

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CONTROLE DA
SOLIDIFICAÇÃO DO EUTÉTICO Sn-Pb EM SISTEMAS
METAL/MOLDE REFRIGERADOS

12/75

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
Departamento de Materiais e Mecânica dos Sólidos

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CONTROLE DA
SOLIDIFICAÇÃO DO EUTÉTICO Sn-Pb EM SISTEMAS
METAL/MOLDE REFRIGERADOS

Amauri Garcia

Trabalho apresentado para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Mecânica, pela Comissão de
Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Cam-
pinas.

- CAMPINAS -

1975

UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao amigo *Prof. Dr. Mauricio Prates de Campos Filho*, a quem se deve a orientação deste trabalho, o autor agradece pelo interesse e incentivo durante o desenvolvimento do mesmo.

Aos colegas do Grupo de Solidificação, principalmente ao *Eng. Carlos A. B. Campos*, agradeço a valiosa ajuda, tanto no decorrer das experiências, como nas discussões posteriores.

Agradeço também à colaboração do técnico *Nivaldo José Martim*, à srta. *Yoshiko Hashimoto*, pelos trabalhos de datilografia, ao desenhista *Marco Antonio Padula* e a todas as pessoas que colaboraram direta ou indiretamente para que este trabalho pudesse ser realizado.

RESUMO

Efetou-se inicialmente uma revisão das teorias existentes relativas à transformação eutética, relacionando-se as características estruturais dos eutéticos com os parâmetros da solidificação capazes de condicionar a estrutura final, particularmente a velocidade de solidificação e o gradiente térmico no líquido. Posteriormente determinou-se experimentalmente estes parâmetros com solidificação realizada na forma unidirecional ascendente em um sistema metal/molde refrigerado, utilizando-se como material - tipo o eutético Sn-Pb. Foram feitas as seguintes verificações experimentais: (a) a influência da aplicação de recobrimentos isolantes na interface metal/molde sobre a cinética de solidificação; (b) medida dos coeficientes de transmissão de calor da interface metal/molde para as diversas condições de contato térmico utilizadas; (c) solidificação com o eutético superaquecido, para determinar-se o comportamento do gradiente térmico no líquido sob diferentes condições de contato térmico; (d) efeito dos parâmetros operacionais do processo de solidificação sobre a estrutura resultante. Finalmente, verificou-se a aplicabilidade do modelo unidirecional parabólico, para a determinação do tempo de solidificação de lingotes, para o caso do eutético Sn-Pb.

A B S T R A C T

Firstly it was done a general review of the existing theories about the eutectic transformation, correlating the eutectic structure characteristics with the solidification parameters that make possible the control of the final structure, particularly the velocity of solidification and the thermal gradient in the liquid. After that, these parameters were experimentally determinate, being the solidification done in an unidirectional ascendant way in a water - cooled metal/mold system, using the Sn-Pb eutectic as the standard material. It was done the following experimental verifications: (a) the influence of coatings applied at the metal/mold interface upon the kinetics of solidification; (b) measurement of the heat transfer coefficient of the metal/mold interface for different conditions of thermal contact; (c) solidification with the eutectic superheated in order to determine the behaviour of the thermal gradient in the liquid for the different conditions of thermal contact at the metal/mold interface; (d) the influence of the solidification process operational parameters on the resulting structure. Finally, it was verified the applicability of the parabolic unidirectional model for the determination of the solidification time of ingots, in the particular case of the Sn-Pb eutectic.

I N D I C E

DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE CONTROLE DA SOLIDIFICAÇÃO DO EUTÉTICO Sn-Pb EM SISTEMAS METAL/MOLDE REFRIGERADOS

	PÁGINA
CAPÍTULO I - <u>INTRODUÇÃO</u>	1
I.1 Classificação dos Eutéticos	3
I.2 Aplicações dos Eutéticos	6
I.3 Nucleação e Crescimento dos Eutéticos Binários	14
I.4 Eutéticos Ternários	27
I.5 Controle da Morfologia dos Eutéticos	31
I.6 Estruturas Eutéticas Fora de Equilíbrio	33
I.7 Transferência de Calor na Solidificação de Eutéticos	36
I.8 Objetivos do Trabalho	45
CAPÍTULO II - <u>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</u>	47
II.1 Metais e Ligas Utilizados	47
II.2 Dispositivo de Solidificação Unidirecional	47
II.3 Recobrimentos da Interface Metal/Molde	51
II.4 Técnicas de Medida de Temperatura e de Avanço da Interface Sólido/Líquido	54
II.5 Técnicas Metalográficas	54

CAPÍTULO III - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	57
III.1 Apresentação Geral dos Resultados	57
III.2 Velocidade de Solidificação	63
III.3 Determinação do Coeficiente de Transmissão de Calor da Interface Metal/Molde (h_i)	69
III.4 Variação do Gradiente Térmico no Sólido Durante o Processo de Solidificação	73
III.5 Variação do Gradiente Térmico no Líquido Durante o Processo de Solidificação	76
III.6 Modelo da Cinética de Solidificação	79
III.7 Formação da Macroestrutura	81
CAPÍTULO IV - <u>CONCLUSÕES</u>	87
<u>Referências Bibliográficas</u>	89
<u>Apêndices :</u>	
A - Teorias de Tiller e de Jackson e Hunt de Crescimento de Eutéticos Lamelares	93
B - Propriedades Físicas do Eutético Sn-Pb	104

CAPITULO - I

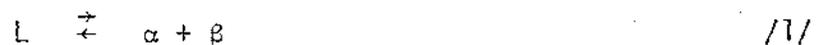
INTRODUÇÃO

A transformação invariante mais comum, nos sistemas binários de solução, é a transformação eutética, que consiste na decomposição de uma fase líquida em duas diferentes soluções sólidas.

Para melhor exemplificar como esta transformação pode ocorrer, podemos tomar a variação da energia livre de um sistema que contenha as características citadas, conforme o esquema da Figura I-1.

Neste diagrama, existem tres regiões com uma fase estável, tres regiões com duas fases estáveis e uma região com tres fases estáveis. Esta última região de estabilidade de tres fases, é unidimensional, consistindo na linha jkl à temperatura T_3 . Esta linha, surge do fato de que em T_3 as curvas de energia livre das tres fases α , líquido e β estão em tais posições relativas que permitem uma tangente comum às tres. O líquido de composição K é chamado de líquido eutético, uma palavra derivada de "eutektos", palavra grega que significa "de fácil fusão", o que pode ser observado no diagrama de equilíbrio sendo que o ponto k corresponde exatamente ao menor ponto de fusão de todo o sistema.

A transformação que ocorre em T_3 , pode ser representada pela equação :



ou seja ; ao aquecer-se uma liga eutética de composição k, as fases α e β de composição j e l, reagem à temperatura T_3 , para formar uma fase líquida de composição k. No resfriamento, a partir de $T < T_3$, a fase líquida dá origem a duas fases sólidas α e β (1). A transformação eutética tem sido chamada até aqui de transformação invariante, o que pode ser facilmente verificado através da regra das fases. Supondo o sistema à pressão constante, e desprezando a fase de vapor, deduz-se que o sistema não apresenta nenhum grau de liberdade.(f=0) :

$$f = C - P + 1 \quad /2/$$

sendo

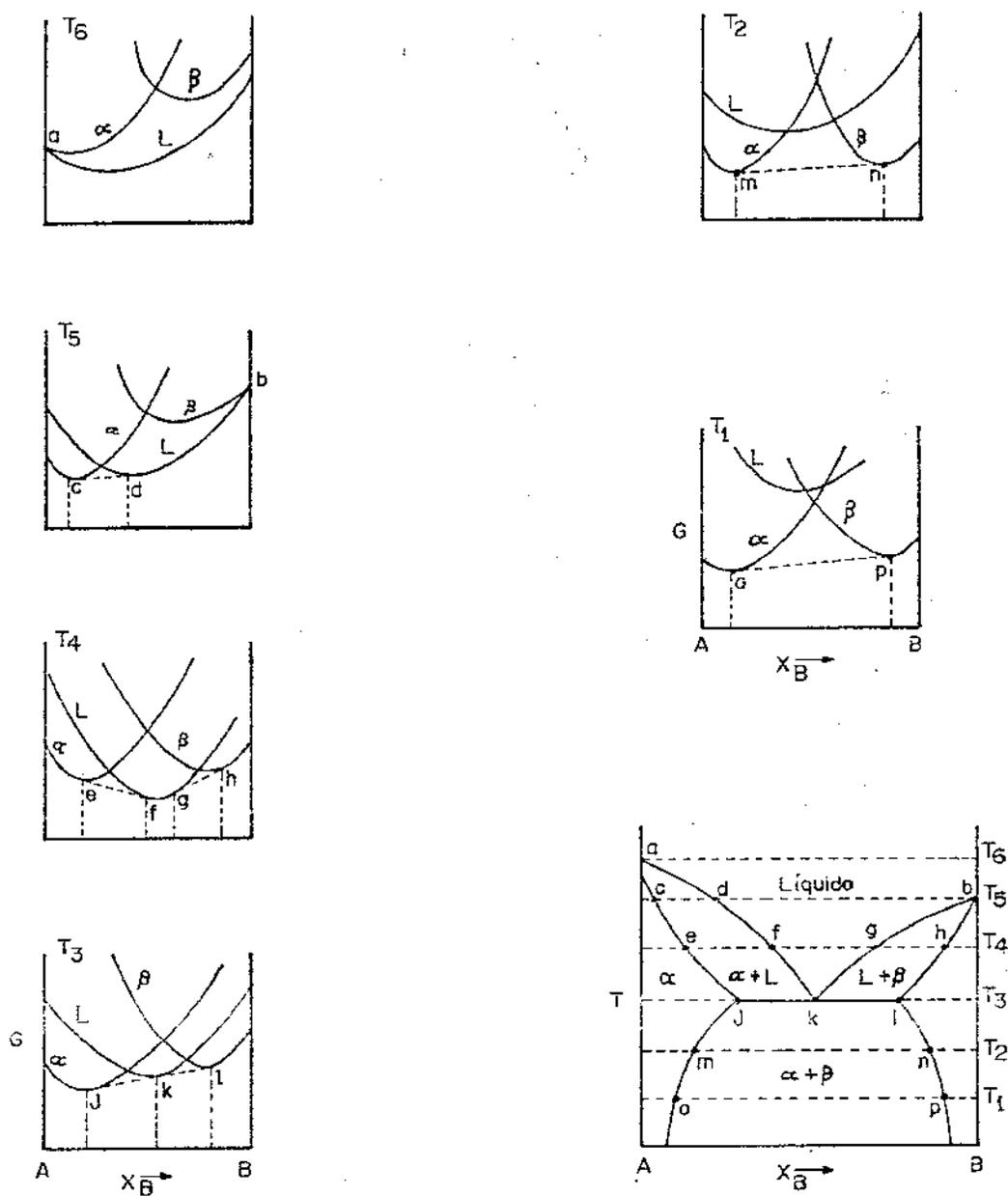


Figura I.1 - Curvas Energia Livre - Composição e Diagrama de Equilíbrio para um Sistema Eutético Binário.

f = grau de liberdade
C = número de componentes
P = número de fases

Isto significa, que sob condições de equilíbrio, a temperatura, e a composição das fases devem permanecer constantes enquanto a transformação se processa, ou seja, durante todo o tempo de coexistência das tres fases.

I-1 - Classificação dos Eutéticos

Primeiramente, os eutéticos podem ser classificados de acordo com o número de componentes que apresentam. Assim temos os eutéticos binários, ternários e quaternários, sendo que os primeiros tem sido objeto da maior parte dos estudos desenvolvidos até então.

Várias outras classificações baseadas nas microestruturas das ligas eutéticas tem sido propostas, das quais entretanto nenhuma é completamente satisfatória. A maior parte consiste na classificação do aspecto morfológico tridimensional da liga, provenientes de observações de secções bidimensionais, o que dá margem a controvérsias, pois nunca pode-se estar certo de haver-se detectado todos os detalhes da estrutura.

A classificação original de Scheil (2), separa os eutéticos em normais, anômalos e globulares. Esta classificação tem sido bastante criticada, principalmente pelo fato de que para chamar-se algo de anômalo, exige-se um perfeito conhecimento do que significa "normal", que nunca foi satisfatoriamente definido. Além disso, a microestrutura denominada globular existe excepcionalmente para o caso do Fe-grafite esferoidal.

O sistema de classificação utilizado por Chadwick (3), separou a microestrutura dos eutéticos em: contínuas, descontínuas e espiraladas. Os dois primeiros grupos se referem à continuidade das fases na direção de crescimento. O eutético lamelar, por exemplo, é classificado como contínuo. Os eutéticos descontínuos seriam aqueles em que uma das fases seria constituída de partículas distribuídas ao acaso, em uma matriz constituída pela outra fase. Os eutéticos espiralados seriam aqueles nos quais as fases formam espiras, uma ao redor da outra. No entanto, classificações de algumas estruturas como anômalas e/ou descontínuas, evidenciam-se hoje como não válidas, pelo fato de que as fases que aparecem como descontínuas em uma secção polida, são provavelmente interligadas. Talvez o único caso que possa ser considerado descontínuo é novamente a estrutura do Fe-grafite esferoidal.

Jackson e Hunt (4) propuseram uma classificação dos eutéticos binários baseada não mais no aspecto morfológico que apresentam as fases, mas de acordo com as entropias de fusão dos elementos que compõem a liga. Jackson mostrou, a partir de uma análise termodinâmica estatística que o tipo de crescimento depende de um fator :

$$\alpha = s \left(\frac{\Delta S_F}{R} \right) \quad /3/$$

onde :

s = fator cristalográfico (- 1)

$\frac{\Delta S_F}{R}$ = entropia de fusão adimensional

ΔS_F = entropia de fusão

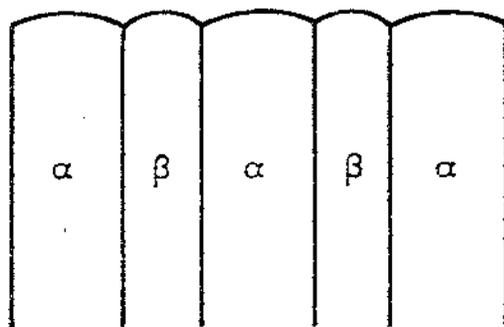
R = constante dos gases

Se $\alpha > 2$, pode-se prever que a interface sólido/líquido seja facetada, sendo a faceta um plano cristalográfico. Neste grupo situam-se os metalóides e os semicondutores. Se entretanto $\alpha < 2$, a interface sólido/líquido é não-facetada e o material cresce isotropicamente. Neste grupo estão situados os sistemas metálicos em sua maioria.

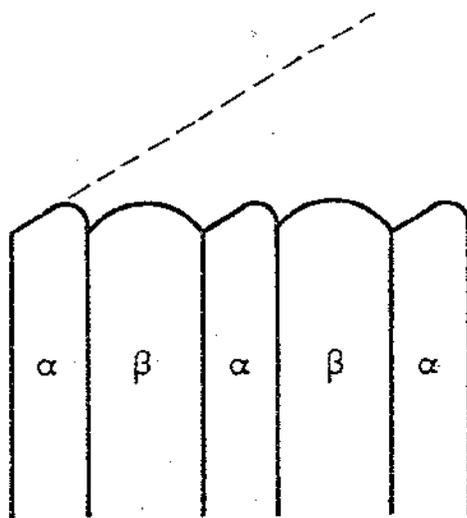
Jackson e Hunt propõem então, que os eutéticos passam ser classificados de acordo com as características de crescimento das fases que os compõem. Supondo que cada fase que compõe a liga solidifique da mesma maneira, e pelo mesmo mecanismo de quando sozinha a partir do seu próprio líquido, pode-se dividir as ligas eutéticas binárias em tres grupos, segundo as entropias de fusão das fases componentes :

- a) eutéticos nos quais ambas as fases crescem de maneira não-facetada - Figura I-2(a).
- b) eutéticos nos quais uma das fases cresce facetada, e a outra não facetada - Figura I-2(b).
- c) eutéticos nos quais ambas as fases crescem facetadas - Figura I-2(c).

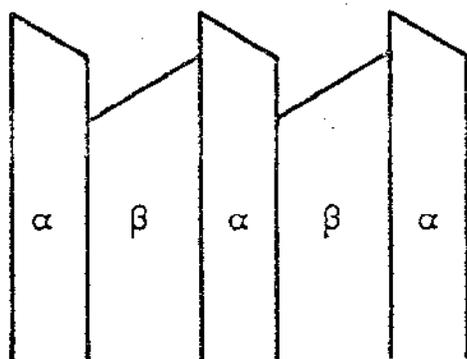
As ligas do primeiro grupo, possuem microestrutura lamelar ou de fibras e os casos típicos são : Sn-Pb, Sn-Zn, Sn-Cd, Pb-Cd. Algumas das caracte-



(a)



(b)



(c)

Figura I.2 - Representações Esquemáticas de Eutéticos segundo a Classificação de Jackson e Hunt.

- (a) não facetado/não facetado
- (b) não facetado/facetado
- (c) facetado/facetado

rísticas deste grupo são que as duas fases crescem isotropicamente, com um superesfriamento cinético desprezível e uma interface sólido/líquido isotérmica.

Entre as ligas correspondentes ao segundo grupo, situam-se as de microestruturas irregulares ou de regularidade complexa, exemplificadas pelos sistemas Al-Si, Zn-Mg, Sn-Bi. Jackson e Hunt, propõem que a estrutura é resultado do elevado superesfriamento cinético associado à fase de alta entropia de fusão. Todavia, é possível obter-se interface isotérmica pois o superesfriamento cinético pode balancear-se com o superesfriamento constitucional.

No terceiro grupo situam-se as microestruturas que são agregados finos de cristais independentes, de cada um dos componentes. Ambas as fases crescem cooperativamente, mas não crescem necessariamente em contato, como sucede com o crescimento acoplado dos grupos anteriores. Já se verificaram várias exceções a esta classificação geral, como é o caso do eutético Al-Sn, verificado por Miller e Chadwick (5), onde as dendritas de Al que crescem no líquido rico em Sn, são facetadas, sendo que o grau de facetamento aumenta à medida que se aproxima da composição eutética; no entanto o eutético Al-Sn é lamelar. Esta classificação é entretanto a mais utilizada, principalmente devido a sua simplicidade e seu caráter mais abrangente em relação às outras classificações propostas.

1-2 - Aplicações dos Eutéticos

Do ponto de vista de aplicação das ligas eutéticas, a fundição apresenta-se como o campo mais tradicional do emprego destas ligas, notadamente os ferros fundidos e o eutético Al-Si (6).

Devido à grande importância tecnológica que apresentam os ferros fundidos, os pesquisadores tem dado bastante atenção à teoria do processo de solidificação e aos princípios físicos que o governam. As técnicas de estudo de ligas puras e suas condições direcionais de controle deverão conduzir a uma melhor compreensão do processo de solidificação e diversas novas informações deverão advir desta fonte. Ao mesmo tempo, o papel dos elementos de liga, como por exemplo o enxofre, no controle do crescimento do eutético grafítico, ainda carece de uma explicação completa sobre o fenômeno.

Outro problema que ainda permanece sem uma explicação satisfatória, é o da nucleação da grafite e a função dos inoculantes (7). Um conhecimento mais profundo de todos estes fenômenos, deverão ampliar ainda mais o campo de utilização dos ferros fundidos.

De um modo geral, pode-se antever que uma melhor compreensão sobre o fenômeno de transferência de calor do processo de solidificação, e consequentemente sobre os parâmetros deste fenômeno que influenciam o processo, e que sejam passíveis de controle, permitirá que seja ampliado o atual campo de aplicação dos eutéticos como materiais de fundição.

A solidificação unidirecional de ligas eutéticas, tem sido utilizada para produzir estruturas orientadas, fibrosas ou lamelares. Estas ligas constituem uma classe de materiais compostos, nos quais uma forte anisotropia das propriedades físicas ou mecânicas está associada a uma elevada estabilidade térmica da estrutura, mesmo próximo ao ponto de fusão da liga. Toda propriedade dependente da estrutura, exceto a densidade, apresenta um comportamento sensivelmente anisotrópico em eutéticos controlados. Não serão resolvidos todos os problemas onde a anisotropia das propriedades é uma solução, através da utilização de eutéticos controlados. Somente serão usados, onde são economicamente competitivos com os materiais alternativos, ou onde as propriedades desejadas não possam ser obtidas de outra maneira.

Esta anisotropia controlada pode ser observada tanto nas propriedades físicas (elétricas, magnéticas, óticas, etc.) como nas propriedades mecânicas das fases.

Se supusermos por exemplo, que em um eutético lamelar, uma das fases constitui um bom condutor elétrico, enquanto a outra é um isolante, o material seria auto isolante numa direção perpendicular à direção de crescimento das fases. Tal característica encontraria aplicações na indústria elétrica. Um dos primeiros estudos neste campo, realizado com o eutético InSb-Sb, solidificado controladamente (8,9). A potência termoelétrica e as condutividades elétrica e térmica do eutético resultaram altamente anisotrópicas.

Foram também realizados vários estudos no que diz respeito a eutéticos com propriedades de semicondutores (10), cujos resultados encontram-se na Tabela I-1.

Se supusermos por outro lado, um eutético no qual uma das fases é ferromagnética enquanto a outra não o é, dependendo da espessura da lamela, este material pode se constituir num magneto natural, ou um material magnético permanente (Tabela I-2). As propriedades magnéticas do eutético Fe-FeS controlado, foram objeto de algumas experiências, onde foram obtidas amostras que consistiam de fibras de ferro ferromagnético paralelas, de aproximadamente 2μ de diâmetro em uma matriz de sulfeto de ferro não-magnético. Como se esperava, as propriedades magnéticas se apresentaram fortemente anisotrópicas e completamente diferentes das propriedades de amostras crescidas com uma estrutura ao acaso.

Alguns cálculos baseados nas observações experimentais das propriedades magnéticas indicaram que o material estava bastante próximo de ser de interesse comercial imediato (11).

Alguns outros estudos tem sido desenvolvidos no que diz respeito às propriedades supercondutoras dos eutéticos (Tabela I-3). Conclui-se destes estudos, que a anisotropia em eutéticos controlados, tem somente um pequeno, embora mensurável, efeito sobre as propriedades supercondutoras. Os resultados obtidos ajudaram a clarear alguns pontos da teoria dos supercondutores, e é bastante possível que a anisotropia dos eutéticos controlados possa ser capitalizada no futuro, quando o fenômeno for melhor compreendido (12).

Tem-se trabalhado bastante em eutéticos controlados, que consistem de fibras de Ni Sb em uma matriz de In Sb. Este material apresenta uma forte anisotropia de transmissibilidade de radiação infravermelha e pode ser usado como filtro de polarização de radiação infravermelha.

Uma outra característica deste material é a sua forte anisotropia na condutividade elétrica. A condutividade do NiSb é duas vezes maior do que a condutividade da matriz de InSb. Além disso, verificou-se que a resistência magnética é também altamente anisotrópica. Este material tem vastas aplicações em medida e controle de campos magnéticos. Na Tabela I-4 encontram-se relacionados diversos outros sistemas eutéticos que apresentam as propriedades acima citadas.

Uma das objeções que surgem ocasionalmente contra a utilização de ligas eutéticas como materiais de engenharia, diz respeito a seu baixo ponto de fusão e seu provável desempenho não satisfatório a temperaturas relativamente elevadas. Conclui-se entretanto, através de diversas experiências, que os eutéticos lamelares manteriam suas estruturas altamente anisotrópicas a temperaturas bastante próximas da temperatura eutética, se a densidade das falhas lamelares fosse reduzida, ou se o espaçamento lamelar fosse comparativamente grande. Torna-se, desta maneira, possível a utilização das ligas eutéticas a temperaturas que representam uma fração de seu ponto de fusão, bastante mais elevada que para outros tipos de ligas (13).

Alguns resultados recentes de experiências realizadas pela NASA, no laboratório espacial "Skylab", vem reforçar ainda mais o argumento acima exposto. Realizou-se uma série de experiências de solidificação do eutético Al-Al₂Cu, e verificou-se que quando a solidificação era realizada na estação espacial, conseqüentemente em ausência de gravidade, a densidade das falhas lamelares era extremamente reduzida em comparação a idênticas experiências realizadas na Terra. Embora o fenômeno não tenha ainda uma explicação definitiva, abrem-se

novas perspectivas em relação à diminuição das falhas lamelares em sistemas eutéticos (14).

A chave da aplicação dos eutéticos, tendo em vista, as propriedades mecânicas, consiste em reforçar a fase dútil com fibras ou lamelas de alta resistência. A solidificação pode ser controlada para produzir feixes paralelos - de finos filamentos de cristais de alta resistência, de uma das fases, embebido na matriz dútil da outra fase. Isto constitui uma nova maneira de produzir-se compostos reforçados com fibras. Particularmente, desde o advento dos programas espaciais os compostos reforçados com fibras, tem recebido bastante atenção. Embora ainda tenha que se aprender muito a respeito, os trabalhos em plásticos reforçados com fibras de vidro, ou metais reforçados com whiskers cerâmicos, estabeleceram que consegue-se a otimização do reforço se :

- a) o material do reforço tem alta resistência e módulo de elasticidade elevado.
- b) as fibras são alinhadas paralelamente uma em relação à outra.
- c) as fibras são efetivamente ligadas através da matriz, a qual pode transmitir a carga de fibra a fibra.

Até recentemente, todos os métodos de obtenção de compostos reforçados com fibras, tem envolvido processos discretos e separados para satisfazer cada um dos tres critérios enumerados. A vantagem principal que apresentam os eutéticos está no fato de que todos os tres processos podem ser conduzidos simultaneamente. Evidentemente existem algumas limitações deste método. Não será possível formar um composto pelo método eutético, entre duas fases selecionadas arbitrariamente, pois embora possam formar um composto de características desejadas, não constituem ligas eutéticas. Esta limitação não ocorre nos outros processos, que entretanto sempre apresentam problemas para atender os tres critérios anteriormente mencionados. O equilíbrio das fases, também fixa a relação de volume das duas fases, o que coloca uma limitação na quantidade de reforço que é possível de se obter com eutéticos controlados.

Apesar de todas estas limitações, o trabalho que tem sido desenvolvido até agora em grande número de sistemas eutéticos, que em potencial podem - se constituir em compostos reforçados e mais aqueles sistemas que não foram analisados até então, demonstram que os eutéticos controlados podem resultar numa nova classe de materiais compostos.

Fases A (matriz - B)	Composição Eutética % em peso de B
InSb - Mg ₃ Sb ₂	2,2
CrSb	0,6
MnSb	6,5
FeSb	0,7
NiSb	1,8
GaSb - V ₂ Ga ₅	4,4
GaV ₃ Sb ₅	4,9
CrSb	13,4
FeGa _{1,3}	7,9
CoGa _{1,3}	7,9
GaAs - VAs	8,4
CrAs	35,4
MoAs	9,4
InAs - CrAs	1,7
FeAs	10,5

Tabela I-1 - Exemplos de eutéticos semicondutores

Fases	% em volume de A	Microestrutura	Br gauss	Ho oersteds
Fe - FeS	9,4	barras de Fe(d=1,5 μ)	292	10,3
Fe - Fe ₃ Sb	15	barras de Fe(d=1,0 μ)	2570	17,9
Co - Y ₂ Co ₁₇	19	barras de Co	1840	19
Co - CoSb	38	lamelar	795	18,7
Ni - Ni ₃ Sn	38	lamelar	18	8
BaFe ₁₂ O ₁₉ -BaFe ₂ O ₄	28,6			

Tabela I-2 - Exemplos de eutéticos para aplicações ferromagnéticas

Sistema	Composição Eutética (% at.)	fases A - B	temperatura de transição a supercondutores ($^{\circ}\text{K}$)	
			A	B
Pb - Bi	58 Bi	Bi(NS) - Pb	-	7,2
Sb - Tl	29,6 Sb	Sb(NS) - Sb_2Tl_7	-	5,3
In - Sn	48 Sn	β - γ	5,5	4,5
In - Bi	22 Bi	In - BiIn_2	3,4	5,6
Pb - Au	84,4 Pb	Pb - AuPb_2	7,2	4,4
Pb - Ag	4 Ag	Pb - Ag(NS)	7,2	-
Pb - Sn	74 Sn	Pb - Sn	7,2	3,7
Pb - Sb	17,5 Sb	Pb - Sb(NS)	7,2	-
Pb - Cd	72 Pb	Pb - Cd	7,2	0,55
Sn - Bi	43 Bi	Sn - Bi(NS)	3,7	-
Sn - Cd	66,5 Sn	Sn - Cd	3,7	0,55
Sn - Zn	85 Sn	Sn - Zn	3,7	0,86

NS - fase não-supercondutora

Tabela I-3 - Exemplos de eutéticos supercondutores

Fases		Composição % peso A	Microestrutura
A	B		
NiSb	- InSb	1,8	barras de A
FeSb	- InSb	0,67	barras de A
MnSb	- InSb	6,5	barras de A
CrSb	- InSb	0,6	barras de A
Mg ₃ Sb ₂	- InSb	2,2	lamelar
V ₂ Ga ₅	- GaSb	4,4	-
GaV ₃ Sb ₃	- GaSb	0,49	-
CrSb	- GaSb	13,4	barras de A
FeGa _{1,3}	- GaSb	7,9	barras de A
CoGa _{1,3}	- GaSb	7,9	barras de A
VAs	- GaAs	8,4	barras e lamelas
CrAs	- GaAs	35,4	barras e lamelas
MoAs	- GaAs	9,4	-
CrAs	- InAs	1,7	barras de A
FeAs	- InAs	10,5	barras de A

Tabela I-4 - Exemplos de eutéticos que apresentam magneto-resistividade e efeito polarizador de infravermelhos.

Um dos resultados mais interessantes, foi obtido com o eutético Al-Ni (13), que consiste de um volume de 10% de fibras de Al_3Ni , em uma matriz de Al. Em condições de solidificação não-controlada, com os whiskers orientados ao acaso, o limite de resistência à tração alcançou cerca de 9 kgf/mm^2 e o alongamento pouco mais de 15%. Entretanto, quando a liga eutética teve sua solidificação controlada, o limite de resistência à tração chegou a 30 kgf/mm^2 - enquanto o alongamento foi reduzido a aproximadamente 2%. Embora esta resistência possa parecer relativamente baixa, a relação resistência/densidade é bastante alta, o que para determinadas aplicações torna-se atraente quando comparados a compostos de alta resistência e elevado peso.

Este panorama geral de aplicações dos eutéticos, evidencia o grande potencial que esta classe de materiais representa, para a utilização em engenharia, embora muita coisa ainda deva ser feita no campo das pesquisas, para que se possam ter mais dados sobre os resultados da solidificação controlada sobre as propriedades das ligas eutéticas.

I-3 - Nucleação e Crescimento dos Eutéticos Binários

Poucos esforços tem sido dedicados quanto aos aspectos de nucleação, e a maioria dos trabalhos desenvolvidos até então são relativos aos aspectos do crescimento eutético, sendo que a teoria neste setor está bem desenvolvida para eutéticos binários. É importante, analisar-se o superesfriamento - para se entender a natureza da solidificação eutética.

De acordo com a Figura I-3, vamos supor que a liga eutética tenha sido superesfriada à temperatura T_i abaixo de T_E . Se uma partícula de α é formada, ela terá uma composição próxima à do ponto a, ou seja será muito mais rica em átomos de A do que o líquido da qual é formada. Os átomos B rejeitados por α , aumentarão a quantidade de átomos B no líquido adjacente. Com o crescimento da partícula de α , o excesso de átomos de B no líquido adjacente é acentuado. Como consequência deste enriquecimento de átomos de B, a composição do líquido nas proximidades da partícula de α , move-se no diagrama da Figura I-3 do ponto k em direção a l. Quando isto ocorre o superesfriamento constitucional com respeito a α , ΔT^α decresce. Ao mesmo tempo o superesfriamento constitucional em relação a β , ΔT^β , aumenta. Conforme a partícula de α cresce, devido as mudanças no superesfriamento constitucional, as condições tornam-se menos favoráveis ao crescimento de α , e mais favoráveis à formação de β , até o ponto em que ocorre a nucleação de β . Esta nucleação e posterior -

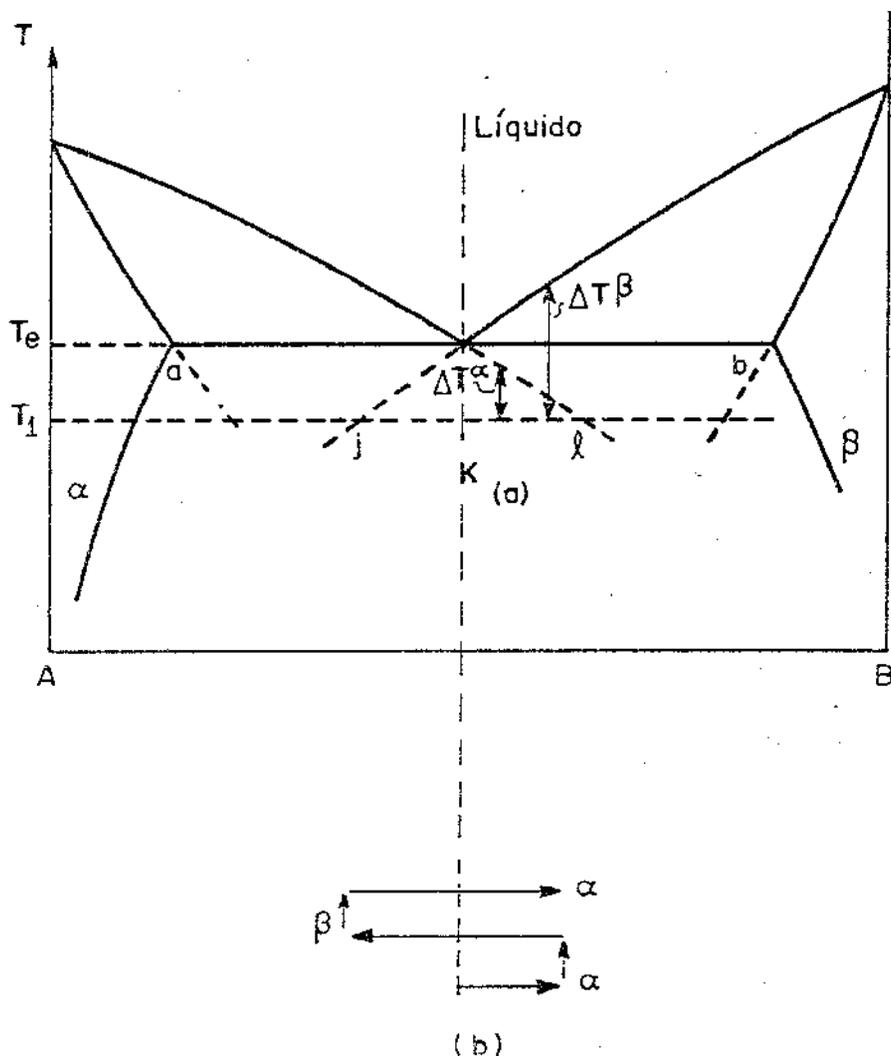


Figura I.3 - Diagrama Eutético Binário apresentando as extensões metaestáveis das linhas líquidas, solidus e solvus.

- (a) superesfriamento do líquido de composição K em T_1
- (b) variação na composição do líquido no crescimento inicial de uma região α e subsequente crescimento alternado de regiões α e β .

crescimento desta partícula de β , farão com que ocorra uma mudança no sentido do superesfriamento constitucional, de modo que após determinado período uma outra partícula de α é formada e cresce, e assim conseqüentemente. O resultado da continuidade deste processo de nucleação e crescimento cooperativo, produz um eutético solidificado que consiste em uma mistura íntima de regiões alternadas de duas fases sólidas.

Nos eutéticos não facetado/não facetado, as estruturas resultantes tomam o aspecto de lamelas, de barras ou fibras. Nos eutéticos lamelares as duas fases presentes tomam a forma de lamelas que se dispõem de maneira alternada e paralelas à direção de crescimento.

Na Figura I-4, pode-se observar a idealização do crescimento de um eutético lamelar.

Conforme a interface sólido/líquido avança, a fase α segrega átomos B e a fase β , átomos A, havendo portanto para qualquer velocidade de avanço, gradientes de composição das duas espécies atômicas frente à interface. A difusão destes átomos é que estabiliza o espaçamento lamelar em condições de estado estacionário.

Para que o processo de solidificação continue a uma dada velocidade, é necessário que haja um superesfriamento, ou seja, que a temperatura da interface sólido/líquido seja menor que a temperatura eutética (T_E).

De um modo geral, o superesfriamento de uma interface, consiste na soma de três termos: ΔT_C , superesfriamento constitucional devido à acumulação de soluto frente à interface; ΔT_r , superesfriamento devido à curvatura da superfície sólida em contato com o líquido e ΔT_K , superesfriamento exigido pela cinética do processo de solidificação. Supondo-se ΔT_K desprezível em relação aos outros dois termos, o superesfriamento total em qualquer ponto da interface sólido/líquido será:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta T_C + \Delta T_r \\ &= m_i \Delta C_i + \frac{\sigma_i T_E}{L_i r_i} \end{aligned} \quad /4/$$

onde:

o índice i representa a fase α ou β indistintamente

e:

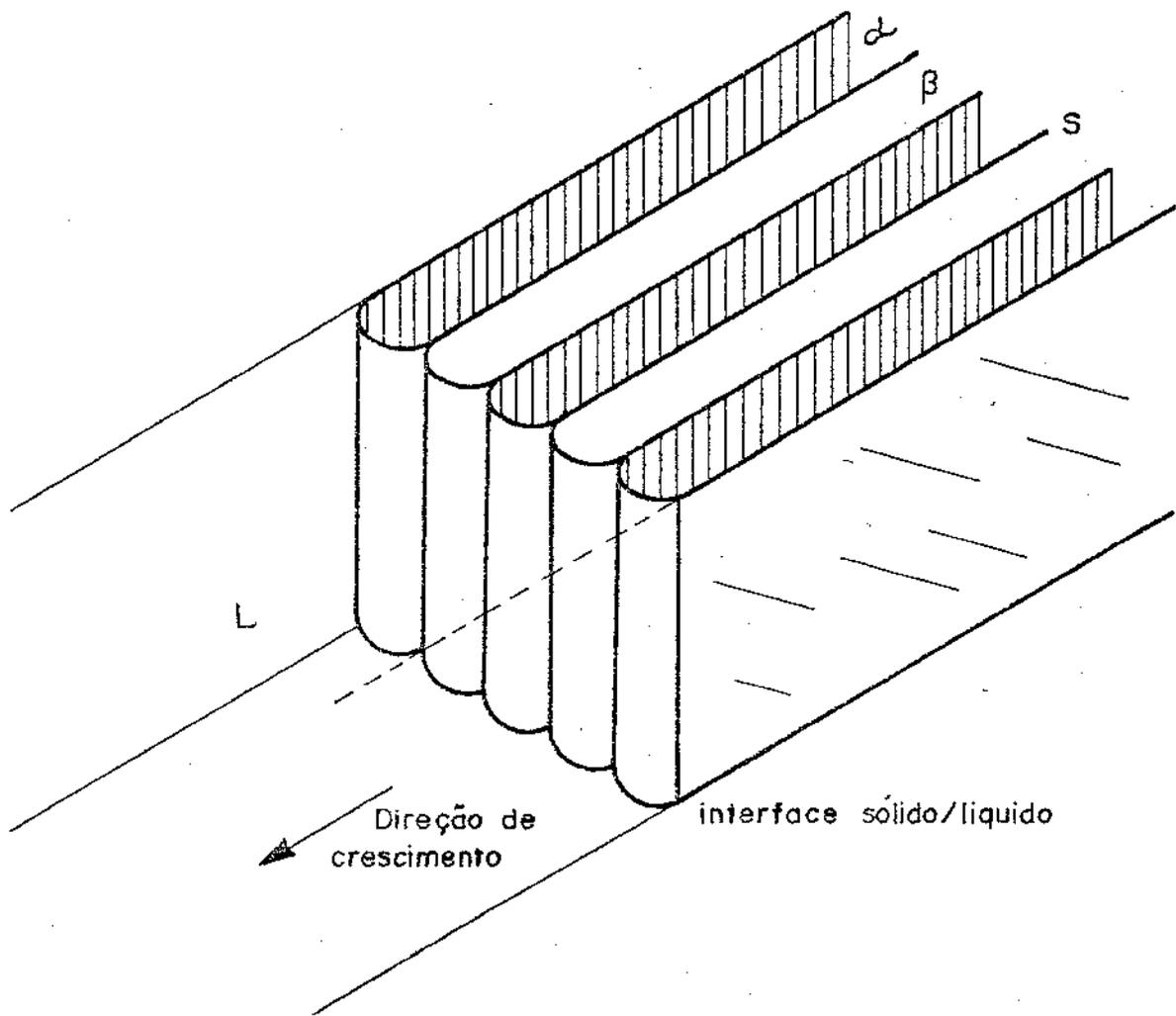


Figura I.4 - Esquema idealizado do crescimento de eutéticos lamelares.

- m_i = inclinação da linha líquidus no ponto eutético
- ΔC_i = $(C_E - C_i)$ = diferença entre a composição do eutético e a composição do líquido, à frente de qualquer ponto da interface
- σ_i = energia superficial da interface
- L_i = calor latente de fusão por unidade de massa do líquido de fase i
- ρ_i = densidade da fase i
- r_i = raio de curvatura em qualquer ponto da interface

Pode-se considerar a interface isotérmica com desvio de 10^{-3} °C (15) e desprezar em primeira aproximação o fluxo de calor, ao considerar-se o crescimento de eutéticos lamelares. Portanto, para uma interface isotérmica o valor de ΔT da equação /4/ será constante para qualquer velocidade de crescimento. Dos parâmetros que intervêm na equação /4/, ΔC_i , σ_i , r_i e ΔT são desconhecidos, não sendo portanto possível a determinação da forma exata da interface sólido/líquido. Entretanto, é possível obter-se algumas idéias gerais quando se discute a distribuição de concentrações no líquido defrente à interface. Para isto imaginemos membramas situadas no líquido e que coincidam com a separação entre lamelas, ou seja, no mesmo plano do limite α - β . Desta forma, não se permite o fluxo lateral do soluto, e haverá uma acumulação do mesmo à frente de cada fase. No estado estacionário a concentração do líquido defrente à interface, ou seja, frente a α ou β é dada por :

$$C_L^i = C_E + C_E \frac{1 - K_i}{K_i} \exp(-Vx/D) \quad /5/$$

- x = = distância medida desde a interface até um determinado ponto no líquido
- V = velocidade de avanço da interface
- D = coeficiente de difusão no líquido, do soluto considerado
- K_i K_α = coeficiente de partição de B em α
 K_β = coeficiente de partição de A em β

Consideremos o caso em que o soluto seja o elemento B. Na Figura I-5 estão representadas C_L^α e C_L^β .

Existe um excesso de B à frente de α e uma falta de B à frente de β , acontecendo o inverso desta situação para o caso do soluto ser o elemento A.

Retirando-se agora as membranas, haverá difusão lateral entre as duas regiões e o sistema atingirá um estado estacionário no qual as concentrações C_L^α e C_L^β serão muito menores que as dadas pela equação /5/. Não se conhecem quais serão estes novos valores, mas sabe-se que terão seu máximo valor nos centros das lamelas, e que serão periódicos em toda a interface, com período igual ao espaçamento lamelar. A Figura I-6 indica a forma aproximada do perfil de concentrações em frente à interface.

O líquido que se encontra no limite entre α e β , solidificará à T_E , sendo que o centro da lâmina α , por estar enriquecida por B, solidificará a $T < T_E$, temperatura resultante da extrapolação das linhas líquidas abaixo de T_E . Assim, para satisfazer a condição de que a interface deva ser isotérmica, a superfície das lamelas deve ser de curvatura variável para poder compensar as mudanças na temperatura de equilíbrio, devido a mudança na composição. Para tanto as lamelas devem ser mais curvadas nas proximidades dos limites entre lamelas e de menor curvatura nos centros, onde o superesfriamento constitucional do líquido é maior.

A interface apresentará então o aspecto da Figura I-7.

O ângulo θ na intersecção do limite entre lamelas, com o líquido, é fixado pelo equilíbrio entre as forças $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\beta L}$, que representam as tensões superficiais entre α - β , α - líquido e β - líquido respectivamente.

Tiller (15) foi o primeiro a desenvolver uma teoria formal para a solidificação de ligas eutéticas, sendo que sua análise segue o modelo utilizado por Zener para a decomposição eutetóide da austenita em perlita.

Supõe-se que o superesfriamento da interface seja devido a dois termos: ΔT_c , devido à acumulação de soluto defrente as lamelas e ΔT , superesfriamento necessário para formar o limite entre as fases α e β . Desenvolvendo-se o problema (Apêndice-A) chega-se a um sistema de $(n-1)$ equações para n incógnitas. Para obter um resultado, Tiller supõe que a transformação se produz com a mínima velocidade de produção de entropia, e supõe que isto é equivalente a minimizar ΔT em relação ao espaçamento lamelar λ . Através deste

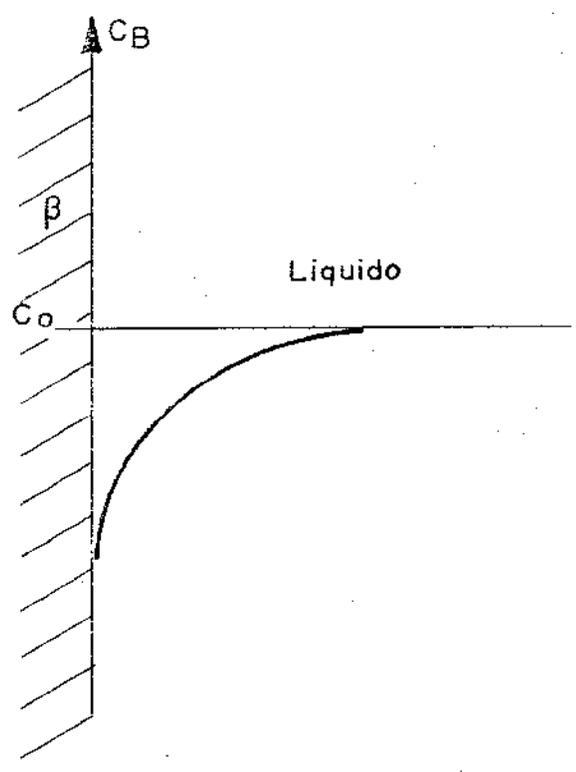
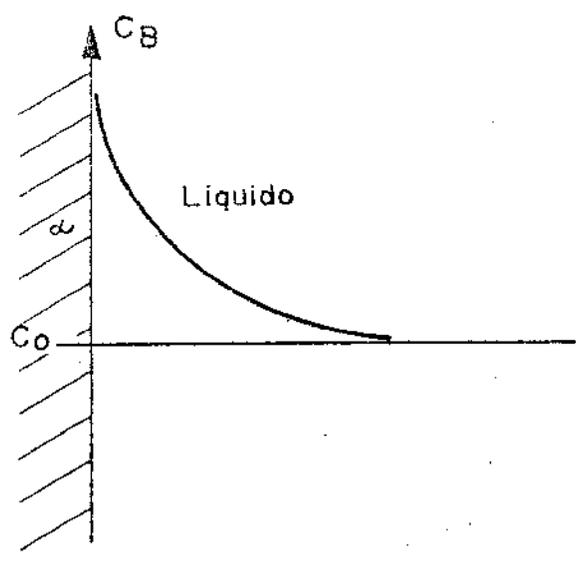


Figura I.5 - Concentração do elemento B defronte às fases α e β , para o caso de se colocar membranas nos planos limites entre α e β , que impeçam difusão lateral.

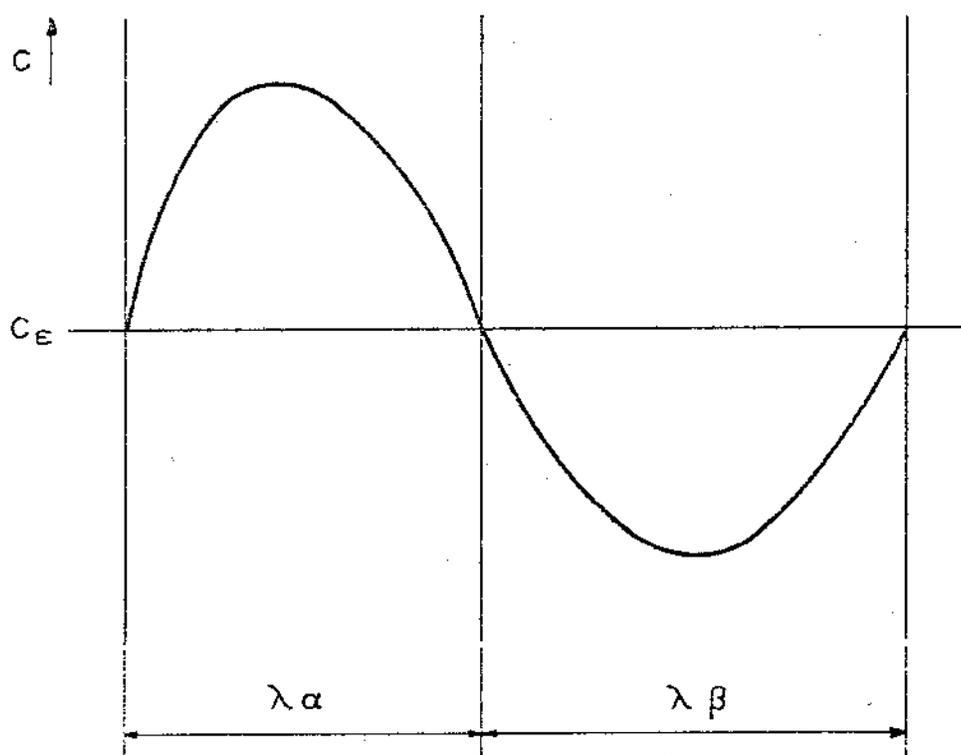


Figura I.6 - Distribuição do elemento B defronte à interface sólido/líquido, para as duas fases lamelares de larguras respectivamente iguais a λ_α e λ_β .

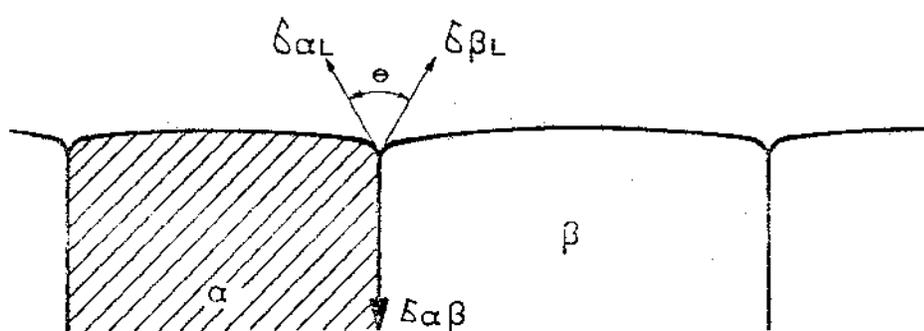


Figura I.7 - Forma esquemática da interface sólido/líquido, onde $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\beta L}$ e $\sigma_{\alpha\beta}$, são as energias superficiais entre as fases α , β e líquido.

argumento obtem-se : (Apêndice-A)

$$\lambda^2 V = \text{constante} \quad /6/$$

Várias experiências demonstraram que a equação /6/ fornece a dependência funcional correta entre λ e V . (15, 16, 17, 18, 19, 20), embora a maneira de obtê-la tenha sido criticada. Os argumentos baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis só podem ser aplicados corretamente a sistemas próximos do equilíbrio, e não é muito segura a utilização do princípio de mínima produção de entropia para este caso.

Outra teoria sobre crescimento de eutéticos lamelares, é a desenvolvida por Jackson e Hunt (21), na qual se expõe formalmente a idéia de Jackson e Chalmers, onde as irregularidades das microestruturas lamelares, chamadas falhas lamelares, tem um papel preponderante na estabilidade lamelar. Jackson e Hunt, apresentam uma solução de estado estacionário para a equação de difusão, para o caso de um eutético lamelar que cresça com uma interface plana. Não fazem nenhuma restrição ao volume relativo das duas fases, e consideram que o líquido possa não ser de composição eutética. Raciocínio análogo é feito para o caso de eutéticos com estrutura em barras ou fibras. Com os campos de concentração obtidos, determina-se a composição média do líquido defronte a cada fase, e conjuntamente com a curvatura média da interface chegam-se a valores para o superesfriamento médio em frente de cada fase. De maneira análoga à teoria de Tiller, chega-se a uma dependência funcional entre ΔT , V (velocidade de avanço da interface) e λ (espaçamento lamelar) para estrutura lamelar e entre ΔT , V , e R (raio das barras), para estrutura em barras. Examinando-se a estabilidade das falhas lamelares, chega-se a conclusão de que o crescimento se realiza próximo das condições de extremo dadas por Tiller (15).

Para estrutura lamelar obtem-se : (Apêndice-A)

$$\frac{\Delta T}{m} = V \lambda Q^L + \frac{A^L}{\lambda} \quad /7/$$

e para estrutura em barras ou fibras :

$$\frac{\Delta T}{m} = V R Q^R + \frac{A^R}{R} \quad /8/$$

sendo que as constantes que estão definidas no Apêndice-A dependem do sistema. Na Figura I-8 pode-se observar um esquema da variação do superesfriamento da interface, com o espaçamento lamelar λ ou espaçamento de barras, para uma dada velocidade V .

Para que sejam satisfeitas as equações /7/ e /8/, λ ou R podem ser ajustados arbitrariamente, sendo portanto necessária uma condição adicional para solucionar-se o problema. A condição mais simples, é a utilizada por Tiller (15), que supõe que o crescimento ocorre para ΔT mínimo em uma dada V , com o qual obtém-se :

$$\lambda^2 V = \frac{A^L}{Q^L} \quad /9/$$

$$\frac{\Delta T^2}{V} = 4 m^2 A^L Q^L \quad /10/$$

$$\Delta T \lambda = 2 m A^L \quad /11/$$

Este mínimo, corresponde ao máximo valor de $V \times \lambda$ a ΔT constante. Verificou-se experimentalmente também a dependência funcional entre ΔT e V representada pela equação /10/ (19).

Jackson e Chalmers (21) propuseram anteriormente que o espaçamento lamelar é determinado pela estabilidade de uma falha lamelar (Figura I-9).

Quando uma falha lamelar move-se para a esquerda, o espaçamento lamelar médio diminui; quando se move para a direita o espaçamento médio aumenta. A condição para um crescimento lamelar estável, ocorre quando a falha permanece estacionária. A falha lamelar pode ser tratada como parte de uma barra. Como a terminação pode tomar qualquer forma, ou ter qualquer raio efetivo R , não importando qual seja o espaçamento lamelar, Jackson e Hunt supõem que

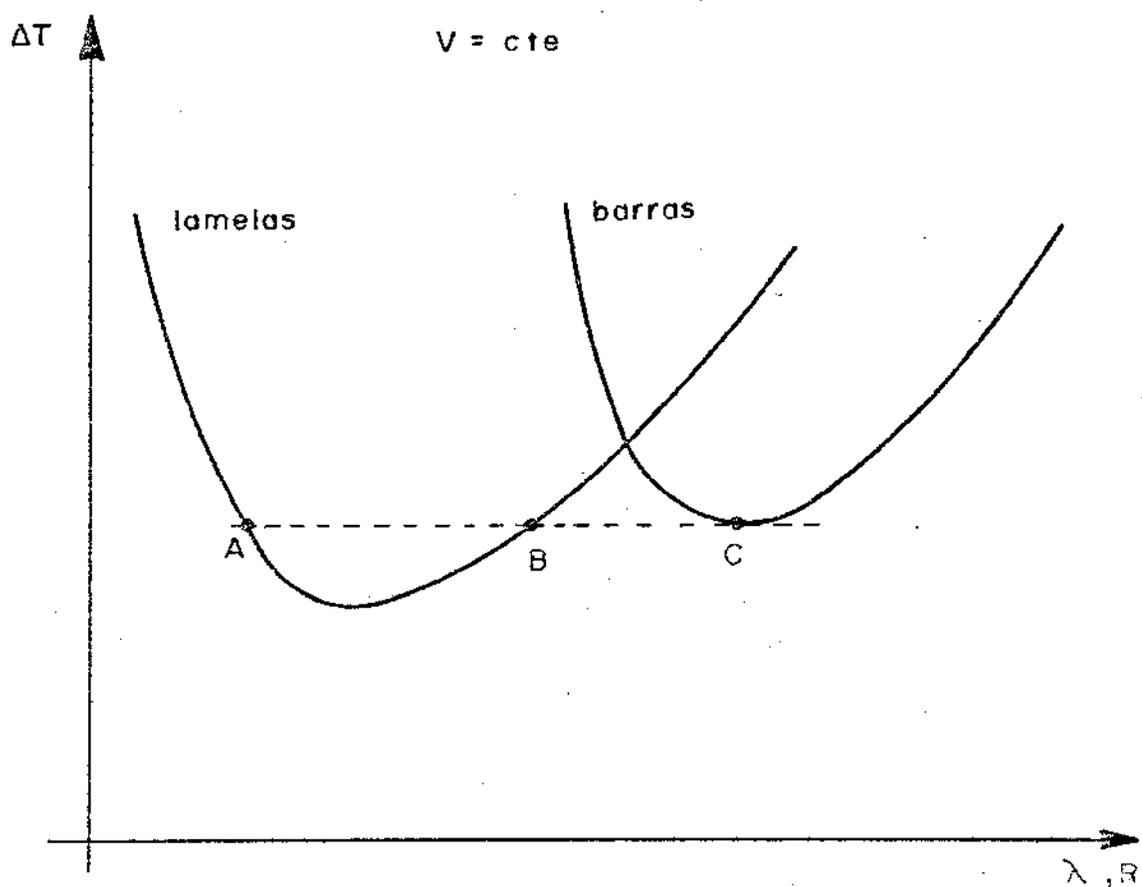


Figura I.8 - Variação do superesfriamento da interface sólido/líquido com o espaçamento interlamelar λ , e com o espaçamento entre barras R , para uma velocidade fixada.

a falha cresça com o mínimo de superesfriamento correspondente a barras (ponto C na Figura I-8), e que este ΔT para o crescimento de barras define a condição para o crescimento lamelar estável. Isto significa que a estrutura lamelar, crescerá com superesfriamento próximo à linha pontilhada da Figura I-8.

Existem outras considerações que influenciam a estabilidade da estrutura lamelar. Considerando-se condições de crescimento à esquerda do mínimo da Figura I-9, ve-se que são condições inerentemente instáveis. Isto pode ser melhor ilustrado através do esquema da Figura I-10.

Ocorrendo uma diminuição do espaçamento, há uma diminuição de ΔT à direita do mínimo e um aumento à esquerda (Figura I-10). No caso da Figura I-10 (a), as lamelas são estabilizadas pela variação no formato da interface. A estabilidade acontece, devido a fato de que a lamela tem tendência a crescer normalmente à interface existente. No caso da Figura I-10(b) entretanto, as lamelas não são estabilizadas pelo crescimento posterior, uma vez que as lamelas na base da depressão tornam-se progressivamente mais estreitas, porque as lamelas tem a tendência de crescerem perpendicularmente à interface. Da análise anterior, pode-se deduzir que o espaçamento médio se encontra entre o ponto B e o mínimo da curva da Figura I-8.

Lesoult e Turpin (22), mais recentemente, através da aplicação do formalismo da termodinâmica dos processos irreversíveis, chegaram a uma relação teórica entre a velocidade de solidificação V , e o espaçamento interlamelar λ , representada por :

$$\lambda^2 V = a(1 + b/\lambda) \quad /12/$$

onde a e b são constantes características do sistema eutético.

Através da análise numérica de resultados de diversos sistemas encontrados na literatura, os autores propõem uma fórmula prática :

$$\lambda^2 V = a' (1 + b' \lambda V) \quad /13/$$

que é bastante próxima da relação da equação /9/, no domínio de pequenas velocidades de solidificação.

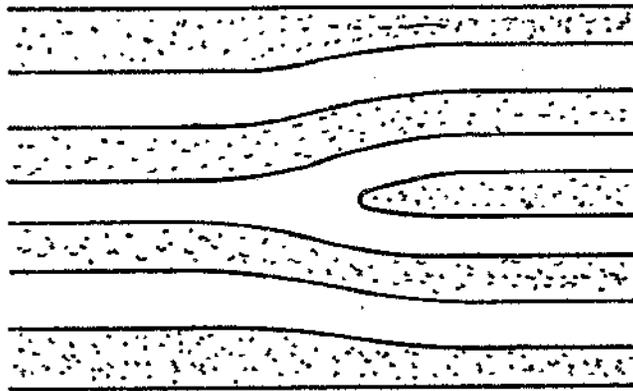
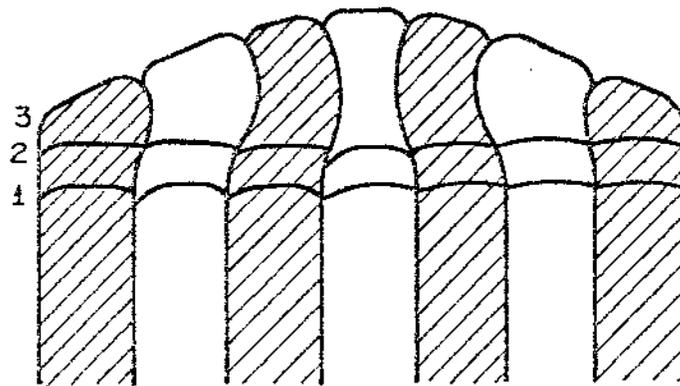
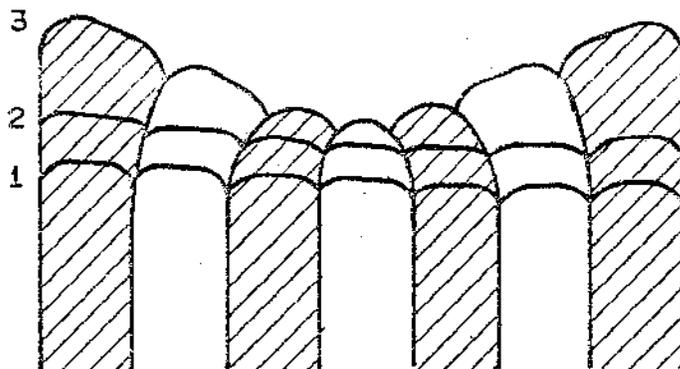


Figura I.9 - Esquema representativo de uma falha lamelar.



(a)



(b)

Figura I.10- Esquema da instabilidade do espaçamento de estruturas eutéticas lamelares.

- (a) as lamelas são estabilizadas por crescimento posterior.
- (b) as lamelas não são estabilizadas por crescimento posterior.

Nas Figuras I-11 e I-12, encontram-se condensadas diversas verificações experimentais das dependências funcionais entre parâmetros de crescimento dos eutéticos lamelares; estando representadas respectivamente nas Figuras I-11 e I-12 as comprovações das equações /6/ e /10/.

I-4 - Eutéticos Ternários

A estrutura das ligas binárias puras, podem ser modificadas adotando a forma de fibras, através de condições de resfriamento extremamente lentas. As ligas ternárias entretanto, geralmente assumem tal estrutura sem a necessidade de tais condições extremas de resfriamento. Demonstrou-se também, que o espaçamento entre as fases, varia com a velocidade de solidificação, como em eutéticos binários; e que a presença de uma impureza quaternária, pode conduzir a um crescimento celular. Embora em sistemas ternários as fases não são estritamente comparáveis de um sistema a outro, ou com as ligas binárias correspondentes, diferentes microestruturas podem ser produzidas pela variação de somente um dos componentes. Outra observação que se faz nos sistemas eutéticos ternários, relativamente aos sistemas binários, é que a combinação de fases que em ligas binárias assume uma condição lamelar, não acontece necessariamente em ligas ternárias.

Com relação ao mecanismo (nucleação e subsequente crescimento) que dá origem às orientações preferenciais, admite-se que somente dois planos de baixa energia sejam suficientes para determinar a orientação das tres fases. Isto é admitido, porque, se qualquer dois pares de fases ; α/β e β/γ , tem orientações preferenciais contendo planos estáveis, a terceira combinação, α/γ , pode ser cristalograficamente relacionada pelas orientações mútuas em relação à fase comum, β .

Na tabela I-5, estão relacionados alguns dados a respeito de sistemas eutéticos ternários solidificados unidirecionalmente. Esta amostra de microestruturas, dos sistemas eutéticos relacionados, demonstram a potencialidade que tais ligas apresentam para a produção de agregados fibrosos. Parece, entretanto que flutuações térmicas durante o resfriamento, serão suficientes para causar perturbações na interface S/L, de qualquer configuração estável, fazendo com que as fibras apresentem-se invariavelmente irregulares em espaçamento e largura. Das observações realizadas, já se pode prever com razoável confiabilidade que em ligas eutéticas quaternárias, ou mais complexas a probabilidade de que ocorra uma configuração estável simples, torna-se progressivamente mais remota (23).

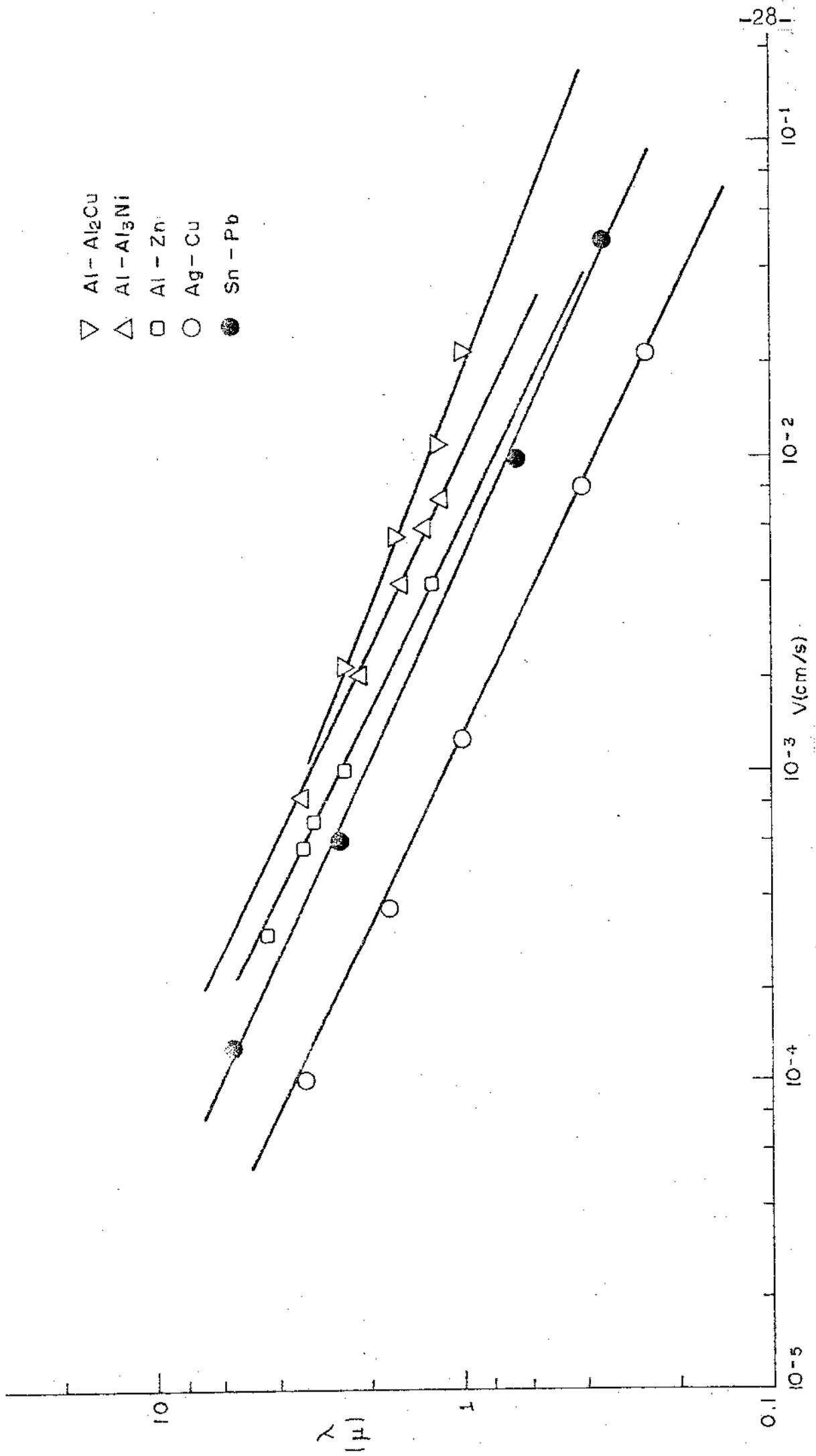


Figura I.11- Resultados de verificações experimentais da lei de crescimento de eutéticos lamelares, para diversos sistemas eutéticos binários, sendo λ o espaçamento interlamelar e V a velocidade de crescimento.

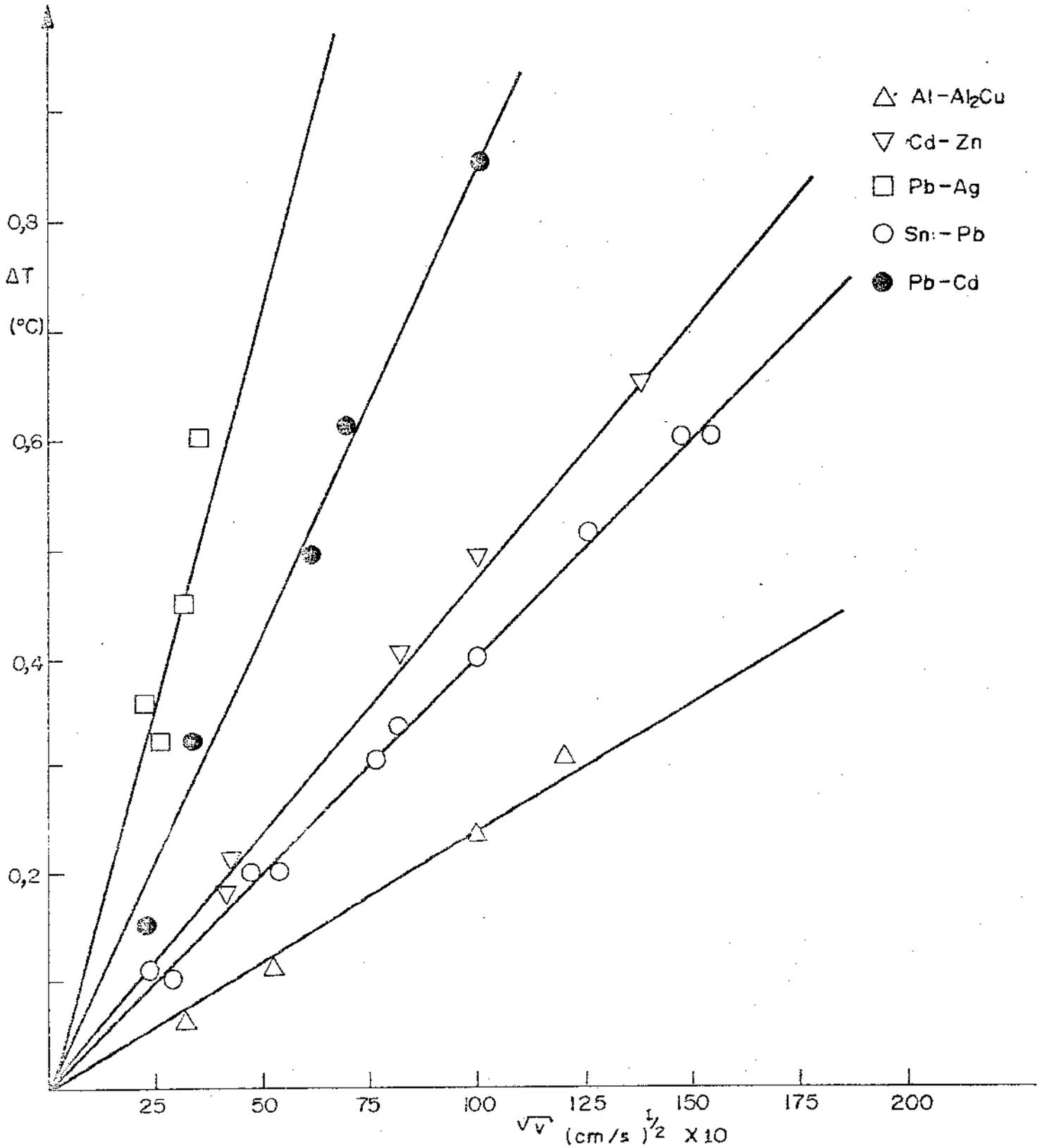


Figura I.12- Resultados de verificações experimentais da dependência funcional entre o superesfriamento da interface sólido/líquido (ΔT) e a velocidade de crescimento V , para diversos sistemas eutéticos binários.

Nº	SISTEMA	COMPOSIÇÃO % peso	TEMPERATURA EUTÉTICA °C	FASES	FRAÇÕES VOLUME $\alpha:\beta:\gamma$	MICROESTRUTURA
1	Cd-Sn-Pb	18:50:32	160	α -Sol.Sól.Cd β - " " Sn γ - " " Pb	18:58:24	α/γ lamelar β/γ "
2	Cd-Sn-In	12:40:48	93	α -Sol.Sól.Cd β - " " Sn γ - - SnIn	10:20:70	α/γ lamelar β/γ "
3	Cd-Sn-Tl	18:45:37	130	α -Sol.Sól.Cd β - " " Sn γ - " " Tl	15:42:43	α/γ lamelar β - fibras
4	Zn-Sn-Pb	3.4 : 65.5:31.1	177	α -Sol.Sól.Zn β - " " Sn γ - " " Pb	4:71:25	α/β lamelar γ - fibras
5	Al-Cu-Mg	60:33: 7	506	α -Al ₁₅ Cu ₂ Mg ₂ β -CuAl ₂ γ -Sol.Sól.Al	22:35:43	β/γ lamelar α - fibras
6	Al-Cu-Zn	7: 4:89	379	α -Sol.Sól.Al β - " " Zn γ - ϵ -CuZn	22:66:12	α/β lamelar α/γ "
7	Al-Cu-Ag	40:19:41	502	α -CuAl ₂ β - δ -AlAg γ -Sol.Sól.Al	33:37:30	α/β associada

Tabela I-5 - Características de alguns sistemas eutéticos ternários.

I-5 - Controle da Morfologia dos Eutéticos

As microestruturas das ligas eutéticas, podem sofrer transformações consideráveis devido a mudanças nas variáveis externas; gradiente de temperatura e velocidade de solidificação, especialmente na presença de pequenas quantidades de impurezas (24). O efeito mais óbvio e melhor compreendido envolvendo as tres variáveis é o desenvolvimento da estrutura de colônias dentro dos grãos eutéticos, enquanto que as mudanças na micromorfologia que ocorrem conjuntamente com a formação de colônias, são mais difíceis de se explicar.

A estrutura de colônias nas ligas eutéticas, é inteiramente análoga com a estrutura celular em ligas de uma única fase, e ambas dependem da presença de líquido superesfriado constitucionalmente junto à interface.

Tiller et al. (25), mostraram que o critério do superesfriamento - constitucional e a instabilidade da interface pode ser expresso por :

$$\frac{G}{V} < - \frac{m C_0}{D} \left(\frac{1 - k}{K} \right) \quad /14/$$

onde

- G - gradiente térmico no líquido
- V - velocidade de solidificação
- m - inclinação da linha liquidus
- K - coeficiente de partição
- D - coeficiente de difusão no líquido

Todos os parâmetros no lado direito da equação são conhecidos e o critério pode ser estabelecido quantitativamente.

Uma expressão formalmente idêntica pode ser obtida para o caso de materiais eutéticos impuros :

$$\frac{G}{V} < - \frac{m_E C_0}{D} \left(\frac{1 - K_E}{K_E} \right) \quad /15/$$

- < interface celular estável
- > interface plana estável

onde

m_E - inclinação da linha liquidus

K_E - coeficiente de partição médio das impurezas nas duas fases do eutético

C_0 - concentração das impurezas

D - coeficiente de difusão da impureza no líquido

Como de um modo geral, não se conhecem m_E e K_E , esta lei não pode ser verificada quantitativamente com precisão; entretanto já verificou-se a existência de uma dependência funcional dada pela equação /15/ entre a transição de planar as colônias em ligas eutéticas impuras, e variações em G , V e C_0 (26). A formação de colônias pode ser evitada em ligas impuras através de condições de resfriamento que utilizem baixas velocidades e/ou elevados gradientes de temperatura no líquido. Associado à formação de colônias, a microestrutura eutética também sofre paralelamente uma transformação. O caso mais geral é o da transição da estrutura lamelar a estrutura em fibras, nas fronteiras das colônias. Duas interpretações sobre as variações na morfologia foram dadas. Chadwick (24), atribuiu a mudança na estrutura, diretamente à impureza através de um argumento sobre superesfriamento constitucional localizado.

Hunt e Chilton (27), argumentaram que as mudanças microestruturais devem-se aos vínculos do crescimento não-unidirecional impostos à liga durante o crescimento celular. Nenhuma das alternativas ficou firmemente estabelecida, e é provável que tanto o efeito das impurezas como os efeitos da anisotropia da energia interfacial, são conjuntamente responsáveis pelas mudanças observadas.

Lemkey (26) observou recentemente, um fenômeno não usual relacionado a adições de impurezas a eutéticos puros. Ele realizou o crescimento de um eutético não especificado (refinamento zonal), e estabeleceu a micromorfologia como fibrosa. Com pequenas adições de uma impureza não especificada, variou-se a morfologia de fibrosa a lamelar sob condições de crescimento com interface plana. Esta observação parece suportar a teoria de Chadwick, mas não a teoria geométrica de Hunt e Chilton.

Mostrou-se também, em mais de uma ocasião, que mudanças no gradiente de temperatura não influem no espaçamento interlamelar das ligas eutéticas, nem promovem diretamente mudanças na micromorfologia. Em diversos sistemas entretanto, variações na velocidade de solidificação provocam mudanças na micromorfologia. Por exemplo, a maioria dos eutéticos lamelares tornam-se degenerados a velocidades de solidificação muito baixas (28).

Cooksey et al. (29) sumarizaram as possíveis mudanças nas microestruturas, através de um esquema mostrado na Figura I-13.

A maioria dos resultados obtidos experimentalmente, confirmam a validade de tal esquema qualitativo. É questionável entretanto, a denominação não-cooperativo, uma vez que até mesmo os eutéticos facetados/facetados apresentam crescimento acoplado. Crescimento não-contíguo seria talvez uma melhor denominação. Somente eutéticos divorciados apresentam crescimento não cooperativo, e estas microestruturas não crescem sob condições de estado estacionário.

I-6 - Estruturas Eutéticas Fora de Equilíbrio

Considerando uma liga resfriada a velocidades fora do equilíbrio, na qual estejam se solidificando a fase primária e o eutético e que a fase primária não é a mesma fase da matriz do eutético pode-se basear a explicação da formação de halos (30) no seguinte: o líquido ao redor dos cristais primários ricos em A presumivelmente suportou um elevado gradiente de concentração sem nuclear a fase rica em B, resultando numa ampla região em torno de cada cristal primário na qual a concentração de A era muito baixa. Quando mais tarde o resfriamento eutético alcançou estas regiões, não haviam átomos de A suficientes para produzir partículas ricas em A no eutético, e desta forma cada cristal tendia a ser cercado por um halo sem partículas eutéticas ricas em A.

A estrutura solidificada que é denominada eutético divorciado que é uma extensão do efeito halo, pode ser produzida sob condições de elevado superresfriamento mais precisamente em ligas de composições tais que a fase primária α e a matriz do eutético são as mesmas. Se a fase β não se nuclear facilmente, mesmo sem a formação de β a liga pode ser conduzida abaixo da temperatura eutética e a composição do sólido α metaestável coincide com a composição da liga (Figura I-14).

Sob estas condições, as partículas de α formadas terão composição a, e o líquido ao redor de cada cristal de α terá composição b, mas a massa principal do líquido pode ainda estar em sua composição original. Conforme a

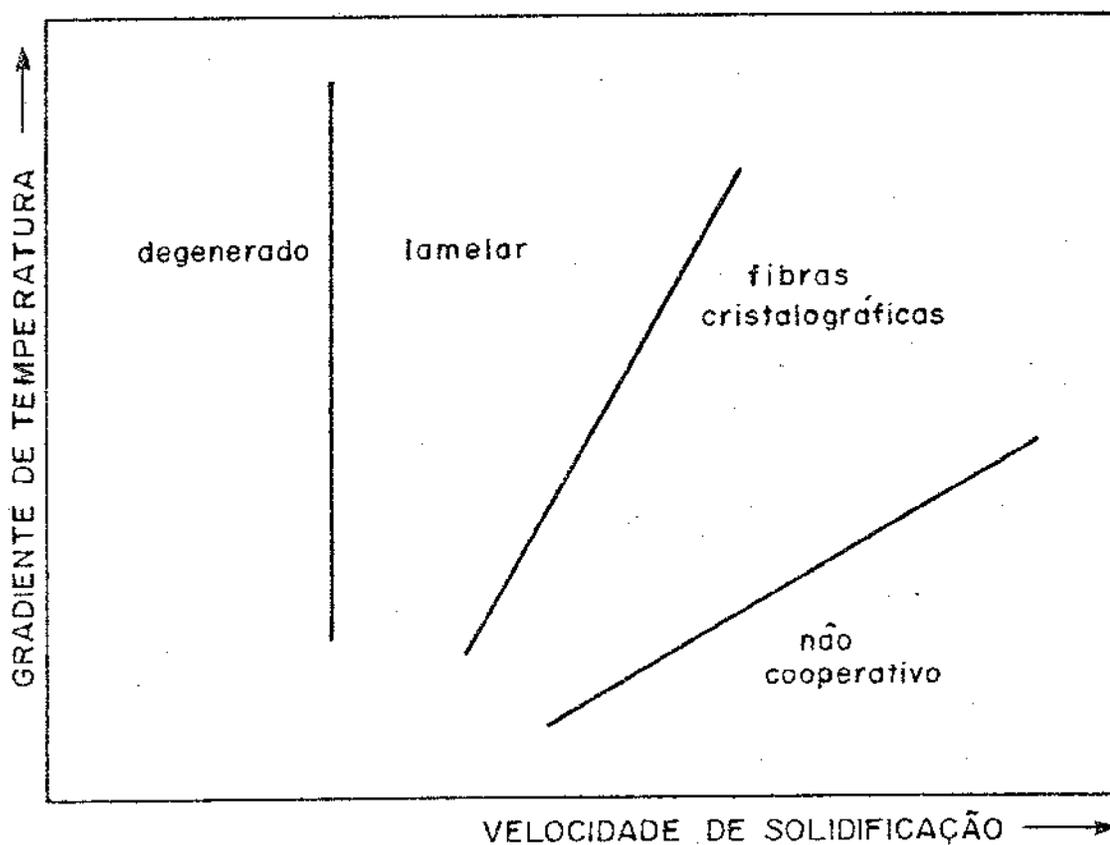


Figura I.13- Representação esquemática de regiões de diferentes esta**bilidades** estruturais em sistemas eutéticos.

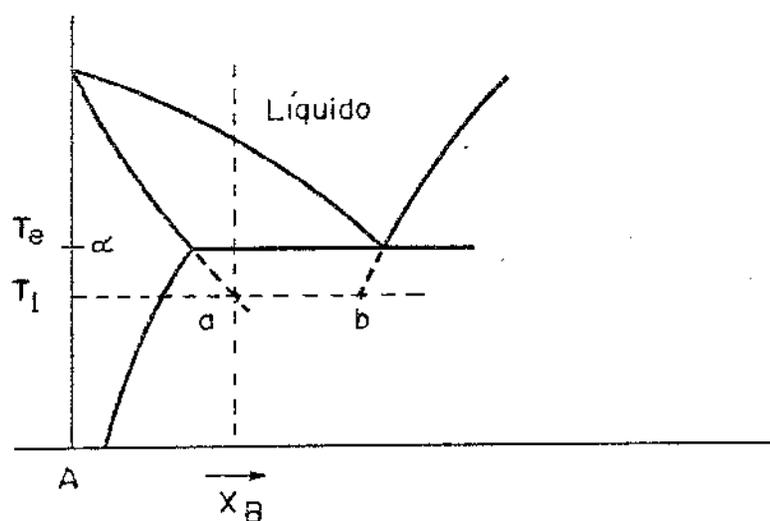


Figura I.14- Liga com α primário superesfriado a T_l sem a nucleação de β .

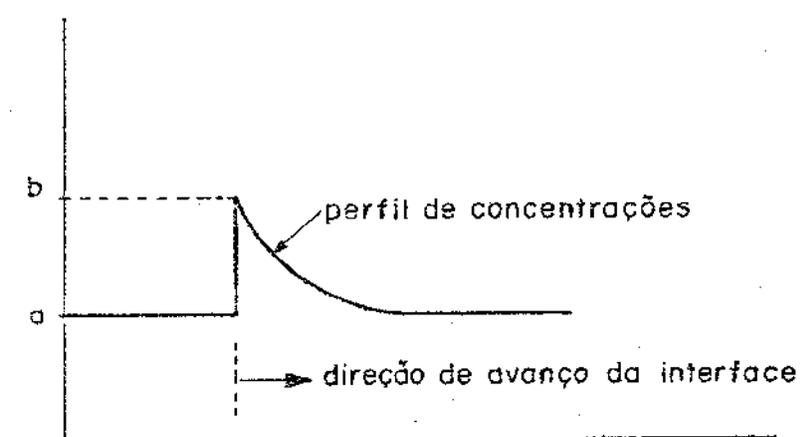


Figura I.15- Crescimento uniforme de cristais de α em T_l .

interface sólido/líquido avança, os átomos B rejeitados por α são conduzidos por difusão no líquido de mesma concentração que as partículas de α que estão se formando (Figura I-15).

Finalmente quando as concentrações ao redor de cada cristal de α chocam-se umas com as outras, o conteúdo de B no líquido aumentará da mesma maneira que na extremidade de uma barra em refinamento zonal, e β nucleará finalmente no líquido rico em B. A estrutura resultante é conhecida como eutético divorciado.

I-7 - Transferência de Calor na Solidificação de Eutéticos

A análise da transferência de calor na solidificação de metais e ligas de um modo geral, e dos eutéticos em particular, é de fundamental importância conforme mostra o fluxograma da Figura I-16.

Na literatura somente são encontrados dados a respeito de sistemas eutéticos solidificados de maneira estritamente controlada e em escala de laboratório. Sob o ponto de vista da aplicação mais tradicional dos eutéticos, ou seja, como materiais típicos de fundição, dificilmente encontra-se qualquer informação na literatura especializada. Como solidificação consiste basicamente num processo de transporte de calor, e considerando que os sistemas metal/molde apresentam cada vez mais uma maior importância tecnológica, torna-se fundamental a necessidade de uma análise cuidadosa das condições de extração de calor em tais sistemas, necessidade esta que baseada nos argumentos expostos acima, torna-se premente.

As condições de extração de calor do molde, influem decisivamente sobre dois parâmetros de grande relevância na solidificação de eutéticos, respectivamente o gradiente térmico e a velocidade de solidificação (Figura I-16) (26). Os dois parâmetros citados, juntamente com a composição química podem conduzir a instabilidades da interface sólido/líquido durante o processo de solidificação, causada pelo superesfriamento constitucional. Esta instabilidade da interface, influi diretamente sobre a estrutura do material solidificado, além de ocasionar o aparecimento de segregação e defeitos.

Como as propriedades dos materiais, estão intimamente relacionadas com a estrutura final dos mesmos, torna-se extremamente importante uma análise criteriosa, tanto qualitativa como quantitativa dos parâmetros que possam ser controlados. Um amplo conhecimento de tais parâmetros individualmente, e da influência de uns sobre os outros, nos permitiriam programar a estrutura final

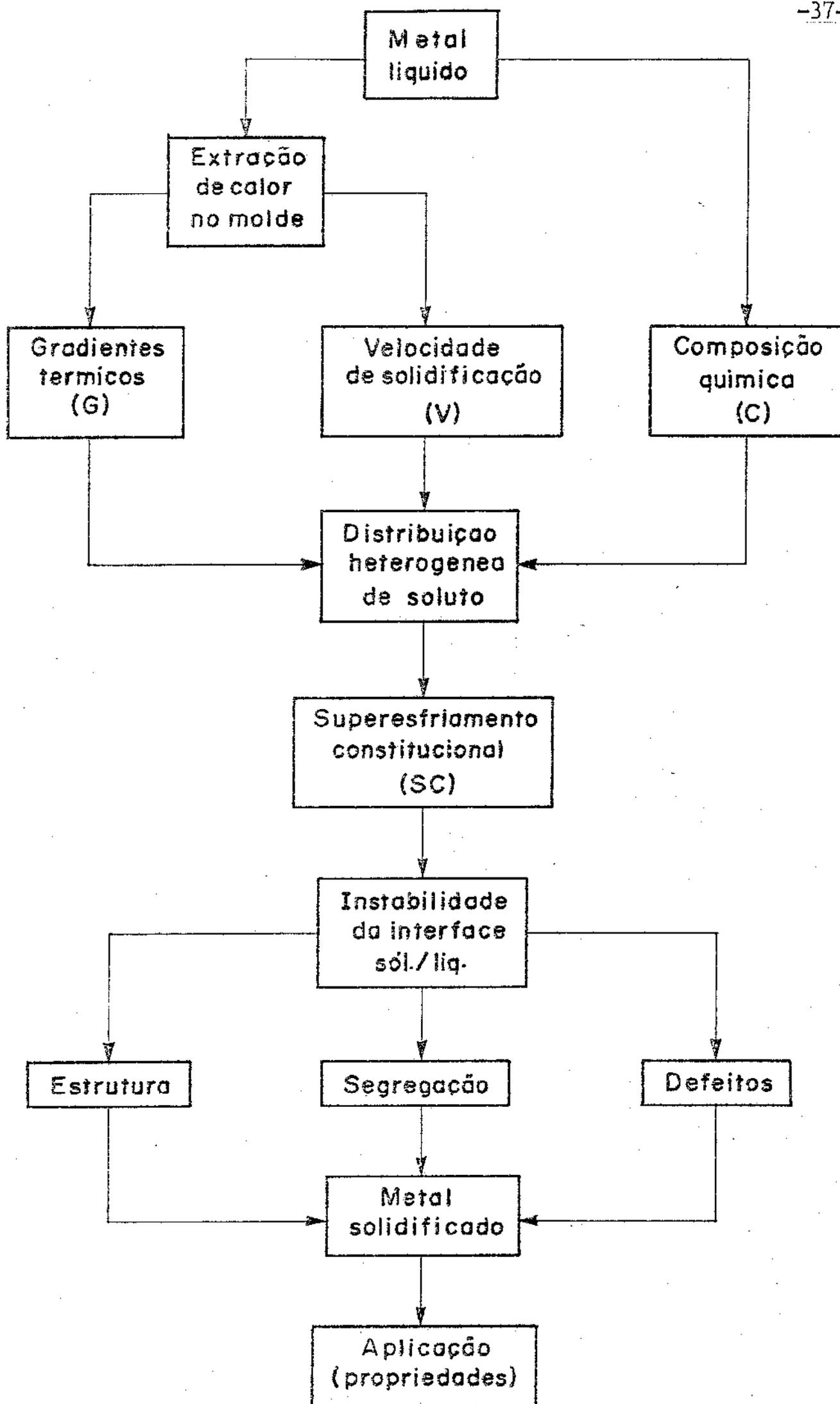


Figura I.16- Esquema das correlações entre os parâmetros e as variáveis do processo de solidificação.

através da fixação de condições de solidificação mais adequadas em função das propriedades desejadas. Como um primeiro passo neste sentido, devemos analisar a cinética do processo de solidificação. Para tanto, consideremos o modelo unidirecional do sistema metal/molde esquematizado na Figura I-17.

Admite-se um modelo de efeito cumulativo das resistências térmicas do sistema, sobre o tempo (t) necessário para solidificar uma espessura (X) de metal, modelo este que se verifica experimentalmente.

Supõe-se então que :

$$t(X) = t_M(X) + t_S(X) + t_L(X) + t_i(X) \quad /16/$$

onde

$t_M(X)$ = tempo de solidificação devido ao efeito isolado da resistência térmica do molde R_M (por condução térmica), admitindo-se $R_S = R_L = R_i = 0$

$t_S(X)$ = tempo de solidificação devido ao efeito isolado da resistência térmica do sólido R_S (por condução térmica), admitindo-se $R_M = R_L = R_i = 0$

$t_L(X)$ = tempo de solidificação devido ao efeito isolado da resistência térmica do líquido (por condução térmica), admitindo-se $R_M = R_S = R_i = 0$

$t_i(X)$ = tempo de solidificação devido ao efeito isolado da resistência térmica da interface metal/molde R_i (por transferência Newtoniana), admitindo-se $R_M = R_S = R_L = 0$

O tempo parcial ($t_M + t_S + t_L = t_K$), devido às resistências térmicas que atuam somente por condução térmica, é dado por (31) :

$$t_K = \frac{X^2}{(2 \phi a_s)^2} \quad /17/$$

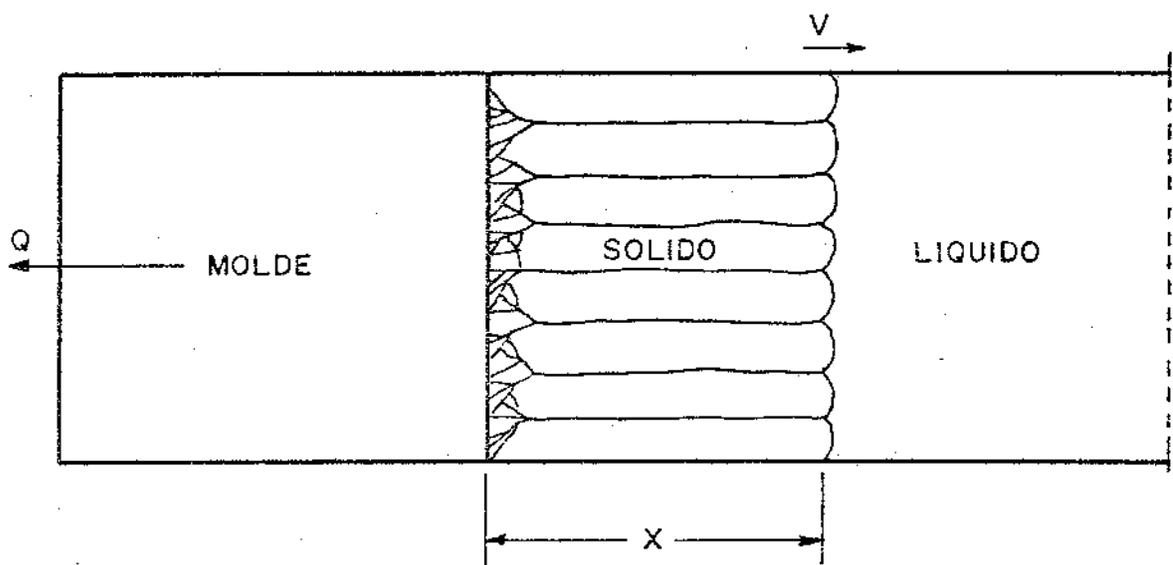


Figura I.17- Representação esquemática de um sistema metal/molde durante a solidificação.

e o tempo parcial (t_i) devido à resistência térmica da interface metal/molde, que atua por transferência Newtoniana de calor é dado por :

$$t_i = \frac{H^* \cdot b_s}{h_i \cdot a_s} X \quad /18/$$

onde :

$$a^2 = \frac{k}{c \cdot d} = \text{difusividade de temperatura}$$

k = condutividade térmica

c = calor específico

d = densidade

$b = \sqrt{kcd}$ = difusidade de calor

ϕ = constante de solidificação, determinada pela equação :

$$\sqrt{\pi} \phi \exp(\phi^2) [M + \text{erf}(\phi)] = \frac{1}{H^*}$$

$M = b_s/b_M$ = constante do sistema metal/molde

$$H^* = \frac{H}{C_s (T_f - T_0)} = \text{calor latente adimensional}$$

H = calor latente de fusão

T_f = temperatura de fusão

T_0 = temperatura inicial do molde

h_i = coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde

considerando as equações /16/, /17/ e /18/, tem-se :

$$t(X) = \frac{1}{4 a_s^2 \phi^2} X^2 + \frac{H^* b_s}{h_i a_s} X \quad /19/$$

que pode ser generalizada na forma :

$$t = \alpha X^2 + \beta X \quad /20/$$

A partir da equação /20/ pode-se determinar a velocidade de solidificação (V) :

$$V = \frac{dX}{dt} = \frac{1}{2\alpha X + \beta} \quad /21/$$

Este modelo teve sua validade verificada experimentalmente para vários metais puros (31, 32). Algumas hipóteses utilizadas na proposição deste modelo coincidem com hipóteses feitas na análise do crescimento de sistemas eutéticos lamelares, como por exemplo o pressuposto de que cresçam com uma interface sólido/líquido macroscopicamente plana (15). Diante disso, assumiremos o modelo aplicável a metais puros, para o caso de solidificação de eutéticos.

Para uma melhor manipulação analítica, o modelo será adimensionalizado a seguir :

Multiplicando-se ambos os membros da equação /20/ por $(\frac{h_i}{b_s})^2$ teremos :

$$t \left(\frac{h_i}{b_s} \right)^2 = \left(\frac{h_i}{b_s} \cdot \frac{1}{2 a_s \phi} \right)^2 X^2 + \left(\frac{h_i}{b_s} \right)^2 \cdot \frac{H^* b_s}{h_i a_s} X \quad /22/$$

que pode ser colocada na forma

$$t^* = \left(\frac{X^*}{2\phi} \right)^2 + H^* X^* \quad /23/$$

onde :

$$t^* = \left(\frac{h_i}{b_s} \right)^2 t = \text{tempo adimensional}$$

$$X^* = \frac{h_i}{b_s a_s} X = \text{espessura adimensional} = \text{m\u00f3dulo de Biot}$$

e

$$V^* = \left(\frac{X^*}{2 \phi^2} + H^* \right)^{-1} \quad /24/$$

onde :

$$V^* = \frac{b_s}{h_i a_s} V = \text{velocidade adimensional}$$

Uma vez estabelecidas as equa\u00e7\u00f5es que regem a cin\u00e9tica do processo de solidifica\u00e7\u00e3o, analisemos a problem\u00e1tica do contato t\u00e9rmico na interface metal/molde. As paredes do molde, podem ser polidas, encontrar-se oxidadas ou protegidas atrav\u00e9s de recobrimentos isolantes. A extra\u00e7\u00e3o de calor do molde, depender\u00e1 da efici\u00eancia do contato t\u00e9rmico, ou seja do coeficiente de transmiss\u00e3o de calor da interface metal/molde (h_i). Toma-se portanto importante a determina\u00e7\u00e3o de h_i para diferentes condi\u00e7\u00f5es de contato t\u00e9rmico. Para relacionarmos h_i com os outros par\u00e2metros do processo de solidifica\u00e7\u00e3o consideremos o esquema da Figura I-18(a).

Fazendo o balan\u00e7o t\u00e9rmico em $x=0$ teremos :

$$h_i (T_f - T_o) = H d_s \left(\frac{dX}{dt} \right)_{x=0} \quad /25/$$

e

$$h_i = \frac{H d_s V_o}{T_f - T_o} \quad /26/$$

onde

$$v_0 = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{x=0} = \text{velocidade no início da solidificação}$$

A equação /26/ evidencia a importância da determinação de h_i , dado sua condição de condicionante da velocidade inicial do processo de solidificação.

Particularizando a equação /26/ para o caso do eutético Sn-Pb, que será objeto de nossa análise experimental, a partir dos valores de suas propriedades físicas relacionadas no Apêndice B, teremos :

$$h_i = 0,52 v_0 \quad /27/$$

O modelo representado pela equação /20/ não nos permite tirar nenhuma conclusão a respeito da distribuição de temperaturas, ao longo do espaço e do tempo. O conhecimento do perfil de temperaturas torna-se importante, principalmente no que diz respeito à determinação da vida útil do molde. Tomaremos como ponto de referência para a análise do perfil de temperaturas, a temperatura da interface metal/molde (T_i) que é a menor temperatura do sólido.

Assumindo a hipótese de linearidade do perfil térmico, consideremos o esquema da Figura I-18(b).

Fazendo o balanço térmico em $x=0$, teremos :

$$h_i (T_i - T_0) = \frac{k_s}{x} (T_f - T_i) \quad /28/$$

Adimensionalizando para uma melhor manipulação analítica :

$$h_i (T_i - T_0) = \frac{k_s}{x} (T_f - T_0) - \frac{k_s}{x} (T_i - T_0) \quad /29/$$

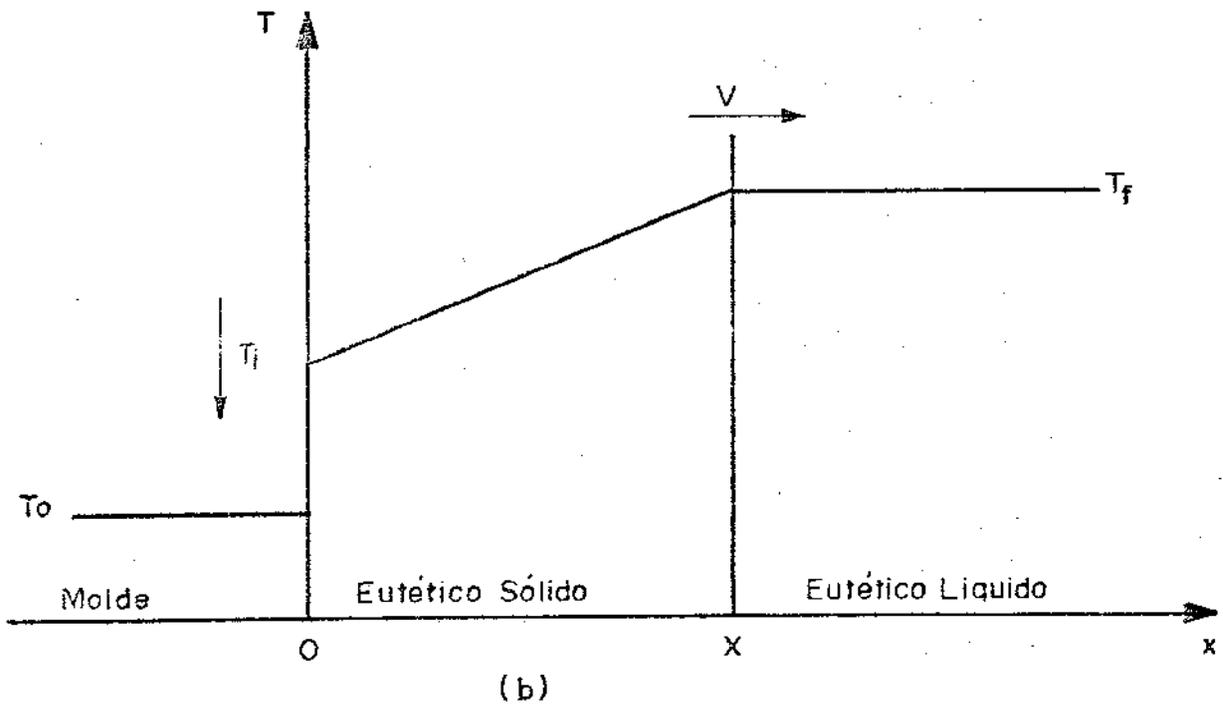
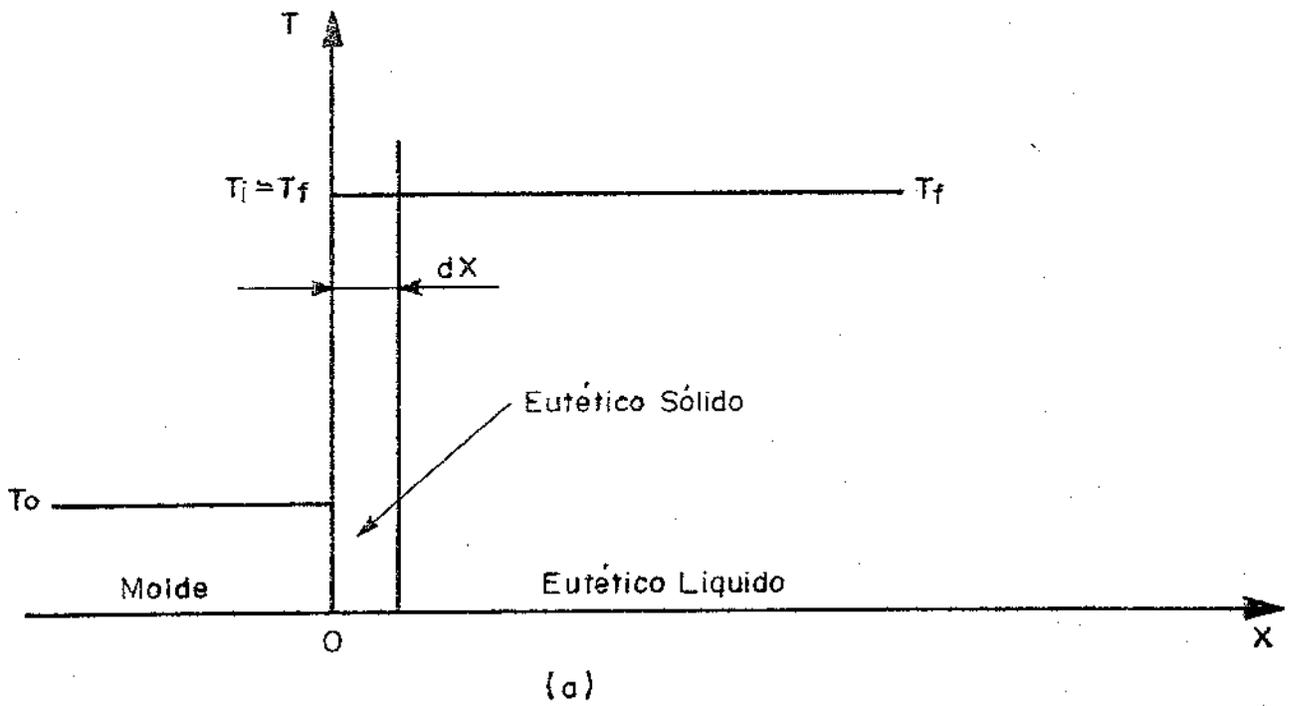


Figura I.18- Esquemas do perfil t \bar{e} mico na solidifica \bar{c} o unidirecional do eut \bar{e} tico em moldes refrigerados.
(a) no instante inicial da solidifica \bar{c} o
(b) durante a solidifica \bar{c} o supondo perfil t \bar{e} mico linear

$$\left(\frac{k_s}{X} + h_i \right) (T_i - T_0) = \frac{k_s}{X} (T_f - T_0) \quad /30/$$

$$\frac{T_i - T_0}{T_f - T_0} = \frac{k_s}{k_s + h_i X} = \frac{1}{1 + \frac{h_i}{k_s} X} \quad /31/$$

$$T_i^* = \frac{1}{1 + X^*} \quad /32/$$

onde :

$$T_i^* = \frac{T_i - T_0}{T_f - T_0} = \text{temperatura da interface metal/molde na forma adimensional}$$

I-8 - Objetivos do Trabalho

Em função do anteriormente exposto, e utilizando-se o eutético Sn-Pb como eutético tipo, solidificado unidirecionalmente em sistema metal/molde refrigerado, foram dimensionados os seguintes objetivos :

- Determinação da gama de velocidades de solidificação possível de se obter em função de diferentes condições de contato térmico e de superaquecimento.
- Determinação do coeficiente de transmissão de calor (h_i) da interface metal/molde, em função de diferentes condições de contato térmico.
- Determinação da gama de gradientes térmicos no líquido, em função das condições de contato térmico e de superaquecimento.

- d) Determinação da influência das condições de solidificação sobre as macroestruturas do eutético.
- e) Verificação da aplicabilidade do modelo $t = \alpha X^2 + \beta X$, na representação da cinética de solidificação do eutético.

II - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

II.1 - Metais e Ligas Utilizados

Nos trabalhos experimentais efetuados foram utilizados os seguintes metais :

- Estanho 99,9% de pureza
- Chumbo 99,95% de pureza
- Eutético Sn-Pb

A Figura II.1 ilustra o diagrama de equilíbrio binário do sistema Estanho-Chumbo (33). Para a obtenção do eutético Sn-Pb os metais foram pesados em uma balança analítica, marca Sartorius, modelo 1100. O chumbo e o estanho foram diluídos na proporção estequiométrica requerida pelo eutético. Foram utilizados cadinhos novos desidratados e durante a diluição agitou-se durante quinze minutos, com bastão de aço inoxidável recoberto com cimento refratário. Em seguida a liga foi vazada em lingoteiras convencionais para ser refundida e depois solidificada no dispositivo unidirecional. Posteriormente verificou-se através de análise térmica, que a liga correspondia à composição eutética; a Figura II.2 mostra a curva de esfriamento correspondente.

As propriedades físicas dos metais e do eutético utilizados encontram-se no Apêndice B.

II.2 - Dispositivo de Solidificação Unidirecional

As ligas eutéticas foram vazadas em um dispositivo especialmente construído e que se encontra esquematizado na Figura II-3. A solidificação unidirecional foi obtida de forma vertical e ascendente de modo a minimizar a convecção térmica e assegurar um contato térmico constante na interface metal/molde (34). As paredes do dispositivo são constituídas de um forno elétrico tubular, com a finalidade de se obter solidificação unidirecional com perdas laterais de calor desprezíveis. O forno elétrico possui as resistências distribuídas em três zonas com potência de 600 watts cada, e controladas independentemente através de chaves automáticas para controle de temperaturas. Esta distribuição tem por objetivo manter a temperatura constante em todo o dispositivo. A verificação da temperatura, em cada zona, era feita através de termopares cromel-alu-

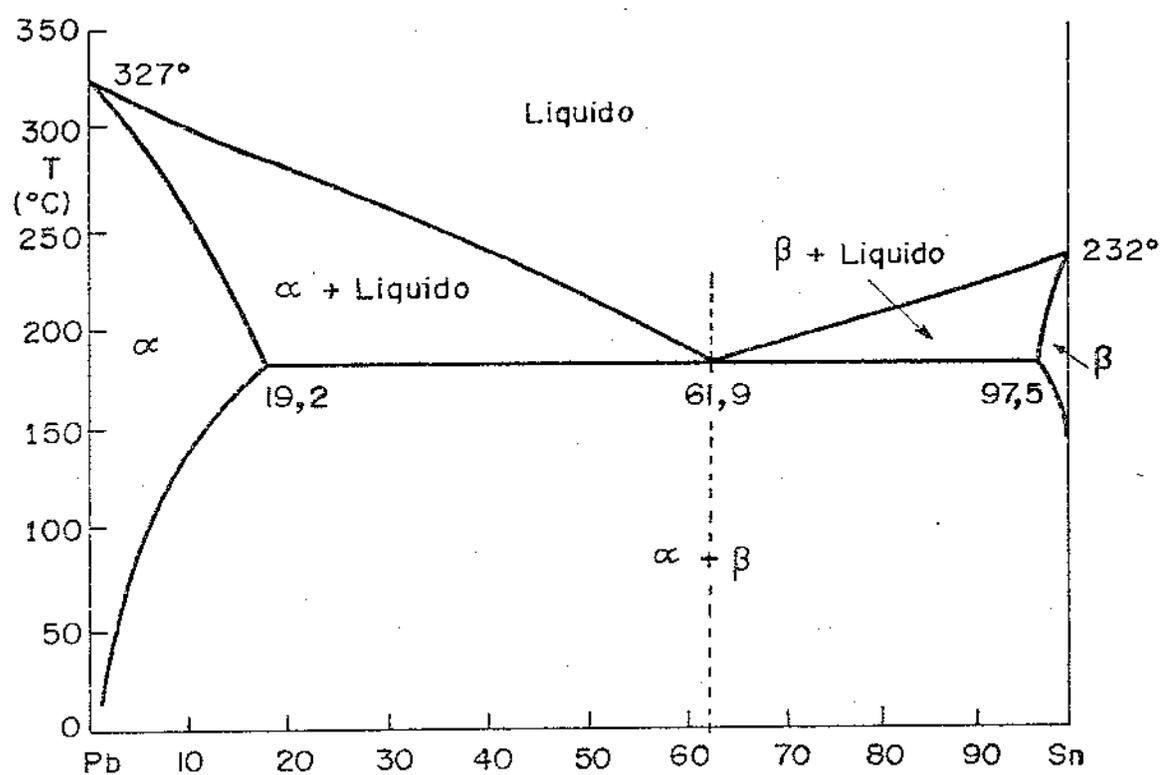


Figura II.1 - Diagrama de equilíbrio binário do sistema Sn-Pb.

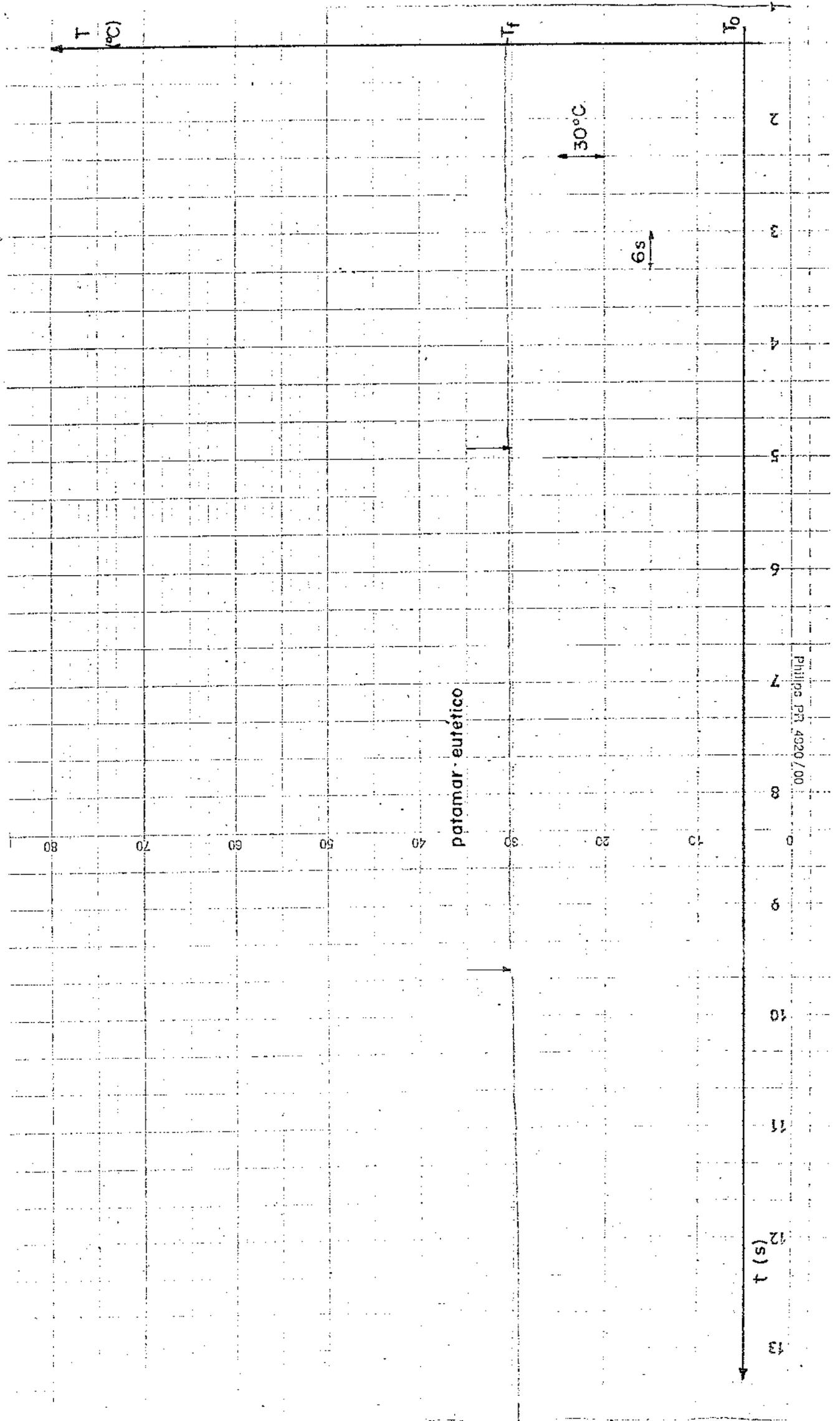


Figura II.2 - Curva de esfriamento do eutético Sn-Pb (parcial), ressaltando-se o patamar eutético.

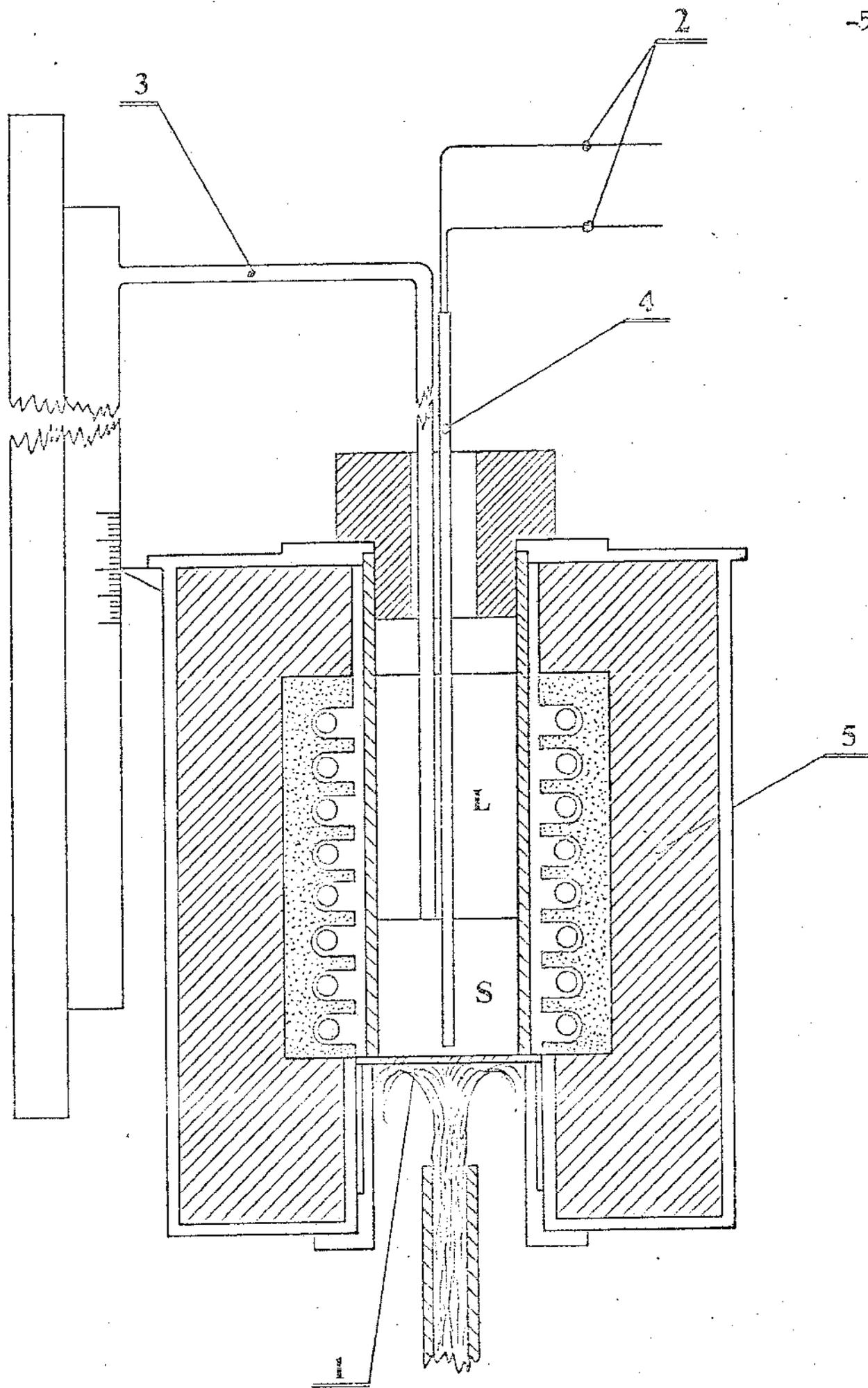


Figura II.3 - Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional.
1) Chapa-molde; 2) Registrador de temperatura; 3) Dip-stick;
4) Termopar; 5) Forno.

mel de 1,2 mm de diâmetro, protegido com bainha de silimanita, e acoplados a indicadores de temperatura marca Hartmann & Braun.

No centro do forno, adaptou-se um tubo de aço inoxidável, com as paredes internas recobertas por uma pintura isolante, para facilitar a retirada do lingote e evitar microsoldagens. Na parte inferior do tubo, fixou-se sob pressão, um molde circular de chapa de aço ABNT 1020 de 2,5 mm de espessura. A refrigeração do molde foi feita através de um jato de água, com distribuição uniforme, a fim de se obter um contato térmico igual em toda a área que está em contato com o eutético, sendo conseqüentemente o fluxo de calor na interface metal/molde também uniforme.

Efetua-se a fusão em um forno tipo mufla, transportando-se em seguida o eutético líquido para o interior do dispositivo. Acionava-se a refrigeração somente quando a temperatura desejada era alcançada. Registrava-se a temperatura por meio de um termopar de imersão cromel-alumel com 0,4 mm de diâmetro, recoberto com bainha de silimanita e com junta quente exposta, acoplado a um registrador marca PHILIPS, modelo PR 4011, com precisão de leitura de $\pm 30^{\circ}\text{C}$.

Na Figura II.4 pode-se observar a montagem de todo o equipamento utilizado. A Figura II-5 mostra um lingote solidificado no dispositivo, com a finalidade de demonstrar sua eficiência e testar a unidirecionalidade da solidificação.

II.3 - Recobrimentos da Interface Metal/Molde

A eficiência do contato térmico metal/molde na interface, é função essencialmente do estado superficial do molde. Dependendo da rugosidade, películas oxidadas e principalmente de películas de recobrimentos protetoras, haverá uma modificação na resistência térmica do contato metal/molde (35). Assim pode-se variar a eficiência do contato térmico, através da aplicação de diferentes recobrimentos isolantes na superfície interna do molde. Neste trabalho o molde foi utilizado nas seguintes condições de contato térmico :

- a) superfície polida com lixa d'água nº 400.
- b) superfície recoberta com Dycote 39, de fabricação FOSECO, com espessura de aproximadamente 100 μ .

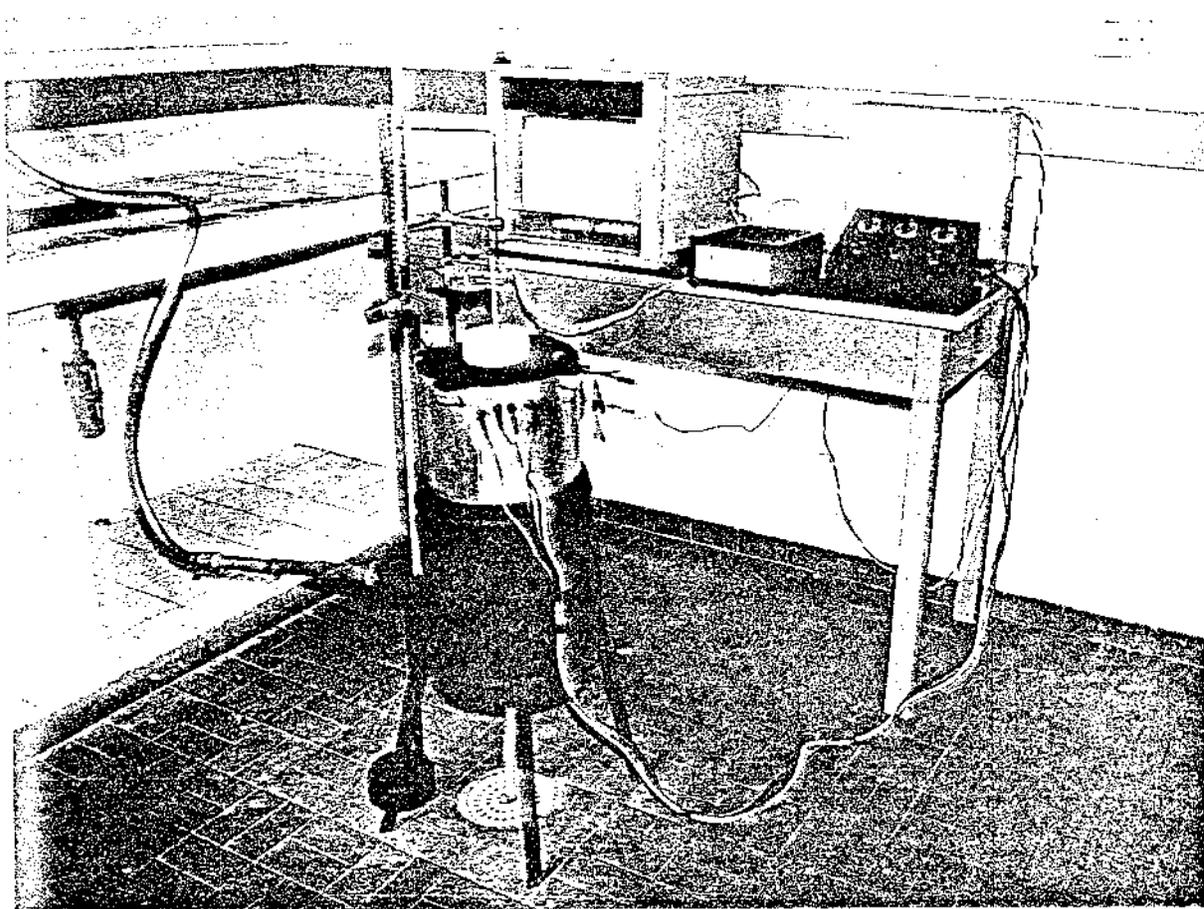


Figura II.4 - Montagem dos elementos utilizados na parte experimental do trabalho.



Figura II.5 - Macroestrutura de um lingote de Zn obtido no dispositivo de solidificação unidirecional.

- c) superfície recoberta com Dycote 34 (FOSECO), com espessura aproximada de 100μ .
- d) superfície recoberta com negro de fumo com cerca de 100μ de espessura.

II.4 - Técnicas de Medida de Temperatura e de Avanço da Interface Sólido/Líquido

A variação da temperatura da interface metal/molde (T_i), em função do tempo de solidificação, foi obtida para as diversas condições de contato térmico, através de um termopar colocado junto à interface metal/molde, e acoplado ao registrador. De maneira análoga, registrou-se a variação da temperatura com o tempo num ponto distante 8 cm da interface metal/molde (T_g). No primeiro caso, a refrigeração era acionada simultaneamente com o registrador quando se atingia a condição de superaquecimento nulo, e no segundo caso quando se atingia o valor de superaquecimento desejado.

As Figuras II-6 e II-7 apresentam exemplos dos registros obtidos de $T_i = f(t)$ para a interface metal/molde polida e de $T_g = f(t)$ para interface metal/molde polida, e superaquecimento de 37°C .

O avanço da interface sólido/líquido foi medido através da utilização de "dipstick", técnica já amplamente consagrada e cuja eficiência foi comprovada em trabalhos experimentais de diversos autores (34, 36). Os valores experimentais obtidos por esta técnica, foram comprovados através de técnicas termométricas convencionais.

II.5 - Técnicas Metalográficas

Utilizou-se algumas técnicas especiais no preparo dos corpos de prova para análise macrográfica.

A operação de corte dos lingotes foi realizada de maneira extremamente cuidadosa, para evitar ao máximo deformação superficial e recristalização da estrutura. O lixamento da superfície de observação metalográfica do lingote, foi executado manualmente e em etapas com lixas de granulação progressiva (200, 400 e 600), com o objetivo de não causar nova deformação, e eliminar ao máximo qualquer provável deformação decorrente do processo de corte dos lingotes. Todos estes cuidados foram necessários, devido à dureza extremamente baixa apresentada pela liga ($DB=12\text{kgf/mm}^2$). Para o ataque macrográfico utilizou-se uma solução de 4% de HNO_3 em água.

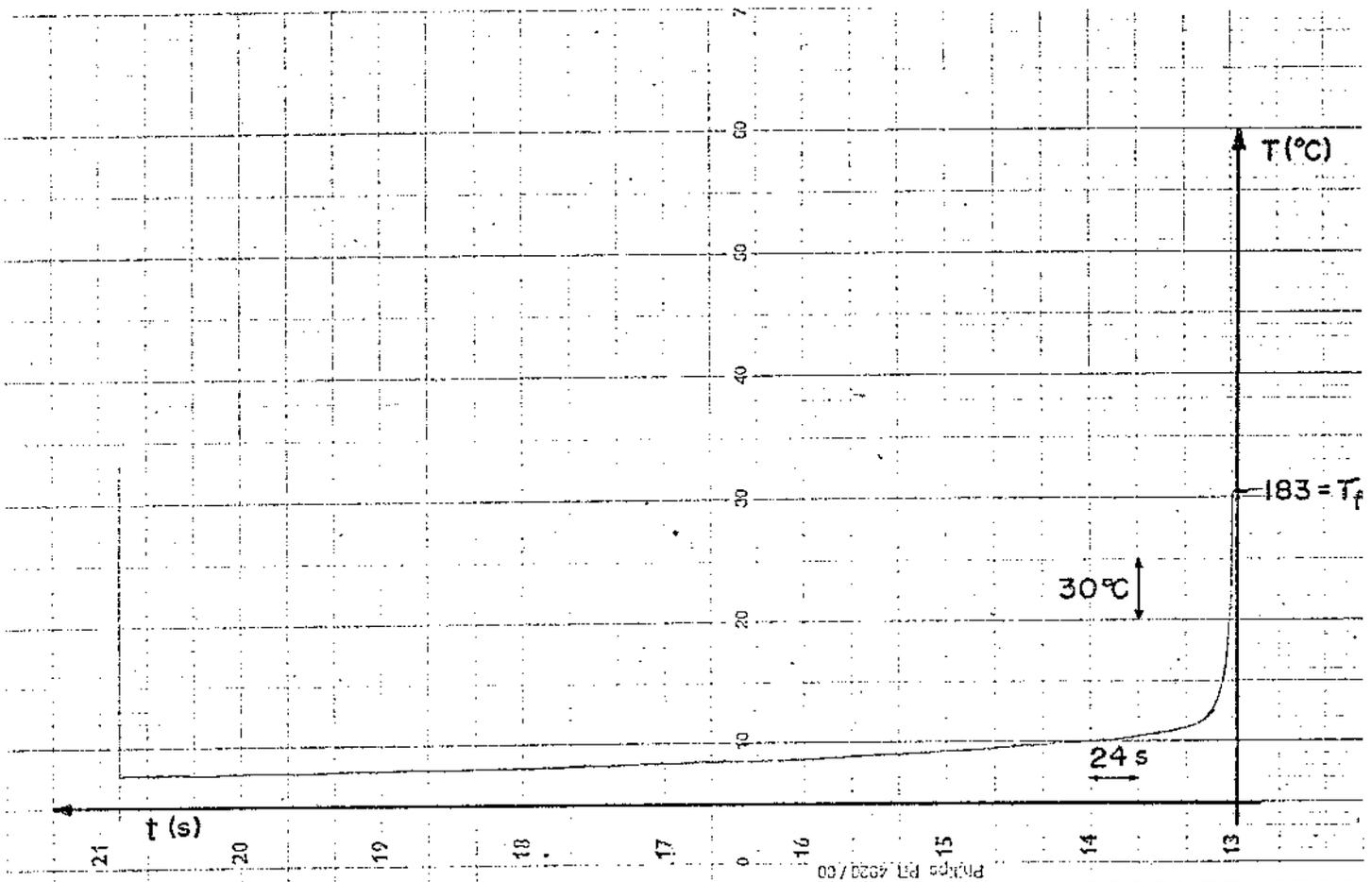


Figura II.6 - Exemplo do registro da variaçãõ da temperatura da interface metal/molde em funçãõ do tempo. Interface metal/molde polida e superaquecimento nulo.

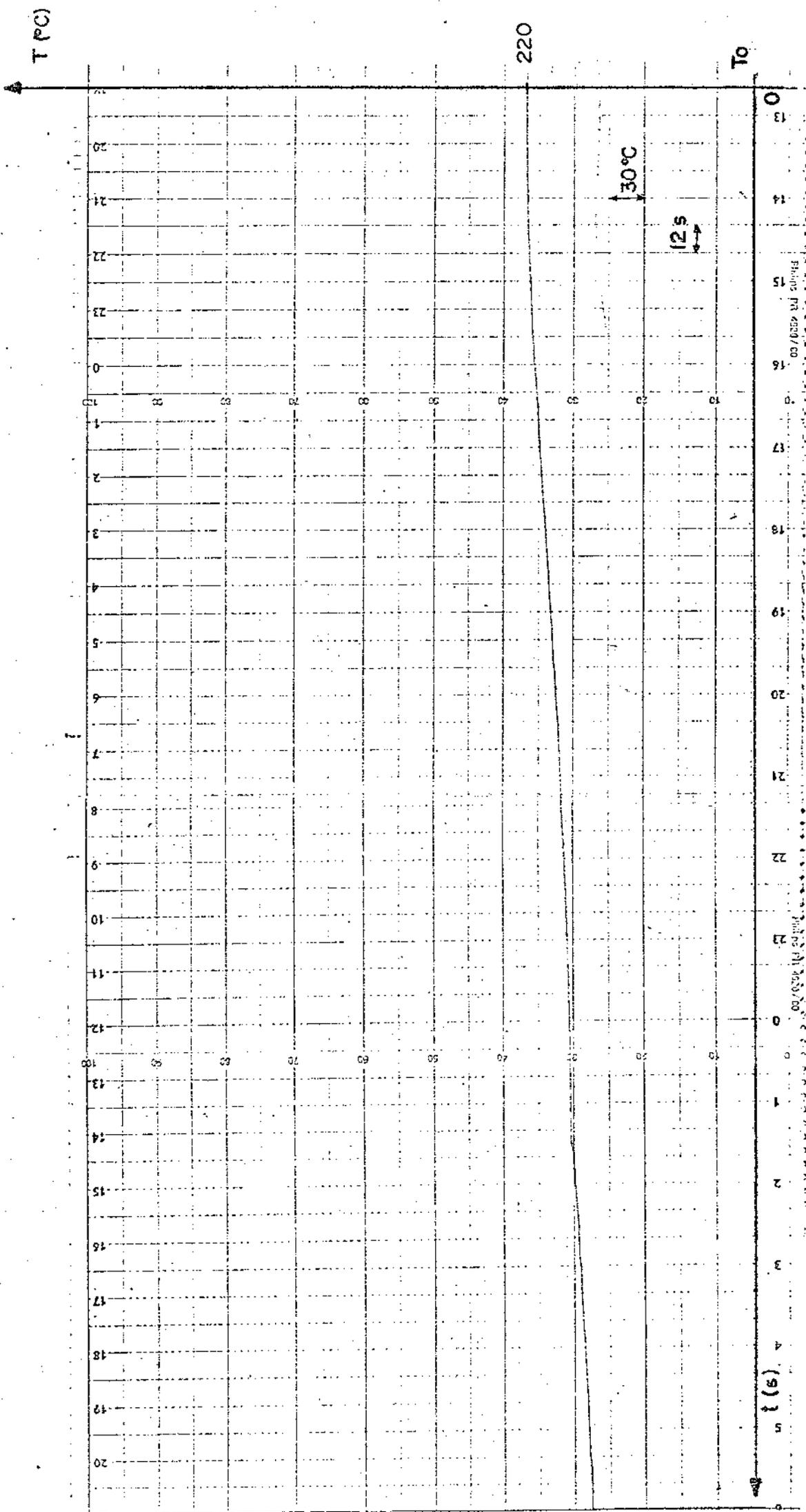


Figura II.7 - Exemplo do registro da variação da temperatura a 8 cm da interface metal/molde (T_8) em função do tempo. Interface metal/molde polida e 370C de superaquecimento.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - Apresentação Geral dos Resultados

Os resultados experimentais obtidos podem ser agrupados em diversas tabelas de acordo com as diferentes condições de contato térmico na interface metal/molde, e com os distintos valores de superaquecimento. Estes valores encontram-se agrupados nas tabelas de III.1 a III.6.

Espessura Solidificada X (cm)	tempo t (seg)	Temperatura da Interface Metal/Molde T_i (°C)
0,5	4	90
1,0	10	70
1,5	21	62
2,0	36	58
2,5	50	56
3,0	83	53
3,5	108	52
4,0	138	51
4,5	162	50
5,0	194	49
5,5	222	48
6,0	248	47
6,5	276	46
7,0	303	45
7,5	330	44
8,0	360	43

Tabela III-1 - Resultados experimentais da solidificação do eutético Sn-Pb com a interface metal/molde polida, superaquecimento nulo e temperatura do fluido de refrigeração (T_0) igual a 280°C.

Espessura Solidificada X (cm)	tempo t (seg)	Temperatura para x = 8 cm T ₈ (°C)
0,5	6	220
1,0	14	220
1,5	25	220
2,0	50	219
2,5	84	217
3,0	112	214
3,5	144	210
4,0	182	206
4,5	219	200
5,0	260	195
5,5	303	191
6,0	347	187
6,5	385	185
7,0	424	183
7,5	456	183
8,0	487	179

Tabela III-2 - Resultados experimentais da solidificação do eutético Sn-Pb com a interface metal/molde polida, 370°C de superaquecimento e temperatura do fluido de refrigeração igual a 26°C.

Espessura Solidificada X (cm)	tempo t (seg)	Temperatura da Interface Metal/Molde T_i (°C)
0,5	9	163
1,0	17	150
1,5	35	140
2,0	52	136
2,5	75	130
3,0	105	125
3,5	134	121
4,0	170	117
4,5	190	115
5,0	220	113
5,5	248	111
6,0	280	109
6,5	306	108
7,0	338	107
7,5	370	106
8,0	400	105

Tabela III-3 - Resultados experimentais da solidificação do eutético Sn-Pb com a interface metal/molde recoberta com Dycote 39, superaquecimento nulo e temperatura do fluido de refrigeração (T_0) igual a 24°C.

Espessura Solidificada X (cm)	tempo t (seg)	Temperatura para x = 8 cm T_g ($^{\circ}\text{C}$)
0,5	13	220
1,0	32	219
1,5	61	217
2,0	97	215
2,5	137	211
3,0	176	207
3,5	218	204
4,0	262	198
4,5	307	195
5,0	348	192
5,5	393	188
6,0	438	186
6,5	477	184
7,0	512	184
7,5	548	183
8,0	588	183

Tabela III-4 - Resultados experimentais da solidificação do eutético Sn-Pb com a interface metal/molde recoberta com Dycote 39, 37°C de superaquecimento e temperatura do fluido de refrigeração (T_0) igual a 27°C .

Espessura Solidificada X (cm)	tempo t (seg)	Temperatura da Interface Metal/ Molde T_i (°C)
0,5	5	164
1,0	12	153
1,5	26	141
2,0	43	135
2,5	66	130
3,0	101	125
3,5	127	120
4,0	153	116
4,5	180	113
5,0	210	110
5,5	239	107
6,0	268	105
6,5	293	103
7,0	321	101
7,5	350	100
8,0	380	99

Tabela III-5 - Resultados experimentais da solidificação do eutético Sn-Pb com a interface metal/molde recoberta com Dycote 34, superaquecimento nulo e temperatura do fluido de refrigeração (T_0) igual a 26°C.

Espessura Solidificada X (cm)	tempo t (seg)	Temperatura da Interface Metal/ Molde T_i (°C)
0,5	5	163
1,0	12	147
1,5	24	135
2,0	38	130
2,5	58	124
3,0	84	118
3,5	114	113
4,0	145	108
4,5	178	104
5,0	206	101
5,5	230	99
6,0	259	97
6,5	288	96
7,0	308	95
7,5	340	94
8,0	370	92

Tabela III-6 - Resultados experimentais da solidificação do eutético Sn-Pb com a interface metal/molde recoberta com Negro de Fumo, superaquecimento nulo e temperatura do fluido de refrigeração (T_0) igual a 26°C.

III.2 - Velocidade de Solidificação

Na Figura III.1(a) , mostra-se a variação da espessura solidificada com o tempo de solidificação para diversas condições de contato térmico na interface metal/molde, ou seja, em função do coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde (h_i), para o caso de solidificação com superaquecimento nulo. Pode-se notar que as duas condições extremas de extração de calor ocorreram respectivamente para a interface metal/molde polida e interface recoberta com Dycote 39. Na Figura III.1(b), mostra-se a variação da espessura solidificada com o tempo, para o caso de solidificação com 370°C de superaquecimento, nas duas condições extremas de transferência de calor citadas acima.

As velocidades do processo, para as diferentes condições de solidificação, foram obtidas por derivação gráfica das Figuras III.1(a) e III.1(b) , ou seja :

$$v = \left(\frac{dX}{dt} \right) \text{ gráfica} \quad /33/$$

Nas Figuras III.2(a) e (b) estão representadas as curvas de velocidade de solidificação obtidas para as mesmas condições de contato térmico na interface metal/molde, para diferentes valores de superaquecimento.

Na Figura III.2(a), para a interface metal/molde polida, tem-se as curvas de velocidade em função da espessura solidificada para superaquecimento nulo e para o caso de solidificação com 370°C de superaquecimento, enquanto na Figura III.2(b) mostra-se a variação da velocidade em função da espessura solidificada para as mesmas condições de superaquecimento, mas com a interface metal/molde recoberta com Dycote 39.

Finalmente na Figura III.2(c) estão agrupadas todas as curvas de velocidade de solidificação em função da espessura solidificada, para superaquecimento nulo e com todas as diferentes condições de contato térmico na interface metal/molde, ou seja :

- (a) recoberta com Dycote 39
- (b) recoberta com Dycote 34
- (c) recoberta com Negro de Fumo
- (d) polida

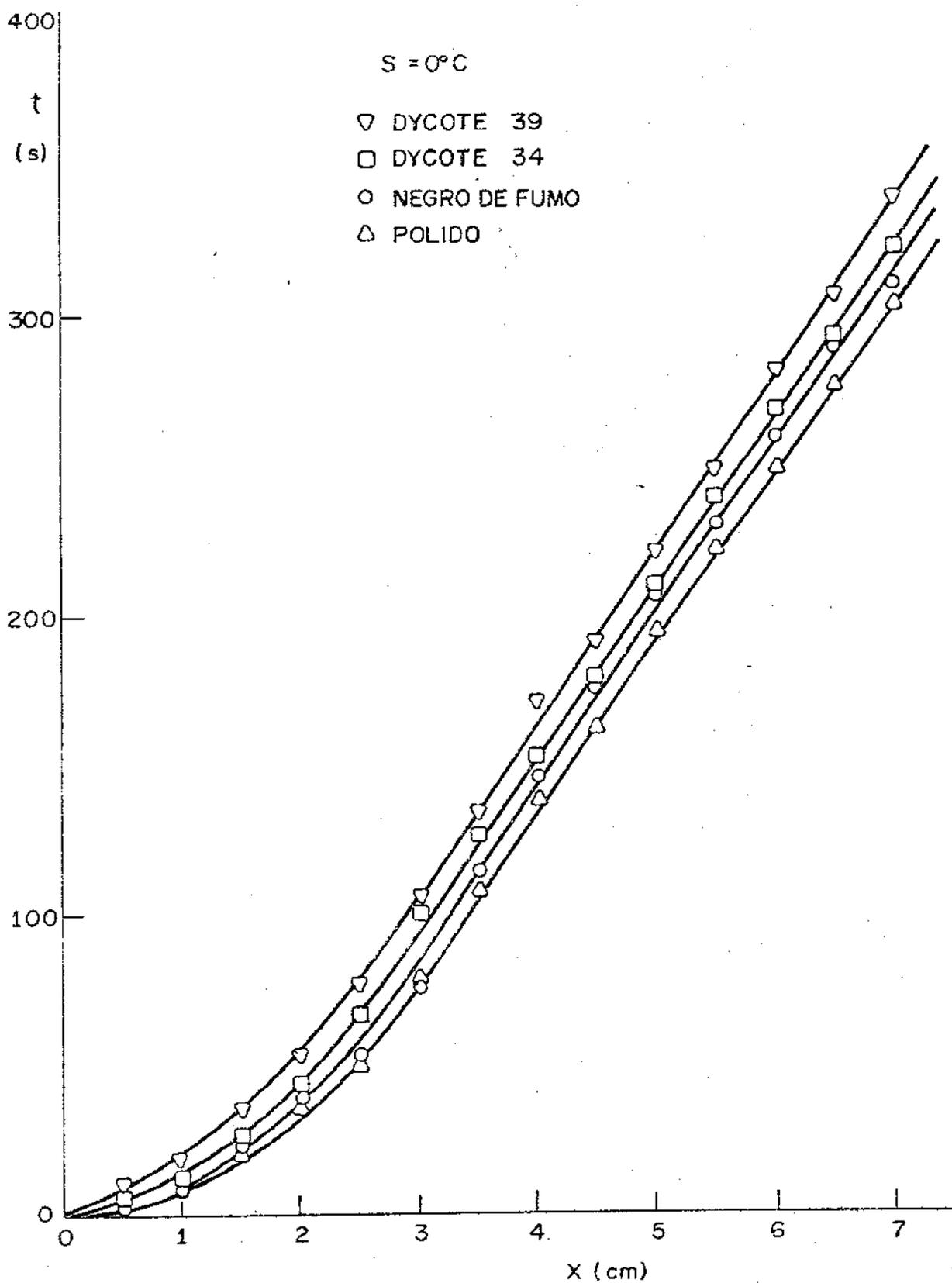


Figura III.1.(a) - Curvas Experimentais da cinética de solidificação do eutético Sn-Pb, sob diferentes condições de contato térmico. Tempo (t) necessário para solidificar uma espessura (X), sem superaquecimento.

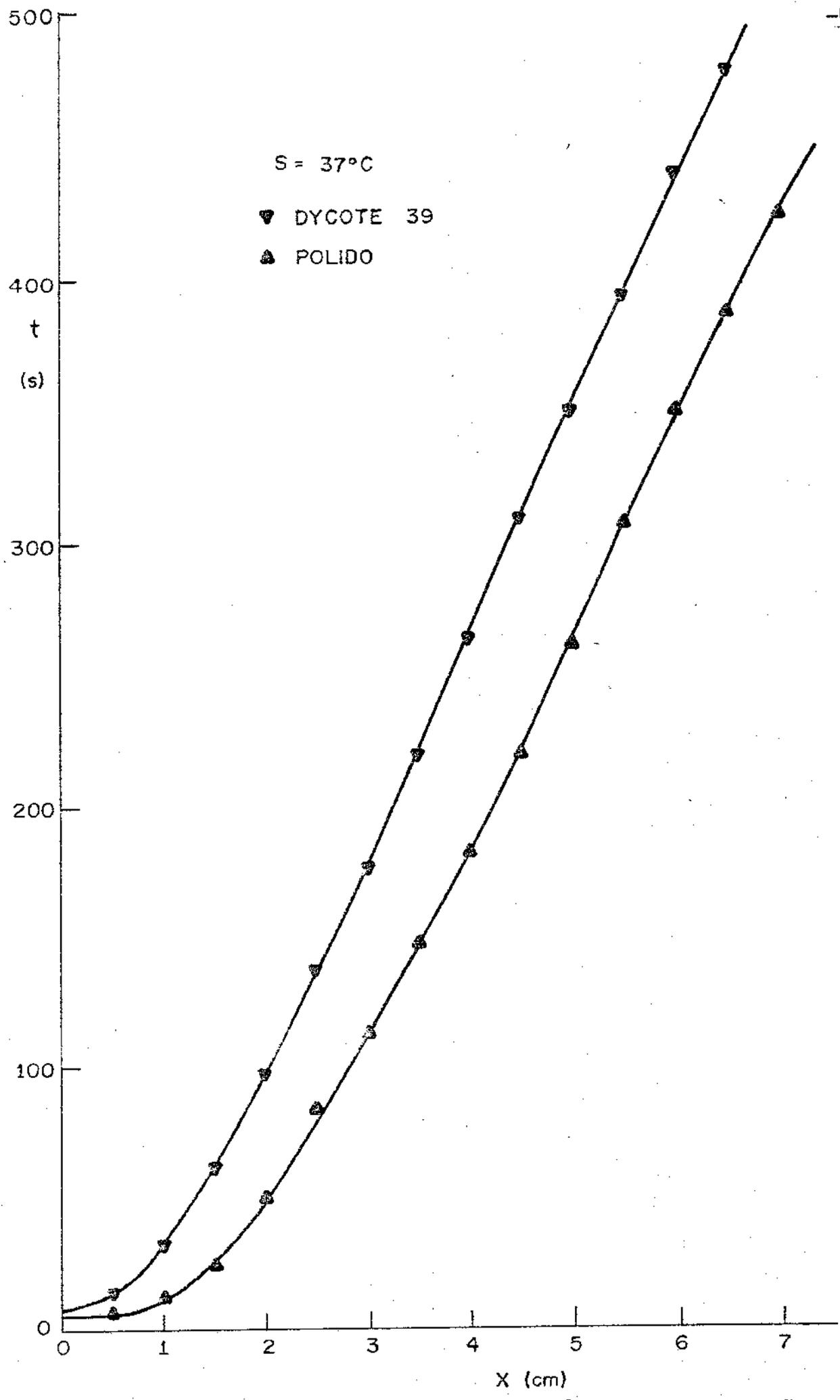


Figura III.1.(b) - Curvas experimentais da cinética de solidificação do eutético Sn-Pb, sob duas condições de contato térmico. Tempo (t) necessário para solidificar - uma espessura (X), com 37°C de superaquecimento.

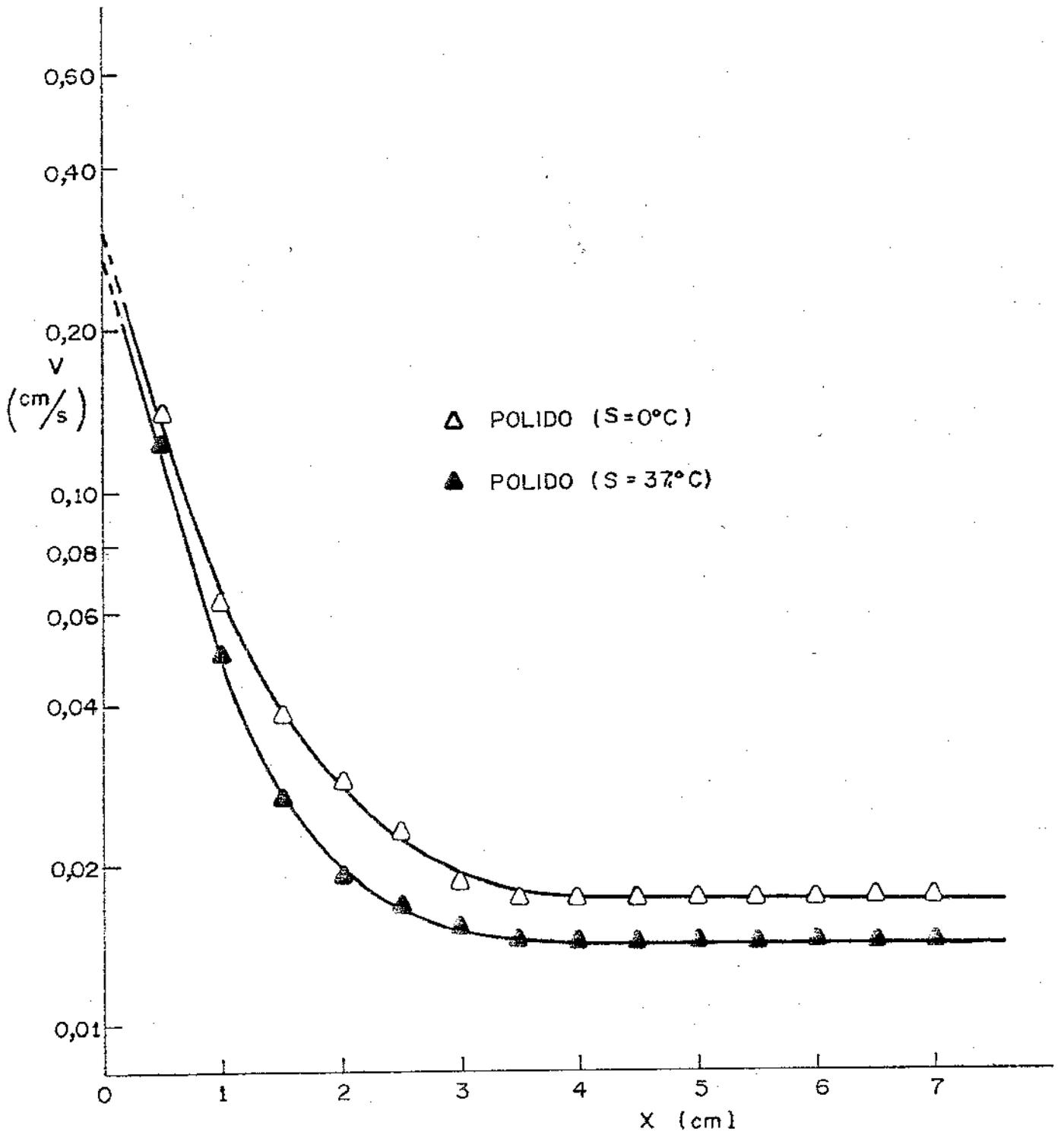


Figura III.2.(a) - Variação da velocidade de solidificação (V) em função da espessura solidificada (X), para o eutético Sn-Pb solidificado com interface metal/molde polida e sob duas condições de superaquecimento ; nulo ($S=0$) e com 37°C de superaquecimento ($S=37^{\circ}\text{C}$). Escala semi-log.

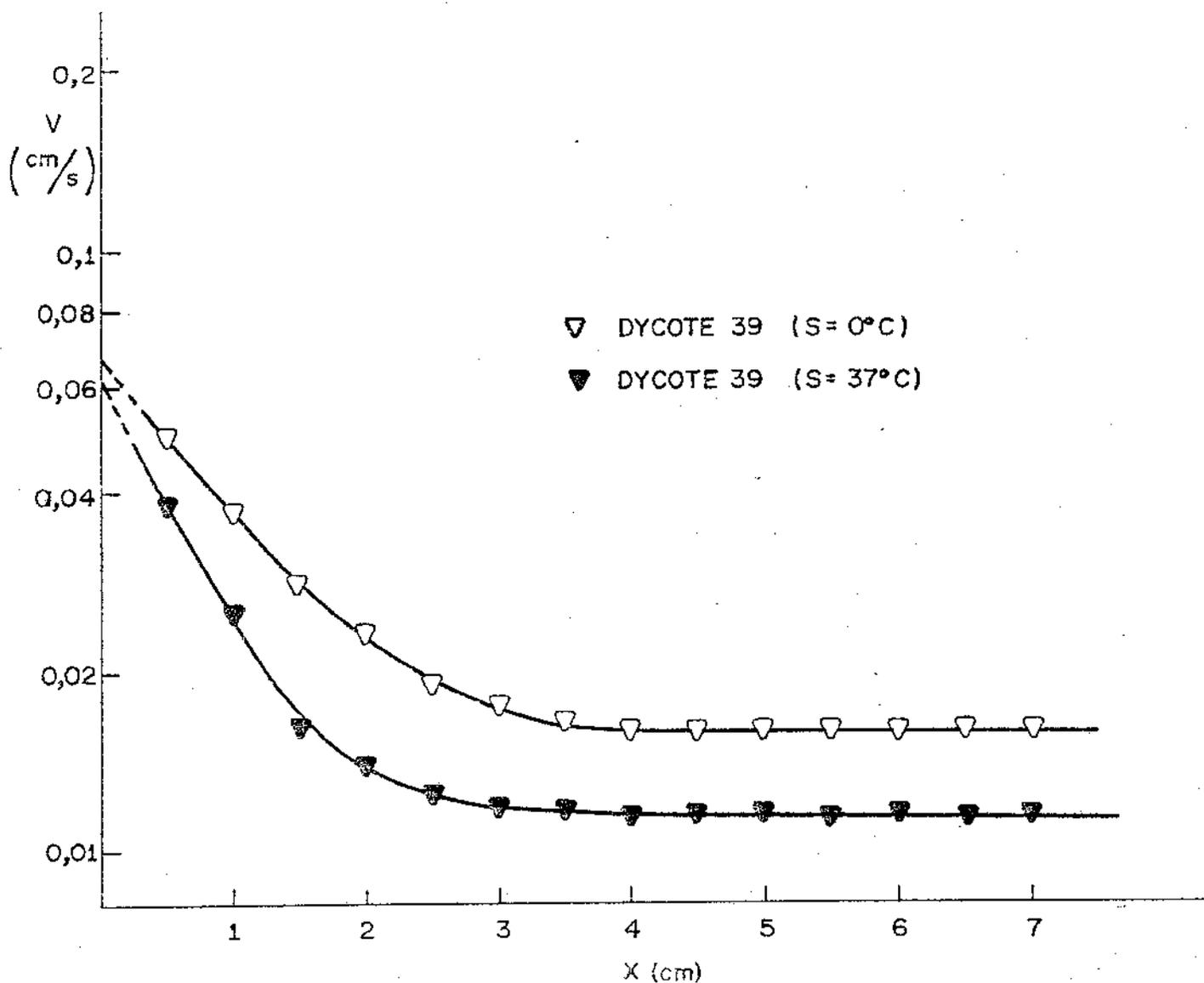


Figura III.2.(b) - Variação da velocidade de solidificação (V) em função da espessura solidificada (X), para o eutético Sn-Pb solidificado com a interface metal/molde recoberta com Dycote 39, e sob duas condições de superaquecimento; nulo ($S=0$) e com 37°C de superaquecimento ($S=37^\circ\text{C}$). Escala semi-log.

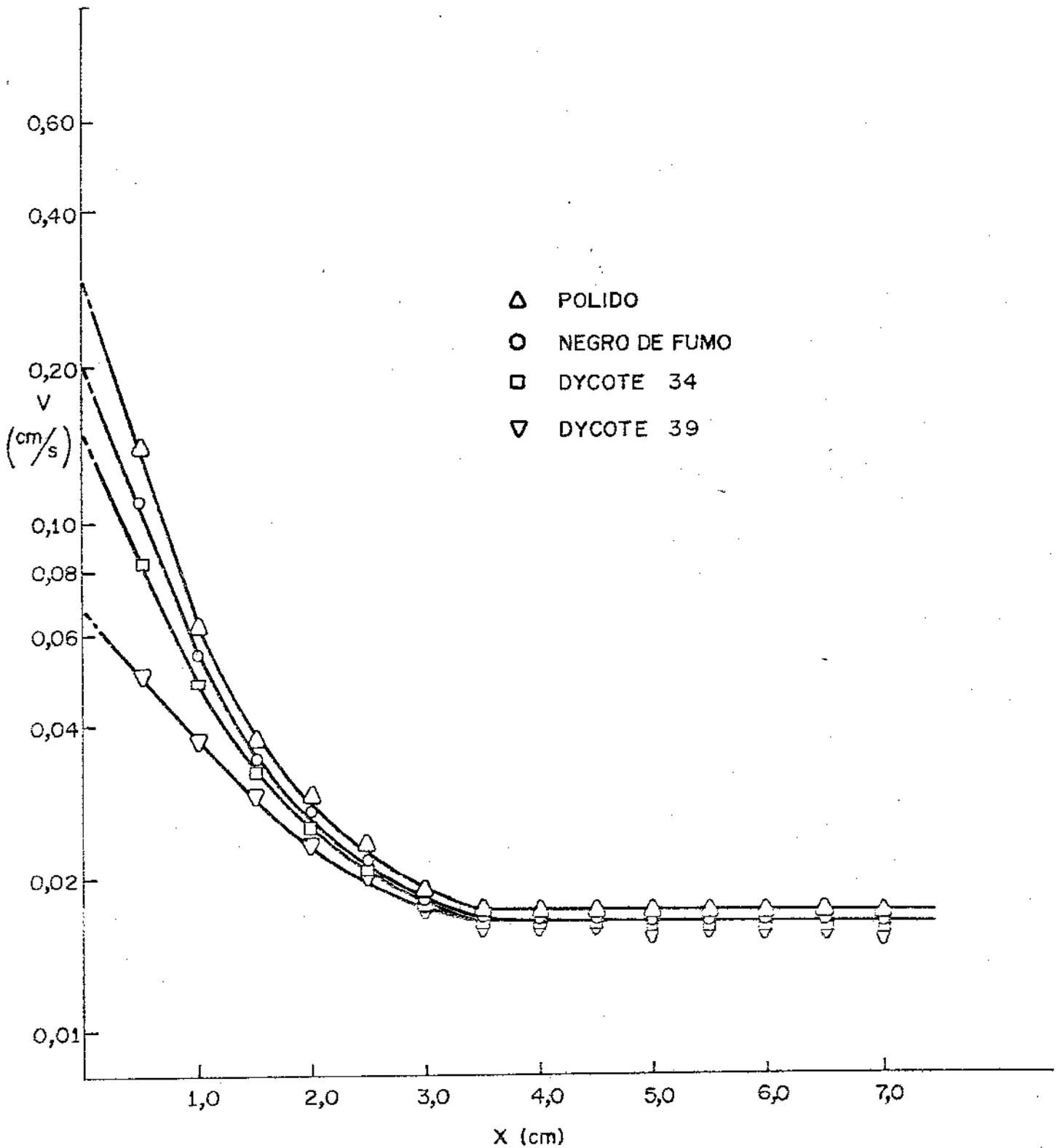


Figura III.2.(c) - Variação da velocidade de solidificação (V) em função da espessura solidificada (X), para o eutético Sn-Pb solidificado sob diversas condições de contato térmico na interface metal/molde e superaquecimento nulo. Escala semi-log.

Pode-se notar através da Figura III.2(c) que a velocidade de solidificação é essencialmente constante e da mesma ordem de grandeza para as diferentes condições de contato térmico, para valores de camada solidificada da ordem de 4,0 cm, sendo portanto praticamente independente do tipo de recobrimento utilizado na interface metal/molde após este valor.

Para melhor visualização da cinética do processo, as curvas de velocidade de solidificação, em função da espessura solidificada, podem ser apresentadas em escala log-log, conforme mostra a Figura III.3(a). Pode-se observar que a solidificação realizou-se em dois regimes distintos de velocidade. A partir de um valor inicial, relativamente elevado, a velocidade entra em um regime de queda acentuada até um determinado valor que chamaremos de Velocidade Crítica (V_c), para a qual corresponde uma espessura solidificada que chamaremos de Espessura Crítica (X_c). O ponto de coordenadas (V_c, X_c), representa a transição entre os dois regimes de velocidade. A partir deste ponto a velocidade assume um valor essencialmente constante em função da espessura solidificada, o que demonstra a existência de um regime cinético independente do tipo de contato térmico da interface metal/molde, a partir da espessura crítica de solidificação. Mesmo para o caso de solidificação com superaquecimento, conforme o mostrado na Figura III.3(b), nota-se que a variação da velocidade continua apresentando um ponto crítico de transição (V_c, X_c) característico.

III.3 - Determinação do Coeficiente de Transmissão de Calor da Interface Metal/Molde (h_i)

Com os valores da velocidade inicial do processo de solidificação (V_0), para as diferentes condições de contato térmico de interface metal/molde, obtidos no item anterior, juntamente com a equação /27/ desenvolvida no Capítulo I, pode-se determinar os valores do coeficiente h_i conforme o sumarizado na Tabela III.7.

Pode-se notar pelos valores do coeficiente h_i apresentados na Tabela III.7 que a aplicação de recobrimentos isolantes na interface metal/molde reduz o valor de h_i . Esta redução se faz notar de forma sensível para o recobrimento Dycote 39. Tomando como referência o valor encontrado para a interface metal/molde polida, a queda percentual dos valores de h_i para os recobrimentos utilizados foram os seguintes :

- (a) Dycote 39 - - 79%
- (b) Dycote 34 - - 51%
- (c) Negro de fumo - - 38%

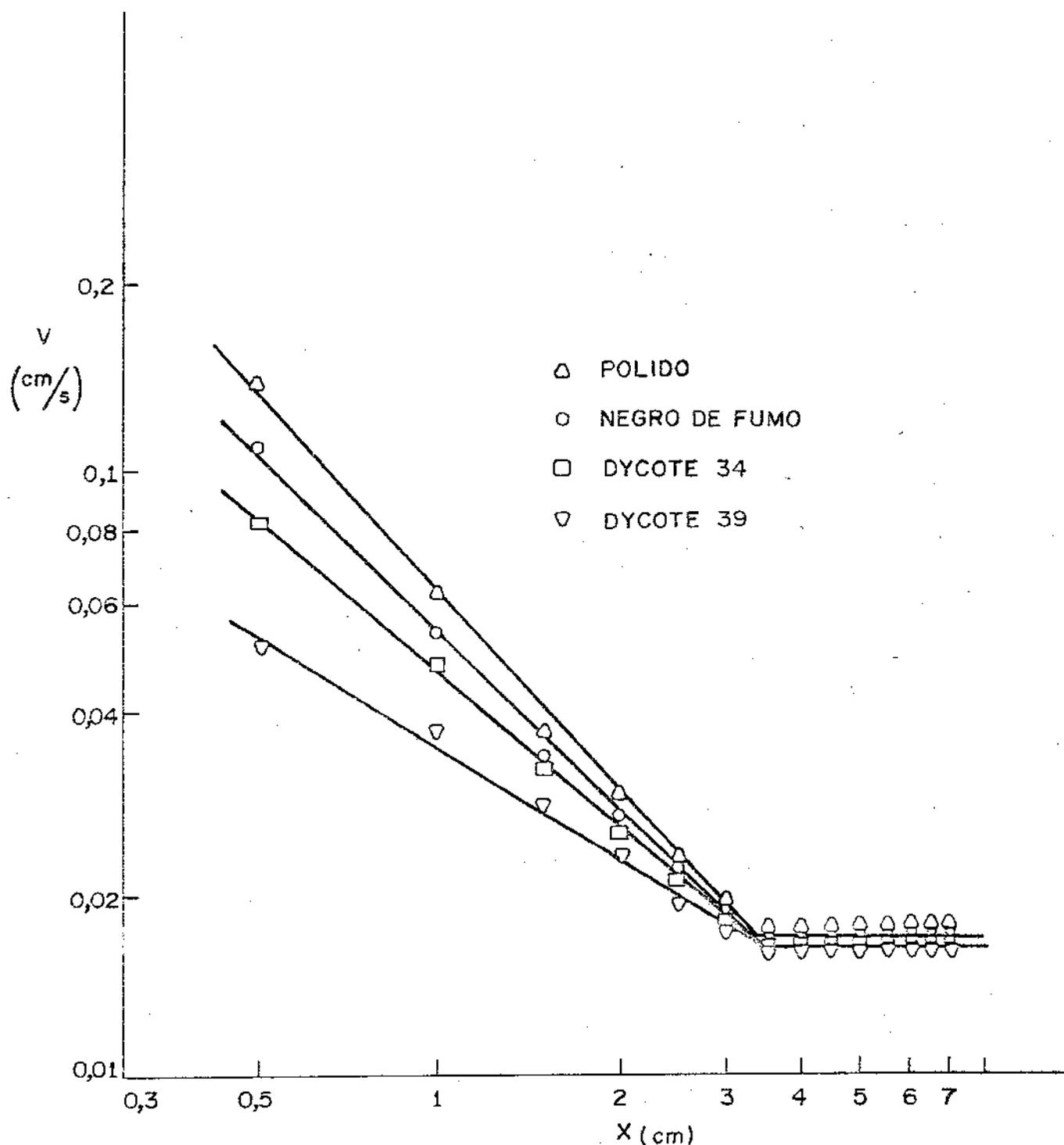


Figura III.3 (a) - Velocidade de solidificação (V) em função da espessura solidificada (X) para diversas condições de contato térmico e superaquecimento nulo. Escala log-log.

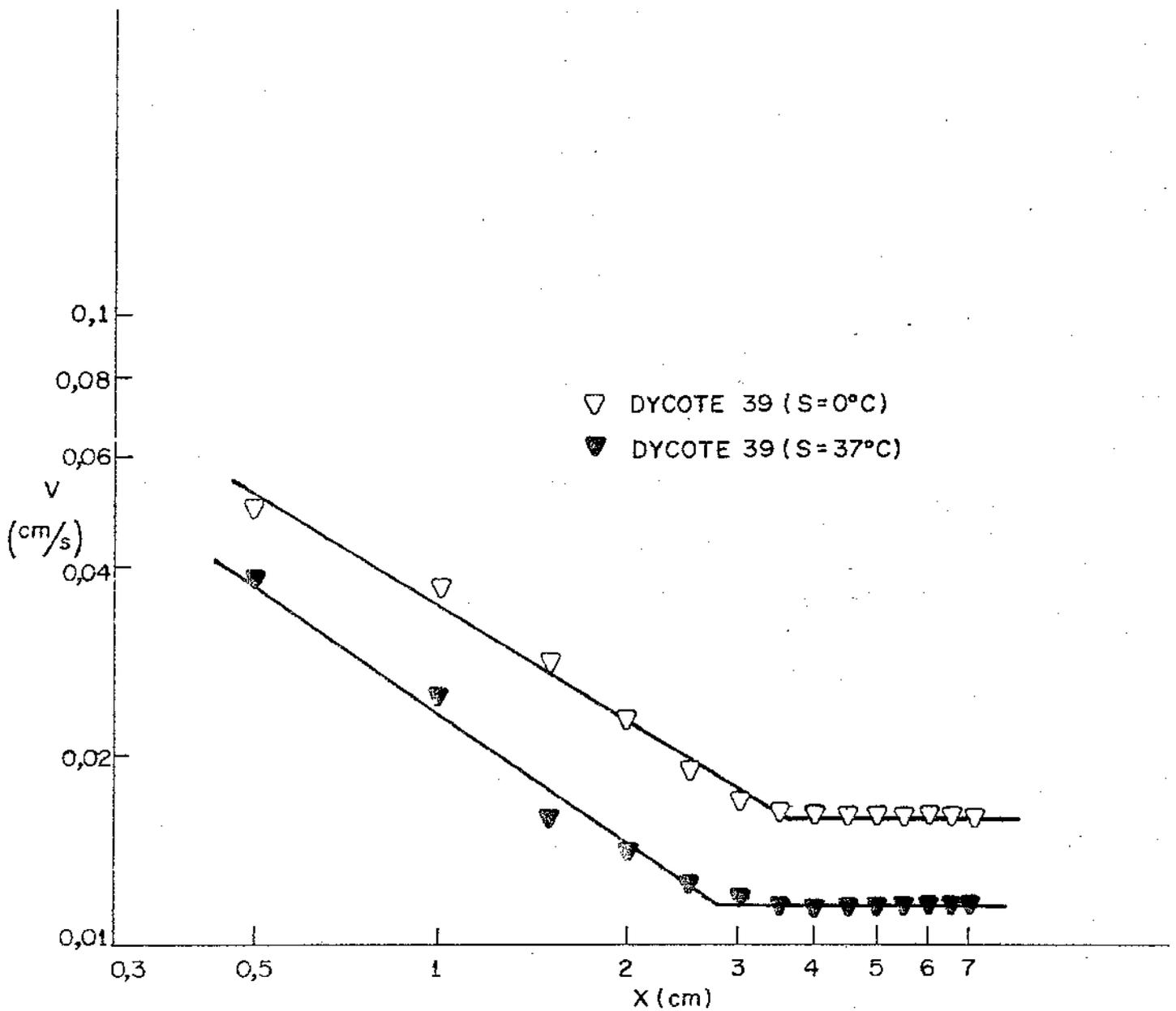


Figura III.3 (b) - Velocidade de solidificação (v) em função da espessura solidificada (X) para a interface metal/molde recoberta com Dycote 39 e diferentes valores de superaquecimento. Escala log-log.

Interface Metal/Molde	Velocidade Inicial do processo de solidificação V_0 (cm/seg)	Coefficiente de transmissão de calor na interface metal/molde h_i (cal/cm ² . °C seg)
Polida	30×10^{-2}	16×10^{-2}
Negro de Fumo	20×10^{-2}	10×10^{-2}
Dycote 34	15×10^{-2}	$7,8 \times 10^{-2}$
Dycote 39	$6,6 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-2}$

Tabela III.7 - Valores da velocidade inicial do processo de solidificação e coeficiente de transmissão de calor na interface metal/molde em função de diferentes condições de contato térmico.

o que mostra a notável eficácia do Dycote 39 como recobrimento isolante de paredes de molde.

III.4 - Variação do Gradiente Térmico no Sólido Durante o Processo de Solidificação

Com a finalidade de determinar o gradiente térmico no eutético sólido durante a solidificação, registrou-se a variação da temperatura junto à interface metal/molde (T_i). Com estes resultados, e juntamente com as curvas de cinética do processo de solidificação para as diversas condições de contato térmico, determinou-se a variação da temperatura da interface metal/molde em função da espessura solidificada, conforme mostra a Figura III.4. Com estes dados, e a partir das relações :

$$\bar{G}_s = \frac{T_f - T_i}{X} \quad (^\circ\text{C}/\text{cm}) \quad /34/$$

ou

$$\bar{G}_s = \frac{\Delta T_s}{X} \quad /35/$$

pode-se determinar os valores do gradiente médio no eutético sólido em função da espessura solidificada para as diversas condições de contato térmico utilizadas, conforme o apresentado na Figura III.5.

O registro de T_i nos permite, portanto, fazer uma previsão a respeito do comportamento do perfil de temperatura no sólido, uma vez que representa a mínima temperatura do sólido enquanto a temperatura máxima do sólido corresponde à temperatura de fusão do eutético. O gradiente térmico médio no sólido permite uma visualização de tal comportamento, uma vez que é uma relação da diferença entre as temperaturas extremas no sólido e a espessura solidificada. Pode-se notar através da Figura III.5, que para a interface metal/molde polida, os valores do gradiente médio no sólido apresentam-se muito elevados (da ordem de 10^2 $^\circ\text{C}/\text{cm}$) até 1 cm de espessura solidificada, enquanto que para a interface metal/molde coberta por recobrimentos isolantes tais valores não são tão elevados (da ordem de 30 a 50 $^\circ\text{C}/\text{cm}$), e apresentam praticamente um mesmo nível de valores de gradiente independentemente do tipo de recobrimento utilizado.

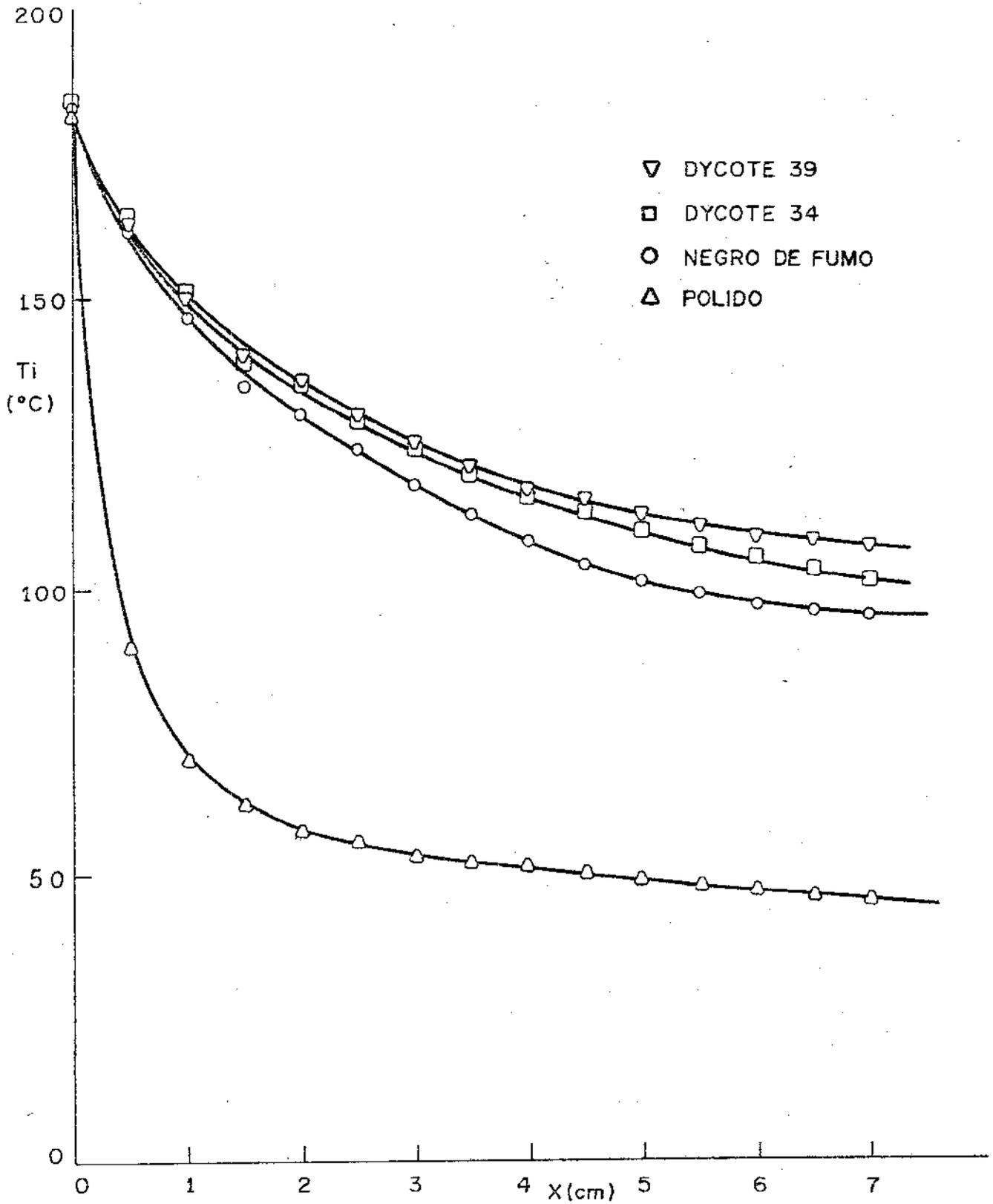


Figura III.4 - Variação da temperatura da interface metal/molde (T_i) em função da espessura solidificada (X), para diversas condições de contato térmico na interface metal/molde.

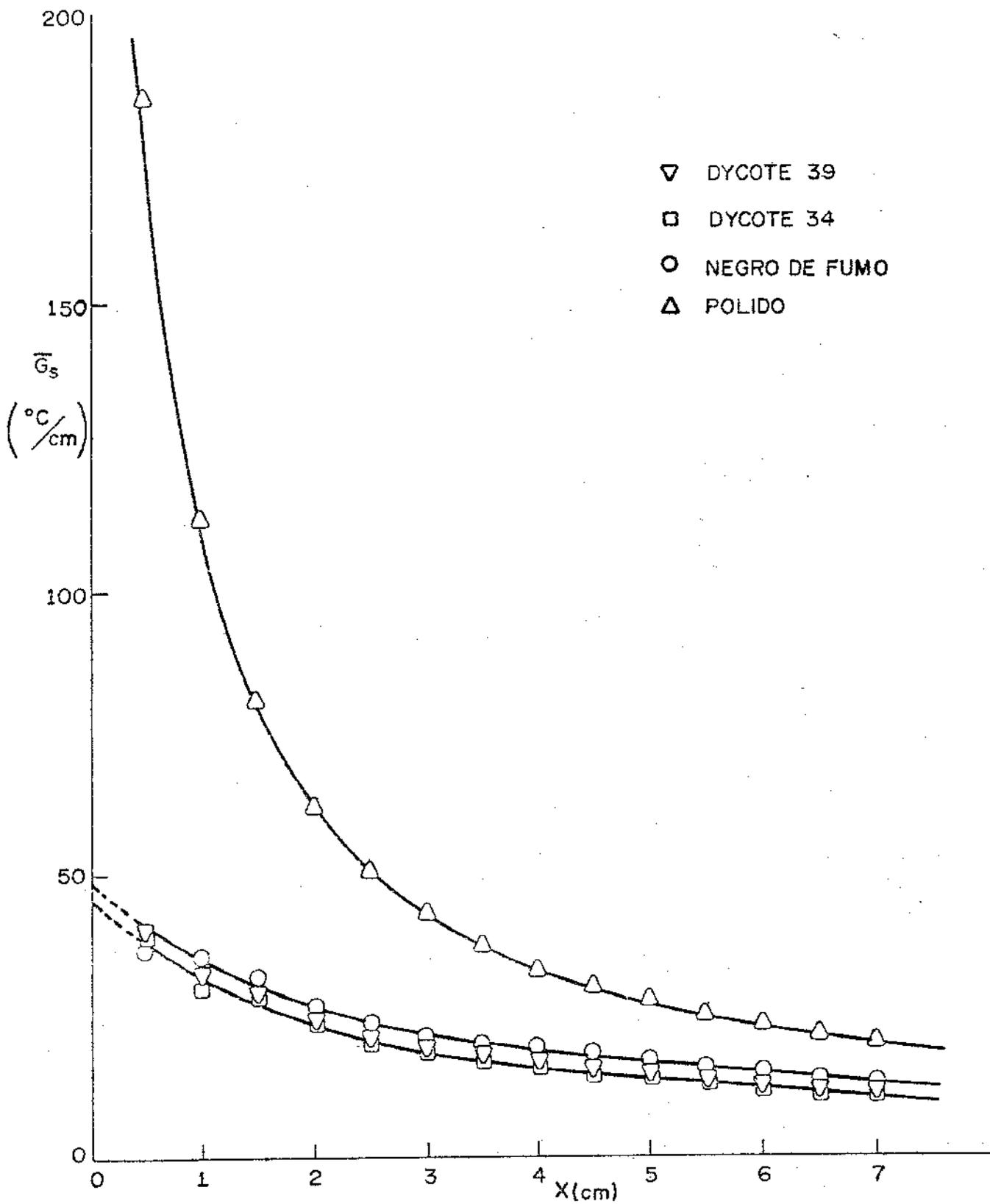


Figura III.5 - Variação do gradiente térmico médio no sólido (G_s) em função da espessura solidificada (X), para diversas condições de contato térmico na interface metal/molde.

III.5 - Variação do Gradiente Térmico no Líquido Durante o Processo de Solidificação

Para as duas condições extremas de transferência de calor utilizadas na parte experimental do trabalho, respectivamente interface metal/molde polida e interface recoberta com Dycote 39, foram registradas as variações da temperatura num ponto distante oito centímetros da interface (T_8), com a finalidade de determinar o gradiente térmico médio no líquido durante o processo de solidificação. Na Figura III.6 apresenta-se a variação da diferença entre a temperatura no ponto citado e a temperatura de fusão do eutético Sn-Pb (T_f), em função da espessura solidificada (X). Com os dados da Figura III.6 e a partir da relação:

$$\bar{G}_L = \frac{T_8 - T_f}{8 - X} \quad (^\circ\text{C}/\text{cm}) \quad /36/$$

ou

$$\bar{G}_L = \frac{\Delta T_L}{8 - X} \quad /37/$$

pode-se determinar os valores do gradiente médio no líquido em função da espessura solidificada para as duas condições de contato térmico citadas, conforme o apresentado na Figura III.7. Pode-se notar através desta Figura que o gradiente se mantém sem variações apreciáveis até determinada espessura, passando em seguida a um regime de queda acentuada até sua total eliminação. Nota-se também que o gradiente se mantém até maiores valores da espessura solidificada para o caso da interface metal/molde polida do que para o caso de recobrimento com Dycote 39, e que sua total eliminação também se verifica para um menor valor da espessura solidificada, no caso da interface metal/molde polida.

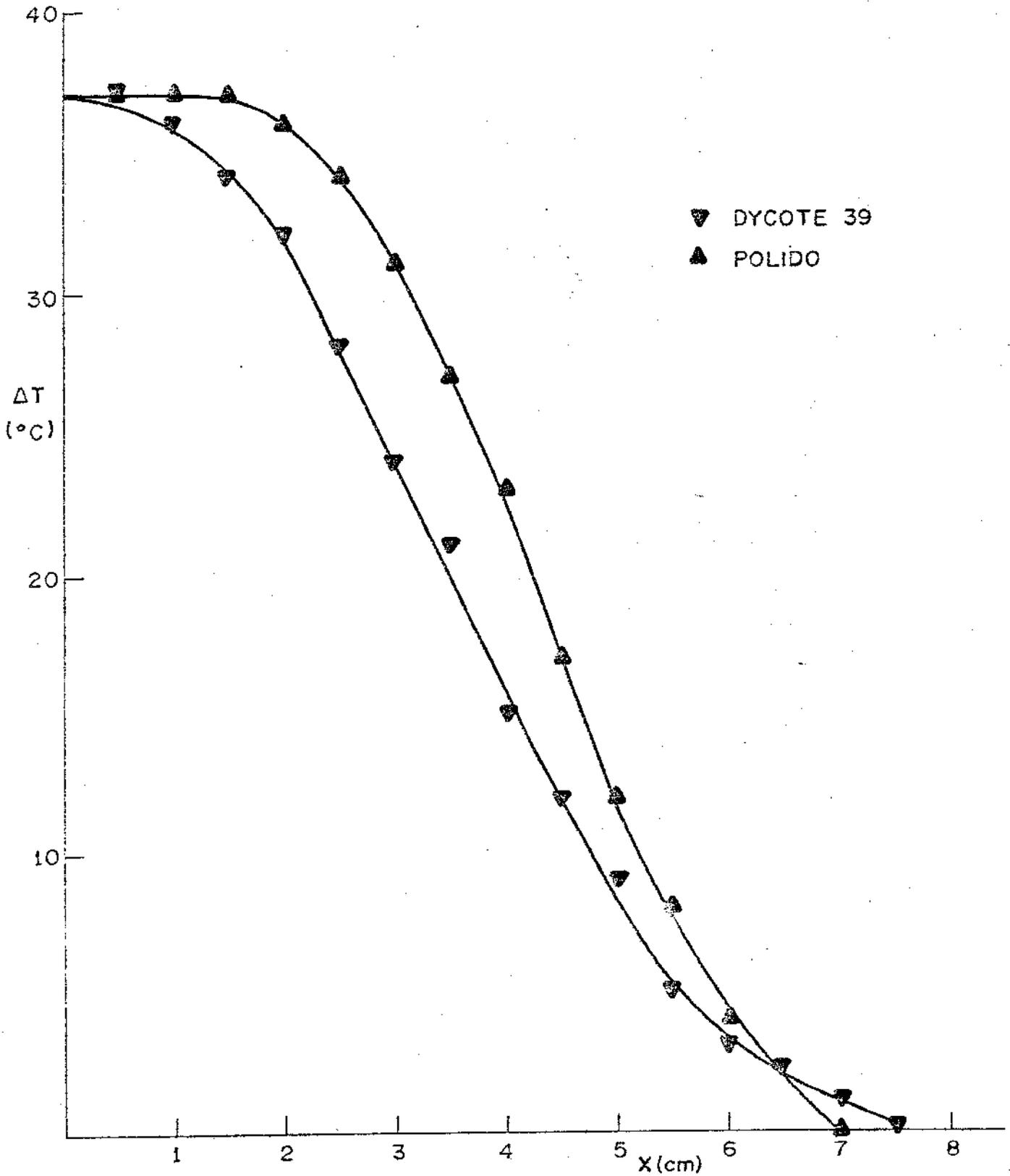


Figura III.6 - Variação da diferença (ΔT_L) entre a temperatura num ponto distante oito centímetros da interface metal/molde e a temperatura de fusão do eutético Sn-Pb em função da espessura solidificada (X) para duas condições de contato térmico na interface metal/molde.

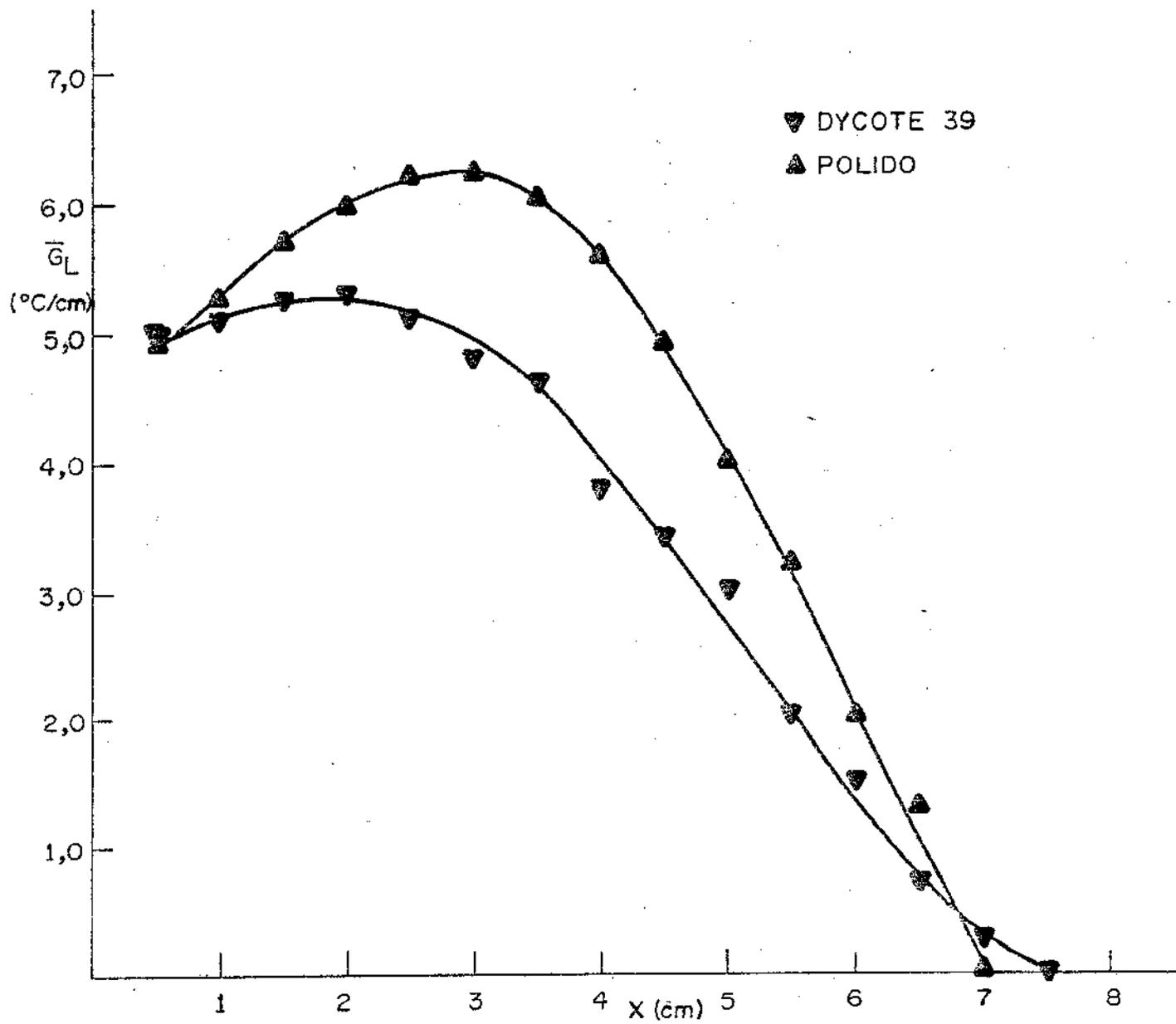


Figura III.7 - Variação do Gradiente térmico médio no líquido (\bar{G}_L) em função da espessura solidificada para duas diferentes condições de contato térmico na interface metal/molde.

III.6 - Modelo da Cinética de Solidificação

Assumindo o modelo cinético desenvolvido no capítulo I, na sua forma adimensional representado na equação /23/ :

$$t^* = \left(\frac{x^*}{2\phi} \right)^2 + H^* x^*$$

e calculando o valor de ϕ através da relação (31) :

$$\sqrt{\pi} \phi \exp(\phi^2) [M + \operatorname{erf}(\phi)] = \frac{1}{H^*}$$

onde $M = 0$ (molde refrigerado)

e H^* pode ser calculado a partir dos valores das propriedades físicas do eutético Sn-Pb, apresentados no apêndice B, chegamos a:

$$t^* = 0,74 x^{*2} + 0,81 x^* \quad /38/$$

que representa o modelo particularizado para o caso da solidificação do eutético Sn-Pb.

Adimensionalizando os pontos obtidos experimentalmente, e fazendo uma regressão polinomial dos mesmos, chegaremos a uma correspondência entre tempo adimensional e espessura adimensional dado por:

$$t^* = 1,63 x^{*2} + 2,88 x^* \quad /39/$$

Na Figura III.8, são mostrados as duas curvas representadas pelas equações /38/ e /39/, obtidos no "plotter" da calculadora eletrônica HP 9810-A.

Pode-se observar facilmente que o modelo teórico, apesar de sua validade qualitativa, não pode ser aplicado quantitativamente, devido a diferen

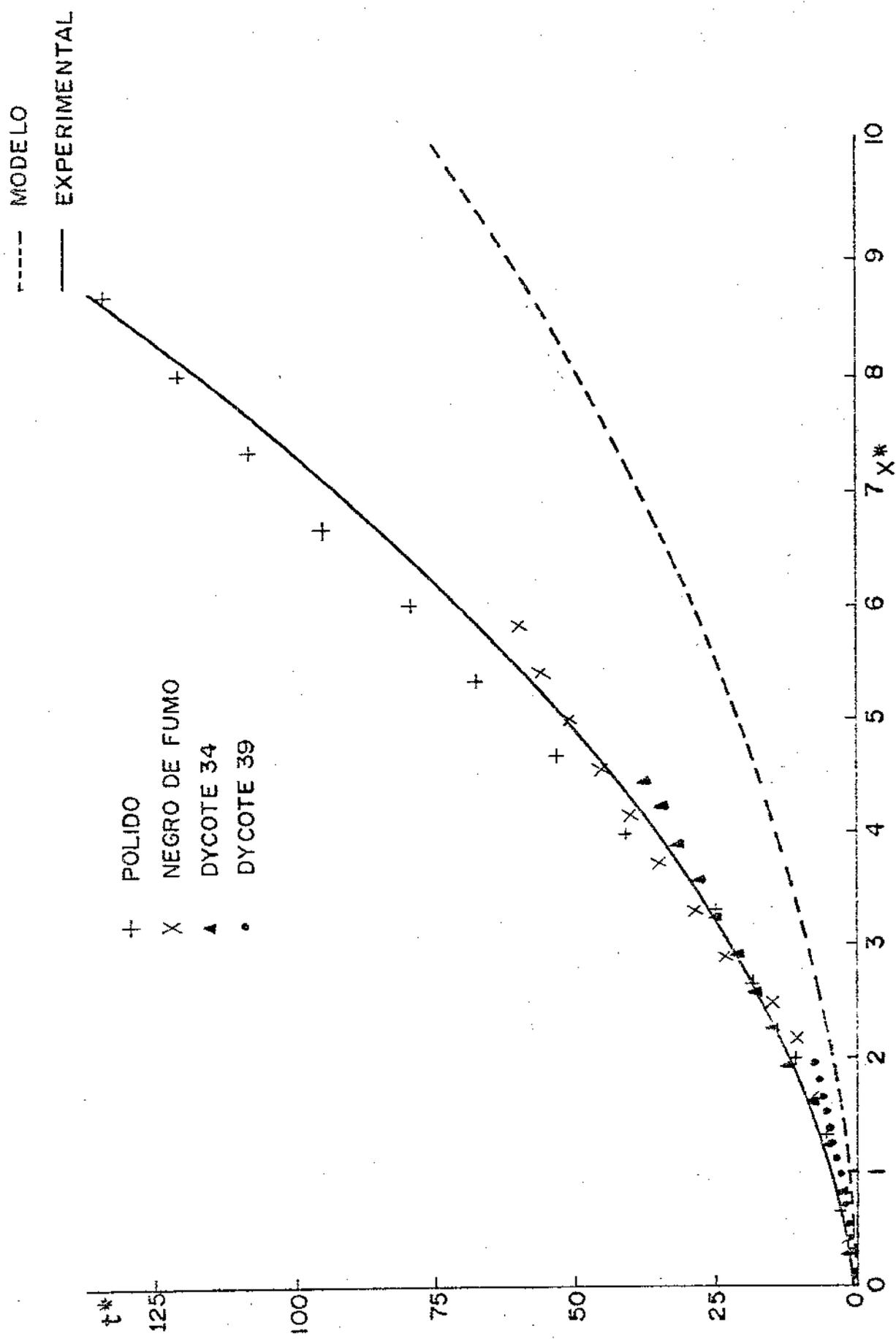


Figura III.8 - Variação do tempo de solidificação em função da espessura solidificada, colocados em sua forma adimensional. Curva representativa do modelo cinético parabólico e curva obtida por regressão dos pontos experimentais.

ça dos coeficientes da equação teórica /38/ e da equação experimental /39/. Assim sendo o modelo teórico deverá sofrer uma correção de 220% no coeficiente quadrático e de 355% no coeficiente linear. A diferença assinalada entre as duas equações pode ser justificada pelo fato de que a estrutura eutética não preenche totalmente as condições de contorno estabelecidas pelo modelo teórico, o qual é válido para metais puros (31), particularmente no que se refere às diferenças de propriedades térmicas entre as duas fases que compõem o eutético - (as propriedades do eutético Sn-Pb que constam do Apêndice B são propriedades globais, que consideram uma distribuição equiaxial, e não unidirecional, da mistura de fases do eutético) (15).

III.7 - Formação da Macroestrutura

Na Figura III.9 é apresentada a macroestrutura de um lingote de eutético Sn-Pb, solidificado unidirecionalmente, destacando-se a região central do mesmo, na qual foram tomadas as medidas relativas à cinética do processo de solidificação. Para todas as condições de solidificação utilizadas, as medidas relativas à cinética, foram sempre tomadas nesta região central do lingote. Nas Figuras III.10 (a) e (b) e III.11 (a) e (b) são apresentadas as macroestruturas dos lingotes do eutético Sn-Pb para duas diferentes condições de contato térmico na interface metal/molde e diferentes valores de superaquecimento. Pode-se notar em todas as macroestruturas, o aparecimento de uma região de crescimento "progressivo" (zona colunar), seguida de uma região de crescimento "extensivo" sem um tamanho de grão definido. Na Tabela III.8 encontram-se relacionados os comprimentos "centrais" destas regiões de crescimento progressivo obtidos para as diversas condições de solidificação utilizadas.

Fazendo-se uma análise baseada na Tabela III.8, e nas Figuras III.3 (a) e (b), pode-se notar que os comprimentos das zonas colunares obtidas para as diversas condições de solidificação utilizadas, são valores bastante próximos das Espessuras Críticas (X_c) características das condições de solidificação.

Isto indica que o final da zona de crescimento progressivo se dá nas proximidades do início do regime de velocidade constante, ou seja, próximo ao ponto de transição entre os dois regimes de velocidade. Para o caso de solidificação com superaquecimento, pode-se notar também que o final da região de crescimento progressivo coincide razoavelmente com o início do regime de queda acentuada do gradiente térmico no líquido, conforme o ilustrado na Figura III.12 - corroborando as observações acima.

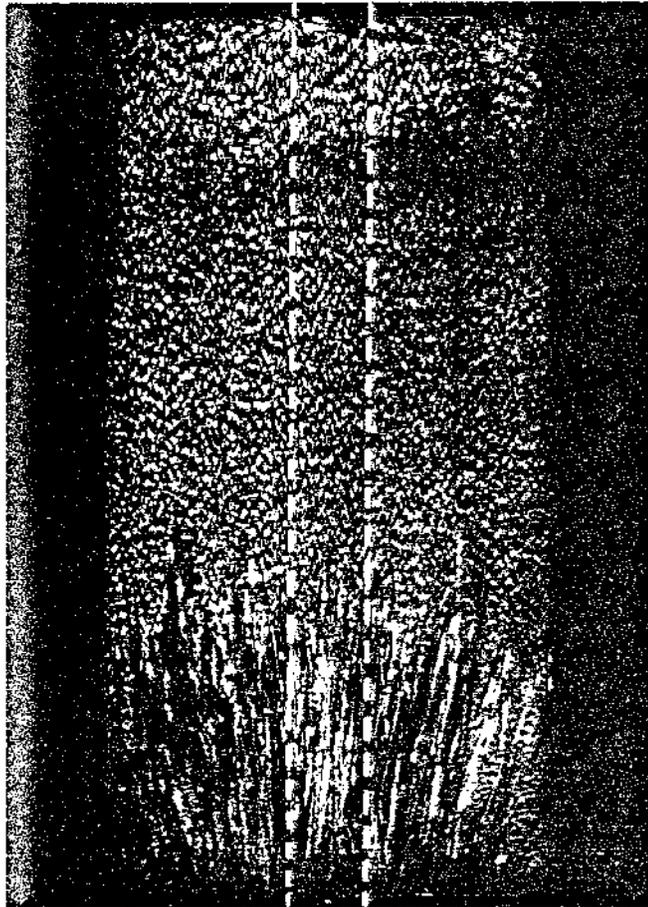
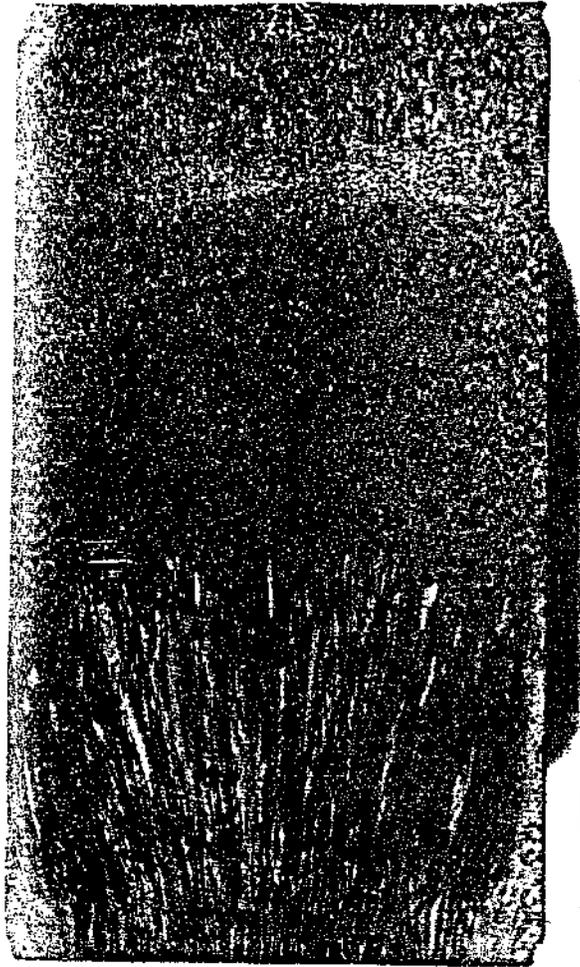
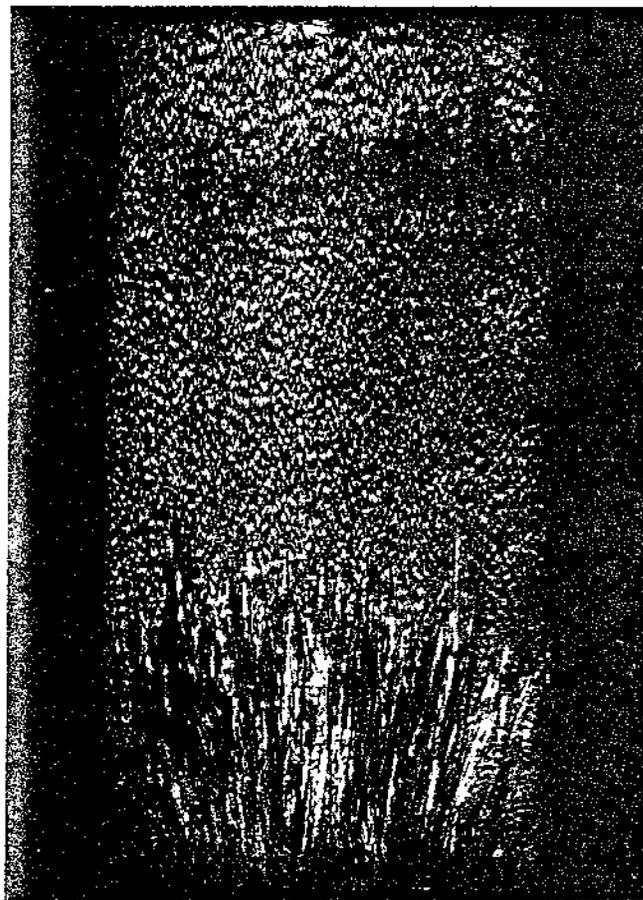


Figura III.9 - Macroestrutura de um lingote de eutético Sn-Pb, destacando-se a região central do mesmo, onde foram realizadas as medidas de temperatura e do avanço da interface sólido/líquido.



(a)

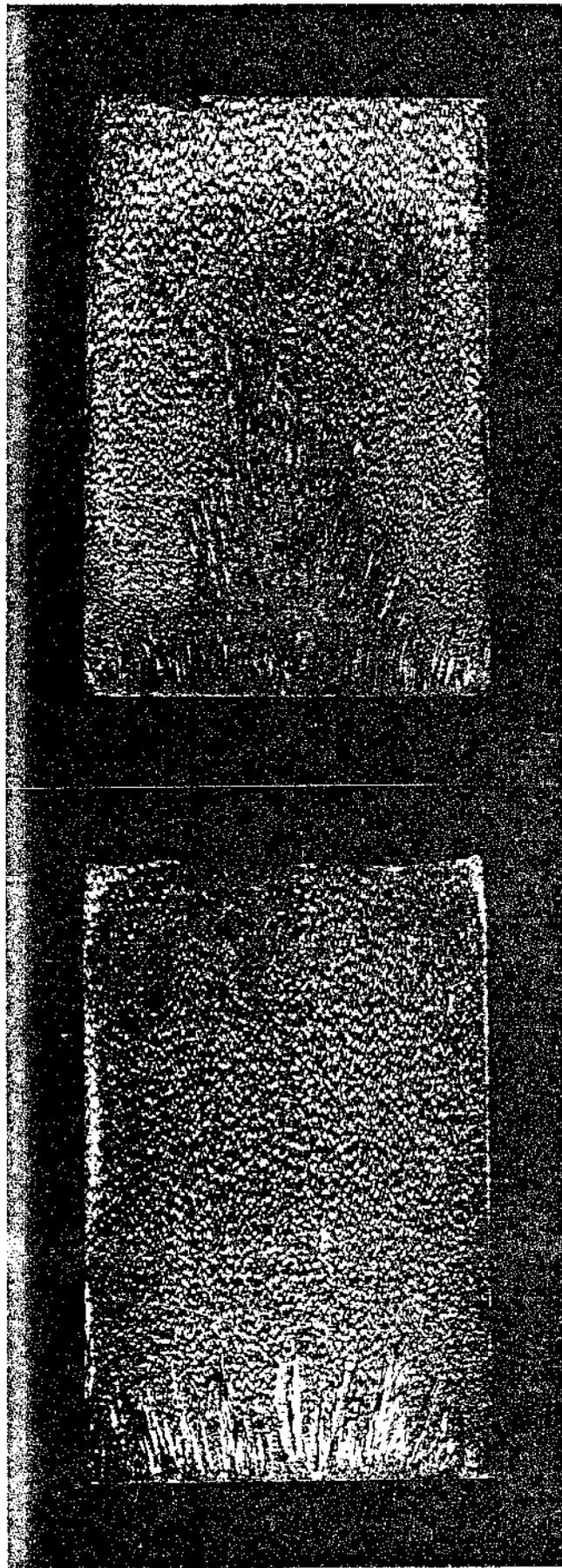


(b)

Figura III.10 - Macroestruturas de lingotes de eutético Sn-Pb solidificados unidirecionalmente e com a interface metal/molde polida.

(a) superaquecimento nulo (X 0,9)

(b) superaquecimento de 37°C (X 0,8)



(a)

(b)

Figura III.11 - Macroestruturas de lingotes de eutético Sn-Pb solidificados unidirecionalmente e com a interface metal/molde recoberta com Dycote 39. (a) superaquecimento nulo (X 0,8)
(b) superaquecimento de 37°C (X 0,8)

Contato Térmico na Interface Metal/Molde	Comprimento da Zona de Crescimento Progressivo L (cm)	Superaquecimento S (°C)	Velocidade para X = L V (cm/A)	Gradiente Térmico Médio no Líquido \bar{G}_L (°C/cm)
Dycote 39	4,0	0	0,016	-
	2,1	37	0,011	5,3
Polido	3,8	0	0,017	-
	4,1	37	0,014	5,7
Dycote 34	3,7	0	0,016	-
Negro de Fumo	3,7	0	0,016	-

Tabela III.8 - Correlação entre as diferentes condições de solidificação utilizadas e o respectivo comprimento da zona de crescimento progressivo.

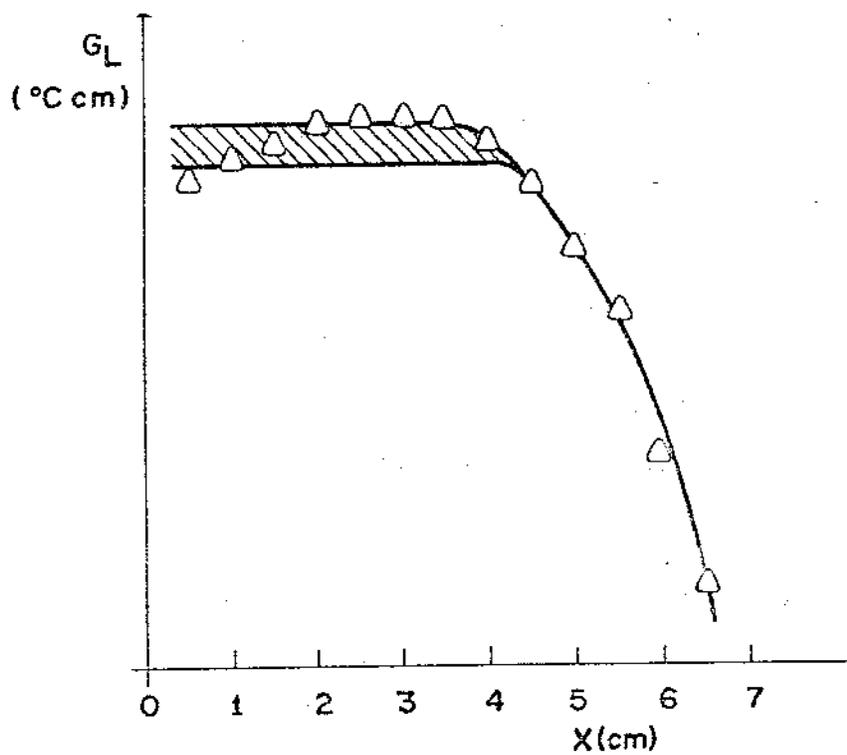
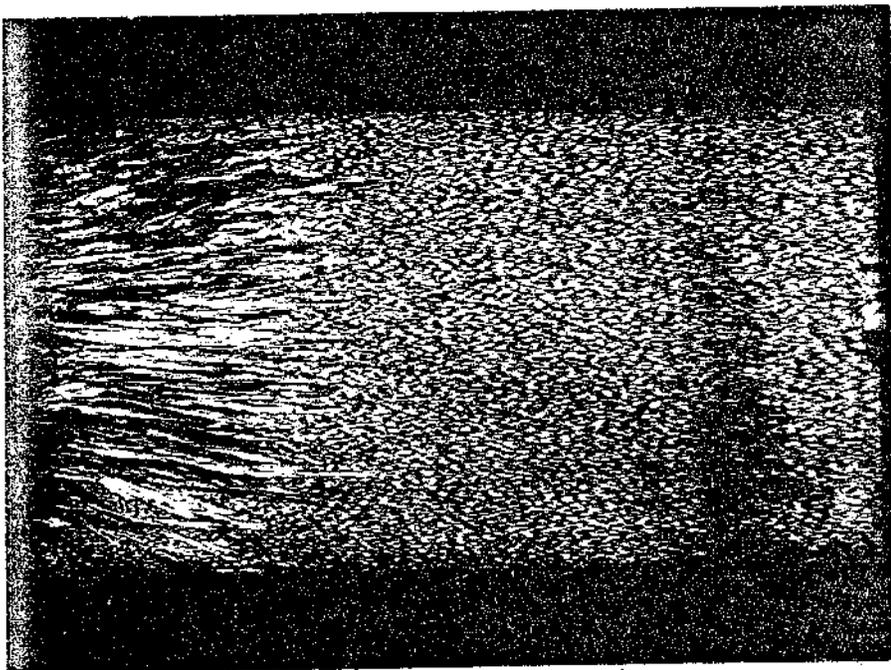


Figura III.12 - Comparação entre as dimensões da zona colunar e o comportamento do gradiente térmico no líquido. Interface metal/molde polida e 37°C de superaquecimento.

IV - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões relativas à solidificação unidirecional do eutético Sn-Pb em sistemas metal/molde refrigerados:

IV.1- As condições de solidificação utilizadas permitem a determinação do coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde (h_i) para diversas condições de contato térmico. Para o caso da melhor condição de transporte de calor (interface metal/molde polida) o valor deste coeficiente é:

$$h_i = 16 \times 10^{-2} \text{ cal/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C seg.}$$

A aplicação de recobrimentos isolantes na interface metal/molde provocam uma acentuada queda na taxa de transporte de calor, causando as seguintes reduções no valor do coeficiente acima:

Negro de fumo :	63 %
Dycote 34 :	49 %
Dycote 39 :	21 %

IV.2- As condições de solidificação utilizadas permitem a obtenção de uma gama de velocidades de 10^{-2} a 10^{-1} cm/seg., faixa esta coincidente com os valores observados na prática da fundição. A variação da velocidade de solidificação se processa sob dois regimes cinéticos: um regime inicial "progressivo" com velocidade decrescente, e um regime final "extensivo" com velocidade essencialmente constante. A transição entre os dois regimes se dá num ponto característico definido por uma espessura solidificada crítica (X_c) que corresponde a uma velocidade crítica (V_c).

IV.3- Para o caso da solidificação sem superaquecimento no líquido (gradiente térmico nulo) o contato térmico ingere somente no regime inicial progressivo, ficando o regime final extensivo essencialmente independente do mesmo. Nestas condições ($S = 0$) o ponto de transição entre os dois regimes é dado por:

$$X_c = 3,5 \text{ cm}$$

$$V_c = 0,017 \text{ cm/seg.}$$

IV.4- Para o caso de solidificação com líquido superaquecido (gradiente térmico não nulo e decrescente) a transição entre os dois regimes de velocidade dependerá do comportamento do gradiente térmico durante a solidificação, coincidindo o ponto de transição com o início da queda acentuada do gradiente térmico no líquido. Sendo o comportamento do gradiente térmico no líquido dependente das condições de transporte de calor, para um mesmo superaquecimento, quanto menor o coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde, menores os valores de V_c e X_c do ponto de transição. Para o caso de superaquecimento de 37°C , os valores críticos do ponto de transição são:

Interface polida: $X_c = 3,8 \text{ cm}$; $V_c = 0,014 \text{ cm/seg.}$

Interface com Dycote 39: $X_c = 2,7 \text{ cm}$; $V_c = 0,011 \text{ cm/seg.}$

IV.5- As macroestruturas resultantes da solidificação revelam a existência de duas regiões estruturais: uma região inicial de grãos colunares e uma região final de tipo equiaxial e com tamanho de grão não definido, coincidindo o final da zona colunar com os valores da velocidade crítica (V_c) e de espessura crítica (X_c), características do ponto de transição entre os dois regimes da cinética de solidificação.

IV.6- A cinética do processo de solidificação de todos os casos observados pode ser englobada empírico-experimentalmente na seguinte equação adimensional:

$$t^* = 1,63 X^{*2} + 2,88 X^*$$

onde $t^* = \text{tempo adimensional} = \left(\frac{h_i}{b_s} \right)^2 t$

e $X^* = \text{espessura solidificada adimensional} = \frac{h_i}{k_s} \cdot X$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GORDON, P. - "Principles of Phase Diagrams" - McGraw-Hill Book Company Inc., 1968.
- (2) SCHEIL, E. - "Eutetic Crystallization" - Zeit fur Metallkunde, v. 45, p. 298, 1954.
- (3) KERR, H. W.; WINEGARD, W. C. - "Solidification of Eutetic Alloys", Journal of Metals, p. 563, 1966.
- (4) HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. - "Binary Eutetic Solidification", - Trans. AIME, v. 236, p. 843, 1966.
- (5) MILLER, W. A.; CHADWICK, G. A. - "Growth Forms and Equilibrium Shapes of Crystals in the Melt" - The Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, p. 49, 1968.
- (6) SIMPSON, B. L. - "History of the Metal Casting Industry" - American Foundrymen's Society, 1969.
- (7) HUGHES, I. C. H. - "A Review of Solidification of Cast Irons with Flake Graphite Structures" - The Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, p. 184, 1968.
- (8) GALASSO, F. S. - "Unidirectionally Solidified Eutectics for Optical, Electronic, and Magnetic Applications" - Journal of Metals, p. 17, 1967.
- (9) WEISS, H. - "Electromagnetic Properties of Eutetic Composites" (A Critical Review) - Met. Trans. , v. 2, p. 1513, 1971.
- (10) HURLE, D. T. J.; HUNT, J. D. - "Structure of Directionally Solidified Semiconductor Eutectics" - The Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, p. 162, 1968.

- (11) ALBRIGHT, D. L.; KRAFT, R. W. - "Structural Characteristics of the Fe-FeS Eutetic" - Trans. AIME, v. 236, p. 998, 1966.
- (12) LEVY, S. A.; KIM, Y. B.; KRAFT, R. W. - "Effect of Structure on the Superconducting Properties of Eutetic Alloys" - J. Appl. Phys, v. 37, p. 3659, 1966.
- (13) KRAFT, R. W. - "Controlled Eutetics" - Journal of Metals, p. 192, 1966.
- (14) HASEMEYER, E. A.; LOYOY, C. V.; LACY, L. L. - "Copper Aluminium Eutetic" - Proceedings Third Space Processing Symposium - Skylab Results , v. I , 1974.
- (15) TILLER, W. A.;- "Poliphase Solidification" - Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, Ohio, p. 276, 1958.
- (16) CLING, H. E.; LIVINGSTON, J. D. - "High-Speed Directional Solidification of Sn-Pb Eutetic Alloys" - Trans. AIME, v. 245, p. 1987, 1969.
- (17) TILLER, W. A.; MRDJENOVICH, R. - "Solidification of Lamellar Eutetic Systems" - J. Appl. Physl, v. 43, p. 3639, 1963.
- (18) LIVINGSTON, J. D.; CLINE, H. E.; KOCH, E. F.; RUSSEL, R. R. - "High Speed Solidification of Several Eutetic Alloys" - Acta Metallurgica, v. 18, p. 399, 1970.
- (19) MOORE, A.; ELLIOT, R. - "Interface Undercooling During Eutetic Solidification" - The Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, p. 167 , 1968.
- (20) BERTORELLO, H. R. - Tese de Doutoramento, Universidade de Cordoba, Argentina, 1971.
- (21) JACKSON, K. A.; HUNT, J. D. - "Lamellar and Rod Eutetic Growth" - Trans. AIME, v. 236, p. 1129, 1966.

- (22) LESOULT, G.; TURPIN, M. - "Étude Théorique sur la Croissance des Eutectiques Lamellaires" - Mémoires Scientifiques Revue Métallurgie, v. LXVI, p. 620, 1969.
- (23) COOKSEY, D. S. J.; HELAWELL, A. - "The Microstructures of Ternary Eutectic Alloys in the Systems Cd-Sn-(Pb, In, Tl), Al-Cu-(Hg, Zn, Ag), e Zn-Sn-Pb", Journal the Inst. of Metals, v. 95, p. 183, 1967.
- (24) CHADWICK, G. A. - "Modification of Lamellar Eutectic Structures" - Journal Inst. Metals, v. 91, p. 298, 1962.
- (25) TILLER, W. A.; JACKSON, K. A.; RUTTER, J. W.; CHALMERS, B. - "The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals" - Acta Metallurgica, v. 1, p. 428, 1953.
- (26) CHADWICK, G. A. - "Controlled Eutectic Growth" - The Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, p. 138, 1968.
- (27) HUNT, J. D.; CHILTON, J. P. - "An Investigation of the Lamella Rod Transition in Binary Eutectics" - Journal Inst. Metals, v. 91, p. 338, 1963.
- (28) CHADWICK, G. A. - "Solidification of CuAl_2 -Al Eutectic Alloys" - Journal Inst. Metals, v. 91, p. 169, 1962.
- (29) COOKSEY, D. S. J. et al. - "Crystal Growth" - Pergamon Press, 1967.
- (30) GIGLIOTTI, M. F. X. ; COLLIGAN, G. A.; POWELL, G. L. F. - "Halo Formation in Eutectic Alloy Systems" - Met. Trans., v. 1, p. 891, 1970.
- (31) PIRES, O. S.; PRATES, M.; BILONI, H. - "Unidirectional Solidification of Metals with Zero Superheat" - Zeit für Metalkunde, v. 65, p. 143, 1974.
- (32) PIRES, O. S.; PRATES, M.; BILONI, H. - "Cinética da Solidificação de Metais Vazados sem Superaquecimento" - Metalurgia - ABM, v. 29, p. 813, 1973.

- (33) HANSEN, M. - "Constitution of Binary Alloys" - Mac Graw-Hill Book Company, New York, 1958.
- (34) PRATES, M.; FISSOLO, J.; BILONI, H. - "Solidificação Unidirecional de Metais : Parâmetros que Controlam a Lei de Crescimento" - Metalurgia, v.28 p. 593, 1972.
- (35) PRATES, M. - Tese de Doutorado - Universidade Nacional del Sur - Argentina, 1971.
- (36) HILLS, A. W. D.; MOORE, M. R. - "The Solidification of Pure Metals Under Unidirectional Heat Flow" - Trans. AIME, v. 245, p. 1481, 1969.

A P E N D I C E - A

Teoria de Crescimento de Eutéticos Lamelares

a) Teoria de Tiller

Considerando-se uma interface plana, que se move a velocidade constante V (Figura A.1), a quantidade de soluto segregado por unidade de comprimento e unidade de tempo pelas lamelas α é :

$$\lambda_{\alpha} V (1 - k_{\alpha}) C_{\alpha}^L \quad /A.1/$$

C_{α}^L - composição média do líquido junto a α

Em condições de estado estacionário esta quantidade de soluto tem que difundir-se lateralmente até a lamela β . A quantidade de soluto que cruza o limite α - β na unidade de tempo é :

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{2} V (1 - k_{\alpha}) C_{\alpha}^L \quad /A.2/$$

O gradiente lateral é máximo em frente à interface e nulo a alguma distância da mesma. Se chamarmos z a distância medida no líquido numa direção normal à interface e x normal ao limite α - β no plano da interface, o fluxo de matéria desde a metade de α até β é :

$$D \int_{x=0}^{x=\infty} \frac{dC}{dz} dx \quad /A.3/$$

Supondo que o limite superior de x é $\frac{\lambda}{2} = \lambda_{\alpha}$ e que $\frac{dC}{dz} \cong \frac{\Delta C}{\lambda/2}$,

com $\Delta C = C_{\alpha}^L - C_{\beta}^L$ o qual representa um valor médio de todos os gradientes

entre $x=0$ e $x = \frac{\lambda}{2}$; a integral resultará então :

$$D (\Delta C / \lambda/2) \quad /A.4/$$

Iguando os dois fluxos :

$$\frac{\lambda_{\alpha}}{2} V (1 - k_{\alpha}) C_{\alpha}^L = D (\Delta C / \lambda/2) \quad /A.5/$$

e supondo-se $C_{\alpha}^L \equiv C_E$

$$\Delta C = \frac{V (1 - k_{\alpha}) C_E \lambda_{\alpha}}{4D} \quad /A.6/$$

O super-resfriamento constitucional frente a cada fase \bar{e} :

$$\Delta T_C^{\alpha} = - m_{\alpha} (C_{\alpha}^L - C_E) ; \quad \Delta T_C^{\beta} = m_{\beta} (C_E - C_B^L)$$

$$m_{\alpha} < 0 \quad e \quad m_{\beta} > 0$$

$$\text{Em geral } \Delta T_C^{\alpha} \neq \Delta T_C^{\beta}$$

Supô-los iguais, seria a mesma coisa que afirmar que o diagrama de equilíbrio \bar{e} simétrico em relação ao ponto eutético.

Um superesfriamento adicional ΔT_B \bar{e} necessário para fornecer a energia necessária para a formação dos limites entre lamelas. A energia livre por unidade de volume do líquido devido ao superesfriamento ΔT_B \bar{e} :

$$\Delta F = \frac{L \rho \Delta T_B}{T_E} \quad /A.7/$$

ρ - densidade do líquido

L - calor latente de fusão por unidade de massa do líquido

ΔF - tem que ser de magnitude suficiente para permitir a formação do limite entre as fases α e β

Se o espaçamento lamelar é $\bar{\lambda}$, a área total do limite de fase por unidade de volume é $2/\bar{\lambda}$.

Se $\sigma_{\alpha\beta}$ é a energia superficial por unidade de área do limite entre α e β , a energia total no limite da interface será:

$$\Delta E = \frac{2 \sigma_{\alpha\beta}}{\bar{\lambda}} \quad /A.8/$$

igualando ΔE a ΔF :

$$\Delta T_B = \frac{2 \sigma_{\alpha\beta} T_E}{L \rho \bar{\lambda}} \quad /A.9/$$

O superesfriamento total em cada uma das fases é:

$$\Delta T^\alpha = \Delta T_C^\alpha + \Delta T_B$$

$$\Delta T^\beta = \Delta T_C^\beta + \Delta T_B$$

Como supôs-se a interface isotérmica $\Delta T^\alpha = \Delta T^\beta = \Delta T$ e multiplicando ΔT_C^α por $1/m_\alpha$ e somando-se tem-se:

$$\Delta T \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right) = \left(C_\alpha^L - C_\beta^L \right) + \Delta T_B \left(\frac{1}{m_\beta} - \frac{1}{m_\alpha} \right) \quad /A.10/$$

como $\Delta C = C_{\alpha}^L - C_{\beta}^L$ e com equação de ΔC e ΔT_B

$$\Delta T = \frac{V (1 - k_{\alpha}) C_E \lambda_{\alpha}}{4D \left(\frac{1}{m_{\beta}} - \frac{1}{m_{\alpha}} \right)} + \frac{2 \sigma_{\alpha\beta} T_E}{L \rho \lambda} \quad /A.11/$$

Supondo que a reação se produz com a mínima velocidade de produção de entropia o que equivale a minimizar ΔT com respeito a λ . Assim, fazendo $dT / d\lambda = 0$ tem-se

$$\lambda^2 \gamma = \frac{8 \sigma_{\alpha\beta} T_E D \left(\frac{1}{m_{\beta}} - \frac{1}{m_{\alpha}} \right)}{L \rho (1 - k_{\alpha}) C_E} \quad /A.12/$$

$$\text{ou seja } \lambda^2 \gamma = \text{cte} \quad /A.13/$$

b) Teoria de Jackson e Hunt

Calcula-se uma solução de estado estacionário para a equação de difusão e com os campos de concentração obtidos, determinam-se as composições médias do líquido frente a cada fase. Com isto, e a curvatura média da interface, determinam-se valores para o superesfriamento médio de cada fase.

A) Difusão em Crescimento Lamelar

Supondo uma interface plana, que se move com velocidade constante V na direção z .

$$S_{\alpha} = \lambda_{\alpha}/2 \quad \text{e} \quad S_{\beta} = \lambda_{\beta}/2$$

em estado estacionário a equação de difusão fica :

$$v^2 C + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad /A.14/$$

com as condições de contorno $C = C_E + C_\infty$ p/ $z = \infty$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{em} \quad x = 0$$

$$\text{e} \quad x = S_\alpha + S_\beta$$

Além disso, a conservação de matéria na interface, requer que :

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = - \frac{V C_0^\alpha}{D} \quad 0 \leq x < S_\alpha \quad /A.15/$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{V C_0^\beta}{D} \quad S_\alpha < x \leq S_\alpha + S_\beta \quad /A.16/$$

D - coeficiente de difusão de B no líquido

$C_\alpha = C_E$ - composição do líquido junto à interface

C_0^α, C_0^β = quantidade de B e A, respectivamente, segregados por unidade de volume das fases α e β .

Todos estes parâmetros, encontram-se definidos na Figura A.2.

A solução da equação da difusão é :

$$C = C_E + C_\infty + \sum_{n=0}^{\infty} B_n \cos \left(\frac{n \pi x}{S_\alpha + S_\beta} \right) \exp \left\{ - \frac{V}{2D} - \left[\left(\frac{V}{2D} \right)^2 + \left(\frac{n \pi}{S_\alpha + S_\beta} \right)^2 \right] \frac{1}{2} \right\} z$$

/A.17/

como $\frac{n \pi}{S_\alpha + S_\beta} > > \frac{V}{2D}$ para $n > 0$

resulta :

$$C = C_E + C_\infty + B_0 \exp\left(-\frac{V}{D}z\right) + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right) \exp\left(-\frac{n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}\right)$$

/A.18/

onde

$$B_0 = \frac{C_0^\alpha S_\alpha - C_0^\beta S_\beta}{S_\alpha + S_\beta}$$

/A.19/

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} (S_\alpha + S_\beta) \frac{V}{D} C_0 \sin \frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}$$

/A.20/

As composições médias frente a cada fase são dadas por :

$$\bar{C}_\alpha = C_E + C_\infty + B_0 + 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P$$

/A.21/

$$\bar{C}_\beta = C_E + C_\infty + B_0 - 2 \frac{(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P$$

/A.22/

onde

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi}\right)^3 \sin^2\left(\frac{n\pi S_\alpha}{S_\alpha + S_\beta}\right)$$

/A.23/

B) Curvatura média da interface lamelar : Pode-se obter uma expressão explícita da curvatura média da interface, a qual depende do espaçamento lamelar e dos ângulos no limite entre fases. Estes valores médios podem ser usados juntamente com as composições médias frente a cada fase para obter-se o superesfriamento médio.

Tomando a origem de coordenadas no centro da lamela, como na Figura A.3, de modo que a inclinação seja nula para $X = 0$, a curvatura média $\bar{\epsilon}$:

$$\frac{1}{r(x)} = \frac{1}{S} \int_0^S \frac{dx}{r(x)} = \frac{1}{S} \int_0^S \frac{-\frac{dz^2}{dx^2}}{\left|1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right|^{\frac{3}{2}}} dx \quad /A.24/$$

$$= -\frac{1}{S} \operatorname{sen} \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{dz}{dx} \right) \Big|_0^S = \frac{1}{S} \operatorname{sen} \theta$$

O mesmo que se fez em A e B para estrutura lamelar pode ser feito para estrutura de fibras.

C) Temperatura da Interface : O superesfriamento da interface será dado por :

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_r \quad /A.26/$$

$$= m \left[C_E - C(x) \right] + \frac{\sigma T_E}{L r(x)} \quad /A.27/$$

onde foi desprezado o termo cinético ΔT_k em relação aos demais.

Ainda que ΔT_c e ΔT_r podem variar de ponto a ponto da interface, a soma deles permanece constante. O superesfriamento médio da interface $\bar{\epsilon}$ é obtido colocando-se valores médios para $C(x)$ e $r(x)$

$$\Delta T_{\alpha} = m_{\alpha} \left[C_{\alpha} + B_0 + \frac{2V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\alpha}} P \right] + \frac{\sigma_{\alpha L} T_E}{L_{\alpha} S_{\alpha}} \operatorname{sen} \theta_{\alpha} L \quad /A.28/$$

$$\Delta T_{\beta} = m_{\beta} \left[-C_{\alpha} - B_0 + \frac{2V}{D} C_0 \frac{(S_{\alpha} + S_{\beta})^2}{S_{\beta}} P \right] + \frac{\sigma_{\beta L} T_E}{L_{\beta} S_{\beta}} \text{sen } \theta_{\beta}^L \quad /A.29/$$

onde m_{α} e m_{β} são positivas

Como $\Delta T_{\alpha} = \Delta T_{\beta}$, pode-se combinar as equações acima para eliminar -se $B_0 + C_{\alpha}$

Definindo :

$$\lambda = 2 (S_{\alpha} + S_{\beta})$$

$$e \quad \xi = S_{\beta} / S_{\alpha}$$

temos :

$$\frac{\Delta T}{m} = V \lambda Q^L + \frac{A^L}{\lambda} \quad /A.30/$$

onde

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\alpha}} + \frac{1}{m_{\beta}} \quad ;$$

$$A = 2 (1 + \xi) \left(\frac{Q_{\alpha L}}{m_{\alpha}} + \frac{Q_{\beta L}}{m_{\beta}} \right)$$

$$Q^L = \frac{P (1 + \xi)^2 C_0}{\xi D}$$

$$Q_{\alpha L} = \frac{T_E \sigma_{\alpha L}}{L_{\alpha}} \text{sen } \theta_{\alpha}^L \quad ;$$

$$Q_{\beta L} = \frac{T_E \sigma_{\beta L}}{L_{\beta}} \text{sen } \theta_{\beta}^L$$

De maneira similar, para estrutura de barras faz-se :

$$\frac{\Delta T}{m} = V R Q^R + \frac{A^R}{R} \quad /A.31/$$

onde R - espaçamento das barras, e Q^R e A^R são constantes que dependem do sistema de forma análoga a Q^L e A^L .

A condição mais simples para solucionar o problema, é a utilizada - por Tiller que supõe que o crescimento ocorre para mínimo ΔT e a uma dada V, com o qual obtem-se as equações :

$$\lambda^2 V = \frac{A^L}{Q^L} \quad /A.32/$$

$$\frac{\Delta T^2}{V} = 4 m^2 A^L Q^L \quad /A.33/$$

$$\Delta T \lambda = 2 m A^L \quad /A.34/$$

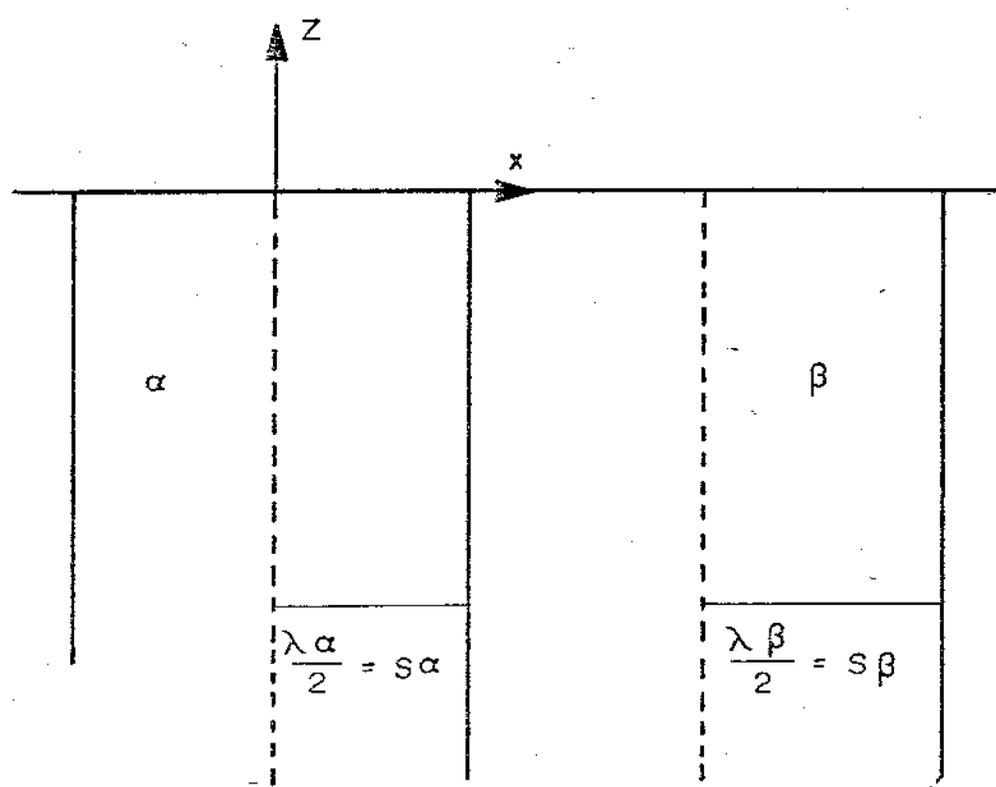


Figura A-1 - Esquema geométrico utilizado para os cálculos nas teorias de Tiller e de Jackson e Hunt.

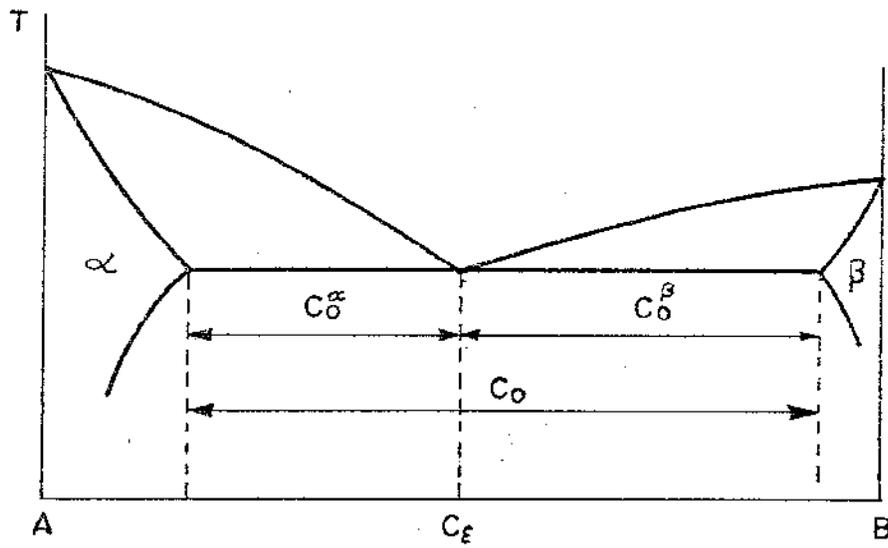


Figura A-2 - Definições de C_0^α , C_0^β e C_0 , usados na teoria de Jackson e Hunt.

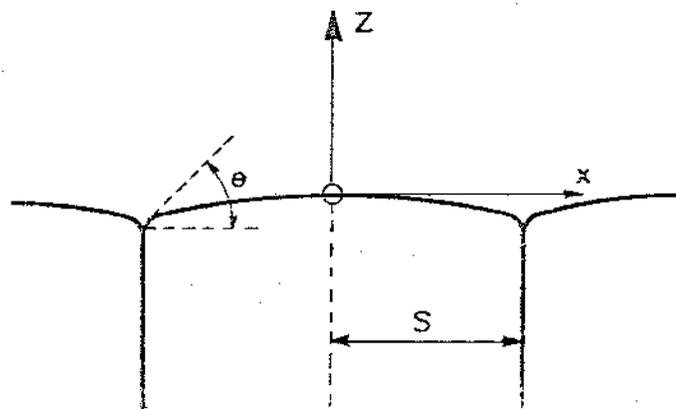


Figura A-3 - Sistema de coordenadas e parâmetros utilizados no cálculo da curvatura média da interface sólido/líquido.

APÊNDICE - B

Propriedades Físicas (unidades CGS)

Metal ou Liga	Calor Latente de fusão cal/g	Condutividade têrmica cal/cm ² /cm °C seg	Calor específico cal/g °C seg	Densidade g/cm ³	Ponto de fusão °C
Estanho	14,5	0,14	0,05	7,3	232
Chumbo	5,9	0,07	0,03	11,3	327
Eutético Sn-Pb	9,74	0,12	0,05	8,42	183