4.5)$$

onde o expoente $\underline{n}$ apresenta os mesmos valores que o mostrado acima.

Das expressões e dos gráficos obtidos, verificarse que à medida que GR aumenta (t_f diminui) os espaçamentos dendríticos tornam-se menores, e vice-versa, lentas taxas de resfriamento (alto t_f), maiores espaçamentos.

Essa dependência de $\underline{d}$ com GR e t_f pode ser explicado em função do super-resfriamento interdendrítico estabelecido.

Altas taxas de resfriamento, ocasionam um alto super-resfriamento, que tende a ser eliminado pelo crescimento de ramos no espaço interdendrítico.

A formação de ramos dendríticos com espaçamentos pequenos próximos um do outro tem o efeito de reduzir as diferenças de concentração, bem como a intensidade do super-resfriamento no líquido.

De fato, o espaçamento formado entre os ramos das dendritas é pequeno o suficiente para permitir que o líquido interdendrítico permaneça nesta região estando submetidos a tanto super-resfriamento quanto eles possam suportar.

Lentas taxas de resfriamento, ocasionam menor super-resfriamento de modo que maiores espaços dendríticos são formados.

Por outro lado, as figuras 4.16 e 4.17 indicam a variação dos espaçamentos dendríticos em função da distância e natureza da interface metal/molde.

Das observações presentes, nota-se que os espaçamentos dendríticos primários variam mais rapidamente que os secundários com a distância à interface metal/molde. A taxa de aumento dos espaçamentos dendríticos primários, sofrem um acréscimo mais a-

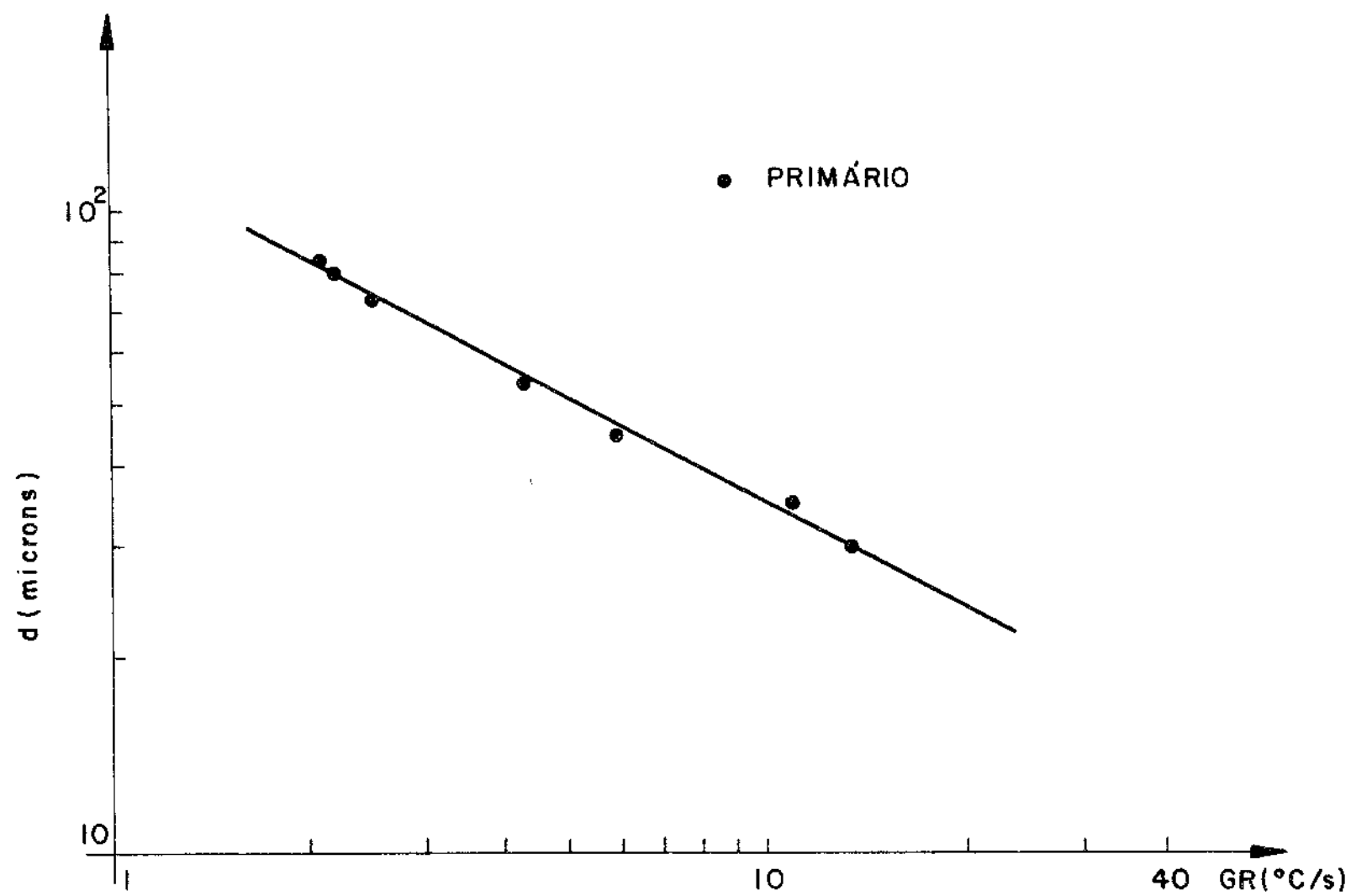


FIG. 4.14. - Variação do espaçamento dendrítico em função da taxa de resfriamento.
Molde Polido.

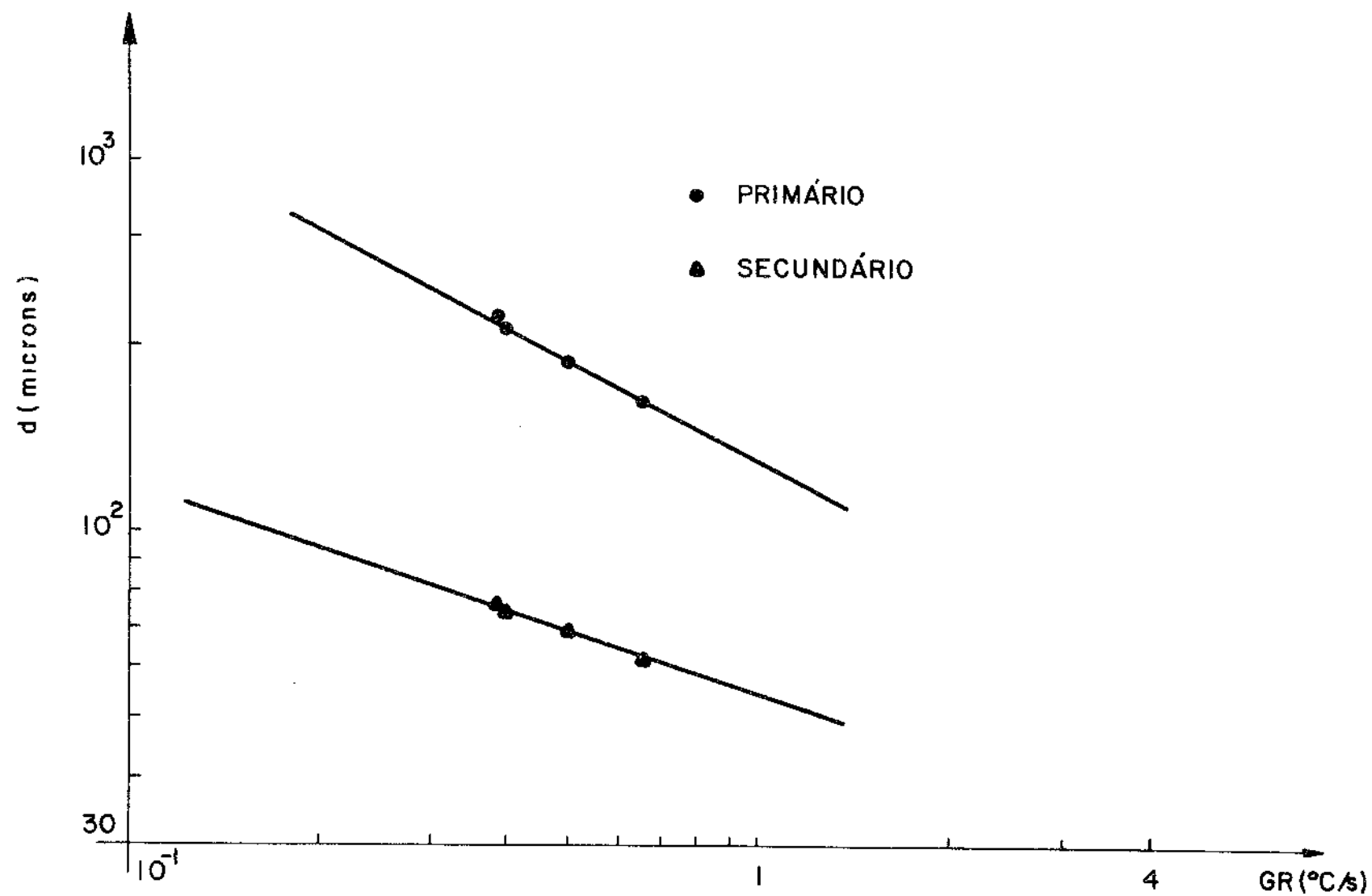


FIG.4.15.- Variação do espaçamento dendrítico em função da taxa de resfriamento.
Molde Pintado-Dycote 39.

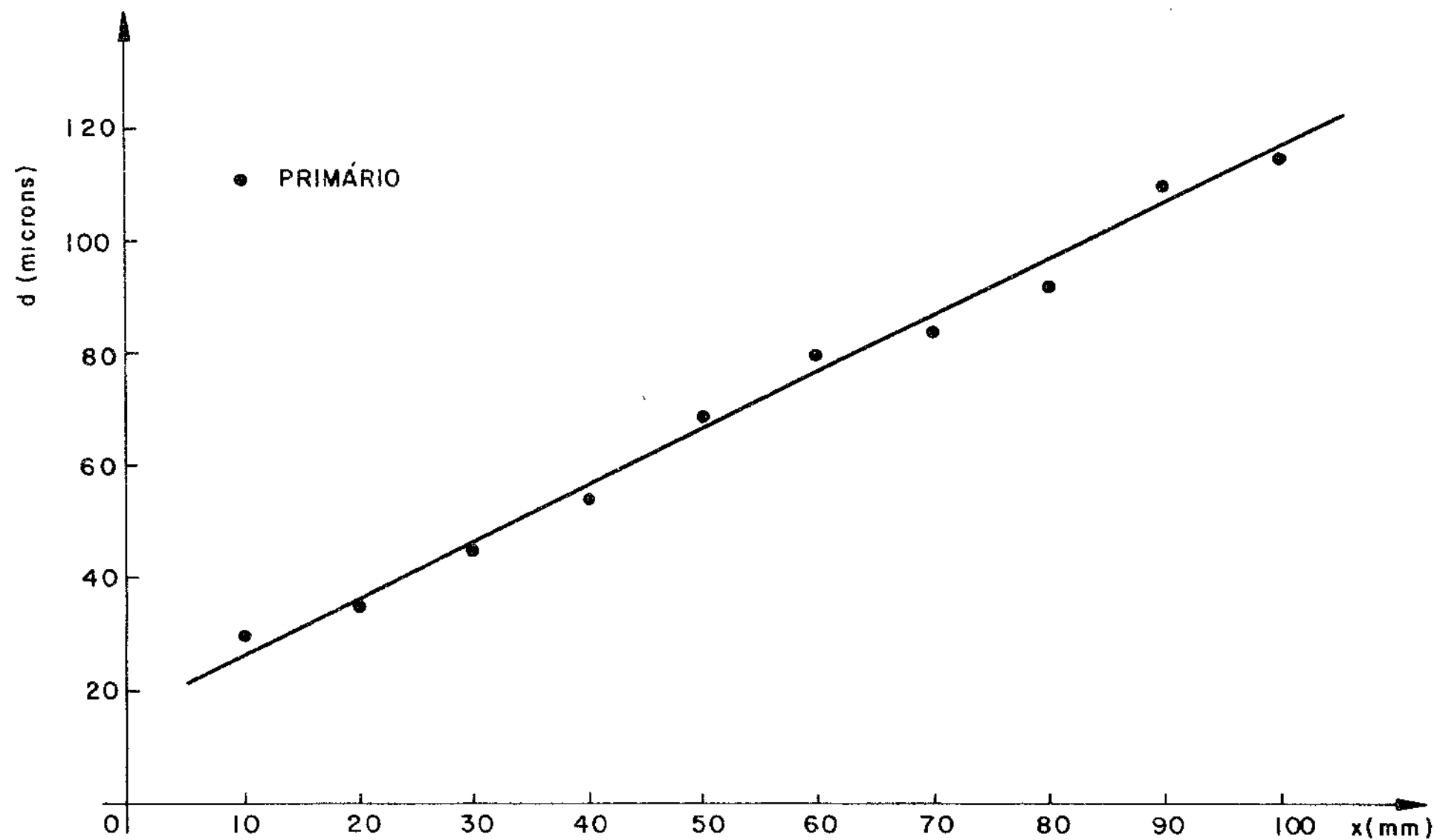


FIG. 4.16.- Variação do espaçamento dendrítico em função da distância à interface metal/molde.
Molde Polido.

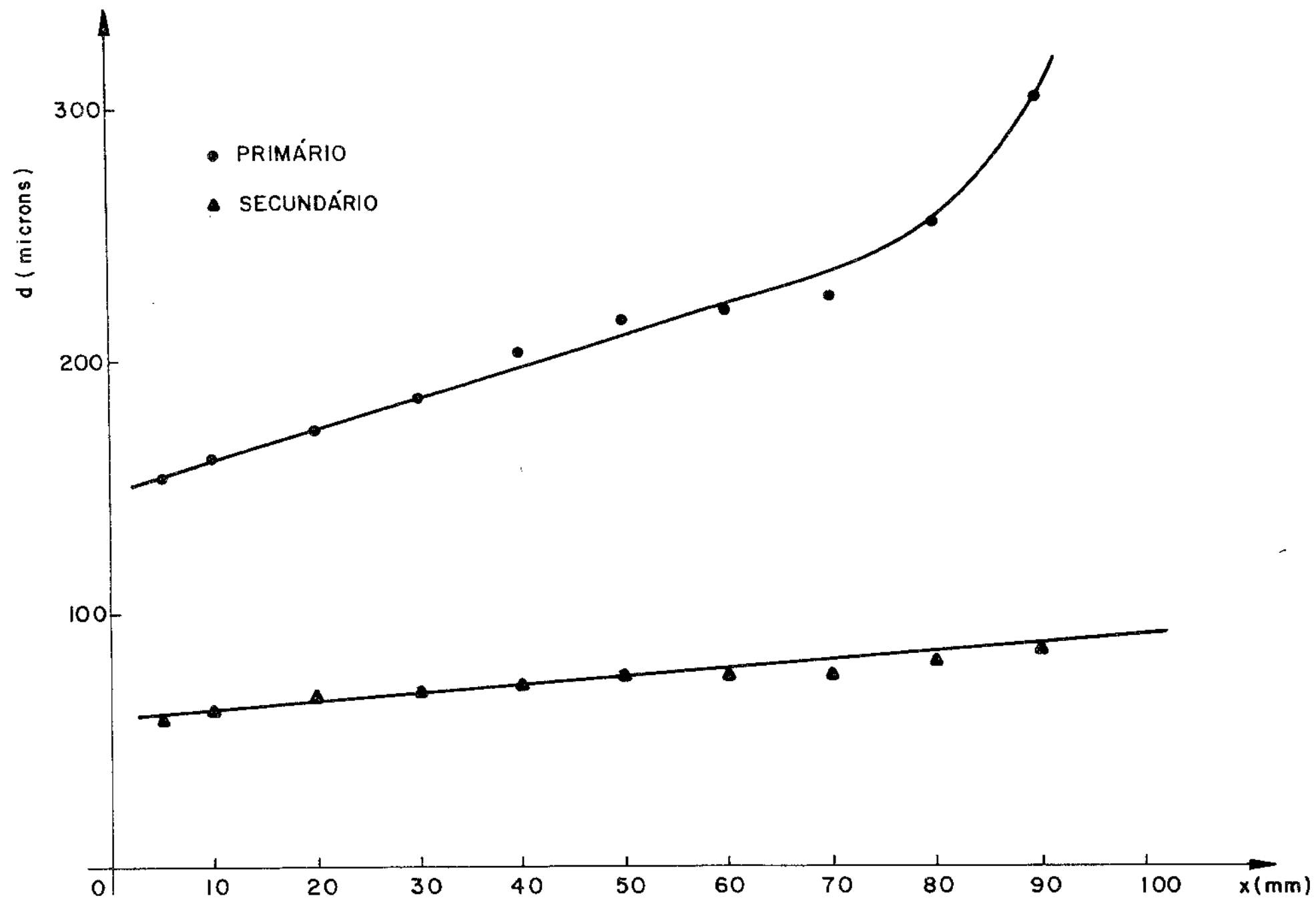


FIG.4.17.- Variação do espaçamento dendrítico em função da distância à interface metal/molde.
Molde Pintado-Dycote 39.

centuado a partir de 70mm (molde pintado), enquanto que para o molde polido, os espaçamentos conservam-se de tal modo que uma "reta média" possa ser traçada entre os vários pontos obtidos.

As razões para este rápido aumento (molde pintado), ainda não são muito conhecidas.

Pode ser devido à presença de mistura por convecção, baixos gradientes térmicos, decréscimo da taxa de crescimento, ou uma combinação, destes efeitos.

Verificou-se também que os espaçamentos primários medidos (molde pintado) apresentaram-se maiores que os obtidos para o molde polido. Sendo o molde polido, praticamente não há resistência térmica oferecida pela interface metal/molde de modo que a taxa de resfriamento é muito mais vigorosa.

Com isso, altos super-resfriamentos interdendríticos são formados resultando em espaços dendríticos menores.

Com o aumento da distância à interface metal/molde, começa a surgir uma resistência térmica, devido a camada de sólido formado, de modo que as taxas de resfriamento serão mais lentas, propiciando maiores espaços dendríticos.

No caso do molde pintado, já existe uma resistência térmica na interface metal/molde devido a camada isolante protetora.

Então, lentas taxas de resfriamento, estarão ocorrendo no decorrer da solidificação, de modo que o soluto terá mais tempo para se difundir na região interdendrítica, ocasionando maiores espaçamentos.

Desde que o transporte de massa é quem governa os espaçamentos dendríticos, deve-se esperar que quanto mais elevada for a taxa de resfriamento (baixo t_f) mais finas deverão ser as estruturas dendríticas.

Isto pode ser explicado, considerando-se o líquido interdendrítico.

Neste caso, a solidificação toma lugar pelo engrossamento das dendritas com rejeição contínua de soluto no líquido interdendrítico. A concentração de soluto, deverá apresentar um valor máximo na interface sólido-líquido, onde a rejeição é efetuada.

Altas taxas de resfriamento, menores espaçamentos dendríticos, de modo que a variação de concentração entre o líquido

interfacial e o líquido interdendrítico será elevada. Haverá a tendência de ramos interdendríticos eliminarem o super-resfriamento interdendrítico, resultando em dendritas mais finas.

Para lentas taxas de resfriamento (alto t_f) mais grossas serão as dendritas.

Contudo, os espaçamentos dendríticos finais podem tornar-se muito mais grosseiros que aqueles formados originalmente.

Vários processos podem tomar lugar, incluindo o "destacamento" e "refusão" dos ramos secundários. Uma razão para isso é que o super-resfriamento constitucional, é reduzido a um determinado valor, de modo que a "refusão" seja possível como efeito do raio de curvatura dos ramos sobre o seu ponto de fusão [1].

Na solidificação unidirecional horizontal (micrografia mostrada na figura 4.10c) as dendritas apresentaram-se bem grossas, devido principalmente a taxa de resfriamento envolvida, se bem que medidas de seus espaçamentos não terem sido realizadas.

Como a extração de calor se processava, pelo lento movimento do forno, havia mais tempo para que as dendritas crescessem.

4.4. SEGREGAÇÃO

De acordo com Flemings et al. [2] a microsegregação em lingotes e peças fundidas pode ser traduzida por um parâmetro denominado de índice de microsegregação, que procura relacionar os valores máximos e mínimos de um determinado soluto em estudo, medidos dentro de um espaço característico da microestrutura de solidificação, ou seja:

$$I_s = \frac{C_{\max}}{C_{\min}} \quad (4.6)$$

Tratando-se de estruturas dendríticas, essas concentrações são tomadas normalmente no centro das dendritas (primárias, secundárias) e na região compreendida entre dois desses centros.

Quando $I_s = 1$, o material é homogêneo, isto é, não existe microsegregação.

Contudo, quando I_s difere consideravelmente da unidade, então a microsegregação começa a atuar de modo significativo sobre o lingote ou peça fundida influenciando sobre as suas propriedades.

Em nosso presente trabalho, foram retiradas 10 amostras distanciadas entre si de 10 em 10mm, de um lingote de liga Al-5% Cu solidificado unidirecionalmente cujo molde apresentava-se revestido com Dycote 39; e analisadas pela microsonda eletrônica conforme descrito anteriormente no capítulo 3.

Através da microsonda eletrônica, procurou-se fazer uma varredura com um feixe de elétrons entre vários centros dendríticos e interdendríticos primários, à procura das grandezas máximas e mínimas, que possibilitasse a determinação do índice de microsegregação.

A figura 4.18 mostra a microestrutura de uma liga de Al-5% Cu (secção transversal) solidificada unidirecionalmente, indicando as marcações de microdureza efetuadas, bem como a linha ao longo da qual foram efetuadas a varredura pela microsonda eletrônica.

A mesma figura, por outro lado, indica o perfil de solututo obtido ao longo daquela linha. Encontrou-se que as concentrações mínimas de cobre alojavam-se no centro das dendritas primárias.

A medida que distanciava-se deste, a concentração elevava-se de tal modo a apresentar um valor máximo, valor este localizado praticamente no ponto médio entre dois desses centros.

Teoricamente, este valor máximo alcançado, deveria encontrar-se em torno de 33% de cobre, conforme previsto pelo diagrama de equilíbrio. No entanto, tal valor apresentava-se com uma concentração muito superior que a prevista.

Dependendo de quão grosseira ou fina é a mistura eutética e da sensibilidade da microsonda eletrônica, podem dar valores muito elevados podendo atingir em alguns casos o valor máximo da segunda fase (-53%).

Em nosso caso, a estrutura do eutético formado era muito fina, de modo que a incidência do feixe de elétrons (diâmetro do feixe -1,5 μ m) na região interdendrítica, detectava também a concentração de cobre originária da segunda fase, que se encontra disseminada entre a fase eutética.

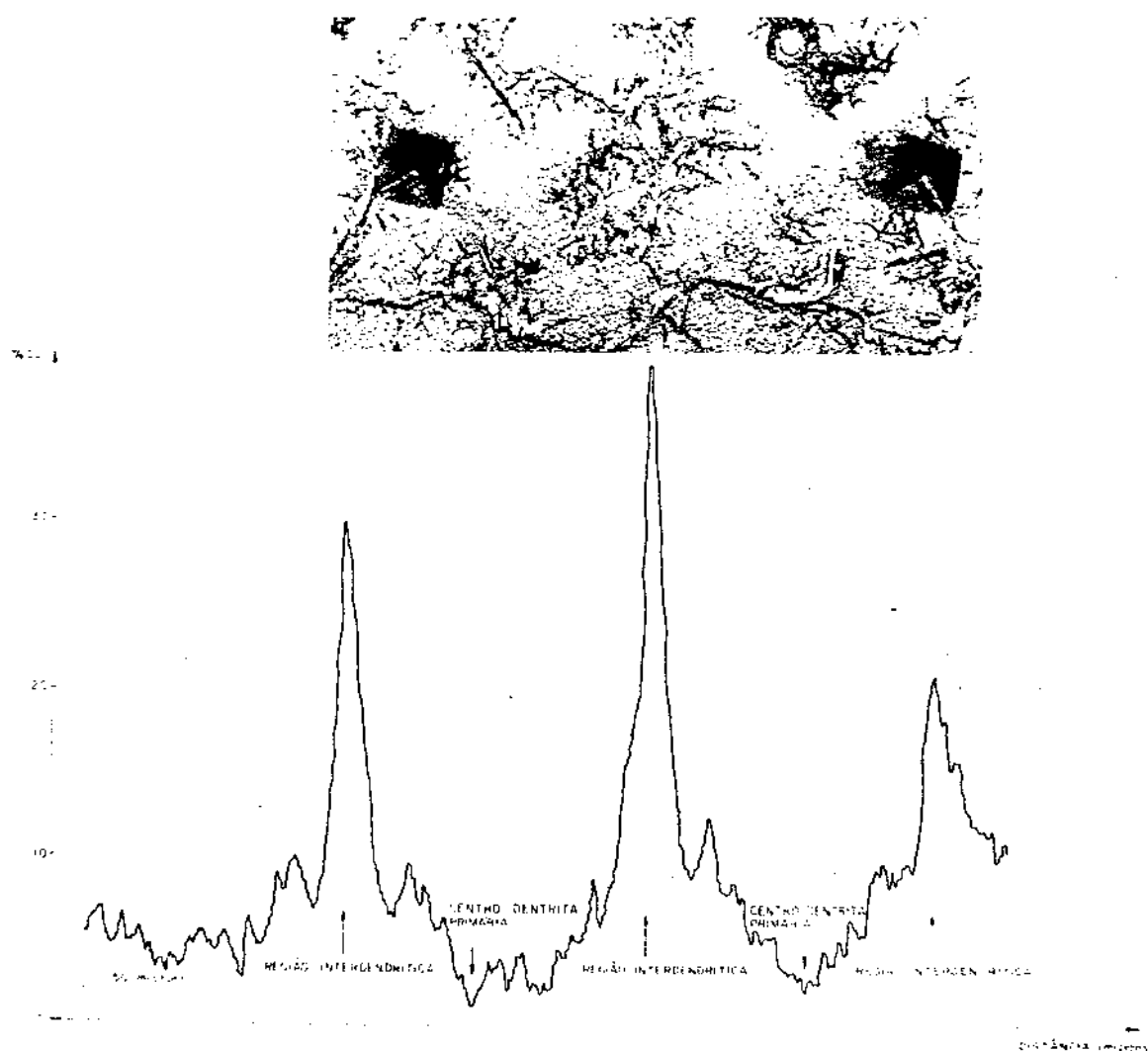


FIG.4.18.- Perfil da redistribuição de soluto no espaço interfendríptico primário da liga Al-5% Cu conforme determinado pela microsonda eletrônica.

Devido a isso, tornava-se difícil a determinação da concentração máxima real do cobre, e qualquer tentativa em se tomar valores na região interdendrítica poderia levar em considerações errôneas.

Resolveu-se então, fixar o feixe de elétrons no centro das dendritas primárias e selecionar a menor intensidade de Raio X o que corrigidos adequadamente (Apêndice C) representaria a concentração mínima de cobre. Abandonou-se as medidas efetuadas nas regiões interdendríticas, concentrando-se exclusivamente a atenção sobre os valores mínimos obtidos.

Os valores experimentais, encontram-se na tabela 4.3.

Uma representação gráfica de tais resultados, foi efetuada em função da distância à interface metal/molde, sendo mostrada na figura 4.19.

Nota-se da curva obtida, que as concentrações mínimas de cobre, situam-se em torno de 1,5% Cu.

Por outro lado, observa-se que as medidas efetuadas próximas à interface metal/molde, apresentaram teores mais elevados da concentração de cobre.

Uma das possíveis causas para este aumento, é a ocorrência de difusão no estado sólido durante e após a solidificação [3], a qual se verifica mais intensamente em regiões próximas à interface metal/molde, tendo em vista que nas mesmas, o espaçamento dendrítico é menor, no que resulta numa menor distância de difusão.

O soluto então a percorrerá em menos tempo, concentrando-se no centro das dendritas e elevando o teor de soluto deste.

Para regiões mais distantes, os espaçamentos dendríticos são maiores e em consequência apresenta maiores distâncias, para a difusão do soluto, resultando em menores concentrações.

Nestas regiões, as concentrações medidas aproximam-se entre si, mantendo valores praticamente constantes.

Segundo Flemings [3] o grau de difusão no estado sólido pode ser expresso por um parâmetro αk_0 (seção 2.4.2) onde α é uma grandeza adimensional e k_0 é o coeficiente de distribuição no equilíbrio.

Calculando-se o parâmetro αk_0 (tabela 4.4), encontrou-se os valores:

DISTÂNCIA A INTERFACE ME- TAL/MOLDE (mm)	Cu min (%)	$k_E = \frac{C_{min}}{C_0}$	FASE θ (Al ₂ Cu) (%)	FASE ** eutética (%)	K _E ***
10	1,61	0,32	5,0	10,5	0,21
20	1,59	0,31	4,7	9,8	0,22
30	1,57	0,31	4,6	9,2	0,24
40	1,54	0,30	4,5	9,0	0,25
50	1,52	0,30	4,5	9,0	0,25
60	1,51	0,30	4,5	9,0	0,25
70	1,52	0,30	4,4	8,8	0,25
80	1,51	0,30	4,4	8,8	0,25
90	1,49	0,29	4,3	8,6	0,25
100	1,50	0,30	4,3	8,6	0,25

$$** f_E \cong 2,1 [A_f]_{\theta}$$

$$*** k_E = 1 + \frac{\ln\left(\frac{C_E}{C_0}\right)}{\ln f_E}$$

TABELA 4.3 - Valores medidos da concentração mínima de cobre, coeficiente de distribuição efetivo, fase θ , fase eutética em função da distância à interface metal/molde.

Molde pintado com Dycote 39.

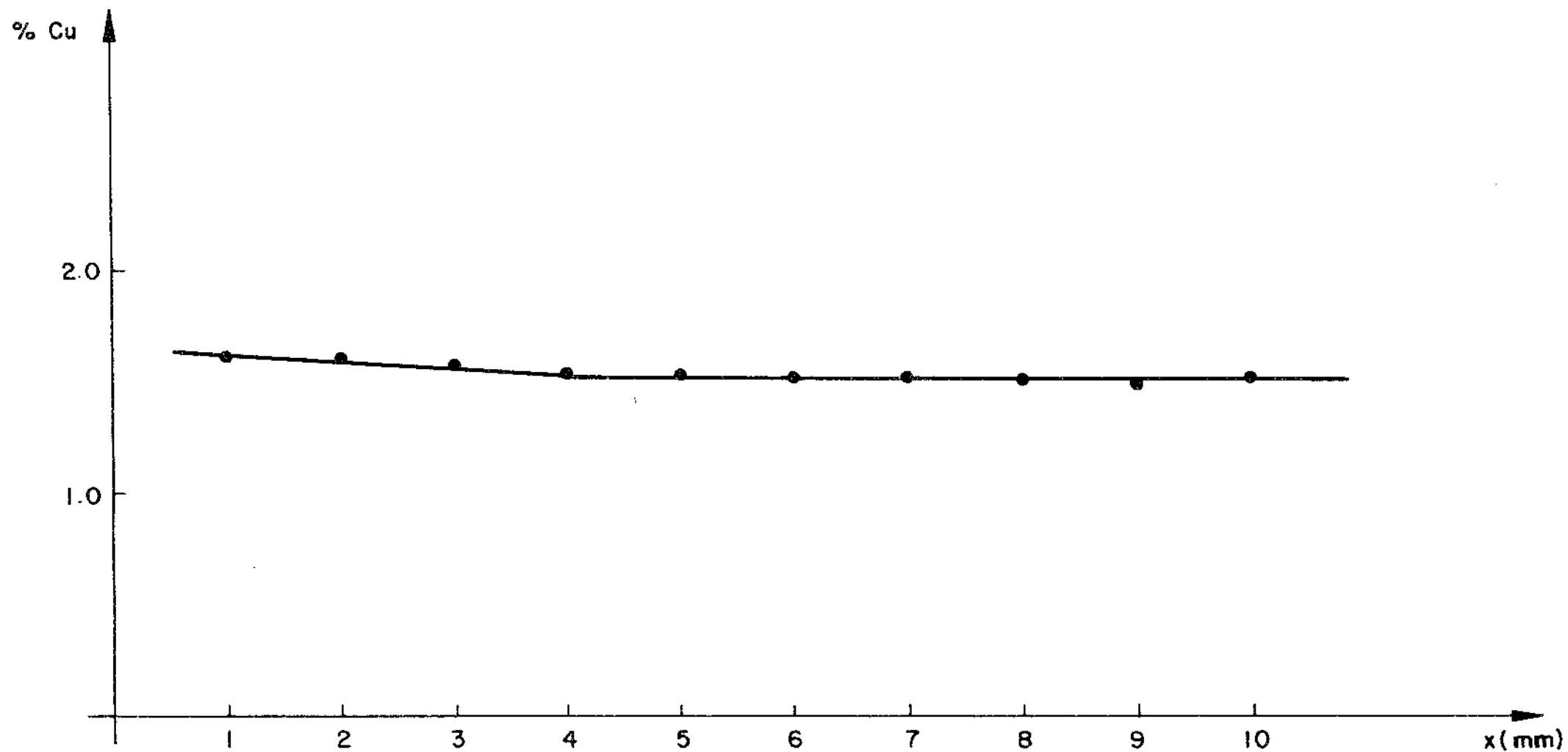


FIG.4.19.- Variação da concentração mínima de cobre no centro das dendritas primárias em função da distância à interface metal/molde.
Molde Pintado-Dycote 39.

Tempo Local (s)	d(microns)	* αk_0
144	161	0,004
191	186	0,004
237	215	0,003
242	230	0,003

$$* \alpha = \frac{4 D_s t_f}{d^2}$$

TABELA 4.4.- Valores calculados do parâmetro de difusão no estado sólido (αk_0).

$$D_s = 0,29 \exp \left[\frac{-31120}{R T} \right] \text{ extraído de Murphy [4]}$$

De acordo com Flemings, a difusão no estado sólido será desprezível se $\alpha k_0 \ll 0,1$.

No entanto encontramos que $\alpha k_0 < 0,1$, mas não se pode afirmar que a difusão no sólido seja desprezível.

Vários fatores podem influir:

- A morfologia real das dendritas é de certa forma, mais complexa que o modelo de placas dendríticas adotado por Flemings, geralmente usado para os cálculos envolvendo difusão no estado sólido. Uma estrutura dendrítica típica é mostrado na figura 4.20.
- O cálculo do coeficiente de difusão de soluto no sólido (D_s), extraído da literatura [4], talvez tenha sido escolhido de forma indevida, para representar a difusão de Cobre em Alumínio.
- Os espaçamentos dendríticos, foram medidos quando a liga já se encontrava totalmente solidificada. No entanto tais espaçamentos são diferentes daqueles formados no início da solidificação, onde as dendritas começaram a se formar. Isto pode levar a erros. Na verdade estes espaçamentos são menores que aqueles.

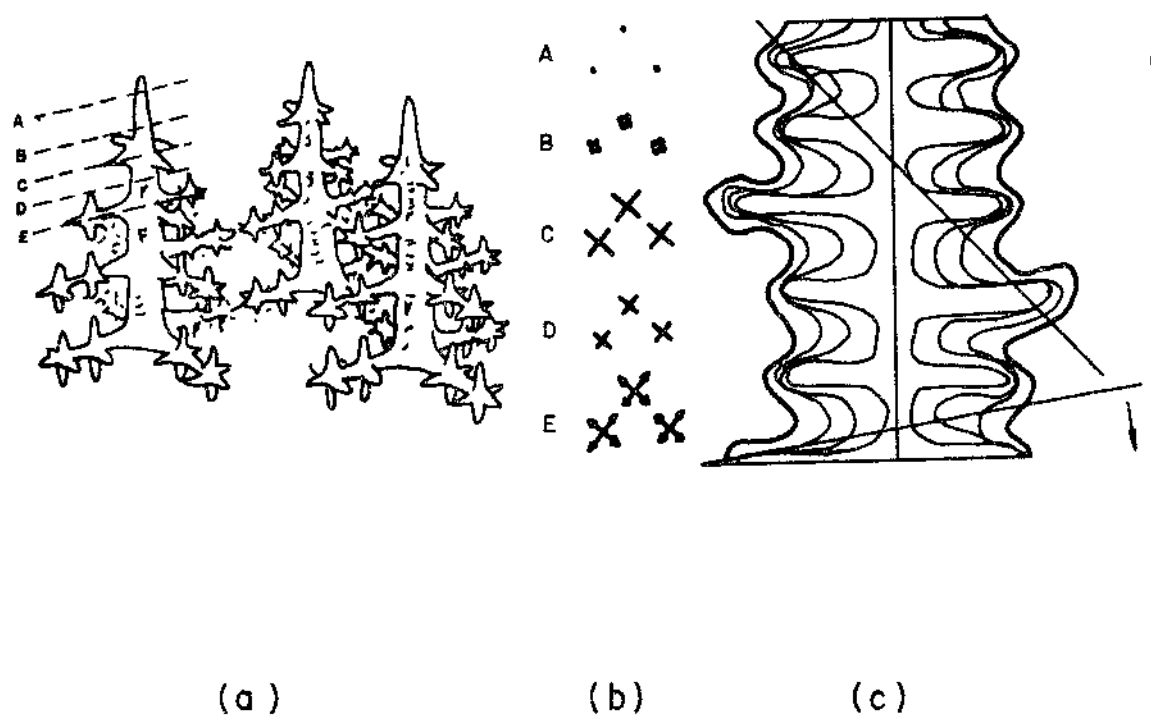


FIG.4.20.- a) Estrutura dendrítica típica. A ramificação primária está na direção da solidificação. A ramificação secundária é perpendicular à primária e a direção da solidificação. Nas extremidades das ramificações secundárias podem surgir as ramificações terciárias.

b) Cortes transversais (perpendicular a direção da solidificação) indicados por: A, B, C, D, E.

c) Corte longitudinal (paralelo a direção da solidificação).

- d) O centro das dendritas, não corresponderia ao seu centro real, podendo, devido a erros experimentais serem tomados um pouco além do local desejado.

Outro fator que deve ser considerado é o problema de macrosegregação inversa ocorrido pelo cobre.

Medindo-se a fração de eutético formado durante a solidificação, para cada uma das 10 amostras extraídas do lingote onde a interface estava pintada, constatou-se que para regiões próximas à interface metal/molde a fração do eutético apresentava valores mais elevados que outros situados a maiores distâncias (tabela 4.3).

Este aumento da quantidade de eutético, próximo à interface metal/molde, pode ser explicado levando-se em consideração a macrosegregação inversa.

Este tipo de macrosegregação (apresentado na secção 2.4) contrariamente ao caso da segregação normal, será tanto mais intenso quanto mais dendrítica for a micro-morfologia de crescimento da estrutura solidificada.

Como seu nome indica o perfil final de distribuição de soluto será inverso ao que resulta da macrosegregação normal, ou seja, a base do lingote resulta segregado positivamente, ao passo que o topo do mesmo resulta segregado negativamente.

Devido as condições de super-resfriamento constitucional os espaços interdendríticos formam verdadeiros micro-canais, permitindo que o metal líquido enriquecido em soluto (que tende a se acumular adiante da interface) possa fluir livremente nesses canais. O "esqueleto" dendrítico durante a solidificação se contrai volumetricamente permitindo que o líquido enriquecido em soluto seja enviado através destes canais, dando como resultado que as regiões mais próximas ao local de maior extração de calor apareçam ricas em soluto.

A fim de comprovar tal suposição, duas amostras foram extraídas do lingote em regiões, uma bem próxima à base do lingote e outra situada no topo do mesmo. Efetuaram-se medidas de fluorescência de Raios X dando como resultado a figura 4.21.

Constatou-se que a base do lingote apresentava um teor de soluto superior ao encontrado no topo do mesmo. Se bem que, a análise tenha sido qualitativa, devido a ausência de pa-

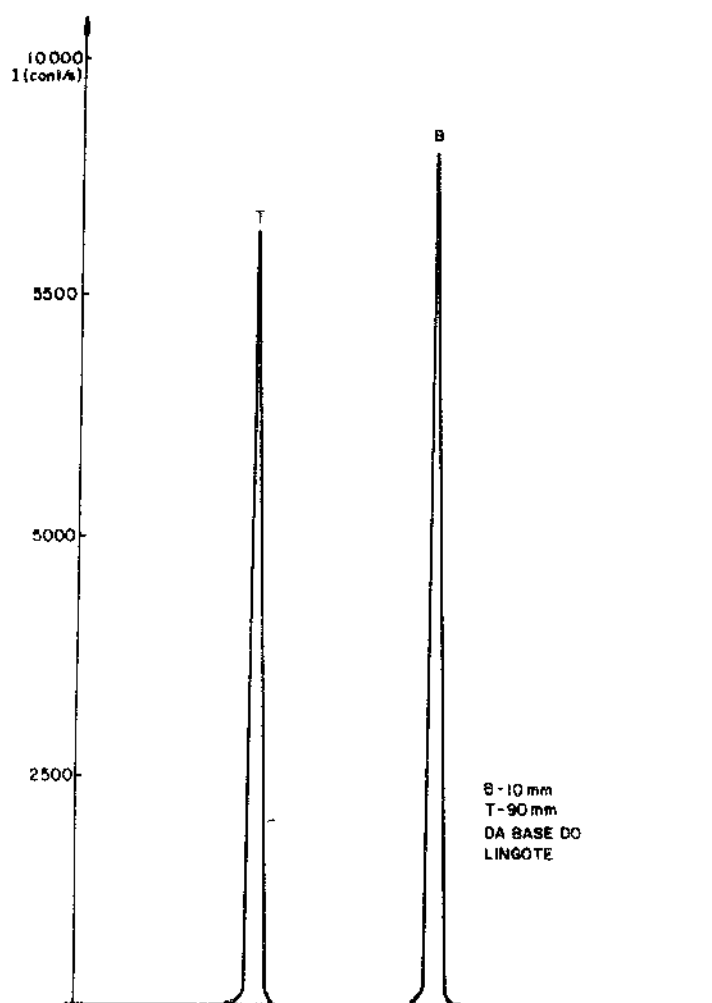


FIG. 4.21.- Variação da concentração de cobre observada em duas amostras extraídas em região próxima à base e ao topo do lingote, conforme medidas efetuadas por fluorescência de Raios X.

drões de Al-Cu, foi suficiente para comprovar as nossas suposições.

Uma análise mais apurada da fração de eutético será efetuada na seção seguinte, analisando-se seu efeito sobre a determinação do coeficiente de distribuição efetivo.

4.5. VELOCIDADE DE ENGROSSAMENTO DAS DENDRITAS

Os resultados experimentais apresentados nas figuras 4.22 e 4.23 indicam a variação da velocidade de engrossamento das dendritas em função da distância à interface metal/molde e da natureza da interface metal/molde. Esta figura foi construída a partir dos valores listados nas tabelas 4.1 e 4.2.

Ao estudar-se a velocidade de engrossamento das dendritas é necessário fazê-lo em termos do tempo local de solidificação e espaçamentos dendríticos.

O tempo local de solidificação conforme visto anteriormente (seção 4.1) define o tempo local de coexistência de sólido e líquido, num dado ponto no lingote de peça fundida.

Durante a solidificação o avanço das "cabeças das dendritas", é acompanhado pela formação de uma zona pastosa, onde sólido e líquido coexistem simultaneamente. Nesta região, as dendritas começam a criar forma.

A figura 4.24 esquematiza a presença da zona pastosa, mostrando o processo de desenvolvimento e engrossamento das dendritas secundárias.

Para avaliar a velocidade de engrossamento das dendritas, pode-se fazer uso da expressão:

$$V = \frac{d/2}{t_f} \quad (4.7)$$

Deve-se notar que V é a velocidade média de engrossamento, na realidade a velocidade vai variar durante o crescimento.

Conforme visto na seção 4.3 à medida que o tempo local

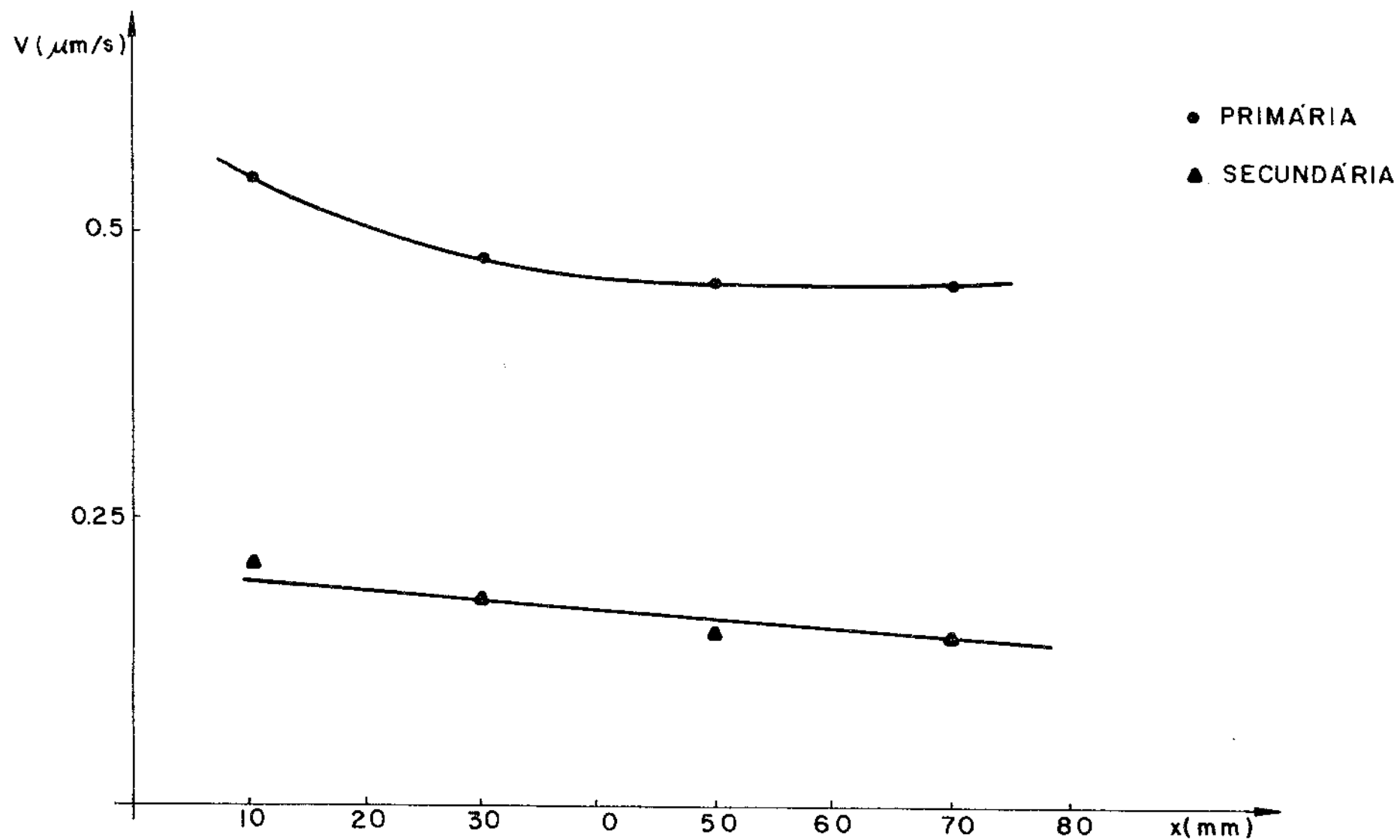


FIG.4.22.- Variação da velocidade de engrossamento das dendritas em função da distância à interface metal/molde.
 Molde Pintado com Dycote 39.

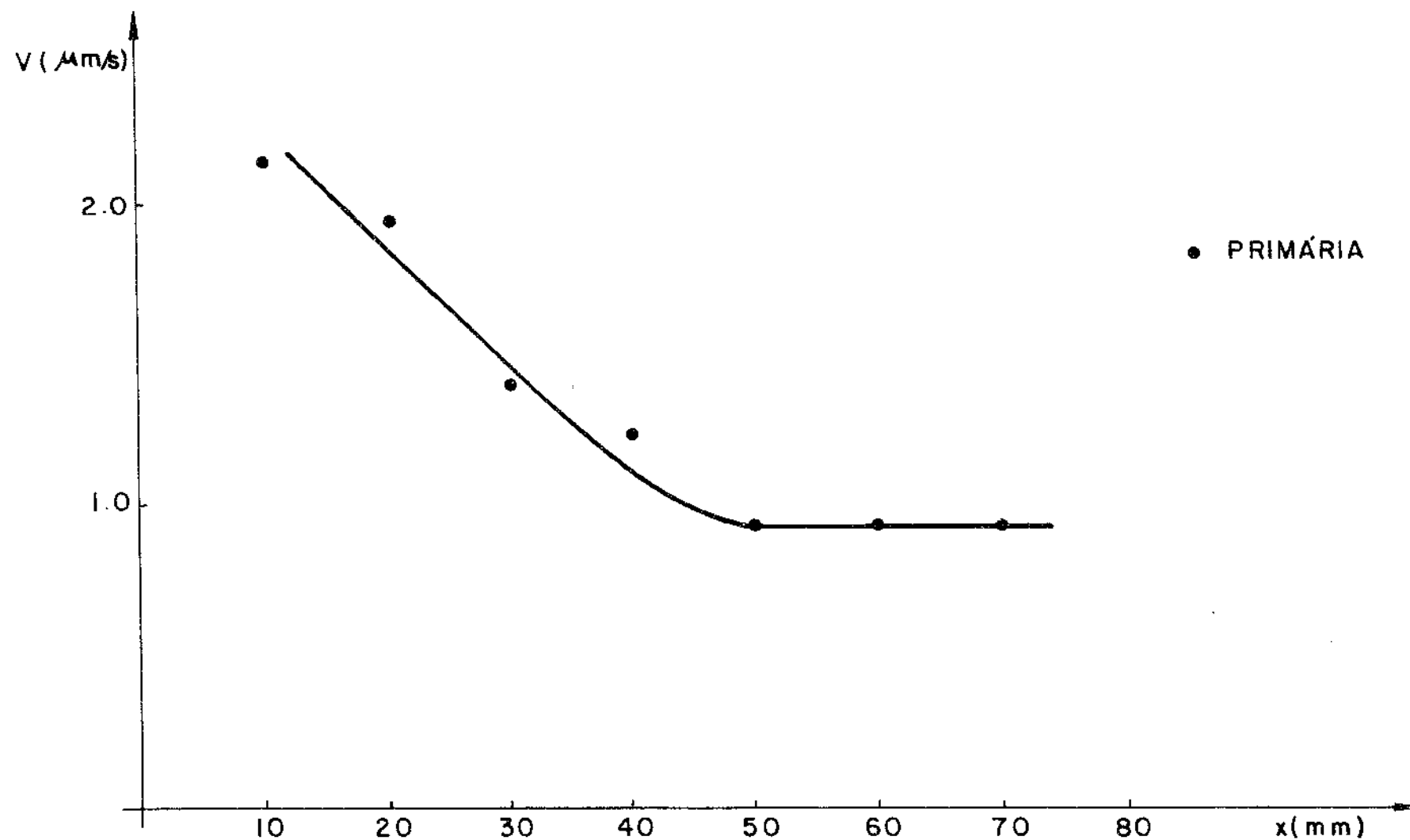
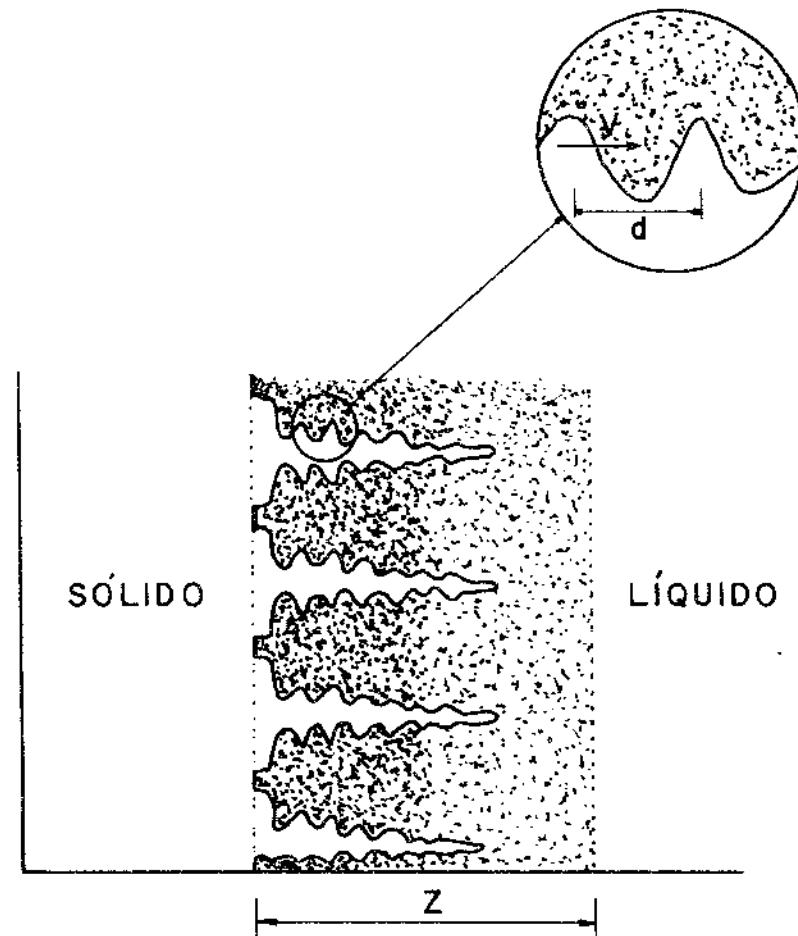


FIG. 4.23.- Variação da velocidade de engrossamento das dendritas em função da distância à interface metal/molde.
Molde Polido.



d = espaçamento dendrítico secundário
 v = velocidade de engrossamento.
 z = zona pastosa.
 R = velocidade de avanço das "cabeças das dendritas".

FIG.4.24.- Representação esquemática da formação e engrossamento das dendritas secundárias.

de solidificação é aumentado (diminuição da taxa de resfriamento) os espaçamentos dendríticos vão se tornando maiores e mais grosseiros, e vice-versa, uma diminuição do tempo local (aumento da taxa de resfriamento) os espaçamentos dendríticos tornam-se menores e mais finos. Verifica-se então que a velocidade de engrossamento é mais acentuada para menores espaçamentos dendríticos e conseqüentemente menores tempos locais de solidificação.

As medidas da velocidade de engrossamento das dendritas foram tomadas, considerando-se os espaçamentos dendríticos primários e secundários. No caso do molde polido, foram efetuadas medidas levando-se em consideração, unicamente os espaçamentos primários, uma vez que dado às características de extração de calor, serem mais vigorosas, praticamente não foi possível medir os secundários. As dendritas neste caso, apresentaram uma estrutura muito semelhante à celular.

Voltando novamente à figura 4.23, observa-se que à medida que distancia-se da interface metal/molde (molde polido) a velocidade de engrossamento decresce acentuadamente até uma distância próxima de 50mm. A partir daí, o decréscimo é menos acentuado, tendendo a manter-se praticamente constante para maiores distâncias.

Isto pode ser explicado, em termos do fluxo de calor (seção 2.5). A eficiência do contato térmico metal/molde, é função essencialmente do estado superficial do molde. Dependendo da rugoridade, películas oxidadas e principalmente películas de recobrimentos protetoras, haverá uma modificação na resistência térmica do contato metal/molde.

Para distâncias mais próximas ao molde, a taxa de resfriamento é muito elevada. Sendo o molde polido, a extração de calor pela superfície daquele será mais intensa, uma vez que existe pouca resistência térmica oferecida entre o contato metal/molde. Então a velocidade de engrossamento das dendritas, tende a possuir valores mais elevados nestas regiões.

À medida que distancia-se da interface metal/molde, parte do líquido já se solidificou, então esta camada sólida funciona como uma elevada resistência térmica entre o metal solidificado e o líquido restante a solidificar. Então a velocidade de engrossamento das dendritas se dará mais lentamente.

No caso do molde revestido com Dycote 39, a camada iso-

lante por si só já funciona como uma alta resistência térmica no contato metal/molde. Se bem que a taxa de resfriamento, a distância próxima à interface metal/molde seja mais elevada que para as maiores distâncias, a camada isolante diminui a velocidade de solidificação. A camada de sólido formado, também funciona como uma resistência na interface, mas seu efeito é menos acentuado que no molde polido, uma vez que aquele já iniciou a solidificação com uma elevada resistência térmica.

A velocidade de engrossamento então decresce menos acentuadamente.

4.6. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO EFETIVO

Foram utilizadas 10 amostras da liga Al-5% Cu, extraídas do lingote cujo molde foi revestido com Dycote 39.

Através de medidas efetuadas pela microsonda eletrônica, conseguiu-se determinar as concentrações mínimas de cobre, estas localizadas no centro das dendritas primárias.

Foram também medidas a fração de eutético formado, em cada amostra, conforme descrito no capítulo 3.

Para cada valor da concentração mínima, calculou-se o coeficiente de distribuição efetivo, k_E , fazendo-se uso da relação:

$$k_E = \frac{C_{\min}}{C_0} \quad (4.8)$$

onde C_0 é a composição nominal da liga.

Por outro lado, conhecendo-se a fração de eutético e a equação de Scheil generalizada, extraiu-se também, os valores de k_E .

Desde que

$$C_L = C_0 f_L^{k_E-1} \quad (4.9)$$

impondo as condições de contorno

$$C_L = C_E \rightarrow f_L = f_E$$

então

$$C_E = C_O \cdot f_E^{k_E - 1}$$

$$k_E = 1 + \frac{\ln \left(\frac{C_E}{C_O} \right)}{\ln f_E} \quad (4.10)$$

Obtidos os valores de k_E a partir das duas relações estas foram comparados entre si e com k_O .

As medidas das concentrações mínimas de cobre, oscilam em torno de 1,50%, sendo que os valores mais elevados encontram-se próximos à interface metal/molde (seção 4.3).

Observa-se que $C_{\min}/C_O$ mantém-se em torno de 0,30, não sofrendo variações significativas ao longo do lingote. Por outro lado, k_E , obtido a partir da equação (4.10) apresenta valores em torno de 0,25, com uma fração eutética oscilando em torno de 9%.

Comparando os resultados de k_E com k_O , nota-se algumas diferenças, sendo $k_E > k_O$.

Várias suposições podem ser propostas, para explicar tais diferenças.

Considere-se por exemplo o caso de uma liga que esteja solidificando dentro de uma barqueta de comprimento L (figura 4.25(a)) com uma convecção de tal modo que a camada limite de soluto (δ_s) seja idêntica ao mostrado na figura 4.25(b).

Sendo $\delta_s \ll L$, esta será desprezível quando comparado com as dimensões da barqueta.

$$\text{Sendo } k_E = \frac{C_s^i}{C_L^\infty} \text{ e } k_O = \frac{C_s^i}{C_L^i}, \quad k_E = k_O \text{ somente se a}$$

velocidade de avanço da interface for muito lenta, alta difusividade do soluto no líquido e máxima agitação de modo que δ_s seja mf

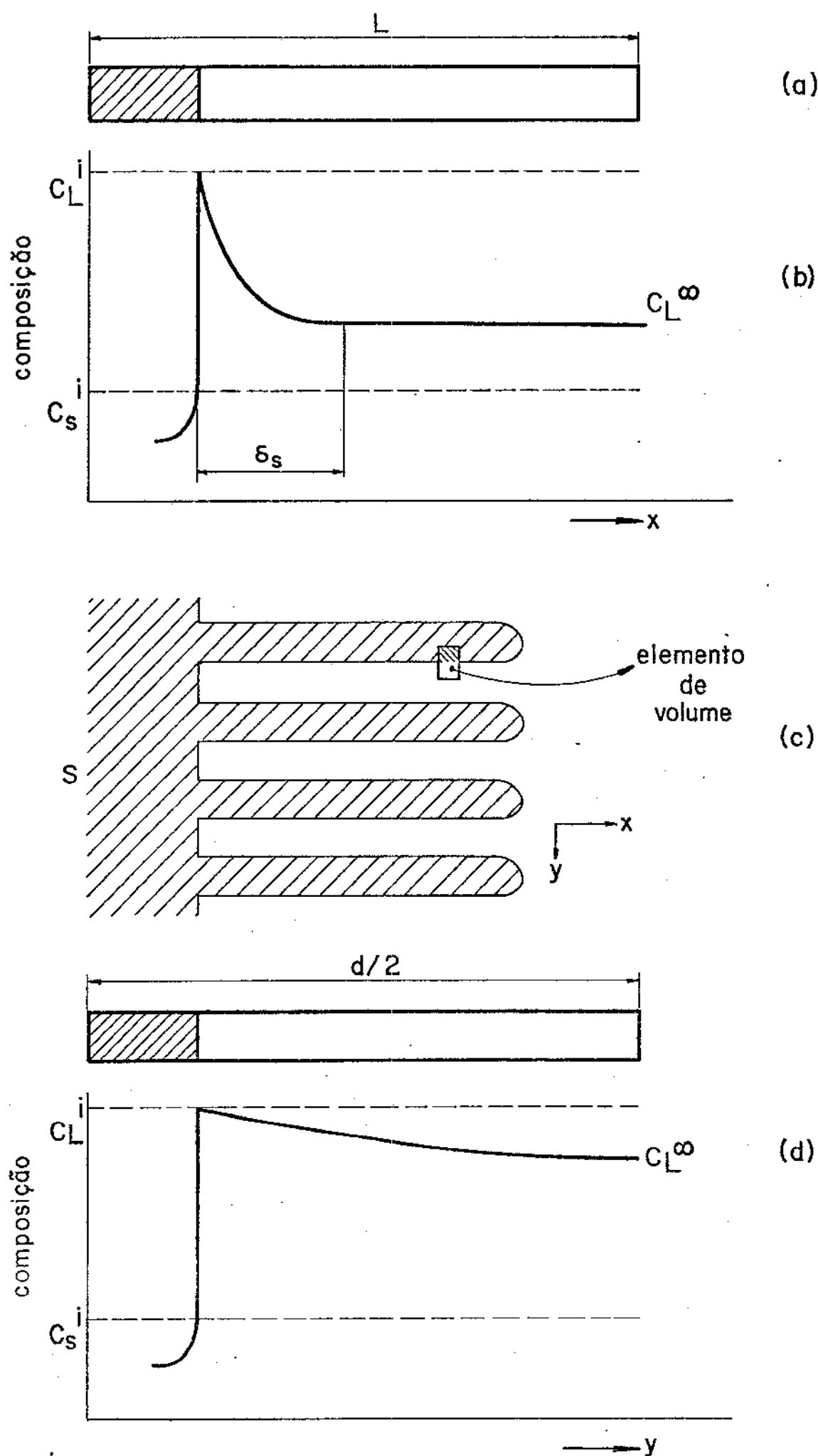


FIG.4.25.- a) Solidificação de uma liga contida numa barqueta de comprimento L .
 b) Perfil da redistribuição de soluto na direção de solidificação.
 c) crescimento celular (dendrítico)
 d) Perfil distribuição de soluto transversal à direção de crescimento.

nimo.

Como na prática estes parâmetros são difíceis de serem constatados, normalmente $k_E \neq k_0$.

No entanto em nosso caso, a solidificação se efetuou em condições tais que a interface não se manteve plana, mas sim com uma "interface dendrítica".

Considerando, um elemento de volume, na região, interdendrítica (figura 4.25.(c)), observa-se que δ_s não é desprezível como no caso anterior.

Sendo $\delta_s \gg d$ (δ_s normalmente é da ordem de milímetros) seria de se esperar que $k_E = k_0$, ou seja

$$c_L^i = c_L^\infty$$

No entanto, verificou-se que $k_E \neq k_0$.

A fim de explicar tais diferenças, deve-se considerar:

- a) As equações (4.8) e (4.10) utilizadas na determinação de k_E , não preveem a difusão de soluto no sólido, o que conforme visto na seção 4.3, verificou ser importante.
- b) Caso não houvesse macrosegregação, a fração de eutético, f_E , deveria apresentar-se uniformemente ao longo do lingote. Verificou-se, na seção 4.3 a ocorrência de macrosegregação inversa do cobre em alumínio, de modo que em regiões próximas à base do lingote, encontrou-se maiores valores para f_E que em regiões próximas ao topo do lingote (tabela 4.3). Devido a essa variação de f_E , o k_E obtido a partir da equação (4.10) apresentou menores valores para regiões próximas ao molde (10 e 20mm) mantendo um valor praticamente uniforme para maiores distâncias.
- c) Na verdade as condições de contorno impostas, bem como a equação (4.10) não são totalmente válidas para a determinação de k_E , se utilizar-se das medidas de f_E .

O principal fator é definir o ponto onde o eutético co

meça a se formar, ou seja, quando a composição do sólido atingir C_{SM} ou o líquido atingir C_E (isto vai ocorrer no mesmo tempo para $k_E = k_0$ mas não para $k_E < k_0$).

Consideremos a figura 4.26.

Esta figura mostra as distribuições de soluto para uma dada liga levando-se em consideração diferentes valores para k_E .

Conforme visto da equação 2.9, o valor mínimo para $k_E = k_0$, deverá ocorrer quando:

$$\frac{R \delta_s}{D_L} \ll 1$$

de modo que δ_s seja mínimo.

O valor máximo de $k_E = 1$ é obtido quando $\frac{R \delta_s}{D_L} \gg 1$.

Sob estas condições, qualquer convecção presente tem efeito desprezível sobre a distribuição de soluto.

A equação (4.9) aplica-se somente na região de crescimento monofásica e excluem os estados transitórios inicial e final.

Quando $k_E = k_0$, a composição do líquido C_L alcança a do eutético C_E , quando a composição do sólido alcança o seu máximo em C_{SM} .

Quando $k_E \neq k_0$, $k_0 < 1$ (sistemas eutéticos), uma região é formada com duas fases sólidas com composição que varia continuamente até atingir o final da solidificação.

Neste caso, o ponto final não é bem definido.

De fato, provavelmente o que vai ocorrer na prática é que uma mistura das duas fases será produzido quando a composição do sólido atingir seu valor máximo (C_{SM}), mas essa mistura vai ter uma composição média (C_L') um pouco menor que a composição eutética (C_E), quer dizer um pouco mais de α e menos θ o que é normal na mistura eutética.

Sendo a solidificação, um processo de não equilíbrio, e apoiando-se nas considerações feitas acima, conclui-se que a condição de contorno ($C_L = C_E$, $C_s = C_{SM}$, $f_L = f_E$) neste caso não pode ser aplicada (a não ser em condições tais que a interface se

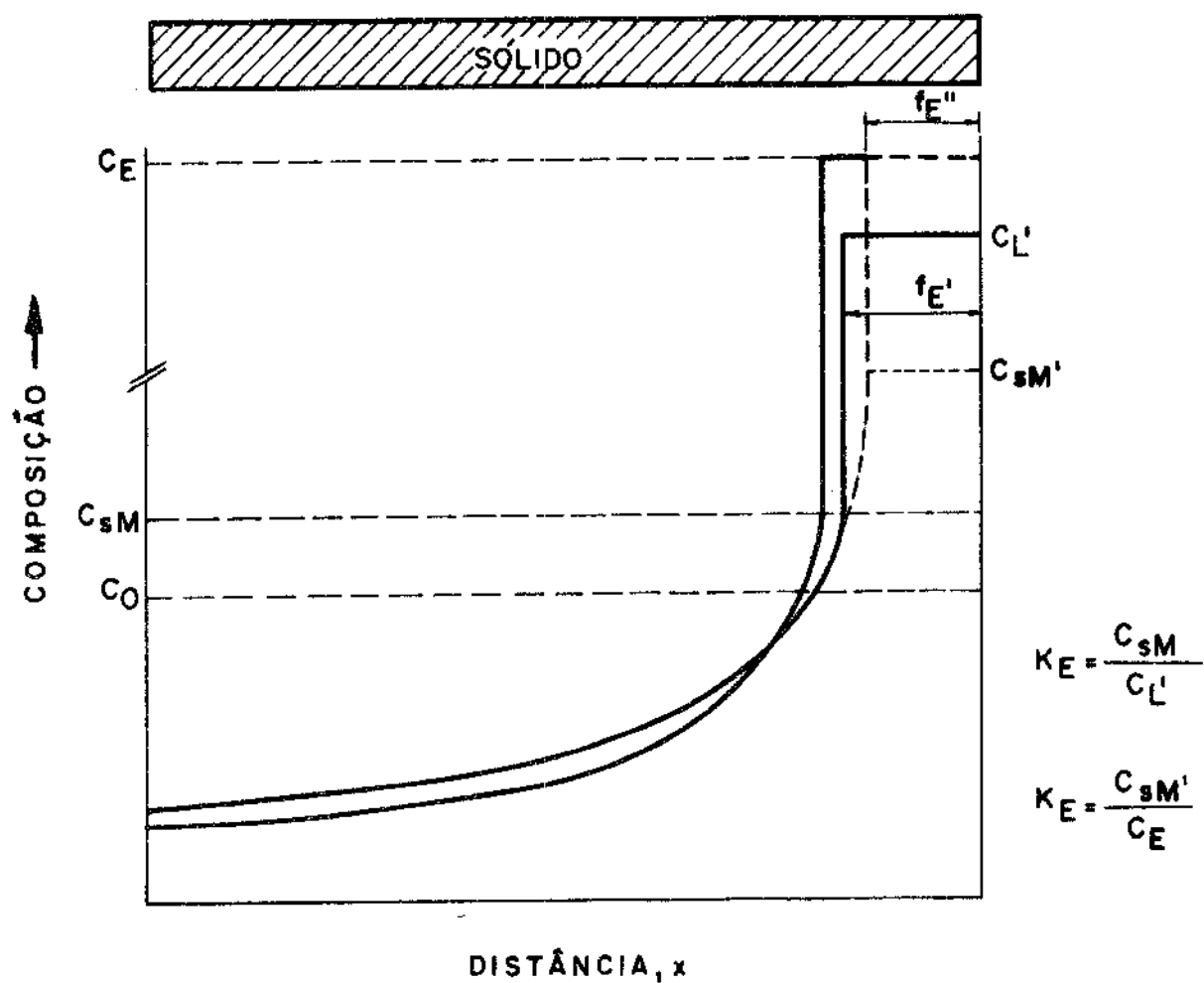


FIG.4.26.- Representação esquemática da distribuição de soluto para uma dada liga (sistema eutético) com diferentes valores de k_E .

ja plana, agitação muito vigorosa e a liga monofásica), o mesmo acontecendo com a equação (4.10) o que pode levar a resultados não verdadeiros para k_E . Mas, provavelmente durante a solidificação $k_E \approx k_0$, sendo que as diferenças observadas são resultado da difusão no sólido.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O presente estudo procurou correlacionar a morfologia dendrítica com variáveis do processo de solidificação observados em lingotes de liga Al-5% Cu solidificados unidirecionalmente.

As macroestruturas obtidas num dado ponto, em um dado lingote foram caracterizadas por diversos modos. Um deles foi a medida dos espaçamentos dendríticos tanto primários como secundários, sendo que as amostras foram tomadas em secções longitudinais e transversais ao eixo principal do lingote. Devido às condições de solidificação, ramos terciários e de ordem mais elevada não foram observados.

Os espaçamentos medidos foram correlacionados com o tempo local de solidificação, taxa de resfriamento, distância à interface metal/molde e natureza da interface metal/molde. Os tempos locais de solidificação foram obtidos a partir das curvas de resfriamento, determinadas pelo posicionamento de um certo número de termopares colocados ao longo da lingoteira, durante o processo de solidificação. Por exemplo, encontrou-se que os espaçamentos secundários, d , podem ser expressos em função do tempo local de solidificação, t_f , (tempo de coexistência de sólido e líquido, num dado ponto) pela equação.

$$d = (\text{const.}) t_f^n \quad n = 0,33 \pm 0,1$$

onde d é dado em microns e t_f em segundos.

Por outro lado, relações similares a obtida acima, também foram determinadas pela correlação dos espaçamentos primários com o tempo local de solidificação e taxa de resfriamento, sendo que o expoente n encontrado foi da ordem de $0,55 \pm 0,1$. Todos estes resultados, estão em concordância com outros trabalhos publicados anteriormente [2,5,6].

Notou-se também que os espaçamentos primários aumentam progressivamente com a distância à interface metal/molde, aumentando-se mais rapidamente em regiões próximas ao topo do lingote, enquanto que os espaçamentos secundários, tendem a aumentar linearmente com a distância à interface.

Também constatou-se a dependência da velocidade de avanço

das "cabeças das dendritas" com a distância à interface metal/molde sob diferentes condições de extração de calor. Para molde com a interface polida, encontrou-se uma relação do tipo

$$R = (\text{const.}) \bar{X}^{3/2}$$

sendo X a distância à interface metal/molde.

Para molde com interface pintada a velocidade decresce até um determinado ponto, mantendo-se a partir daí praticamente constante para maiores distâncias da interface.

Todos os resultados experimentais estão correlacionados, de certa forma, com as previsões teóricas propostas para a redistribuição de soluto, fluxo de calor, etc., apresentando uma boa concordância com os modelos mais simples adotados.

Investigações referentes as variações de composição observadas nas estruturas solidificadas, foram efetuadas tanto em escala micro como macroscópica.

Os perfis de microsegregação entre os espaçamentos dendríticos primários, foram examinados por meio de análise quantitativa efetuada através da microsonda eletrônica. Os perfis de composição foram comparados com os modelos mais simples de rejeição e redistribuição de soluto durante o crescimento dendrítico, como por exemplo, a equação de Scheil. Encontrou-se que tais previsões embora apresentem a forma correta da dependência, não são quantitativamente aplicáveis. Por exemplo, as composições mínimas observadas (no centro das dendritas primárias) foram de ordem de 1,5% Cu, a qual é aproximadamente o dobro que a prevista pela equação de Scheil na sua forma mais simples, para este tipo de liga.

Isto pode ser explicado com base na difusão de soluto no estado sólido durante e após a solidificação e que não foi considerado no modelo adotado pela equação de Scheil.

O grau de difusão no estado sólido, segundo Flemings [3] pode ser caracterizado pelo parâmetro αk_0 onde α é uma grandeza adimensional e k_0 o coeficiente de distribuição no equilíbrio. Tal parâmetro foi tratado matematicamente, baseando-se em modelos altamente simplificados da estrutura dendrítica.

O resultado de tais análises é até certo ponto ambíguo, mas isto é provavelmente devido aos defeitos do modelo adotado, particularmente em termos da morfologia dendrítica.

A distribuição de soluto também foi investigada indiretamente através de metalografia quantitativa da fração de eutético presente na microestrutura formada. Esta pode ser relacionada com a distribuição de soluto na superfície de crescimento sólido-líquido durante a solidificação e consequentemente com o perfil final do soluto.

Há um grande número de dificuldades tanto de ordem teórica como prática envolvendo este processo. Uma delas está associada com o fluxo de líquido interdendrítico sob a influência da contração volumétrica que ocorre durante a solidificação. Esta contração volumétrica permite que o líquido enriquecido em soluto seja enviado através dos espaços interdendríticos, dando como resultado que regiões próximas ao local de maior extração de calor apareçam mais ricas em soluto. Este tipo de macrosegregação, denominada de inversa, resulta em diferentes valores para a fração de eutético em diferentes locais ao longo do lingote. Este fenômeno foi comprovado metalograficamente através de análise de fluorescência de Raios X.

Por outro lado, os coeficientes de distribuição efetivo não podem ser previstos adequadamente a partir da fração de eutético devido a incerteza em se definir o ponto onde o mesmo começa a se depositar.

Como conclusão geral do trabalho, pode-se dizer que o líquido interdendrítico deverá sempre localmente apresentar uma composição uniforme, de modo que o valor real do coeficiente de distribuição efetivo durante a solidificação se aproxima do valor do coeficiente de distribuição no equilíbrio. As diferenças encontradas entre os perfis de soluto esperados e observados podem então serem explicados levando-se em consideração a difusão de soluto no estado sólido.

APÊNDICE ADEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHEIL [7]

Proposta originalmente por Scheil, baseia-se na redistribuição de soluto, levando em consideração o seguinte:

- a) Difusão no sólido desprezível.
- b) A mistura no líquido é total sendo uniforme a concentração em cada instante.
- c) k_0 (coeficiente de distribuição no equilíbrio) constante.
- d) A interface sólido-líquido, está em equilíbrio termodinâmico.

Para um tratamento formal deverão ser considerados os seguintes termos:

S_0 = quantidade de soluto no líquido inicial por unidade de volume.

S = quantidade de soluto que permanece no líquido para um dado instante da solidificação, por unidade de volume.

f_s = fração de volume solidificado.

C_s^i = concentração de soluto na interface sólido-líquido.

C_L = concentração de soluto no líquido.

Por definição:

$$k_0 = \frac{C_s^i}{C_L} \longrightarrow C_s^i = k_0 C_L \quad (A.1.)$$

Por outro lado

$$C_L = \frac{S}{(1 - f_s)} \quad (A.2.)$$

$$C_s^i = k_o \left[\frac{S}{(1-f_s)} \right] \quad (A.3)$$

Se a partir de uma fração solidificada f_s considerarmos uma quantidade infinitesimal df_s que solidifica, a concentração dessa camada será

$$C_s^i = - \frac{dS}{df_s} \quad (A.4)$$

A partir de (A.4) temos

$$- \frac{dS}{df_s} = k_o \left[\frac{S}{(1-f_s)} \right] \quad (A.5)$$

e integrando entre S_o e S , vem que:

$$\int_{S_o}^S \frac{dS}{S} = - k_o \int_0^{f_s} \frac{df_s}{(1-f_s)} \quad (A.6)$$

$$S = S_o (1-f_s)^{k_o} \quad (A.7)$$

Como

$$C_s^i = - \frac{dS}{df_s} = k_o S_o (1-f_s)^{k_o-1} \quad (A.8)$$

e como $S_o = C_o$ (composição inicial do líquido), temos:

$$C_s^i = k_o C_o \left[1-f_s \right]^{k_o-1} \quad (A.9)$$

ou

$$C_L = C_o f_L^{k_o-1} \quad (A.10)$$

APÊNDICE BDEDUÇÃO DA EQUAÇÃO DE REDISTRIBUIÇÃO LOCAL DE SOLUTO [2,3]

O modelo adotado pelos autores foi o de dendritas em forma de placas (celular) (Ver figura 3.10 e seção 2.4.2).

A dimensão do elemento tomado (paralelo ao fluxo de calor) é dx , e a área normal ao fluxo de calor é A_0 .

Consideremos um aumento infinitesimal $-df_L$ ocorrendo em um certo tempo dt .

Devido à conservação de soluto, podemos escrever que:

(Taxa de rejeição de soluto no líquido) - (Taxa de difusão de soluto fora do elemento) = (Taxa para o qual o líquido está enriquecido em soluto)

$$\begin{aligned}
 & - (C_L - k_0 C_L) \frac{d}{dt} (f_L \rho_L A_0) dx - \frac{\partial}{\partial x} (D_L \rho_L A_0 f_L \frac{C_L}{x}) dx = \\
 & = (f_L \rho_L A_0 dx) \frac{dC_L}{dt} \quad (B.1)
 \end{aligned}$$

(Assumindo que as densidades do líquido e sólido sejam iguais a ρ_L)

$$C_L (1 - k_0) \frac{d}{dt} (f_L) dx + D_L \frac{\partial}{\partial x} (f_L \frac{C_L}{x}) dx = - f_L dx \frac{dC_L}{dt} \quad (B.2)$$

Considerando que a inclinação da linha "líquidus", m_L , seja constante, temos:

$$C_L - C_0 = \frac{1}{m_L} (T - T_L)$$

Então

$$\frac{\partial C_L}{\partial x} = \frac{G_L}{m_L} \quad (G_L = \frac{\partial T}{\partial x} \text{ no líquido}) \quad (B.3)$$

Para a solidificação no estado estacionário,

$$f_L(x, t) = f_L(x+dx, t+dt) = f_L(x+Rdt, t+dt)$$

$$\frac{\partial f_L}{\partial x} = \frac{\partial f_L}{\partial t} \frac{1}{R} \quad \left(R = \frac{dx}{dt} \right) \quad (B.4)$$

Substituindo (B.3) e (B.4) em (B.2) vem que:

$$C_L(1-k_0) R df_L + \frac{D_L G_L}{m_L} df_L = -f_L dx \frac{dC_L}{dt}$$

$$C_L(1-k_0) df_L + \frac{D_L G_L}{m_L R} df_L = -f_L dC_L$$

$$\left[C_L(1-k_0) + a C_0 \right] df_L = -f_L dC_L \quad \left(a = \frac{D_L G_L}{m_L R C_0} \right)$$

Integrando temos

$$\int_1^{f_L} \frac{df_L}{f_L} = \int_{C_t}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L(1-k_0) + a C_0} \quad (C_t \text{ é a composição do líquido na "cabeças das dendritas"}).$$

$$f_L = \left[\frac{C_t(1-k_0) + a C_0}{C_L(1-k_0) + a C_0} \right]^{1/(1-k_0)} \quad (B.5)$$

A expressão para C_t é obtida pelo balanceamento do fluxo de soluto na direção x nas "cabeças das dendritas"

$$R \left[C_t - C_0 \right] = -D_L \left[\frac{\partial C_L}{\partial x} \right]_{x=x_t}$$

Considerando $\left(\frac{\partial C_L}{\partial x}\right)$ constante na região das "cabeças das dendritas" e sendo igual a $\frac{G_L}{m_L}$, temos

$$C_t = (1 - a) C_o$$

Substituindo em (B.5) vem que:

$$C_L = C_o \left[\frac{a}{k_o - 1} + \left(1 - \frac{ak_o}{k_o - 1}\right) f_L^{(k_o - 1)} \right]$$

Como $C_s = k_o C_L$ e $C_L = C_L$, para este modelo e fazendo $f_L = 1 - f_s$, temos

$$C_s = k_o C_o \left[\frac{a}{k_o - 1} + \left(1 - \frac{ak_o}{k_o - 1}\right) (1 - f_s)^{(k_o - 1)} \right] \quad (B.6)$$

APÊNDICE CCÁLCULO DE K (RAZÃO CORRIGIDA DA INTENSIDADE DE RAIO X)

Para cada ponto da medida da intensidade de raios X é preciso fazer os seguintes cálculos:

$$K = \frac{I_t - B_t}{I_{ot} - B_{ot}} \quad (C.1)$$

onde

I_t = intensidade de ponto da amostra

B_t = intensidade "background" da amostra

I_{ot} = intensidade média do "standard"

B_{ot} = intensidade "background" do standard

Devido à quantidade de pulsos por segundo ser bem variada para as medidas efetuadas, foram calculadas as intensidades verdadeiras (I_t) em dependência do "dead time", com a equação:

$$I_t = \frac{I}{1 - \tau I} \quad (C.2)$$

O valor de τ ("dead time") utilizado foi de 2×10^{-6} segundos.

CORREÇÃO DOS VALORES DAS MEDIDAS

Pode-se fazer uma transformação dos valores de K determinadas de cada elemento, para cada ponto da medida, em valores de concentrações. Para se fazer esta transformação pode-se usar um esquema de correção, baseado num programa de computação e proposto por Colby [8].

Através desse programa, são obtidos as curvas da figura C.1 e a partir delas extrair os valores reais da concentração desejada.

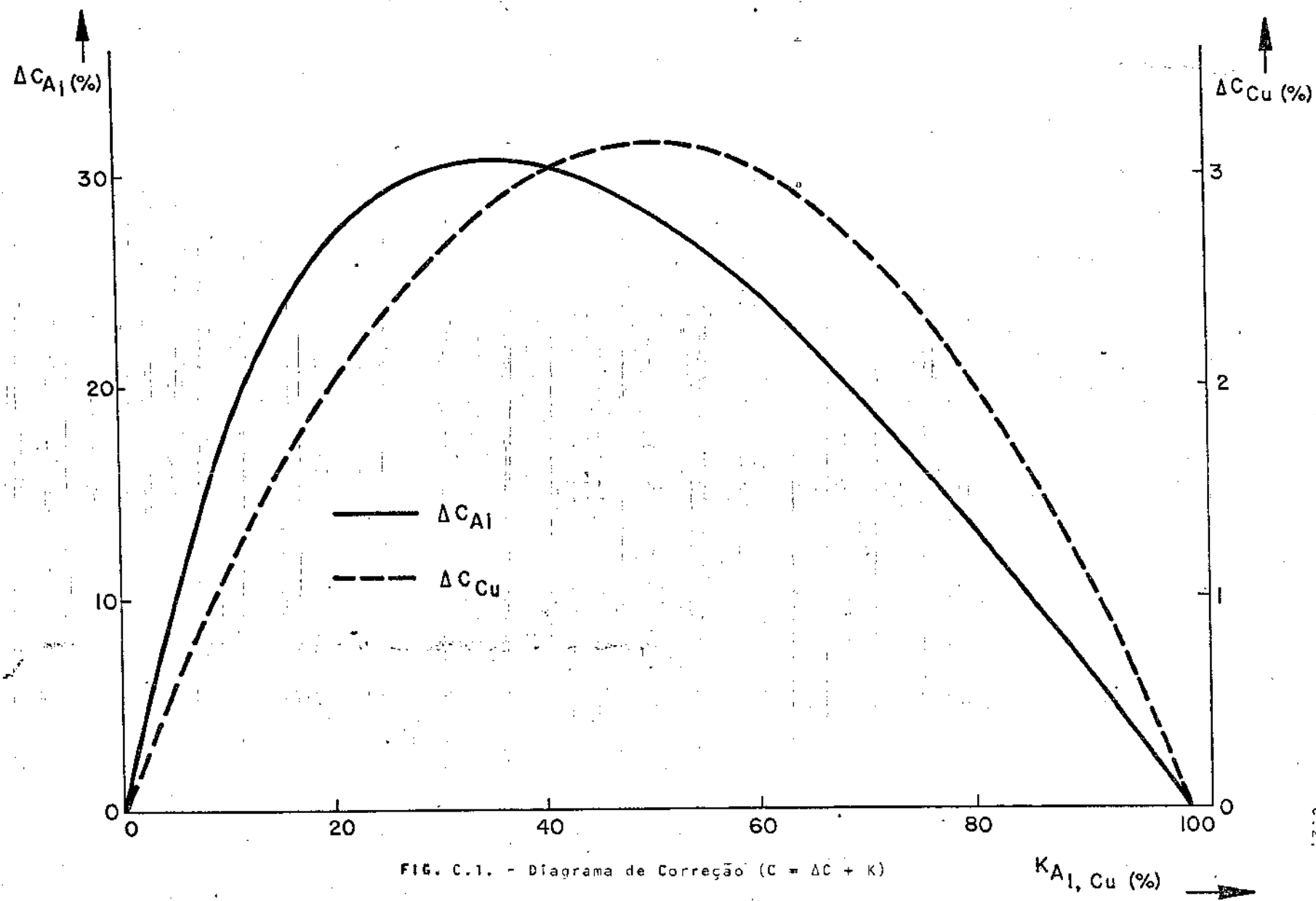


FIG. C.1. - Diagrama de Correção ($C = \Delta C + K$)

APÊNDICE DRELAÇÃO ENTRE A FRAÇÃO DE EUTÉTICO (EM PESO) E FRAÇÃO DA FASE

$$\frac{\theta (Al_2Cu) (EM \text{ ÁREA})}{\theta (Al_2Cu) (EM \text{ ÁREA})}$$

Seja

f_α = fração em peso da fase $\alpha(Al)$ no eutético

f_θ = fração em peso da fase $\theta(Al_2Cu)$ no eutético

f_E = fração em peso do eutético formado

W_α = peso da fase α no eutético

W_θ = peso da fase θ no eutético

W_E = peso do eutético formado

$[V_f]_\alpha$ = fração em volume da fase α no eutético

$[V_f]_\theta$ = fração em volume da fase θ no eutético

$[V_f]_E$ = fração em volume do eutético

ρ_α = densidade da fase α

ρ_θ = densidade da fase θ

Do diagrama de equilíbrio para uma liga de Al-5% Cu ,
mostrado na figura 3.1 temos:

$$f_\alpha = \frac{W_\alpha}{W_\alpha + W_\theta} = \frac{52,5 - 33}{52,5 - 5,65} \approx 0,41$$

$$f_\theta = \frac{W_\theta}{W_\alpha + W_\theta} = \frac{33 - 5,65}{52,5 - 5,65} \approx 0,59$$

$$\frac{f_{\alpha}}{f_{\theta}} = \frac{W_{\alpha}}{W_{\theta}} = \frac{0,41}{0,59} \approx 0,66$$

$$f_{\alpha} \approx 0,66 f_{\theta} \quad (D.1)$$

Por outro lado

$$W_E = W_{\alpha} + W_{\theta} = 0,66 W_{\theta} + W_{\theta} = 1,66 W_{\theta}$$

Então

$$f_E \approx 1,66 f_{\theta}$$

Como

$$V_E = V_{\alpha} + V_{\theta} = \frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\theta}}{\rho_{\theta}} = 0,66 \frac{W_{\theta}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\theta}}{\rho_{\theta}} = W_{\theta} \left[\frac{0,66}{\rho_{\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\theta}} \right]$$

$$[V_f]_{\theta} = \frac{V_{\theta}}{V_{\alpha} + V_{\theta}} = \frac{\left(\frac{W_{\theta}}{\rho_{\theta}}\right)}{\left(\frac{W_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} + \frac{W_{\theta}}{\rho_{\theta}}\right)} = \frac{1}{\left(\frac{W_{\alpha}}{W_{\theta}}\right) \left(\frac{\rho_{\theta}}{\rho_{\alpha}}\right) + 1} \quad (D.2)$$

Durante a solidificação ocorre variações nos volumes das fases α e θ e conseqüentemente sobre as suas densidades.

Então é preciso correlacioná-las com a temperatura.

Sendo γ o coeficiente de expansão volumétrica, temos:

$$\gamma = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \rightarrow \gamma = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (D.3)$$

Consideremos:

$$V = 1 \text{ cm}^3$$

$$T_L = 916^\circ\text{K} \quad (\alpha = \text{coeficiente de expansão linear})$$

$$T_O = 298^\circ\text{K}$$

$$\gamma \approx 3 \cdot \alpha = 3,22,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K} \quad [g]$$

Temos:

$$67,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K} = \frac{1}{1} \frac{(V' - 1)}{(916 - 298)}$$

$$V' = 1 + 67,5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{K} \cdot 1 \cdot 618^\circ\text{K} = 1,04 \text{ cm}^3$$

Desde que

$$\rho_\alpha = 2,74 \text{ g/cm}^3 \quad \text{a} \quad T_O$$

$$\rho_\theta = 2,34 \text{ g/cm}^3 \quad \text{a} \quad T_O$$

Então

$$\rho_\alpha(T) \approx \frac{2,74}{1,04} \approx 2,64 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_\theta(T) \approx \frac{4,34}{1,04} \approx 4,17 \text{ g/cm}^3$$

Logo

$$[V_f]_\theta = \frac{1}{\frac{W_\alpha}{W_\theta} \left(\frac{\rho_\theta}{\rho_\alpha} \right) + 1} = \frac{1}{(0,66) (1,57) + 1} \approx 0,49$$

$$\frac{f_{\theta}}{[V_f]_{\theta}} = \frac{0,59}{0,49} \approx 1,20 \rightarrow f_{\theta} \approx 1,20 [V_f]_{\theta}$$

Então

$$f_E = 1,66 \cdot 1,20 [V_f]_{\theta}$$

$$f_E \approx 2,1 [V_f]_{\theta}$$

ou

($[A_f]_{\theta}$ = fração em área de θ)

$$f_E \approx 2,1 [A_f]_{\theta} \quad (D.4)$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 T.Z.KATTAMIS, J. COUGHLIN and M.C.FLEMINGS: Trans.Met.AIME,
239, 1504, (1967).
- 2 T.F.BOWER, H.D.BRODY and M.C.FLEMINGS: Trans.Met.AIME, 236,
624, (1966).
- 3 H.D.BRODY and M.C.FLEMINGS: Trans.Met.AIME, 236, 615 ,
(1966).
- 4 J.B.MURPHY: Acta Met., 9., 563, (1961) .
- 5 R.E.SPEAR and G.R.GARDNER: Trans.AFS., 71 , 209, (1963) .
- 6 M.C.FLEMINGS, D.R.POIRIER, R.V.BARONE and H.D.BRODY: J.Iron
Steel Inst., 208, 371, (1970).
- 7 W.G.PFANN: Trans.Met.AIME, 194, 747, (1952) .
- 8 J.W.COLBY: Magic IV- " A Computer Program for Quantitati-
ve Electron Microprobe Analysis ". Bell Telephone La-
Boratories, Allentown.
- 9 C.J.SMITHELLS: " Metals Reference Book", Butterworths -
Scientific Publications, London, vol.1., p.951, (1976).