

ESTUDO DA CINÉTICA DA HOMOGENIZAÇÃO
EM LIGAS NÃO FERROSAS

ESTUDO DA CINÉTICA DA HOMOGENIZAÇÃO
EM LIGAS NÃO FERROSAS

Roseana da Exaltação Trevisan

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

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Trevor William Clyne pelo incansável apoio dedicado na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Maurício Prates de Campos Filho pela compreensão e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas: Rita Helena Buzo Jacon (técnica) , Antonio Celso Saragossa Ramos (técnico), Marcos Padula (desenhista), Antonio Roberto Donadon (fotógrafo), Yoshiko Hashimoto (datilografia), pela inestimável colaboração.

RESUMO

Neste trabalho é proposto um modelo teórico, baseado nos princípios de difusão, para prever mudanças nos gradientes de soluto e dissolução de segunda fase.

Resultados obtidos na prática são comparados com os perfis de concentração previstos para vários tempos e temperaturas.

Estas comparações são feitas tanto para uma liga monofásica como para uma liga polifásica. No caso da liga monofásica (Cu-Ni), as mudanças dos perfis de composição após tratamento térmico se conformam com as previsões de um modo geral, ainda que problemas na resolução, (devido principalmente ao espaçamento dendrítico ser muito pequeno) impeçam um exame quantitativo do comportamento.

O sistema polifásico estudado é o Al-Cu. Os níveis de cobre e a incidência da fase θ (Al_2Cu) são examinados. Neste caso comparações quantitativas comprovam o modelo proposto e que a dissolução da fase θ é controlada por difusão na matriz. Nesta liga é observada a presença de uma outra fase, que é especulativamente identificada como Cu_2FeAl_7 . A dissolução desta nova fase é muito lenta, sugerindo a presença de uma barreira de dissolução interfacial. Devido a isto a uniformização da distribuição de Cu é bastante prejudicada. As implicações para processos práticos são considerados.

ABSTRACT

For a given solidification structure it is important to be able to predict the effect of any heat treatment on that structure. This is of particular importance in terms of changes in solute distribution and dissolution of non-equilibrium second phase, which have a major influence on the mechanical properties. In this study, a mathematical model is outlined, describing diffusional processes during homogenization in a volume element, and comparison made between theory and experiment for different treatment times and temperatures.

These comparisons were made for both single and multiple-phase alloys. For the single phase case (Cu-Ni), the changes in interdendritic solute profile with treatment broadly followed the predicted behaviour, although quantitative comparison was somewhat impeded by resolution problems, principally caused by the very fine dendrite arm spacing of the material used.

The multi-phase system studied was Al-Cu, the solute profiles of copper and incidence of the θ phase (Al_2Cu) being examined. In this case quantitative comparisons confirmed the validity of the model, including the incorporated assumption that the dissolution of the θ phase is controlled by diffusion in the matrix. In this alloy, another phase was observed at a relatively high incidence level, which was tentatively identified as Cu_2FeAl_7 . The dissolution of this phase was very slow, suggesting the presence of an interfacial barrier to dissolution. The implications of these observations were considered in practical terms.

Í N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO I - <u>INTRODUÇÃO</u>	01
1.1. Introdução Geral	01
1.2. Objetivos do Trabalho	02
CAPÍTULO II - <u>PRINCÍPIOS DA SOLIDIFICAÇÃO E TRATAMENTO TÉR-</u> <u>MICO</u>	03
2.1. Redistribuição do Sólido Durante a Soli- dificação	03
2.1.1 - Equilíbrio Completo	05
2.1.2 - Sem Difusão no Sólido e Sem Convecção no Líquido	07
2.1.3 - Sem Difusão no Sólido e Completa Con- vecção no Líquido	09
2.1.4 - Sem Difusão no Sólido e Convecção Li- mitada no Líquido	12
2.2. Estrutura da Solidificação	14
2.2.1 - Instabilidade da Interface de Solidi- ficação	14
2.2.2 - Estrutura do Grão	18
2.2.3 - Estrutura Celular e Dendrítica	20
2.3. Segregação	25
2.3.1 - Macrosegregação	25
2.3.2 - Microsegregação	26
2.4. Difusão no Sólido	28
2.4.1 - Mecanismo de Difusão	30
2.4.2 - Coeficiente de Difusão	33
2.5. Homogenização	34
2.5.1 - Índice Residual de Microsegregação ...	34
2.5.2 - Modelo de Redistribuição de Sólido Usado	40

CAPÍTULO III - <u>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</u>	51
3.1. Metais e Ligas Utilizados	51
3.2. Preparação das Amostras	53
3.2.1 - Metalografia	53
3.2.2 - Mapeamento das Regiões	55
3.3. Microanálise	55
3.4. Tratamento de Homogenização	61
CAPÍTULO IV - <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	65
4.1. Estudo da Difusão em Ligas Monofásicas (Cu-Ni)	65
4.1.1 - Resultados	65
4.1.2 - Discussões	68
4.2. Estudo da Difusão em Ligas Polifásicas (Al-Cu)	77
4.2.1 - Resultados	77
4.2.2 - Discussões	91
CAPÍTULO V - <u>CONCLUSÕES</u>	99
<u>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</u>	100
<u>APÊNDICE A</u>	103
<u>APÊNDICE B</u>	104

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Introdução Geral

Durante o processo de solidificação, o soluto (elementos de liga e impureza) é rejeitado e redistribuído no espaçamento interdendrítico (para solutos com coeficiente de partição < 1). Isto ocorre de tal forma que após a solidificação resultam gradientes de concentração na fase primária e/ou precipitação de fases secundárias.

O desempenho mecânico de lingotes durante os processos de conformação plástica, ou mesmo o desempenho geral do produto final, está condicionado a microsegregação resultante da solidificação. O método mais comum é mais eficiente de se eliminarem os gradientes do soluto, alterando a microestrutura, é através dos vários tratamentos térmicos (às vezes acompanhado por deformação mecânica), cada qual destinado a produzir uma estrutura específica.

Por tratamento térmico se entende o conjunto de operações de aquecimento, permanência e esfriamento de ligas metálicas no estado sólido a fim de se trocar sua estrutura e conseguir as propriedades físicas e mecânicas necessárias. Se tratam termicamente não só as peças semi acabadas (blocos, lingotes, chapas, etc.), com o objetivo de diminuir sua dureza, melhorar a usinabilidade e preparar sua estrutura para tratamento térmico definitivo posterior, como também as peças terminadas e ferramentas, com o fim de proporcionar as propriedades definitivas exigidas.

A homogenização é o tratamento térmico que produz uniformidade na distribuição do soluto por difusão. No caso de ligas polifásicas, esta uniformidade é constantemente acompanhada por dissolução da segunda fase. Redução das tensões residuais e concentração das discordâncias em regiões interdendríticas e intergranulares também são consequências do tratamento de homogenização. Devido aos fatores citados é de grande importância poder prever os resultados dos tratamentos efetuados em função da distribuição inicial do soluto.

Um modelo matemático é proposto para cálculos prévios da distribuição do soluto após tratamento de homogenização. Neste mode

lo o perfil inicial é especificado em uma série de dados experimentais. Limitações devidas ao tipo de análise foram devidamente consideradas no modelo proposto.

Uma análise numérica do processo de difusão, baseada na 1ª lei de Fick, dá o perfil de concentração interdendrítico depois de quaisquer tempo e temperatura que se desejem usar no tratamento.

O problema nas comparações teóricas com processos que envolvam difusão é que os coeficientes de difusão não são ainda conhecidos com alta precisão. Neste trabalho, o sistema escolhido é um dos mais estudados, mas ainda persiste uma série de dúvidas, especialmente com relação aos efeitos da concentração.

1.2. Objetivos do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da eliminação da microsegregação dendrítica e dissolução da segunda fase, através do processo de difusão no estado sólido.

É estudado, em maior detalhe, o comportamento dos precipitados de segunda fase em termos de dissolução. Neste estudo as variáveis foram tempo, temperatura e espaçamento dendrítico.

Como exemplo de liga monofásica foi usado Cu-30Ni e de liga polifásica Al-5Cu. As ligas foram solidificadas unidirecionalmente.

Os dados experimentais dos perfis de distribuição do soluto, são obtidos usando-se microsonda eletrônica. Este método de análise é o mais indicado e o mais preciso para estudos de análise interdendrítica. Por esse método, concentrações pontuais do soluto são obtidas e comparadas com as concentrações previstas no modelo teórico. Neste modelo são consideradas as limitações devidas ao tipo de análise. Os resultados práticos obtidos antes e após o tratamento térmico são, então, comparados com as previsões.

Um fator que deve ser considerado na microsegregação interdendrítica é a morfologia dendrítica. Para atenuar a influência deste fator são estudadas somente dendritas secundárias em ligas solidificadas unidirecionalmente.

CAPÍTULO II

PRINCÍPIOS DE SOLIDIFICAÇÃO E TRATAMENTO TÉRMICO

2.1. Redistribuição do Solute Durante a Solidificação.

A redistribuição do soluto é um fenômeno que ocorre durante a solidificação. Esta redistribuição pode acarretar variações na morfologia e no tipo de segregação do soluto, que pode ocorrer tanto em micro como em macro escala.

Consideremos a sequência de solidificação de uma liga de composição C_0 , cujo coeficiente de partição, k , é menor do que 1 ($k_0 < 1$) como pode ser visto na figura 2.1. Com esta figura pode ser visto facilmente que o primeiro sólido formado tem composição kC_0 . Neste caso como $k < 1$ haverá uma rejeição de soluto do sólido formado para o líquido.

Neste tipo de descrição de solidificação é conveniente definir o coeficiente de partição k como:

$$k = \frac{C_S^*}{C_L^*} \quad (2.1)$$

Onde C_S^* é a concentração do sólido na interface a uma temperatura T^* e C_L^* a concentração de soluto do líquido da interface na mesma temperatura.

As linhas liquidus e solidus são consideradas como retas.

As características da redistribuição do soluto dependem da difusão (e convecção), a qual tende eliminar gradientes de composição. Quatro casos são descritos considerando-se a liga cristalina solidificando com uma frente plana e a temperatura da interface igual a T_i .

2.1.1 - Equilíbrio completo.

2.1.2 - Sem difusão no sólido e sem convecção no líquido.

2.1.3 - Sem difusão no sólido e completa convecção no líquido.

2.1.4 - Sem difusão no sólido e convecção no líquido limitada.

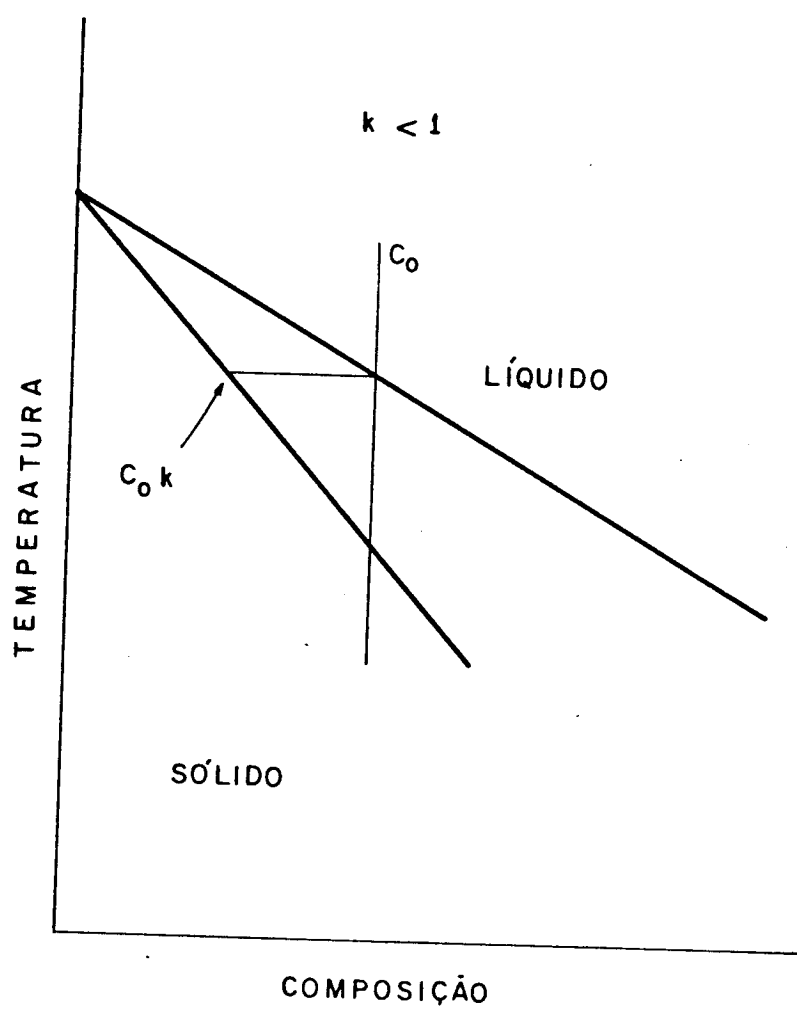


Fig. 2.1. Diagrama de equilíbrio parcial para uma liga de composição C_0 . ($K < 1$).

2.1.1 - Equilíbrio Completo

Consideremos uma barra de uma liga de comprimento L e composição C_0 , que foi resfriada direcionalmente. O primeiro sólido a ser formado na temperatura T_L tem uma composição kC_0 ($<C_0$). A composição do líquido cresce conforme o sólido aumenta, desta forma a composição do sólido formado também vai aumentando. Neste caso como a difusão é completa, todo o sólido tem composição C_S^* e todo líquido tem composição C_L^* . Esta situação é mostrada na figura 2.2.

Na temperatura T^* há uma conservação dos átomos do soluto.

$$C_S f_S + C_L f_L = C_0 \quad (2.2)$$

Onde f_S e f_L são frações em peso ($f_S + f_L = 1$).

No final da solidificação a composição do sólido sobe para C_0 , desta forma o material está homogêneo, como antes da solidificação ter iniciado, isto é, ainda como líquido. É importante se observar que apenas antes e depois da solidificação o material se encontra homogêneo, havendo uma redistribuição do soluto durante o resfriamento (figura 2.2.c).

Para todo processo de difusão a equação de difusão tem que ser satisfeita, para este caso ela pode ser escrita como:

$$D_L \left(\frac{d^2 C_L}{dx'^2} + R \frac{d C_L}{dx'} \right) = 0 \quad (2.3)$$

Onde:

D_L é o coeficiente de difusão do soluto no líquido

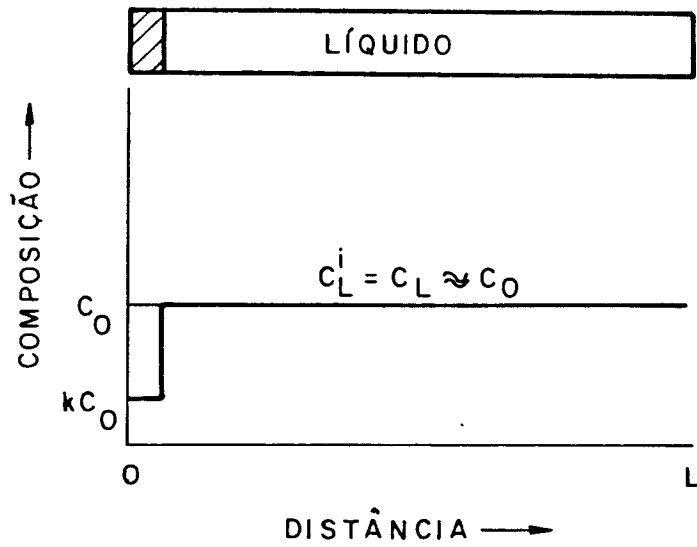
C_L é a composição do líquido

R é a velocidade de crescimento da interface

x' é a distância da interface

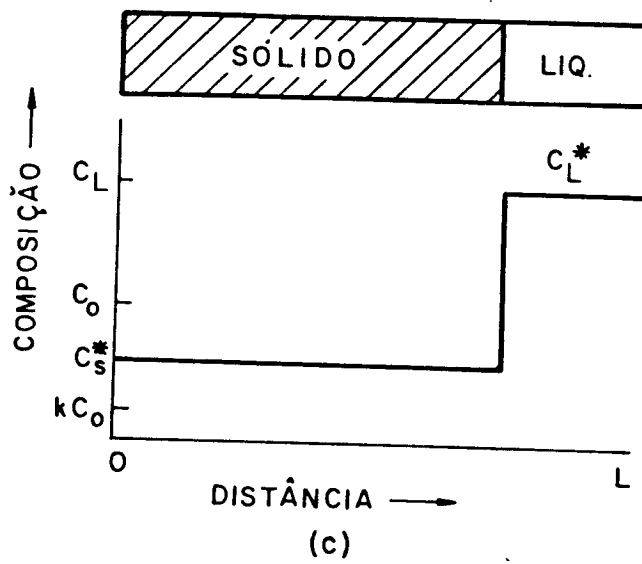
Uma equação similar é válida para a redistribuição do soluto no sólido.

Assumindo-se um equilíbrio completo, equivale dizer $\frac{D}{R} = \infty$, isto requer uma velocidade de crescimento muito baixa, particularmen



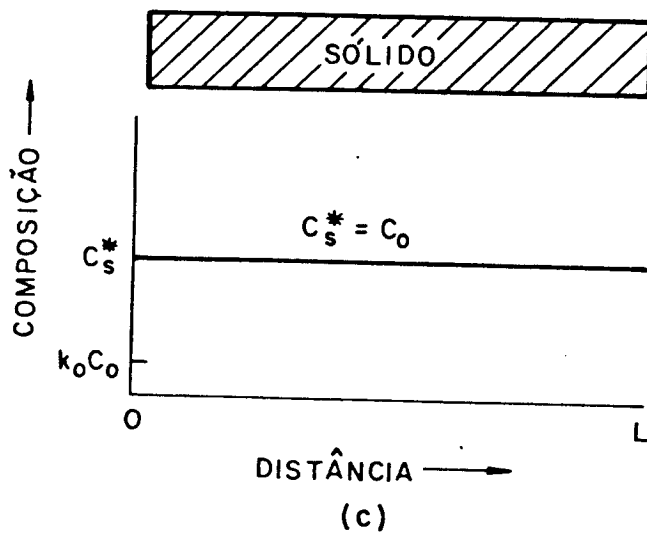
a) Início da solidificação.

(a)



b) A uma temperatura T^* .

(c)



c) Término da solidificação.

(c)

Fig. 2.2. Redistribuição do soluto de uma liga de composição C_0 , em condições de equilíbrio completo.

te para o caso dos sólidos, devido ao coeficiente de difusão neste estado ser várias ordens de grandeza menor do que no estado líquido.

2.1.2 - Sem Difusão no Sólido e Sem Convecção no Líquido

Neste caso a composição do sólido é fixada no resfriamento, visto que não temos difusão no sólido e a redistribuição do soluto no líquido é bastante limitada pela falta de convecção.

É importante observar que a ausência de convecção é difícil de se obter na prática.

O primeiro sólido formado tem composição kC_0 , neste caso como a difusão no líquido é limitada, ocorre um enriquecimento de soluto na frente da interface formando uma camada de espessura δ_s . Durante um transitório inicial, esta camada se enriquecerá progressivamente até atingir um estado estacionário. Este estado estacionário ocorrerá quando o sólido formado tiver exatamente a mesma composição do líquido, isto é, C_0 . Para se atingir o equilíbrio na interface é necessário que a composição do líquido seja C_0/k e a solidificação ocorra a uma temperatura constante T_s , a qual é a temperatura da linha solidus para a composição C_0 . Este estado estacionário continuará até que a solidificação esteja quase completa, quando a camada enriquecida começa chegar ao fim da barra, então a composição do líquido aumentará rapidamente dando um transitório final. O perfil total pode ser visualizado na figura 2.3.

Este caso pode ser analisado no estado estacionário. A equação de equilíbrio (equação 2.2) é mantida e as condições de contorno agora são:

$$C_L = \frac{C_0}{k} \quad \text{para } x' = 0$$

$$C_L = C_0 \quad \text{para } x' = \infty$$

Desenvolvendo-se esta situação temos [1] :

$$C_L = C_0 \left[1 + \left(\frac{1-k}{k} \right) \exp \left(- \frac{Rx'}{DL} \right) \right] \quad (2.4)$$

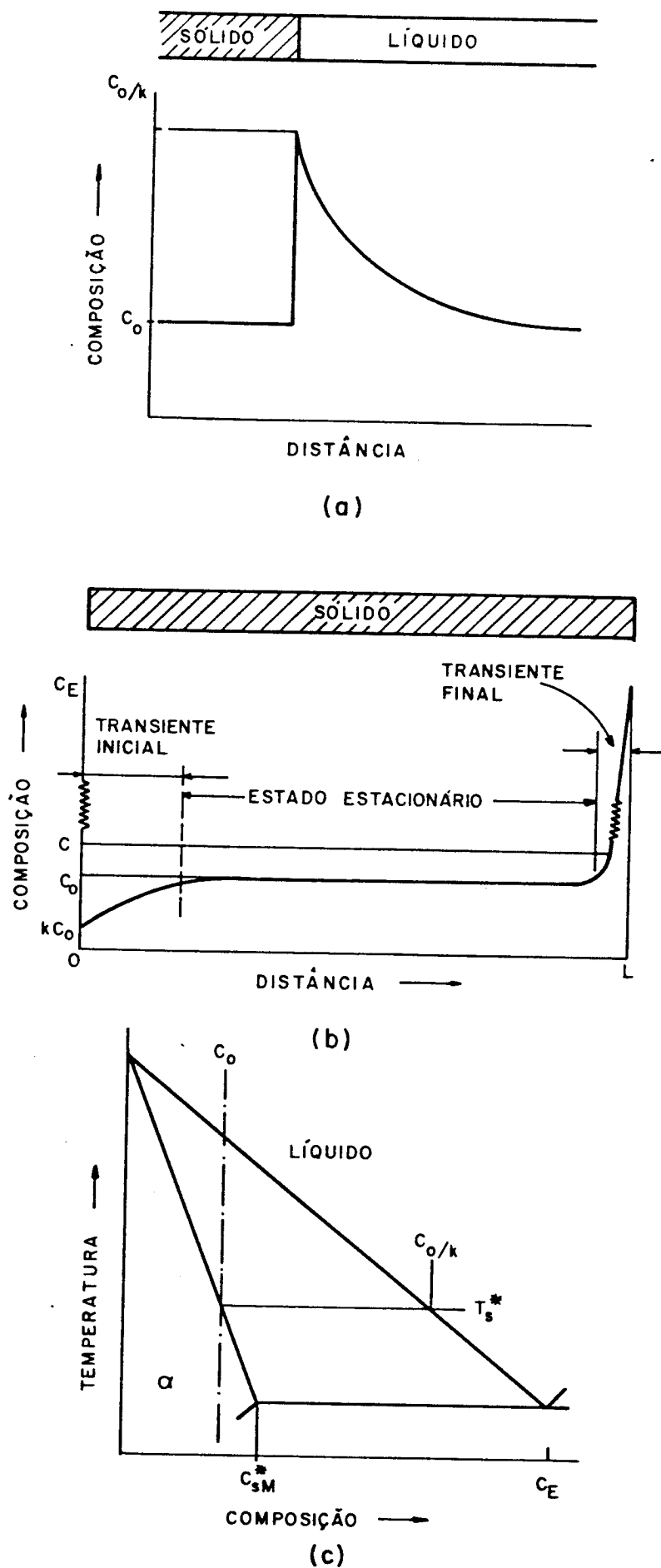


Fig. 2.3. Redistribuição do soluto durante a solidificação quando não há difusão no sólido nem convecção no líquido.

a) Perfil de composição durante a solidificação em um estado estacionário.

b) Perfil de composição após a solidificação.

c) Diagrama de fase.

Desta forma haverá um decaimento exponencial na concentração do líquido na frente da interface de C_0/k para C_0 , $\frac{DL}{R}$ é a distância característica para esse decaimento.

Pode ser mostrado [2] que a espessura do transitório inicial é da ordem de DL/Rk . Isto pode ser visto em muitos casos reais ($k \ll 1$) onde o transitório inicial é muito maior do que o final, como consequência, muitas vezes o enriquecimento de soluto no final da barra é maior do que o empobrecimento inicial.

Outro transiente importante é aquele causado pela mudança da velocidade de interface durante a solidificação. Este transiente é mostrado na figura 2.4, com o aumento da velocidade de crescimento de R_1 para R_2 . A espessura da camada enriquecida é diferente para R_1 e R_2 . Desta forma, o excesso de soluto que estava inicialmente na camada de contorno deve aparecer como uma banda rica em soluto nas vizinhanças da região onde houve aumento da velocidade. O mesmo acontece no decréscimo de R , produzindo uma zona de empobrecimento na região da mudança.

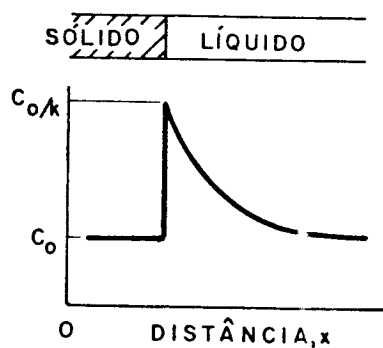
2.1.3 - Sem Difusão no Sólido e Completa Convecção no Líquido.

Como a convecção no líquido geralmente existe e resulta numa eficiente redistribuição do soluto, este caso é de considerável interesse prático.

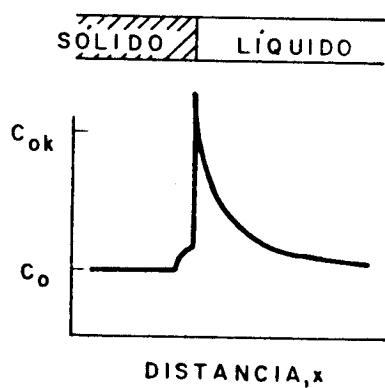
Aqui assumimos que a composição do líquido é sempre uniforme e é dada pela composição da interface C_L^* . A composição do primeiro sólido formado é kC_0 , o excesso de soluto sendo rejeitado ao líquido. Isto resulta num pequeno aumento na composição de todo o líquido. Como mais sólido está sendo formado, este aumento torna-se mais significativo e resulta num aumento na composição do sólido depositado. Este efeito torna-se cada vez mais marcante com a redução do volume do líquido. O perfil final deste tipo de solidificação está esquematizado na figura 2.5, onde todo líquido remanescente solidificará numa reação eutética.

Esta redistribuição é facilmente quantificada considerando-se um pequeno aumento na fração do sólido (df_s), temos:

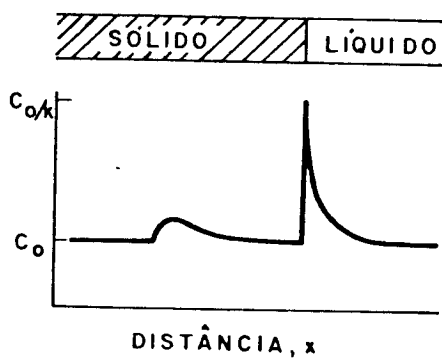
$$(C_L - C_S^*) df_s = dC_L (1 - f_s) \quad (2.5)$$



- (a) Estado estacionário mostrando uma velocidade de crescimento constante igual a R_1 .



- (b) Estado estacionário mostrando uma mudança de velocidade de R_1 para R_2 .



- (c) Estado estacionário mostrando uma banda rica em soluto devido a variação da velocidade.

Fig. 2.4. Efeito da mudança da velocidade de crescimento da interface.

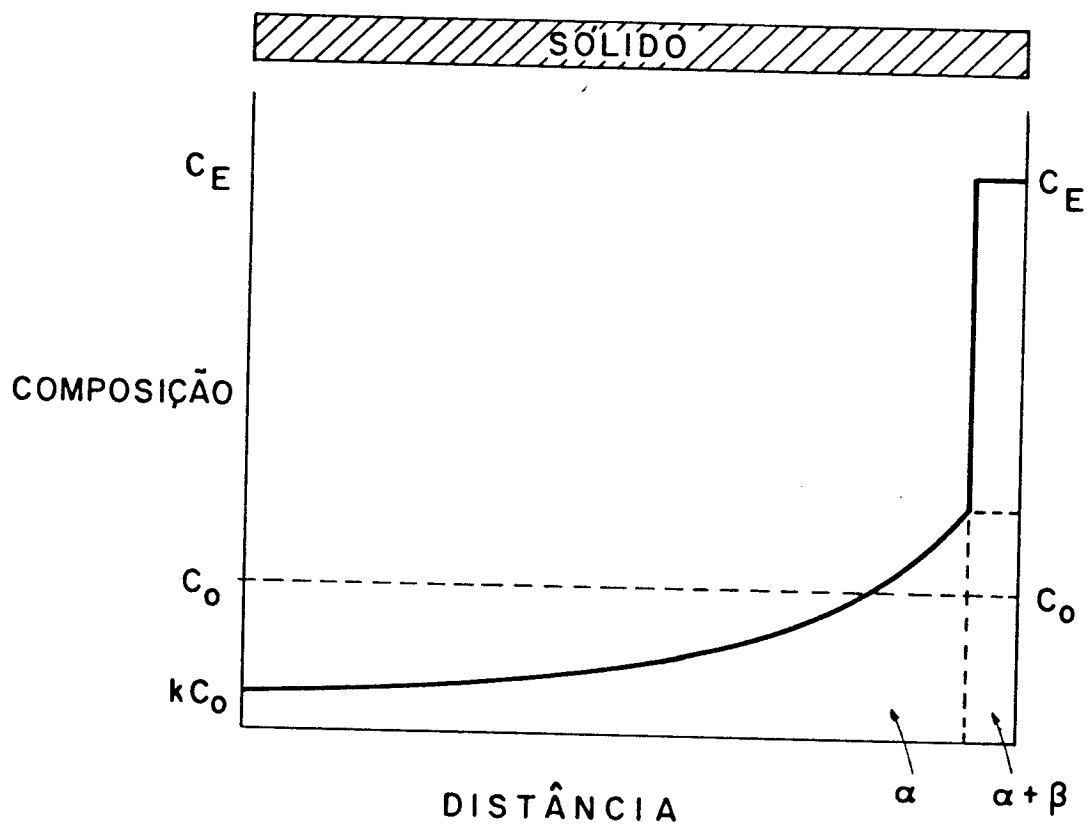


Fig. 2.5. Perfil de distribuição do soluto após solidificação sem difusão no sólido e completa convecção no líquido.

Substituindo $C_S^* = kC_L$ e integrando entre limites apropriados temos:

$$\int_0^{f_S} \frac{df_S}{(1-f_L)} = \int_{C_O}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L(1-k)} \quad (2.6)$$

Resolvendo temos:

$$C_S^* = kC_O f_L^{(k-1)} \quad (2.7.a)$$

ou

$$C_L^* = C_O f_L^{(k-1)} \quad (2.7.b)$$

De acordo com a equação 2.7, a concentração do líquido C_O começará a aumentar muito repentinamente, logo a fração do líquido (f_L) se tornará menor, com isso haverá uma diminuição na temperatura até que uma temperatura invariante seja atingida, por exemplo, em um sistema eutético esta temperatura seria a eutética. Nesta temperatura a composição do líquido será C_E e a do sólido na interface será C_{sm} [3].

2.1.4 - Sem Difusão no Sólido e Convecção Limitada no Líquido

Este é o caso que mais se aproxima do real.

A convecção está presente mas existe uma camada laminar na interface sólido/líquido, na qual a convecção não exerce influência. Do lado de fora da camada a composição é mantida uniforme por convecção (C_∞).

O perfil de soluto é mostrado na figura 2.6. A região próxima da interface onde a convecção não influe é definida como uma região cujo gradiente de concentração é diferente de zero. A espessura da camada laminar é de δ_s e esta decresce com um aumento da mistura.

A solução da equação de difusão para este caso é dada por:

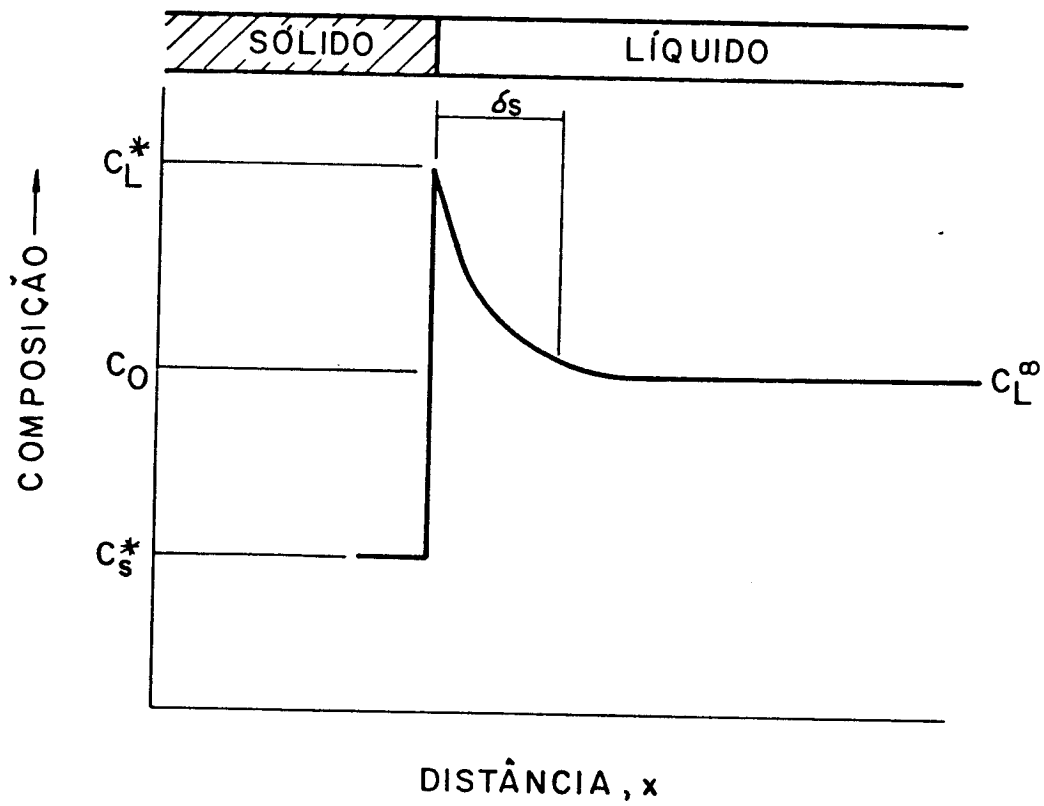


Fig. 2.6. Perfil da redistribuição do soluto com mistura parcial no líquido, mostrando a espessura da camada limite.

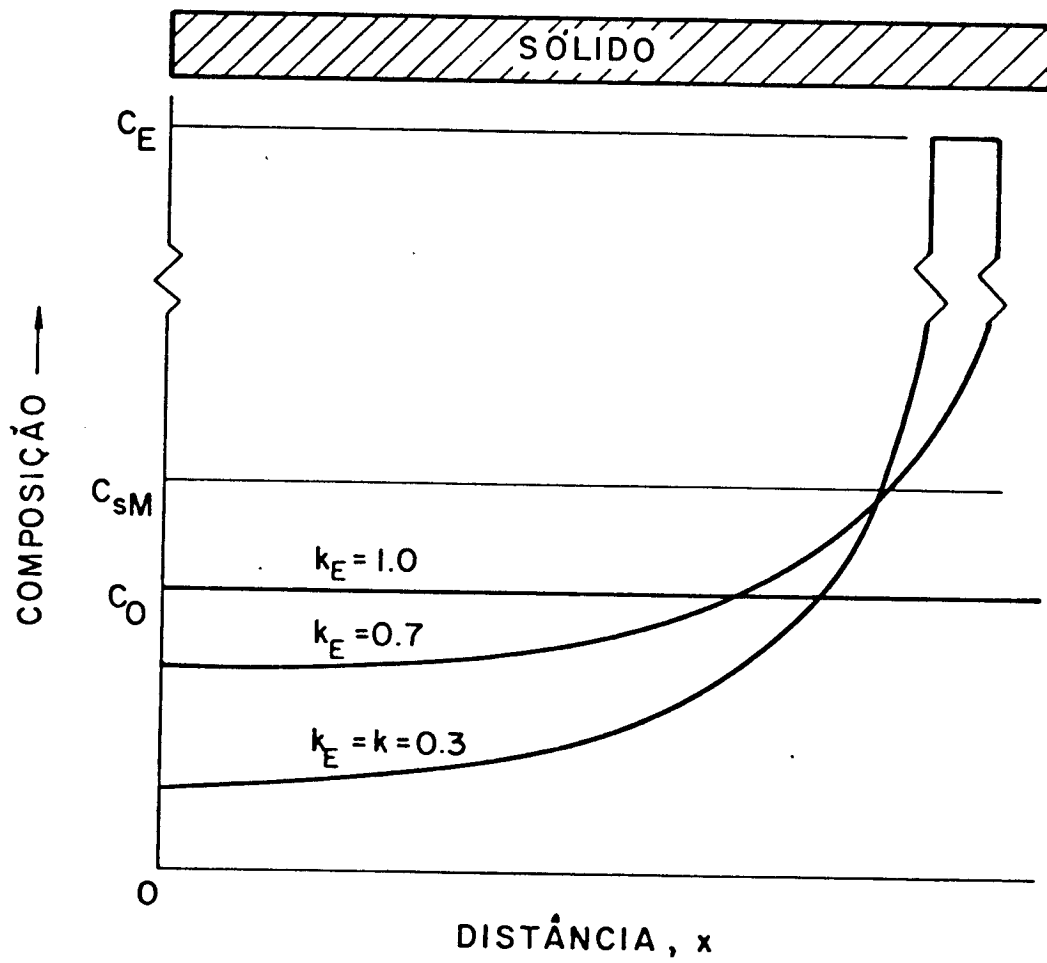


Fig. 2.7. Perfil de redistribuição de soluto por mistura parcial no líquido, após a solidificação.

$$C_L = C_L^* (1-k) \left[\exp \left(- \frac{R}{D_L} x' \right) - \exp \left(- \frac{R}{D_L} \delta_s \right) \right] + C_\infty \quad (2.8)$$

Onde k_e é o coeficiente de partição efetivo, o qual é definido como a composição do sólido formado dividido pela composição do volume líquido.

$$k_e = \frac{C_s^*}{C_\infty} \quad (2.9)$$

A equação (2.8) pode ser reescrita como:

$$k_e = k \left[k + (1-k) \exp \left(- \left(\frac{R}{D_L} \right) \cdot \delta_s \right) \right]^{-1} \quad (2.10)$$

A equação (2.10) é também chamada equação de Burton, Prim e Slichter.

Quando a convecção produz uma total mistura no líquido $k_e = k$ e quando a convecção está completamente ausente $k_e = 1$. Isto é esquematizado na figura 2.7.

2.2. Estrutura de Solidificação

2.2.1 - Instabilidade da Interface de Solidificação

Para o estudo do crescimento do sólido, assumimos que a interface sólido/líquido é plana. Isto vem ajudar a entender a formação de uma camada rica em soluto na frente da interface em movimento.

Considerando-se a instabilidade no crescimento de uma interface plana, é necessário examinar o caso onde ocorre uma pequena perturbação e uma protuberância avança do sólido para o líquido. Para o caso de metais puros, se o gradiente de temperatura no líquido é positivo a protuberância ficará rodeada de líquido acima do ponto de fusão e recuará. Se o gradiente de temperatura no líquido é negativo, qualquer saliência superesfriará e crescerá. Nestas circunstâncias

cias a interface plana se degenerará em uma série de protuberâncias, as quais produzirão ramificações e assim por diante até formarem dendritas, como pode ser visto nas figuras 2.8 e 2.9 respectivamente. A formação dendrítica é restringida pela necessidade de um gradiente térmico negativo no líquido ($G_L < 0$). Para isso todo o líquido deve ser superesfriado.

Todas as considerações mencionadas são restritas ao fenômeno da formação de dendritas térmicas em metais puros, a situação é bastante diferente em ligas.

No caso de ligas, o superesfriamento (ou superaquecimento) do líquido depende não só da temperatura do mesmo, mas também depende da temperatura de solidificação que varia com a composição (dada pela linha liquidus). A mudança do ponto de solidificação do líquido com a distância da interface é mostrada na figura 2.10. De acordo com a figura, diminuindo-se a composição com movimentos fora da interface, teremos que a temperatura efetiva da linha liquidus aumenta (para $k < 1$), Chalmers e co-autores [4] chamaram de superaquecimento constitucional; a palavra constitucional indica que o superaquecimento aparece com a troca de composição e não de temperatura. Isto significa que uma protuberância sobre uma interface plana pode ser movimentada até uma região onde o superesfriamento é efetivamente maior e dessa forma crescerá. Isto vai produzir desarranjo na interface.

Para o desenvolvimento quantitativo do critério de superesfriamento constitucional, nós precisamos considerar o fluxo de calor e de massa somente na interface.

O critério geral de superesfriamento constitucional, isto é, uma frente plana é estável quando: [5]

$$\frac{G_L}{R} \geq - \frac{m_L C_S^* (1-k)}{k D_L} \quad (2.11)$$

Como C_S^* geralmente varia entre C_O e kC_O , dependendo do grau de convecção, a equação (2.11) pode ser escrita como:

$$\frac{G_L}{R} \geq - \frac{m_L \cdot C_O \cdot (1-k)}{k D_L} \quad (2.12a)$$

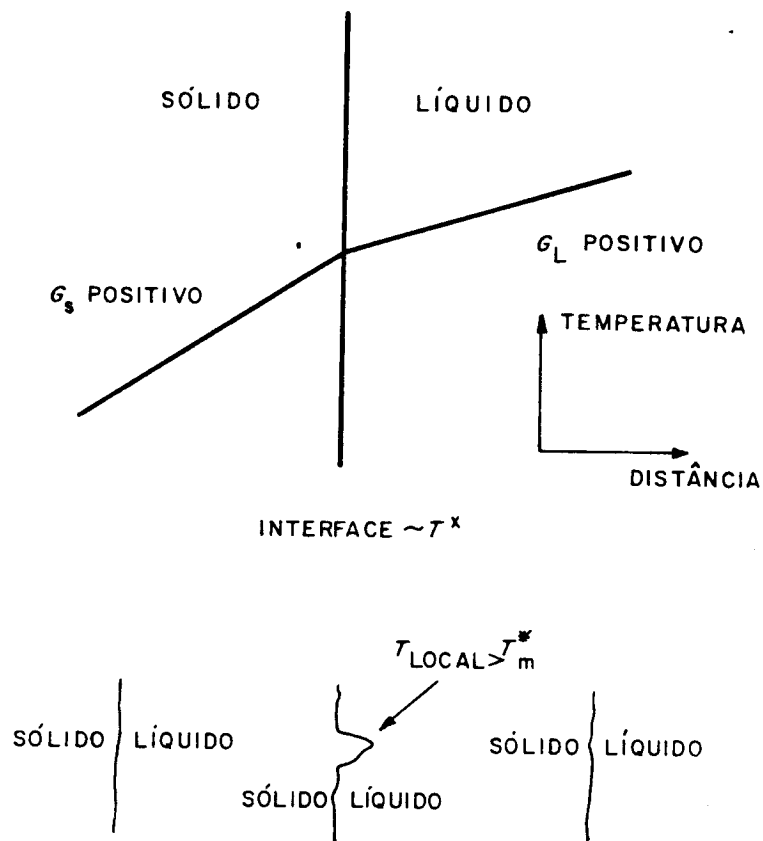


Fig. 2.8. Formação e desaparecimento de uma protuberância para gradiente positivo no sólido e positivo no líquido.

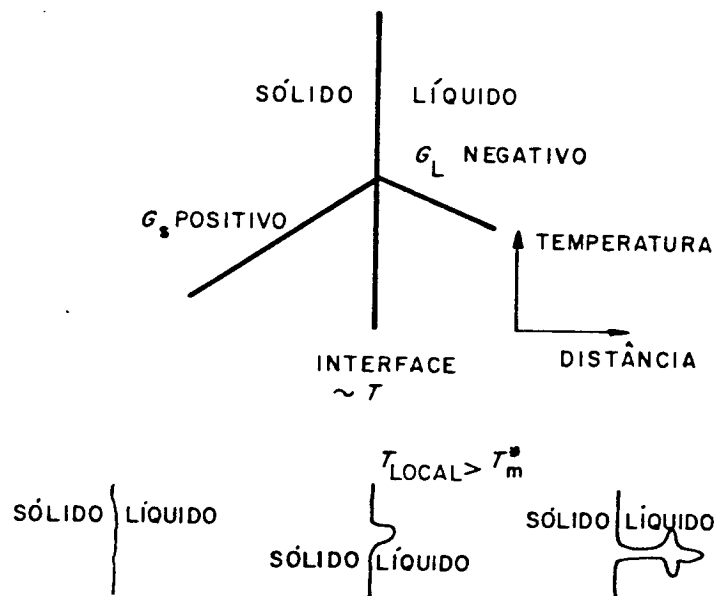
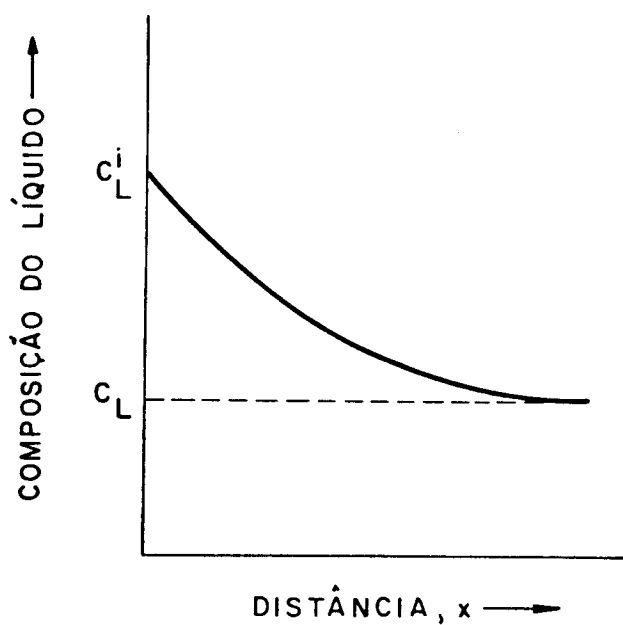
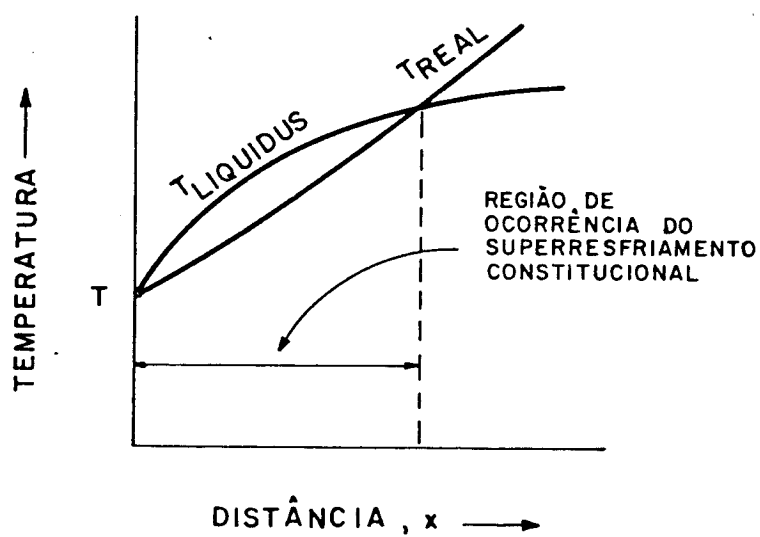


Fig. 2.9. Formação e crescimento das dendritas para gradiente negativo no líquido e positivo no sólido.



(a)



(b)

Fig. 2.10. Superesfriamento constitucional na solidificação de uma liga.

- a) Camada rica em soluto na frente da interface sólido-líquido.
- b) Interface instável.

ou

$$\frac{G_L}{R} \geq - \frac{m_L \cdot C_O \cdot (1-k)}{D_L} \quad (2.12b)$$

Quando as condições são tais que a interface não é estável, surgem células no líquido. Se o superesfriamento constitucional é forte as células podem ser degeneradas em estrutura dendrítica, a qual pode ter ramos primárias, secundárias e etc, como pode ser visto na figura 2.11.

2.2.2 - Estrutura do Grão

Uma clássica esquematização da estrutura do grão em fundição ou lingotes é mostrada na figura 2.12. Na parte externa a zona coquilhada, logo após a zona colunar e a zona equiaxial no centro. O tamanho do grão e proporção relativa destas zonas são determinados pelo material e pelas variáveis do processo, isto é, proporção da liga, propriedades do molde e temperatura de vazamento.

Uma ou duas destas zonas estão frequentemente ausentes em fundições. Os agentes refinadores de grão podem eliminar a zona colunar e a zona equiaxial pode não aparecer quando a convecção é limitada, quando há alta velocidade de solidificação ou quando o fundido tem pequenas dimensões.

Originariamente pensava-se que a zona coquilhada era causada por uma grande nucleação nas paredes do molde devido ao superesfriamento local. Mais recentemente trabalhos mostram [6] que a turbulência causada pelo vazamento e convecção são fatores que contribuem na formação da zona coquilhada.

A zona colunar é formada em um pseudo estado estacionário. A orientação final dos grãos é um produto da interação das direções cristalográficas preferenciais do crescimento dendrítico com a direção do fluxo de calor. Grãos da zona coquilhada, tendo um gradiente térmico paralelo a direção favorável de crescimento, crescerão mais rapidamente do que os de orientação menos favorável. É importante notar que a convecção pode trocar a direção do gradiente térmico máximo e desta forma mudar a direção dos grãos colunares.

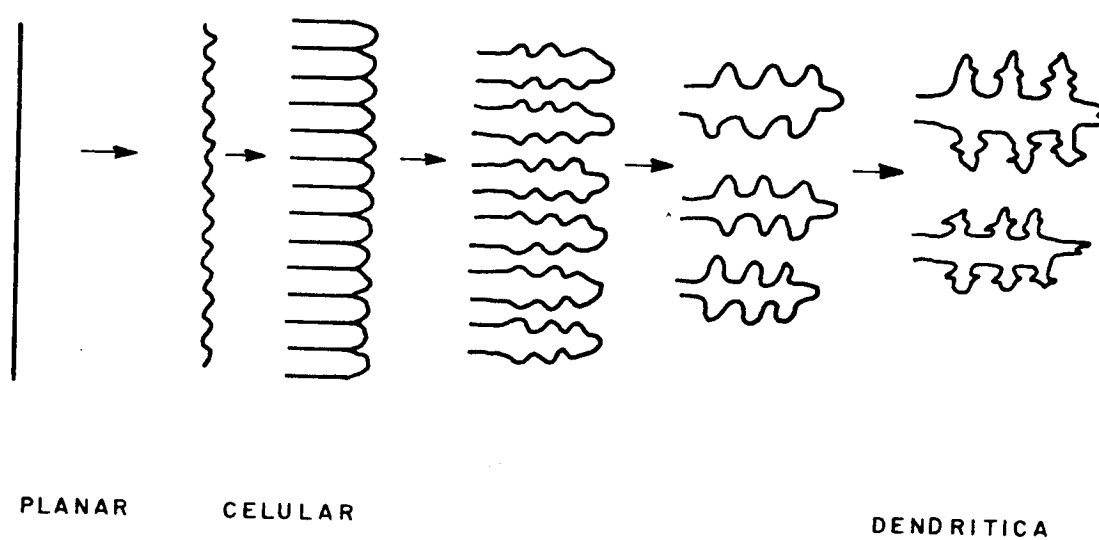


Fig. 2.11. Esquema simplificado da quebra da interface plana sob condições de superesfriamento constitucional. A morfologia degenera-se primeiramente em celular depois em dendrita.

A origem da zona equiaxial tem recebido durante os últimos anos considerável atenção dos investigadores. Os grãos da zona equiaxial normalmente são maiores do que os da zona coquilhada e sua orientação é aleatória.

Basicamente existem 3 teorias de formação da estrutura equiaxial.

- Chalmers [7] propõe o mecanismo de que todos os grãos presentes no lingote aparecem durante o superesfriamento inicial do líquido, em contato com as paredes do molde. Parte destes grãos formam a estrutura da zona coquilhada e crescem competitivamente até o interior, formando a estrutura colunar. A outra parte dos cristais nucleados em torno das paredes do molde sobrevivem e crescem no líquido situado enfrente dos grãos colunares durante seu crescimento e preserva estes grãos da refusão.

- Outra teoria é de que partículas sólidas resultantes do rompimento de dendritas da zona colunar, causada por ação mecânica da turbulência do vazamento, são levadas ao centro do líquido [8].

- Uma última teoria é a de Southin [9] que propôs que a zona equiaxial é formada devido ao esfriamento que se produz na superfície livre do lingote capaz de nuclear cristais nesta zona. Estes cristais ou parte deles podem decantar no centro do líquido devido a sua maior densidade, por este líquido estar superesfriado os cristais tendem a formar uma rede impedindo o crescimento da zona colunar.

Alguns fatores como: superaquecimento, teor da liga, taxa de extração de calor, refinadores de grão, controlam a macroestrutura e o tamanho de grão.

2.2.3 - Estrutura Celular e Dendrítica

O tipo de estrutura é de considerável importância, determinando as propriedades do metal solidificado, conseqüentemente é de considerável importância o entendimento e controle da mesma.

Condições de instabilidade da interface pode resultar na formação de uma superfície mais ou menos ovalada do tipo mostrado na

figura 2.13, uma vista transversal pode também ser vista na figura 2.14. A força motora que leva a esta instabilidade é o superesfriamento constitucional. Este tipo de estrutura é somente observado - quando este superesfriamento é baixo. As variáveis desta instabilidade são as mesmas que entram na teoria do superesfriamento constitucional, como citado no item 2.2.1, para a instabilidade da interface plana de solidificação.

A forma de estrutura mostrada nas figuras 2.13 e 2.14, é considerada como celular.

Durante esta transformação, devido a uma rápida velocidade de crescimento, a célula tende a se orientar em uma direção de fácil crescimento ($\langle 100 \rangle$ para metais cúbicos), isto é, mostrado na figura 2.15.

O ponto no qual a estrutura celular torna-se dendrítica é uma questão de terminologia e entre os autores esta terminologia não é compatível. Alguns dizem que a estrutura passa para dendrítica - quando esta cresce na ou próxima a orientação cristalográfica (figura 2.15b). Outros preferem considerar dendritas quando as ramas secundárias podem ser discernidas (figura 2.15d).

Um parâmetro conveniente para medir o efeito das condições de solidificação em uma estrutura dendrítica é o espaçamento dendrítico $\underline{d}$, este é a distância entre ramas primárias e secundárias ou de ordem superior. Este espaçamento pode variar pela divisão das ramas ou mesmo pela promoção de uma rama secundária em primária e assim por diante.

Uma maneira de quantificarmos este espaçamento $\underline{d}$, é em função do tempo de solidificação local, o qual está relacionado com a taxa de resfriamento pela equação:

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

Onde ΔT_s é a faixa de solidificação real, por exemplo, para um sistema eutético normalmente é da ordem de $(T_L - T_E)$. O tempo de solidificação local atuaria do seguinte modo: se ele for muito pequeno, isto é, crescimento rápido, teremos uma estrutura celular devido a falta de tempo para que as ramas secundárias se formem. Por outro lado se o tempo de solidificação local for alto, significa uma

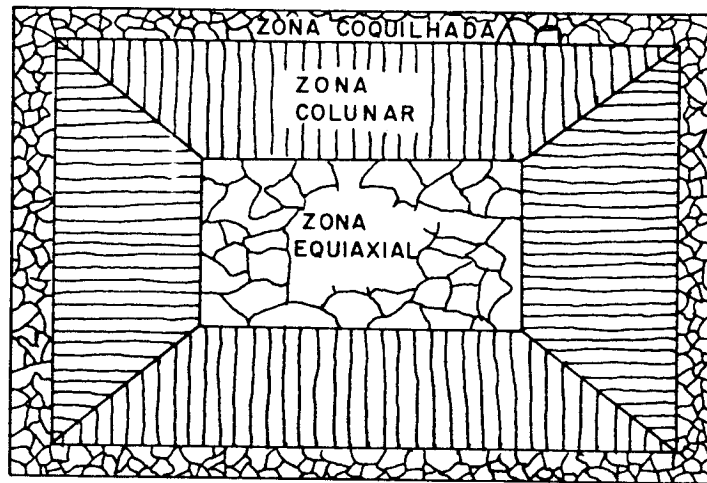


Fig. 2.12. Esquema da secção transversal de uma estrutura fundida, mostrando a zona coquilhada, colunar e equiaxial.

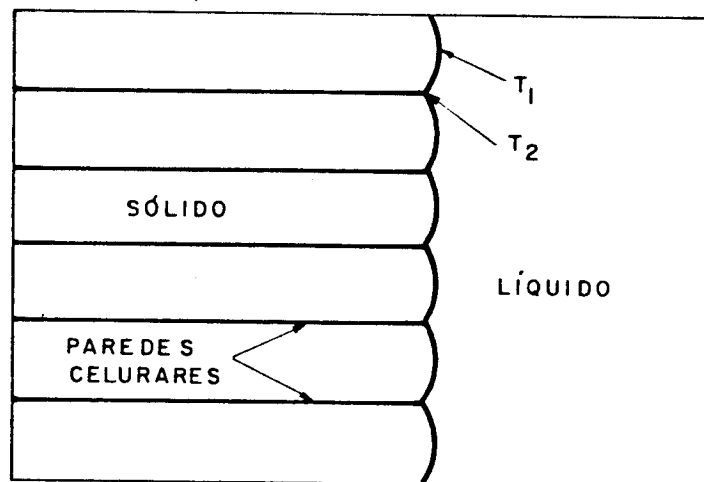


Fig. 2.13. Esquema de uma estrutura celular em corte longitudinal.



Fig. 2.14. Micrografia eletrônica mostrando estrutura celular em corte transversal.

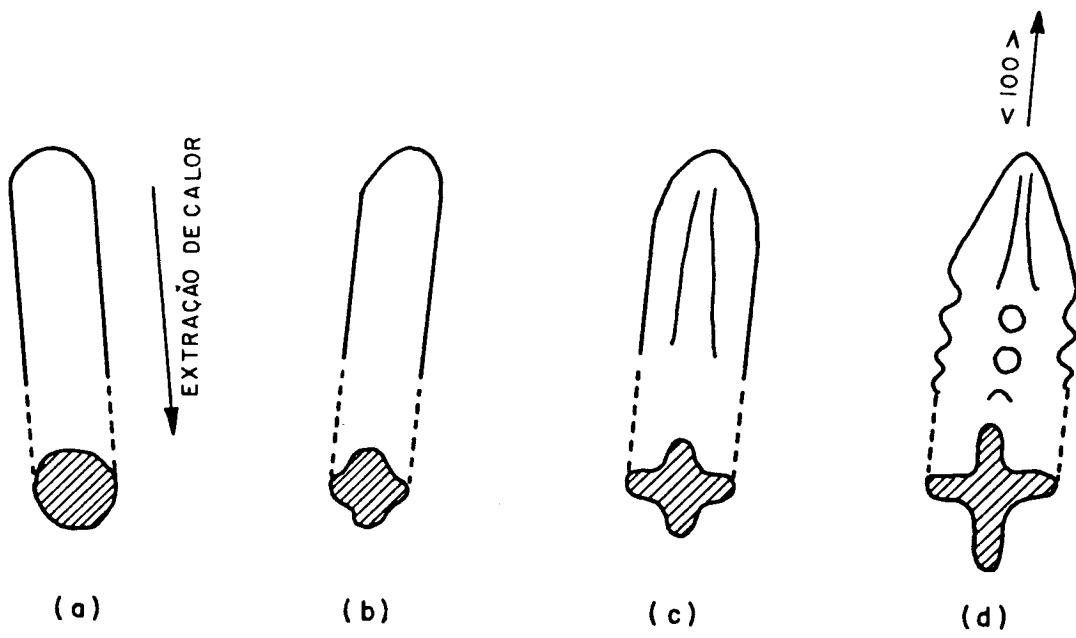


Fig. 2.15. Esquema da troca de morfologia celular para dendrítica devido a velocidade de crescimento.

taxa de crescimento baixa, o que também favorece a formação de uma estrutura celular devido ao superesfriamento constitucional ser muito baixo. Estruturas com altas ramificações dendríticas são produzidas quando temos taxa de crescimento intermediárias, na prática essas taxas são as mais comuns.

2.3. Segregação

A segregação resulta de vários modos pelos quais o soluto pode vir a distribuir-se na estrutura solidificada.

Todos os tipos de segregação são resultantes da rejeição do soluto na interface durante a solidificação. Os diferentes tipos de segregação diferem somente na direção, distância e extensão do movimento do soluto.

2.3.1 - Macrosegregação

Macrosegregação é o resultado do fluxo de soluto em uma faixa macroscópica.

Existem causas diferentes para a formação da macrosegregação. Vamos descrever 3 tipos que podem ser compreendidos dentro da definição de macrosegregação.

- Segregação Normal: Este processo produz um enriquecimento maior de soluto na zona central do lingote (para $k < 1$), considerando-se a estrutura colunar como predominante. Neste caso o papel da convecção durante a solidificação é de muita importância. Ela influencia no grau de mistura rejeitado no líquido, de soluto rejeitado na interface e com isso muda o perfil final do soluto. Este caso é muito raro pois é preciso uma interface plana para que a rejeição seja significativa.

- Segregação Gravitacional: Neste caso há um decantamento dos primeiros cristais formados durante o primeiro processo de solidificação, como resultado de sua maior densidade. Este mecanismo produz um acúmulo destes cristais na parte inferior ou superior do lingote, dependendo da densidade relativa. Isso origina a não homogeneidade do material, pois, os cristais tem composição diferente. O

tempo de solidificação tem um papel importante no processo de segregação gravitacional. Logo, para lingotes com volume grande é maior a decantação e conseqüentemente esta decantação diminui para lingotes pequenos, onde a solidificação é mais rápida.

- Segregação Inversa: Este é o caso mais frequente de macrosegregação. Ele corresponde a um macroefeito resultante de fenômenos que ocorrem em escala microscópica, é o resultado da contração volumétrica do material durante a passagem líquido-sólido. Isto faz com que o líquido enriquecido de soluto, seja enviado através dos canais interdendríticos dando como resultado que a zona mais próxima às paredes do molde (de onde é extraído calor) aparecem enriquecidas de soluto (para $k < 1$).

2.3.2 - Microsegregação

Como primeira aproximação para uma descrição quantitativa da microsegregação, consideraremos um pequeno elemento de volume tal que este seja suficientemente pequeno para ser tratado como um elemento diferencial, mas também suficientemente grande para conter uma fração local representativa do sólido, isto é, esquematizado na figura 2.16. Consideremos negligenciado o superesfriamento constitucional local e a difusão no sólido. Assumindo um diagrama de fase contendo um ponto eutético, a composição máxima que pode ser atingida - no líquido interdendrítico é a composição do eutético C_E . O líquido pode atingir esse máximo ainda que a composição inicial seja uma fração muito pequena de composição eutética [10].

A composição média do líquido a uma distância x qualquer ao longo do eixo $\bar{C}_L$ diminui para um valor médio $\bar{C}_t$ no topo da dendrita (figura 2.16.a) e finalmente a composição do volume líquido distante do topo da dendrita será igual a do líquido inicial C_0 .

É conveniente examinarmos a distribuição do soluto na direção y . Pegando-se um elemento de volume com uma pequena espessura na direção de crescimento de comprimento l , o qual vai do centro da dendrita ao ponto médio entre duas pontas dendríticas como esquematizado na figura 2.16.b. A diferença máxima de composição em um dado valor de y é mostrado como ΔC_L (máximo). Assumindo-se o equilíbrio na interface, a composição neste ponto é C_L^* , a composição do sólido é kC_L^* e a composição média $\bar{C}_L$ fica entre C_L^* e

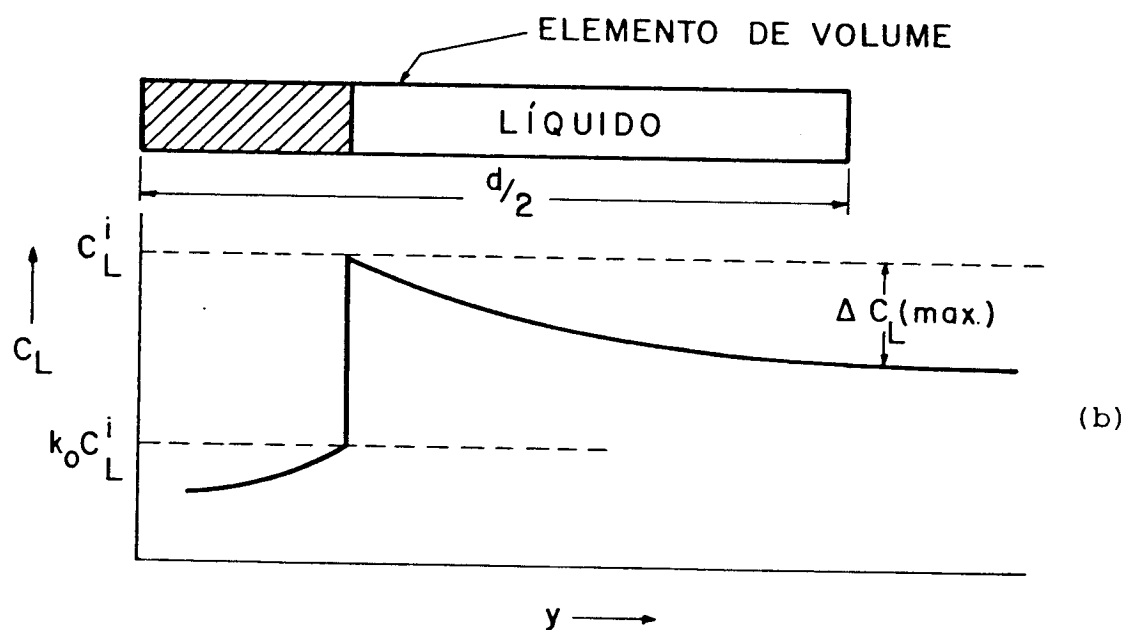
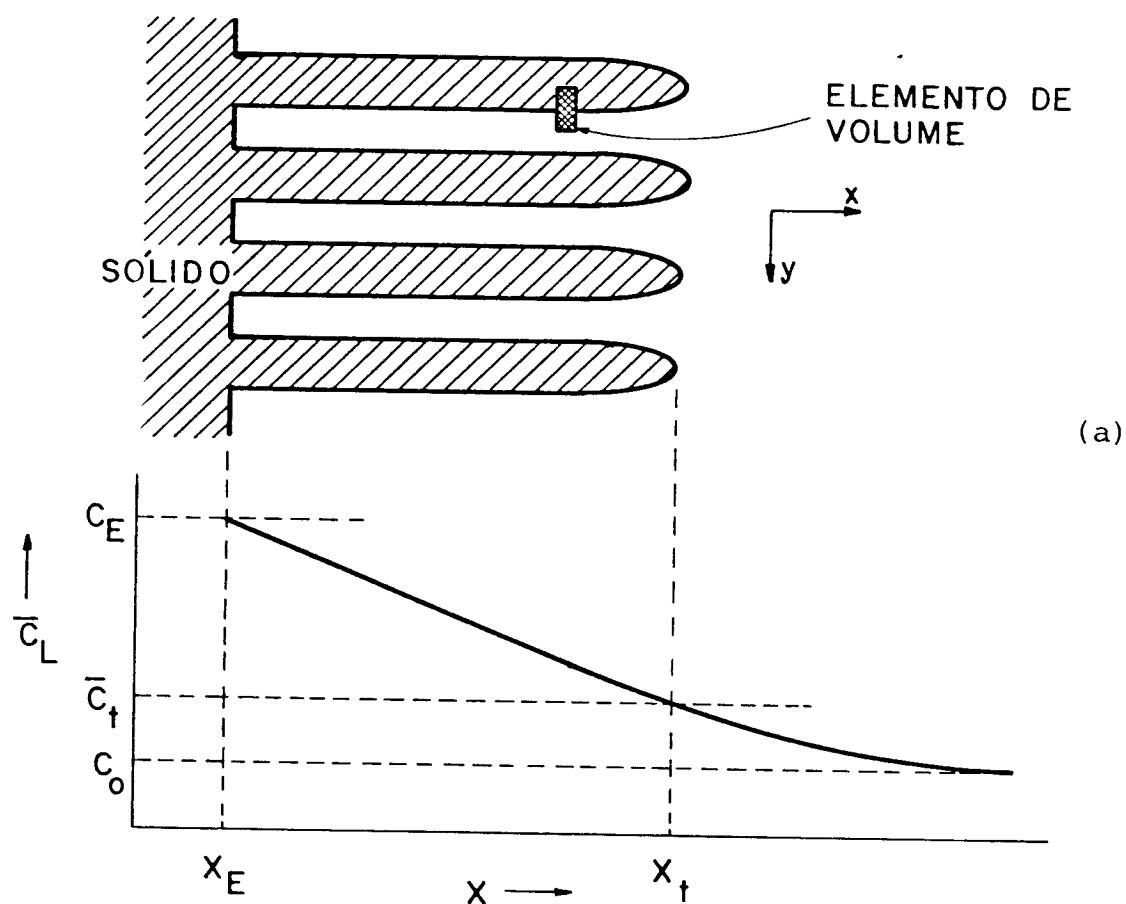


Fig. 2.16. Distribuição do soluto.

- a) Distribuição do soluto na direção de crescimento.
- b) Elemento de volume aumentado e distribuição do soluto transversal a direção de crescimento.

$C_L^* - \Delta C_L$ (max) [11] . Na prática o ΔC_L (max) é normalmente negligenciado pois o superesfriamento constitucional interdendrítico é desprezível.

A figura 2.17 mostra esquematicamente a natureza complexa do perfil de concentração de uma dendrita colunar, determinado por microsonda eletrônica, o qual concorda com perfis anteriormente construídos [13,14] . A microsegregação é mais severa entre as dendritas primárias do que secundárias. Não existe uma diferença fundamental no modo de solidificar dendritas colunares e equiaxiais, elas exibem essencialmente a mesma característica de solidificação.

Os perfis observados na prática através das ramas dendríticas em peças fundidas são qualitativamente do tipo previsto pela equação de Scheil. Quantitativamente estes perfis não concordam muito bem com a equação. Por exemplo, as concentrações mínimas encontradas (nos centros das dendritas primárias), são maiores do que kC_0 , a porcentagem de segunda fase é menor e os gradientes observados são geralmente menores [15, 16, 17, 18, 19]. Para estas defasagens existe uma série de justificativas [20, 21, 22, 23] , a mais bem aceita é a difusão no estado sólido durante e depois da solidificação. É importante notar que este fator quase que independe da taxa de resfriamento. A razão para isso é que quando há um aumento na taxa de resfriamento acontece duas coisas: primeiro, este resfriamento reduzirá o tempo no qual o sólido ficará quente, por outro lado, o espaçamento dendrítico será reduzido e com isso a eficiência para difusão aumenta [20, 23, 24]. Por isso o papel do espaçamento dendrítico é muito importante em termos da difusão e processos de homogeneização.

2.4. Difusão no Sólido

Na década atual uma grande ênfase tem sido dada na determinação do mecanismo de difusão nos sólidos, na confiança que o coeficiente de difusão possa ser eventualmente previsto fixando-se as condições necessárias, levando em consideração a longa experiência envolvida em suas determinações. Apesar deste ainda não ter sido bem otimizado, ele interessa aos metalurgistas para entender o mecanismo proposto e desta forma poder fazer estimativas reais da difusividade, e ou dos efeitos nas ligas para uso prático.

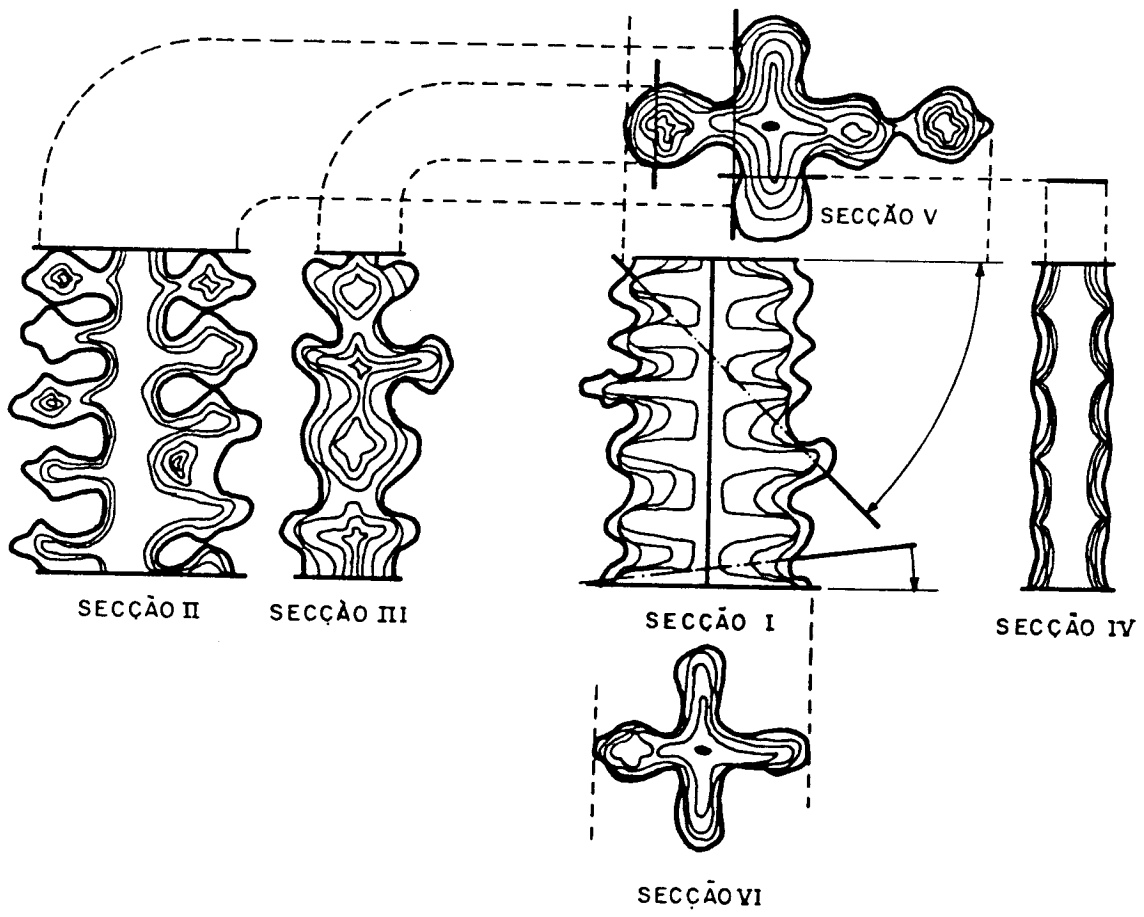


Fig. 2.17. Perfil de concentração de uma dendrita colunar [12].

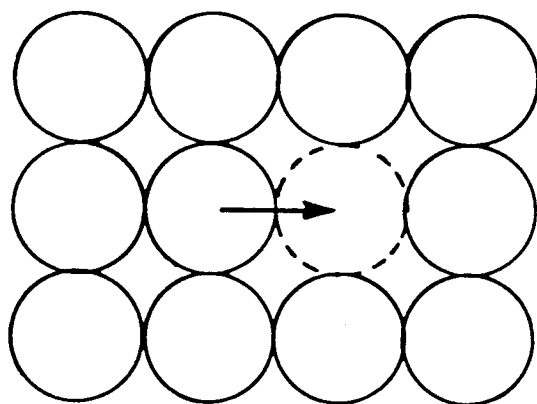
A matéria pode ser transportada através dos sólidos por difusão. A difusão, do ponto de vista termodinâmico, elimina gradientes de energia livre, em escala atômica, que é o efeito resultante do movimento atômico aleatório.

O movimento atômico no interior do sólido muitas vezes envolve defeitos pontuais. O mais simples defeito pontual é o de vazio, este significa apenas a falta de um átomo na estrutura cristalina, o mecanismo necessita de pouca energia para mover um átomo de uma posição ocupada para um vazio. Outro defeito pontual é o intersticial no qual átomos se alojam no interstício na rede cristalina, isto é, mais encontrado em redes que tenham um fator de empacotamento atômico baixo, mesmo assim este tipo de defeito produz distorções na rede. Um outro tipo de movimento atômico que não envolve defeitos pontuais é uma simples troca de posição entre três ou quatro átomos vizinhos em movimento simultâneo em forma de anel. Estes três tipos de movimentos atômicos são esquematizados na figura 2.18. Em qualquer caso a difusão é ativada pela energia térmica. A formulação matemática segundo a qual desaparece as diferenças de concentração é dada pela primeira e segunda lei de Fick.

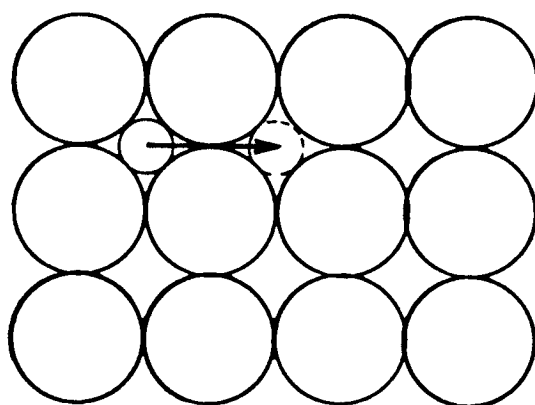
2.4.1 - Mecanismo de Difusão

Difusão é o mecanismo segundo o qual átomos são transportados através da matéria. Como o movimento de cada átomo (ou molécula) individual é sempre obstruído por átomos vizinhos, este movimento é uma série de vãos e colisões aparentemente sem um alvo, o resultado final de um grande número destes eventos pode ser um deslocamento global da matéria.

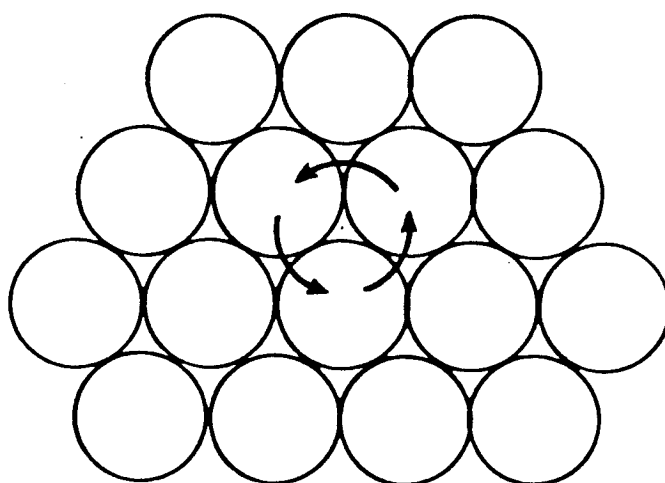
Na maioria dos sólidos, particularmente nos sólidos cristalinos (exemplo: metais), os átomos estão mais fortemente ligados às suas posições de equilíbrio, dependendo da temperatura. Contudo, ainda permanece um elemento de incerteza devido às vibrações térmicas que ocorrem em um sólido, permitindo que alguns átomos se movam aleatoriamente através da rede. Um grande número de tais movimentos, resulta em um transporte significativo de material. Este fenômeno é denominado difusão no estado sólido. Em um material puro, este movimento é conhecido como auto-difusão, como esquematizado na figura 2.19, este processo pode ser detetado pelos traçadores radioativos [25].



(a) Mecanismo de vazios.



(b) Mecanismo intersticial.



(c) Difusão em anel.

Fig. 2.18. Movimentos atômicos.

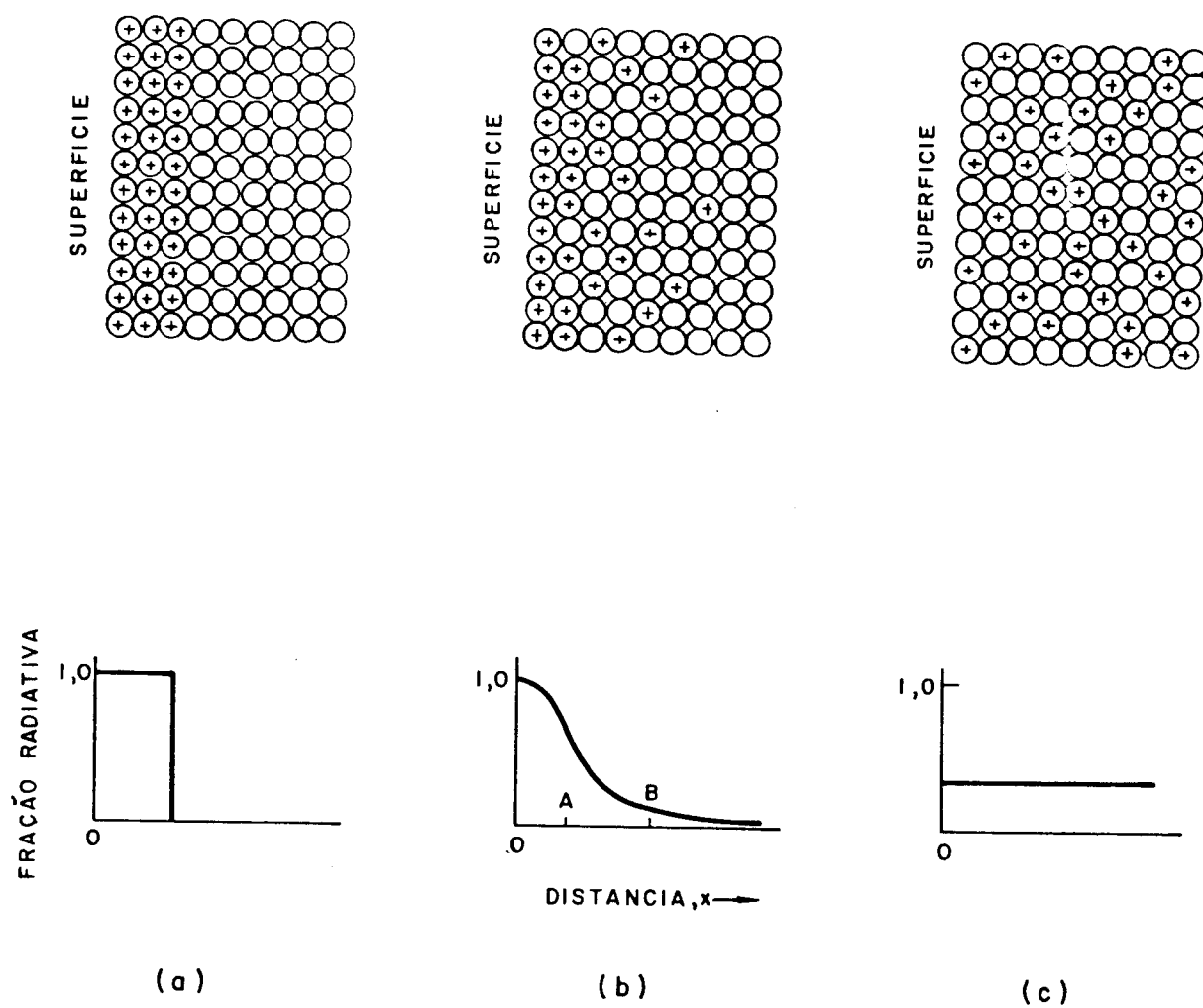


Fig. 2.19. Autodifusão. Neste exemplo temos níquel (O) sobre o qual foi depositado níquel radiativo (Θ).

- a) tempo, $t = t_0$
- b) gradiente de difusão, $t_0 < t < t_\infty$
- c) homogenizado, $t = t_\infty$

Uma mistura de mais de um componente, como é o caso de ligas metálicas, ocorre o processo de interdifusão, isto é, difusão de um componente através da rede do outro.

2.4.2 - Coeeficiente de Difusão

Tanto os aspectos atômicos como estatísticos da difusão podem ser adequadamente sumariados pelas equações de difusão, denominadas Leis de Fick, a primeira lei é:

$$J = - D \frac{dC}{dx} \quad (2.14)$$

A quantidade de material transportado, isto é, o fluxo J de átomos por unidade de área na unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração $\frac{dC}{dx}$.

A constante de proporcionalidade D é normalmente conhecida como coeficiente de difusão e depende geralmente da concentração. D é expresso em mm^2/s , como mostrado:

$$\frac{\text{átomos}}{\text{mm}^2 \cdot \text{s}} = \frac{\left(\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right) \left(\frac{\text{átomos}}{\text{mm}^3} \right)}{\text{mm}}$$

A segunda lei da difusão, a qual relaciona a variação de concentração com o tempo, pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2C}{dx^2} \right) \quad (2.15)$$

Através destas leis, percebemos que os estágios finais de homogenização são lentos. A velocidade com que os átomos se locomovem diminui com a diminuição do gradiente de contração.

A maioria das medidas de D são feitas em uma série de temperaturas para garantir valores das constantes D_0 e Q de equação de Arrhenius.

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (2.16)$$

Esta equação descreve muito bem a observada dependência da temperatura. D_0 é conhecido como "Fator de Frequência" e Q como a "Energia de Ativação". Quando possível as medições são tabuladas em termos de D_0 e Q .

A maioria das discussões teóricas sobre difusão se relacionam mais com entendimento de D_0 e Q do que propriamente com D .

2.5. Homogenização

Quase todas as ligas fundidas estão sujeitas a microsegregação. Tratamentos de homogenização são frequentemente usados para minimizar ou mesmo eliminar as diferenças de concentração e/ou dissolver segunda fase. Tal tratamento melhora a ductilidade do fundido, isto significa melhorar as propriedades e condições para trabalhos posteriores. Este efeito é causado pela redução das tensões residuais e concentração de deslocamentos, associados com gradientes de composição. Uma completa eliminação da microsegregação torna-se mais difícil com a presença de partículas de segunda fase as quais são geralmente encontradas em ligas solidificadas.

A segregação residual após tratamento de homogenização depende da concentração inicial, da distribuição, da natureza da segunda fase, do coeficiente de difusão do soluto e da temperatura de tratamento [12].

2.5.1 - Índice Residual de Microsegregação

Um parâmetro bastante usado para discutir a homogenização da microsegregação é o "Índice Residual de Microsegregação", δ_i , que é dado por:

$$\delta_i = \frac{C_M - C_m}{C_M^0 - C_m^0} \quad (2.17)$$

Onde

C_M = Concentração máxima de soluto, no tempo t .

C_m = Concentração mínima de soluto, no tempo t .

C_M^0 = Concentração máxima

C_m^0 = Concentração mínima

δ_i = Índice residual de microsegregação

Antes da homogenização ter sido feita, $\delta_i = 1$, após uma completa homogenização, $\delta_i = 0$. O valor do δ_i após um dado tratamento de homogenização depende aproximadamente do dimensionamento das variáveis Dt/ℓ_o^2 onde D é o coeficiente de difusão no sólido na temperatura de homogenização e ℓ_o é a distância da difusão, isto é, metade do espaçamento dendrítico.

Consideremos como na figura 2.20 onde os braços dendríticos são simples placas, a concentração através dos braços dendríticos é senoidal, sendo que a concentração máxima de soluto está na região interdendrítica e a mínima no centro. A distribuição inicial do soluto será então:

$$\frac{C^0 - C_o}{C_M^0 - C_o} = \text{sen} \frac{\pi x}{\ell_o} \quad (2.18)$$

A solução da segunda lei de Fick para a troca do perfil de concentração com o tempo é:

$$\frac{C^0 - C_o}{C_M^0 - C_o} = \text{sen} \frac{\pi x}{\ell_o} \exp \left[- \pi^2 \left(\frac{D \cdot t}{\ell_o^2} \right) \right] \quad (2.19)$$

em $x = \frac{\ell_o}{2}$, $C = C_M$ substituindo estes valores na equação 2.17, temos:

$$\delta_i = \exp \left[- \pi^2 \left(\frac{D \cdot t}{\ell_o^2} \right) \right] \quad (2.20)$$

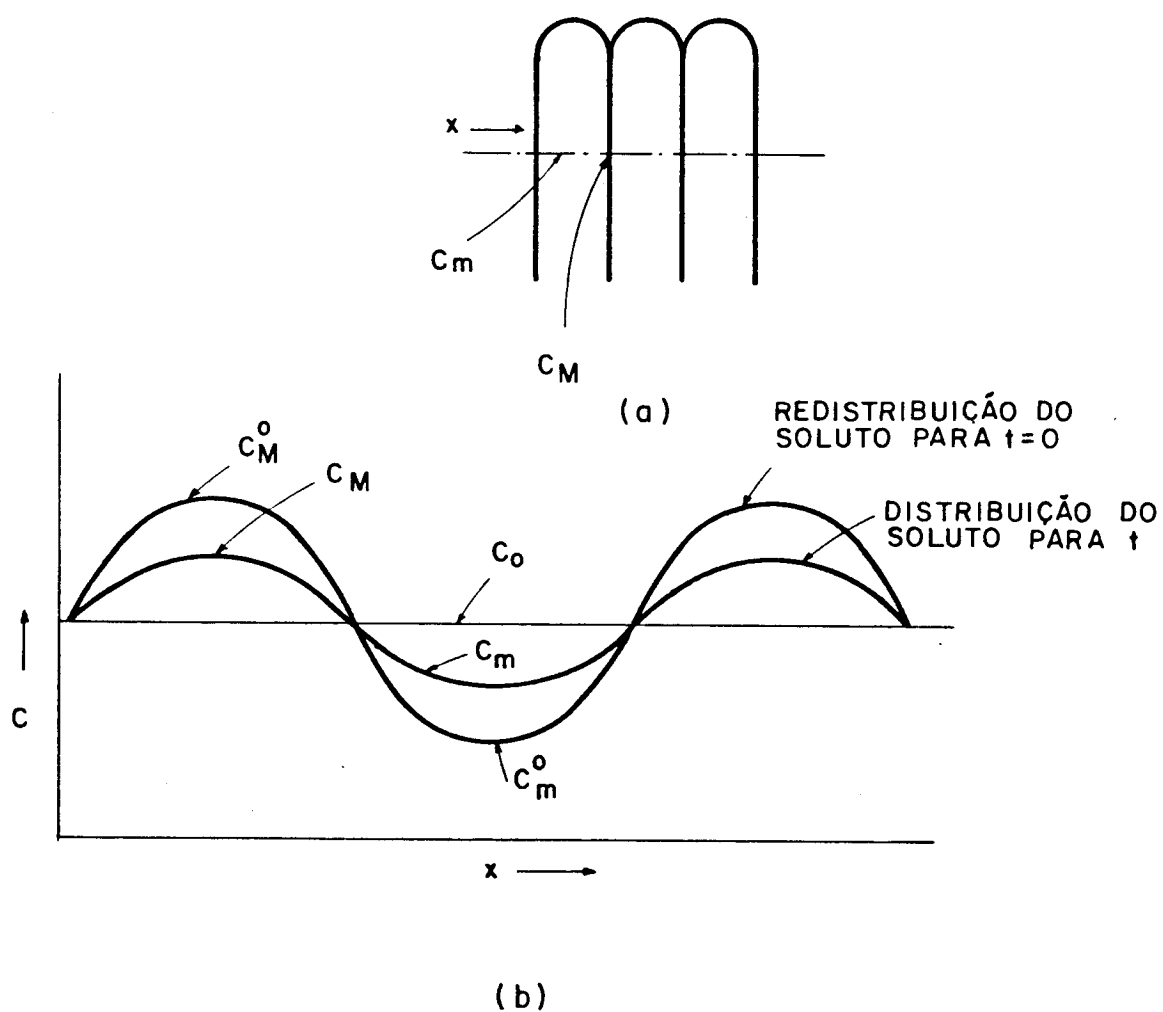


Fig. 2.20. Modelo simplificado para homogenização.
 a) Braços dendríticos.
 b) distribuição do soluto através dos braços dendríticos.

Um problema prático para este conceito é o caso do aparecimento de segunda fase, a qual pode variar bastante os resultados obtidos para composição máxima, que normalmente dependerão da forma dos precipitados e da precisão do sistema de detecção. Uma definição melhor é dada por:

$$\delta_i = \frac{C_o - C_m}{C_o - C_m^0} \quad (2.21)$$

Onde C_o é a composição média da liga.

A equação 2.20 é usada para predizer aproximadamente os tempos e as temperaturas requeridas para homogenizar uma certa estrutura. Um prognóstico mais apurado requer que a geometria inicial da dendrita e a distribuição do soluto sejam descritos.

Kattamis e Flemings [12] desenvolveram um modelo de morfologia dendrítica para estudos da cinética de homogenização em aço de baixa liga. Neste modelo eles negligenciaram a variação de concentração ao longo do eixo z e assumiram:

- Uma simetria completa, isto é, dendritas colunares e simetria posicionada. É possível então inscrever cada dendrita em um prisma retangular no qual o eixo central é o lugar geométrico de concentração mínima de soluto, C_m , e cujos quatro cantos verticais são linhas de máxima concentração de soluto, C_M . A solução permanece válida se o prisma for limitado por quatro superfícies cilíndricas - de isoconcentração com concentração máxima de soluto.

- Não ocorre nenhuma transferência de massa ao longo da direção do crescimento colunar. As superfícies são idealmente cilíndricas.

O modelo é mostrado na figura 2.21. Os caminhos de difusão são portanto horizontais (perpendicular ao eixo z) e normais a família de superfícies isopotenciais.

No caso de uma liga binária contendo eutético, isto é, segunda fase, Singh e Flemings [26] desenvolveram um modelo simples considerando a cinética da solução. Neste modelo, os braços dendríticos são muitas vezes considerados como chapas e a distribuição do soluto é mostrada na figura 2.22. Assume-se o eutético distintamen-

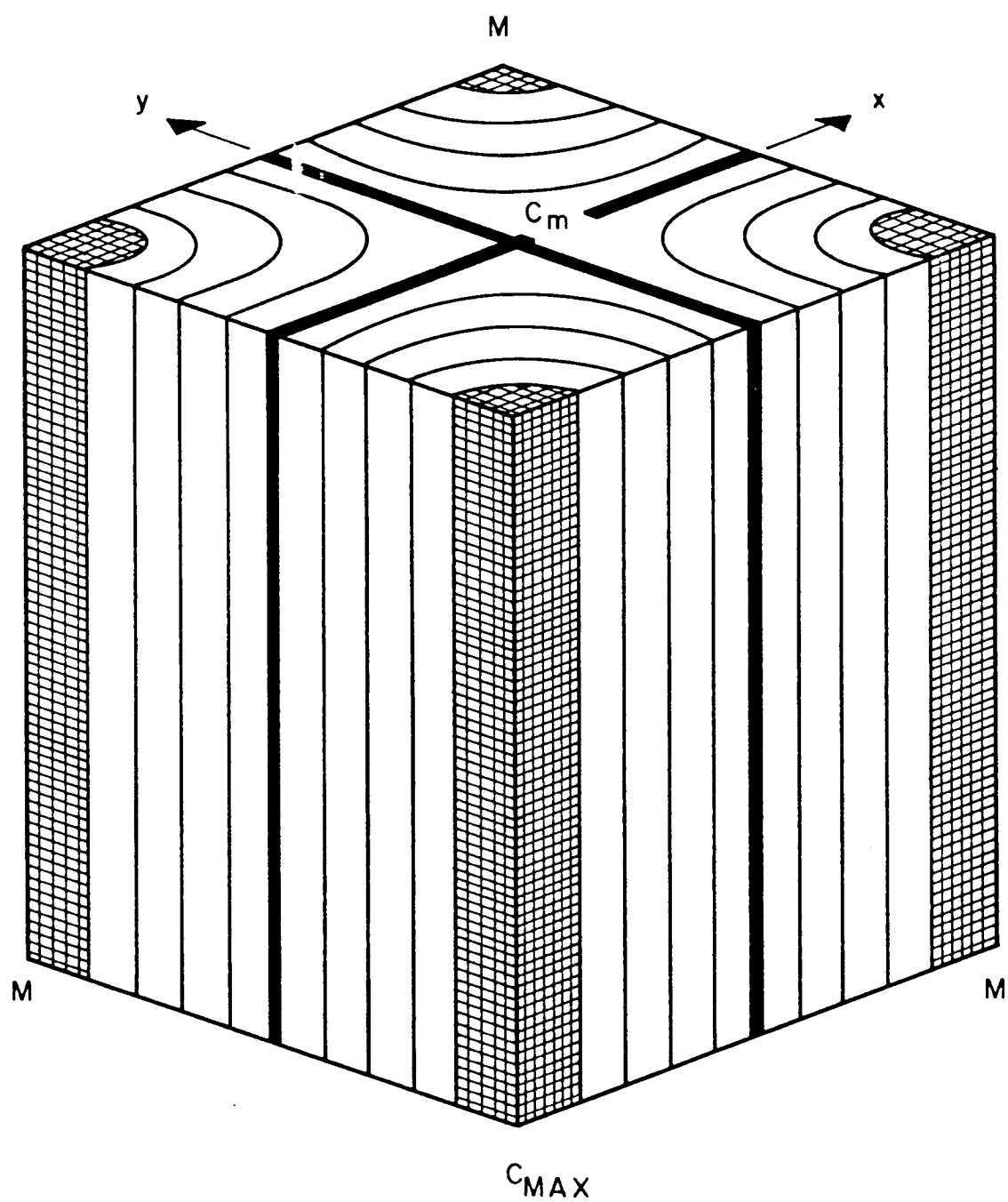
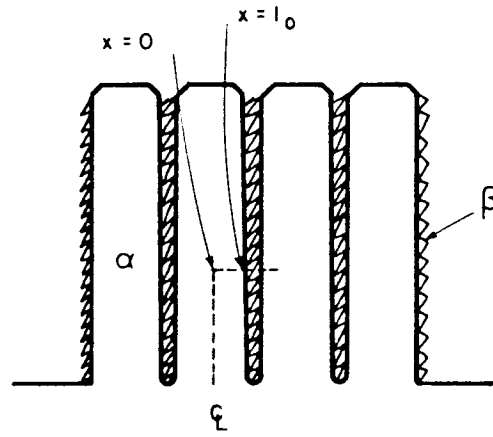
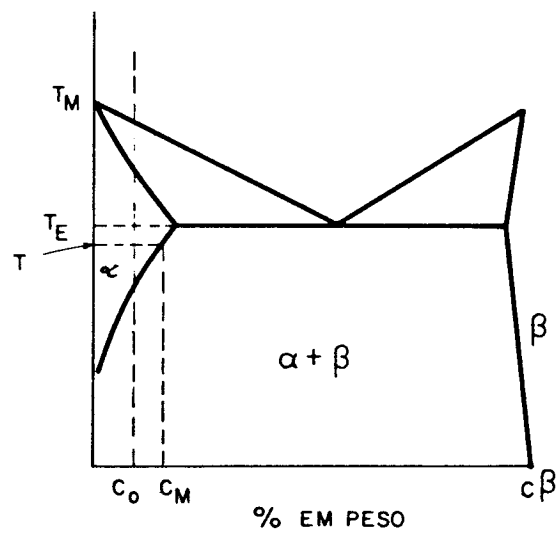


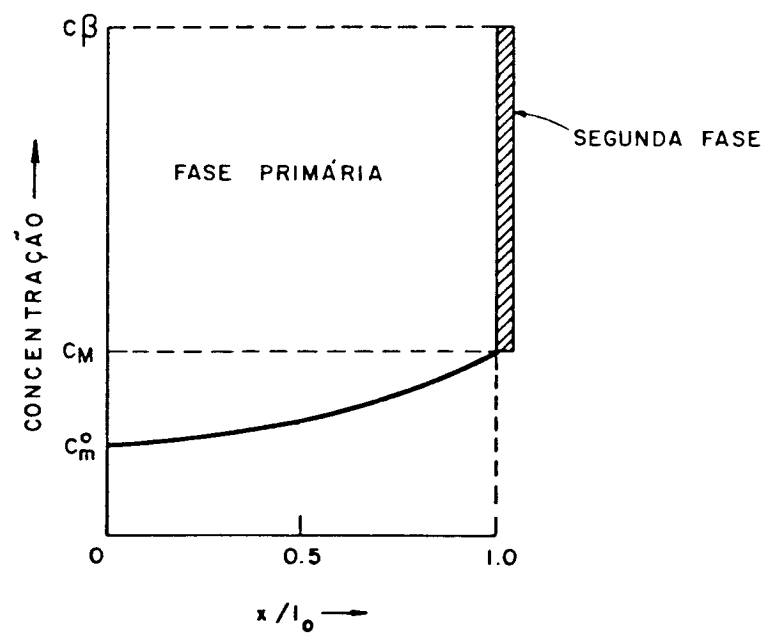
Fig. 2.21. Modelo de difusão usado para estudos de homogeneização [12].



(a) Braço dendrítico.



(b) Diagrama de fase.



(c) Distribuição do soluto através dos braços dendríticos.

Fig. 2.22. Modelo simplificado de homogenização para ligas eutéticas.

te e desta forma a região interdendrítica consiste de placas de segunda fase com composição uniforme C_β .

A quantidade de segunda fase é pequena tal que o movimento α - β pode ser negligenciado. A dissolução é considerada limitada pela difusão da fase α . A solução para a equação de difusão é similar à usada para homogenização de ligas de uma fase

$$\frac{g + a}{g_0 + a} = \exp \left(- \frac{\pi^2 D t}{4 l_0^2} \right) \quad (2.22)$$

sendo:

$$a = \frac{C_M - C_0}{C_\beta}$$

onde g e g_0 são frações do volume do eutético no tempo t e t_0 respectivamente; C_M é a concentração máxima de soluto contido na primeira fase em unidade de moles por mm^3 , C_0 é a composição da liga. Quando o tratamento térmico está em uma temperatura muito próxima, a linha de solvus $C_0 = C_M$ e a equação 2.22 pode ser simplificada.

$$\frac{g}{g_0} = \exp \left(- \frac{\pi^2 D \cdot t}{4 l_0^2} \right) \quad (2.23)$$

2.5.2 - Modelo de Redistribuição de Solute Usado

Existe uma série de modelos teóricos que nos dão a difusão de um determinado elemento durante o tratamento de homogenização. Para uma comparação desses modelos teóricos com resultados obtidos na prática é geralmente usado um programa de computador. Desta forma é possível se prever qualquer perfil de difusão de soluto.

A escolha da morfologia e o relacionamento com seu modelo matemático é o problema básico. Em nossos trabalhos a estrutura produzida foi colunar dendrítica. Uma vista esquematizada da morfologia dendrítica durante o crescimento é mostrado na figura 2.23. Em um plano transversal a geometria do soluto é um pouco complicada e para simplificar, usamos ramos secundárias longitudinais em regiões nem

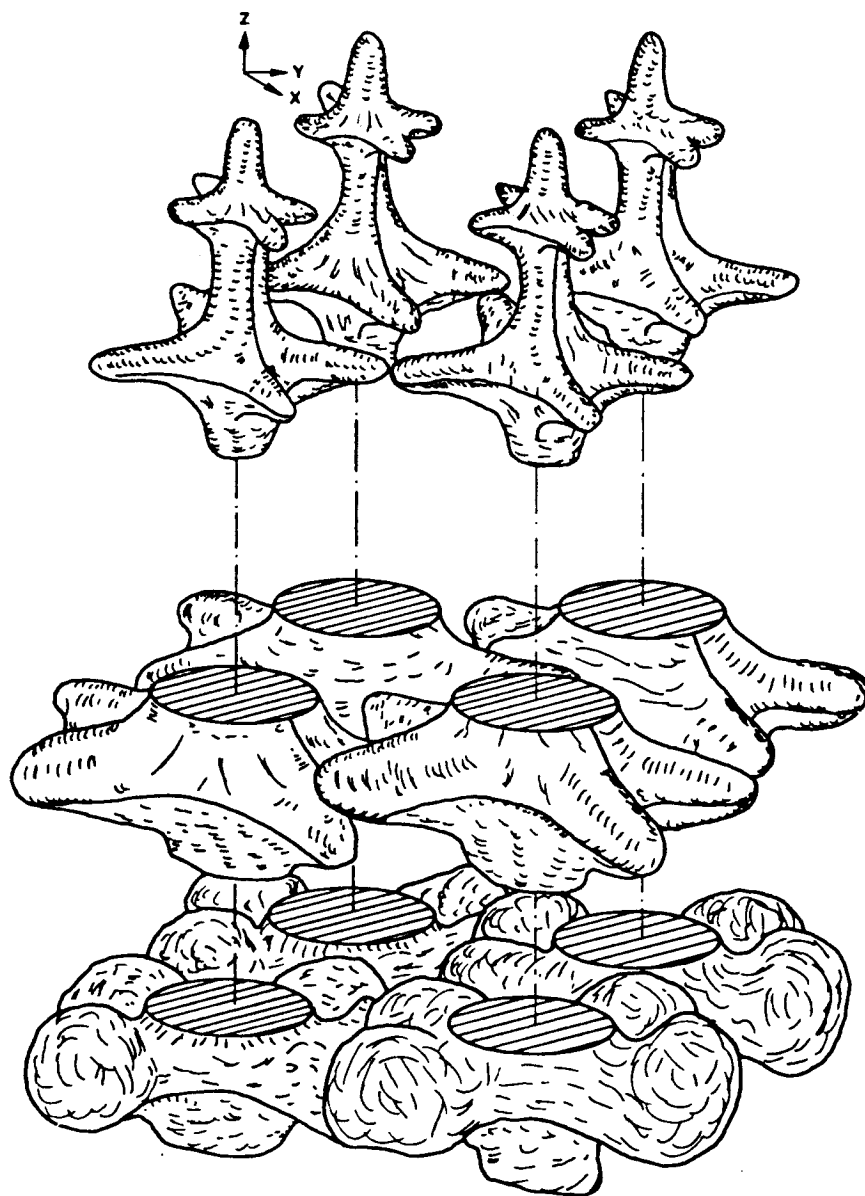


Fig. 2.23. Vista esquematizada em 3 dimensões de uma estrutura dendrítica.

perto das extremidades e nem perto das ramas primárias. Sob estas condições, assumimos que as ramas examinadas se aproximam de chapas e a difusão é considerada unidirecional. Isto pode ser visto na figura 2.24, a qual inclui a posição do elemento finito escolhido para o modelo de difusão.

O elemento finito de volume é representado na figura 2.25 em perspectiva onde $d/2$ é o comprimento (d é o espaçamento dendrítico) e δ_A é a área. Esta figura também mostra um esquema do perfil inicial de soluto no elemento em função do número de átomos de soluto por volume. Este elemento de volume é então dividido em 100 partes iguais sendo que cada parte tem δ_x de comprimento.

De acordo com a primeira lei de Fick, a difusão do elemento $(X + 1)$ para o elemento X é dado por:

$$J = D \cdot \delta_A \frac{dN}{dx} \quad (2.24)$$

onde:

J é o fluxo de átomos por unidade de área em unidade de tempo

D é o coeficiente de difusão, é dado em mm^2s^{-1} .

Então para um intervalo de tempo δt , temos:

$$n = D \cdot \delta_A \cdot \delta t \cdot \frac{\delta N}{\delta x} \quad (2.25)$$

onde:

n é o número total de átomos que passa do elemento $(X+1)$ para o elemento X , através do plano sombreado da figura 2.25.

Desta forma o elemento X aumenta o valor de seu N de uma quantidade de $n/(\delta_A \delta x)$. Isto é, seu valor de N é aumentado por:

$$\frac{D \cdot \delta t}{(\delta x)^2} \left[N(X + 1, t) - N(X, t) \right] \quad (2.26)$$

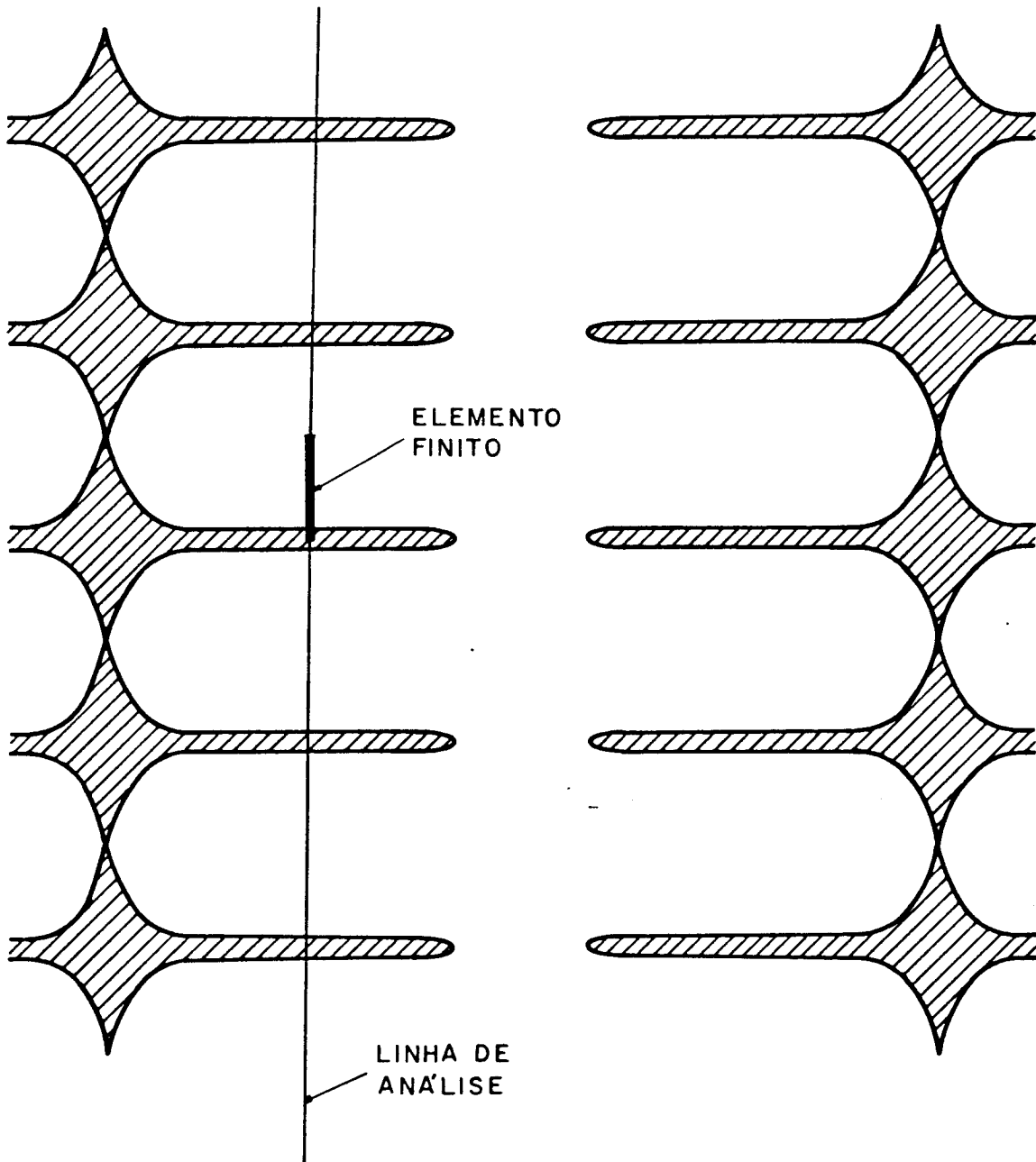


Fig. 2.24. Esquema longitudinal de ramos secundárias com a posição do elemento finito de volume.

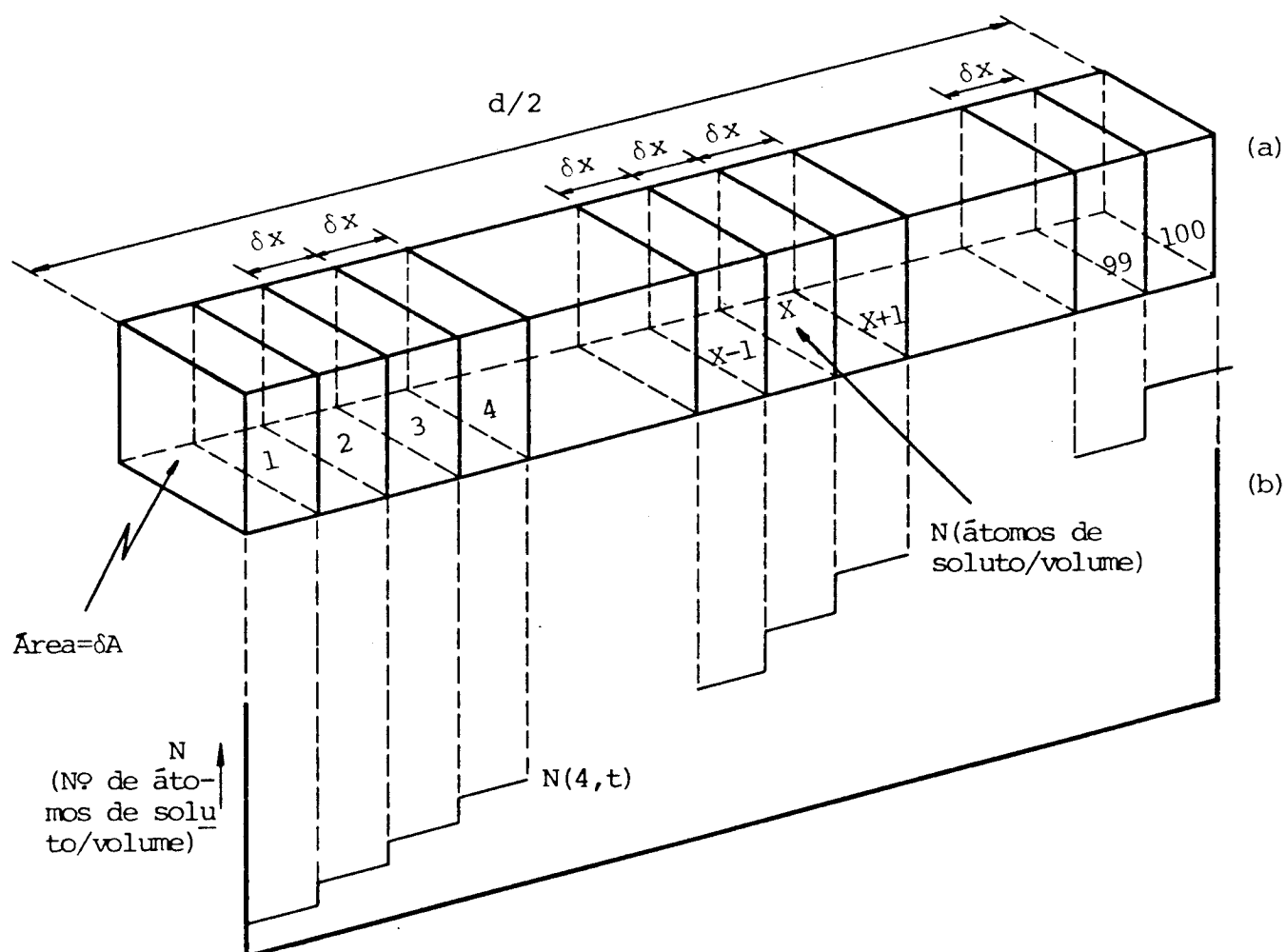


Fig. 2.25. a) Vista em perspectiva do elemento finito de volume dividido em 100 elementos.
b) Perfil inicial de concentração do soluto ao longo do elemento de volume.

Este mesmo elemento X também perderá alguns átomos de soluto por difusão para o elemento (X - 1) e esta perda será de:

$$\frac{D \cdot \delta t}{(\delta x)^2} \cdot \left[N(X, t) - N(X-1, t) \right] \quad (2.27)$$

Após um determinado tempo (t + δt) o número de átomos do soluto por unidade de volume (N) no elemento (X) será dado por:

$$N(X, t + \delta t) = N(X, t) + \frac{D \cdot \delta t}{(\delta x)^2} \left[N(X+1, t) + N(X-1, t) - 2N(X, t) \right] \quad (2.28)$$

Para trabalharmos com fração atômica basta dividir o número de átomos do soluto por unidade de volume (N) pelo número de átomos total por volume, o qual é considerado constante para variações relativamente pequenas de composição, logo temos:

$$f_A(X, t) = f_A(X, t - \delta t) + \frac{D \cdot \delta t}{(\delta x)^2} \left[f_A(X+1, t - \delta t) + f_A(X-1, t - \delta t) - 2f_A(X, t - \delta t) \right] \quad (2.29)$$

Sabendo-se o perfil de concentração para um determinado instante t, de todo elemento de volume (X = 1 + 100), pela equação (2.29) podemos predizer, elemento por elemento, o perfil de concentração de todo o elemento de volume em qualquer outro instante, decorrido em tempo determinado. O diagrama de bloco do programa é mostrado no Apêndice A.

δx neste caso é dado por $d/200$ e δt é escolhido convenientemente de acordo com a precisão desejada.

Os únicos casos aonde a equação (2.29) não pode ser aplicada é para X = 1 e para X = 100. Nestes casos as equações aplicadas são:

$$X=1 \Rightarrow f_A(X, t) = f_A(X, t - \delta t) + \frac{D \cdot \delta t}{(\delta x)^2} \left[f_A(X+1, t - \delta t) - f_A(X, t - \delta t) \right] \quad (2.30)$$

$$X=100 \Rightarrow f_A(X,t) = f_A(X,t-\delta t) + \frac{D \cdot \delta t}{(\delta x)^2} \left[f_A(X,t-\delta t) - f_A(X-1,t-\delta t) \right] \quad (2.31)$$

Para uma dada temperatura de homogenização, negligenciando-se a dependência da concentração, D é constante e pode ser calculado pela equação:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.32)$$

onde:

D_0 é conhecido como "Fator de Frequência"
 Q como "Energia de Ativação" (J mole^{-1})
 T é a temperatura de homogenização ($^{\circ}\text{K}$)
 R é a constante dos gases perfeitos

Na realidade este cálculo numérico é falho para ligas onde existe segunda fase, logo, não é válido para a liga de Al-Cu.

Este modelo fará com que os perfis tendam a uma senóide e com o tempo a amplitude da senóide diminuirá até chegarmos a uma reta, isto é, para $\delta_i \approx 0$ como previsto por Flemings, como mostrado na figura 2.26.

A taxa de dissolução de uma segunda fase é normalmente controlada pela difusão da matriz [23,24-29]. Existem casos [30,31,32] onde há uma barreira de dissolução. Foi mostrado [33,34] que a velocidade da interface matriz/precipitado causada pela dissolução é dada por:

$$V = \frac{dC}{dx} \cdot \frac{D}{(C_\beta - C_M)} \quad (2.23)$$

Onde C_β é a composição da segunda fase (assumindo-a constante) e C_M é a composição máxima da matriz, determinada pela linha de solvus do diagrama de equilíbrio. Com este tipo de suposição o perfil previsto torna-se bem diferente do anterior. Agora os

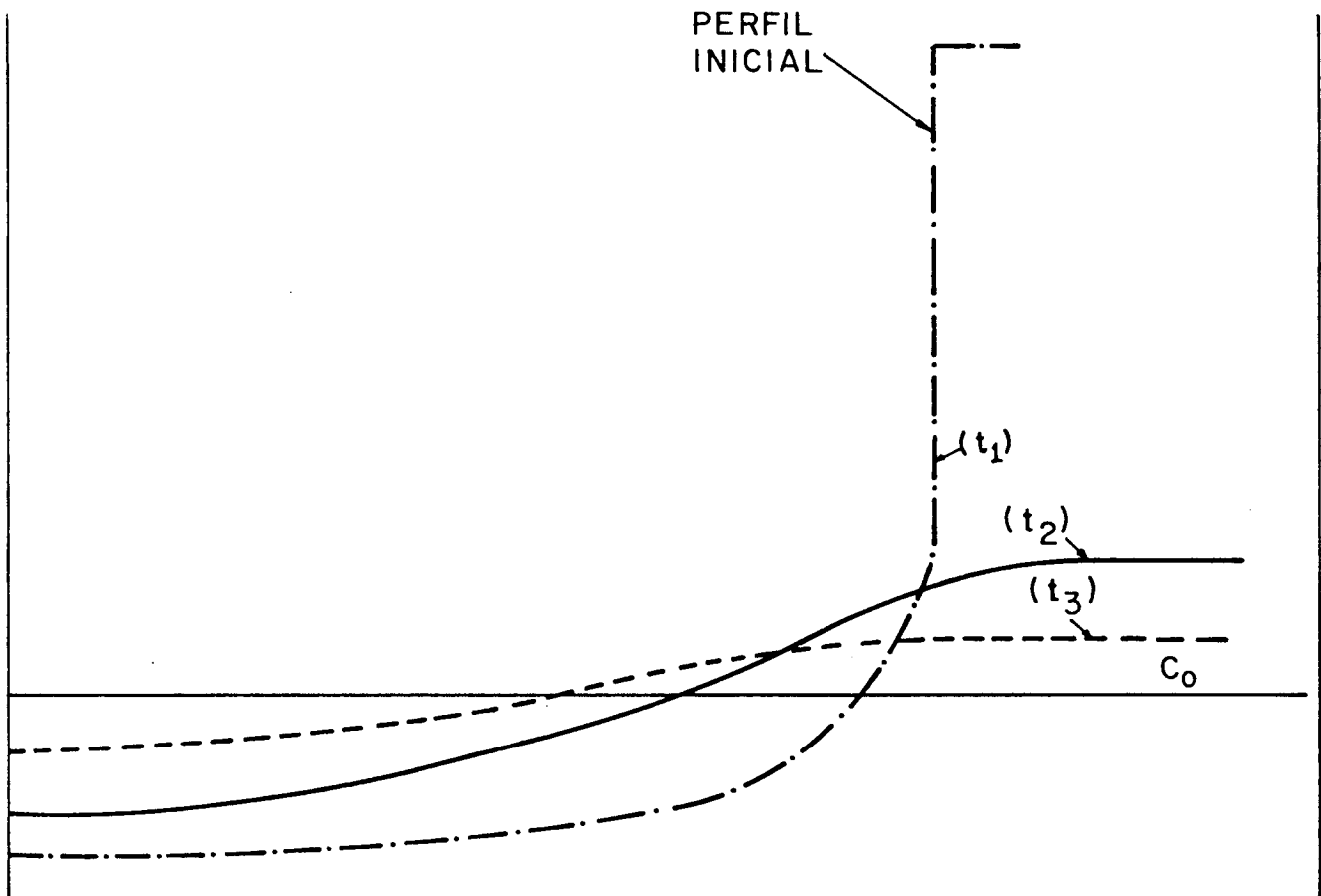


Fig. 2.26. Perfis da distribuição do soluto previsto por Flemings.

altos valores da composição nas regiões interdendríticas tornam-se mais difíceis de serem eliminados (como observado na prática). Este raciocínio é ilustrado na figura 2.27.

No caso de um sistema eutético é necessário especificar o que é a segunda fase. Temos duas opções, ou consideramos a mistura eutética como uma pseudo-fase com composição C_E , ou assumimos a mistura eutética como duas fases distintas, dando uma fase de composição C_0 , que é maior do que C_E mas com uma espessura menor. Na prática a comparação dependerá apenas de quão finamente está distribuída a mistura eutética.

Em termos práticos a comparação dos resultados previstos dependerá das considerações dos princípios de análise. A análise - por Raio-X é feita em um volume definido da amostra e não apenas em um ponto. Assume-se normalmente que este volume aproxima-se de uma esfera de diâmetro S . Este diâmetro é definido pela tensão aceleradora do feixe eletrônico e na prática varia entre 1 e 3 μm . Voltando ao modelo, se este diâmetro S for maior do que o comprimento δx , do elemento teórico, o perfil verdadeiro será mais acentuado do que o modelo previsto, como esquematizado na figura 2.28. Existe uma abrupta diferença de composição entre precipitado e matriz. Esta diferença não é tão marcante na análise devido ao volume analisado - ser finito. Isto justifica a composição máxima observada, por vezes, ser menor do que C_β . O programa é desenvolvido tomando-se em consideração todos estes efeitos. O diagrama de bloco do programa desenvolvido é anexado no Apêndice A.

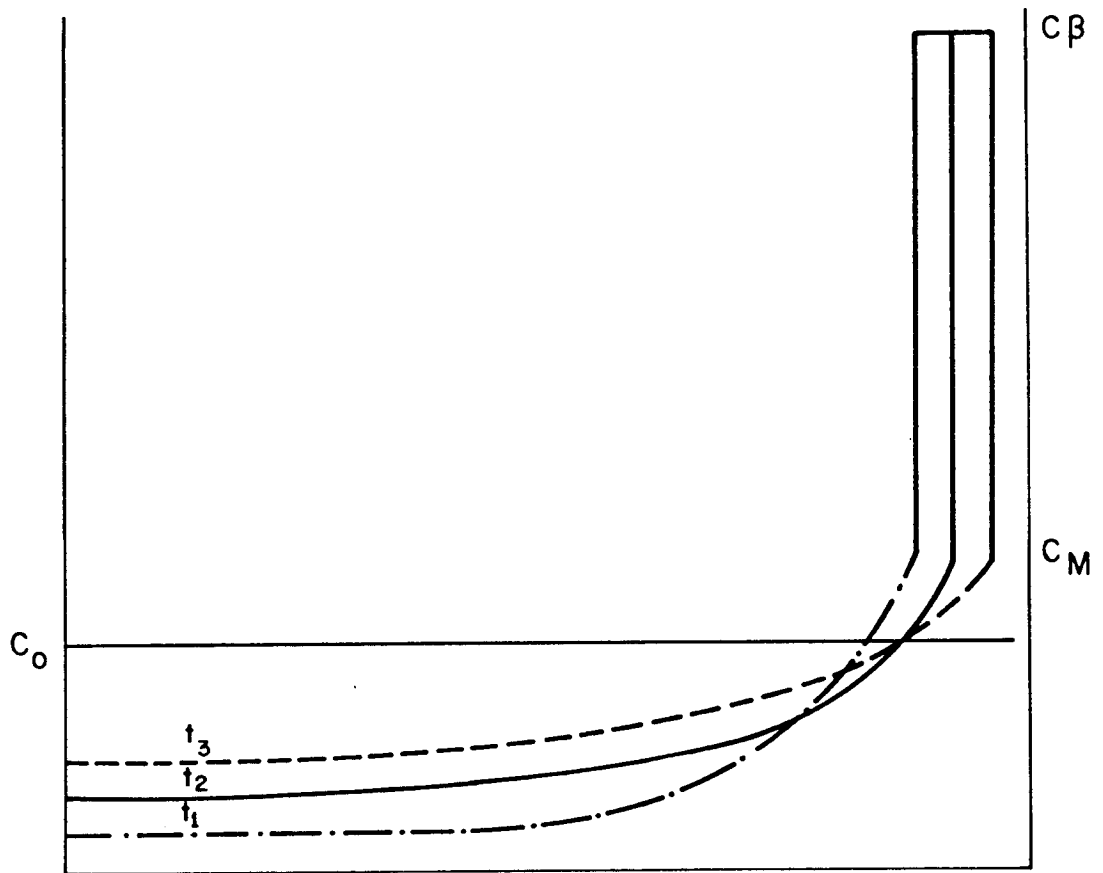


Fig. 2.27. Perfis da distribuição do soluto real previsto.

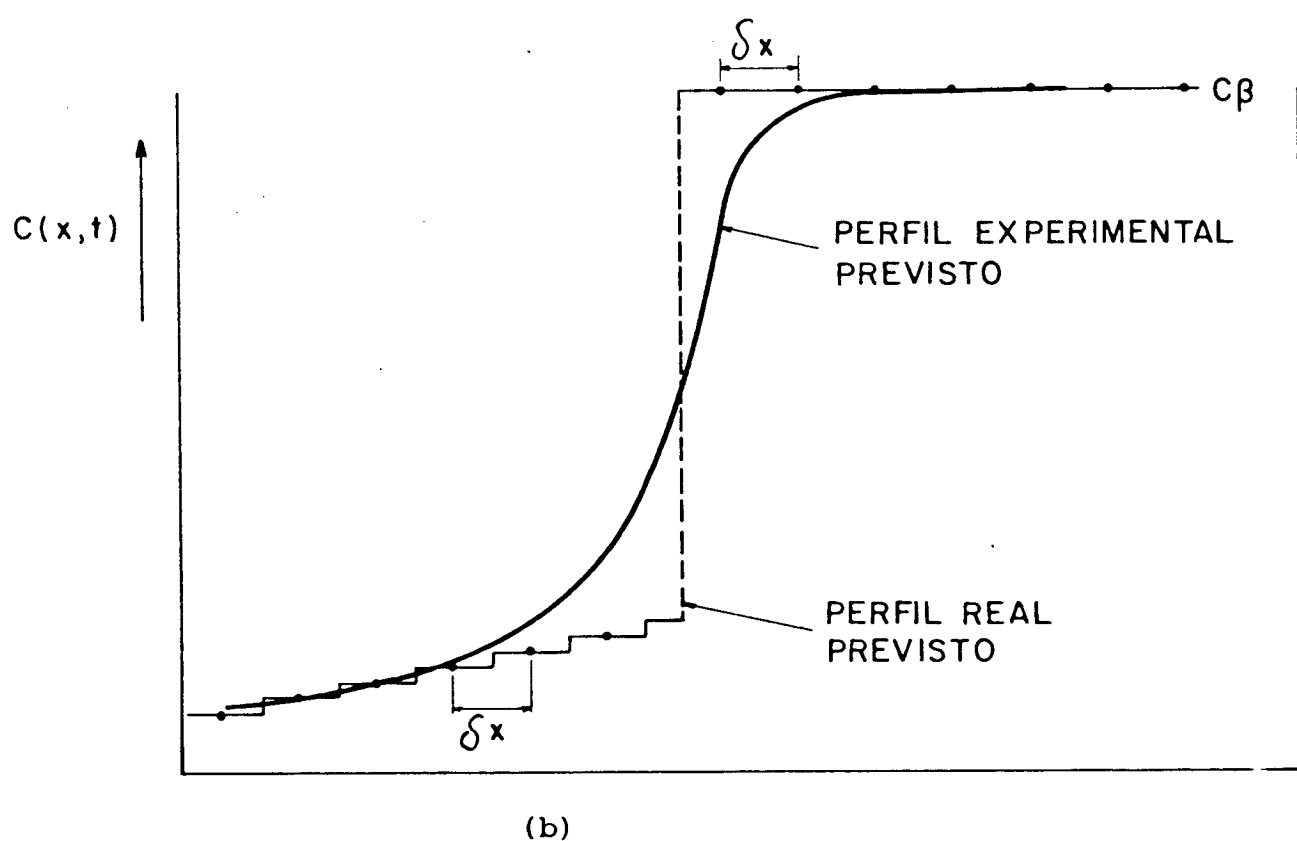
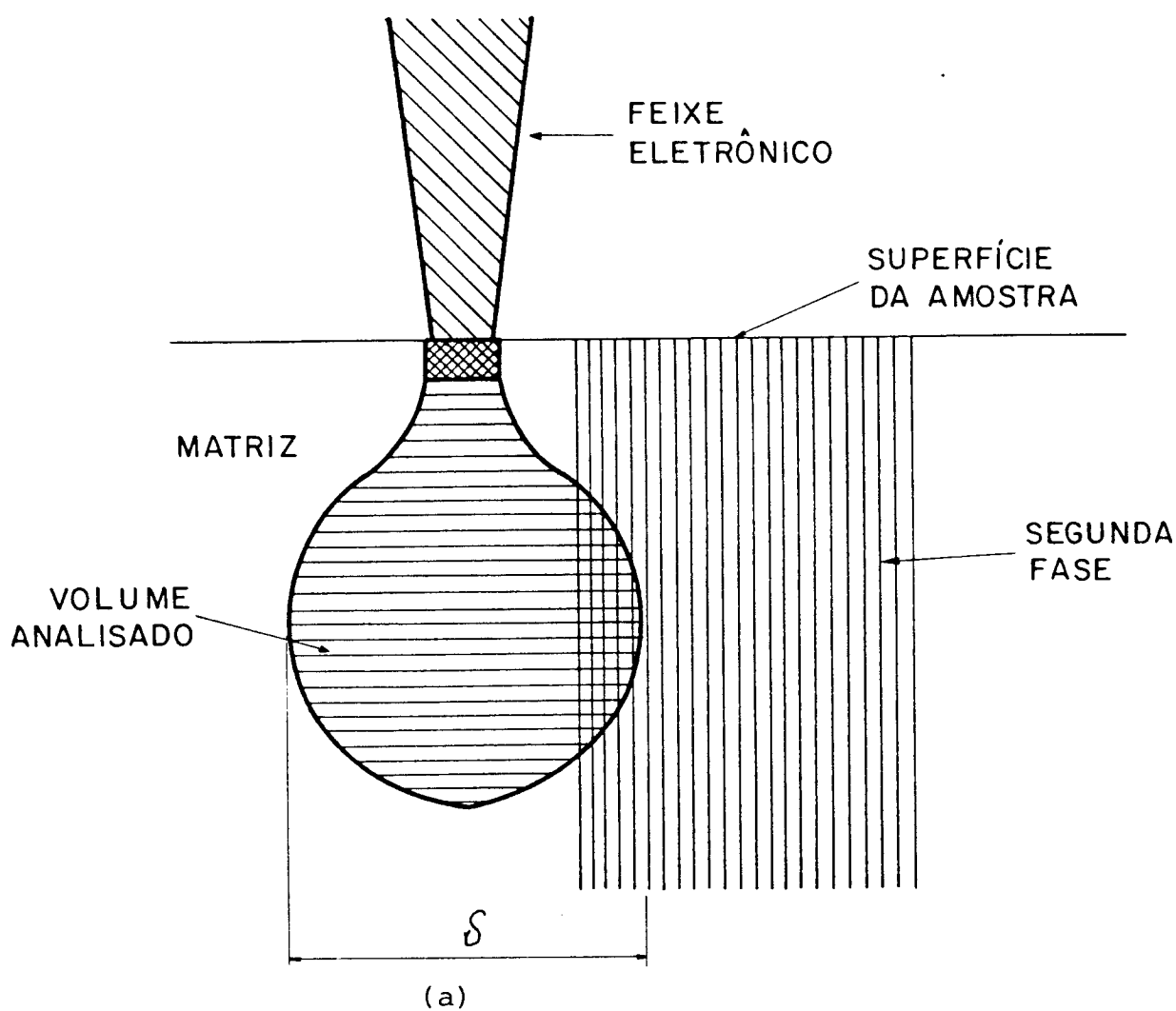


Fig. 2.28. a) Esquema simplificado do volume analisado da amostra excitado pelo feixe de eletrons.

b) Esquema do perfil de concentração do soluto real e experimental em função do volume analisado.

CAPÍTULO III

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Metais e Ligas Utilizados

No trabalho experimental foram utilizadas duas ligas: Alumínio com 5% de Cobre e Cobre com 30% de Níquel. Os elementos foram devidamente pesados para a formação das ligas e estas analisadas depois de fundidas.

Na liga de Al-5Cu utilizou-se alumínio comercial com 99,6% de pureza, a análise dos outros elementos é dada na tabela 3.1. O cobre utilizado foi de alta pureza (> 99,9%).

Impurezas	%
Silício	0,10
Ferro	0,23
Magnésio	0,08

Tabela 3.1.

Esta liga foi solidificada unidirecionalmente em um forno de solidificação unidirecional refrigerado a água, como mostrado na figura 3.1. Nesta figura é também mostrada a localização das amostras examinadas.

No caso da liga de Cu-30Ni os trabalhos experimentais foram realizados com cobre de pureza 99,9% e níquel também com pureza de 99,9%.

Devido a temperatura de fusão da liga ser muito alta - (1250°C), somente o fato de vazar a amostra em uma lingoteira colocada a temperatura ambiente, faz com que o resfriamento seja muito rápido. Neste caso a direcionalidade da extração de calor foi radial em relação as paredes do molde.

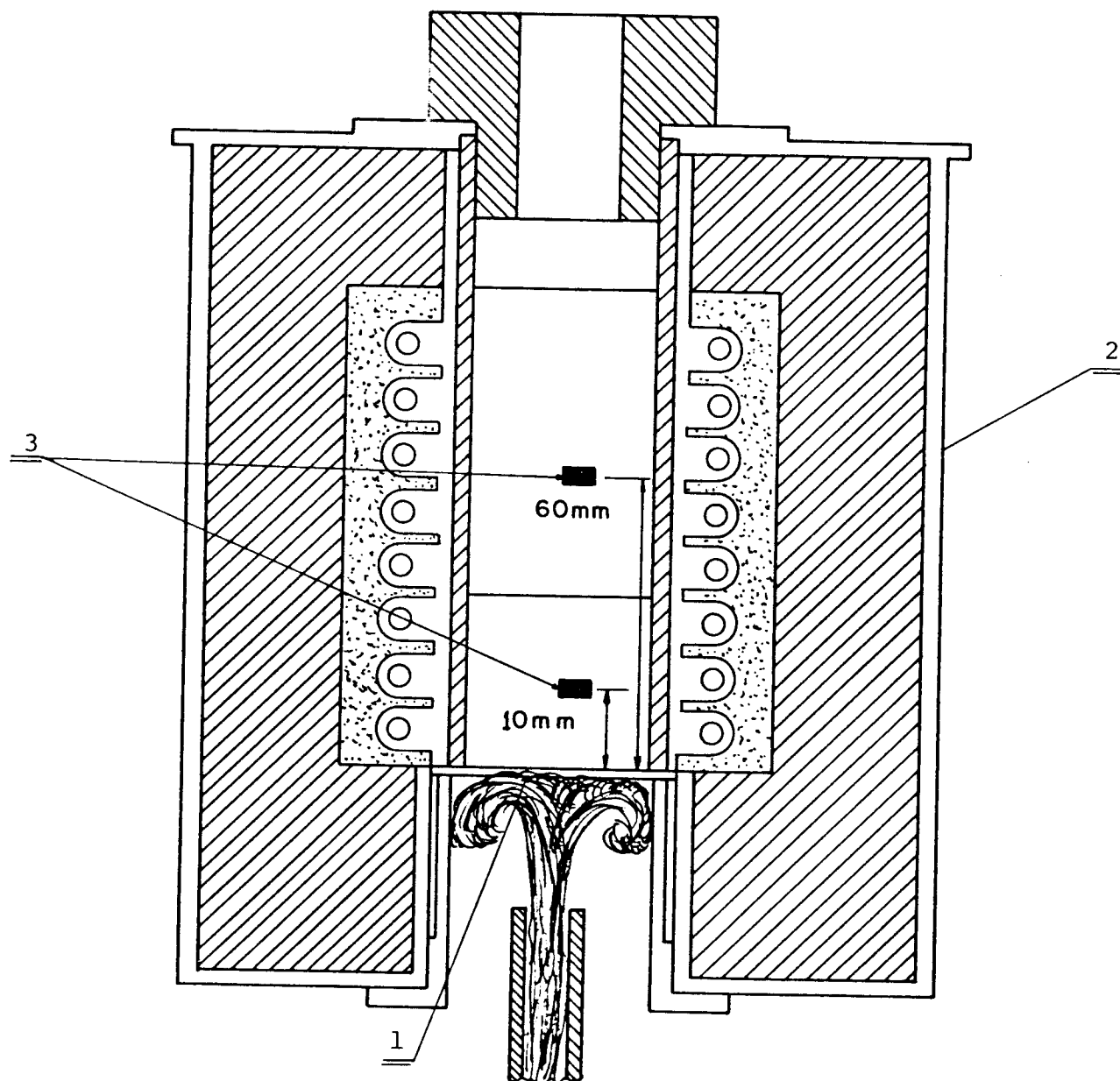


Fig. 3.1. Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional.

1 - Parede do Molde.

2 - Forno.

3 - Localização das amostras.

A liga de Cu-30Ni foi fundida na Inglaterra no laboratório de solidificação da Universidade de Cambridge. É importante notar que nesta liga foram encontradas placas de níquel não totalmente fundidas devido ao fato do tempo de permanência no forno ter sido pequeno.

3.2. Preparação das Amostras

3.2.1 - Metalografia

Para o posterior uso de microscopia eletrônica, as amostras foram cortadas em dimensões convenientes, isto é, 10mm x 5mm x 5mm, em serra manual.

Da liga de Al-Cu foram retiradas 3 amostras. Uma da parte inferior do lingote a uma distância de 10mm da parede do molde, como pode ser visto em um corte transversal na figura 3.2, as outras duas da parte superior do lingote, local onde as dendritas ainda apresentavam direcionalidade, a 60mm da parede do molde, como mostrado na figura 3.3 em corte também transversal. O local no lingote de onde foram tiradas as amostras é esquematizado na figura 3.1.

Da liga Cu-Ni foram retiradas fatias do lingote, de modo que as dendritas se tornassem visíveis longitudinalmente, como pode ser visto na figura 3.4.

Devido a dificuldade no manuseio as amostras foram embutidas em resina epoxy a frio a fim de evitar variações na temperatura das amostras.

Para análise micrográfica da superfície a preparação das amostras foi efetuada manualmente e em etapas com lixas de granulação de 220, 320, 400 e 600. Após o lixamento as amostras foram polidas em pasta de diamante colocadas sobre feltros em politrizes rotativas. As granulações das pastas usadas foram de 6 μm , 3 μm e 1 μm .

Para que as dendritas fossem visualizadas, as amostras sofreram um leve ataque químico. No caso da liga de Al-Cu a solução que deu melhor resultado foi de Keller [35]. As amostras ficaram imersas na solução durante um período de 8 a 10 segundos. No caso da liga de Cu-Ni as amostras ficaram imersas de 4 a 6 segundos em uma solução de:

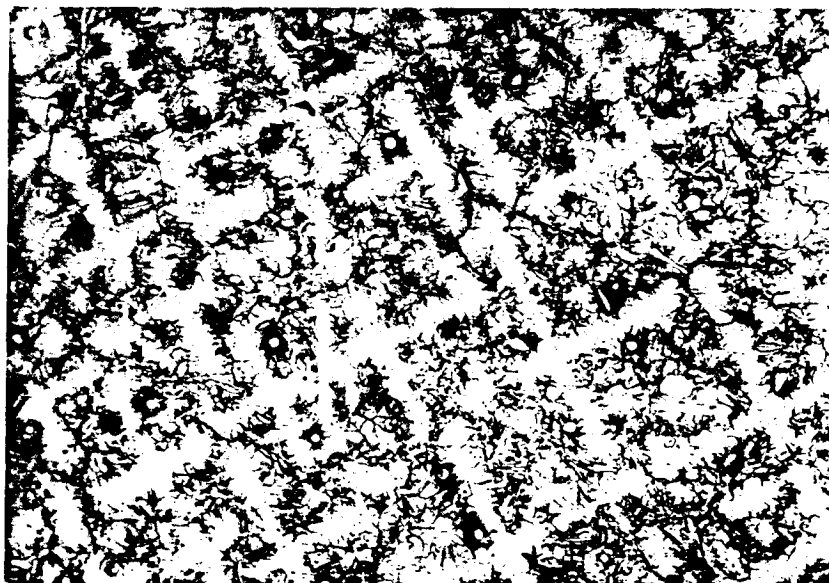


Fig. 3.2. Micrografia ótica de uma região representativa da amostra situada a 10 mm da parede do molde. Secção transversal. Magnificação 100 vezes.



Fig. 3.3. Micrografia ótica de uma região representativa da amostra situada a 60 mm da parede do molde. Secção transversal. Magnificação 100 vezes.

50 ml	álcool
50 ml	H ₂ O
10 ml	HCl
5 g	FeCl ₃

3.2.2 - Mapeamento das regiões

Após visualização das dendritas, as regiões a serem analisadas foram delimitadas com marcas de microdureza.

Para a liga de Al-Cu usou-se um microdurômetro da Leitz modelo Durimet, para a liga de Cu-Ni devido as dimensões das dendritas serem bem menores, foi necessário usar um microdurômetro da Zeiss modelo M.H.P., visto ser bem maior a resolução deste último. Esta comparação pode ser feita pelas figuras 3.5 e 3.6 onde podemos notar a diferença entre as dimensões das dendritas para o mesmo aumento.

Antes de entrar no microscópio eletrônico para microanálise as amostras foram polidas levemente com pasta de diamante a fim de retirar o ataque químico. Apesar desse ataque haver sido muito leve, neste polimento uma camada de poucos microns foi retirada da amostra. Nas amostras de Al-Cu este polimento não interferiu pois o tamanho médio das dendritas (secundárias) era da ordem de 50-100 μm , mas no caso das amostras de Cu-Ni o polimento exerceu alguma influência pois as dendritas tinham da ordem de 10-15 μm de espaçamento. Por outro lado é necessário o ataque químico já que sem ele as dendritas não são visualizadas por microscopia ótica. Sem esta visualização seria impossível marcar as regiões a serem analisadas.

Ainda com as amostras atacadas foram feitas medidas do espaçamento interdendrítico secundário (d). Neste caso usou-se um banco metalográfico Ultraphoto-2 da Zeiss com escala micrométrica.

3.3. Microanálise

Após as regiões das amostras terem sido demarcadas, estas foram fotografadas em um microscópio eletrônico de varredura marca Cambridge Modelo S4-10. Devido ao tipo de suporte da amostra do microscópio, foi necessário tirar as amostras do embutimento, com muito cuidado para não riscá-las. As amostras foram fixadas ao suporte mediante um adesivo de grande condutividade elétrica que consiste em



Fig. 3.4. Micrografia ótica mostrando a estrutura dendrítica de liga de CuNi. Corte longitudinal. Magnificação 200 vezes.

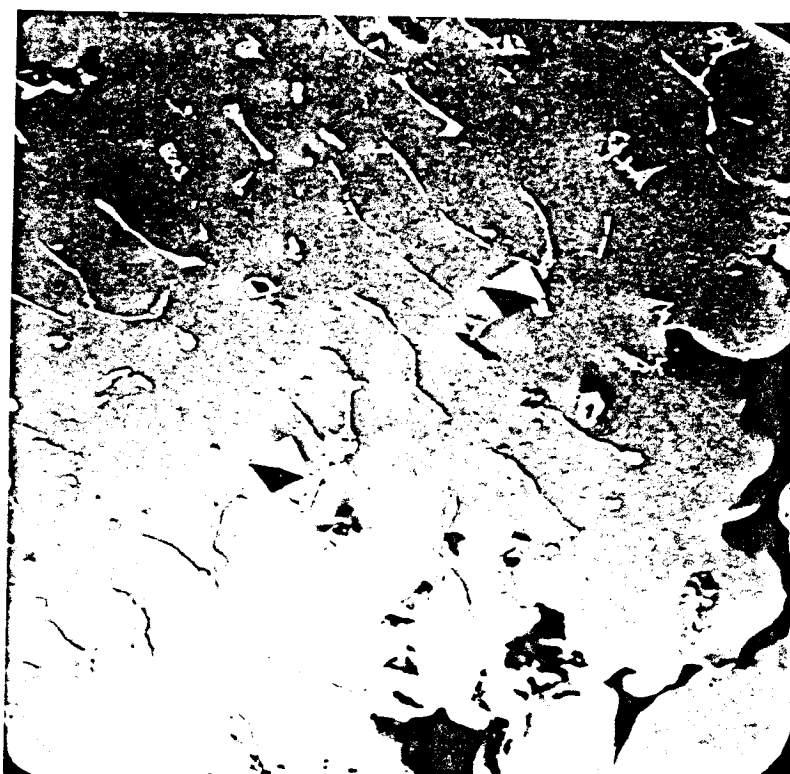


Fig. 3.5. Micrografia eletrônica da liga de Al-Cu com marcas de microdureza usando-se o microdurômetro da Leitz. Magnificação 200 vezes.

um pó de prata dissolvido em acetato de butila. Devido a irregularidade da superfície (buracos) e a inclinação da amostra, tornou-se difícil localizar as marcas pelo microscópio eletrônico. Por isso foram feitos círculos envoltórios nas marcas, usando-se, para tanto, um microscópio ótico de reflexão e um estilete. Esta técnica é mostrada na figura 3.7.

Para microanálise é indispensável que as amostras estejam com a superfície bem uniforme; foi necessário, portanto, retirar o ataque das amostras. Qualquer variação na superfície acarreta um número de contagens diferente do real. Esta influência é esquematizada na figura 3.8. Ela é mais marcante no esquema 3.c e 3.f, por onde nota-se que um pico pode aumentar a emissão de Raio-X assim como uma protuberância pode dificultar a sua recepção pelo detetor.

As amostras foram limpas num equipamento de ultra-som da Mini-som, com acetona e posteriormente em ether de petróleo para eliminar qualquer resíduo ou gordura depositado no manuseio.

A análise pontual quantitativa das amostras foi efetuada em um microscópio eletrônico de varredura adaptado a um detetor de Raio-X, marca CAMECA modelo Camebax conforme esquematizado na figura 3.9. A tensão aceleradora utilizada foi de 20 KV, dando um volume excitado na amostra da ordem de $4 \mu\text{m}^3$, isto é, uma esfera com um diâmetro de aproximadamente $2 \mu\text{m}$.

A microanálise é baseada na produção de radiação de Raio-X característica dos elementos contidos na amostra, mediante bombardeio por um fino feixe de eletrons acelerados. Este método analítico quantitativo não é destrutivo. Na análise quantitativa os elementos são identificados por sua radiação característica que é separada por um cristal analisador e medida com um contador. A concentração de um elemento Z no volume ativado se calcula a partir das medidas de intensidade I_Z feitas sobre a amostra e relativas a um padrão, através de um contador característico. Esta intensidade é devidamente corrigida dos efeitos de absorção, fluorescência e número atômico. O efeito de absorção é devido ao fato de a radiação primária produzida poder ser atenuada antes de sair da amostra. A absorção depende do caminho percorrido dentro da amostra e do coeficiente de absorção. O efeito de fluorescência vem do fato de a intensidade medida no espectrômetro ser a soma da radiação do elemento analisado com a radiação da ionização secundária. Essa radiação secundária é produzida pela radiação contínua, que se origina nos cho-

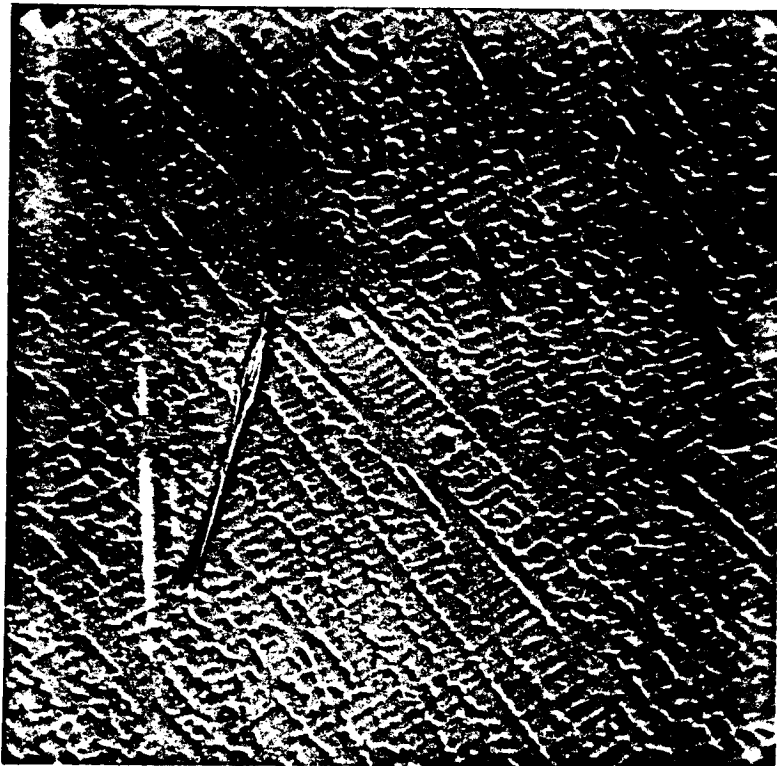


Fig. 3.6. Micrografia eletrônica da liga de CuNi com marcas de microdureza usando-se o microdurômetro da Zeiss. Magnificação 200 vezes.

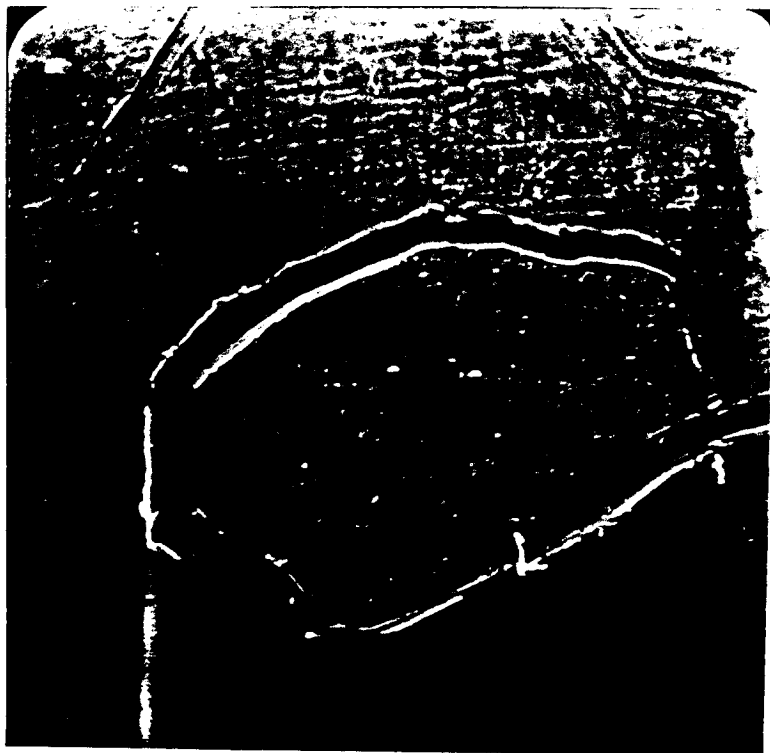


Fig. 3.7. Micrografia eletrônica mostrando círculo feito com estilete para localizar a região a ser analisada. Magnificação 140 vezes.

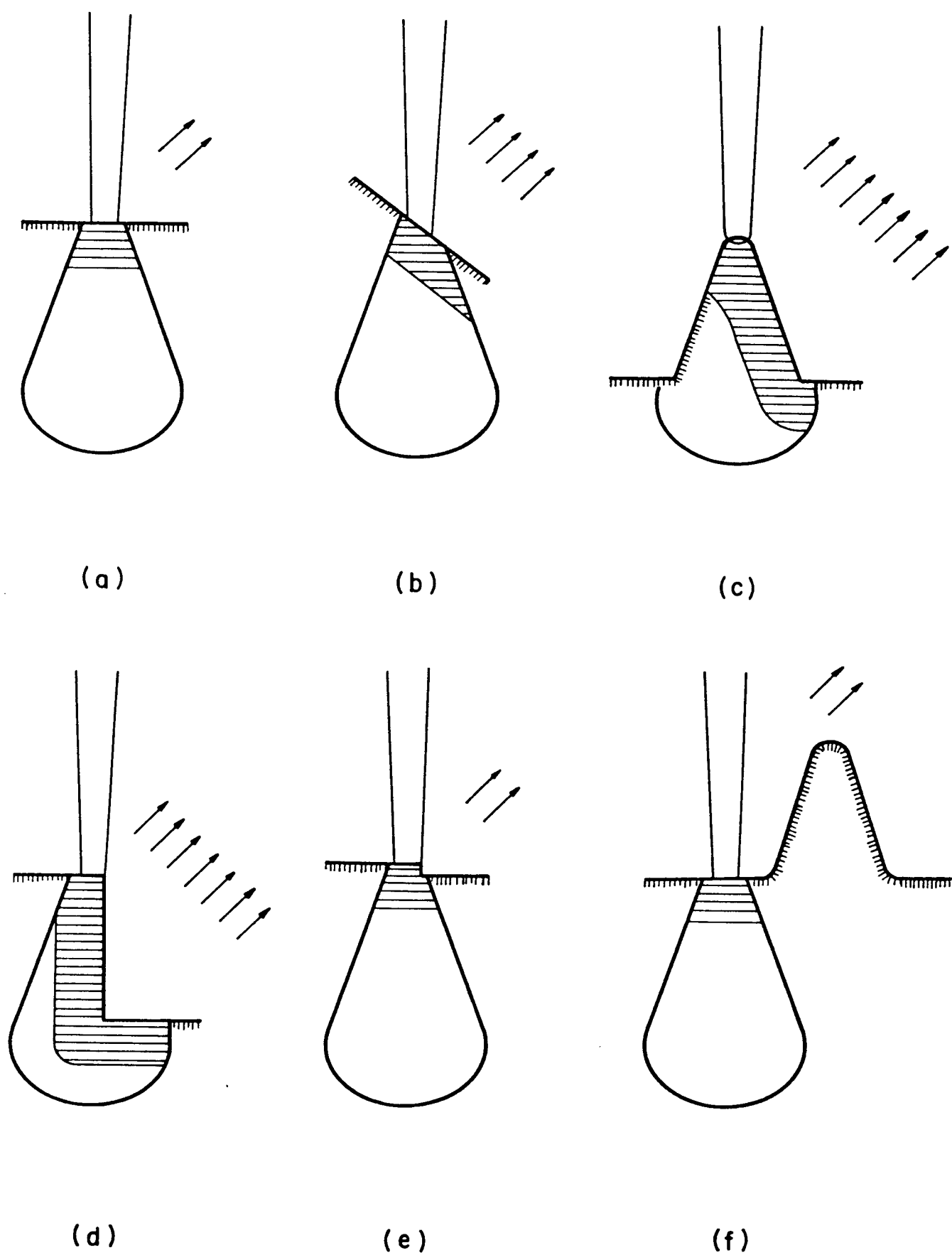


Fig.3.8. Representação esquemática da influência da topografia da amostra nas contagens de Raios X.

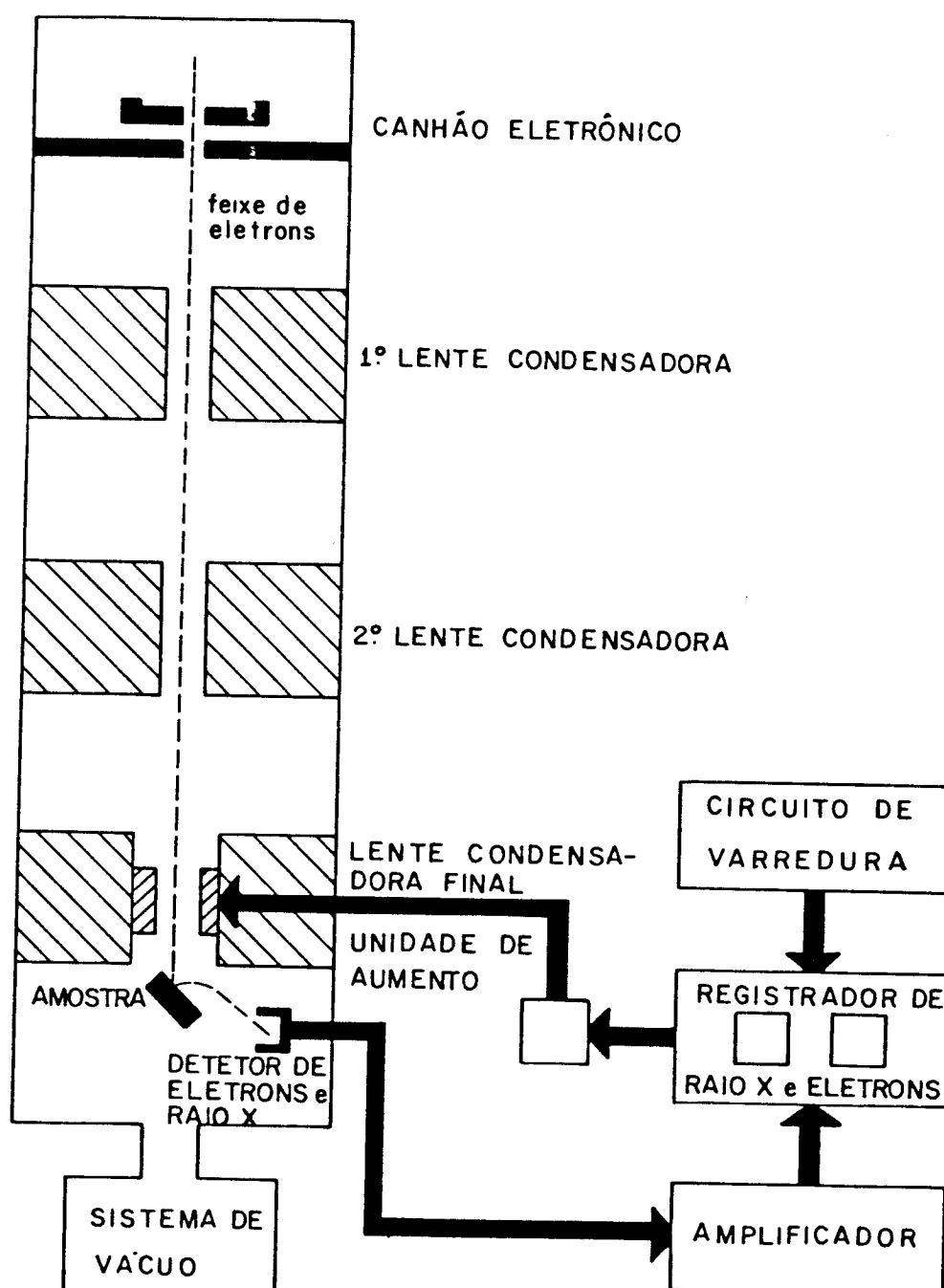


Fig. 3.9. Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura com acessório para microanálise.

ques inelásticos não ionizantes dos eletrons incidentes e também pelas radiações características dos outros elementos da amostra. O efeito de número atômico leva a sobre-estimar a concentração de um elemento leve e a sub-estimar a concentração do elemento mais pesado. Isto se deve a quantidade de energia de ligação dos eletrons com o núcleo, que é diferente para átomos de números atômicos diferentes.

A sensibilidade para detetar um elemento deve ser elevada, devido ao pequeno volume analisado.

A medida das intensidades foi feita fixando-se o feixe de eletrons nas regiões pré-marcadas e movendo-se horizontalmente a amostra. Foram então, feitas contagens em intervalos de 3 μm ao longo da reta que une as duas marcas de microdureza.

O cristal analisador de Raio-X foi fixado no ângulo de incidência da radiação $k\alpha$ característica dos elementos analisados. Imediatamente após, isto é, nas mesmas condições, foram feitas as contagens nos padrões dos elementos que estavam sendo analisados. Fez-se quatro contagens de 20 segundos em cada ponto da amostra. Nos padrões as contagens foram feitas em 3 pontos distintos.

Para todas as medidas de intensidade efetuadas os cristais utilizados foram o LiF e o KAP.

É sempre necessário aplicar algumas correções para obtermos a concentração correta a partir das intensidades medidas. Neste caso as correções foram calculadas através de um programa de computador. O programa fornece a correção para a relação I_Z/I_0 em % em peso, % atômica e % em volume (I_Z é a intensidade de pulso medida em cada ponto da amostra, menos o seu respectivo background e I_0 é a intensidade de pulsos medido no padrão do respectivo elemento menos o background). Os gráficos plotados com os resultados de I_Z/I_0 Vs Δ são dados no Apêndice B, onde o Δ é o erro. No caso da liga de Al-Cu a correção é somada a I_Z/I_0 medido e no caso da liga de Cu-Ni é subtraída.

3.4. Tratamento de Homogenização

Tendo como objetivo traçar o perfil de concentração sobre uma mesma região antes e depois de tratamento térmico e sabendo-se que altas temperaturas aceleram o processo de oxidação, as amostras foram tratadas termicamente em atmosfera controlada.

As amostras de Al-Cu sofreram tratamento térmico em vácuo. Nesta etapa vários problemas foram encontrados. Quando o vácuo era feito com bomba mecânica, isto é, com pressão da ordem de 10^{-2} torr, a superfície da amostra oxidava, sendo necessária para análise, a remoção de uma camada relativamente grossa de óxido, por polimento, o que significava mudar totalmente a região analisada e invalidando o modelo morfológico. Quando foi usado vácuo com bomba mecânica mais difusora (bombeando continuamente durante o tratamento), isto é, um vácuo da ordem de 10^{-5} torr, a perda do material por evaporação foi significativa. Este efeito pode ser visto na figura 3.10. Para minimizar este efeito foi feito um vácuo em torno de 10^{-5} torr em uma ampola pequena da ordem de 100mm de comprimento por 20mm de diâmetro. Neste caso a atmosfera foi rapidamente saturada por alumínio tornando a evaporação negligenciável. Mesmo assim ocorreu uma pequena oxidação e a amostra precisou, após o tratamento térmico, sofrer um leve polimento em pasta de diamante de 3 e 1 μm .

Os tratamentos foram feitos na faixa de 400-500°C e para estas temperaturas puderam ser usadas ampolas de vidro pirex, do tipo mostrado na figura 3.11. Os tratamentos foram realizados em um forno da Brasimet, cujo aquecimento é provido por resistências de Carbetto de Silício. A temperatura foi controlada com precisão de 10°C.

No caso da liga de Cu-Ni, as amostras foram colocadas em tubo de quartzo e submetidas a constante fluxo de argônio. Mesmo sendo o argônio de melhor qualidade encontrado no mercado nacional, as amostras apresentaram pequena oxidação e precisaram sofrer um leve polimento metalográfico em politrizes com pasta de diamante de 3 e 1 μm . Este polimento teve uma grande influência nos resultados. A espessura da camada retirada foi da ordem de grandeza do espaçamento dendrítico. Sua influência é discutida posteriormente. Este tratamento foi feito em um forno de resistência mostrado na figura 3.12, a precisão da temperatura foi de 20°C.



Fig. 3.10. Micrografia eletrônica da liga de Al-Cu mostrando o efeito na superfície da amostra tratada em atmosfera de alto vácuo. Magnificação 200 vezes.

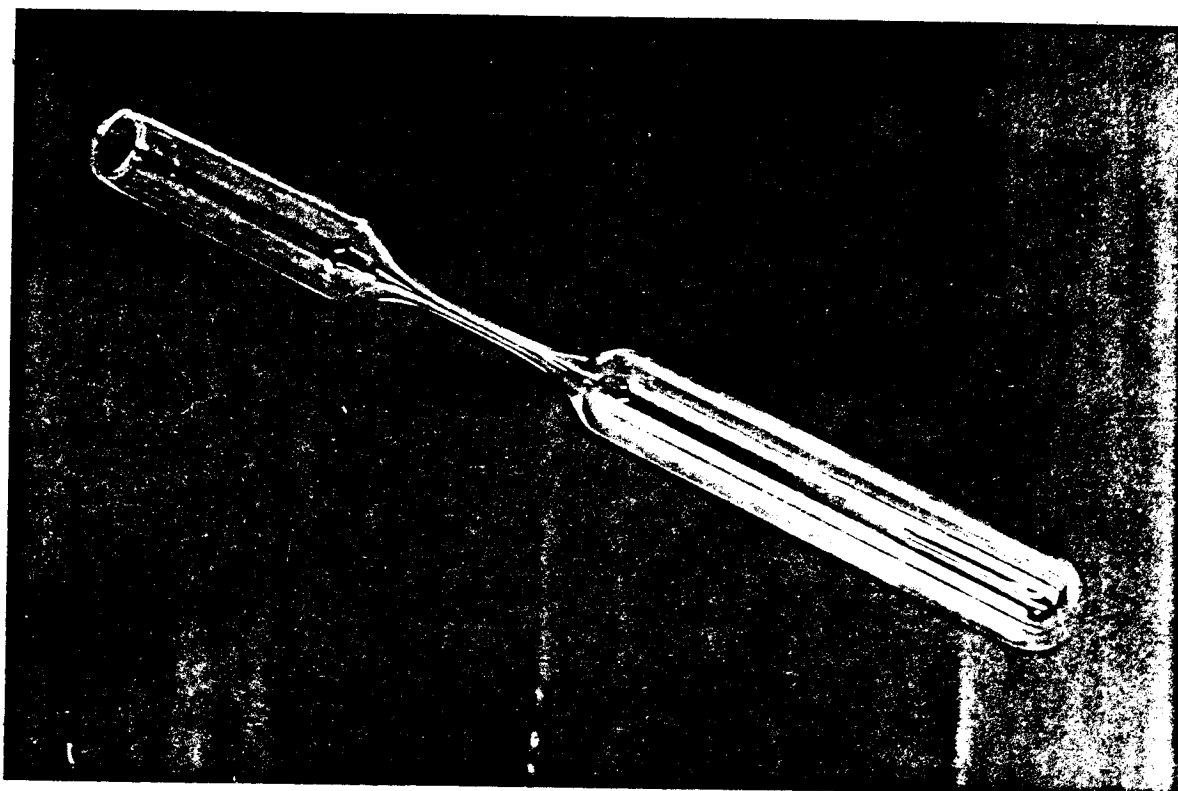


Fig. 3.11. Ampola de vidro pirex usada para o tratamento térmico das amostras de Al-Cu.

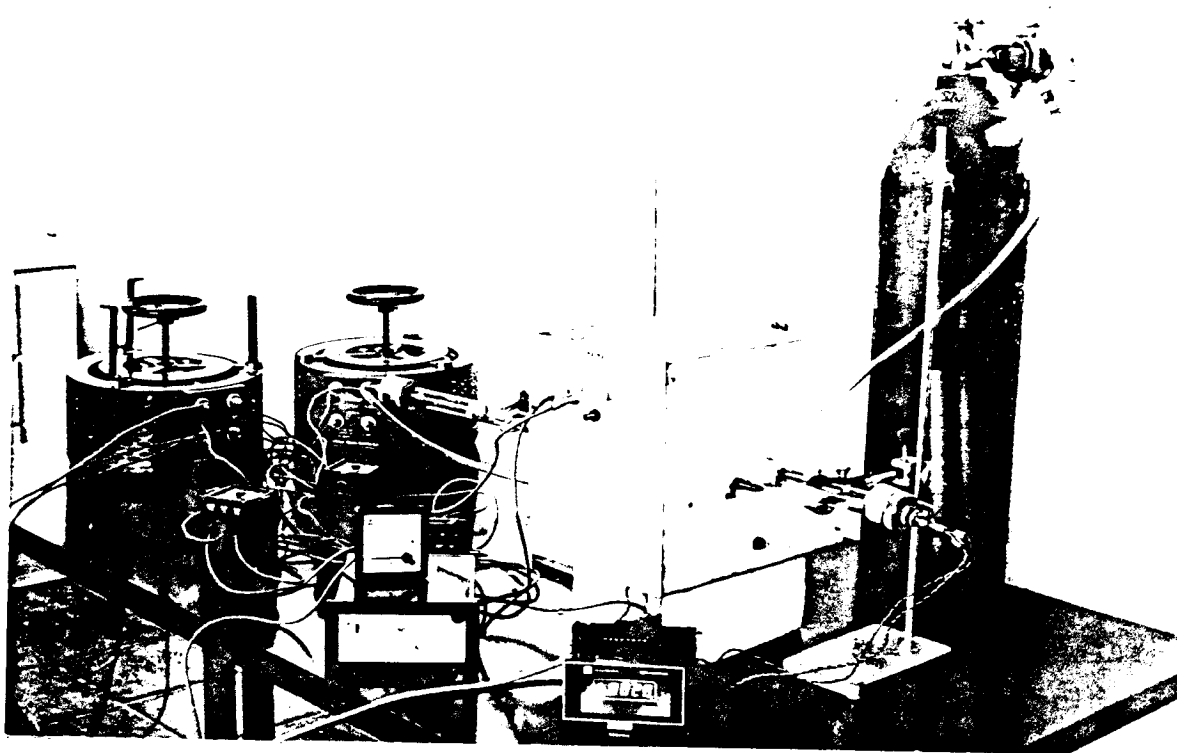


Fig. 3.12. a) Equipamentos usados para tratamento de homogeneização na liga CuNi.

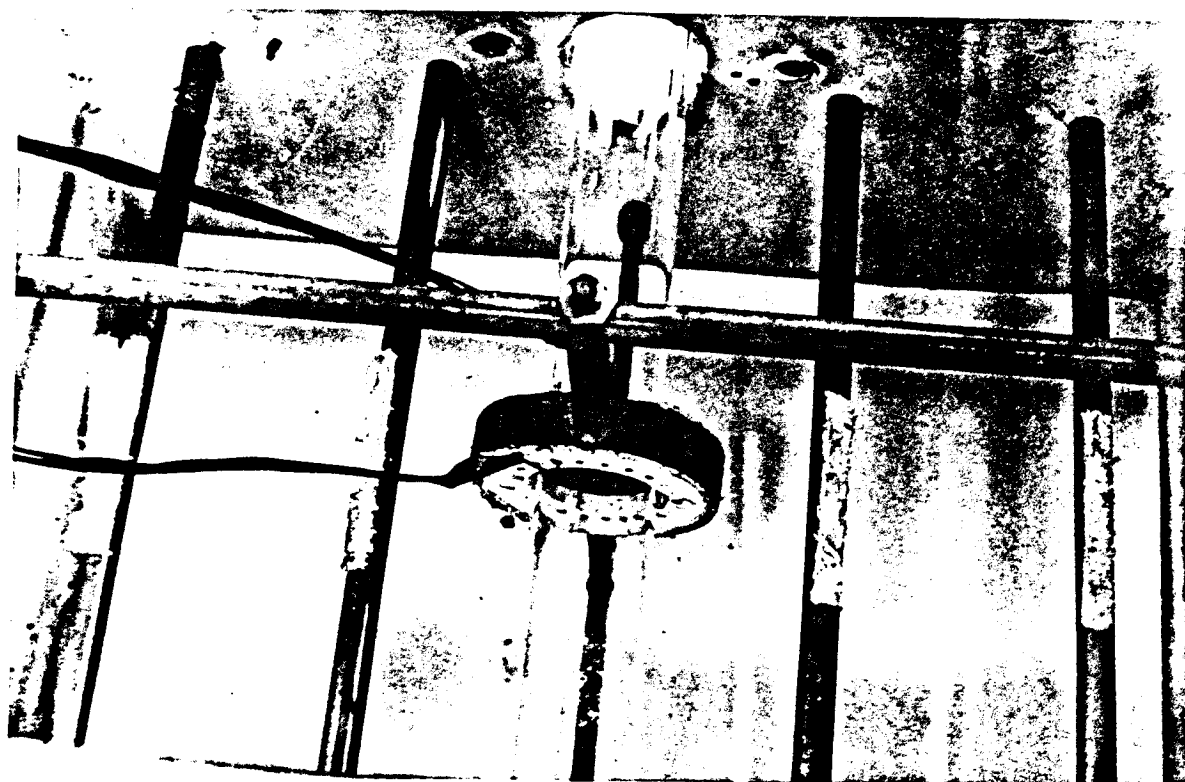


Fig. 3.12. b) Vista detalhada do forno.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudo de Difusão em Ligas Monofásicas (Cu-Ni)

4.1.1 - Resultados

Como exemplo de liga monofásica usou-se cobre com 30% de níquel. O movimento atômico nesta liga é substitucional, isto se deve ao tamanho dos átomos dos componentes serem muito semelhantes. Com isso a faixa de solubilidade é completa. Não há aparecimento de segunda fase. Isto é demonstrado na figura 4.1., onde temos o diagrama de fase do sistema.

Os parâmetros necessários para os cálculos da difusão neste sistema foram [35] [36]

$$D_0 = 380 \quad \text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$Q = 2,4 \times 10^5 \quad \text{j . mole}^{-1}$$

Estes parâmetros são assumidos geralmente independentes da temperatura e da composição.

Dois tratamentos térmicos foram feitos com esta liga. O primeiro foi de 3 horas à 700°C, calculado para introduzir uma homogeneização relativamente pequena. Um segundo foi de 30 horas à 700°C, calculado para eliminar quase que totalmente a microsegregação. Para se ter uma idéia do grau de homogeneização produzido pelos tratamentos usados, a aproximação de Flemings (veja Capítulo II) foi usada. Desta forma a homogeneização é caracterizada pelo "Índice Residual de Microsegregação" δ_i (equação 2.17). Neste caso os dois tratamentos deram valores de δ_i da ordem de 0,8 e 0,2 respectivamente.

A região analisada foi a do segmento de reta entre as duas marcas de microdureza como mostrado na secção 3.22. Esta região é mostrado na figura 4.2, onde pode ser visto a região que foi analisada antes de sofrer qualquer tratamento térmico.

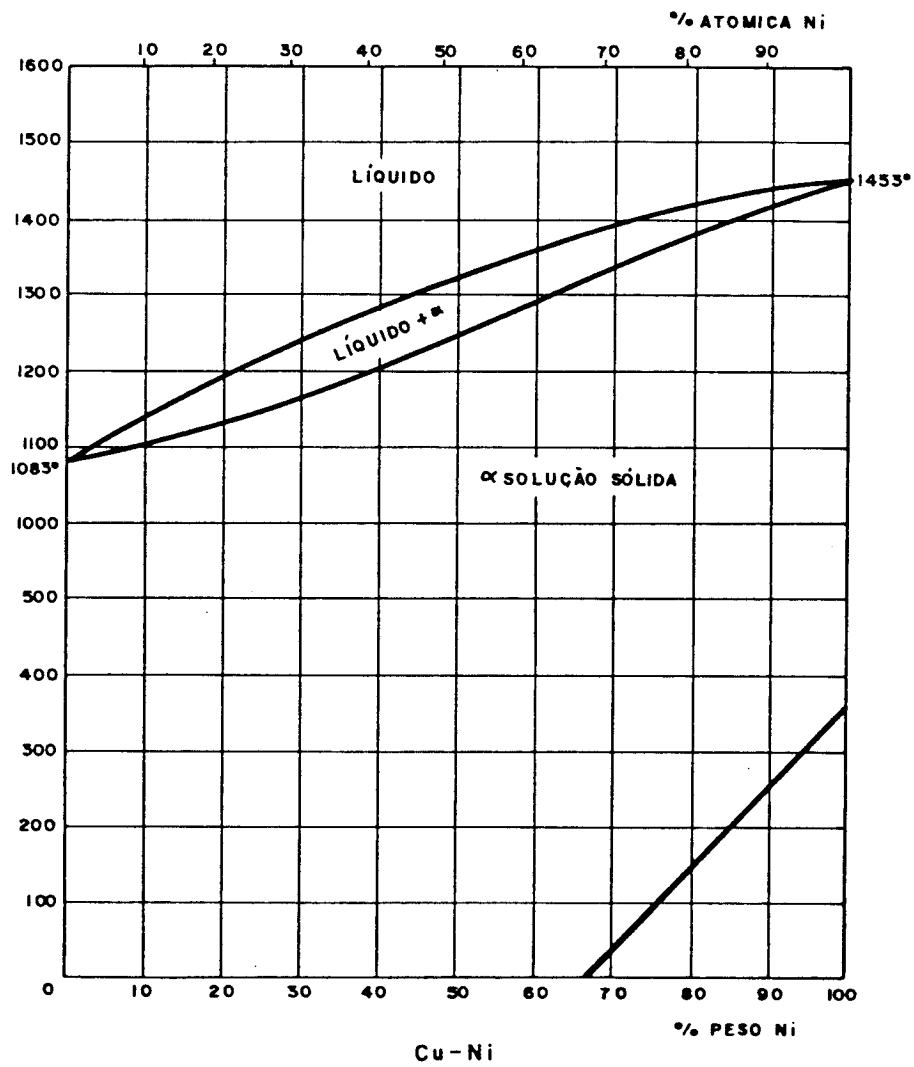


Fig. 4.1. Diagrama de fase da liga Cu-Ni.

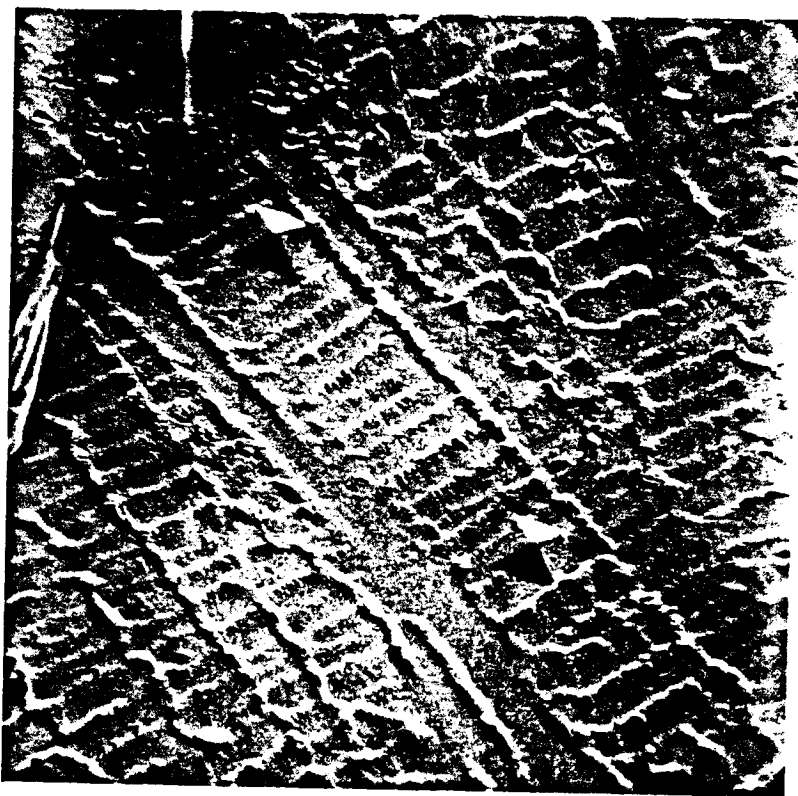


Fig. 4.2. Micrografia eletrônica mostrando região analisada da liga de Cu-30Ni.
Magnificação 500 vezes.

As figuras 4.3 e 4.4 mostram os perfis parciais de concentração de níquel, da região premarcada, antes e depois do primeiro tratamento e as figuras 4.5 e 4.6 mostram os perfis da amostra que sofreu o segundo tratamento.

Uma vez conhecida a forma da ponta de diamante utilizada para marcar as amostras, foi possível se calcular a espessura da camada retirada da amostra no polimento pela mudança introduzida na diagonal das marcas. Deste modo, foi determinada a espessura mínima retirada da superfície da amostra para se eliminar a camada de óxido formada durante os tratamentos de homogenização. A espessura da camada esteve em torno de $4\mu\text{m}$, dependendo do tempo e da temperatura usados. Nota-se que esta espessura é da ordem de grandeza do espaçamento dendrítico secundário.

Para se calcular a influência desta camada foi necessário analisar uma mesma região antes e após polimento sem qualquer tratamento térmico. A análise foi feita primeiramente após um primeiro polimento, para tirar o ataque químico, em seguida, a amostra foi polida novamente até que as marcas ficassem com a mesma medida das amostras que sofreram tratamento térmico, foram polidas e novamente analisadas. As figuras 4.7 e 4.8 mostram os perfis obtidos deste modo. A região usada para estes cálculos é mostrada na figura 4.9.

Outro fator levado em conta no sistema Cu-Ni foi a presença de placas de níquel. Estas placas reduziram a porcentagem de níquel na matriz de 30% para 20%. As figuras 4.10 e 4.11 mostram a distribuição destas placas antes e após tratamento térmico respectivamente.

4.1.2 - Discussões

Como pôde ser visto nos perfis de concentração, houve uma uniformização do soluto, isto é, as amostras foram homogenizadas após os tratamentos térmicos. Também pode-se notar que os perfis após tratamento não corresponderam aos perfis iniciais.

Surgiram duas hipóteses para justificar estes resultados. Uma é de que teria havido dissolução das placas de níquel concentrado da amostra, durante os tratamentos térmicos, influenciando desta forma os perfis finais de concentração. Esta hipótese foi totalmente eliminada pelo fato de se ter previamente demarcado regiões de análise

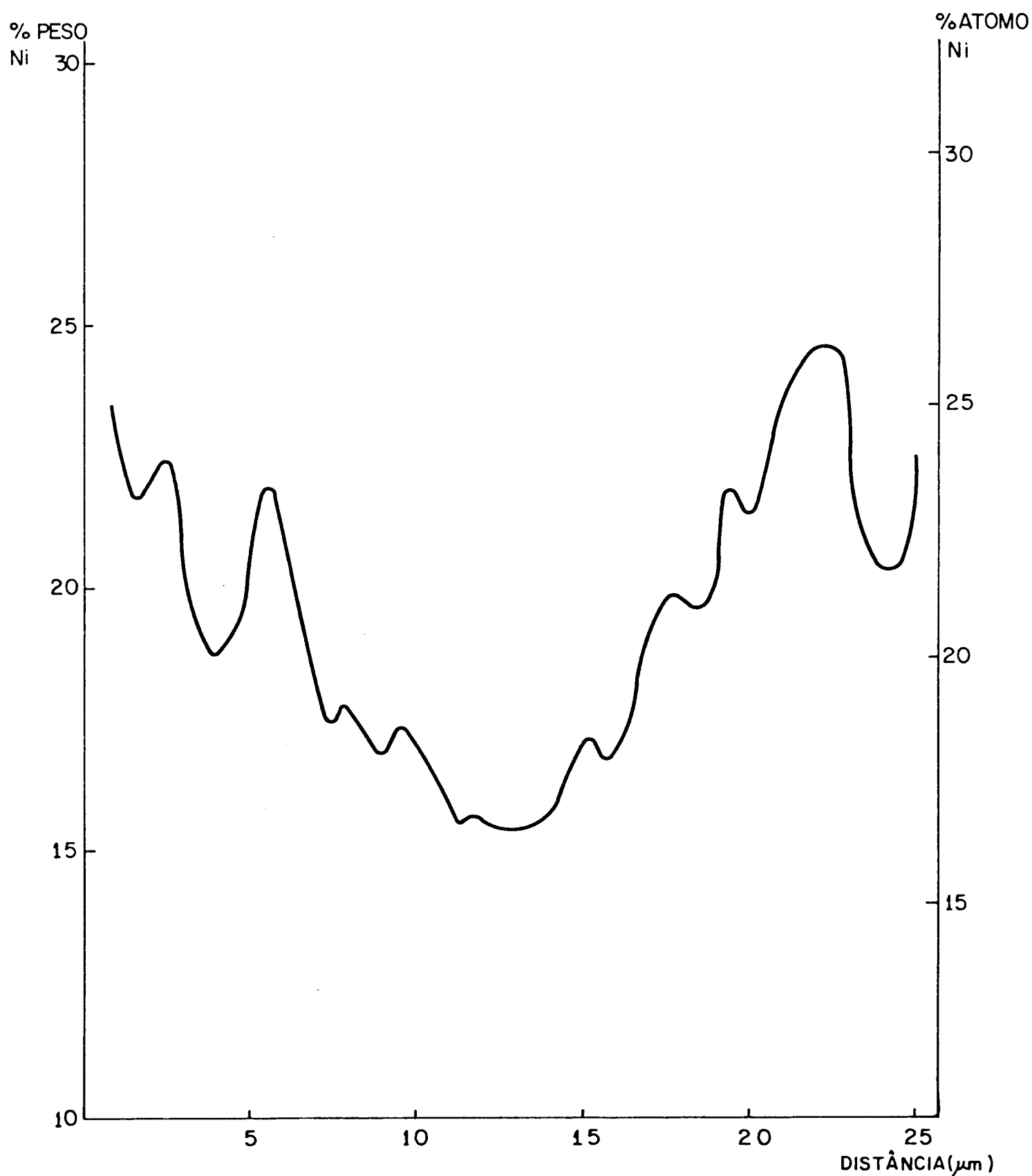


Fig. 4.3. Perfil de concentração de níquel da amostra I antes de sofrer tratamento térmico.

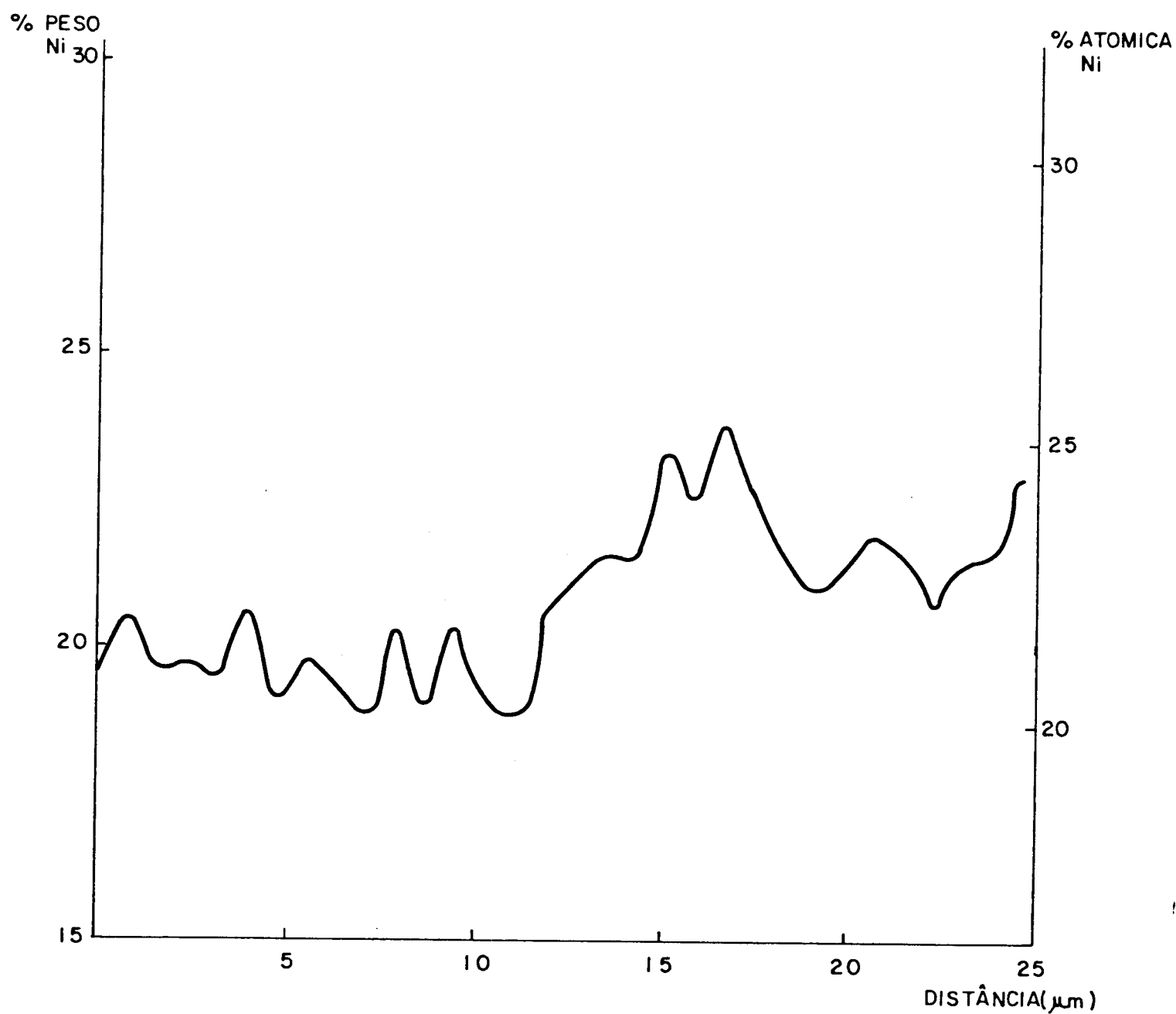


Fig. 4.4. Perfil de concentração de níquel da amostra I após sofrer tratamento térmico de 3 h à 700°C .

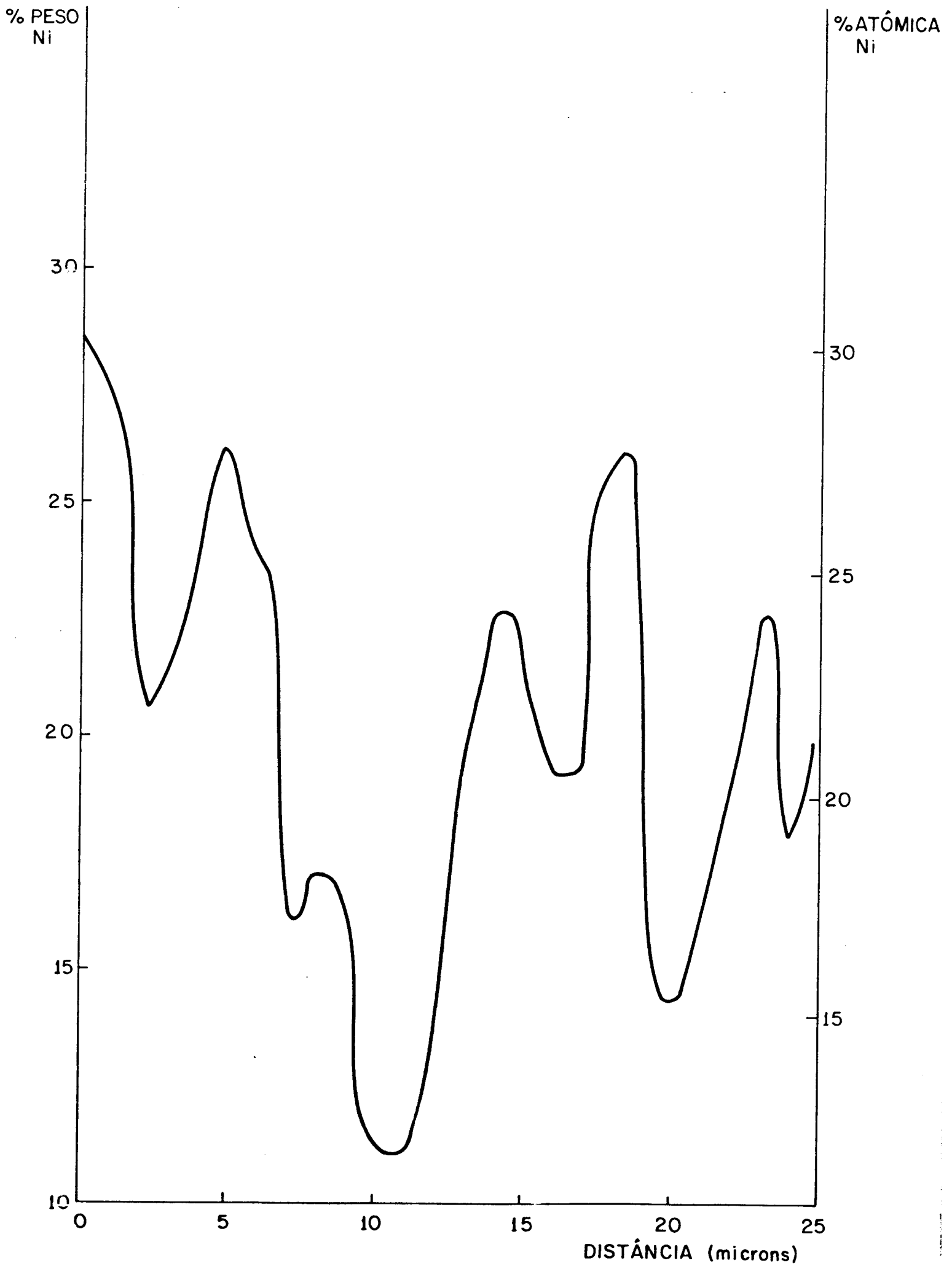


Fig. 4.5. Perfil de concentração do níquel da amostra II antes de sofrer tratamento térmico.

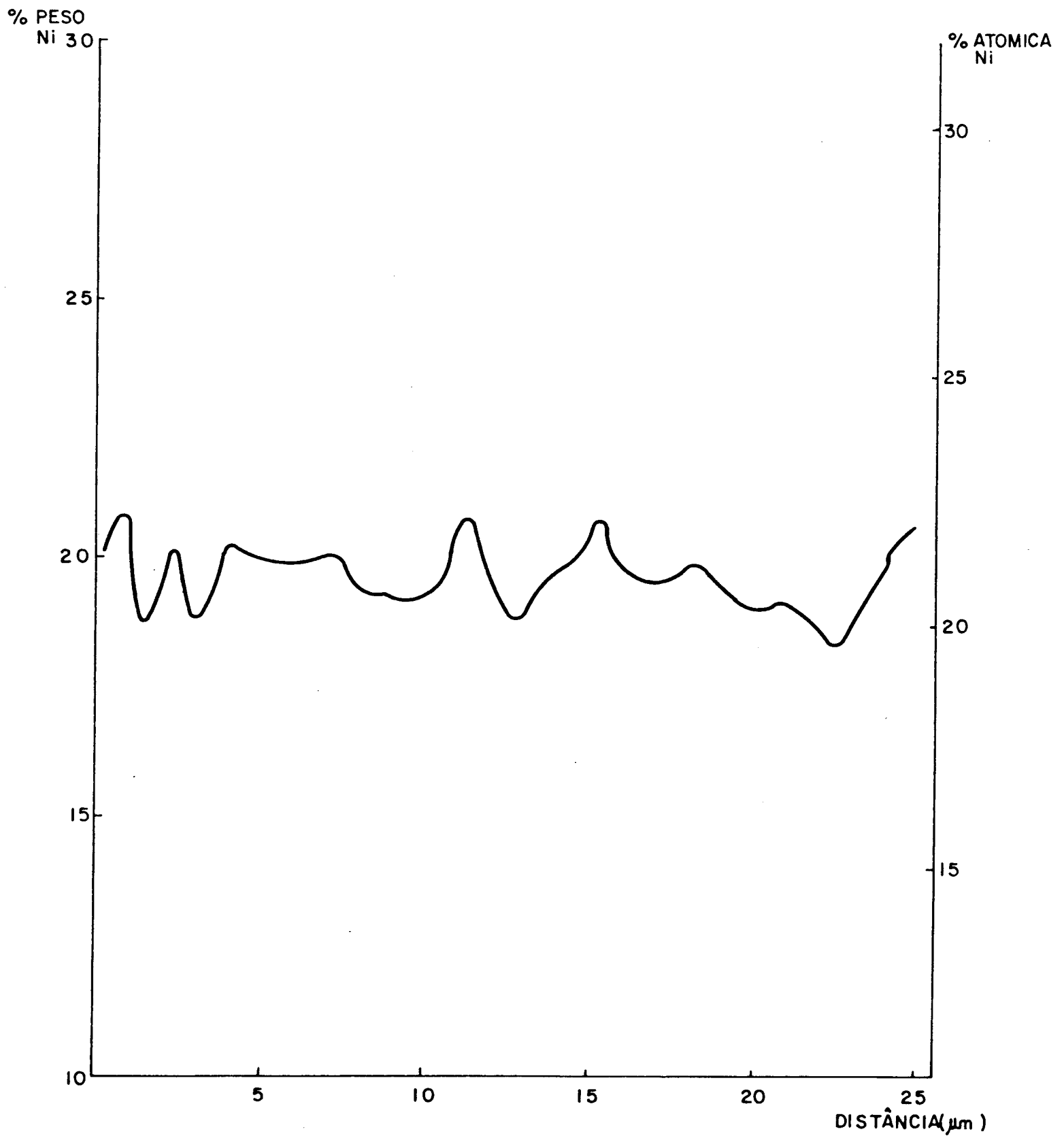


Fig. 4.6. Perfil de concentração do níquel da amostra II após sofrer tratamento térmico de 30 h à 700°C .

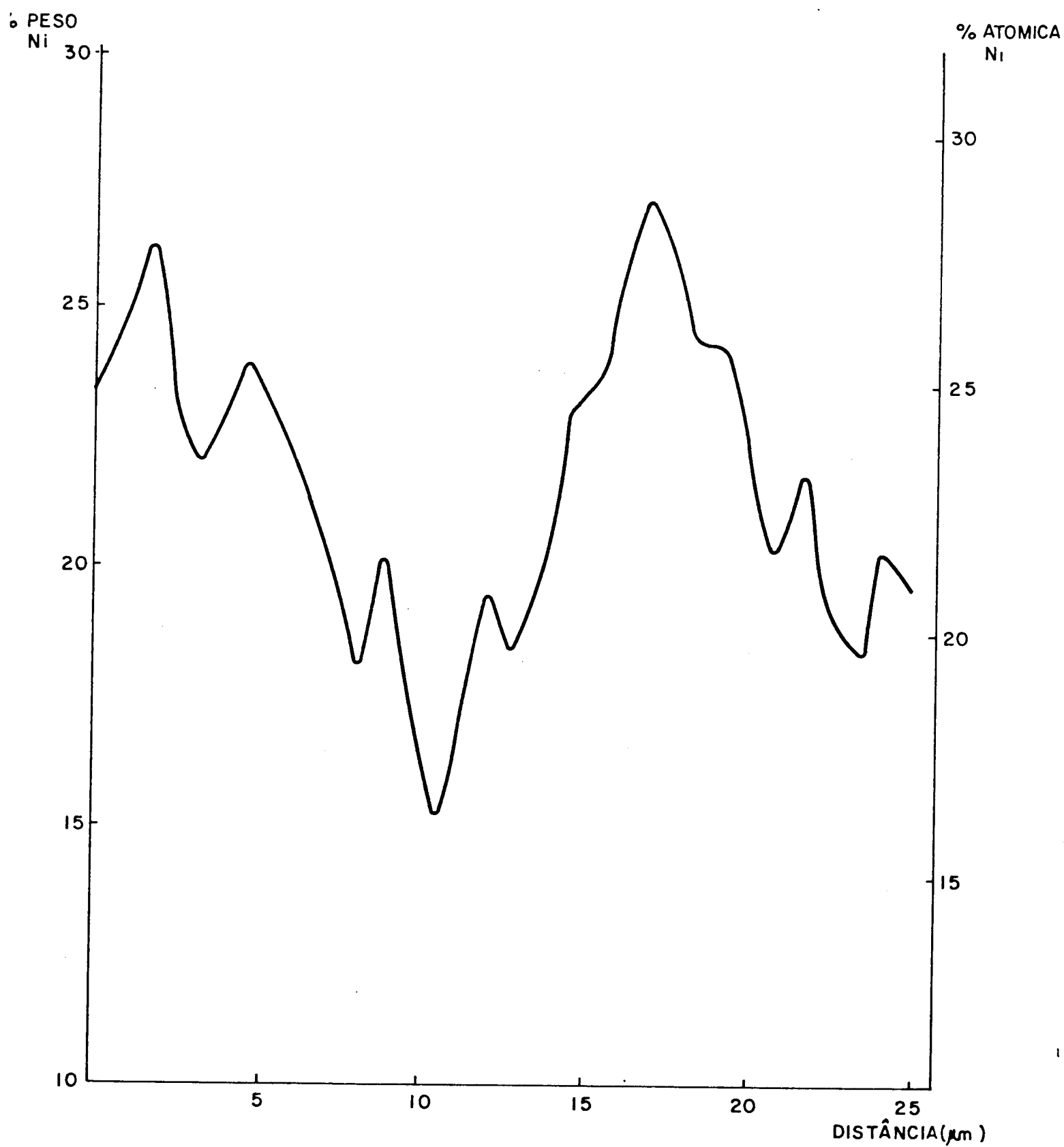


Fig. 4.7. Perfil de concentração de níquel da amostra Y sem polir.

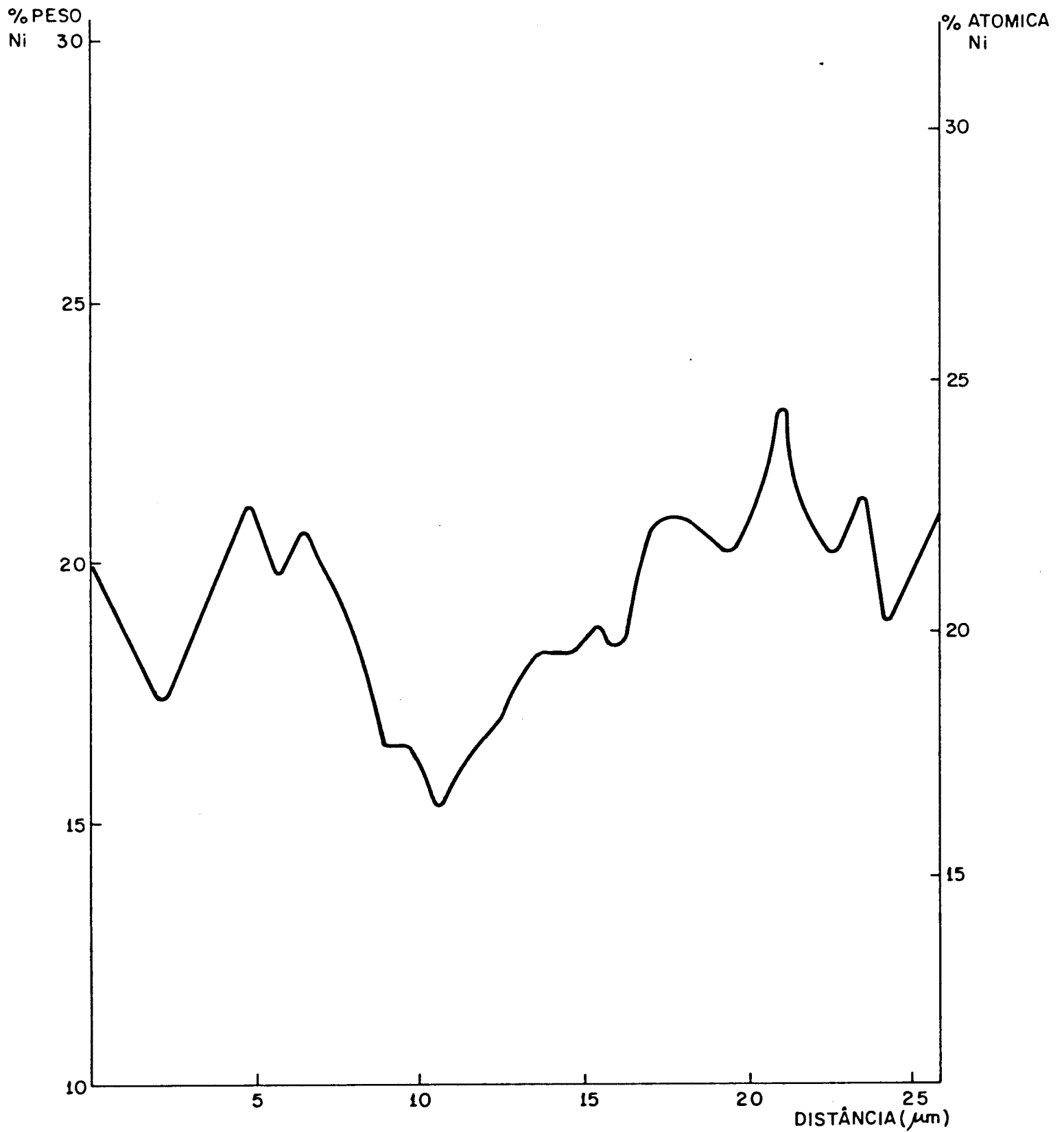


Fig. 4.8. Perfil de concentração de níquel da amostra Y polida.



Fig. 4.9. Micrografia eletrônica da região analisada da amostra Y. Magnificação 1000 vezes.

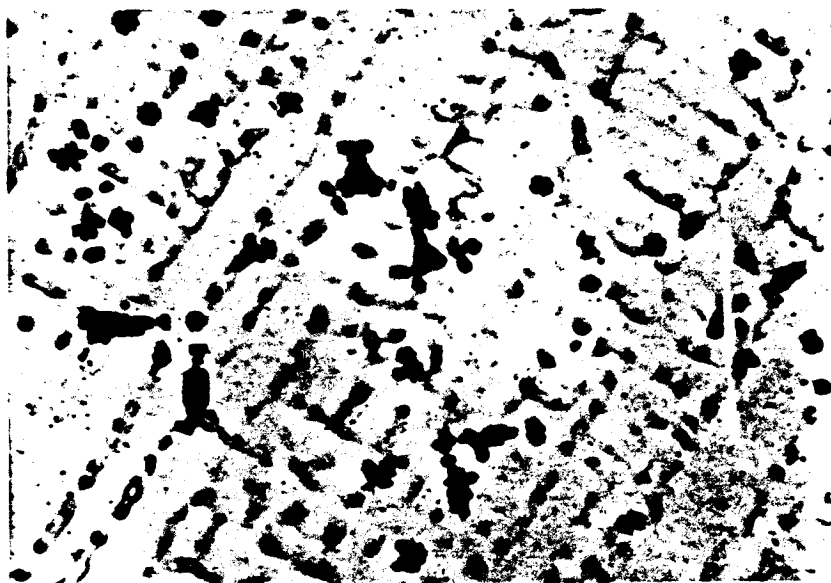


Fig. 4.10. Micrografia ótica representativa das placas de Ni na liga de Cu-30Ni sem tratamento térmico. Magnificação 450 vezes.

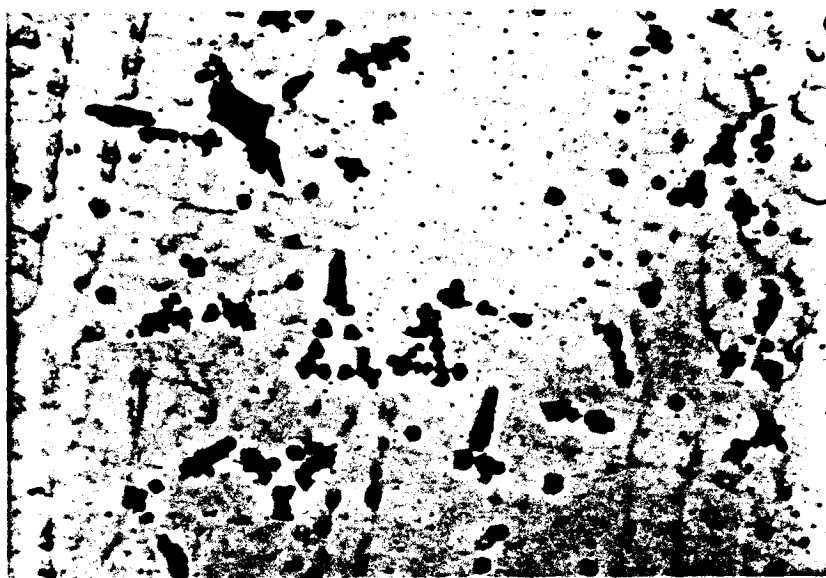


Fig. 4.11. Micrografia ótica representativa das placas de Ni na liga de Cu-30Ni após tratamento térmico. Magnificação 450 vezes.

afastadas (dentro do possível) destas placas. Verificou-se também que devido ao alto ponto de fusão no níquel (1453°C), nas temperaturas dos tratamentos aplicados a taxa de dissolução do níquel foi muito pequena. Comprovou-se visualmente, usando-se microscopia eletrônica, que as placas se mantiveram inalteradas após os tratamentos térmicos, como pode ser visto nas micrografias das figuras 4.10 e 4.11.

A outra hipótese, verificada verdadeira, é a dos espaçamentos dendríticos secundários (d) das amostras serem muito pequenos, isto é, da ordem de $12\text{ }\mu\text{m}$. Isto é comprovado pelos perfis de concentração das figuras 4.7 e 4.8. Nestes perfis a única diferença é de que entre uma análise e outra foi retirada uma camada superficial da ordem de $4\text{ }\mu\text{m}$, por polimento metalográfico. Em termos da microestrutura, isso mudou significativamente a posição do elemento analisado, justificando as diferenças marcantes nas distribuições de soluto após os tratamentos térmicos.

O problema encontrado neste estudo foi resultado da combinação de um espaçamento dendrítico muito pequeno e um sistema para tratamento térmico formador de uma camada oxidada de espessura relativamente grande.

4.2. Estudo da Difusão em Ligas Polifásicas (Al-Cu)

4.2.1 - Resultados

Usou-se uma liga de Al-Cu como exemplo de liga polifásica. Foi feita análise por espectroscopia de Raio-X de uma amostra retirada do meio do lingote e a composição verificada foi de 4,8% de cobre. Acompanhando pelo diagrama de fase da liga, mostrado na figura 4.12, pode-se ver que a liga é formada pela matriz, que no caso é alumínio e chamada fase α , e pelo eutético. O eutético é formado por um composto de Al_2Cu , chamado fase θ , e pela fase α . Devido às características de solidificação obteve-se uma estrutura dendrítica. O interior das ramas dendríticas é formado pela fase α . O cobre foi segregado na forma de eutético ($\alpha + \theta$). Isto se deve ao fato de ser $k < 1$, como pode ser visto na região do diagrama de fase para esta liga. O eutético é formado de lamelas finas das fases θ e α . Uma micrografia típica da forma com que se apresenta o eutético é mostrada na figura 4.13. A composição do eutético e da fase θ é tirada do diagrama de

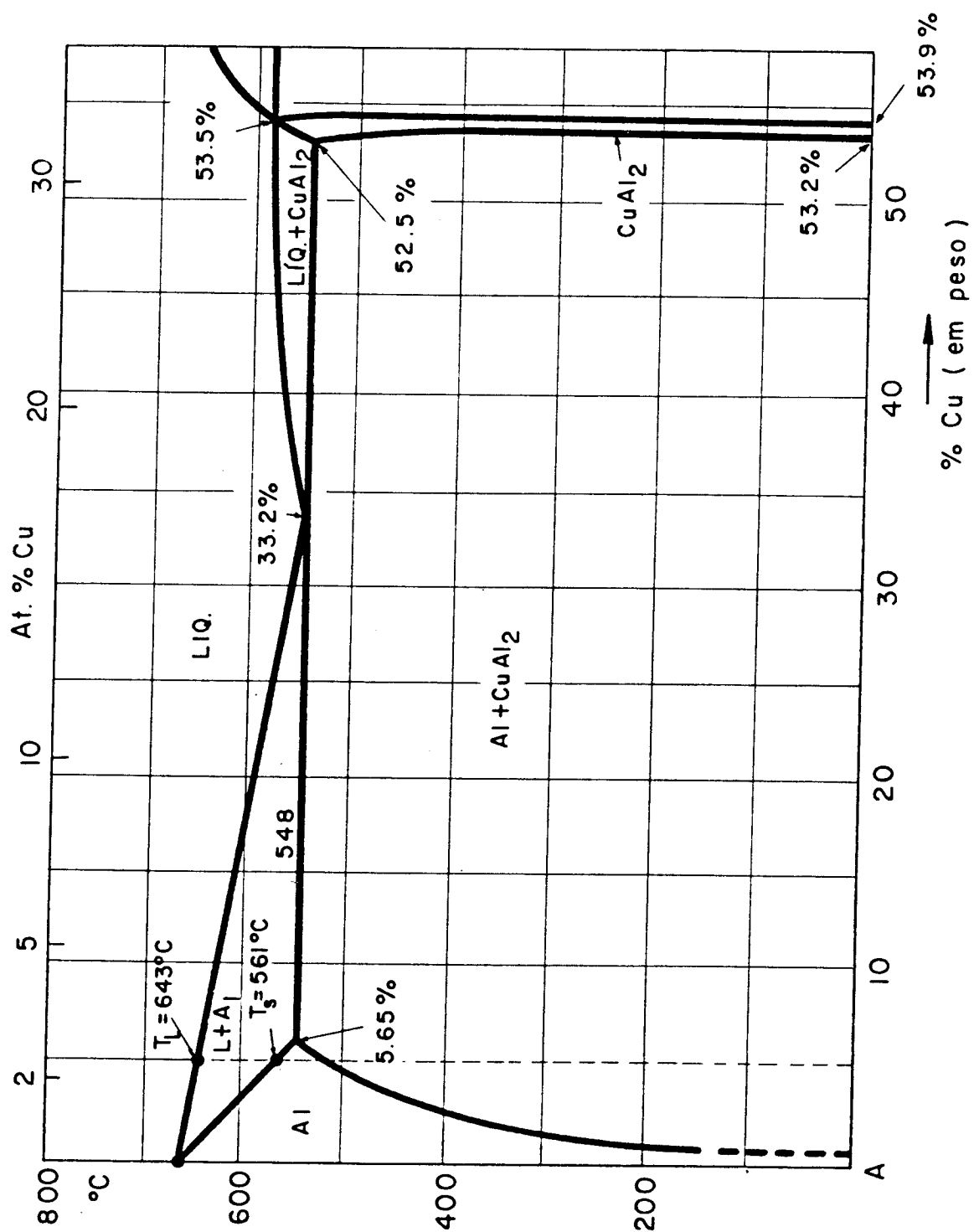


Fig. 4.12. Diagrama de fase parcial da liga Al-Cu.

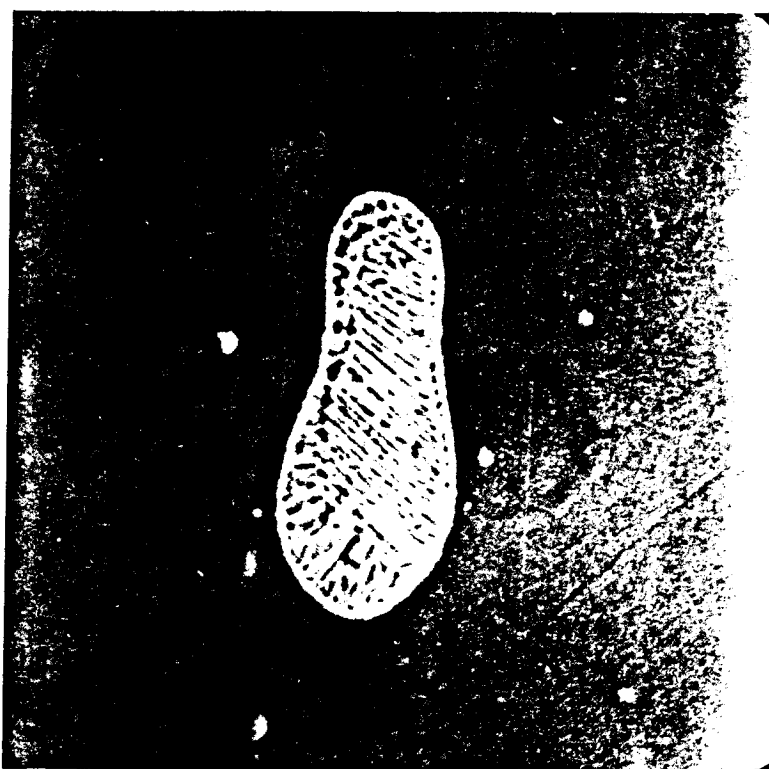


Fig. 4.13. Micrografia eletrônica mostrando a formação do eutético na liga de Al-5Cu.
Magnificação 2000 vezes.

fases e mostrado na tabela 4.1.

Precipitados	Al % peso	Cu % peso
θ (Al_2Cu)	46	54
$\theta + \alpha$ (eutético)	67	33

Tabela 4.1.

Como citado no Capítulo III, o alumínio usado na fundição foi comercial, logo uma série de impurezas da ordem de 0,4% foram também introduzidas. Devido a isto na região interdendrítica notou-se o aparecimento de precipitados de um outro tipo. A forma desses precipitados é bem característica. Na micrografia da figura 4.14 podemos notar que estes se apresentam como placas finas, com espessura da ordem de 1 - 3 μm . Usando-se microsonda eletrônica tentou-se analisar a composição destes precipitados. Foram analisadas as impurezas dos elementos de liga, que no caso eram Mg, Si e Fe, e os próprios componentes da liga. O magnésio e o silício não foram detectados nos elementos analisados. O ferro, que é a impureza de maior incidência (0,23%) apareceu em todos os precipitados deste tipo. Na tabela 4.2 temos as composições de algumas placas medidas.

Número	Fe % peso	Al % peso	Cu % peso
1	9	64	20
2	10	64	19
3	8	66	18
4	8	69	17

Tabela 4.2.

Nos precipitados da fase θ a presença de ferro não foi detectada.

É importante observar que a análise quantitativa neste caso dá apenas os valores mínimos de concentração, isto é, valores reais serão iguais ou maiores do que os encontrados. No caso do alumínio acontece o contrário. Isto se deve ao diâmetro do volume ativado durante a análise ser maior que a espessura do precipitado, com isso átomos da matriz também são excitados.

Na grande maioria das vezes os precipitados em forma de placas se encontram juntos com o eutético. Na figura 4.15 temos micrografia representativa de como se apresentam as fases segregadas nas regiões interdendríticas.

A existência de segunda fase em ligas solidificadas torna mais difícil a homogenização (vide Capítulo II). Neste caso, considerar o perfil de distribuição do soluto como senoidal, e, que após o tratamento de homogenização a amplitude simplesmente diminuirá, não é válido.

O modelo teórico usado neste trabalho é descrito no Capítulo II. Para podermos prever os perfis de concentração após qualquer tratamento térmico é preciso definir alguns valores característicos (vide Apêndice A). Para os cálculos do coeficiente de difusão deste sistema os parâmetros usados foram [35] [36].

$$D_0 = 65 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$Q = 1,3 \times 10^5 \text{ j. mole}^{-1}$$

Estes dados são geralmente assumidos como independentes da temperatura e da composição.

Um outro fator que precisou ser definido anteriormente foi a composição do precipitado, C_p . Considerando-se que os precipitados da segunda fase estavam finamente distribuídos, e, que com a resolução do feixe analítico seria difícil separá-los, uma única fase foi considerada. Os valores desta composição foram escolhidos usando-se os valores práticos medidos. Estes valores variaram de região para região, mas sempre em torno da composição do eutético, como poderá ser observado posteriormente. Durante a dissolução da segunda fase estes valores foram assumidos constantes. Apenas a espessura é que diminuiu.



Fig. 4.14. Micrografia eletrônica mostrando a forma característica dos precipitados de Fe. Magnificação 1000 vezes.

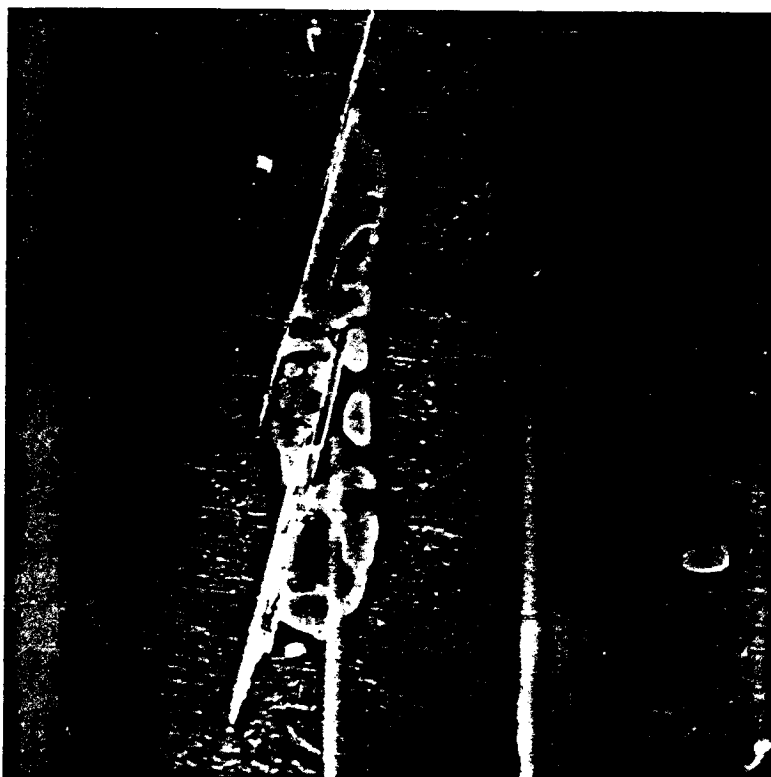


Fig. 4.15. Micrografia eletrônica mostrando como se apresentam os precipitados da liga de Al-Cu. Magnificação 1000 vezes.

Como citado no Capítulo III, foram tiradas 3 amostras do lingote. Os espaçamentos dendríticos secundários das amostras I e II, situadas a 60 mm da parede do molde eram 70 μm e 60 μm , respectivamente. Na amostra III os espaçamentos dendríticos secundários eram da ordem de 40 μm . Os tratamentos térmicos sofridos pelas amostras estão relacionados na tabela 4.3.

Amostra	$d(\mu\text{m})$ $\pm 5 \mu\text{m}$	$t(\text{h})$ $\pm 1 \text{ min.}$	$T(^{\circ}\text{C})$ $\pm 5^{\circ}\text{C}$
I	70	1	500
II	60	5	500
III	40	5	500

Tabela 4.3.

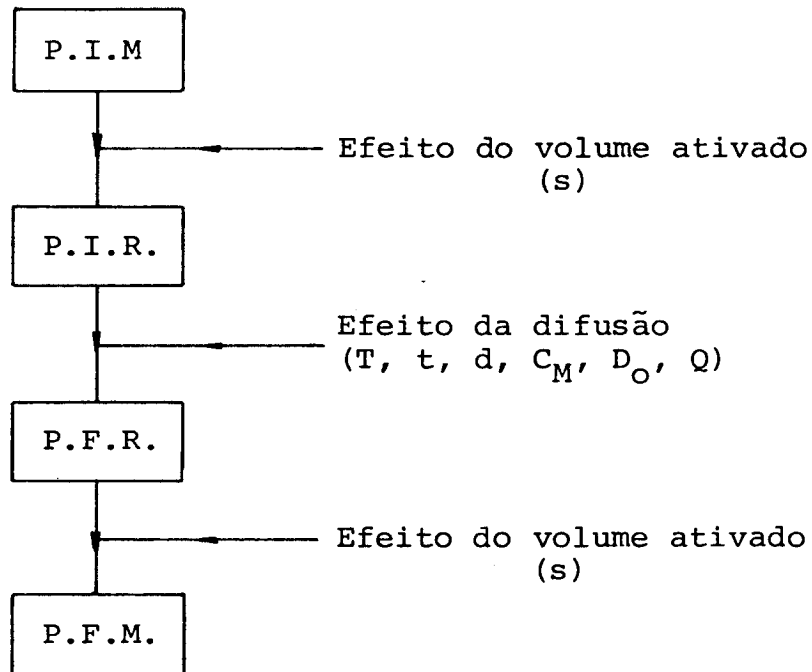
onde:

- d é o espaçamento dendrítico secundário (μm)
- t é o tempo de tratamento térmico (h)
- T é a temperatura de tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}$)

As amostras foram analisadas previamente antes de qualquer tratamento térmico. As regiões analisadas foram os segmentos de reta que unem as marcas de microdureza.

Na confecção dos perfis de concentração usando-se o modelo teórico proposto, em todos os três casos, assumiu-se o mesmo procedimento. Primeiramente foi traçada a curva média dos pontos medidos - por microanálise que chamou-se Perfil Inicial Medido (PIM). É importante notar que esses valores medidos foram previamente corrigidos , utilizando-se as curvas de correção do Apêndice B. O Perfil Inicial Medido foi introduzido no programa do modelo. Com a composição do precipitado definido e levando em consideração o diâmetro do feixe, o programa calcula os pontos do Perfil Inicial Real (PIR). Definidos os parâmetros: tempo, temperatura, espaçamento interdendrítico, composição máxima da matriz (C_M) e os parâmetros de difusão (D_0 e Q) o programa entra com os efeitos de difusão e dá o Perfil Final Real (PFR) e o Perfil Final Medido (PFM), com os quais os resultados experimentais podem ser comparados.

No fluxograma abaixo temos em forma simplificada a sequência seguida pelo programa para a obtenção dos perfis.



O P.F.R. e P.F.M. são então comparados com os resultados práticos.

Na figura 4.16 temos a região analisada da amostra I. Maiores detalhes do volume analisado são mostrados na figura 4.17. A figura 4.18 mostra o Perfil Inicial Medido e o Perfil Inicial Real de concentração do cobre, juntamente com os pontos medidos. A figura 4.19 mostra o Perfil Final Real, o Perfil Final Medido e os pontos medidos após tratamento.

A figura 4.20 representa a região analisada da amostra II. O elemento de volume considerado neste caso é melhor visualizado na figura 4.21. O Perfil Inicial Medido, o Perfil Inicial Real e os pontos medidos são mostrados na figura 4.22. O Perfil Final Real, o Perfil Final Medido e os pontos medidos após tratamento, são mostrados na figura 4.23.

A região analisada da amostra III é mostrada na figura 4.24. Maiores detalhes do volume analisado são mostrados na figura 4.25. O Perfil Inicial Medido, o Perfil Inicial Real e os pontos medidos são mostrados na figura 4.26. A figura 4.27 mostra o Perfil Final Real ,



Fig. 4.16. Micrografia eletrônica da região analisada da amostra I. Magnificação 220 vezes.



Fig. 4.17. Micrografia eletrônica do volume analisado da amostra I. Magnificação 1000 vezes.

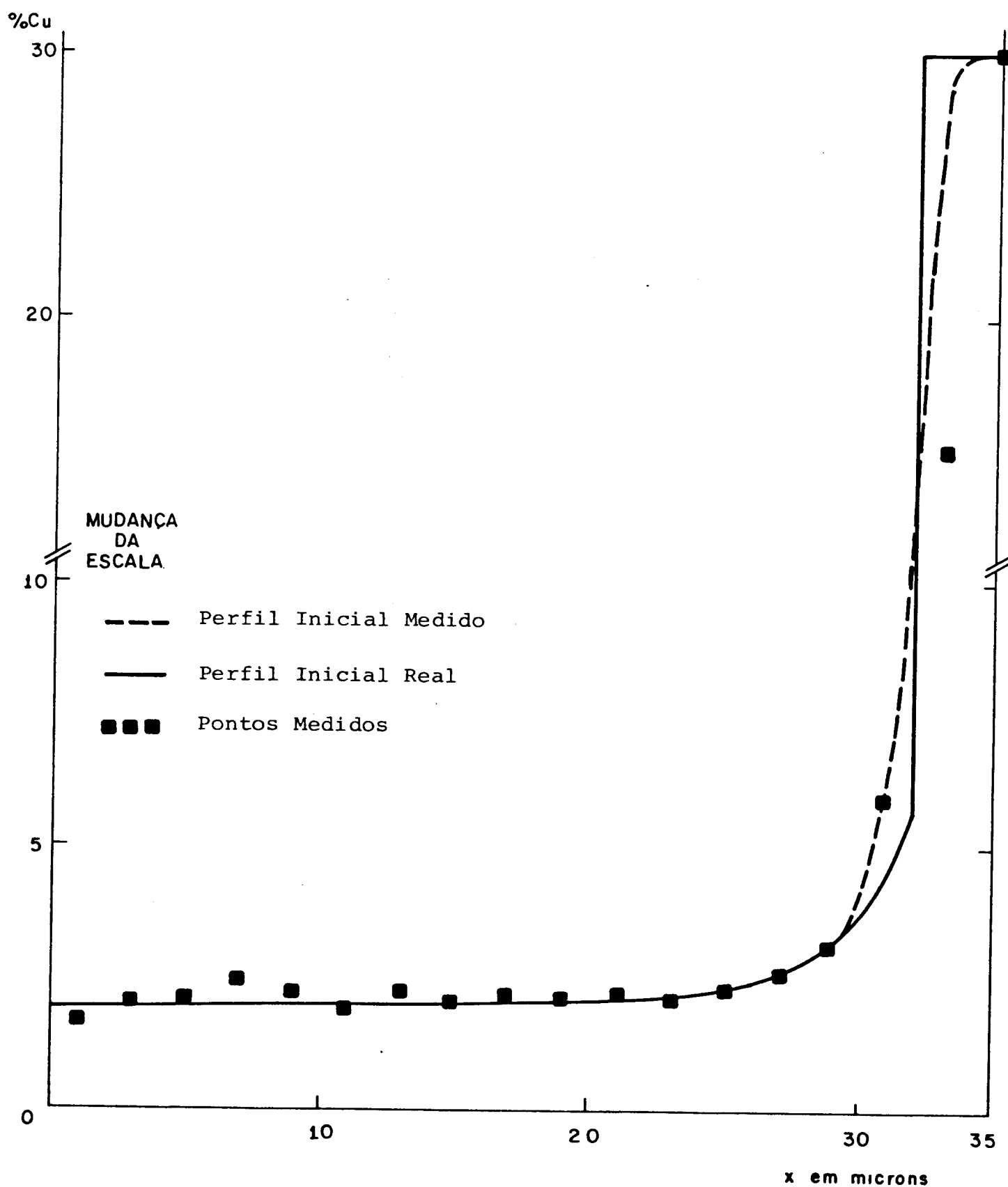


Fig. 4.18. Perfis iniciais de concentração de Cu da amostra I.

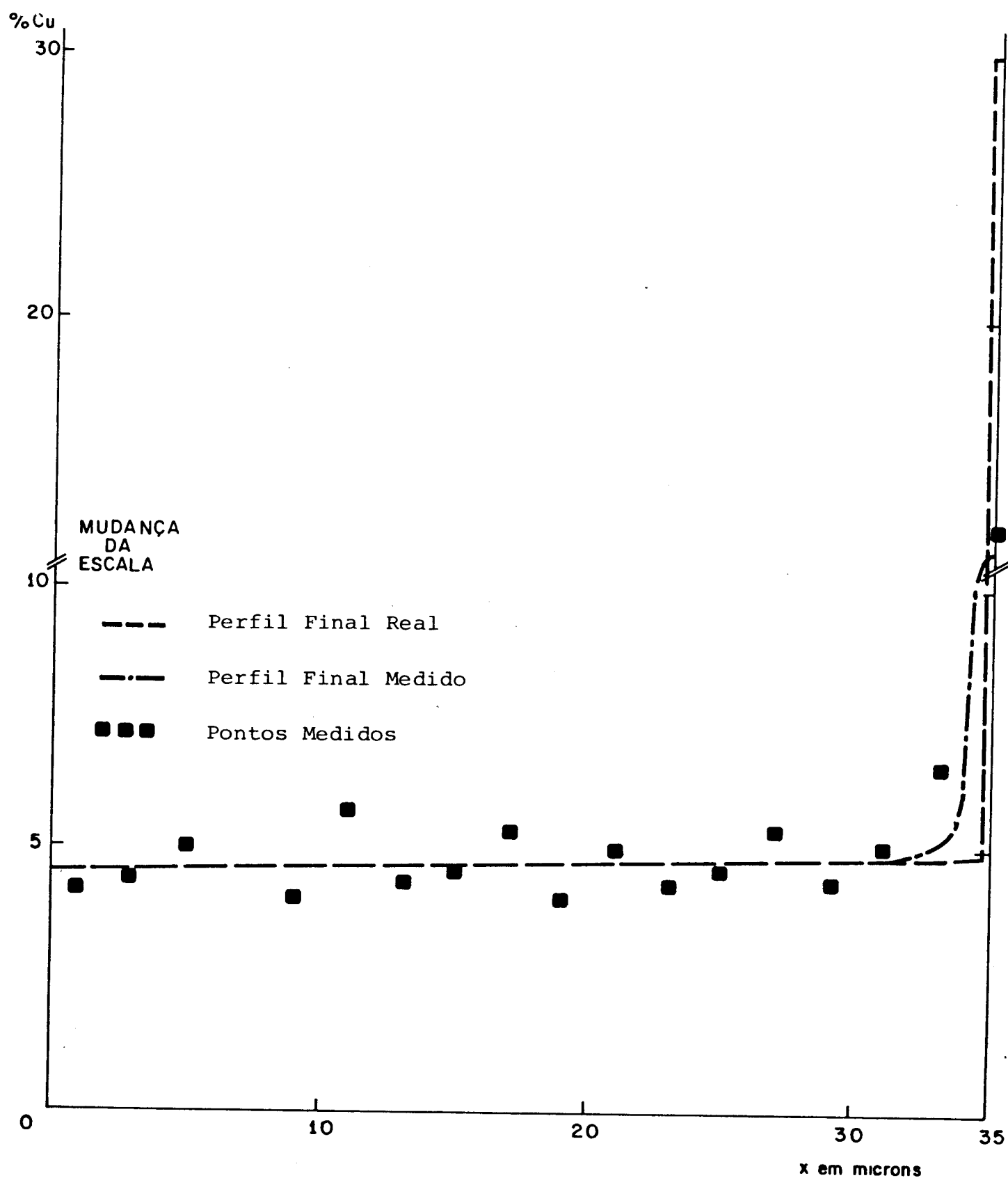


Fig. 4.19. Perfis finais de concentração de Cu da amostra I após tratamento de 1 h à 500°C.



Fig. 4.20. Micrografia eletrônica mostrando a região analisada da amostra II. Magnificação 250 vezes.



Fig. 4.21. Micrografia eletrônica do volume analisado da amostra II. Magnificação 1000 vezes.

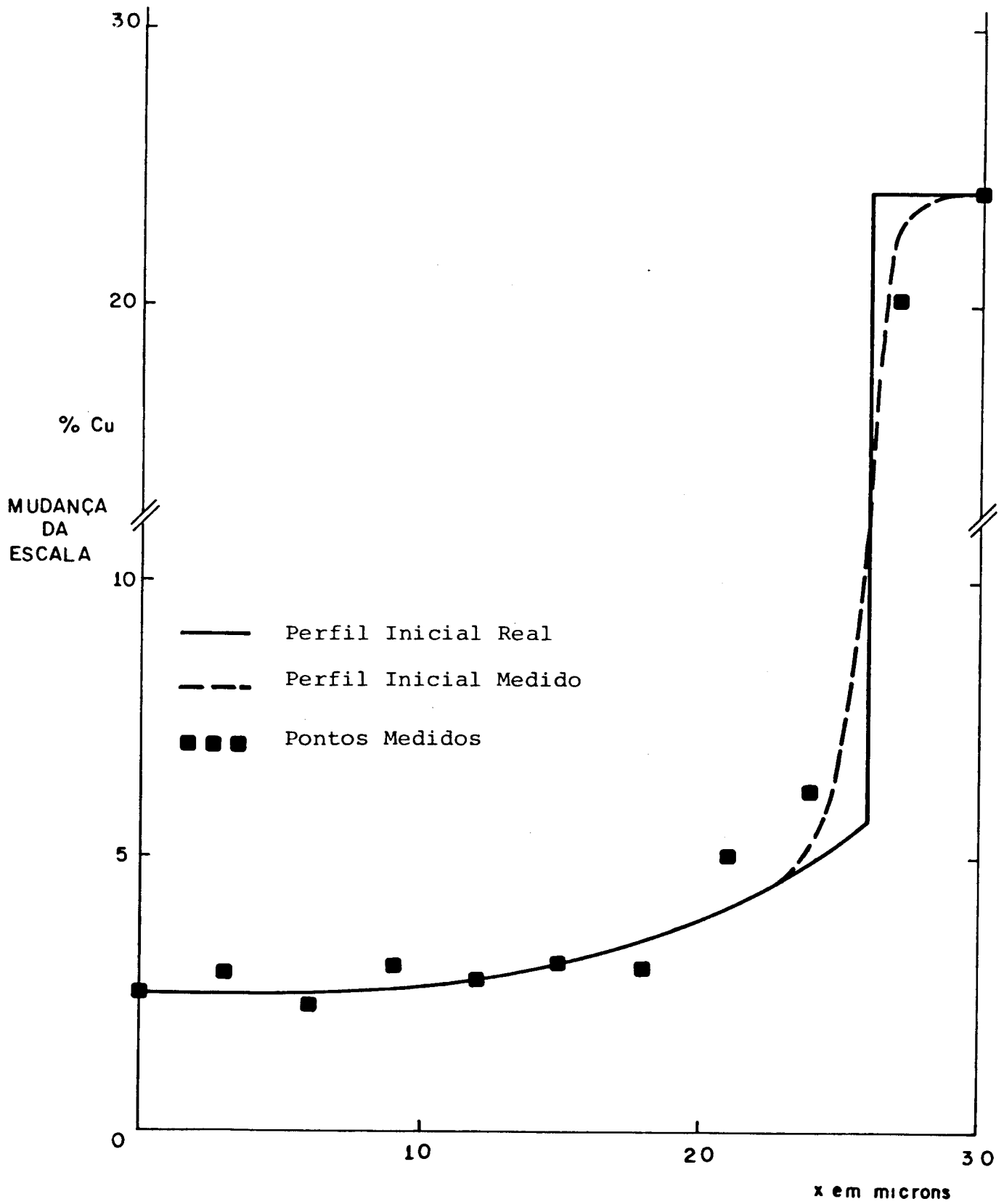


Fig. 4.22. Perfis iniciais de concentração de Cu da amostra II.

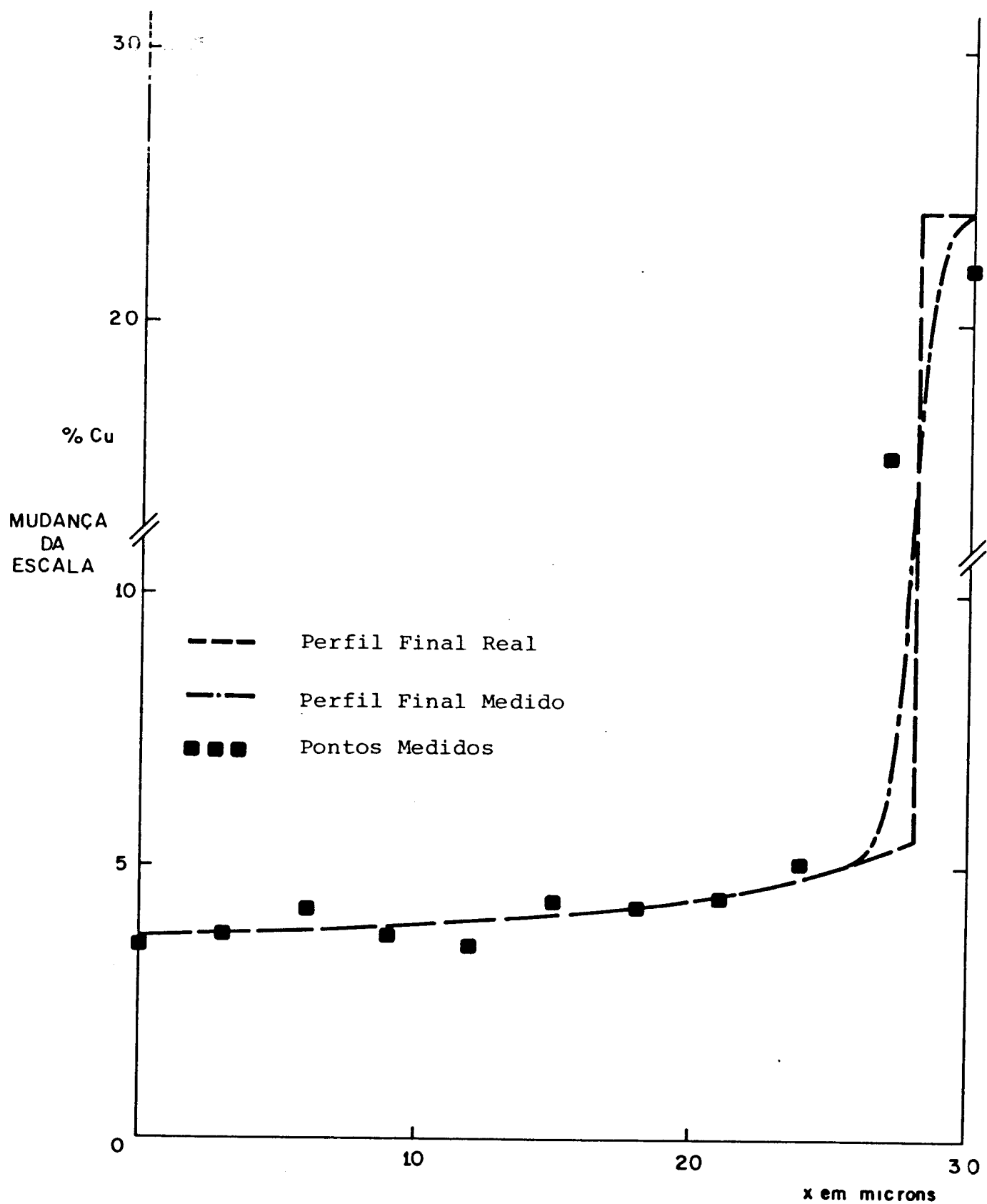


Fig. 4.23. Perfis finais de concentração de Cu da amostra II após tratamento de 5 h à 500°C.

o Perfil Final Medido e os pontos medidos após o tratamento.

Após os tratamentos térmicos observou-se que os precipitados que continham placas permaneceram insolúveis em sua grande maioria. Regiões características das amostras, após sofrerem tratamentos térmicos de 1 h e 5 h à 500°C, são mostradas nas figuras 4.28, 4.29, 4.30, 4.31.

4.2.2 - Discussões

Notou-se que a composição média das regiões analisadas eram maiores do que a composição da liga. Isto se deve ao fato de se trabalhar com dendritas secundárias. Neste caso a composição é maior devido ao excesso de soluto rejeitado pela formação das dendritas - primárias.

Conforme citado no Capítulo III, após tratamento de homogeneização, as amostras precisaram sofrer um leve polimento metalográfico para tirar a camada de óxido formada na superfície. No caso desta liga a espessura da camada máxima retirada foi da ordem de 5 µm, não influenciando de forma significativa a morfologia da superfície da amostra. Isto é confirmado pela correspondência existente entre as posições de máximo e mínimo antes e depois do polimento. O fato do espaçamento dendrítico no caso ser grande em relação a espessura da camada de óxido retirada no polimento, justifica esta não influência.

Devido serem as concentrações, encontradas nos precipitados em placas, diferentes das encontradas nos precipitados de Al_2Cu , podemos dizer que estes não são da forma modificada da fase θ e sim um novo composto de $\text{Cu}_x\text{Fe}_x\text{Al}_x$.

Para identificação deste composto que se apresenta na forma de placas utilizou-se o diagrama ternário da liga Al-Cu-Fe, mostrado na figura 4.32. Da figura temos a formação de dois compostos $(\text{CuFe})\text{Al}_6$ e Cu_2FeAl_7 . As porcentagens dos elementos em cada um destes compostos são mostradas na tabela 4.4.

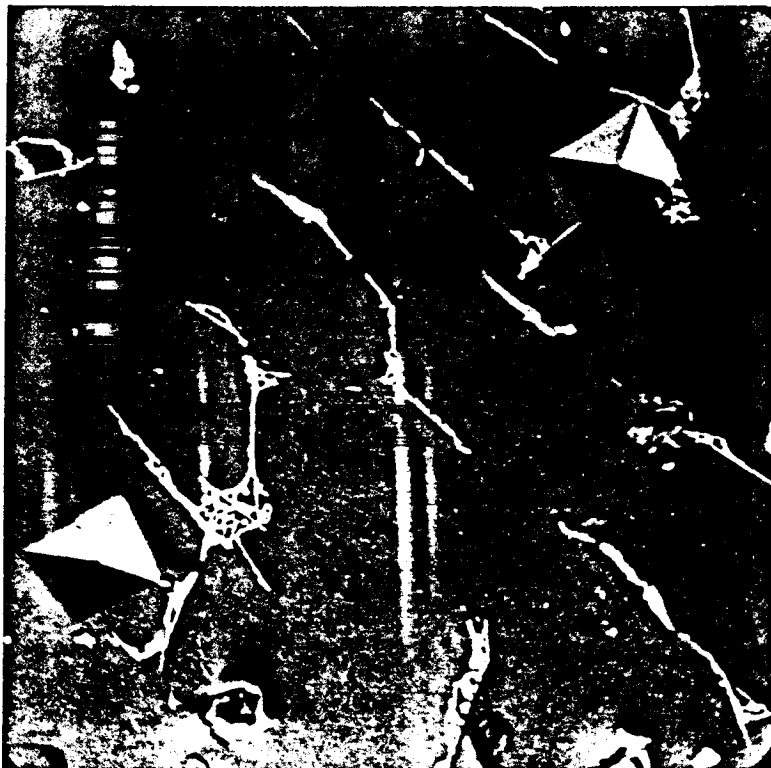


Fig. 4.24. Micrografia eletrônica mostrando a região analisada da amostra III. Magnificação 380 vezes.



Fig. 4.25. Micrografia eletrônica do volume analisado da amostra III. Magnificação 800 vezes.

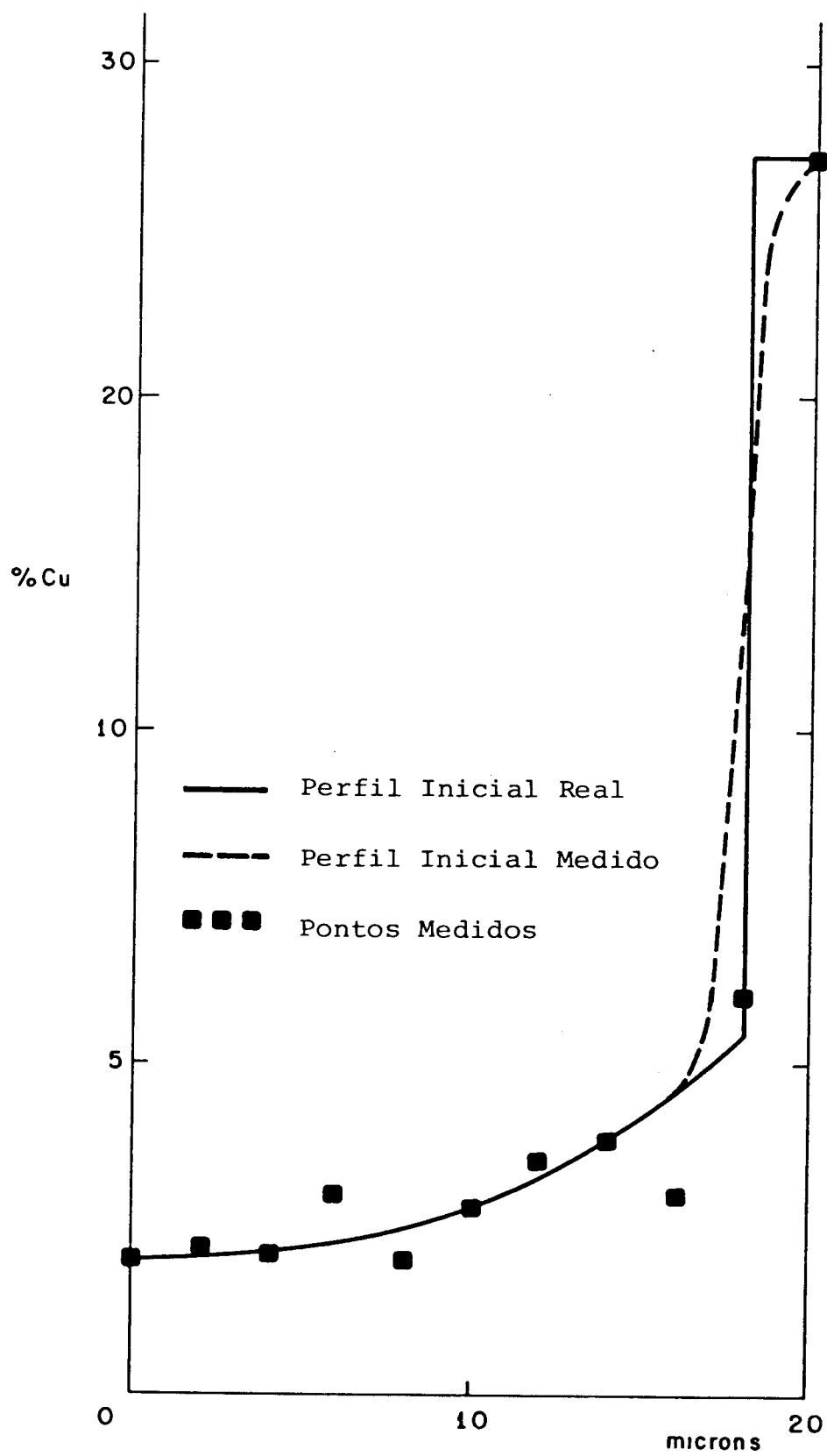


Fig. 4.26. Perfis iniciais de concentração de Cu da amostra III.

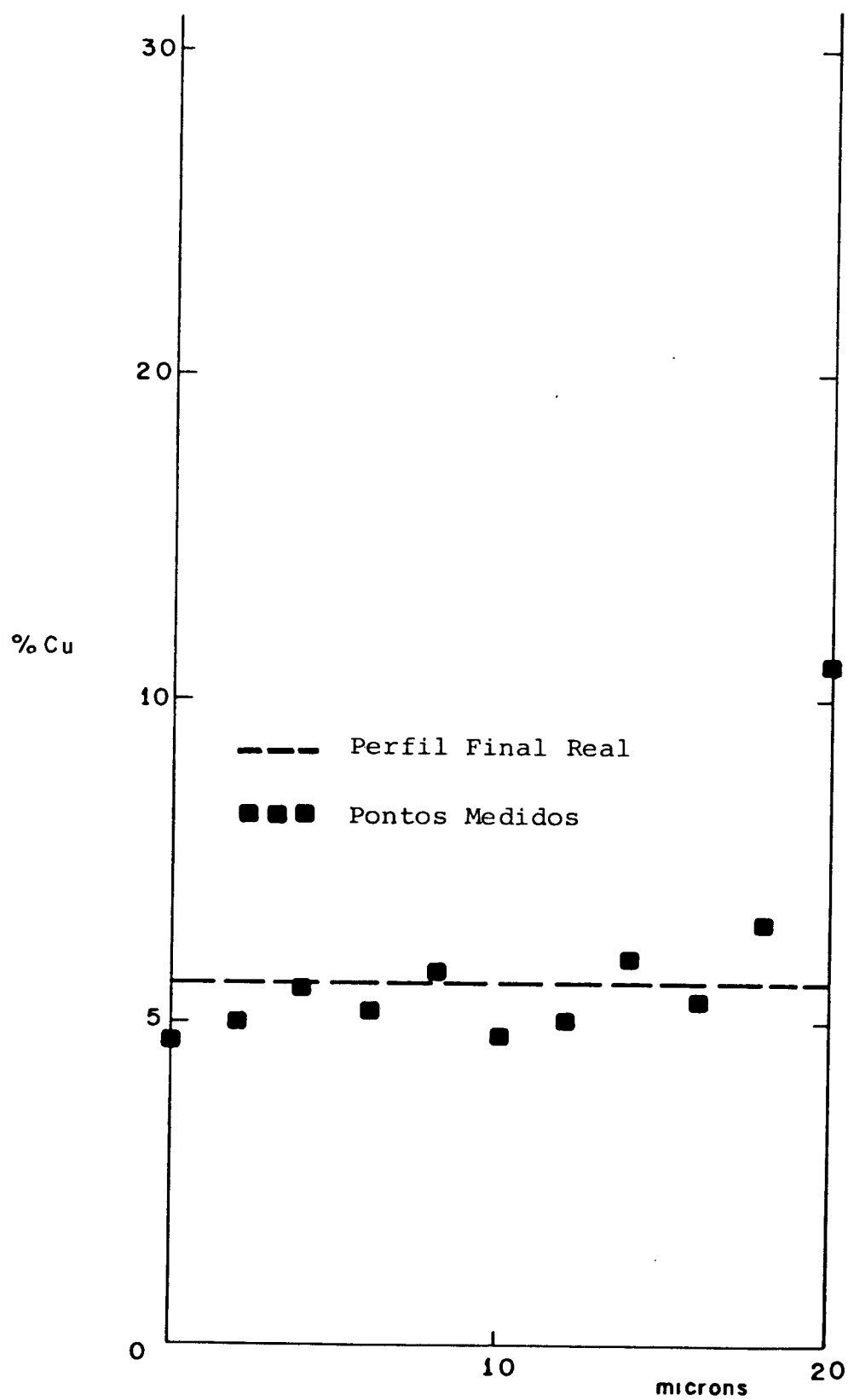


Fig. 4.27. Perfis finais de concentração de Cu da amostra III, após tratamento de 5 h à 500°C.



Fig. 4.28. Micrografia eletrônica representativa da amostra I após tratamento térmico. Magnificação 500 vezes.



Fig. 4.29. Micrografia eletrônica representativa da amostra I após tratamento térmico. Magnificação 500 vezes.



Fig. 4.30. Micrografia eletrônica representativa da amostra II após tratamento térmico. Magnificação 500 vezes.

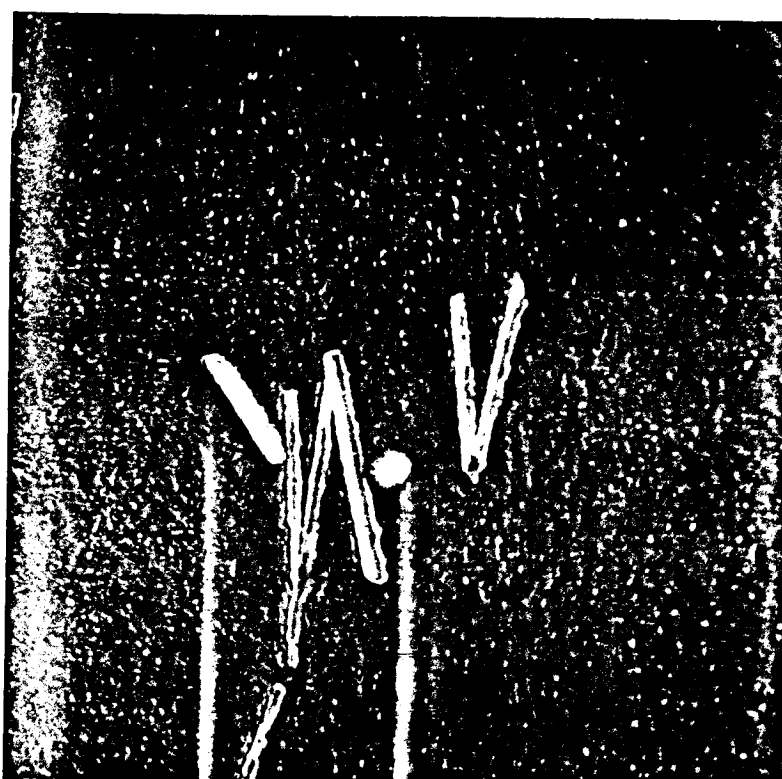


Fig. 4.31. Micrografia eletrônica representativa da amostra II após tratamento térmico. Magnificação 2000 vezes.

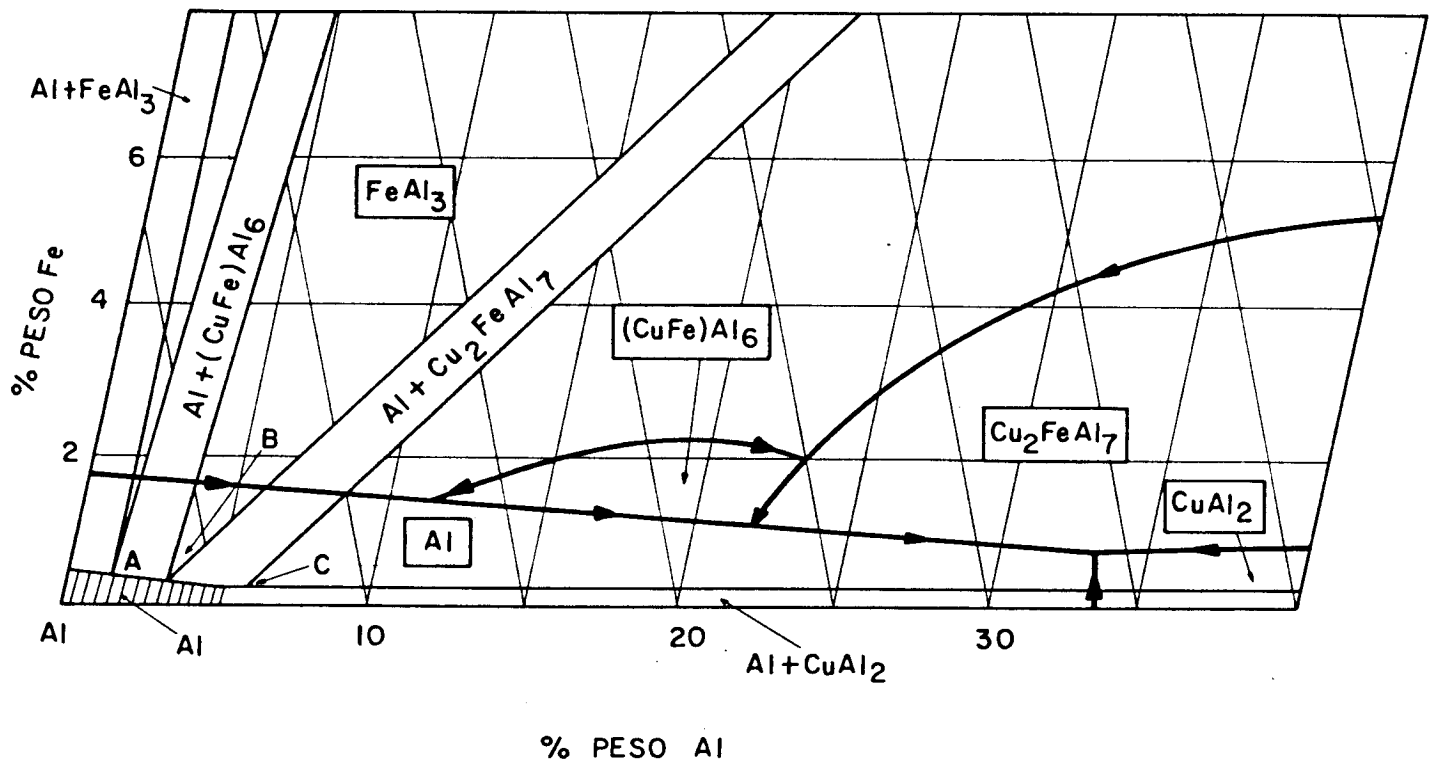


Fig. 4.32. Diagrama de fase ternário da liga de Al-Cu-Fe.

Composto	Cu (% peso)	Fe (% peso)	Al (% peso)
$(\text{CuFe})\text{Al}_6$	23	20	58
Cu_2FeAl_2	34	15	51

Tabela 4.4.

Comparando as tabelas 4.2 e 4.4 pode-se concluir que o novo composto formado, provavelmente, é o Cu_2FeAl_7 . Neste caso, é considerado que nos valores medidos existem os fatores diâmetro do feixe eletrônico analisador e espessura do precipitado. Com isso a porcentagem do alumínio é maior do que a contida no precipitado pois estão se somando o alumínio do precipitado com o da matriz. Já nas medidas do cobre e do ferro dos precipitados os valores reais são maiores.

A saída dos átomos de cobre das placas para a matriz é efetivamente mais lenta do que a dos átomos de cobre da fase θ , como mostrado nas figuras 4.28 + 4.31. Sem dúvida a presença do ferro nos precipitados dificulta consideravelmente o processo de homogeneização do cobre. Os precipitados de Cu_2FeAl_7 são mais estáveis visto que a solubilidade de ferro no alumínio é baixa ($\sim 0,04\%$). Logo os precipitados são mais fortemente ligados, o que impede a saída do cobre.

O citado acima é comprovado pelos dados experimentais. Para as amostras I e II os perfis previstos de homogeneização obtidos pelo modelo proposto corresponderam aos dados obtidos na prática, como pode ser visto nas figuras 4.19 e 4.23. Para a amostra III o modelo previu uma homogeneização completa (figura 4.27). Os resultados medidos não corresponderam aos resultados previstos. Observando melhor os precipitados analisados, verificou-se que nas amostras I e II eles eram compostos, na maioria, do eutético ($\alpha + \theta$) mais precipitados de Cu_2FeAl_7 e no caso da amostra III o precipitado analisado era formado, em sua maioria, de precipitados em forma de placas, isto é, Cu_2FeAl_7 .

Sabendo-se que as placas de Cu_2FeAl_7 dificultam o processo de homogeneização, poder-se-ia eliminar este composto adicionando um

elemento na liga que reaja com o ferro, impedindo, desta forma, a formação dos precipitados de Cu_2FeAl_7 . Neste caso, todo cobre existente seria usado para para a formação do Al_2Cu .

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo da cinética permitem que sejam tiradas as seguintes conclusões:

Devido ao fato da liga de Al-Cu usada ter sido feita com alumínio comercialmente puro, isto é, contendo 0,4% de impurezas, formou-se durante a solidificação, nos precipitados segregados do eutético ($\alpha + \theta$), um outro precipitado. Este precipitado diferencia-se dos precipitados da fase θ pela forma e pela composição.

Ele apresenta-se em placas finas, com secção transversal em forma de agulhas, com a porcentagem de cobre menor do que a encontrada na fase θ e com presença do elemento ferro. Dos compostos de alumínio, cobre e ferro existentes, encontrados na literatura, o que mais se aproxima das concentrações medidas é o Cu_2FeAl_7 .

Os precipitados de Cu_2FeAl_7 têm uma forma mais estável do que a dos precipitados de Al_2Cu . A solubilidade dos átomos de ferro na matriz de alumínio é muito baixa, independentemente da presença de outros átomos na matriz. Por isso a eliminação dos precipitados que contêm ferro é mais difícil que a dos precipitados da fase θ . Donde concluímos que o elemento ferro, em ligas de AlCu, é prejudicial ao processo de homogenização.

Neste estudo o aparecimento do ferro vem como impureza do alumínio comercial, isto é, da ordem de 0,23%. Já neste nível sua influência é bastante significativa.

O modelo matemático proposto para a previsão da redistribuição da microsegregação, em ligas polifásicas (AlCu), após tratamento de homogenização, previu corretamente os dados obtidos na prática. Pode-se concluir que com este modelo é possível prever o grau de microsegregação de uma dada liga após determinados tempo e temperatura desejados, assumindo que a dissolução dos precipitados é controlada por difusão na matriz. O modelo não prevê a dissolução de precipitados (formados por impurezas) cuja dissolução não seja controlada pela matriz.

Para o caso de ligas cujo espaçamentos dendríticos sejam muito pequenos o estudo da cinética de difusão deve ser de alta precisão. As análises devem ser feitas na mesma região, pois qualquer variação na superfície provocará grandes variações na morfologia da dendrita analisada.

UNICAMP
BIBLIOTECA

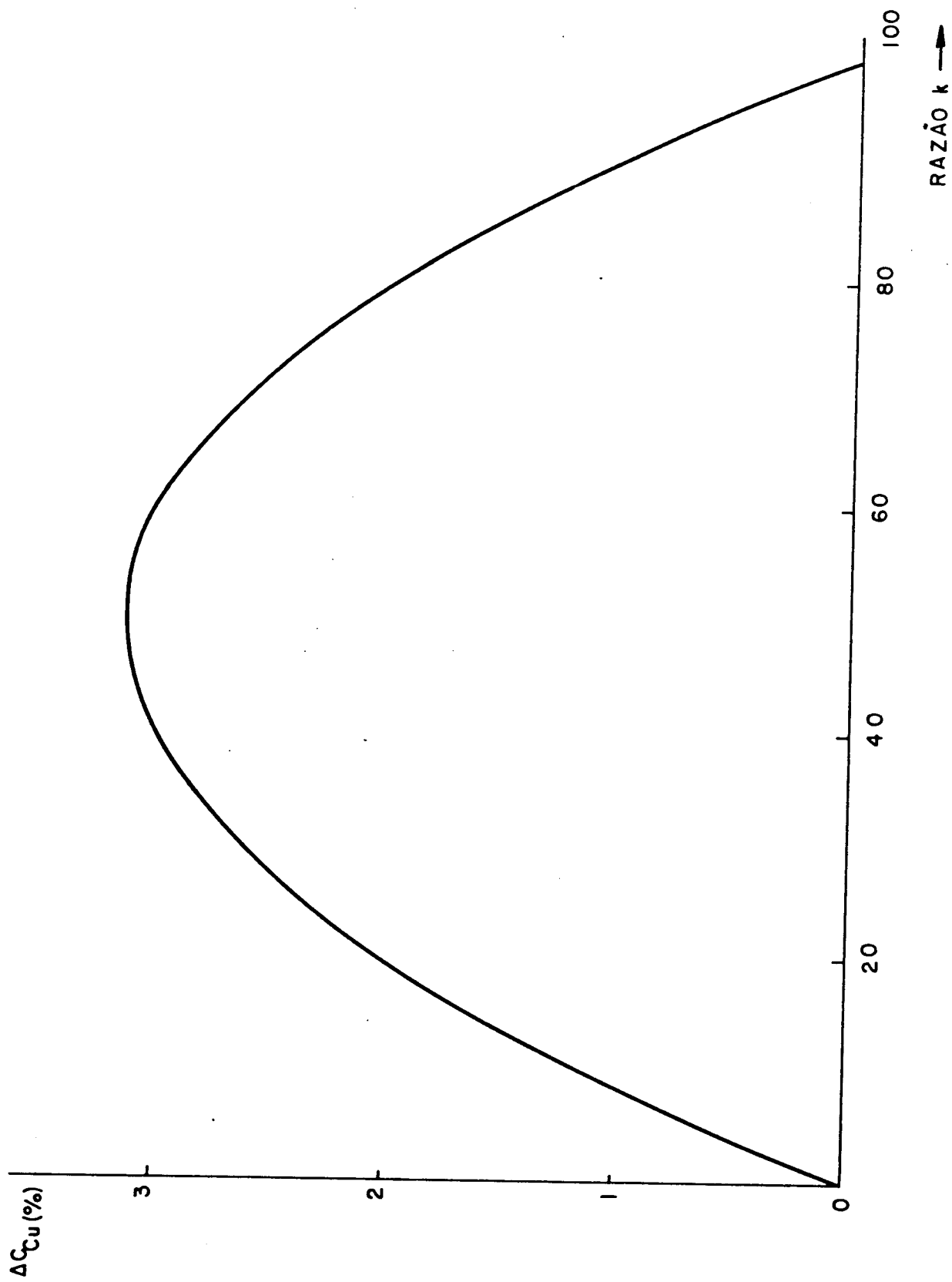
BIBLIOGRAFIA

- [1] TILLER, W.A., JACKSON, K.A., RUTTER, J.W. & CHALMERS, B.
- Acta. Met., 1:428, 1953.
- [2] FLEMINGS, M.G. - Solidification Processing. New York,
McGraw-Hill, 1973, p. 38.
- [3] RUTTER, J.W. & CHALMERS, B. - Can. J. Phys., 31:15, 1953.
- [4] CHALMERS, B. - Principles of Solidification. New York,
John Wiley & Sons, 1967, p. 133.
- [5] HILLERT, M. - Jernkontorets Ann., 144:520, 1960.
- [6] WALTON, D. & CHALMERS, B. - Trans. Met. Soc., 239:216,
1967.
- [7] CHALMERS, J. - Australian Inst. Met., 8:255, 1963.
- [8] JACKSON, K.A., HUNT, J.D., HULMAN, D. & SEWARD III -
Trans. TSM. AIME, 149:236, 1966.
- [9] SOUTHIN, R.T. - Trans. TSM. AIME, 220:239, 1967.
- [10] BILONI, H., BOLLING, G.F. & DOMIAN, H.A. - Trans. TSM.
AIME, 233:1923, 1965.
- [11] MORRIS, L.R. & WINEGARD, W.C. - J. Crystal Growth,
6:61, 1969.
- [12] KATTAMIS, T.Z. & FLEMINGS, M.C. - Trans. TSM. AIME,
236:615, 1966.
- [13] WEINBERG, F. - Trans. TSM. AIME, 221:844, 1961.
- [14] THRESH, H., BEGERON, M., WEINBERG, F. & BUHR, R.K. -
Trans. TSM. AIME, 242:853 (1968).

- [15] BOWER, T.F., BRODY, H.D. & FLEMINGS, M.C. - Trans. TSM. AIME, 263:624, 1966.
- [16] DOHERTY, R.D. & FEEST, A. - ISI Publ., 102:110, 1968.
- [17] LŐSZ, J.M.B. - Campinas, Faculdade de Engenharia de Campinas, 1978. Tese (Mestr. Ciências) UNICAMP.
- [18] MICHAEL, A.B. & BEVER, M.B. - Trans. TSM. AIME, 200:47, 1954.
- [19] NOVIKOV, I.I., LYVTSAY, V.G. & ZOLOTOREVSKY, V.S. - Phys. Metals Metallog., 16:69, 1963.
- [20] BRODY, H.D. & FLEMINGS, M.C. - Trans. TSM. AIME, 236:615, 1966.
- [21] FEEST, A. & DOHERTY, R.D. - Met. Trans., 4:125, 1973.
- [22] FLEMINGS, M.C. - ISI Publ., 277:110, 1968.
- [23] SINGH, S.N., BARDES, B.P. & FLEMINGS, M.C. - Met. Trans., 1:1383, 1970.
- [24] DROUZY, M. & MASCRÉ, C. - Men. SCi. Rev. Met., 53:241, 1961.
- [25] VAN VLACK, H.L. - Princípios de Ciência dos Materiais. São Paulo, Edgard Blücher, 1970, p. 97.
- [26] SINGH, S.N. & FLEMINGS, M.C. - Trans. TSM. AIME, 245:1803, 1969.
- [27] AARON, H.B. & KOTLER, G.R. - Met. Trans., 2:393, 1971.
- [28] AARON, H.B., FAIRSTEIN, D. & KOTLER, G.R. - J. Appl. Phys., 41:4404, 1970.

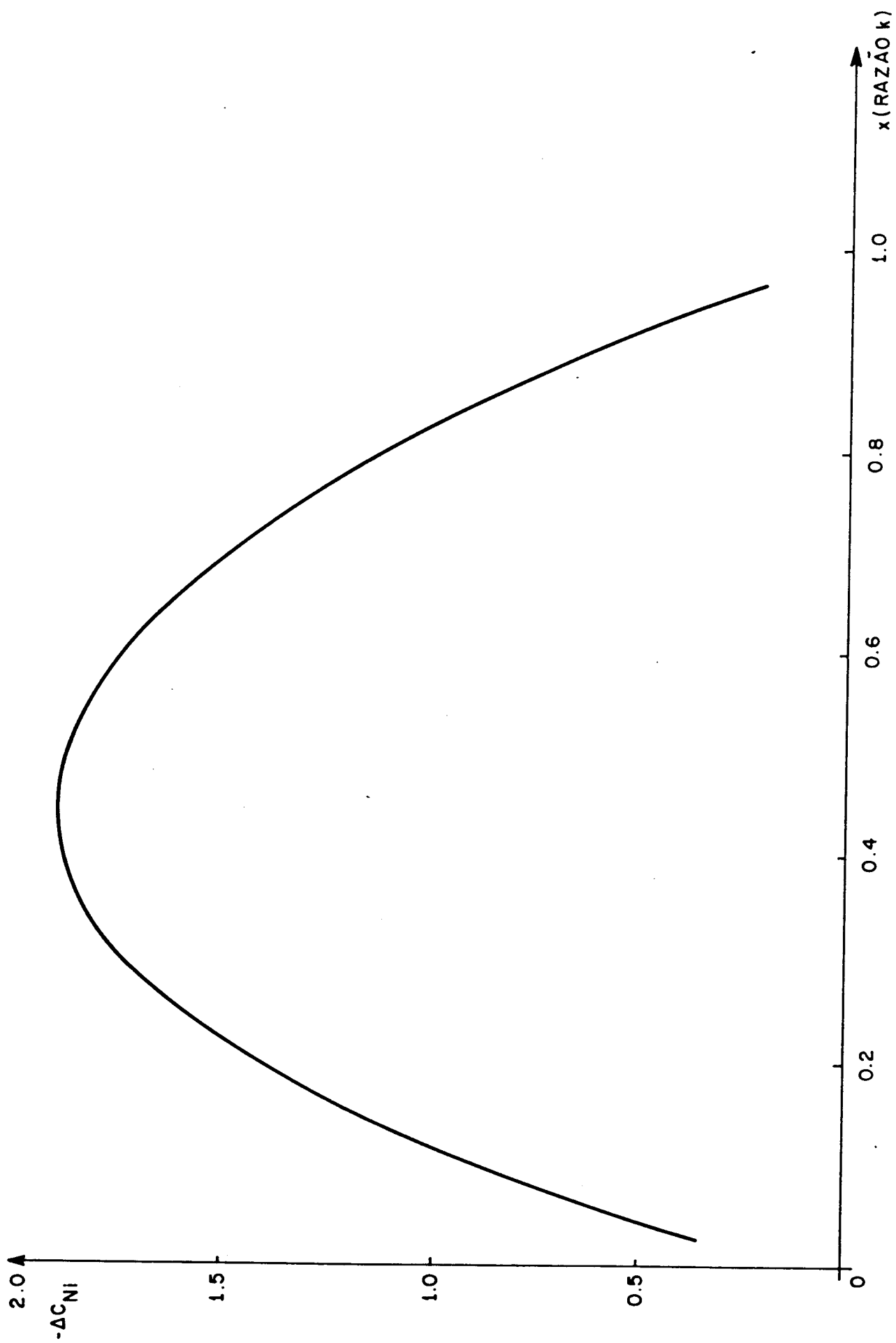
- [29] PURDY, G.R. & KIRKALDY, J.S. - Met. Trans.; 2:371, 1971.
- [30] EIFERT, J.R., CHATFIELD, D.A., POWELL, G.W. & SPRETNACK, J.W. - Trans. TSM. AIME, 242:66, 1968.
- [31] NOLFI, F.V., SHEWDN, P.G. & FOSTER, J.S. - Trans. TSM. AIME, 245:1427, 1969.
- [32] TANZILLI, R.A. & HECKEL, R.W. - Trans. TSM. AIME, 242:2313, 1968.
- [33] HALL, M.G. & HAWORTH, C.W. - Acta Met., 18:331, 1970.
- [34] BROWN, L.C. & PASPARATUS - Abst. Ball IMD AIME, 4:115, 1970.
- [35] MURPHY, I.B. - Acta Metallurgical, 9:1961.
- [36] SHEWMAN, P.G. - Diffusion in Solids. New York, McGraw-Hill, 1963.
- [37] MONDOLFO, L.F. - Aluminum Alloys: Structure and Properties. London - Boston, Butterworths, 1976, p. 491.

APÊNDICE B



Curva de correção para as intensidades medidas de Raio-X da liga de Al-5Cu.

APÊNDICE B



Curva de correção para as intensidades de Raio-X da liga de Cu-30Ni.