



## Solidificação dos Metais

Engenharia Mecânica

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

93 pag.

---

---

---

---

---

---

---

---

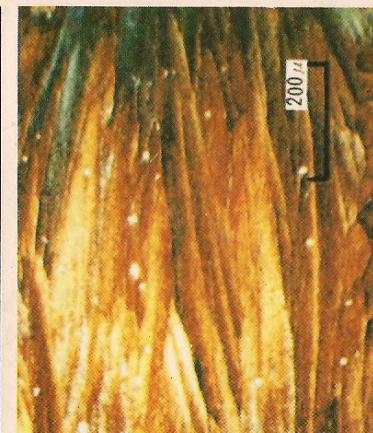
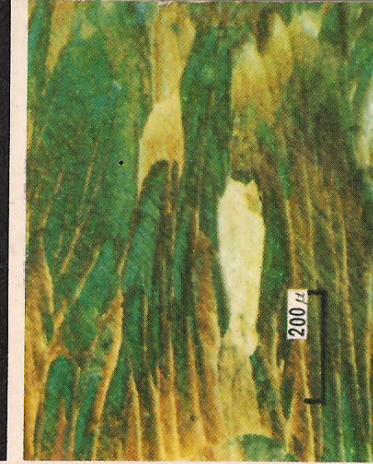
ATSUMI  
OHNO

ATSUMI  
OHNO

SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS

# SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS

CBMM



## Solidificação dos Metais

O Professor Atsumi Ohno esteve no Brasil há alguns anos atrás e ofereceu um curso baseado no seu livro "The Solidification of Metals". O relato de suas experiências e da forma pela qual seus resultados estavam e estão sendo aplicados no Japão, ou seja a transferência da tecnologia por ele desenvolvida, contida neste livro, nos empolgou. Entendemos que as inovações que seu livro introduzia, muito embora marcadamente específicas dentro da teoria e prática da solidificação dos metais, são motivos mais do que suficiente para que facilitássemos a sua divulgação no Brasil. Daí esta tradução que esperamos contribua para o desenvolvimento da ciência e tecnologia no Brasil. Registrarmos o apoio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, que permitiu viabilizar a edição desta obra. Os tradutores.



Parque Industrial da CBMM, Araxá, MG.

ATSUMI OHNO  
FÁBIO MARTINS  
Eng. Mecânico  
12/05/94

# SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS

## SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS

Atsumi Ohno - Tradutor

Ricardo da Silva Pacheco - Tradutor

Monteiro - Tradutor - Editor - Revisor  
Procurador do Fazendeiro da Niguarda - Consultor

Mário Lúcio Gazzola - Tradutor

Douglas - Engenheiro - Tradutor - Ed. EELAM  
Prof. Dr. José Luiz Gazzola - Vice-Chefe do Departamento de Física  
da Faculdade de Engenharia da UFRJ - Consultor

Editora Gerdau - Ilha das Cataratas

**ATSUMI OHNO** é sócio da Sociof

laboratórios que desenvolve e produz a estruturação de materiais para aplicações

industriais.

Disponível

eletrônico no Brasil

contato com A &

## **SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS**

O autor, que é um dos principais pesquisadores nacionais na área de estruturação de materiais, esteve no campo de estudo de solidificação de metais durante muitos anos. Portanto, o leitor encontrará neste livro resultados obtidos no campo da solidificação de metais.

O estudo direto da solidificação de metais é praticamente a marca registrada do autor, que é assistente de professor do Dr. W.C. Hagerty, da Universidade de Michigan, na Faculdade de Física de Toronto, em 1961. Naquela ocasião o autor estava estudando as propriedades físicas das matérias-primas sob orientação do Professor H.H. Ross e que tinha a seguinte intenção de escavar a solidificação de metais.

### **TRADUTORES**

— *Paulo da Silva Pontes*

Mestre em Engenharia Mecânica pela UNICAMP  
Pesquisador da Faculdade de Engenharia da UNICAMP

— *Nivaldo Lemos Cupini*

Doutor em Engenharia Mecânica pela UNICAMP  
Prof. Titular Concursado do Departamento de Engenharia de Fabricação  
da Faculdade de Engenharia da UNICAMP.



LIVRARIA CIENCIA E TECNOLOGIA EDITORA LTDA.

**TODOS OS DIREITOS RESERVADOS:** Nos termos da Lei que resguarda os direitos autorais, é proibida a reprodução total ou parcial desta publicação, de qualquer forma ou por qualquer meio, sem permissão, por escrito, do Editor.

Do original  
Solidification of Metals  
© Atsumi Ohno

Dados de Catalogação na Publicação (CIP) Internacional  
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

034s  
Ohno, Atsumi, 1925-  
Solidificação dos metais / Atsumi Ohno ; tradutores Paulo da Silva Pontes, Nivaldo Lemos Cupini.  
-- São Paulo : Livr. Ciência e Tecnologia, 1988.

1. Metais - Processos de solidificação rápida
2. Solidificação I. Título.

88-1319

CDD-669.94

Índices para catálogo sistemático:

1. Metais : Solidificação : Metalurgia 669.94
2. Solidificação : Metais : Metalurgia 669.94



LIVRARIA CIÊNCIA E TECNOLOGIA EDITORA LTDA.  
Rua Tanabi, 353 – Perdizes  
Tel.: 263-9094  
05002 São Paulo – SP



## Prefácio

O conhecimento da solidificação de metais tem um papel vital na obtenção de materiais homogêneos e no controle de estrutura de fundidos e lingotes. Mas até muito recentemente, este campo de estudo não recebia sua devida atenção. Portanto, o número de livros disponíveis neste campo é muito pequeno neste país. Este livro espera ir de encontro a algumas das necessidades no campo da solidificação de metais.

O estudo da solidificação de metais chamou primeiramente a atenção deste autor quando assistia às conferências do Dr. W.C. Winegard sobre metalurgia física, na Universidade de Toronto, em 1960. Naquela ocasião o autor estava estudando as propriedades físicas dos materiais, sob a orientação do Professor H.U. Ross e não tinha qualquer intenção de estudar a solidificação de metais.

Na Universidade de Toronto, o renomado Professor Dr. B. Chalmers orientou a muitos estudiosos célebres, como os Doutores W.C. Winegard, F. Weinberg, K.A. Jackson, W.A. Tiller, J. Rutter, K.T. Aust e G.F. Bolling, no campo de solidificação. Durante a estada do autor nessa universidade, colegas de pós-doutorado como o Dr. E.L. Holmes e estudantes como os Doutores G.S. Cole, T. Jubb e P. Niessen estudavam solidificação ao seu redor. O autor teve a sorte de ficar imerso na atmosfera de estudo de solidificação.

Contudo, o que influenciou diretamente o autor a estudar o problemas da solidificação foi a frase "a segregação de grandes lingotes de aço" escrito no artigo do Dr. Y. Nakagawa do "Japan Steel Works" e publicado no jornal "Tetsuto Hagane" do "Iron and Steel Institute of Japan". A partir desse artigo, o autor des-

cobriu que questões importantes tais como o mecanismo de formação de segregação em grandes lingotes de aço encontravam-se sem solução.

O laboratório do Dr. F.D. Richardson na Universidade de Londres, Inglaterra, auxiliou o desenvolvimento das técnicas de laboratório do autor. Quando o autor viajava pela Europa para estabelecer planos para a pesquisa de solidificação, em 1964, visitou o laboratório do Dr. Richardson e observou com grande interesse os muitos recipientes plásticos transparentes. Ficou profundamente impressionado com a idéia de que os requerimentos básicos para a pesquisa eram a habilidade e a destreza no trabalho de laboratório, ao invés das máquinas e equipamentos empregados. A interessante idéia de observar o fenômeno de solidificação de aços utilizando modelos transparentes surgiu, para o autor, enquanto observava os "icebergs" no Oceano Atlântico através da janela do avião, no seu vôo de volta ao Japão.

O autor foi impressionado pela visão do processo de formação de segregação em V e segregação em V inversa em modelos de cloreto de amônia-água num molde de vidro porque o fenômeno de solidificação se parecia demasiadamente com a de lingotes de aço. O autor descobriu que existe também um fenômeno similar de solidificação em materiais metálicos e não metálicos, que é a precipitação de cristais ao longo da parede do molde. Posteriormente, em liga de estanho, observou diretamente o fenômeno de formação de cristais equiaxiais sobre a parede do molde, no estágio inicial de solidificação; contudo, isto foi realizado com êxito pelo seu colaborador Senhor T. Motegi.

Os resultados das observações diretas da solidificação de metais apontaram o grande erro na explanação clássica da solidificação de metais. O autor sentiu profundamente a necessidade de construir uma nova teoria para o mecanismo de solidificação de metais e introduziu o conceito "Redução do Super-resfriamento" para descrever certos problemas de solidificação, a saber, que a segregação de soluto na interface de crescimento de cristais reduz o super-resfriamento junto à interface, reduzindo assim o crescimento de cristal nesse ponto; de tal modo que um cristal

cresce preferencialmente no local em que a redução do super-resfriamento é menor.

Baseado na teoria acima e em resultados experimentais, este livro foi escrito e primeiramente publicado em japonês em 1973, e novamente em 1975, como um livro texto para as conferências que o autor proferiu em escolas, indústrias e laboratórios. Após as viagens para conferências em universidades nos Estados Unidos e no Canadá em 1974, e na Europa em 1975, o autor sentiu profundamente a necessidade de traduzir este livro para o inglês. Este livro é também uma compilação das mais recentes informações sobre solidificação selecionadas pelo autor entre muitas publicações semelhantes.

O autor deseja expressar seus agradecimentos a muitos de seus respeitados professores; primeiramente ao Dr. S. Horiguchi, que o preveniu de que a fundição é o campo mais atrasado na metalurgia, ao Professor H.U. Ross e aos Doutores L.M. Pidgeon e W.C. Winegard, pelo constante auxílio e encorajamento durante a estada na Universidade de Toronto, onde o autor primeiramente constatou que a solidificação é um interessante campo de estudo e ao Dr. Y. Gunji do Instituto Nacional de Pesquisa para Metais no Japão, pelo seu auxílio e encorajamento.

O autor é muito grato ao Dr. K. Hata, Professor do Instituto Chiba de Tecnologia, ao Dr. T. Okamoto, Professor da Universidade Osaka e ao Dr. T. Umeda, Professor Assistente da Universidade Tóquio, por muitos conselhos úteis e discussões enquanto escrevia este livro. O autor reconhece com grande gratidão a assistência do Dr. G.S. Cole, da Companhia Ford Motor, e do Dr. A. Suzuki, da "Kobe Steel Works", pelo fornecimento de material ilustrativo e de informações para este livro, e também deseja expressar sua gratidão ao Professor T. Usami, da Universidade Akita, ao Dr. J. Rutter, Professor da Universidade de Toronto, e ao Dr. T. Kawawa, da "Nippon Kokan", por fornecerem fotografias úteis. Deseja expressar sua gratidão aos senhores H. Soda, S. Yoshie, H. Matsubara e a muitos outros estudantes, com quem tem estudado solidificação durante os últimos dez

anos. O autor expressa seus agradecimentos a "The Metal Society" por permitir a utilização de figuras de publicações de sua propriedade.

Por último, mas não menores os agradecimentos à Sra. S. Ryu e ao Sr. M. Rahman, por seu auxílio na tradução e revisão do manuscrito, e ao Sr. T. Motegi, pela preparação das fotografias.

Atsumi Ohno

## Indice

1. Introdução .....	13
2. Estruturas de lingote .....	16
3. Sólidos e Líquidos .....	18
4. Temperatura de Solidificação .....	21
5. Super-resfriamento .....	25
6. Nucleação .....	27
7. A Solidificação de Metais Puros .....	35
8. Diagrama de Equilíbrio .....	38
9. Redução do Super-resfriamento .....	53
10. Solidificação de Ligas de Solução Sólida .....	59
11. Dendritas .....	63
12. Zona Coquihada e Zona Colunar .....	75
13. A Formação de Cristais Granulares .....	77
14. Efeitos de Vibrações nas Estruturas de Fundidos ..	104
15. Métodos de Vazamento e Estruturas de Fusão .....	111
16. Materiais de Molde e Estruturas de Fusão .....	115
17. Refinadores de Grão .....	120
18. Temperatura de Vazamento .....	132
19. Controle das Estruturas Solidificadas .....	135
20. Segregação .....	147
21. Cavidade de Contração .....	162
22. Trinca a Quente .....	167
23. Crescimento Eutético e Formação de Grãos Eutéticos	170
24. Controle de Estruturas durante a Soldagem .....	185

# 1. Introdução

A maioria dos produtos metálicos, exceto aqueles fabricados por processos de eletrodeposição e da metalurgia do pó, possam pela transformação, em algum estágio de sua fabricação, do estado líquido para o estado sólido. A estrutura formada imediatamente após a solidificação determina as propriedades dos produtos finais, não somente no caso de produtos fundidos, que são utilizados no estado bruto de fusão, mas também quando estes produtos são posteriormente trabalhados para a produção de barras, chapas e fios. Embora se acredite — incorretamente — que os defeitos são eliminados durante a conformação mecânica subsequente, é muito perigoso ignorar a existência de macrossegregação, de poros de contração, de inclusões não-metálicas, de trincas e de outros defeitos nos lingotes. Na prática, mesmo quando um defeito é macroscopicamente eliminado pela conformação mecânica, muitos dos defeitos permanecem nos produtos acabados.

Mesmo num material macroscopicamente uniforme, a presença de um defeito local, tal como a segregação, poderia causar corrosão localizada, ruptura e poderia ainda, ser responsável por falhas de serviço causadoras de severos danos.

Geralmente, a microsegregação em lingotes pode ser eliminada por tratamento térmico. Contudo, a macrossegregação não pode ser eliminada por tratamento térmico e nem por subsequente conformação mecânica, permanecendo nos produtos acabados. Pode acontecer, por exemplo, que um extraordinário material desenvolvido em escala de laboratório, quando processado em escala industrial, apresente uma estrutura não uniforme com presença de segregação, não resultando em termos de características tão confiável quanto se esperava. Isto não se

refere somente aos fundidos, mas também aos casos de soldagem por fusão do metal base, ou do metal de adição, ou ainda de ambos.

Descobrir as técnicas que controlam o tamanho e a forma de grão e, a partir delas, produzir o material fundido com estrutura homogeneamente composta por grãos finos e equiaxiais, tem sido, por um longo tempo, um grande sonho dos metalurgistas. Com este propósito, deve-se lançar uma luz sobre o mecanismo de solidificação dos metais.

Pela dificuldade de observação direta do fenômeno de solidificação num molde de fundição, o mecanismo de solidificação de metais em moldes tem sido baseado, principalmente, na estrutura de solidificação e em análises químicas dos fundidos. Recentemente, uma moderna técnica com isótopos foi introduzida no estudo de solidificação. Contudo, é ainda difícil conhecer o mecanismo de formação dos cristais e o seu comportamento num molde.

A maioria dos metalurgistas parece ter uma idéia de que os problemas de fundição relativos ao mecanismo de solidificação são de difícil entendimento. Uma razão para isto é a clássica explicação de que a nucleação dos cristais, para a formação da zona equiaxial central dos fundidos, pode ocorrer não somente sobre a parede, mas também na região central do molde. Em decorrência da continuada crença nesta teoria, muitos problemas permaneceram sem solução. Com o objetivo de produzir fundidos com uma estrutura de grãos equiaxiais finos, os estudos têm se concentrado na procura dos efetivos catalizadores da nucleação. Contudo, este era um "processo de tentativa e erro", com possibilidade de êxito desconhecida.

A outra razão que torna os problemas de solidificação mais complicados é a representação matemática dos fenômenos. Sem o conhecimento do mecanismo de formação dos cristais num molde, dos movimentos do metal fundido num molde e do comportamento dos finos cristais no líquido, a solidificação dos lingotes tem sido matematicamente explicada através de equações desenvolvidas para o caso de solidificação unidirecional

de metais com pureza relativamente alta. É necessário lembrar que há um crescimento irregular de ramos dendríticos, e que há uma variação na convecção do metal líquido no molde. E ainda, que há a separação, flutuação ou precipitação de cristais no molde.

Baseado em resultados experimentais que mostram que os cristais equiaxiais se formam sobre a parede do molde ou na superfície líquida resfriada, no estágio inicial da solidificação, e então se separam e se precipitam antes da formação de uma casca sólida estável, o autor constatou a necessidade do estabelecimento de uma nova teoria de solidificação. Por conseguinte, ele introduziu o conceito de "redução composicional de super-resfriamento" na interface sólido/líquido, para explicar os mecanismos de solidificação de metais puros e ligados, a formação de estruturas celular e dendrítica, a formação de cristais equiaxiais, o mecanismo de refino de grão, a formação de segregação em estrutura solidificada e, assim, o controle da estrutura do fundido.

zonas de cristalização. As zonas de cristalização são regiões com cristais que cresceram e se expandiram para ocupar o espaço livre de cristais que já haviam se formado anteriormente.

## 2. Estruturas de lingote

Quando um metal fundido se solidifica num molde, vários tipos de estruturas de solidificação serão obtidos, dependendo da quantidade e das propriedades dos solutos presentes no metal; das propriedades, do tamanho e da forma do molde utilizado; da temperatura e da técnica de vazamento. A figura 2.1 mostra, esquematicamente, as estruturas típicas de lingote, freqüentemente obtidas com um molde simples.

A estrutura mostrada na figura 2.1(a) é geralmente observada em lingotes de metais relativamente puros. Uma estrutura similar é também freqüentemente observada quando uma liga é vazada com grande super-aquecimento numa coquilha e quando a convecção térmica no metal fundido, num molde, é artificialmente eliminada.

Visto que os cristais colunares crescem perpendicularmente à parede do molde, um lingote completamente composto por cristais colunares sempre apresenta planos de fragilidade, localizados no centro e nos cantos do lingote, onde as extremidades dos cristais colunares se encontram. Nesses planos frágeis, en-

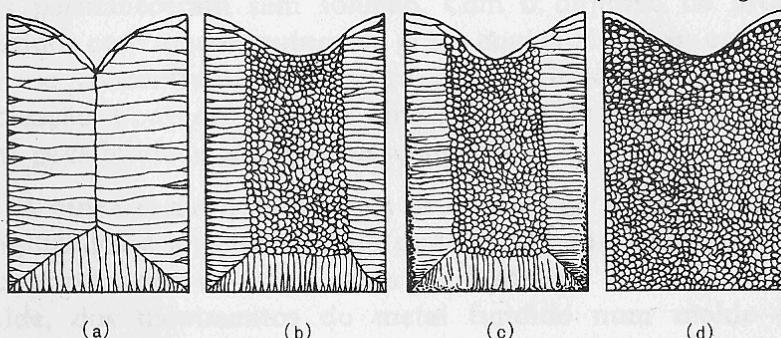


Figura 2.1 Possíveis macroestruturas de lingotes: (a) grãos colunares, (b) grãos colunares e grãos equiaxiais no centro, (c) grãos equiaxiais coquilhados finos, grãos colunares e grãos equiaxiais no centro, (d) grãos equiaxiais.

contram-se solutos, gases e impurezas insolúveis segregadas. Um lingote com este tipo de estrutura é geralmente indesejável, por estar sujeito à ruptura, nesses planos, em trabalhos subseqüentes de fabricação.

A zona colunar geralmente se estende até o centro de um fundido de metal puro e, em alguns casos, ela é seguida por uma outra zona de grãos equiaxiais, orientados ao acaso, na região central dos lingotes. A estrutura mostrada na figura 2.1(b) corresponde ao tipo mais freqüentemente encontrado na fundição de ligas num molde. O lingote consiste de uma camada externa de cristais colunares e de uma zona central de cristais equiaxiais. Freqüentemente observa-se a presença de uma camada externa de grãos equiaxiais finos, como mostra a figura 2.1(c), que envolve a camada de cristais colunares e que tem sido chamada de zona equiaxial coquilhada.

Os lingotes que se solidificam com estruturas semelhantes às apresentadas nas figuras 2.1(b) ou (c) raramente são homogêneos. Vários tipos de segregação são formadas durante a solidificação, devido ao comportamento dos cristais equiaxiais no molde, assim como: segregação V, segregação V inversa e segregação negativa. As segregações inversas em ligas alumínio-cobre e o estanho exsudado em ligas cobre-estanho, são exemplos bem conhecidos de tais defeitos em lingotes com este tipo de estrutura.

As ligas freqüentemente se solidificam formando a estrutura mostrada na figura 2.1(d), que é um lingote com estrutura inteiramente composta por grãos equiaxiais. Este é o tipo de estrutura de solidificação mais usualmente desejado, porque os cristais equiaxiais são orientados ao acaso para produzir um material que é relativamente homogêneo na composição química e nas propriedades físicas e é macroscopicamente isotrópico. Os lingotes que possuem estruturas completamente equiaxiais são os mais adequados para os subseqüentes trabalhos de fabricação, tais como a estampagem, o forjamento e a laminação.

Para entender como essas estruturas são produzidas, vamos olhar primeiramente para as diferenças entre as estruturas e propriedades do líquido e do sólido, que são responsáveis pelas mudanças que ocorrem durante a solidificação.

Um sólido é definido como aquele que tem forma e volume definidos. Os líquidos são substâncias que não têm forma nem volume definidos. A diferença entre os dois estados é que os sólidos possuem resistência ao cisalhamento, enquanto os líquidos não.

### 3. Sólidos e Líquidos

Para a discussão do fenômeno de solidificação dos metais é necessário conhecer as diferenças entre sólidos e líquidos. Como está mostrado no diagrama esquemático dos estados físicos de um metal, na figura 3.1, um sólido tem forma e volume definidos. Tem também resistência e propriedades mecânicas finitas. Os líquidos possuem um volume definido, mas têm resistências ao cisalhamento baixas o bastante para que possam adotar as formas dos recipientes que os contém e possam fluir.

Portanto, a principal diferença entre os dois estados é a variação na fluidez. A fluidez é determinada pela taxa de deformação de um corpo em resposta a uma força estática de cisalhamento. Quando expressa em "viscosidade", a diferença entre os dois estados pode chegar à ordem de grandeza de  $10^{20}$ .\*

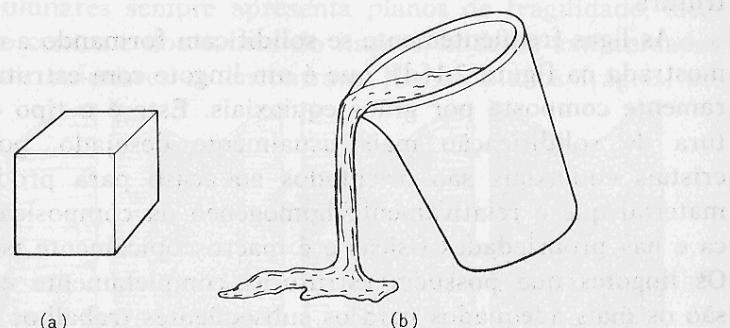


Figura 3.1 Características dos estados sólido e líquido de um metal: (a) os sólidos são capazes de suportar uma carga de cisalhamento, (b) os líquidos adotam a forma do recipiente e podem fluir.

\* COTTREL, A.H. *An introduction to metallurgy*. London, Edward Arnold Ltd., p. 162, 1967.

A diferença entre as propriedades de sólidos e líquidos que dependem da estrutura também aparecem na difusividade. A difusividade no líquido é muito maior do que no sólido. Por exemplo, a difusividade do ouro sólido, à sua temperatura de solidificação, é de  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , enquanto que a do líquido é de  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ .\*\*

Embora a estrutura dos sólidos seja razoavelmente bem conhecida, a estrutura dos líquidos, particularmente à temperatura imediatamente acima do ponto de solidificação, ainda não é bem conhecida. Os átomos dos sólidos estão arranjados numa ordem de longo alcance nas, em contraste com o movimento dos átomos do líquido, que geralmente, vibrar apenas em torno de uma posição fixa. Em outras palavras, a energia cinética dos átomos do líquido é menor que a do sólido e o movimento atômico é tão rápido que esses átomos não podem ser fixados num ponto qualquer da rede.

Fixar os átomos que se movimentam violentamente e arranjá-los numa ordem de logo alcance é o objetivo da solidificação.

As propriedades que dependem essencialmente da distância entre átomos, e não da densidade, pouco se modificam durante a solidificação. A densidade, por exemplo, não muda tanto quanto a fluidez e a difusividade. A maioria dos metais passa por uma mudança de volume durante a transformação de líquido para sólido. Contudo, essa variação é aproximadamente menor que 6% apenas, na maioria dos metais, como está mostrado na tabela 3.1.\*

Isto sugere que o líquido, a uma temperatura imediatamente acima do ponto de solidificação, tem uma estrutura bastante similar à do sólido; tem uma estrutura que é considerada como sendo um arranjo numa ordem de curta distância.

\*\* WINEGARD, W.C. *An introduction to the solidification of metals*. London, The Institute of Metals, p. 4, 1964

\* SCHNEIDER, A. & HEYME, G. *The physical chemistry of metallic solutions and intermetallic compounds*. London, HISO, v. II, paper 4A, 1958.

Tabela 3.1 A variação do volume na solidificação de alguns metais comuns.

Metal	Variação do volume na solidificação (%)	Metal	Variação do volume na solidificação (%)	Metal	Variação do volume na solidificação (%)
Alumínio	6,0	Magnésio	4,1	Antimônio	-0,95
Ouro	5,1	Cádmio	4,0	Gálio	-3,2
Zinco	4,2	Ferro	3,0	Bismuto	-3,35
Cobre	4,15	Estanho	2,3	Germânio	-5,0

As variações de volume que ocorrem durante a solidificação de um metal puro são sempre negativas, ou seja, o volume diminui quando o metal se solidifica. No entanto, existem exceções a esta regra, como é o caso do magnésio, que apresenta uma variação positiva de volume ao solidificar-se.

Na figura 3.10, é mostrado o resultado da variação de volume para os principais metais. A variação de volume é sempre negativa, exceto para o magnésio, que apresenta uma variação positiva. A variação de volume é maior para os metais que possuem estruturas cristalinas mais complexas, como o ferro e o zinco, e menor para os metais que possuem estruturas cristalinas mais simples, como o alumínio e o cobre.

A variação de volume é importante para o projeto de componentes industriais, pois pode afetar a dimensionalidade das peças e a sua durabilidade. Por exemplo, se uma peça é projetada para funcionar em uma temperatura constante, mas a temperatura muda, a variação de volume pode causar deformações ou danos à peça.

É importante lembrar que a variação de volume é uma propriedade fundamental dos metais, que deve ser considerada no projeto de componentes industriais. Além disso, a variação de volume também é importante para a compreensão da solidificação de metais, que é um processo fundamental para a fabricação de muitos tipos de materiais.

As variações de volume que ocorrem durante a solidificação de um metal puro são sempre negativas, ou seja, o volume diminui quando o metal se solidifica. No entanto, existem exceções a esta regra, como é o caso do magnésio, que apresenta uma variação positiva de volume ao solidificar-se.

As variações de volume que ocorrem durante a solidificação de um metal puro são sempre negativas, ou seja, o volume diminui quando o metal se solidifica. No entanto, existem exceções a esta regra, como é o caso do magnésio, que apresenta uma variação positiva de volume ao solidificar-se.

As variações de volume que ocorrem durante a solidificação de um metal puro são sempre negativas, ou seja, o volume diminui quando o metal se solidifica. No entanto, existem exceções a esta regra, como é o caso do magnésio, que apresenta uma variação positiva de volume ao solidificar-se.

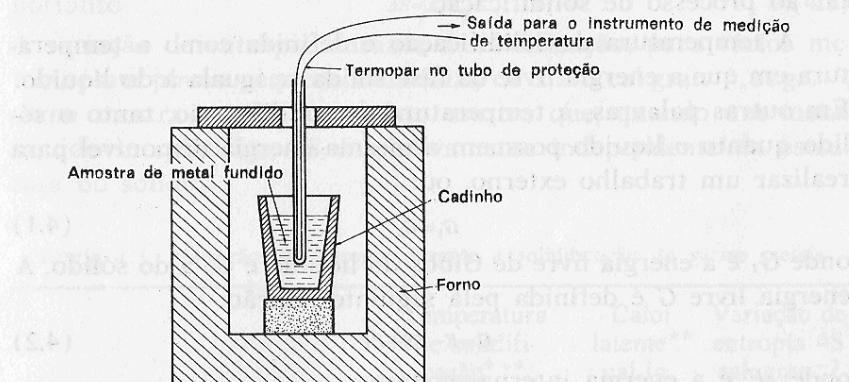


Figura 4.1 Aparato para a determinação das curvas de aquecimento e de resfriamento.

uma curva similar à que aparece na figura 4.2. Os aspectos mais interessantes da curva de resfriamento são: a indicação da temperatura de solidificação, a evidência de que a solidificação de

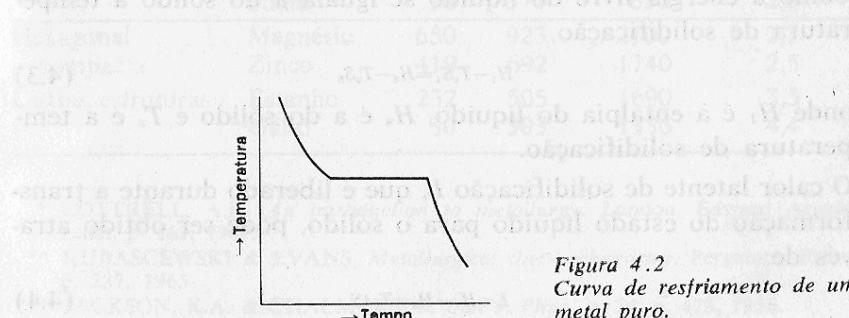


Figura 4.2 Curva de resfriamento de um metal puro.

A temperatura de solidificação de um metal puro é geralmente constante, mas varia ligeiramente com a pressão. A mudança da temperatura de solidificação, correspondente à variação de uma atmosfera na pressão, pode ser calculada pela equação de Clausius-Clapeyron. Com relação a este assunto recomenda-se a procura de maiores detalhes em textos básicos. Para a maioria dos casos práticos, o efeito das variações ordinárias de pressão atmosférica pode ser ignorado no cálculo  $T_s$ .

Existe somente uma temperatura termodinâmica ou de equilíbrio de solidificação para os metais puros, como foi mencionado acima. Contudo, pode ocorrer o super-resfriamento porque a temperatura do líquido cai continuamente e a mudança de estado não começa à temperatura de solidificação.

Quando um metal puro é resfriado desde o estado líquido,

a curva de resfriamento nem sempre se comporta como a curva mostrada na figura 4.2, mas varia com as condições de resfriamento do fundido e é também grandemente influenciada pelas temperaturas, pelos calores específicos, pelas condutividades térmicas do líquido e do material do molde e pelo calor latente de solidificação do metal.

Se houver uma quantidade suficiente de metal no sistema,

a temperatura do líquido super-resfriado se eleva rapidamente até

a temperatura normal de solidificação, imediatamente após o

início da solidificação, devido à liberação do calor latente. Isto

está mostrado na figura 5.1(a). Quando a quantidade de metal

presente é pequena, o calor latente disponível pode não ser sufi-

ciente para elevar a temperatura do líquido super-resfriado até a

temperatura de solidificação em equilíbrio. Num caso assim,

seria observada uma curva de resfriamento como a da figura

5.1(b). Alguns materiais, como os vidros, por exemplo, não

formam sólidos cristalinos, mas se solidificam como um sólido

amorfo, com uma estrutura similar àquela de um líquido super-

resfriado e têm uma curva de resfriamento similar à apresentada

na figura 5.1(c); todos os metais, contudo, são cristalinos

e têm curvas de resfriamento que se assemelham às apresentadas

nas figuras 4.2, ou 5.1(a) ou (b).

O resultado da solidificação é que o líquido é resfriado e a temperatura do líquido super-resfriado cai continuamente e a mudança de estado não começa à temperatura de solidificação.

## 5. Super-resfriamento

Existe somente uma temperatura termodinâmica ou de equilíbrio de solidificação para os metais puros, como foi mencionado acima. Contudo, pode ocorrer o super-resfriamento porque a temperatura do líquido cai continuamente e a mudança de estado não começa à temperatura de solidificação.

Quando um metal puro é resfriado desde o estado líquido, a curva de resfriamento nem sempre se comporta como a curva mostrada na figura 4.2, mas varia com as condições de resfriamento do fundido e é também grandemente influenciada pelas temperaturas, pelos calores específicos, pelas condutividades térmicas do líquido e do material do molde e pelo calor latente de solidificação do metal.

Se houver uma quantidade suficiente de metal no sistema, a temperatura do líquido super-resfriado se eleva rapidamente até a temperatura normal de solidificação, imediatamente após o

início da solidificação, devido à liberação do calor latente. Isto

está mostrado na figura 5.1(a). Quando a quantidade de metal

presente é pequena, o calor latente disponível pode não ser sufi-

ciente para elevar a temperatura do líquido super-resfriado até a

temperatura de solidificação em equilíbrio. Num caso assim,

seria observada uma curva de resfriamento como a da figura

5.1(b). Alguns materiais, como os vidros, por exemplo, não

formam sólidos cristalinos, mas se solidificam como um sólido

amorfo, com uma estrutura similar àquela de um líquido super-

resfriado e têm uma curva de resfriamento similar à apresentada

na figura 5.1(c); todos os metais, contudo, são cristalinos

e têm curvas de resfriamento que se assemelham às apresentadas

nas figuras 4.2, ou 5.1(a) ou (b).

Quando uma amostra de um metal é subdividida em gotas muito pequenas, muitas dessas gotas podem ser submetidas a um super-resfriamento bastante grande, como mostra a tabela 5.1\*. Super-resfriamentos elevados podem ser obtidos não sómente com metais puros, mas também com algumas ligas, quando o metal líquido é coberto com vidro fundido para evitar o contato direto do metal com a parede do molde. Contudo, tais super-resfriamentos nunca são observados na prática comercial, onde a nucleação ocorre de fato com super-resfriamentos menores que 10°C.

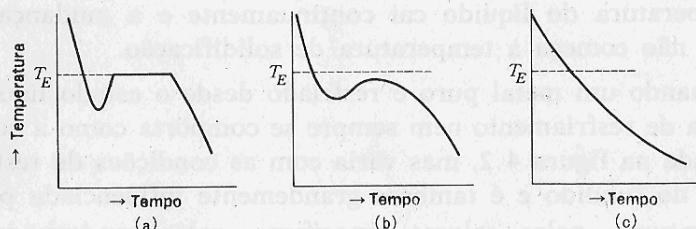


Figura 5.1 Curvas de resfriamento para: (a) um metal puro que apresenta super-resfriamento, (b) um metal puro que apresenta super-resfriamento, mas em que a temperatura não se eleva até a temperatura de solidificação em equilíbrio, (c) um metal amorfo.

Tabela 5.1 Super-resfriamento máximo obtido pela técnica de gota pequena.

Metal	Super-resfriamento máximo $\Delta T$ (°C)	Metal	Super-resfriamento máximo $\Delta T$ (°C)	Metal	Super-resfriamento máximo $\Delta T$ (°C)
Mercúrio	77	Germânio	227	Cobalto	330
Gálio	76	Prata	227	Ferro	295
Estanho	118	Ouro	230	Paládio	332
Bismuto	90	Cobre	236	Platina	370
Chumbo	80	Manganês	308		
Antimônio	135	Níquel	319		

\* TURNBULL, D. J. Appl. Phys. v. 21, p. 1022, 1950.

6. Nucleação

A solidificação dos metais ocorre por um processo de nucleação e crescimento, em que primeiramente se forma o núcleo do cristal que, então, pela adição de mais átomos, cresce formando grãos ou cristais. A nucleação ocorre quando a energia cinética de vários átomos do metal fundido atinge um valor suficientemente baixo para permitir que eles ocupem as posições na rede do metal envolvido em particular. O núcleo continua a crescer na medida em que a extração de calor tem prosseguimento.

Os núcleos se formam preferencialmente nas superfícies mais exteriores do metal, que estão juntas à parede do molde, assim como sobre substâncias não metálicas, tais como os filmes de óxidos na superfície do banho, como um resultado do fluxo de calor através da parede do molde e da radiação térmica através da superfície livre do fundido.

Contudo, é preferível começar a discussão sobre nucleação a partir da abordagem tanto termodinâmica como cinética, assumindo que a nucleação ocorre num fundido que não contenha quaisquer substâncias estranhas.

A figura 6.1 é um diagrama esquemático que mostra curvas de energia livre para o líquido e o sólido, como função da

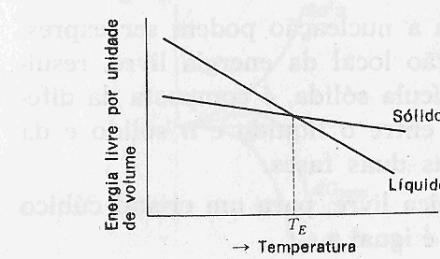


Figura 6.1 Diagrama de energia livre versus temperatura para um metal puro.

temperatura. A fase estável, a uma determinada temperatura, é aquela que tem a menor energia livre. De um ponto de vista termodinâmico, há somente uma temperatura na qual um metal puro pode existir, em equilíbrio, com o metal puro líquido. A esta temperatura,  $T_s$ , as energias livres das duas fases são iguais. Acima dessa temperatura, a fase líquida é estável, desde que tenha a menor energia livre e, abaixo de  $T_s$ , o sólido é estável. Se o equilíbrio for obedecido, a solidificação deve ocorrer à temperatura de solidificação  $T_s$ .

Na prática, isto não acontece, e os metais sofrem um superesfriamento de extensão mensurável, antes que a solidificação comece. A figura 6.1 indica, esquematicamente, que quanto maior o grau de super-resfriamento, maior será o decréscimo na energia livre e, portanto, maior será a força motriz para a transformação do líquido em sólido.

A razão pela qual o líquido não se transforma em sólido imediatamente abaixo da temperatura de solidificação, apesar do fato de que a variação da energia livre,  $\Delta G$ , se tornar negativa, é que esta energia livre se aplica somente ao volume do material, isto é, ela é uma energia livre de volume.

Quando um grupo de átomos forma um núcleo, uma superfície é formada. A formação desta superfície produz uma energia livre positiva que conduz a um aumento na energia livre do núcleo. O núcleo pode sobreviver somente quando a energia total decresce.

Por esta razão, o núcleo deve crescer até um certo tamanho crítico porque, para uma partícula pequena, a razão entre superfície e volume é muito alta para que se atinja a condição acima. Uma vez que o núcleo tenha atingido um tamanho estável, ele pode crescer rapidamente, com um decréscimo na energia livre.

As relações de energia para a nucleação podem ser expressas do seguinte modo: a variação local da energia livre, resultante da formação de uma partícula sólida, é composta da diferença na energia química livre entre o líquido e o sólido e da energia interfacial livre entre as duas fases.

A variação na energia química livre, para um cristal cúbico como o mostrado na figura 6.2, é igual a

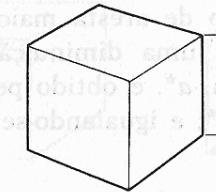


Figura 6.2  
Ilustração esquemática de um cristal cúbico.

$$a^3 \Delta G_v \quad (6.1)$$

onde  $\Delta G_v$  é a variação na energia química livre por unidade de volume e  $a$  é o comprimento da aresta de uma partícula formada. A variação na energia livre do sistema, relativa à presença da interface, é igual a

$$6a^2 \sigma_{sl} \quad (6.2)$$

onde  $\sigma_{sl}$  é a energia interfacial livre específica por unidade de área. Então, a variação total na energia livre, devida à formação de uma partícula de sólido, com aresta de comprimento  $a$ , pode, portanto, ser expressa como:

$$\Delta G_{total} = a^3 \Delta G_v + 6a^2 \sigma_{sl} \quad (6.3)$$

O termo positivo de energia de superfície varia com o quadrado do comprimento da aresta, enquanto o termo de energia química livre, que é negativo abaixo do ponto de solidificação, varia com o cubo do comprimento da aresta. Portanto, se a variação total na energia livre,  $\Delta G_{total}$ , é plotada contra o comprimento da aresta, a uma dada temperatura de superesfriamento, observar-se-á um máximo para o comprimento de aresta crítico  $a^*$ , como está mostrado na figura 6.3. Até este comprimento, o núcleo é instável porque o seu crescimento requer um aumento na energia livre.

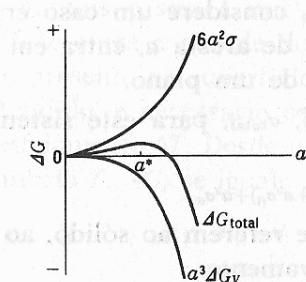


Figura 6.3  
Variação de energia livre devido à formação de um cristal cúbico.

Os núcleos com comprimento de aresta maior que  $a^*$  são estáveis desde que cresçam com uma diminuição na energia livre. O tamanho crítico da aresta,  $a^*$ , é obtido pela diferenciação de  $\Delta G$  em relação à aresta,  $a^*$ , e igualando-se a derivada a zero:

$$\frac{d\Delta G_{\text{total}}}{da} = 0 \quad (6.4)$$

ou

$$a^* = -\frac{4\sigma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (6.5)$$

Pela substituição de  $a^*$  em (6.3), pode-se obter:

$$\Delta G_{\text{max}} = \frac{32\sigma_{sl}^3}{\Delta G_v^2} \quad (6.6)$$

Se o trabalho requerido para a formação de um núcleo estável é o mesmo em todo volume líquido, prevalece a condição de nucleação homogênea. Contudo, se existirem locais preferenciais onde a nucleação possa ocorrer mais prontamente que em outros, a nucleação se dará heterogeneamente. A nucleação homogênea raramente ocorre num banho metálico porque os locais preferenciais que facilitam a nucleação, tais como paredes de molde, filmes superficiais ou partículas estranhas, quase sempre existem.

Consideremos agora a variação da máxima energia livre,  $\Delta G'_{\text{max}}$ , para a nucleação, no caso em que a nucleação ocorre numa substância estranha.

Se a superfície do sólido estranho é plana e lisa, o núcleo de um cristal cúbico pode entrar em contato com ela através de um plano, de uma aresta, ou de um ponto, como mostra a figura 6.4.

Para simplificar o problema, considere um caso em que o núcleo cúbico, com comprimento de aresta  $a$ , entra em contato com um sólido estranho através de um plano.

A energia de superfície total,  $\sigma_{\text{total}}$ , para este sistema pode ser expressa como:

$$\sigma_{\text{total}} = 6a^2\sigma_{sl} - (a^2\sigma_{sl} + a^2\sigma_{fl}) + a^2\sigma_{sf} \quad (6.7)$$

Onde os subscritos  $s$ ,  $l$  e  $f$  se referem ao sólido, ao líquido e ao substrato estranho, respectivamente.

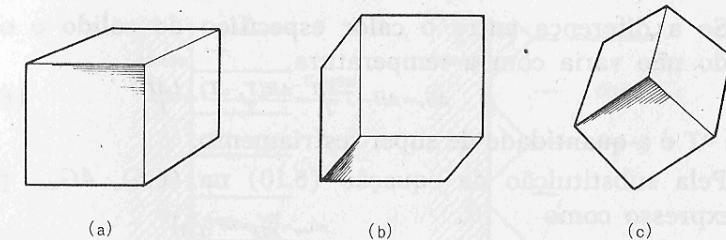


Figura 6.4 Cristal sobre a superfície do molde: (a) cristal em contato com a superfície do molde através do plano (100), (b) cristal em contato com a superfície do molde através de sua aresta, (c) cristal em contato com a superfície do molde através de um ponto.

A energia de superfície  $a^2\sigma_{sf}$ , que é produzida pelo contato entre o núcleo e o sólido estranho, é menor que a energia de superfície ( $a^2\sigma_{sf} + a^2\sigma_{fl}$ ), que é perdida pelo contato do núcleo com o sólido estranho. Portanto, a energia de superfície desse sistema,  $\sigma_{\text{total}}$ , é menor em comparação com o caso em que o núcleo existe sozinho no líquido, sem entrar em contato com qualquer material sólido.

Consequentemente, a variação da máxima energia livre,  $\Delta G'_{\text{max}}$ , é menor que  $\Delta G_{\text{max}}$  para a nucleação homogênea.

Isto indica que um núcleo que tenha maior área em contato com um sólido estranho pode crescer mais facilmente que todos os demais com áreas de contato menores. Em adição, devido ao fato de que quanto mais ativa for a superfície do sólido estranho em relação ao núcleo, menor será o valor de  $\sigma_{sf}$ , a nucleação pode ocorrer mais facilmente sobre a substância estranha que for mais ativa para o núcleo.

Substâncias estranhas, tais como filmes de óxidos, ou outros não metálicos, estão frequentemente presentes num fundido. Mesmo em tais casos, a nucleação ocorrerá preferencialmente na interface entre a parede do molde e o líquido, ou no sólido estranho presente na superfície externa do banho. Para que isto seja entendido, é necessário conhecer a relação entre  $\Delta G_{\text{max}}$  e o super-resfriamento  $\Delta T$ . Desde que, à temperatura de solidificação em equilíbrio  $T_s$ ,  $\Delta G_v$  se iguale a zero,

$$\Delta G_v = \Delta H - T \Delta S = 0 \quad (6.8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_s} \quad (6.9)$$

Se a diferença entre o calor específico do sólido e o do líquido não varia com a temperatura,

$$\Delta G_v = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_e} = \frac{\Delta H(T_e - T)}{T} = \frac{L\Delta T}{T} \quad (6.10)$$

onde  $\Delta T$  é a quantidade de super-resfriamento.

Pela substituição da equação (6.10) na (6.6),  $\Delta G_{\max}$  pode ser expresso como

$$\begin{aligned} \Delta G_{\max} &= \frac{32\sigma^3}{\Delta G_v^2} = 32\sigma^3 \left( \frac{T_e}{L\Delta T} \right)^2 \\ &= 32\sigma^3 \left( \frac{T_e}{L} \right)^2 \left( \frac{1}{\Delta T} \right)^2 \end{aligned} \quad (6.11)$$

A variação de  $\Delta G'_{\max}$  com  $\Delta T$  é mostrada na figura 6.5.  $\Delta G_{\max}$  decresce com o aumento do superesfriamento.

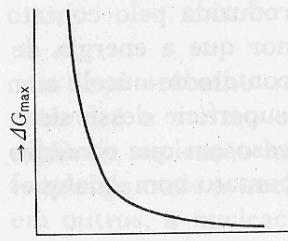


Figura 6.5  
Efeito do super-resfriamento na variação de  $\Delta G_{\max}$ .

Uma vez que o banho está sempre em contato com o material do molde, e devido ao fluxo de calor, a região de maior super-resfriamento deve ser a da superfície externa do banho. Em outras palavras, num molde, a nucleação ocorre mais prontamente na superfície externa do banho, que está em contato com a parede do molde.

Um núcleo faz contato com um sólido estranho de vários modos, tais como através de um plano, ou de uma aresta, ou de um ponto e, evidentemente, o primeiro caso é o que propicia a menor energia de superfície para o sistema. Entre os núcleos que entram em contato com a parede do molde, se esse tipo de núcleo cresce preferencialmente para formar um cristal estável, então a estrutura solidificada na superfície externa deveria consistir somente de cristais que cresceram perpendicularmente à parede do molde, como mostra a figura 6.6(a). Contudo, será realmente observada uma zona coquinhada, com cristais arranjados ao acaso, na região externa de metais fundidos, como ilustra a figura 6.6(b).

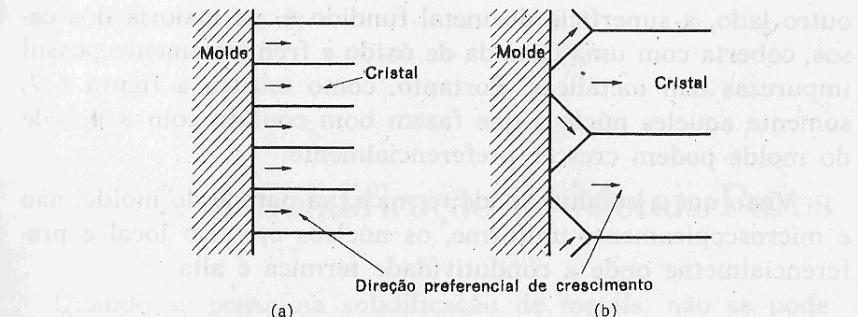


Figura 6.6 Ilustração esquemática da direção preferencial de crescimento dos cristais na parede do molde.

Porque não apenas aqueles núcleos que entram em contato com a parede do molde através de um plano têm o crescimento mais preferencial?

Para entender isto é necessário observar a nucleação em relação ao molhamento da parede do molde pelo banho. Parece ser popular a crença de que o banho entra uniformemente em contato com a parede do molde. Contudo, o contato uniforme do banho com a parede do molde dificilmente pode ser esperado na prática de fundição.

Geralmente, um molde tem uma superfície rugosa que absorve ar e umidade antes do vazamento do metal fundido. Por

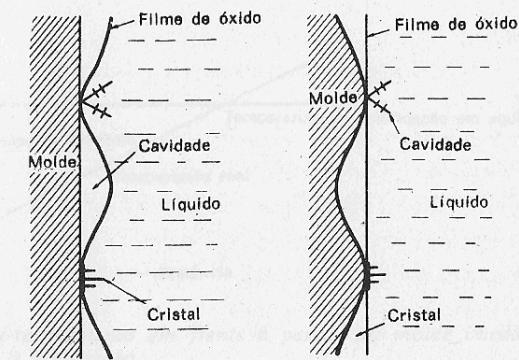


Figura 6.7

outro lado, a superfície do metal fundido é, na maioria dos casos, coberta com uma camada de óxido e frequentemente possui impurezas não metálicas. Portanto, como mostra a figura 6.7, somente aqueles núcleos que fazem bom contato com a parede do molde podem crescer preferencialmente.

Visto que a condutividade térmica, na parede do molde, não é microscopicamente uniforme, os núcleos crescem local e preferencialmente onde a condutividade térmica é alta.

Uma vez que o banho está se solidificando lentamente, em virtude da resistência exercida pelo líquido, o crescimento do cristal é lento. Isto é, quando o banho é resfriado lentamente, o crescimento das partículas, que formam a nucleação, ocorre mais rapidamente na superfície externa do banho, que está em contato com a parede do molde.

Um núcleo faz contato com um sólido estrangeiro de várias maneiras, tal como através de um piano, ou de uma areia, ou de um ponto de contacto. Isto é, quando o que provoca a menor área de contacto para o sólido entre os núcleos que entram em contato com a parede do molde, se esse tipo de núcleo avança preferencialmente para formar o cristal estável, então a cristalização preferencial na superfície externa dessa forma de nucleação é aquela que cresce preferencialmente e grande de número, com a menor área de contacto com a parede do molde, como mostra a figura 6.7. Contudo, se a superfície externa do banho estiver cheia de cristais arranados, como

## 7. A Solidificação de Metais Puros

Quando se pensa na solidificação de metais, não se pode levar em consideração apenas a existência do metal líquido, mas devem também ser consideradas a superfície do molde e as substâncias não metálicas sobre a superfície do metal líquido (o filme de óxido, por exemplo), visto que a solidificação se inicia preferencialmente sobre as substâncias estranhas presentes na superfície do metal.

Quando um metal puro é vazado num molde, aparece um gradiente de temperatura no líquido adjacente à parede do molde, como mostra a figura 7.1, gradiente este que decresce com o passar do tempo. Se o molde tiver parede espessa, suficientemente fria e com alta condutividade térmica, o gradiente de temperatura, no líquido em frente à parede do molde, pode ser muito inclinado. Em outras palavras, espera-se uma maior quantidade de super-resfriamento no líquido junto à parede do molde. Portanto, a nucleação de cristais ocorrerá preferencialmente sobre a parede do molde, porque ali o  $\Delta G_{\text{max}}$ , para um núcleo estável, é o menor, no líquido junto à superfície do molde.

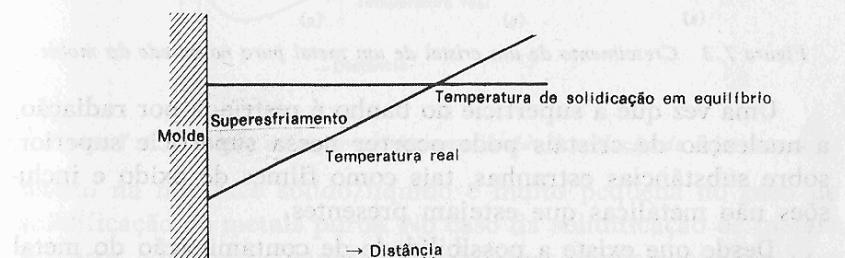


Figura 7.1 Super-resfriamento em frente à parede do molde imediatamente após o vazamento.

É sabido que os cristais crescem em proporção ao quadrado do grau de super-resfriamento existente,  $\Delta T^2$ <sup>\*</sup>, como mostra esquematicamente a figura 7.2. Portanto, um cristal sobre a superfície do molde cresce, primeiramente, ao longo desta superfície, até entrar em contato com cristais adjacentes que também estejam crescendo ao longo da superfície do molde. Forma-se então uma camada sólida, como mostra a figura 7.3, que cresce com uma interface sólido/líquido plana. Pelo fato destes cristais, que se formam sobre a superfície do molde, estarem orientados ao acaso, os contornos de grão desenvolvem estreitas regiões de transição que consistem de um arranjo imperfeito de átomos.

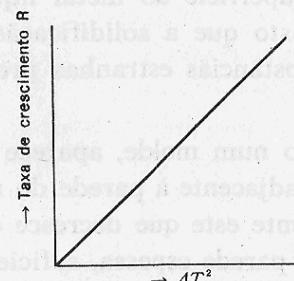


Figura 7.2  
Variação da taxa de crescimento ( $R$ ) de um cristal com o super-resfriamento ( $\Delta T^2$ ).

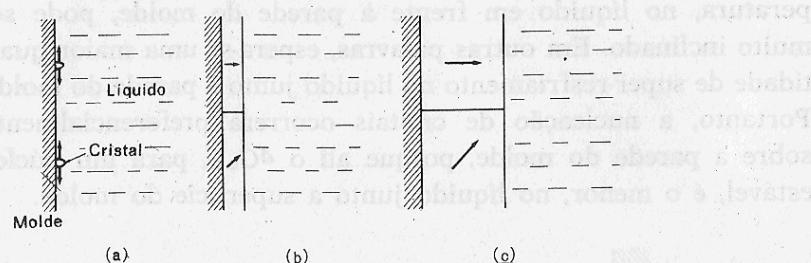


Figura 7.3 Crescimento de um cristal de um metal puro na parede do molde.

Uma vez que a superfície do banho é resfriada por radiação, a nucleação de cristais pode ocorrer nessa superfície superior, sobre substâncias estranhas, tais como filmes de óxido e inclusões não metálicas que estejam presentes.

Desde que existe a possibilidade de contaminação do metal

\* CHALMERS, B. *Principle of solidification*. New York, John Wiley and Sons, Inc., p. 114, 1964.

pela absorção de gases e por reações entre o material do cadinho e o metal, pode-se supor que mesmo um metal puro forme dendritas. Alguns leitores que tenham lido que as dendritas de gelo se formam na água pura, durante a solidificação, poderiam acreditar que os metais puros formam dendritas sem qualquer contaminação. Contudo, tais leitores devem considerar o fato de que as dendritas se formam mais facilmente na água impura e também que existe uma grande diferença entre a condutividade térmica de substâncias não metálicas e a dos metais, como mostra a tabela 7.1. Quando um cristal cresce, o super-resfriamento no líquido, na interface, é reduzido pelo calor latente, como mostra a figura 7.4. Contudo, a redução do super-resfria-

Tabela 7.1 Condutividade térmica ( $\text{cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{grau}^{-1}$ ) em função da temperatura\*.

Substância	Temperatura °C				Substância	Temperatura °C			
	0	100	200	300		0	100	200	300
Gelo	0,005	—	—	—	Magnésio	0,41	0,40	0,39	—
Prata	1,0	1,0	—	0,97	Sódio	0,33	0,20	0,19	0,18
Alumínio	0,55	0,54	0,55	0,53	Níquel	0,21	0,20	0,18	0,15
Ouro	0,75	0,74	0,74	0,73	Chumbo	0,08	0,08	—	0,08
Cobre	0,94	0,94	—	0,91	Platina	0,17	0,17	—	0,18
Ferro	0,21	0,16	0,15	0,13	Zinco	0,30	0,25	—	0,24

\* KAGAKUBINRAN. Maruzen, Tokyo, p. 499, 1966.

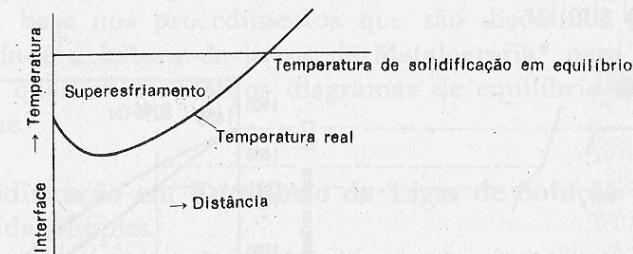


Figura 7.4 Redução do super-resfriamento devido à evolução de calor latente.

mento na interface sólido/líquido é muito pequena no caso de solidificação de metais puros. No caso da solidificação de metais impuros, a redução composicional do super-resfriamento, que será descrita mais adiante, é considerada como o fator de maior responsabilidade na formação de dendritas.

## 8. Diagrama de Equilíbrio

### 8.1 Curvas de Resfriamento e Diagramas de Fase

Visto que este livro é escrito para o leitor que não tem experiência com diagramas de fase de equilíbrio, aqueles que já possuem este tipo de conhecimento podem omitir este capítulo, que traz uma explanação simples sobre diagramas de fase.

Um diagrama de fase de equilíbrio é construído a partir de uma série de curvas de resfriamento, para diferentes composições da liga.

Consideremos a construção do diagrama de fase níquel-cobre. Quando um termopar é inserido num banho de níquel puro, como descreve o capítulo 4 e mostra a figura 4.1, a curva de resfriamento mostra uma temperatura de solidificação precisa de 1455°C, que aparece na figura 8.1(a). A temperatura de solidificação, de 1083°C, para o cobre puro é obtida através de técnica similar.

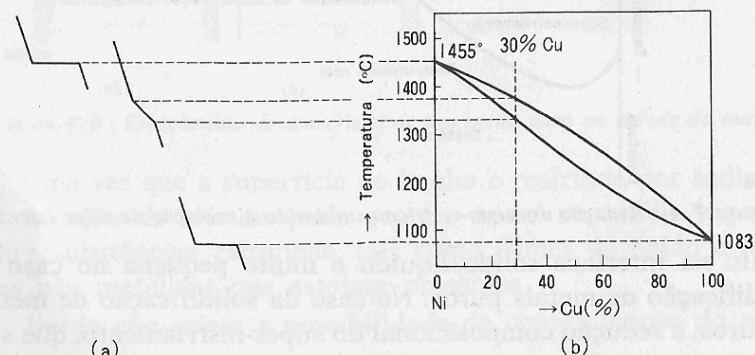


Figura 8.1 Curvas ideais de resfriamento, em função da composição da liga, para o sistema níquel-cobre.

Em contraste com o níquel e o cobre puros, que se fundem (e se solidificam) a temperaturas constantes, todas as ligas de níquel e cobre se solidificam dentro de uma faixa de temperaturas. As ligas se solidificam dentro de uma faixa de temperaturas e, por conseguinte, tornam-se uma mistura de sólido e líquido em qualquer temperatura nessa faixa. Uma liga níquel-30% cobre, por exemplo, começa a se solidificar a 1382°C e está completamente sólida a 1335°C.

Obtendo-se as curvas de resfriamento para diferentes composições do sistema de ligas e plotando as temperaturas de inflexão de cada curva de resfriamento contra a composição da liga, obtém-se os pontos que indicam as regiões de transformação de fase. Linhas que representam o local de todas as transformações de fase são então desenhadas e as linhas se tornam os contornos dos campos de fases. A figura 8.1(b) mostra o diagrama de fase para o sistema níquel-cobre. A linha que indica o começo da solidificação em equilíbrio, no resfriamento, é chamada a "linha liquidus", enquanto a linha que indica o final da solidificação em equilíbrio é chamada a "linha solidus". O diagrama de fase não somente dá as faixas de solidificação de várias ligas, mas também mostra as composições do líquido e do sólido em qualquer estágio da solidificação.

Embora somente certos diagramas binários de fases sejam descritos neste livro, qualquer diagrama binário pode ser entendido com base nos procedimentos que são discutidos abaixo. Recomenda-se a leitura de livros de Metalografia\* para os leitores que queiram estudar os diagramas de equilíbrio de ligas em detalhe.

### 8.2 Solidificação em Equilíbrio de Ligas de Solução Sólida Simples

O diagrama de fases de equilíbrio de um sistema isomorfo de liga exibe uma das formas mais simples de diagrama de equilíbrio, uma vez que, nos sistemas isomorfos, os compo-

\* RHINES, F.N. "Phase diagrams in metallurgy" McGraw-Hill Book Co., 1956; HANSEN, M. "Constitution of binary alloys" McGraw-Hill Book Co., 1958; METAL HANDBOOK. Cleveland, American Society for Metals, 1948.

tes são completamente solúveis tanto no estado líquido quanto no sólido.

Um diagrama isomorfo típico é aquele do sistema de ligas níquel-cobre, mostrado nas figuras 8.1(b) e 8.2(a). O diagrama consiste somente de uma "linha solidus" e uma "linha liquidus", que dividem o diagrama em três áreas. Na área acima da "linha liquidus" todas as composições existem como líquido, enquanto que abaixo da "linha solidus" todas as composições na área são sólidas. Na área entre as "linhas liquidus" e "solidus", o sólido coexiste com o líquido.

23

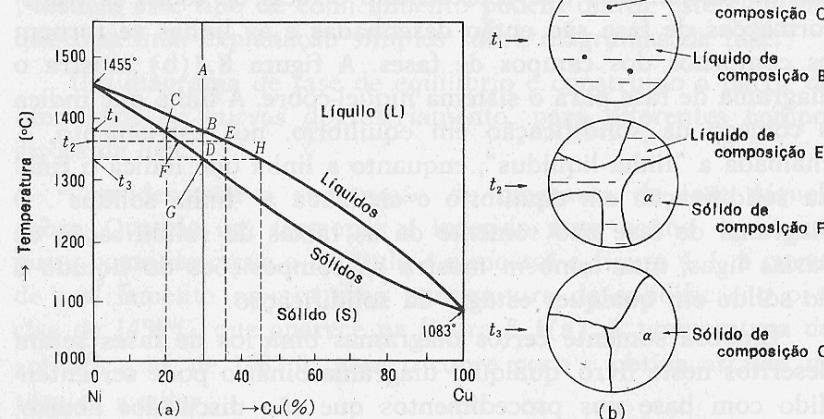


Figura 8.2 Diagrama de fase da liga níquel-cobre e as estruturas de solidificação em equilíbrio.

Vamos considerar o que o diagrama estabelece a respeito do resfriamento de uma liga que contenha 30% de cobre, a partir de uma temperatura de 1500°C. O primeiro passo na utilização do diagrama consiste em achar a interseção feita pela linha vertical, para a composição níquel-30% cobre, com a linha horizontal que indica a temperatura. Prosseguindo o resfriamento, a temperatura da liga cai de 1500°C para  $t_1$ , no diagrama, sem produzir qualquer mudança significativa no líquido. A interseção da linha de temperatura com a linha de composição de 30% de cobre cai sobre a "linha liquidus" no ponto B, da figura

8.2(a), indicando que a primeira partícula de sólido está para ser formada.

O diagrama não somente indica que a liga com 30% de cobre começa a se solidificar no ponto B, mas também dá a informação de que a composição do primeiro sólido formado consiste de 20% de cobre e 80% de níquel. Determina-se este dado, encontrando-se o ponto C, sobre o qual a linha de temperatura  $t_1$  intercepta a "linha solidus", e traçando-se uma perpendicular à linha de temperatura  $t_1$  desde C até o eixo de composições. À temperatura  $t_1$ , as duas fases, que devem estar em equilíbrio, têm as composições dadas por B e C. De fato, a qualquer temperatura particular dentro da região de duas fases, as composições das duas fases, que estão sempre em equilíbrio àquela temperatura, podem ser obtidas traçando-se perpendiculares desde as interseções feitas pela linha de temperatura com as "linhas solidus" e "liquidus".

Se uma pequena quantidade de sólido contendo 20% de cobre é formada, a composição do líquido imediatamente adjacente ao sólido deve modificar-se, já que a composição do primeiro sólido é diferente da composição do líquido original, que é de 30% de cobre. O primeiro sólido é mais rico em níquel que o líquido original, portanto, o líquido adjacente deve ser deficiente no conteúdo de níquel. A composição de todo o líquido remanescente está agora levemente deslocada para a direita da linha de níquel-30% cobre e o sólido que se solidifica a partir desse líquido deve ser mais rico em cobre do que o primeiro sólido de composição 20% de cobre.

A inclinação da "linha liquidus" indica que a temperatura na qual o líquido remanescente se solidifica deve estar abaixo de  $t_1$  e, portanto, para que a solidificação continue, a temperatura deve cair. Quando a temperatura  $t_2$  é atingida, a interseção das linhas de composição total e de temperatura ocorrerá do ponto D, na região de duas fases. As duas únicas fases que podem existir, em equilíbrio uma com a outra, a esta temperatura, têm as composições correspondentes a F e E. F corresponde à solução sólida com 24% de cobre e E ao líquido com 36% de cobre.

As quantidades relativas de cada fase presente num sistema de liga, a qualquer temperatura, são prontamente calculáveis a partir do diagrama de fases, pela regra da alavanca. Por exemplo, na figura 8.2(a), à temperatura  $t_2$ , a liga consiste de sólido com composição  $F$  e líquido com composição  $E$ . As quantidades relativas de sólido e líquido podem ser calculadas da seguinte maneira:

Porcentagem em peso de sólido de composição  $F$     distância  $DE$   
Porcentagem em peso do líquido de composição  $E$     distância  $DF$

$$\% \text{ sólido} = \frac{FE}{DE} \cdot 100$$

$$\% \text{ líquido} = \frac{DF}{FE} \cdot 100$$

Vamos calcular a quantidade relativa de cada fase presente numa liga níquel-30% cobre, à temperatura  $t_2$ .

A quantidade de solução sólida é:

$$\frac{36 - 30}{36 - 24} \cdot 100 = 50\% \text{ do sistema}$$

A quantidade de líquido é:

$$\frac{30 - 24}{36 - 24} \cdot 100 = 50\% \text{ do sistema}$$

A temperatura  $t_3$ , a interseção das linhas de composição e temperatura ocorre no ponto  $G$ , sobre a "linha solidus". A esta temperatura, o último líquido remanescente se solidifica. O sólido agora contém 30% de cobre, uma composição igual à composição original da liga. Abaixo dessa temperatura, não ocorrem outras transformações.

Portanto, para quaisquer dadas temperatura e composição, é sempre possível conhecer a fase, ou fases, em equilíbrio, as composições das fases e a quantidade relativa de cada fase presente.

### 8.3 Solidificação Fora do Equilíbrio de Ligas de Solução Sólida

A discussão acima sobre o sistema isomorfo foi baseado na suposição de que o resfriamento ocorreu muito vagarosamente, de modo que as condições de equilíbrio sempre existiram durante a solidificação.

Na prática, como numa fundição por exemplo, o resfriamento e a solidificação ocorrem tão rapidamente que não há tempo disponível suficiente para a difusão em equilíbrio entre todo o sólido e todo o líquido, de forma que a composição não é homogênea.

No caso da liga níquel-cobre, um exemplo típico de liga isomorfa, a primeira porção de metal a se solidificar tem uma composição diferente da composição nominal da liga, sendo consideravelmente mais rica em níquel. A última a se solidificar é, correspondentemente, mais rica em cobre.

O diagrama de equilíbrio de fase indica que a composição do sólido deve mudar continuamente durante a solidificação, de modo que o sólido original se torna relativamente mais rico em cobre. Similarmente, assume-se que a quantidade total de sólido existente, num tempo particular qualquer, tem composição uniforme.

Sob condições usuais de solidificação, a composição de equilíbrio não é mantida entre as fases sólida e líquida, durante a solidificação, devido à falta de tempo para a adequada difusão na fase sólida.

Consideremos a solidificação de uma liga níquel-30% cobre no caso em que não há difusão no sólido. O primeiro sólido formado, à temperatura  $t_1$ , tem composição  $B$ , como mostra a figura 8.3, e é circundado por sólido com teor de cobre mais alto. A composição média da fase sólida segue a linha tracejada grossa  $BE$ . À temperatura  $t_2$ , sob solidificação em equilíbrio, o sistema estaria completamente sólido. Contudo, sem difusão, pode-se ver que algum líquido ainda está presente. Finalmente, o último sólido, tendo composição  $D$ , forma-se como a casca superficial dos cristais, à temperatura  $t_3$ .

No caso da prática ordinária de fundição pode-se esperar alguma difusão sólida. A composição do núcleo varia gradualmente, por difusão, em direção à composição nominal da liga, ao longo da linha  $BC$ , como mostra a figura 8.4.

A composição do banho varia ao longo da "linha liquidus" até que seja atingida a temperatura  $t_3$ , quando a última porção de líquido se solidifica, deixando uma estrutura nucleada no sólido, tendo composição  $C$  no centro e composição  $D$  na casca.

A estrutura nucleada passa, mais adiante, por uma homogeneização por difusão (mas a uma taxa reduzida), durante o resfriamento à temperatura ambiente. A figura 8.5 mostra, esquematicamente, uma típica estrutura nucleada de uma liga níquel-cobre.

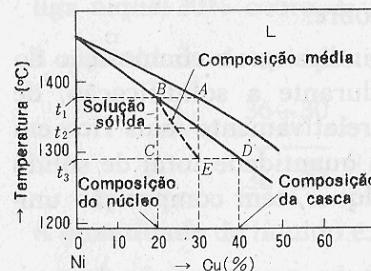


Figura 8.3  
Solidificação fora do equilíbrio sem difusão no sólido.

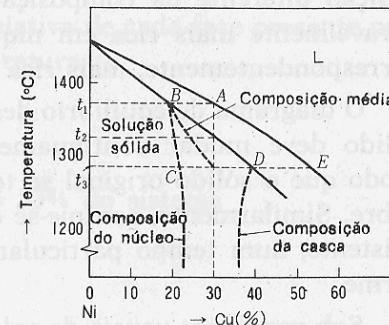


Figura 8.4  
Solidificação com difusão parcial no sólido.

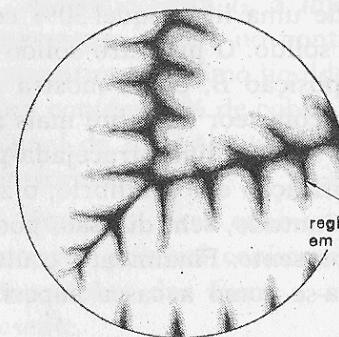


Figura 8.5  
Ilustração esquemática de uma estrutura nucleada típica em liga níquel-cobre. As áreas mais escuras correspondem a um maior teor de cobre.

## 8.4 Solidificação em Equilíbrio de Ligas Eutéticas

Até aqui, temos discutido a solidificação de uma liga de solução sólida simples. Entretanto, muitas ligas importantes não formam somente soluções sólidas simples com todas as proporções de liga, mas se solidificam como eutéticos, ou misturas mecânicas de duas fases. O diagrama da liga chumbo-estanho é mostrado na figura 8.6 como um exemplo de um sistema eutético. Acima da "linha liquidus", o sistema está sempre líquido. Ao longo do eixo vertical esquerdo há uma região de fase única, designada pelo símbolo  $\alpha$ , que consiste de uma solução sólida de estanho em chumbo. No lado direito há uma outra região de fase única, neste caso designada por  $\beta$ , que é uma solução sólida de chumbo em estanho. Nos diagramas de fase, as regiões de fase única estão sempre separadas por uma região de duas fases, que é composta pelas fases únicas que a região de duas fases separa.

A isotérmica da reação eutética é uma linha de temperatura constante e, portanto, é paralela ao eixo de composição. É a temperatura de solidificação do líquido eutético e, para o sistema chumbo-estanho esta temperatura é de 183°C, como mostra a figura 8.6.

A discussão prévia sobre o sistema níquel-cobre é geralmente aplicável aos estágios iniciais de solidificação de ligas do tipo eutético.

Consideremos a solidificação de uma liga de 15% de estanho e 85% de chumbo como um exemplo de como utilizar o diagrama.

Na medida em que esta liga é lentamente resfriada, o primeiro sólido de composição  $B$  forma-se à temperatura  $t_1$ . Continuando

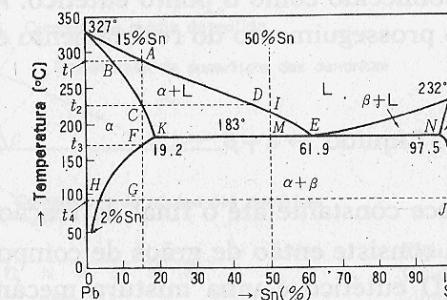


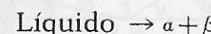
Figura 8.6  
Diagrama de fase chumbo-estanho.

o resfriamento, mais sólido é formado até que a solidificação seja completada, à temperatura  $t_2$ , pela solidificação do último líquido de composição  $D$ .

Abaixo desta temperatura, até que seja alcançada a temperatura  $t_3$ , a interseção da linha de temperatura com a linha de composição não ocorre na região de solução sólida  $\alpha$ . Portanto, não ocorrem alterações na estrutura da liga até que  $t_3$  seja atingida. A esta temperatura o sistema entra numa região de duas fases, onde a fase  $\beta$  se forma.

O início da mudança, no ponto  $F$ , acontece inteiramente dentro da liga completamente sólida e é a coalescência de átomos de estanho e a sua precipitação como finas partículas, de estanho quase puro, na matriz da liga sólida. À temperatura  $t_4$ , a liga de equilíbrio consiste de partículas do precipitado rico em estanho, de composição  $J$ , numa matriz rica em chumbo, de composição  $H$ . As quantidades relativas das soluções sólidas  $\alpha$  e  $\beta$ , à temperatura  $t_4$ , podem ser determinadas a partir dos comprimentos das linhas  $HG$  e  $GJ$ , pela regra da alavanca, que foi previamente discutida.

Consideremos, a seguir, a liga 50% chumbo-50% estanho. A solidificação desta liga se inicia exatamente como a do sistema de liga níquel-cobre, ou a liga 15% estanho-85% chumbo. A solidificação tem o seu início em  $I$  e prossegue, com o decréscimo da temperatura, até que a temperatura de 183°C seja atingida. A esta temperatura, a solução sólida de composição  $K$  coexiste com líquido de composição  $E$ . O líquido com esta composição é único, no sentido de que se solidifica a temperatura constante, como se fosse um metal puro. Esta é a composição com o menor ponto de fusão em todo o sistema de liga e é conhecida como a composição eutética. O ponto  $E$  é conhecido como o ponto eutético. A reação física que ocorre com o prosseguimento do resfriamento é expressa pela equação:



A temperatura permanece constante até o final da reação.

A estrutura da liga consiste então de grãos de composição  $K$  numa matriz eutética. O eutético é uma mistura mecânica das

duas composições indicadas pelos pontos  $K$  e  $N$ , que estão nas extremidades de uma linha de temperatura constante que passa pelo ponto eutético.

As estruturas eutéticas que são freqüentemente observadas têm sido classificadas como *lamelar*, tipo barra, *globular* e *acicular*, dependendo da aparência e da distribuição das duas fases sólidas que compõem a liga eutética.

## 8.5 Solidificação Fora do Equilíbrio em Sistemas Eutéticos

Na prática de fundição, a solidificação de qualquer liga geralmente se processa a uma velocidade relativamente alta, de forma que ocorre segregação e o equilíbrio correto de composição não é obtido. Muitas ligas utilizadas na prática, que parecem se solidificar como solução sólida, tornam-se suficientemente nucleadas, durante a solidificação, para ter uma marcada variação na estrutura sólida. Isto acontece com a liga 15% estanho-85% chumbo.

Se a difusão no sólido for desprezível, a composição do núcleo permanece inalterada, como está mostrado pela linha  $BC$ , na figura 8.7, enquanto a composição da casca varia ao longo da linha  $BD$ , em direção ao ponto  $D$ . Na temperatura eutética, a composição média não atinge a composição original de 15% de estanho e permanece no ponto  $E$ . O líquido restante, de composição  $F$ , que coexiste com o sólido de composição média  $E$ , finalmente se solidifica como uma mistura eutética de duas fases.

O desvio do equilíbrio aumenta com o aumento da taxa de resfriamento. É bem conhecido o fato de que as ligas alumínio-

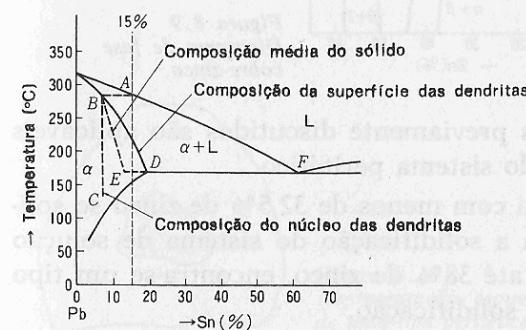


Figura 8.7  
Solidificação sem difusão no sólido.

0,5% cobre solidificadas rapidamente contém, freqüentemente, uma pequena quantidade de fase eutética, embora os dados de equilíbrio das ligas alumínio-cobre indiquem que quaisquer ligas com teor de cobre menor que 5,65% se solidificam como uma solução sólida simples.

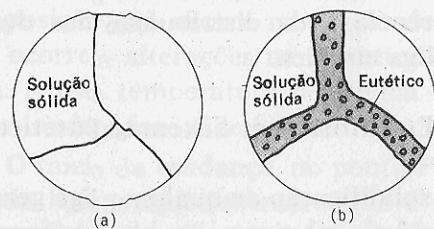


Figura 8.8  
Esquema da microestrutura da liga chumbo - 15% estanho após a solidificação: (a) em equilíbrio, (b) fora das condições de equilíbrio.

A figura 8.8 mostra, esquematicamente, a estrutura da liga chumbo-15% estanho logo abaixo da temperatura eutética, para a solidificação em equilíbrio e fora dele.

## 8.6 Solidificação em Equilíbrio de Ligas Perítéticas

Num certo sentido, um sistema perítetico pode ser considerado um sistema eutético invertido. Um sistema perítetico simples é mostrado na figura 8.9, que representa uma parte do sistema

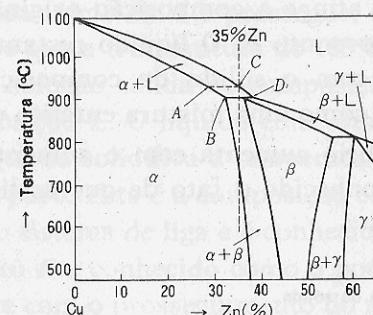
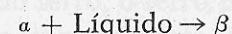


Figura 8.9  
Diagrama de fase cobre-zinco.

cobre-zinco. Os princípios previamente discutidos são aplicáveis também à interpretação do sistema perítetico.

Embora qualquer liga com menos de 32,5% de zinco se solidifique como foi descrita a solidificação do sistema de solução sólida simples, de 32,5% até 38% de zinco, encontra-se um tipo inteiramente diferente de solidificação.

Consideremos a solidificação da liga cobre-35% zinco. Quando esta liga começa a se solidificar, o primeiro sólido formado tem a composição A. Com o prosseguimento da solidificação, a composição do sólido mudará, movendo-se ao longo da "linha solidus" AB, em direção ao ponto B; e a composição do líquido segue a "linha liquidus" CD, em direção a D. À temperatura perítetica, como indica a linha BD, o sólido de B reage com o líquido restante para formar uma nova solução sólida  $\beta$ .



No resfriamento, abaixo da temperatura perítetica, as soluções sólidas  $\alpha$  e  $\beta$  coexistem. Prosseguindo o resfriamento da liga, a mistura  $\alpha$  e  $\beta$  se torna instável e a solução sólida  $\beta$  se transforma em solução sólida  $\alpha$  por difusão.

## 8.7 Solidificação Fora do Equilíbrio de Perítéticos

Na prática ordinária de fundição, para a liga de maior composição que a perítetica, não há tempo suficiente, à temperatura perítetica, para toda a solução sólida  $\alpha$  reagir com o líquido para formar solução sólida  $\beta$ . Os cristais de solução sólida têm uma espessura definida e sua composição pode ser modificada somente na interface sólido/líquido, onde a reação perítetica realmente ocorre. A estrutura final consiste usualmente de  $\alpha$  primário nucleado circundado por uma camada  $\beta$ , que se formou como um resultado da reação perítetica, como mostra esquematicamente a figura 8.10.

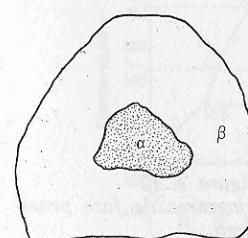


Figura 8.10  
Representação esquemática da estrutura nucleada de uma liga perítetica.

## 8.8 Sistemas Binários com Compostos Intermetálicos

Sistemas de liga podem formar uma ou mais fases especiais chamadas compostos intermetálicos. Devido ao fato de os compostos intermetálicos se solidificarem a temperatura constante, como acontece com os metais puros, a presença de um composto intermetálico produz o diagrama de fase que consiste de dois sistemas separados. Um exemplo típico deste tipo de diagrama de fase é o do sistema magnésio-cálcio, como mostra a figura 8.11.

## 8.9 Sistemas Binários Apresentando Completa Imiscibilidade no Líquido

Têm sido discutidos os diagramas de fase para ligas que apresentam completa solubilidade no estado líquido. Contudo, há

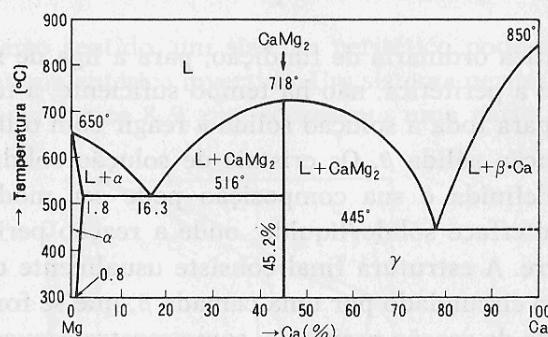


Figura 8.11 Diagrama de fase magnésio-cálcio.

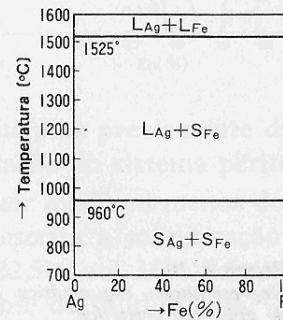


Figura 8.12  
Diagrama de fase prata-ferro.

vários sistemas de ligas binárias que apresentam tanto solubilidade parcial quanto nenhuma solubilidade no líquido e no estado sólido.

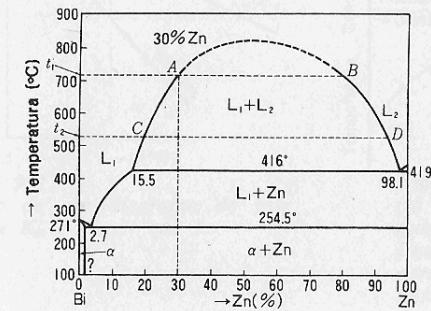
Um exemplo típico de tais diagramas de fase é visto na liga ferro-prata, mostrando na figura 8.12, onde não há solubilidade no estado líquido e nem no sólido. À temperaturas acima do ponto de solidificação do ferro, o ferro e a prata existem como líquidos separados. Com a queda de temperatura até a temperatura de solidificação do ferro, o ferro puro se solidifica deixando a prata como líquido remanescente. Quando a temperatura é posteriormente abaixada até a temperatura de solidificação da prata, a prata pura se solidifica e existe separadamente.

## 8.10 Sistemas Binários Apresentando Solubilidade Líquida Parcial

Os diagramas de fase que apresentam solubilidade líquida parcial são freqüentemente encontrados em ligas utilizadas na prática.

Para ajudar a compreensão deste tipo de diagrama, vamos considerar a solidificação de uma liga contendo 30% de zinco e 70% de bismuto.

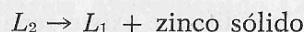
Acima da temperatura  $t_1$ , como está mostrado na figura 8.13, os dois metais formam uma solução líquida perfeita. Quando a temperatura é baixada até  $t_1$ , a solução líquida se separa em duas soluções: uma com a composição original e a outra com a composição  $B$ . Quando a temperatura é posteriormente abaixada, as



*Figura 8.13*  
Diagrama de fase bismuto-zinco.

duas soluções líquidas modificam-se gradualmente em composição. Por exemplo, à temperatura  $t_2$ , a composição em  $C$  é uma composição rica em bismuto, enquanto que a composição em  $D$  é rica em zinco.

Quando a temperatura chega, gradualmente, a 416°C, o líquido  $L_1$  rejeita o zinco até que a sua composição seja de 15,5% de zinco e 84,5% de bismuto, enquanto  $L_2$  atinge a composição de 98,1% de zinco e 1,9% de bismuto. O líquido rico em zinco,  $L_2$ , se decompõe para formar um sólido que é essencialmente zinco puro e um líquido de 15,5% de zinco e 84,5% de bismuto.



Esta é chamada uma reação monotética.

Com o prosseguimento do abaixamento de temperatura, o zinco continua a se solidificar, a partir do líquido  $L_1$ , até que a composição do líquido chegue a 2,7% de zinco e 97,3% de bismuto.

Somente um número limitado de sistemas de ligas foi descrito neste capítulo; entretanto, é possível entender a maioria dos diagramas de sistemas de ligas binárias com base no que foi apresentado.

uma liga obilis o latir o mos obliqui ou estios ab opeiracione  
solidu

(10) A. Solidificação de soluto

B. Redução do super-resfriamento

## 9. Redução do Super-resfriamento

No caso de metais impuros e ligas, o líquido em contato com uma interface sólido/líquido em avanço terá geralmente uma composição que difere daquela da massa líquida.

No caso de solidificação de metal puro, o único super-resfriamento na interface sólido e líquido é um super-resfriamento cinético. Entretanto, no caso de solidificação de liga, o super-resfriamento é posteriormente reduzido pela segregação de soluto.

Quando o super-resfriamento é reduzido pelas alterações na composição, temos uma "redução constitucional de super-resfriamento".

Consideremos a solidificação de uma liga binária simples, com um diagrama de fase tal como o apresentado na figura 9.1, onde  $K_0$ , o coeficiente de distribuição, é menor que 1.  $K_0$  é definido como a razão entre a concentração de soluto no sólido e a

$$K_0 = C_s/C_l \quad (9.1)$$

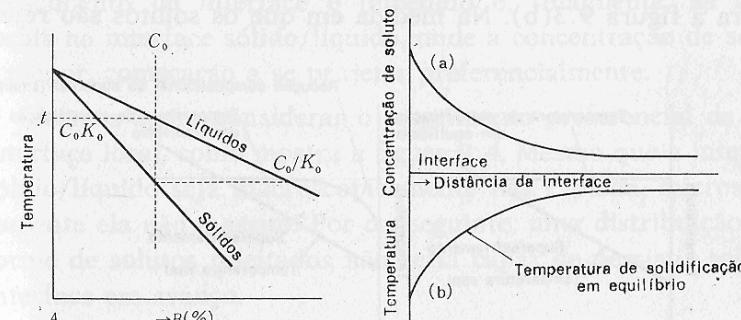


Figura 9.1  
Porção de um diagrama de fase em que  $K_0$  é menor que 1.

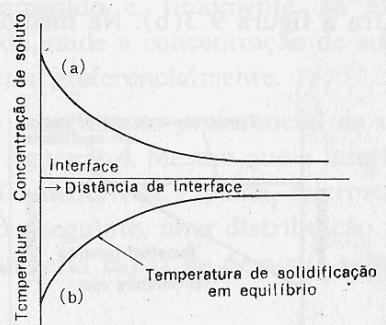


Figura 9.2  
(a) Concentração de soluto no líquido à frente da interface sólido-líquido e (b) distribuição da temperatura de solidificação em equilíbrio.

concentração de soluto no líquido com o qual o sólido está em equilíbrio:

que é

$$K_0 = C_s/C_1 \quad (9.1)$$

Quando um líquido com concentração de soluto  $C_0$  é resfriado até a temperatura  $t$ , como na figura 9.1, o primeiro sólido a se solidificar terá concentração de soluto de  $C_0 K_0$ . Uma vez que o sólido contém menos soluto que a massa líquida, o excesso de soluto,  $C_0(1 - K_0)$ , é rejeitado na interface sólido/líquido em avanço.

Se não houver tempo suficiente para este soluto se difundir no líquido, a concentração de soluto será mais alta no líquido adjacente à interface sólido/líquido do que na massa líquida, como mostra a figura 9.2(a). Desde que a "temperatura liquidus" diminui na medida em que a concentração de soluto no líquido aumenta, a "temperatura liquidus" da liga se modifica e cai, como mostra esquematicamente a figura 9.2(b).

A figura 9.3 apresenta a "temperatura liquidus" e a temperatura real num metal líquido. Como pode ser visto na figura 9.3(a), o maior super-resfriamento existirá no líquido junto à parede do molde, imediatamente após o vazamento do metal. Entretanto, este super-resfriamento térmico será reduzido pela segregação de soluto, na medida em que o cristal cresce, como mostra a figura 9.3(b). Na medida em que os solutos são rejei-

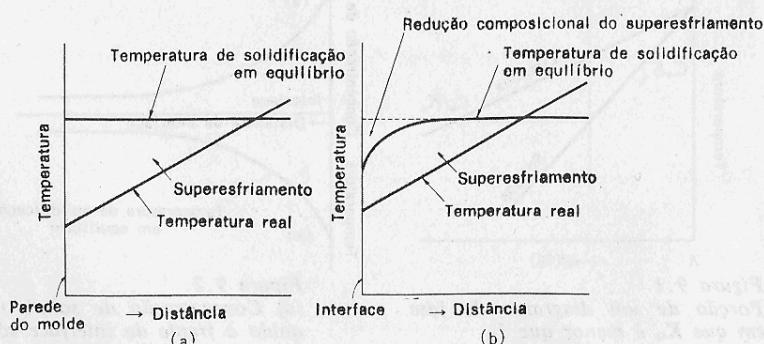


Figura 9.3 Redução compesional do super-resfriamento (redução do super-resfriamento pela composição).

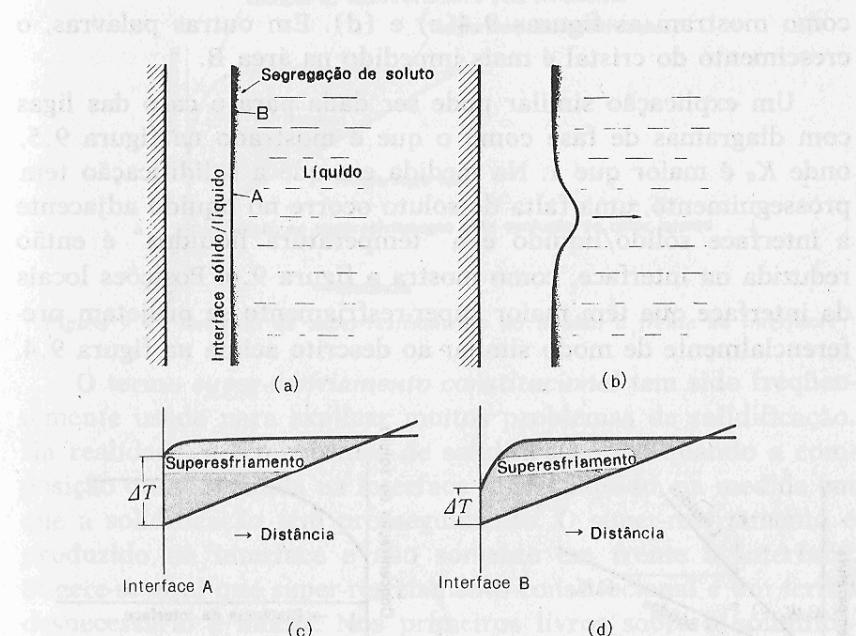


Figura 9.4 Segregação de soluto junto à interface sólido/líquido e a resultante redução de super-resfriamento.

tados na interface sólido/líquido e estão concentrados lá, o super-resfriamento no líquido, na interface, é reduzido. Então, o crescimento da interface é impedido e, finalmente, as áreas locais na interface sólido/líquido, onde a concentração de soluto é menor, começarão a se projetar preferencialmente.

Vamos agora considerar o crescimento preferencial de uma interface local, como mostra a figura 9.4. Mesmo que a interface sólido/líquido seja macroscopicamente lisa e plana, microscopicamente ela não é assim. Por conseguinte, uma distribuição uniforme de solutos rejeitados não seria capaz de persistir sobre a interface em avanço.

Como está esquematicamente mostrado na figura 9.4(a), se mais soluto é segregado na área local B que em A, na interface que avança, a interface local A se projeta preferencialmente, porque o super-resfriamento é mais reduzido em B do que em A,

como mostram as figuras 9.4(c) e (d). Em outras palavras, o crescimento do cristal é mais impedido na área B.

Um explicação similar pode ser dada para o caso das ligas com diagramas de fase como o que é mostrado na figura 9.5, onde  $K_0$  é maior que 1. Na medida em que a solidificação tem prosseguimento, uma falta de soluto ocorre no líquido adjacente à interface sólido/líquido e a "temperatura liquidus" é então reduzida na interface, como mostra a figura 9.6. Posições locais da interface que têm maior super-resfriamento se projetam preferencialmente de modo similar ao descrito acima na figura 9.4.

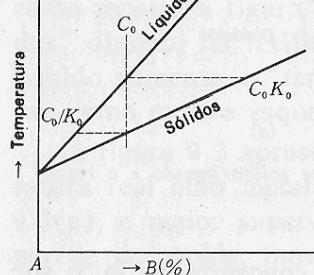


Figura 9.5  
Porção de diagrama de fase em que  $K_0$  é maior que 1.

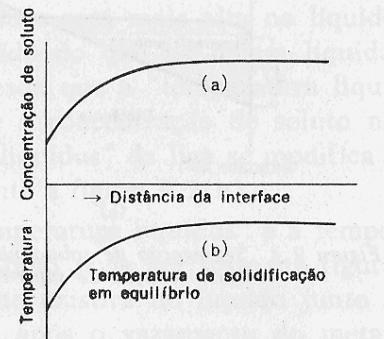


Figura 9.6  
Redução de super-resfriamento no líquido à frente da interface e a distribuição de temperatura de solidificação em equilíbrio resultante.

Devido ao fato de que a condutividade térmica dos metais é muito mais alta do que a das substâncias não metálicas, a redução térmica de super-resfriamento do líquido na interface é menor nos metais do que nas substâncias não metálicas. Contudo, pequenas quantidades de redução térmica de super-resfriamento podem ainda existir, como foi mencionado previamente. Consequentemente, o super-resfriamento no líquido, na interface sólido/líquido, pode ser reduzido pela segregação de soluto e pode também ser termicamente reduzido pela evolução do calor latente de solidificação, como mostra a figura 9.7.

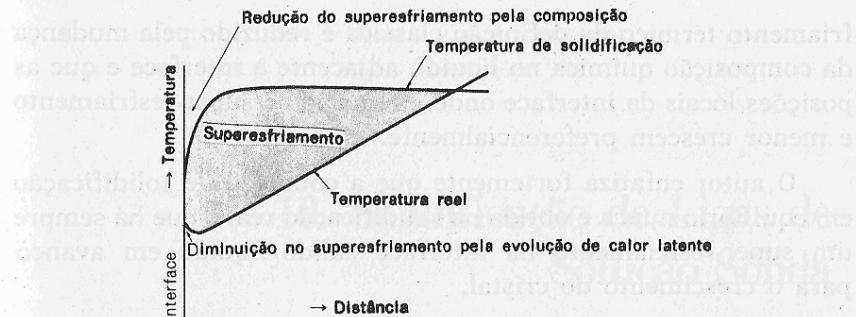


Figura 9.7 Redução de super-resfriamento no líquido à frente da interface.

O termo *super-resfriamento constitucional* tem sido freqüentemente usado para explicar muitos problemas de solidificação. Na realidade, a temperatura de solidificação cai quando a composição química muda na interface sólido/líquido, na medida em que a solidificação tem prosseguimento. O super-resfriamento é produzido na interface e não somente em frente à interface. Sugere-se aqui que super-resfriamento constitucional é um termo desnecessário e infeliz. Nos primeiros livros sobre a solidificação de metais pode-se encontrar freqüentemente um diagrama como o da figura 9.8. Aqui, podemos entender que grau zero de super-resfriamento na interface significa que existe uma condição de equilíbrio na interface entre sólido e líquido e, portanto, que a solidificação não acontece.

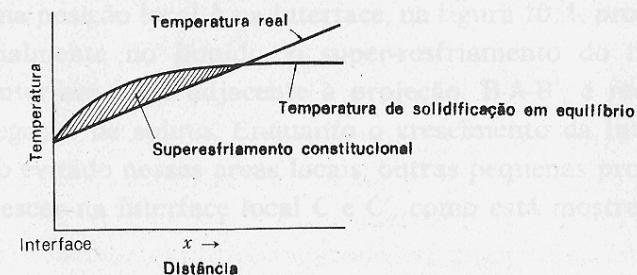


Figura 9.8 Super-resfriamento constitucional.

De fato, a situação física descrita como super-resfriamento constitucional aparece durante um processo de solidificação fora do equilíbrio. Ao invés de utilizar uma explanação com super-resfriamento constitucional, é mais razoável explicar que o super-res-

friamento térmico da definição clássica é reduzido pela mudança da composição química no líquido adjacente à interface e que as posições locais da interface onde a redução de super-resfriamento é menor crescem preferencialmente.

O autor enfatiza fortemente que a condição de solidificação em equilíbrio nunca é obtida na solidificação real e que há sempre um super-resfriamento na interface sólido/líquido em avanço para o crescimento do cristal.

## 10. Solidificação de Ligas de Solução Sólida

Na medida em que se eleva o teor de soluto num metal, a interface entre sólido e líquido se modifica da forma plana e lisa dos metais puros para estruturas celulares e depois dendríticas. Os cristais nucleados na parede do molde crescem ao longo da superfície do molde para formar uma camada sólida fina e então esta camada sólida cresce em direção à região central do molde. Contudo, a interface é imperfeita mesmo que ela tenha superfície macroscopicamente lisa e plana. Uma vez que os solutos rejeitados não podem ser uniformemente distribuídos ao longo da interface sólido/líquido, a distribuição não uniforme de solutos no líquido junto à interface evita o crescimento uniforme de cristais.

Se uma posição local A na interface, na figura 10.1, projeta-se preferencialmente no líquido, o super-resfriamento do líquido junto à interface local adjacente à projeção, B-A-B', é reduzido pela segregação de soluto. Enquanto o crescimento da interface está sendo evitado nessas áreas locais, outras pequenas projeções podem crescer na interface local C e C', como está mostrado na figura.

Quando um metal contém uma pequena quantidade de soluto, as projeções que crescem preferencialmente podem desenvolver-se fora do equilíbrio. A segregação local de soluto, que é produzida pela rejeição ou absorção de soluto, pode aparecer como pontos separados de alta concentração na direção de crescimento.

cimento. Na medida em que a concentração de soluto aumenta, a segregação de soluto aparecerá primeiramente numa linha contínua e, em seguida, aparecerá numa forma de zigzag, quando desenvolvem-se dendritas celulares.

Na medida em que a concentração de soluto aumenta, a interface plana entre o líquido e o sólido do metal puro se desenvolverá progressivamente em direção a uma morfologia mais extrema denominada nódulos, nódulos alongados, células bidimensionais,

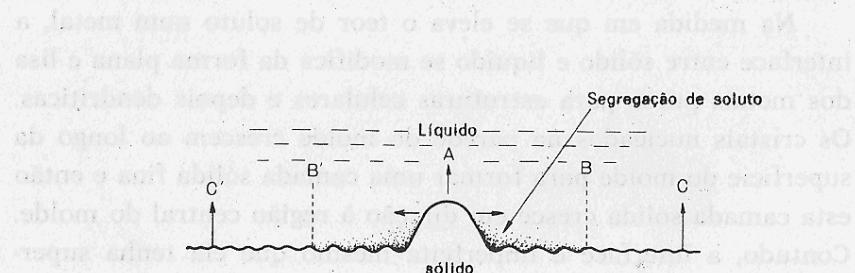


Figura 10.1 Formação de projeções numa interface em avanço de uma liga de solução sólida.

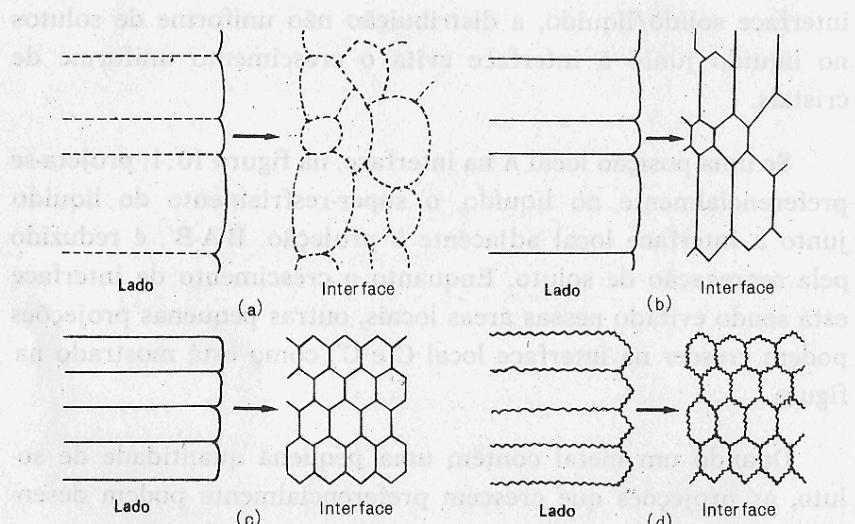


Figura 10.2 Ilustração esquemática de uma interface sólido/líquido na presença de soluto.

nais, células hexagonais, células irregulares e dendritas. A figura 10.2 mostra esquematicamente os vários tipos de estrutura celulares na direção de crescimento e junto à interface sólido/líquido.

Visto que a transição da estrutura solidificada é devida principalmente à segregação de soluto na interface sólido/líquido, ela é influenciada não somente pela concentração de soluto, mas também pela taxa de resfriamento. Na medida em que a taxa de resfriamento aumenta, a estrutura tende a variar de (a) a (d) na figura 10.2. A figura 10.3 mostra esquematicamente a relação entre a taxa de resfriamento e a estrutura da interface, para várias concentrações de soluto. Acredita-se que essas modificações estão relacionadas ao decréscimo no tempo de difusão para os soluto segregados.

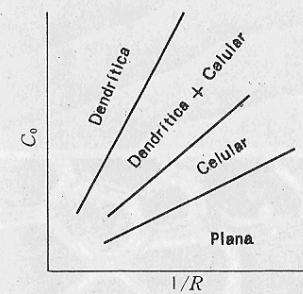
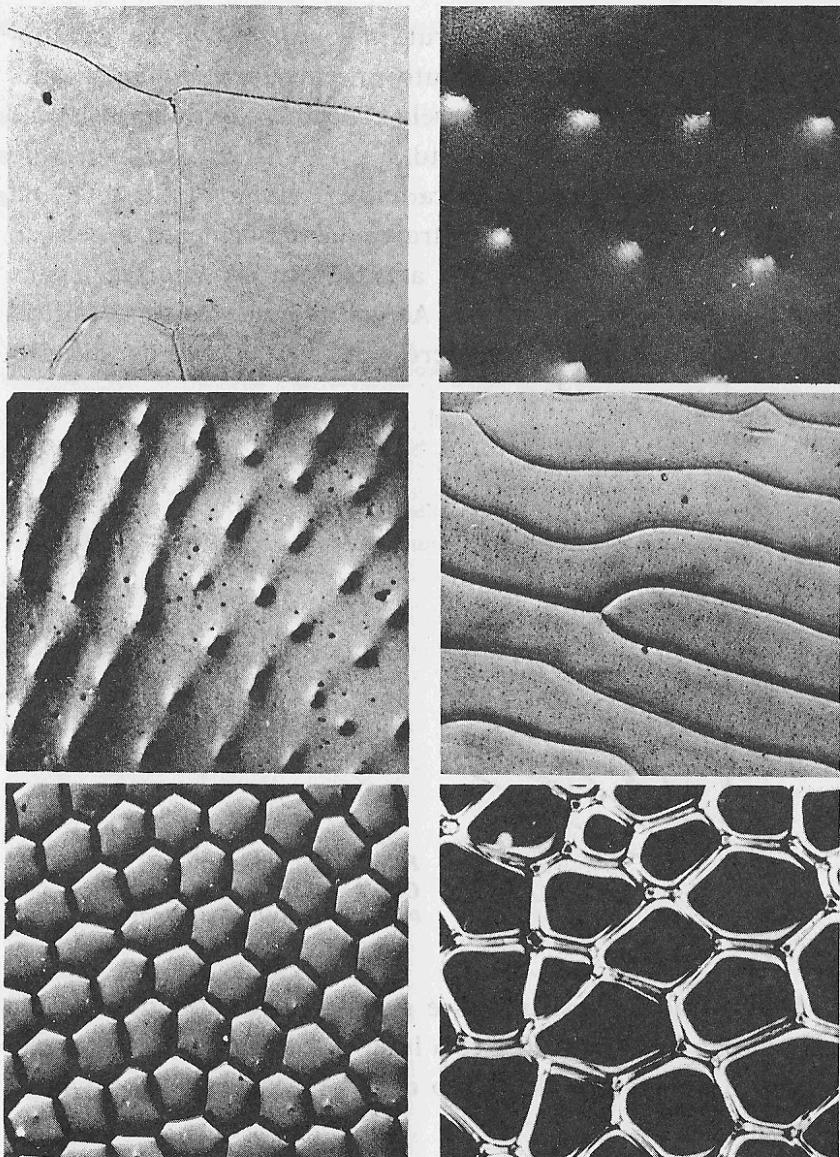


Figura 10.3  
Condições de crescimento para a transição de células e dendritas.

A transição nas estruturas é grandemente influenciada pela convecção no líquido em frente à interface, já que esta convecção promove o movimento de soluto da interface em avanço para a massa líquida.

A figura 10.4 mostra os vários tipos de interface sólido/líquido que têm sido obtidas em ligas de estanho.



*Figura 10.4 Interfaces sólido/líquido decantadas de várias ligas de estanho.  
(Cortesia do Dr. G. S. Cole)*

## 11. Dendritas

### 11.1 Dendritas na Parede do Molde

Embora a maioria dos livros que tratam da solidificação de metais inclua uma descrição do crescimento de ramos dendríticos, surpreendentemente, a explanação da formação do eixo principal ou tronco das dendritas é raramente tratado.

Este capítulo começará com a explanação da formação de dendrita na parede do molde. Para conhecer o fenômeno de formação de dendrita na parede do molde, é instrutivo observar primeiramente o fenômeno de solidificação de um modelo transparente de solução cloreto de amônia-água.

Quando um recipiente de vidro de um modelo transparente é resfriado através de seu fundo, pequenos cristais se desenvolvem ao acaso na superfície do fundo do recipiente, como mostra a figura 11.1(a) e (b). Os cristais crescem primeiramente ao longo da superfície do recipiente para formar uma camada sólida e então crescem adiante. Mais tarde, o crescimento de cristal na superfície de molde pode ser microscopicamente observado, notando-se que a nucleação na superfície do recipiente ocorre em direções ao acaso.

Para confirmar que fenômeno similar ocorre no caso da solidificação de ligas de solução sólida, o alumínio foi fundido num cadinho de grafite e foi resfriado lentamente; o líquido restante no cadinho foi então removido por decantação em vários estágios de solidificação. Observou-se uma estrutura de crosta sólida típica, que consiste de muitas dendritas, como está mostrado na figura 11.2.

O leitor pode imaginar que um fenômeno de solidificação similar àquele do modelo de cloreto de amônia ocorre durante a

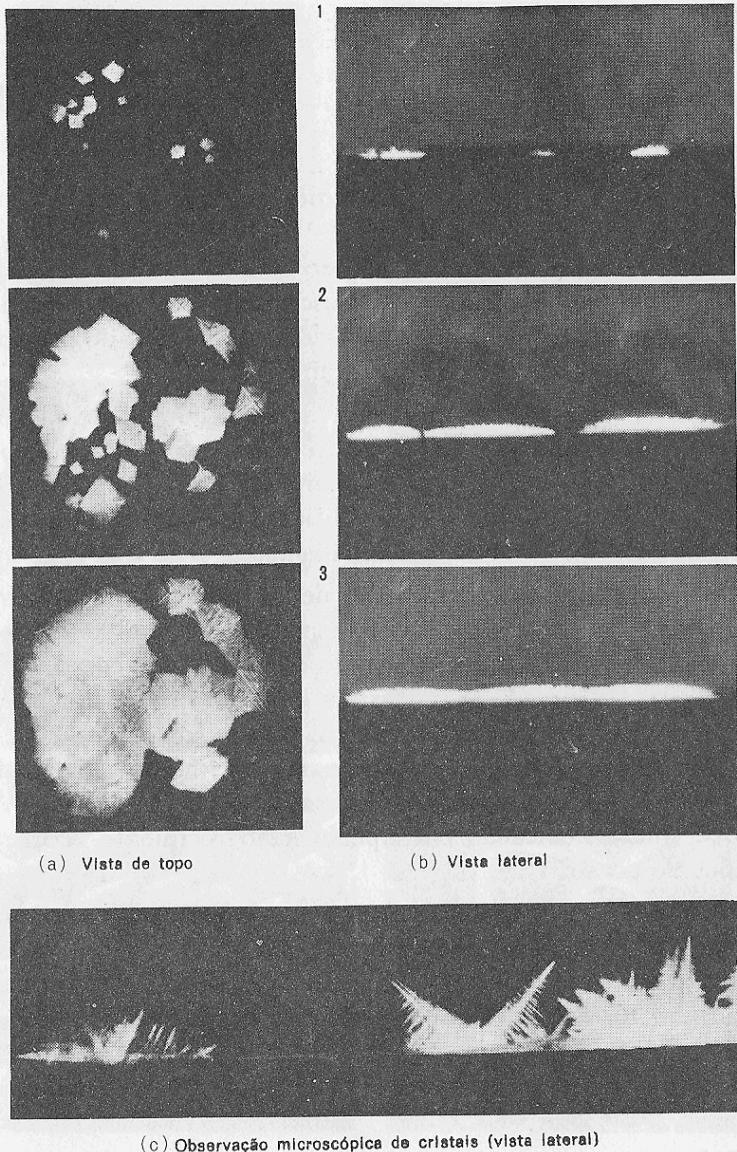


Figura 11.1 Crescimento de cristal em cloreto de amônia sobre a superfície do molde.

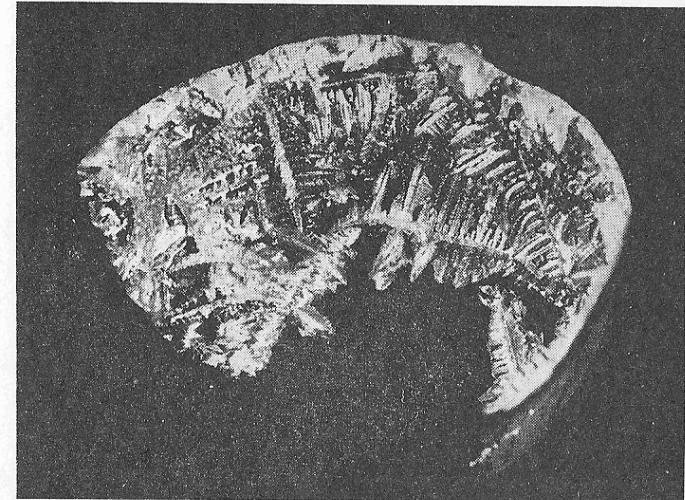
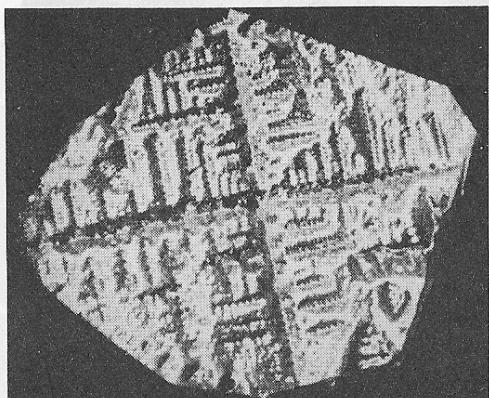


Figura 11.2 Uma porção de casca sólida de alumínio no estágio inicial de solidificação.

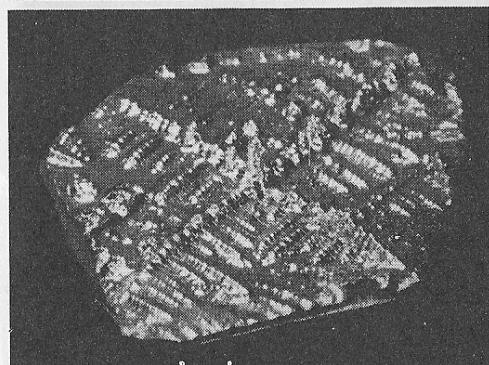
solidificação de metais impuros ou ligas. A figura 11.3(a) mostra a aparência de um dos cristais que foram observados de topo. Aqui, existiram dois eixos principais que cresceram ao longo da superfície do molde formando uma cruz. A partir dos eixos principais, os ramos primários que também cresceram ao longo da parede de molde foram também observados.

Os cristais foram observados de diferentes posições. Por exemplo, no ponto de cruzamento dos eixos principais, que é o sítio de nucleação desse cristal, observou-se uma estrutura em forma de "arranha-céu", como mostra a figura 11.3(b) e (c); este é também o eixo principal, que é perpendicular aos dois primeiros eixos principais. Os ramos dendríticos primários que cresceram para cima, paralelos ao "arranha-céu" do eixo principal, foram observados em cada um dos eixos principais postados sobre a parede de molde. O leitor constatará que o crescimento dos ramos dendríticos primários foi obstruído na área próxima ao "arranha-céu" do eixo principal do cristal. Isto está esquematicamente mostrado na figura 11.4.

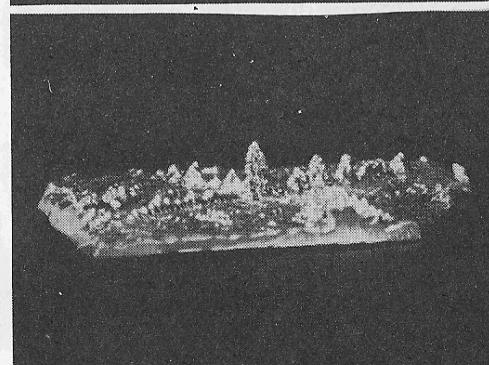
Geralmente, a cristalografia de dendrita está relacionada ao crescimento preferencial em certos planos cristalográficos. Em



(a) vista de topo.

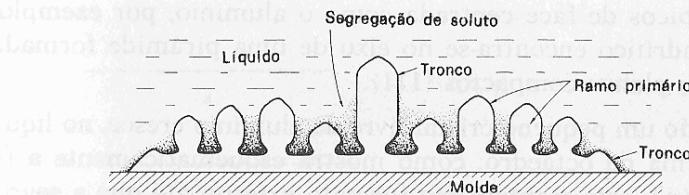


(b) vista inclinada.

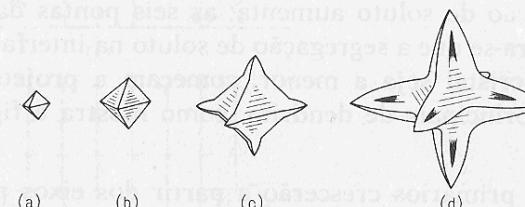


(c) vista lateral.

**Figura 11.3**  
Dendrita de alumínio sobre a superfície do molde, no estágio inicial de solidificação.



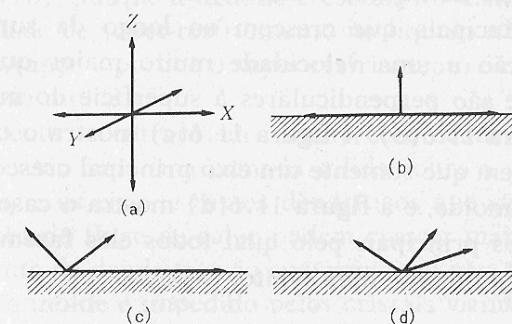
**Figura 11.4** Ilustração esquemática do crescimento de ramos dendríticos sobre a parede do molde, no estágio inicial de solidificação.



**Figura 11.5** Processo de formação dos eixos principais de dentrita a partir de um cristal de forma octaédrica.

Tabela 11.1 Direções de crescimento dendrítico.

Metais	Estrutura	Orientação preferencial
Fe, Si, Bronze $\beta$	cúbica de corpo centrado	100
Al, Cu, Ag, Au, Pg	cúbica de face centrada	100
Cd, Zn	hexagonal compacta	1010
Estanho $\beta$	tetragonal	110



**Figura 11.6** A superfície do molde e a direção de crescimento dos eixos dendríticos principais.

metais cúbicos de face centrada como o alumínio, por exemplo, o eixo dendrítico encontra-se no eixo de uma pirâmide formada por quatro planos compactos {111}.

Quando um pequeno cristal livre de alumínio cresce, no líquido, na forma de octaedro, como mostra esquematicamente a figura 11.5(a), este mantém seu formato externo até que a segregação de soluto impeça o crescimento uniforme das superfícies do cristal, como está mostrado na figura 11.5(b). Na medida em que a segregação de soluto aumenta, as seis pontas das pirâmides, onde espera-se que a segregação de soluto na interface sólido/líquido desse cristal seja a menor, começam a projetar-se, formando eixos principais de dendrita, como mostra a figura 11.5(c) e (d).

Os ramos primários crescerão a partir dos eixos principais. Esses ramos começam a crescer em posições locais com a menor segregação de soluto na superfície dos eixos principais. A direção de crescimento dos eixos dendríticos principais refere-se à cristalografia dos metais, como está mostrado na tabela 11.1.\*

Se um cristal livre de alumínio cresce no líquido, os três eixos principais crescerão à mesma taxa, como mostra a figura 11.6(a). As ramificações subsequentes, os ramos primários, crescerão a partir dos eixos principais, e então os ramos secundários se formarão nos ramos primários. Contudo, se um cristal é nucleado na parede de molde, os eixos principais e os ramos de uma dendrita não crescem igualmente em todas as direções. Desde que o super-resfriamento no líquido é maior junto à parede do molde, os dois eixos principais que crescem ao longo da superfície do molde crescerão a uma velocidade muito maior que os eixos principais que são perpendiculares à superfície do molde, como mostra a figura 11.6(b). A figura 11.6(c) mostra o crescimento de um cristal em que somente um eixo principal cresceu ao longo da parede do molde, e a figura 11.6(d) mostra o caso do crescimento de eixos principais pelo qual todos eles fazem interseção com a parede num ponto.

\* Dados de WEINBERG, F & CHALMERS, B. *Proc. Roy. Soc.*, v. 29, p. 382, 1951; HELLAWELL, A. & HERBERT, P.M. *Proc. Roy. Soc.*, v. A269, p. 560, 1962.

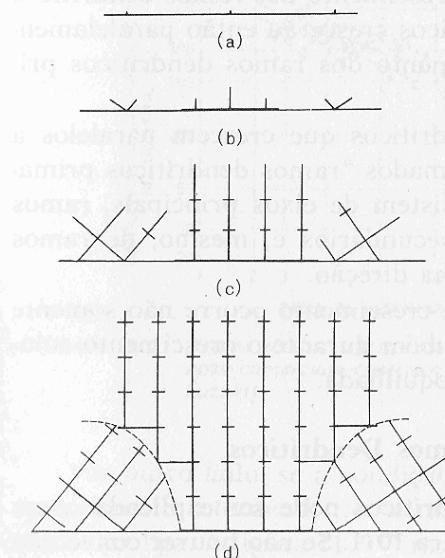


Figura 11.7  
Ilustração esquemática do crescimento de cristal numa parede de molde.

Em qualquer caso de crescimento de cristal sobre uma parede de molde, os eixos principais que estejam postados mais próximos da superfície do molde terão sempre o mais rápido crescimento.

Consideremos o caso do crescimento de dendritas quando todas são nucleadas ao mesmo tempo na superfície do molde, como está mostrado na figura 11.7(a). As dendritas crescerão primeiramente ao longo da superfície do molde, como mostra a figura 11.7(b), porque a taxa de crescimento dendrítico depende da quantidade de super-resfriamento no líquido à frente das dendritas em avanço e porque o super-resfriamento é o maior junto à superfície do molde.

Uma dendrita entrará em contato com dendritas adjacentes, formando então uma fina camada sólida sobre a parede do molde. Desde que os eixos e ramos dendríticos que são mais paralelos à direção do fluxo de calor podem crescer mais rapidamente, o crescimento da dendrita cujo eixo principal não é perpendicular à parede do molde é impedido pelos cristais vizinhos.

Os ramos dendríticos primários que estão crescendo preferencialmente formam ramos dendríticos secundários. Quando os

ramos entram em contato com dendritas adjacentes, como mostra a figura 11.7(d), a direção de crescimento dos ramos dendríticos se modifica e os ramos dendríticos crescerão então paralelamente à direção original de crescimento dos ramos dendríticos primários.

Geralmente, os ramos dendríticos que crescem paralelos à direção de crescimento são chamados "ramos dendríticos primários", mas realmente, eles consistem de eixos principais, ramos dendríticos primários, ramos secundários e, mesmo, de ramos terciários que crescem na mesma direção.

Este tipo de competição de crescimento ocorre não somente na superfície do molde mas também durante o crescimento colunar a partir da zona equiaxial coquilha.

## 11.2 Espaçamento entre Ramos Dendríticos

A formação de ramos dendríticos pode ser explicada como foi previamente descrito na figura 10.1. Se não houver convecção térmica ou turbulência no líquido junto aos eixos de dendrita, os ramos se formarão uniformemente nos eixos principais. Os ramos secundários e terciários formam-se de maneira similar nos ramos primários e secundários, respectivamente.

Geralmente, é desejável que o espaçamento entre ramos seja o mais estreito possível, uma vez que a segregação microscópica existente entre ramos dendríticos que estejam muito separados reduz as propriedades mecânicas do componente solidificado. Para remover a segregação microscópica entre os ramos dendríticos, os lingotes são geralmente tratados termicamente. Devido ao fato de que o tempo de homogeneização decresce em proporção direta a um decréscimo no espaçamento interdendrítico, a condição de solidificação que propicia a produção de material com espaçamento interdendrítico estreito é a mais desejável.

As dendritas formam-se devido à segregação de soluto na interface sólido/líquido, portanto, se o teor de soluto na liga for constante, quanto maior a taxa de solidificação, menor será o espaçamento interdendrítico, como mostra a figura 11.8.\*

\* SUZUKI, A.; SUZUKI, T.; NAGAOKA, Y. & IWATA, Y. *Journal of Japan Institute of Metals*, v. 32, p. 1301, 1968.

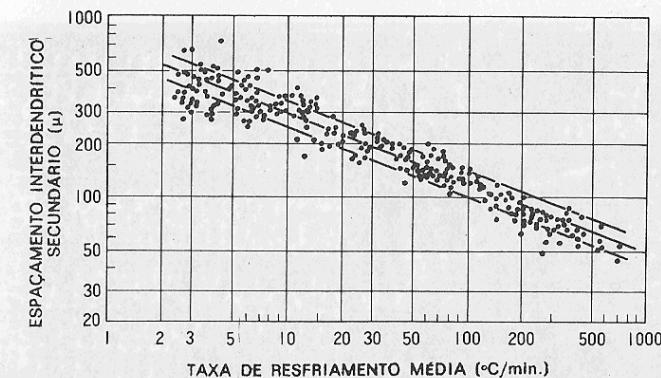


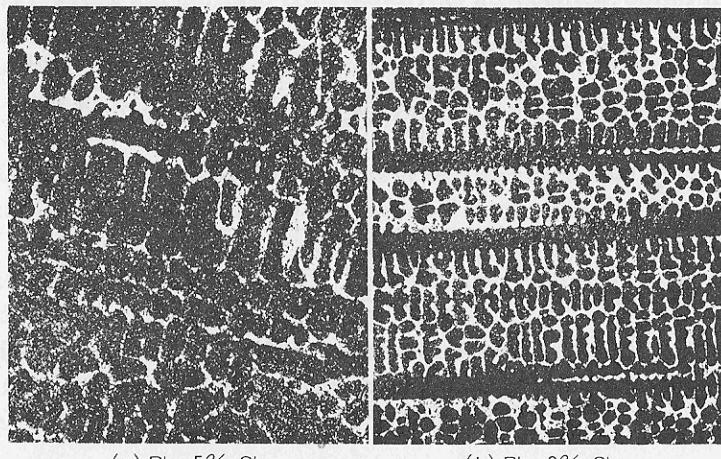
Figura 11.8 Alguns dados experimentais de espaçamento interdendrítico em aços comerciais contendo de 0,1 a 0,9% C. (Cortesia do Dr. A. Suzuki).

Por outro lado, se a condição de solidificação é constante, o espaçamento interdendrítico é também influenciado pelo teor de soluto da liga. A figura 11.9\*\* mostra a variação do espaçamento interdendrítico de ligas chumbo-antimônio de 5, 9 e 12% de antimônio. Na medida em que o teor de antimônio se eleva, o espaçamento entre ramos dendríticos secundários se torna estreito e a estrutura se torna mais complexa. Vamos agora comparar o espaçamento entre ramos primários em cada uma das fotografias. O espaçamento entre ramos primários na fotografia (c) parece ser maior comparado com aqueles em (a) e (b). Por outro lado, o espaçamento entre ramos secundários na foto (c) parece ser menor comparado ao das outras ligas.

Por quê o espaçamento entre ramos primários e o espaçamento entre ramos secundários parece ser invertido? O leitor pode constatar, pela figura 11.10, que, para medir o espaçamento entre ramos, estamos olhando para as raízes dos ramos secundários, mas não estamos olhando para as raízes dos ramos primários.

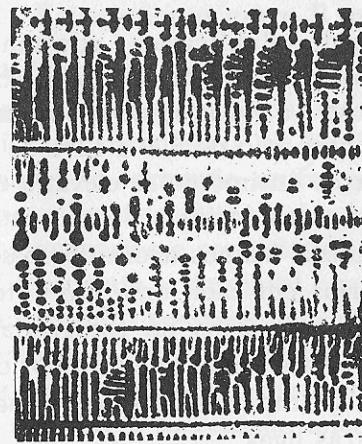
Quando o teor de soluto é muito pequeno, todos os ramos primários podem crescer uniformemente, como mostra a figura

\*\* COLE, G.S. *Canadian Met. Quart.*, v. 8, n. 2, p. 189, 1969.



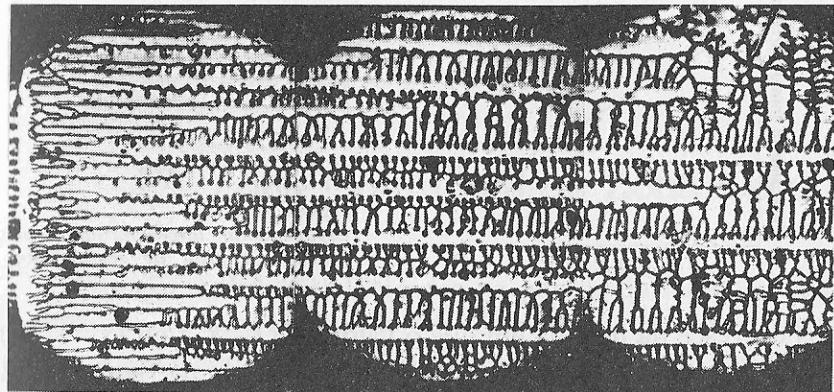
(a) Pb-5% Sb

(b) Pb-9% Sb



*Figura 11.9*  
O efeito de soluto no espaçamento dendrítico, em lingotes de várias concentrações de antimônio em chumbo crescidos unidirecionalmente.

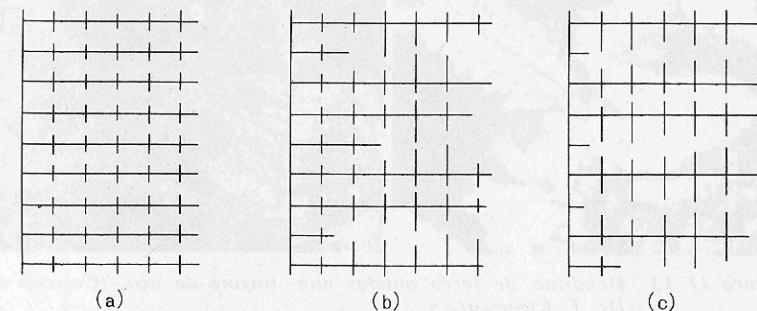
11.11(a). Contudo, na medida em que o teor de soluto aumenta, a segregação de soluto tende a impedir o crescimento uniforme dos ramos. Os ramos dendríticos que estão posicionados com o mesmo espaçamento no eixo principal seriam impedidos de crescer uniformemente pela segregação de soluto em frente à interface sólido/líquido em avanço, na medida em que crescem adiante a partir de suas raízes, isto é mostrado na figura 11.11(b). O crescimento de dendrita tende a ser impedido na medida em que o teor de soluto no líquido aumenta. O crescimento de alguns desses ramos dendríticos pode ainda ser impedido mesmo junto



*Figura 11.10* Morfologia de uma dendrita de estanho numa liga estanho 1% chumbo.

a suas raízes, como está mostrado na figura 11.11(c). A mesma tendência pode ser observada no caso do crescimento de ramos secundários e terciários. Com o aumento adicional do teor de soluto, o espaçamento entre ramos se torna irregular porque os ramos dendríticos são separados de suas raízes por refusão durante a solidificação, como mostra a figura 11.9(c).

Com um teor de soluto relativamente pequeno, como no caso da figura 11.11(a), quanto menor o coeficiente de distribuição (quando  $K_0$  é menor que 1) e quanto maior o coeficiente de distribuição (quando  $K_0$  é maior que 1), menor será o espaçamento entre ramos obtido. Em outras palavras, o espaçamento entre ra-



*Figura 11.11* Ilustração esquemática do crescimento de ramos primários de dendrita.

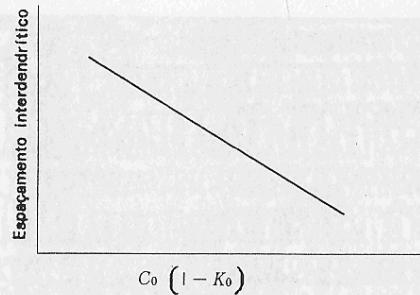


Figura 11.12  
Espaçamento interdendrítico em função do grau de segregação,  
 $C_0(1 - K_0)$ .

mos decresce na medida em que o valor de  $(1 - K_0)$  ou  $(1 - 1/K_0)$  aumenta, como está esquematicamente mostrado na figura 11.12.

Se existir convecção térmica e composicional, as dendritas crescerão irregularmente, pois os ramos dendríticos crescem evitando regiões com segregação de soluto maior. Isto ocorre, como foi previamente discutido, uma vez que a segregação de soluto reduz o super-resfriamento na interface em avanço que determina a taxa de crescimento dos ramos dendríticos.

Morfologias dendríticas selecionadas numa liga ferrosa são mostradas na figura 11.13.\* Essas dendritas são tornadas visíveis num lingote de aço pela adição de chumbo fundido, durante a solidificação, que substitui o líquido residual nas regiões interdendríticas.

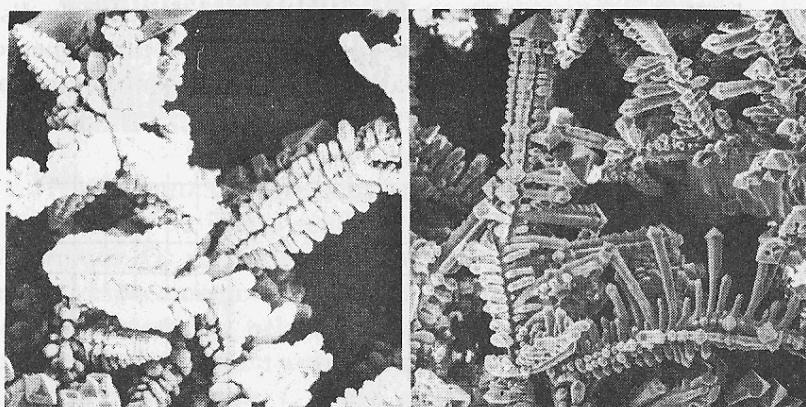


Figura 11.13 Dendritas de ferro obtidas num lingote de aço. (Cortesia do Dr. T. Kawawa).

\* KITAGAWA, T. & KAWAWA, T. *Tetsu-to-Hagane*, v. 60, n. 4, p. 60, 1974.

condensação simultânea do crescimento do cristalizado sólido e evaporação da parte da solução que não consegue condensar.

ou seja, é obtida sintetizando o óxido abertamente.

é obtida obtemendo certas condições de crescimento.

## 12. Zona Coquinhada e Zona Colunar

Os cristais que são nucleados na parede do molde começam crescendo no volume líquido em competição uns com os outros. Uma orientação preferencial se desenvolve como um resultado da supressão daqueles cristais que são menos favoravelmente orientados para o crescimento a partir da parede do molde, como mostra a figura 12.1. A estrutura consistindo de cristais que crescem para dentro como um resultado do fluxo de calor para fora do molde é chamada a "zona colunar".

A interface entre os cristais colunares e o líquido pode ser plana, celular, ou celular dendrítica, de acordo com a composição da liga e com a taxa de solidificação.

Durante o crescimento da zona colunar, diminui o número de cristais e desenvolve-se uma orientação preferencial pela sobrevivência daqueles cristais que estão favoravelmente orientados. Esta orientação favorável de crescimento é sempre a que tem a direção de crescimento de dendrita perpendicular à parede do molde ( $<100>$  para materiais cúbicos de face centrada). Uma

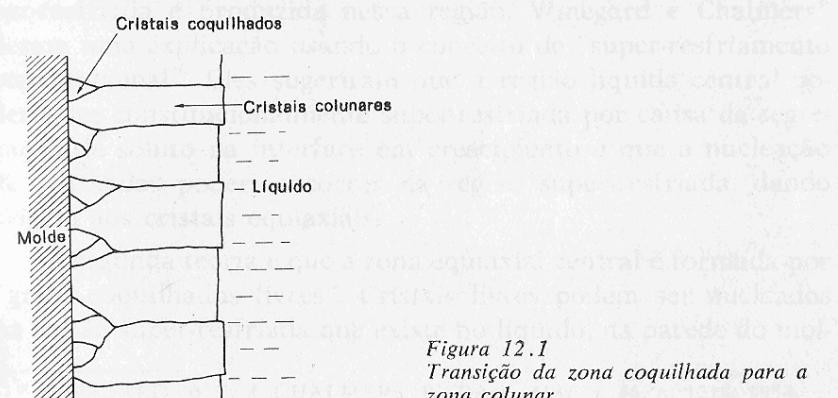


Figura 12.1  
Transição da zona coquinhada para a zona colunar.

competição similar de crescimento de cristal também ocorre durante o desenvolvimento de grãos colunares a partir da zona equiaxial coquilha.

A camada externa de fundidos, onde cristais orientados ao acaso cresceram em competição uns com os outros, no estágio inicial de solidificação, é chamada "zona coquilha".

A camada coquilha tende a ser indistinta quando a temperatura de vazamento é elevada. Porque a formação de núcleos estáveis sobre a parede do molde é retardada, mesmo que se formem cristais sobre a parede do molde durante o vazamento, eles podem ser facilmente refundidos pelo metal fundido que tem um alto superaquecimento. Mesmo quando a temperatura do líquido cai abaixo da "temperatura liquidus", não se espera a nucleação de um grande número de cristais sobre a parede do molde, pois o efeito de resfriamento da superfície do molde é reduzido pela temperatura em elevação do molde. Por outro lado, quando um metal fundido é resfriado rapidamente num molde, a camada coquilha se torna mais fina e, finalmente, torna-se macroscopicamente invisível.

## 13. A Formação de Cristais Granulares

### 13.1 Cristais Equiaxiais

#### 13.1.1 Teorias sobre a Formação de Cristais Equiaxiais

Entre os vários tipos de cristais em metais fundidos, os cristais equiaxiais tem sido considerados como sendo os mais difíceis de entender. Embora o mecanismo de formação de zona coquilha e da zona colunar na estrutura de lingote seja facilmente entendida, a origem de cristais na zona equiaxial central tem sido um mistério por um longo tempo.

Várias teorias tem sido propostas para explicar a origem dos cristais na região equiaxial central de um lingote.

A primeira teoria é que os cristais equiaxiais são nucleados no líquido em frente da interface sólido/líquido em crescimento. Para explicar a nucleação de cristais equiaxiais em frente à zona colunar em crescimento, é necessário assumir que uma zona super-resfriada é produzida nessa região. Winegard e Chalmers\* deram uma explicação usando o conceito de "super-resfriamento constitucional". Eles sugeriram que a região líquida central poderia ser constitucionalmente super-resfriada por causa da segregação de soluto na interface em crescimento e que a nucleação de partículas poderia ocorrer na região super-resfriada, dando origem aos cristais equiaxiais.

A segunda teoria é que a zona equiaxial central é formada por "grãos coquilhados livres". Cristais livres podem ser nucleados na região super-resfriada que existe no líquido, na parede do mol-

\* WINEGARD, W.C. & CHALMERS, B. *Trans. ASM*, v. 46, p. 1214, 1954.

de, durante o vazamento. Alguns cristais livres sobrevivem ao superaquecimento e podem ser transportados até o centro dos fundidos, onde crescem até o tamanho final de grão. Esta idéia foi originalmente proposta por Genders\* em 1926 e, mais tarde, por Chalmers.\*\*

A terceira teoria é de que os cristais equiaxiais surgem a partir da refusão parcial das dendritas como um resultado de flutuações de temperatura no banho durante o crescimento da zona colunar. Esta teoria foi originalmente proposta por Papapetrou\*\*\* em 1935. Contudo, pouca atenção foi dada a ela até que Jackson e seus colaboradores\*\*\*\* mostrassem claramente o fenômeno de refusão de dendritas de um modelo orgânico. E a refusão de dendrita de uma camada sólida em crescimento tem aparecido como sendo o principal mecanismo para a formação de cristais equiaxiais.

A quarta teoria foi proposta por Southin† (segundo Rosenhain),\* segundo a qual os núcleos para os cristais equiaxiais são formados na superfície do lingote e se precipitam no líquido à frente da zona colunar, crescendo na medida em que descem.

A quinta teoria foi proposta por Ohno e seus colaboradores:†† os cristais são nucleados na parede do molde ou na superfície resfriada fundido e crescem em um formato dotado de pescoço. Os cristais separam-se então do local de origem antes da formação de uma camada sólida e, finalmente, se precipitam e se acumulam para formar uma zona aquiaxial.

### 13.1.2 Precipitação de Cristais Equiaxiais

Para explicar o mecanismo de formação de cristais equiaxiais, na zona equiaxial central, que não se deve à nucleação no

\* GENDERS, R. *J. Inst. Metals*, v. 35, p. 256, 1926.

\*\* BILONI, H. & CHALMERS, B. *J. Aust. Inst. Metals*, v. 8, p. 255, 1963.

\*\*\* PAPAPETROU, A. Z. *Krist.*, v. A92, p. 89, 1935.

\*\*\*\* JACKSON, K.A.; HUNT, J.D.; UHLMANN, D.R. & SEWARD III, T.P. *Trans Met. Soc. AIME*, v. 236, p. 149, 1966.

† SOUTHIN, R.T. *Trans Met. Soc. AIME*, v. 239, p. 220, 1967.

†† OHNO, A.; MOTEGI, T. & SODA, H. *Trans. ISIJ*, p. 18, 1971.

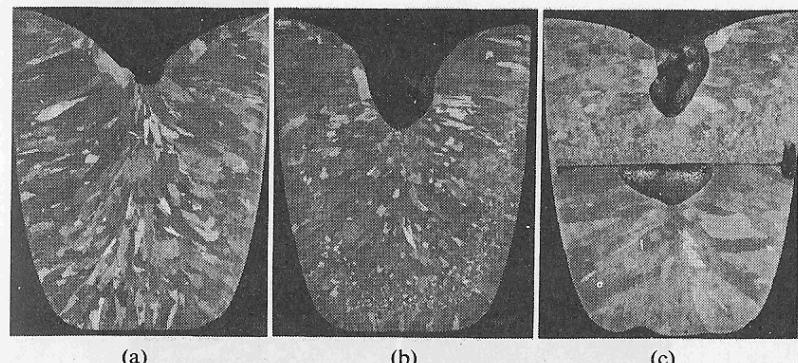


Figura 13.1 Macroestruturas de lingotes de liga alumínio — 0,2% cobre: (a) superfície fundida estacionária, (b) superfície fundida sob vibração, (c) superfície fundida sob vibração e uma tela colocada no molde.

líquido cercado pela casca sólida em avanço, ou zona colunar, podemos usar observações experimentais.

Uma liga alumínio-0,2% cobre foi fundida, a 750°C, num cadinho de grafite cuja superfície externa foi recoberta com um filme de vidro. O cadinho foi então imerso em água para resfriar o metal fundido. A estrutura solidificada não apresentou região equiaxial, mas somente grãos colunares com uns poucos grãos ligeiramente alongados, como mostra a figura 13.1(a).

Quando o cadinho utilizado foi apenas parcialmente recoberto com o filme de vidro, deixando-se 30 mm de sua superfície superior descoberta, a estrutura resultante consistiu de três zonas: uma zona colunar, uma zona equiaxial final em forma de U e uma zona colunar secundária no centro do lingote, como mostra a figura 13.1(b). Neste caso observou-se que a superfície fundida vibrou levemente no estágio inicial da solidificação, e isto foi considerado como sendo devido à penetração de vapor na parte superior da parede do cadinho.

Com a colocação de uma barreira horizontal de tela de aço inoxidável 18-8, de malha 30, no cadinho, apareceu uma região de grãos equiaxiais finos, em forma de U, sobre a barreira. Sob a barreira, encontrou-se somente grãos colunares grandes, como mostra a figura 13.1(c).

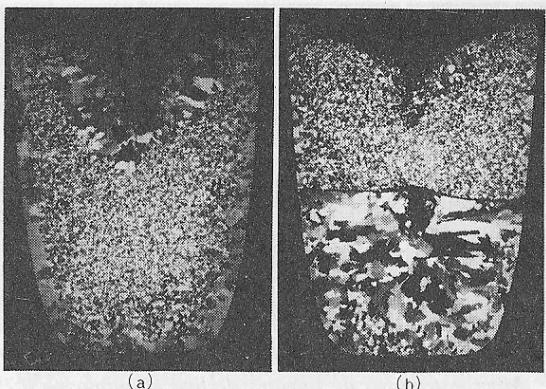


Figura 13.2 Macroestruturas de lingotes de liga alumínio — 0,3% berílio que foram solidificados com vibração da superfície.

Este fenômeno foi notado não somente no caso da liga alumínio-0,2% cobre, mas também foram obtidos resultados similares no caso de uma liga alumínio-0,3% berílio, como mostra a figura 13.2.

Estes resultados experimentais\* indicam claramente que o conceito inicial de nucleação de cristal no líquido em frente à casca sólida em avanço não é verdadeiro, e sim que é o movimento como vibração, ou convecção no líquido, que tem um papel importante na formação dos cristais equiaxiais.

### 13.1.3 Zona Equiaxial Coquilhada e Cristais Livres

A macroestrutura de lingotes consiste geralmente de três zonas: a zona coquilhada, a zona colunar e a zona equiaxial central. A zona coquilhada consiste, às vezes, de grãos muito finos de cristais equiaxiais, como está mostrado na figura 13.3, e nesses casos ela é chamada de zona equiaxial coquilhada. O esquema mostrado na figura 13.4 tem sido usado para descrever a estrutura típica de lingote.

A explanação clássica para a formação da zona equiaxial coquilhada é que ocorre super-resfriamento na região de metal líqui-

\* OHNO, A. & SODA, H. *Trans. ISIJ*, v. 10, p. 13, 1970.

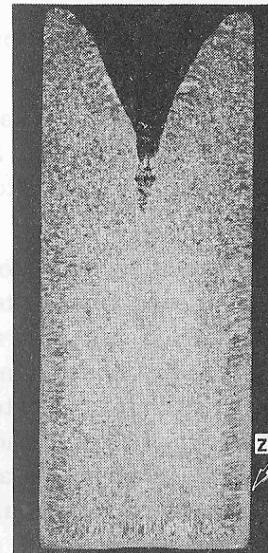


Figura 13.3  
Uma estrutura de lingote típica com zona equiaxial coquilhada.

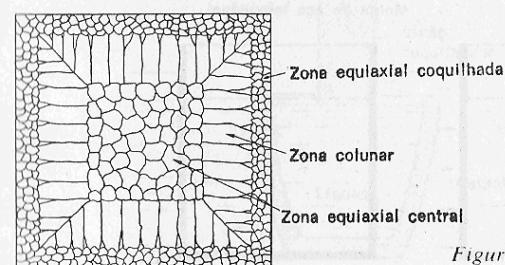


Figura 13.4  
Estrutura esquemática de lingote apresentando zona equiaxial coquilhada, zona colunar e zona equiaxial central.

do adjacente à parede do molde e que nessa região então ocorre a nucleação copiosa para formar numerosos pequenos cristais.\* Acredita-se desde há longo tempo que a zona equiaxial coquilhada é produzida pelo resfriamento rápido com moldes metálicos, isto é, as condições de alta extração de calor promovem a formação da zona equiaxial coquilhada.

Genders\*\* considerou que os cristais livres, originados na região super-resfriada adjacente às paredes do molde, durante o

\* CHALMERS, B. *Principles of solidification*. New York, John Wiley and Sons, p. 259, 1964.

\*\* GENDERS, R. *J. Inst. Metals*, v. 35, p. 259, 1926.

vazamento, eram carregados até a região central dos fundidos para formar a região equiaxial central.

Quão válido é o conceito de que os cristais livres são formados por nucleação copiosa no líquido super-resfriado adjacente à parede do molde? Podemos verificar isto com um experimento simples.\*

Quando uma liga alumínio-0,1% titânio é vazada numa lingoteira de aço inoxidável resfriada ao ar, a estrutura resultante consiste principalmente de finos grãos equiaxiais, como mostra a figura 13.5(a). Contudo, no caso de a liga ser vazada numa lingoteira resfriada por água gelada, a estrutura resultante consiste de grãos colunares na zonas externa e grãos equiaxiais na região central do lingote. Os resultados experimentais refutam claramente o conceito clássico de que a formação da zona equiaxial coquilhada é promovida pelo resfriamento rápido.

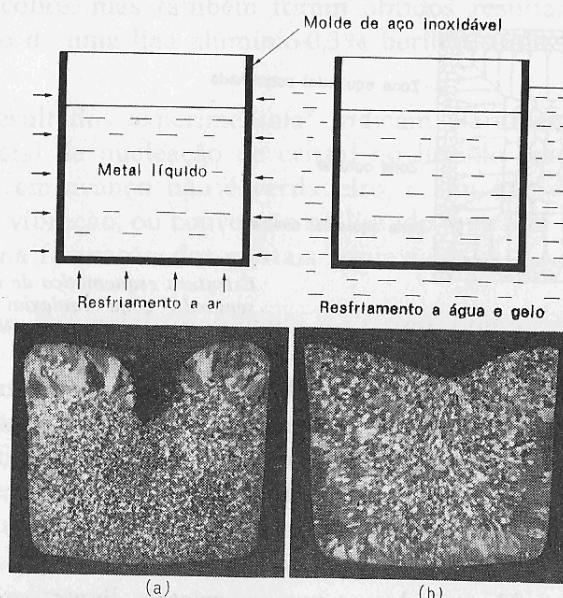


Figura 13.5 Macroestruturas de lingotes de liga alumínio — 0,1% titânio solidificadas num molde de aço inox: (a) resfriado a ar, (b) resfriado com água e gelo.

\* OHNO, A. *Trans. ISIJ*, v. 10, p. 459, 1970.

Em um outro experimento, três cargas de 150 g, de alumínio e de ligas alumínio-titânio, foram fundidas num cadiño de grafite com 30 mm de diâmetro e 50 mm de altura, que foi colocado num forno elétrico mantido a 680°C. Um bloco de ferro utilizado como coquilha, com 25 mm de diâmetro e 70 mm de comprimento, previamente resfriado a 5°C, foi colocado sobre a superfície do metal fundido para resfriá-lo, como está mostrado na figura 13.6(a). Quando o alumínio fundido de 99,99% de pureza foi resfriado a partir da superfície superior, não se observou a presença de zona equiaxial coquilhada na superfície em contato com o bloco de ferro, como mostra a figura 13.7(a), mas somente grandes grãos colunares. Para a liga de alumínio contendo 0,05% de titânio, nada de zona equiaxial coquilhada foi observada na superfície em contato com a coquilha, mas formou-se uma zona

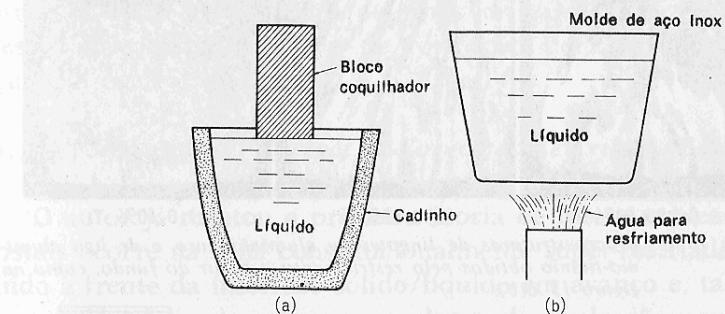


Figura 13.6 Dois métodos de resfriamento: (a) bloco coquilhador na superfície fundida, (b) resfriamento a água pelo fundo.

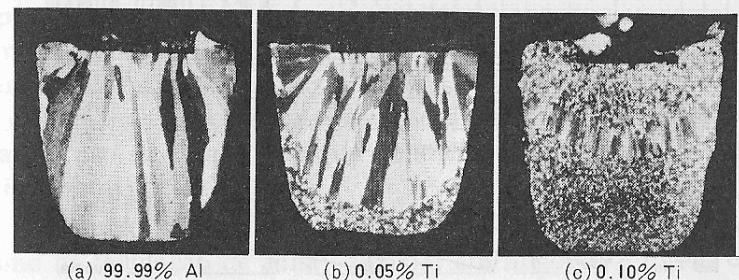


Figura 13.7 Macroestruturas de lingotes de alumínio puro e de liga alumínio-titânio obtidos pelo resfriamento com o auxílio de um bloco coquilhador de ferro, como o da figura 13.6(a).

equiaxial no fundo do lingote. Quando o teor de titânio foi aumentado para 0,10%, apareceu uma zona equiaxial coquilha na superfície em contato com a coquilha, uma zona colunar na altura central do lingote e uma zona equiaxial no fundo, como mostra a figura 13.7(c).

Por outro lado, quando o metal fundido é vazado numa lingoteira de aço e então resfriado a partir do fundo por um jato de água, como está mostrado na figura 13.6(b), não se observa a presença de zona equiaxial coquilha nas estruturas resultantes, mesmo no caso em que o teor de titânio é de 0,10%, como mostra a figura 13.8. Neste caso, havia sempre uma zona colunar no fundo, embora o tamanho de grão decrescesse em proporção ao aumento do teor de titânio.

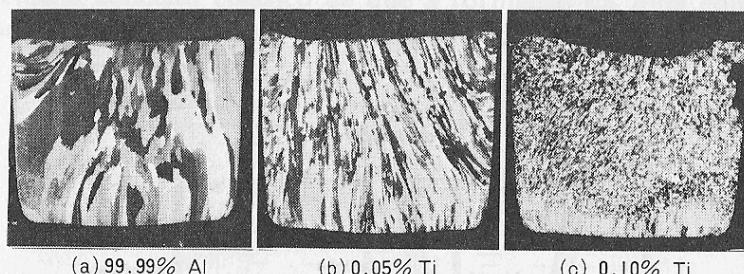


Figura 13.8 Macroestruturas de lingotes de alumínio puro e de liga alumínio-titânio obtidos pelo resfriamento a partir do fundo, como na figura 13.6(b).

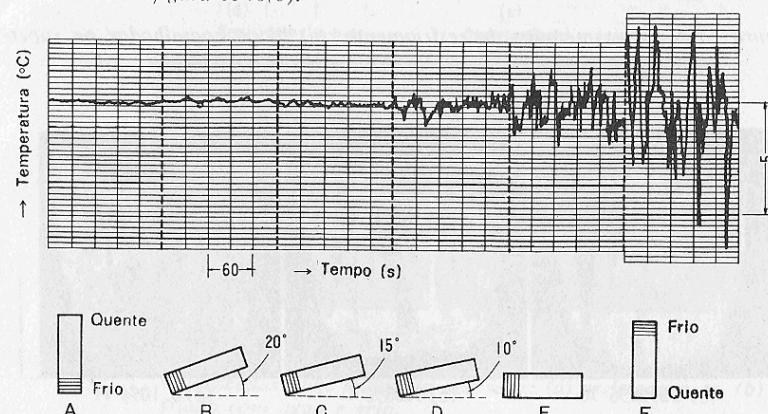


Figura 13.9 Efeito da inclinação do cadiño sobre as flutuações de temperatura, para o estanho puro. (Cortesia do Dr. G. S. Cole)

As grandes diferenças entre estruturas obtidas a partir do resfriamento de topo e aquelas obtidas por resfriamento do fundo da lingoteira estão associadas com a convecção no líquido, que tem um papel muito importante na formação da zona equiaxial coquilha.

Como está mostrado na figura 13.9,\* a convecção está associada com as flutuações de temperatura, que são mais violentas junto à interface sólido/líquido quando a superfície de topo do metal fundido é resfriada e que são menores no caso em que o fundo é resfriado.

Torna-se evidente, a partir destes resultados,\*\* que a formação dos cristais equiaxiais coquilhados não é promovida somente pelo resfriamento rápido sozinho, mas que a presença da convecção desempenha um papel decisivo na formação da zona equiaxial coquilha. Os grãos da zona equiaxial coquilha são formados pela precipitação de finos cristais produzidos pelo mesmo mecanismo como o de formação de cristais na zona equiaxial central de lingotes.

#### 13.1.4 Mecanismo Principal de Formação de Cristais Equiaxiais

O autor já refutou a primeira teoria de que a nucleação de cristais ocorre na zona constitucionalmente super-resfriada do líquido à frente da interface sólido/líquido em avanço e, também, a segunda teoria de que o mecanismo de nucleação copiosa é responsável pela formação dos cristais equiaxiais coquilhados.

É então a refusão parcial de dendritas, da terceira teoria, o principal mecanismo de formação de cristais equiaxiais? É bem conhecido o fato de que a zona equiaxial central é freqüentemente observada em lingotes que possuem uma zona colunar de cristais celulares. Como pode ocorrer a refusão de dendrita quando não existem ramos de dendritas com pescoço na casca sólida em avanço?

Por outro lado, se a quarta teoria descreve o principal mecanismo de formação de zona equiaxial em lingotes, é difícil expli-

\* COLE, G.S. & WINEGARD, W.C. *J. Inst. Metals*, v. 93, p. 153, 1964.

\*\* OHNO, A. *Trans ISIJ*, v. 10, p. 459, 1970.

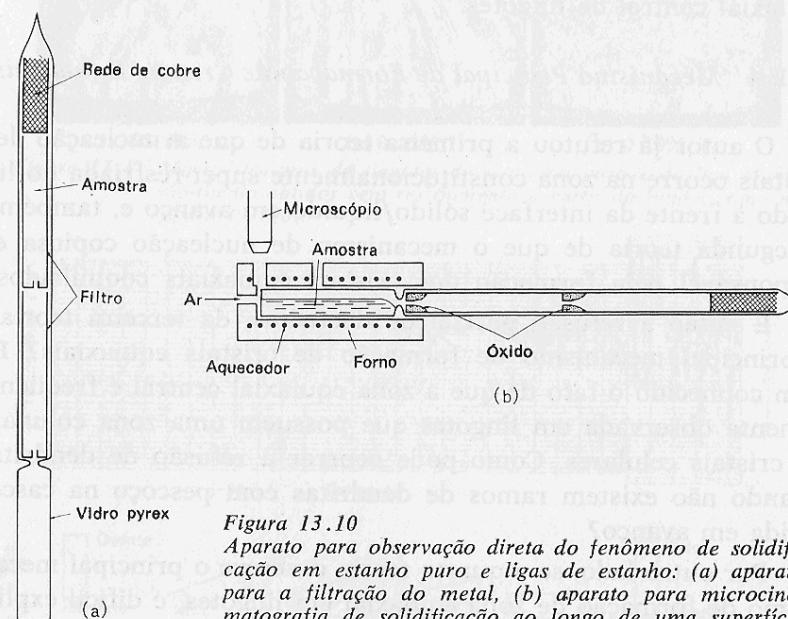
car que os metais puros não formam zona equiaxial mesmo quando a superfície fundida é resfriada.

Será mostrado a seguir que o principal mecanismo de formação de cristais equiaxiais pode estar associado com a separação de cristais com pescoço da parede do molde no estágio inicial de solidificação.

### 13.1.5 Observação Direta da Formação de Cristais Equiaxiais

Embora na prática real de fundição seja bem conhecido o fato de que a convecção térmica tem um papel significativo na formação de cristais equiaxiais, existe uma falta de informação sobre o fenômeno de solidificação de metais junto à parede do molde, onde se supõe que ocorra a maior convecção térmica no metal fundido.

O autor e seus colaboradores\* observaram diretamente o processo de formação de cristais equiaxiais sobre a parede do



**Figura 13.10**  
Aparato para observação direta do fenômeno de solidificação em estanho puro e ligas de estanho: (a) aparato para filtragem do metal, (b) aparato para microcinematografia de solidificação ao longo de uma superfície limpa de metal.

\* OHNO, A.; MOTEGI, T. & SODA, H. *Trans. ISIJ*, v. 11, p. 18, 1971.

molde, antes da formação de uma casca sólida, durante o estágio inicial de solidificação unidirecional em ligas estanho-bismuto, estanho-chumbo e estanho-antimônio.

Como está mostrado na figura 13.10(a), o aparato consistiu de um longo recipiente de vidro pyrex (com comprimento em torno de 500 mm e diâmetro interno de 12 mm), dois filtros e um tubo de vidro contendo uma rede de cobre em seu interior. Cada filtro possuía um furo de comunicação em seu fundo. Em torno de 50 g de metal foram colocados dentro do filtro superior, o recipiente foi evacuado até uma pressão em torno de  $10^{-4}$  mmHg e foi então selado, no topo, por fusão. A rede de cobre foi aquecida por fora do recipiente para a remoção do exigênio restante. A amostra de metal foi então fundida, permitindo o seu escoamento para o filtro inferior, deixando para trás um filme de óxido; um procedimento similar foi repetido no filtro inferior. Finalmente, obteve-se um metal limpo no fundo do recipiente.

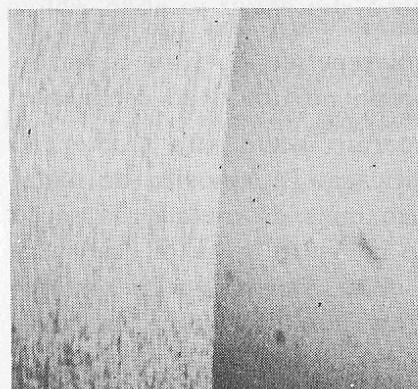
A figura 13.10 (b) mostra o aparato usado para a obtenção das microcinematografias de solidificação. A amostra de metal fundido no forno ocupou um pouco mais da metade da seção transversal do fundo do recipiente de vidro, que foi resfriado, em uma extremidade, por um jato de ar. Dois furos de observação foram feitos na parede do forno, um logo acima da extremidade do recipiente e o outro a uma distância de 20 mm da parede da extremidade.

A solidificação foi observada com um microscópio ótico, através do segundo furo, no caso de estanho 99,999% e das ligas estanho-0,1%, -1%, -5% e -10% bismuto. A taxa de solidificação foi em torno de 0,15 mm/s.

A figura 13.11(a) mostra um cristal de estanho puro crescendo da esquerda para a direita, com uma interface plana, a uma distância de 20 mm da parede resfriada. A figura 13.11(b) mostra um cristal de liga estanho-0,5% bismuto com irregularidades na superfície superior. Ondulações profundas foram observadas na interface sólido/líquido; contudo, a interface era macroscopicamente um tanto plana. Neste caso, foi observada uma corrente na superfície fundida que se movia na direção da parede resfriada.

Entretanto, quando o teor de bismuto foi aumentado para mais de 1%, a interface sólido/líquido em avanço não foi observada no estágio inicial de solidificação, mas foi observado que os cristais livres se moviam rapidamente em direção à parte mais quente da superfície fundida, como mostra a figura 13.11(c). Neste caso, a corrente de superfície se moveu primeiramente em direção à parede resfriada e então se retraiu repentinamente.

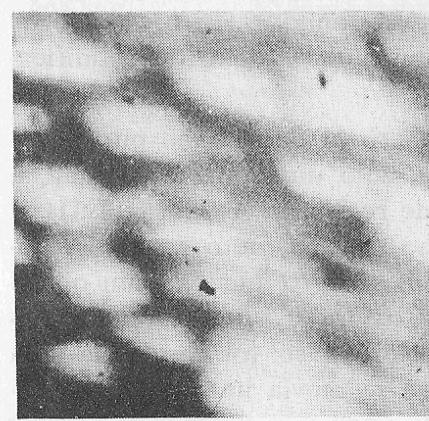
Para encontrar a origem dos cristais livres em movimento, o fenômeno de solidificação foi diretamente observado junto à parede resfriada. A figura 13.12 mostra o fenômeno de solidifi-



(a) 99.999% Sn

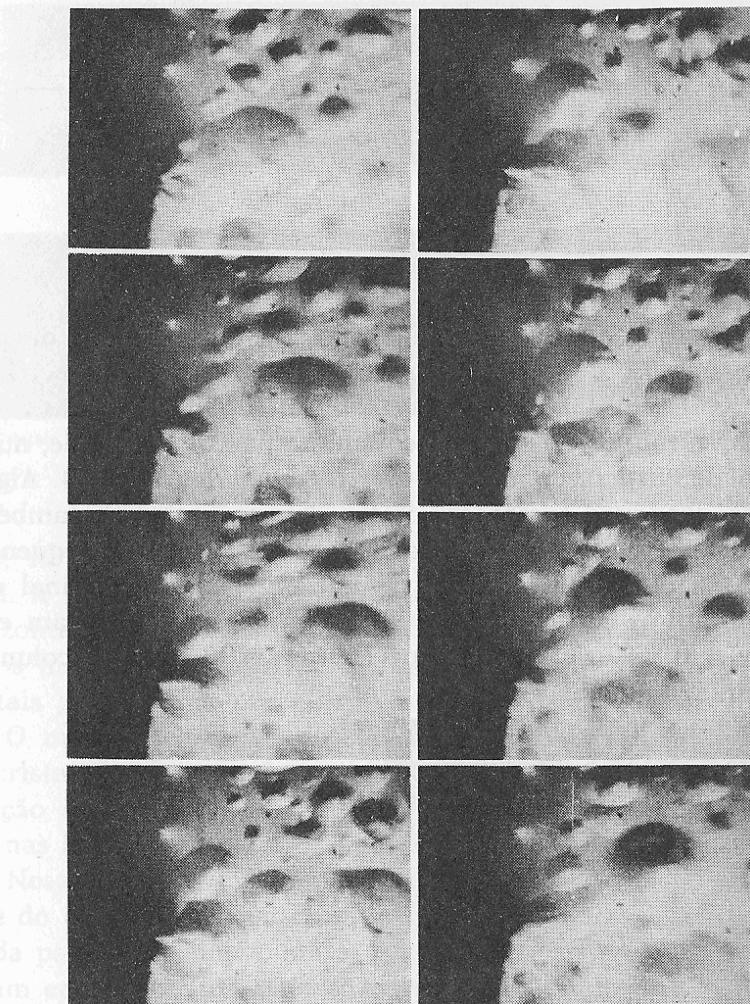


(b) Sn-0.5% Bi



(c) Sn-10% Bi

*Figura 13.11*  
Interface entre sólido e líquido para diferentes ligas de estanho observadas a uma taxa de solidificação de 0,15 mm/s. (ampliação de um filme cinematográfico de 16 mm, filmado a 32 quadros/s)



*Figura 13.12* Separação de cristais equiaxiais de liga estanho 10% bismuto de uma parede de molde. (ampliação de um filme cinematográfico de 16 mm, filmado a 32 quadros/s)

ficação numa liga estanho-10% bismuto junto à parede resfriada no estágio inicial de solidificação. A nucleação ocorreu junto à parede do molde; os cristais cresceram num formato granular e então se separaram da parede do molde, como está esquematicamente mostrado na figura 13.13.

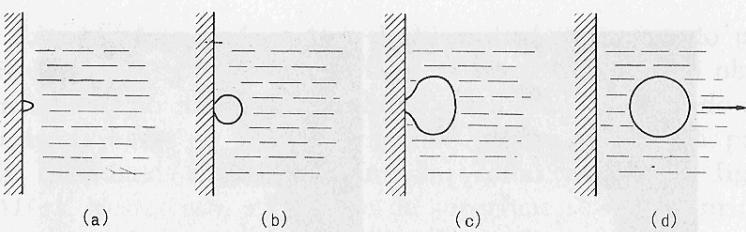


Figura 13.13 Ilustração esquemática da separação de cristais equiaxiais numa parede do molde.

Observou-se que muitos cristais flutuavam ao longo da parede do molde e que eles empurravam os cristais na superfície fundida em direção à extremidade mais quente. No estágio final de solidificação, os cristais cresceram, na parede do molde, num formato dendrítico, como está mostrado na figura 13.14. Algumas das dendritas foram separadas de suas raízes e também foi observado que algumas delas foram divididas em pequenos pedaços na parte mais quente do líquido. No estágio final da solidificação, os cristais na parede do molde que entraram em contato com os cristais vizinhos cresceram em forma colunar e formaram uma casca sólida.

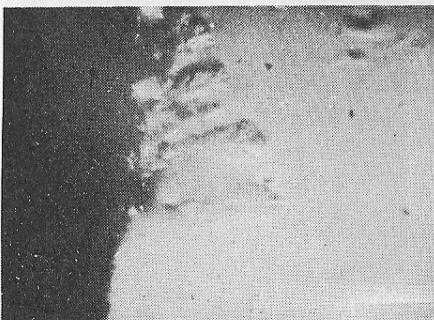


Figura 13.14  
Estágio inicial da formação de uma casca sólida.

Pela observação macroscópica da superfície da amostra, foi verificado que os cristais que se separaram da parede do molde moveram-se em direção à superfície mais quente e, então, o líquido residual em frente à parede do molde se solidificou formando cristais colunares, no estágio final de solidificação.

A figura 13.15(a) mostra a aparência da superfície da amostra solidificada da liga estanho-5% bismuto. O entalhe na super-

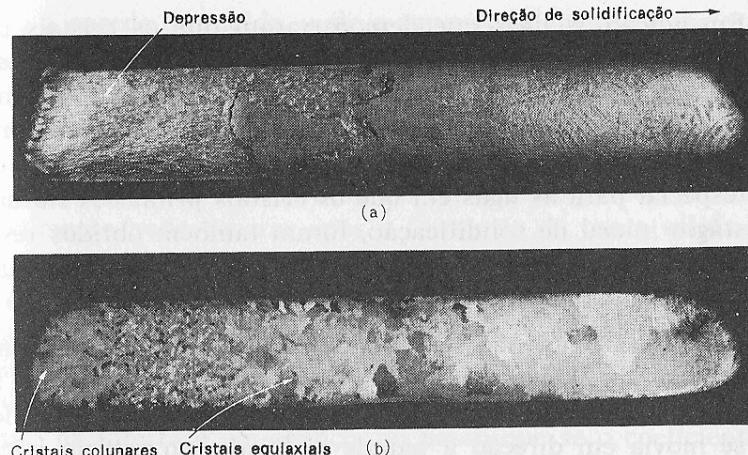


Figura 13.15 Macroestrutura de uma liga estanho — 5% bismuto, (a) sem ataque químico (b) macroestrutura atacada.

fície, no lado resfriado, delineia a região que solidificou no final. A figura 13.15(b) mostra uma macroestrutura da seção horizontal da mesma amostra. Os cristais colunares podem ser vistos junto ao lado resfriado e os cristais equiaxiais finos e os cristais grandes são observáveis no lado quente.

O mesmo fenômeno de solidificação, a saber, a separação de cristais na parede do molde, o movimento dos cristais em direção à superfície mais quente, etc., foram também observados nas ligas estanho-5% chumbo e estanho-5% antimônio.

Neste caso, os cristais equiaxiais que se formaram na parede do molde e se separaram, provavelmente flutuaram ao longo da parede do molde contra a convecção para baixo e se moveram em direção ao líquido mais quente, como mostra esquematicamente a figura 13.16.

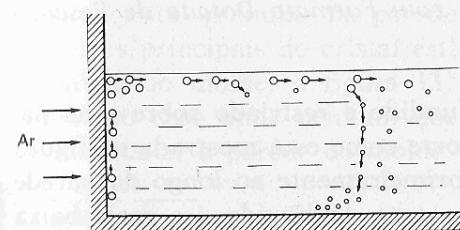
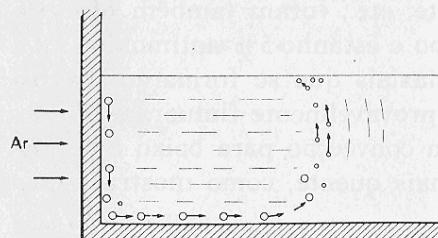


Figura 13.16  
Ilustração esquemática do movimento de cristais, durante o estágio inicial de solidificação, numa liga estanho — 10% bismuto.

Em adição às ligas que demonstraram que os cristais primários podem flutuar ao longo da parede do molde durante a solidificação, existem também muitas em que os cristais primários não flutuam ao longo da parede do molde. Para confirmar que esta separação de cristais da parede do molde não é um caso especial para as ligas em que os cristais primários flutuam no estágio inicial de solidificação, foram também obtidos resultados experimentais com ligas bismuto-5% estanho e bismuto-10% estanho.

Para essas ligas, não se observou a casca sólida em avanço à distância de 20 mm da parede resfriada. Ao contrário, foi observada somente a flutuação de cristais finos na superfície que se movia em direção à parede resfriada, no estágio inicial da solidificação. Neste caso, os cristais equiaxiais se formaram na parede do molde, se separaram e então foram, provavelmente, precipitados ao longo da parede do molde e carregados pela convecção em direção à parte mais quente do metal fundido e, finalmente, chegaram até a superfície fundida, como está mostrado na figura 13.17. Os lingotes resultantes tinham macroestrutura e aparência similares àquelas previamente descritas para a liga estanho-5% bismuto.



*Figura 13.17  
Ilustração esquemática do movimento de cristais, durante o estágio inicial de solidificação, numa liga bismuto — 5% estanho.*

### 13.1.6 Formação de Cristais com Formato Dotado de Pescoço na Parede

Quando um metal puro fundido é resfriado sobre uma parede de molde, a nucleação ocorre como está mostrada na figura 7.3(a). Os cristais crescerão primeiramente ao longo da parede do molde, desde que a temperatura do líquido é a mais baixa

junto à parede do molde, onde o super-resfriamento é maior. Os cristais crescerão ao longo da parede do molde até que se encontrem com os cristais vizinhos para formar uma casca sólida na parede do molde, como está mostrado na figura 7.3(b) e (c). Portanto, a formação de cristais equiaxiais não pode ser antecipada porque a separação de cristais da parede do molde dificilmente pode ocorrer após a formação da casca sólida.

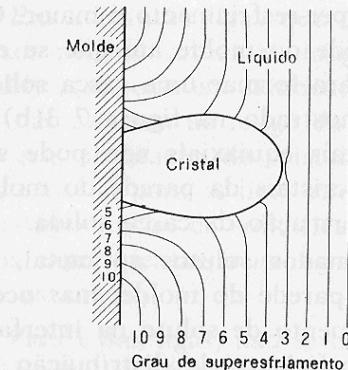
Entretanto, quando são adicionados solutos ao metal, os grãos crescerão, de início, junto à parede do molde, mas ocorrerá o enriquecimento ou o esgotamento de soluto na interface sólido/líquido em avanço. Se o coeficiente de distribuição de soluto na liga for menor que 1, ocorrerá o enriquecimento de soluto na interface em avanço, ao passo que se o coeficiente de distribuição for maior que 1, ocorrerá o esgotamento de soluto.

Desde que a segregação ocorra na interface em avanço, a temperatura de solidificação será reduzida, e o super-resfriamento é abaixado.

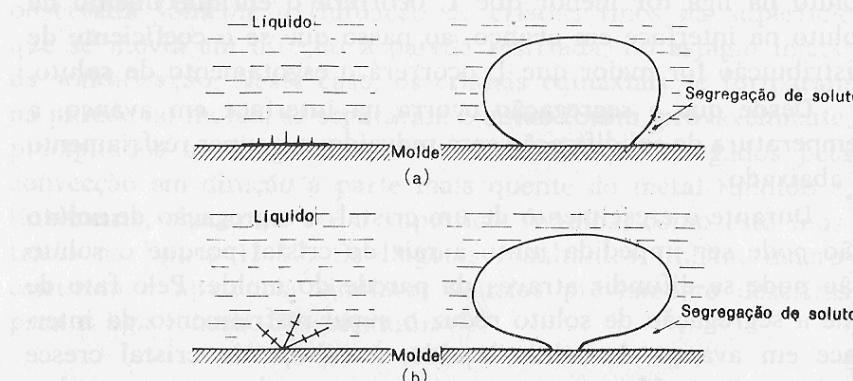
Durante o crescimento de um cristal, a segregação de soluto não pode ser impedida junto à raiz do cristal porque o soluto não pode se difundir através da parede do molde. Pelo fato de que a segregação de soluto reduz o super-resfriamento da interface em avanço de sólido/líquido, a cabeça do cristal cresce muito mais rapidamente que a raiz e o cristal começa a ganhar um formato granular. A figura 13.18\* apresenta uma ilustração esquemática de super-resfriamento no líquido próximo a um cristal em crescimento na parede do molde. O super-resfriamento do líquido é reduzido junto à raiz do cristal. Esta redução evita que o cristal cresça ao longo da parede do molde. Em outras palavras, o crescimento preferencial do cristal ocorre para os lados, formando assim uma estrutura com pescoço.

A figura 13.19(a) apresenta esquematicamente a formação de um cristal granular na parede do molde no caso onde um dos eixos principais do cristal está disposto perpendicularmente à parede do molde; a figura 13.19(b) mostra a formação de cristal no caso onde nenhum dos eixos principais do cristal é perpendicular à parede do molde. O pescoço estreito na raiz de

\* OHNO, A. & MOTEGI, T. *AFS Cast Metals Research Journal*, June, p. 47, 1975.



*Figura 13.18  
Ilustração esquemática do super-resfriamento junto à interface sólido/líquido que está crescendo sobre a parede do molde.*



*Figura 13.19  
Ilustração esquemática da formação de cristais dotados de pescoço sobre a parede do molde.*

um cristal é muito mais estreito no último caso. Um cristal que esteja disposto sobre a parede do molde como o mostrado na figura 13.19(b) é portanto instável e é facilmente separado em comparação com aquele mostrado na figura 13.19(a).

### 13.1.7 Separação e Precipitação de Cristais da Parede do Molde

Quando um cristal granular (com pescoço) é formado na parede do molde, tal cristal pode ser facilmente separado na parede do molde. Em adição à força mecânica de convecção térmica, as flutuações de temperatura no líquido, produzidas pela convecção, também promovem a separação de cristais da parede do molde.

Os cristais separados se moverão para cima, ao longo da parede do molde, se a densidade do cristal primário for menor que a do líquido. A flutuação dos cristais promoverá a separação dos cristais granulares na parte superior da parede do molde e, finalmente, forçará as correntes de convecção a reverter sua direção usual para baixo ao longo da parede do molde.

Por outro lado, como na maioria das ligas usadas comercialmente, se a densidade do cristal separado é maior que a do líquido, os cristais se precipitam ao longo da parede do molde e promovem a separação de cristais na parte inferior da parede do molde. A separação de cristais pode então se processar continuamente como uma reação em cadeia no estágio inicial de solidificação. Visto que a convecção térmica no metal líquido é a maior em frente à parede do molde, durante o estágio inicial da solidificação, a separação de cristais equiaxiais da parede do molde pode ocorrer mais facilmente nesse estágio.

Embora a nucleação e a separação de cristais possa também ser esperada na superfície aberta do metal fundido, se esta estiver suficientemente resfriada para que ocorra a nucleação de cristais, os cristais equiaxiais, na prática real de fundição, formar-se-ão principalmente junto à parede do molde, visto que o calor do metal fundido é usualmente mais efetivamente extraído através da parede do molde, pelo menos nos estágios iniciais da solidificação.

As flutuações de temperatura no metal fundido promovem a separação de cristais, desde que a raiz dos cristais se torne estreita e é finalmente separada da parede do molde. As flutuações de temperatura são mais violentas junto à parede do molde imediatamente após o vazamento do metal fundido, e decrescem gradualmente na medida em que o super-aquecimento é reduzido.

Quando a convecção térmica diminui, os cristais granulares sobre a parede do molde podem crescer e formar uma casca sólida. Embora a casca sólida possa ser parcialmente quebrada através de vibrações e agitações artificiais, geralmente não ocorre o destacamento sob condições usuais de solidificação, de modo que a refusão de ramos dendríticos não é a causa principal da formação de cristais equiaxiais em lingotes.

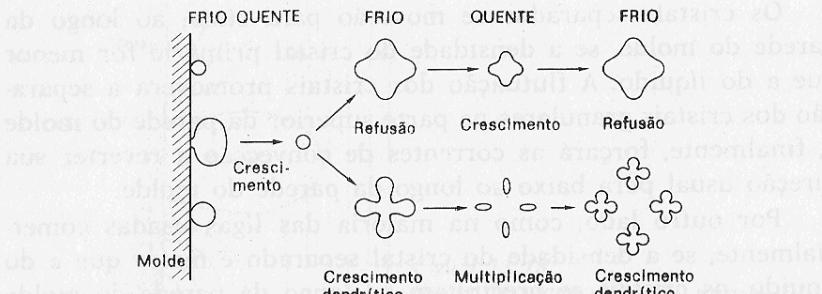


Figura 13.20 Ilustração esquemática da multiplicação de cristais separados da parede do molde.

Os cristais separados são levados para a região central do líquido pela convecção. Entretanto, não existe somente convecção térmica no líquido, mas também convecção “composicional” igualmente produzida pela segregação de soluto durante a solidificação. Esta convecção “composicional” pode perturbar as correntes de convecção térmica em frente à interface em avanço e pode promover a separação de cristais da parede do molde.

A multiplicação dos cristais separados será esperada, durante a precipitação e a flutuação, se a temperatura não for uniforme no líquido e no molde. Os cristais podem ser parcialmente refundidos na região de alta temperatura, enquanto os cristais crescem na zona de baixa temperatura, como mostra esquematicamente a figura 13.20. Quando os cristais separados formam ramos de dendrita com pescoço, pode ocorrer a fragmentação dos ramos, na região de alta temperatura, formando novos cristais independentes.

Vamos considerar agora o movimento de cristais durante a solidificação de um lingote que apresenta as três zonas: zona coquilhada equiaxial, zona colunar e zona equiaxial central, como mostra a figura 13.3.

Quando um metal fundido é vazado num molde, a separação de cristais ocorre mais violentamente na interseção entre a superfície fundida e a parede do molde. (A razão para isso será explicada mais adiante neste livro). Em adição, a vibração que é produzida pelo vazamento também promove a separação de cristais. Quando os cristais separados se precipitam ao longo da

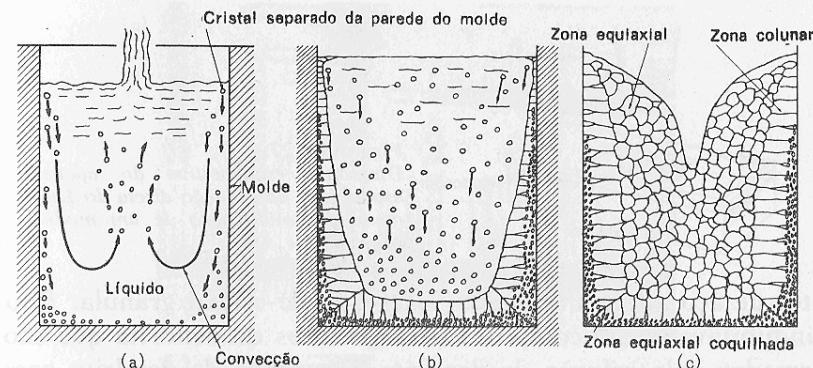


Figura 13.21 Ilustração esquemática da estrutura de lingote em formação: zona equiaxial coquilhada, zona colunar e zona equiaxial central.

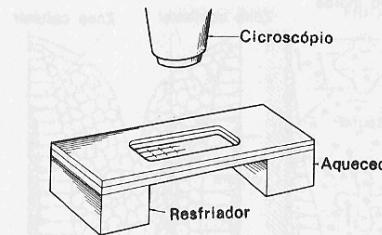
parede do molde, como está mostrado na figura 13.21(a), alguns desses cristais serão retidos junto à superfície fria do molde e lá formarão a zona coquilhada equiaxial.

Os cristais que escapam da superfície fria do molde são carregados para o centro do molde por convecção térmica e começam a flutuar. Alguns dos cristais flutuantes serão completamente refundidos no líquido, alguns dos cristais sofrerão redução de tamanho por refusão parcial e alguns dos cristais serão fragmentados.

Na medida em que a convecção no líquido decresce, a tendência da separação de cristais da parede do molde decresce. Os cristais colunares começam então a crescer não só a partir da parede do molde, mas também da zona coquilhada equiaxial, como está mostrado na figura 13.21(b), e continuam até que sejam barrados pelos cristais equiaxiais que estão flutuando na região central do molde. Finalmente, será produzido um lingote com uma macroestrutura como a que está mostrada na figura 13.21(c).

## 13.2 Segmentos de Dendrita

Os grãos granulares extremamente finos, como os mostrados na figura 11.9(b), são frequentemente observados na microestrutura dos metais solidificados como, por exemplo, em lin-



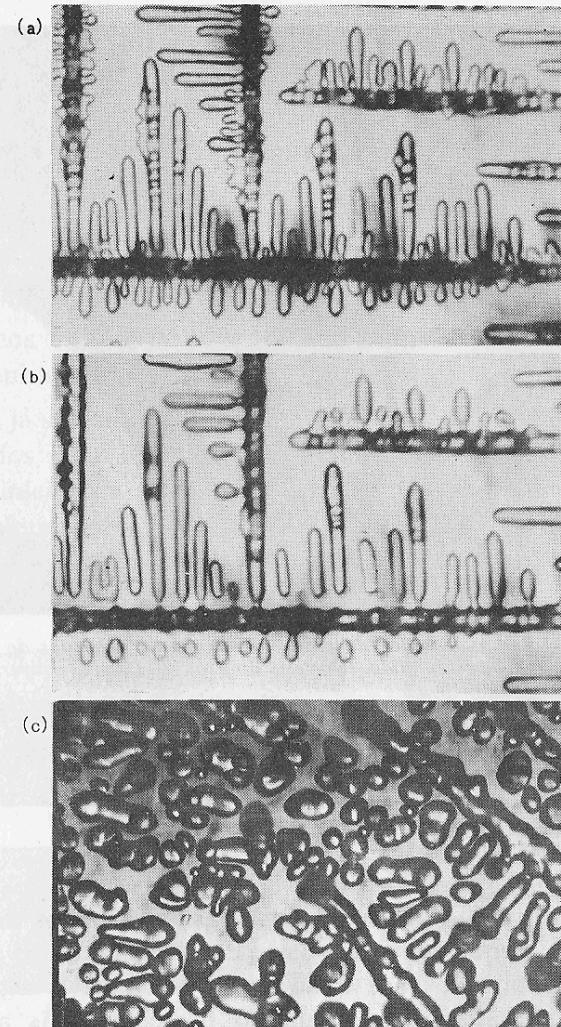
*Figura 13.22*  
Diagrama esquemático do aparato usado para observação direta do fenômeno de solidificação de um modelo transparente.

gotes de aço altamente ligado. Este tipo de cristal granular fino é indubitavelmente composto de segmentos de dendrita que são formados pela refusão de dendrita. Os ramos de dendrita com pescoço estreito podem também ser separados por refusão, quando são mantidos em estado de fusão parcial por um longo tempo.

Para entender a formação de segmentos de dendrita mais facilmente, pode ser usado um modelo transparente tal como cloreto de amônio. Como está esquematicamente mostrado na figura 13.22, duas placas de vidro foram colocadas juntas, deixando-se um espaçamento de 0,5 mm entre elas, e foram seladas com um cimento plástico após o preenchimento com uma solução saturada de cloreto de amônio. Quando a célula foi aquecida, os cristais de cloreto de amônio se fundiram, formando um líquido transparente. Na medida em que o líquido foi resfriado, formaram-se dendritas, como mostra a figura 13.23(a). Entretanto, quando a temperatura do líquido foi mantida constante, os ramos dendríticos fundiram-se gradualmente e, finalmente, desapareceu o esqueleto dendrítico como está mostrado na figura 13.23(c).

Este tipo de refusão dendrítica pode ser provocado por flutuações de temperatura porque a energia de superfície é maior no pescoço do ramo dendrítico do que em qualquer outra área da superfície. Durante este processo, a porção de pescoço estreito dos ramos dendríticos se refundirá, enquanto outras regiões apresentam crescimento, e os ramos dendríticos finos se refundirão enquanto os ramos grandes crescem.

Tais segmentos de dendrita são frequentemente observados em ligas que possuem uma larga faixa de solidificação. A figura 13.24 mostra os ramos com pescoço estreito de dendritas de



*Figura 13.23* O crescimento e a separação de ramos de dendrita numa solução de cloreto de amônio em água.

austenita de ferro fundido e os traços de ramos de dendritas que foram possivelmente removidas por refusão.

Os segmentos de dendritas podem também ser obtidos em ligas que são extremamente super-resfriadas. Neste caso, a refusão de ramos dendríticos muito finos ocorrerá pelo calor de re-

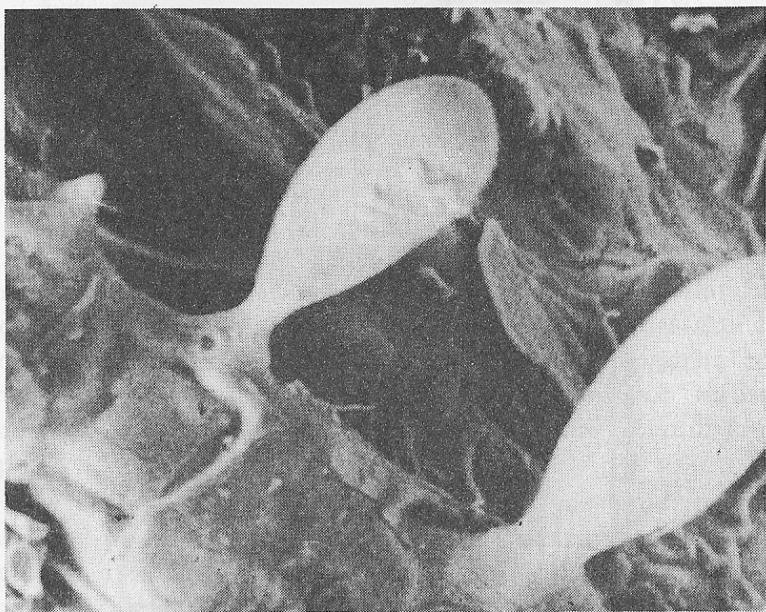


Figura 13.24 Ramos, dotados de pESCOço estreito, de dendritas de austenita em ferro fundido. (Cortesia do Prof. T. Usami, Universidade de Akita)

calescênciac, de modo que os grãos granulares resultantes são extremamente finos.\*

### 13.3 Cristais Angulares

Na estrutura de lingotes de liga, vários formatos de cristais angulares são frequentemente observados, tais como os formatos cúbico, prismático de base quadrada e acicular. É significante conhecer o mecanismo de formação desses cristais angulares para encontrar um método para produzir uma distribuição uniforme de grãos finos num lingote.

Alguns dos leitores poderiam estar interessados em saber porque as ligas de solução sólida produzem dendritas como os cristais primários, ao passo que ligas que não apresentam solução sólida produzem cristais angulares. Isto foi previamente des-

crito no Capítulo 10. Os cristais primários de ligas de não solução sólida têm superfícies planas em comparação com aqueles de ligas de solução sólida, porque numa liga de não solução sólida os átomos são facilmente arranjados, sem qualquer distúrbio. Visto que a superfície dos cristais primários de liga de não solução sólida é muito mais plana (lisa), a segregação de soluto pode ser distribuída uniformemente ao longo da interface sólido/líquido.

Vamos considerar a formação de cristais angulares numa liga estanho-12% antimônio.

Nós já sabemos que os cristais equiaxiais são principalmente produzidos pela separação de cristais da parede do molde no estágio inicial de solidificação. Os cristais angulares são também preferencialmente formados sobre a parede do molde, são separados e, finalmente, distribuídos pelo lingote.

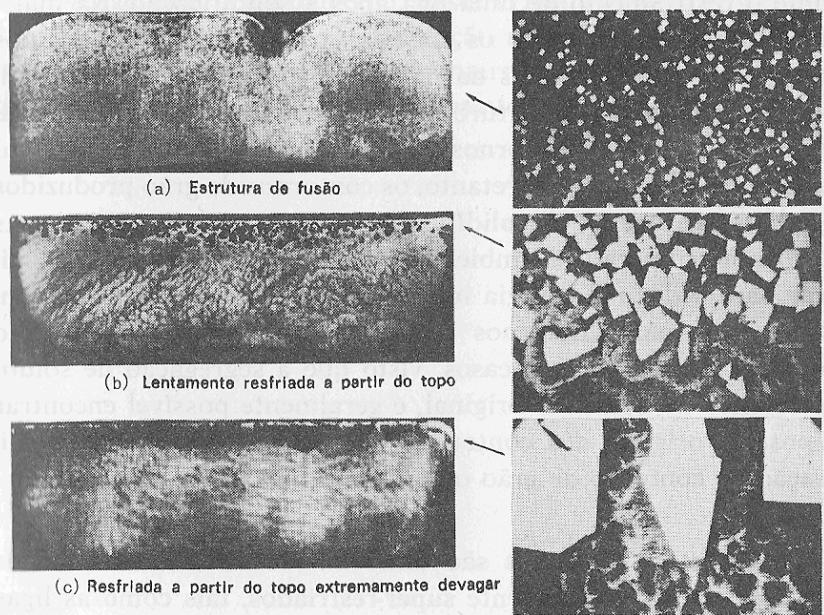


Figura 13.25 Cristais angulares numa liga estanho — 12% antimônio.

Para tornar isto claro, uma liga estanho-12% antimônio foi vazada num molde de vidro pyrex com um diâmetro interno de 21 mm. As macro e microestruturas resultantes são mostradas na figura 13.25(a). Quando uma placa de grafite foi colocada sobre a superfície fundida dessa liga, com o objetivo de resfriar o metal preferencialmente a partir do topo, os cristais angulares se acumularam nessa região e seus tamanhos aumentaram. Com a diminuição da taxa de resfriamento, o número de cristais angulares diminuiu e, finalmente, todos os cristais angulares livres desapareceram na estrutura resultante, como mostrado na figura 13.25(c).

Este experimento sugere que os cristais livres dificilmente podem ser produzidos sem convecção térmica ou turbulência no líquido. Em outras palavras, para se obter uma estrutura com cristais angulares finos que sejam uniformemente distribuídos, é necessário que haja convecção térmica e turbulência no líquido.

Os cristais angulares podem também ser produzidos durante o resfriamento de uma liga após a solidificação. Na maioria dos metais fundidos, os cristais granulares são produzidos pela separação de cristais da parede do molde, como um resultado da convecção e da turbulência no metal fundido, e geralmente apresentam contornos de grão primário irregulares no produto solidificado. Entretanto, os contornos de grão produzidos imediatamente após a solidificação nem sempre mantém suas formas à temperatura ambiente, visto que os grãos podem migrar para reduzir a energia interfacial. Igualmente, eles frequentemente formam contornos secundários de grão com formato angular. Mesmo em tais casos, visto que a segregação de soluto permanece no contorno original, é geralmente possível encontrar a posição original dos contornos. A figura 13.26\* mostra a migração de contorno de grão obtida num lingote de liga alumínio-0,5% cobre.

Os cristais angulares são também encontrados nos metais que tendem a ser facilmente super-resfriados, tais como as ligas

\* BILONI, H. *The Solidification of Metals*, The Iron and Steel Institute, p. 82, 1967.

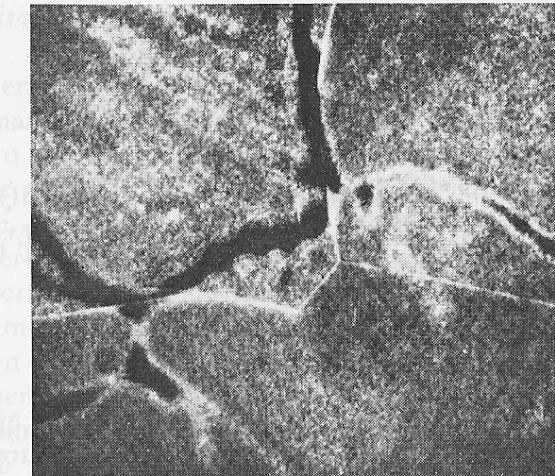


Figura 13.26 Migração de contorno de grão numa liga alumínio — 0,5% cobre. As marcas de segregação mostram a posição original dos contornos de grão.

cobre-oxigênio e prata-oxigênio. Esses cristais angulares são considerados como produto de nucleação no estado sólido, durante o resfriamento, devido às tensões internas causadas pela pressão do gás oxigênio que é liberado durante a solidificação.\*\*

\*\* POWELL, G.L.F. & HOGAN, L.M. *Trans Met. Soc. AIME*, v. 242, p. 2133, 1968.

## 14. Efeitos de Vibrações nas Estruturas de Fundidos

### 14.1 Primeiras Teorias

Embora seja bem conhecido o fato de que a aplicação de vibração e agitação forçadas ao metal fundido, durante a solidificação, tais como vibrações ultrasônicas, mecânicas, agitação por borbulhamento, campo magnético em rotação e interação de campo eletromagnético, sejam muito efetivas para o refino de grão de estruturas de fundidos, até o momento o mecanismo de refino de grão não tem sido bem entendido.

Tem sido considerado que o refino de grão por vibrações se deve principalmente à quebra de cristais dendríticos. Uma hipótese\* de que a influência da onda de pressão reduz o tamanho crítico do núcleo estável foi proposta para explicar o fato de que as ondas alternadas de pressão e rarefação promovem o refino de grão. Entretanto, mesmo se a onda de pressão reduz o tamanho crítico dos núcleos do metal que se contrai durante a solidificação, é difícil explicar como os núcleos sobrevivem no período da onda de rarefação, que aumenta o tamanho crítico. Se o refino de grão por vibrações se deve à promoção de nucleação, é difícil explicar por que as vibrações não promovem a nucleação de metais puros.

Também tem sido dito que as vibrações forçadas para o molde são economicamente viáveis somente para lingotes de pequeno tamanho, visto que a maior parte da energia de vibração é absorvida pelo molde, sem agir efetivamente para o refino de grão de lingotes de larga escala.

\* WALLACE, J.F. *Journal of Metals*, May p. 373, 1963.

### 14.2 Efeitos de Vibrações

Considera-se aqui que existem dois importantes efeitos de vibrações nas estruturas solidificadas. Primeiro, as vibrações promovem o molhamento da superfície do molde pelo metal fundido, que então auxilia a extração de calor do metal fundido pela parede do molde. Visto que a superfície fundida é geralmente coberta com filmes de óxido, é difícil, sob condições usuais, esperar um contato uniforme do metal fundido com a parede do molde. As vibrações fragmentam os filmes de óxido e promovem o molhamento do líquido na superfície do molde. Consequentemente, a taxa de resfriamento do metal fundido aumenta. Em outras palavras, a nucleação de cristais na parede do molde é promovida e, como um resultado, a estrutura de superfície dos lingotes se torna geralmente mais fina com o auxílio de vibração.

O segundo efeito é que as vibrações promovem a separação de cristais com formato dotado de pescoço da parede do molde. Para que ocorra a separação de cristais, é desejável que os cristais tenham essa estrutura de pescoço estreito na parede do molde. Para metais que crescem com uma interface plana, como um metal puro, a separação de cristais da parede do molde não pode ser esperada. Contudo, se um metal contém soluto suficiente para a formação de cristais dendríticos na estrutura solidificada, a formação de cristais equiaxiais pode ser promovida por vibrações forçadas.

### 14.3 Vibrações de Superfície

Como se movimenta o metal fundido num molde, sob a ação de vibrações? Acredita-se comumente que todo o volume de metal fundido num molde se movimenta quando há vibrações; contudo, com um experimento simples, utilizando um modelo de água como está mostrado na figura 14.1, podemos refutar esta idéia.

Um frasco de um litro, preenchido com três quartos de água, foi colocado sobre um vibrador que vibrava com uma amplitude

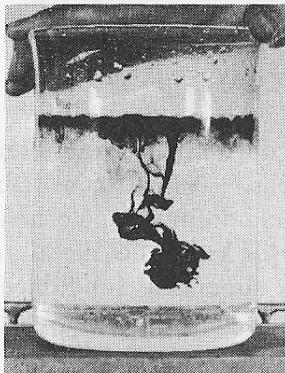


Figure 14.1

*Figura 14.1  
Efeito de vibrações na água revelado pelo movimento da tinta.*

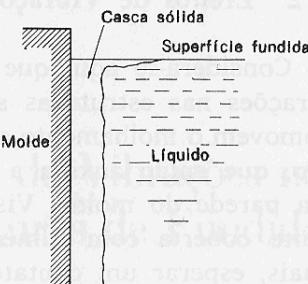


Figure 14.2

*Figura 14.2  
Projeção da casca sólida na superfície de topo de um lingote, durante o estágio inicial de solidificação.*

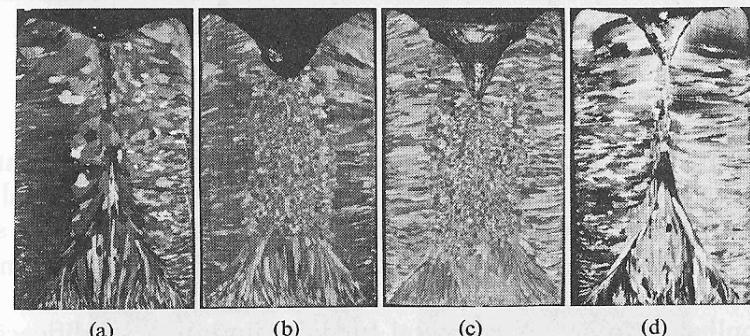
de 0,2 mm e 50 ciclos/segundo. Algumas gotas de tinta foram então adicionadas ao frasco e o comportamento de movimentação da tinta foi observado. Embora as vibrações de superfície fossem muito vigorosas, a tinta na região central permaneceu paralisada, sem dispersão, como mostra a figura 14.1. Mesmo quando a amplitude foi aumentada até 0,6 mm e as vibrações de superfície se tornaram mais violentas, não houve qualquer efeito sobre a tinta na região inferior do frasco.

No caso de metais, a ocorrência da mesma ação pode também ser esperada. Portanto, quando um metal se solidifica num molde em vibração, considera-se que as vibrações atuam mais eficientemente, na separação de cristais, na junção entre a parede do molde e a superfície fundida. Se o molde é vibrado durante o vazamento do metal fundido, o movimento de ondulação de superfície causado pelas vibrações promoverá a separação de cristais da parede do molde antes da formação de uma casca sólida estável. Mesmo quando o metal no molde é vibrado após o final do vazamento do metal fundido, o topo da casca sólida geralmente se projeta ao longo da superfície fundida como está mostrado na figura 14.2, e as dendritas projetadas podem ser a fonte principal para o suprimento de cristais equiaxiais através das vibrações de superfície após a formação da casca sólida.

#### 14.4 Período Efetivo para Vibrações

Já foi dito que os cristais se separam da parede do molde no estágio inicial de solidificação e se precipitam formando uma zona equiaxial. Isto sugere que as vibrações operam mais eficientemente, para a separação de cristal, no estágio inicial de solidificação, e isto será mostrado através de um resultado experimental simples.\* A figura 14.3 mostra a macroestrutura solidificada de alumínio de 99,8% de pureza, vazado a 750°C num molde de grafite com 35 mm de diâmetro e 500 mm de profundidade, onde foram impostas condições de vibração ou estáticas.

A macroestrutura do lingote de alumínio 99,8% solidificado sob condição estática consistiu meramente de grãos colunares, como está mostrado na figura 14.3(a). Entretanto, a estrutura resultante sob condições de vibração apresentou uma tendên-



*Figura 14.3 Macroestruturas de lingotes de alumínio 99,8%: (a) molde estacionário, (b) molde sob vibração, (amplitude de 0,2 mm, 50 ciclos/segundo), (c) molde sob vibração somente até que a espessura do sólido atingisse um valor em torno de 5 mm, (d) molde mantido estacionário até que a casca sólida atingisse 10 mm de espessura e aplicação de vibração após esse estágio.*

cia para formar uma zona equiaxial, como está mostrado na figura 14.3(b). Quando o metal foi solidificado num molde que foi vibrado até que a espessura da casca sólida atingisse um valor em torno de 5 mm, a estrutura resultante, como mostra a figura 14.3(c), apresentou o mesmo tipo de estrutura que é mos-

\* OHNO, A. & SODA, H. *Trans ISIJ*, v. 10, p. 13, 1970.

trada pela figura 14.3(b), que foi obtida com vibração durante o tempo de solidificação total.

Quando o molde de grafite foi mantido estacionário até que a espessura da casca sólida atingisse um valor em torno de 10 mm e a partir de então foi vibrado até que a solidificação se completasse, a estrutura resultante foi similar àquela da figura 14.3(a) e não apresentou tendência para formar uma região equiaxial.

Assim, os resultados experimentais indicam claramente que as vibrações no estágio inicial de solidificação são as mais efetivas para a separação de cristais.

Devido ao fato de que os cristais separados podem ser refundidos no líquido quente, se a temperatura de vazamento for muito elevada, a ação de vibração deve ser aplicada continuamente até que a temperatura do metal fundido diminua o suficiente para que os cristais separados sobrevivam.

## 14.5 Agitações

Em certos locais na casca sólida, tal como na junção entre a superfície fundida e a parede do molde, os cristais são altamente instáveis no estágio inicial de solidificação e podem ser mais efetivamente separados por agitações. Isto é válido não somente no caso de agitação artificial, mas também no caso de borbulhamento de gás no metal fundido durante a solidificação.

Sabe-se que a estrutura solidificada pode ser refinada quando bolhas de gás são liberadas e estas começam a flutuar no metal fundido durante a solidificação. O local onde as bolhas de gás atuam mais efetivamente para o refino de grão é na junção da superfície fundida com a parede do molde ou com a casca sólida. Mas mesmo quando as bolhas de gás são produzidas no metal fundido, o líquido todo não é efetivamente agitado pelo borbulhamento de gás, mas somente aquelas áreas localizadas nas vizinhanças das bolhas de gás. Quando as bolhas de gás atingem a superfície fundida, a superfície é violentamente vibrada e isto promove a separação dos cristais instáveis na junção da superfície fundida com a parede do molde.

Um outro resultado experimental simples será descrito para mostrar o efeito da agitação da superfície de metal com uma barra. Alumínio com 99,7% de pureza foi vazado num molde como está mostrado na figura 14.4(a). Quando a espessura da casca sólida chegou a 4 mm, um dispositivo de agitação com uma barra foi repetidamente movimentado para cima e para baixo, a uma taxa de 3 ciclos/segundo, durante 75 segundos. A

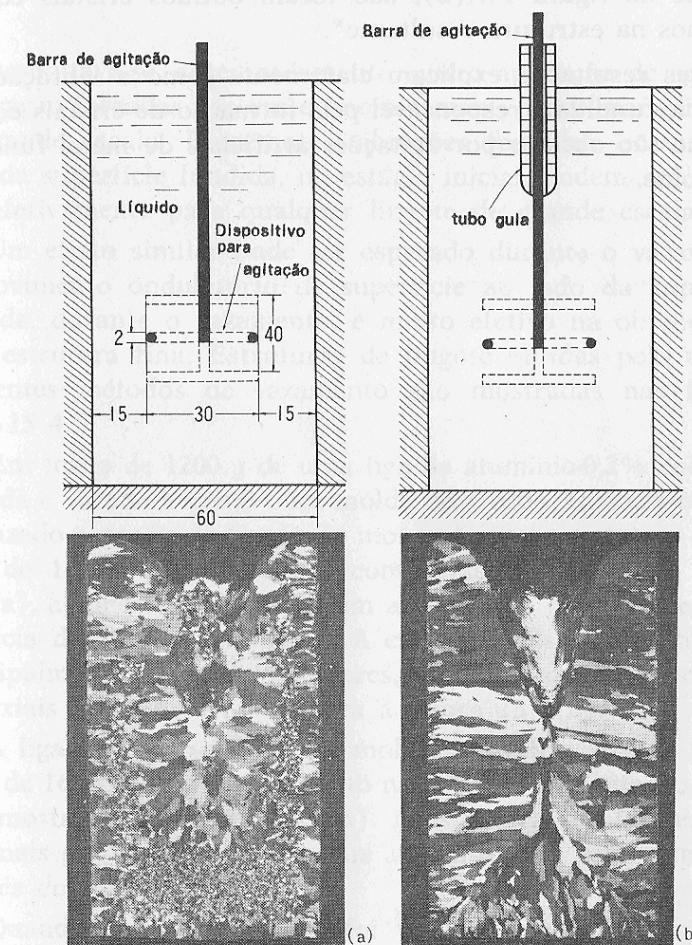


Figura 14.4 As macroestruturas de lingotes de alumínio 99,7% agitados através de dois métodos durante a solidificação: (a) sem a utilização do tubo guia, (b) com o tubo guia.

estrutura resultante apresentou uma zona equiaxial em forma de U.

Onde se originaram os finos cristais equiaxiais presentes nessa estrutura?

Quando a barra de agitação foi coberta com uma bainha especial para evitar a ondulação de superfície, mas ainda permitindo a agitação na área central inferior do molde, como está mostrado na figura 14.4(b), não foram obtidos cristais equiaxiais finos na estrutura resultante\*.

Esses resultados explicam claramente como a vibração da superfície fundida é responsável pela formação de cristais equiaxiais que são obtidos por agitações artificiais de metal fundido num molde.

## 15. Métodos de Vazamento e Estruturas de Fusão

Acreditava-se, antecipadamente, que a aplicação de agitação e vibração forçadas não era economicamente viável para lingotes de grande escala. Entretanto, vibrações forçadas, somente ao lado da superfície fundida, no estágio inicial, podem ser aplicadas efetivamente para qualquer lingote de grande escala.

Um efeito similar pode ser esperado durante o vazamento. O movimento ondulatório de superfície ao lado da superfície fundida, durante o vazamento, é muito efetivo na obtenção de uma estrutura fina. Estruturas de lingote obtidas pelo uso de diferentes métodos de vazamento são mostradas nas figuras 15.1 - 15.4.\*\*

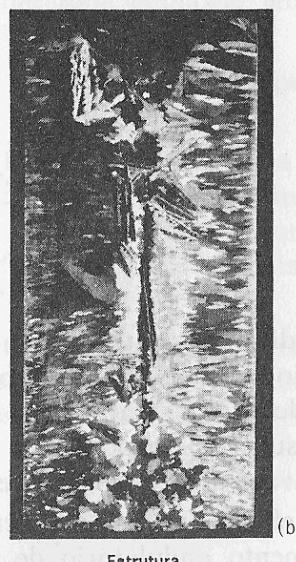
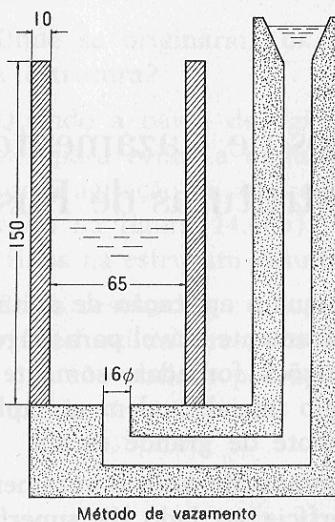
Em torno de 1200 g de uma liga de alumínio-0,2% cobre foi fundida e vazada a 680°C num molde de grafite. Quando o metal foi vazado a partir do fundo do molde de grafite, através de um furo de 16 mm de diâmetro, como está mostrado na figura 15.1(a), a superfície do metal em ascensão se manteve sem turbulência durante o vazamento. A estrutura resultante consistiu principalmente de grãos colunares, com muito poucos cristais equiaxiais grandes, como mostra a figura 15.1(b).

A liga foi então vazada no molde de grafite através de um furo, de 16 mm de diâmetro, feito na cuba de alimentação, como está mostrado na figura 15.2(a). A estrutura resultante continha mais grãos equiaxiais do que aquela obtida pelo vazamento através do fundo da lingoteira.

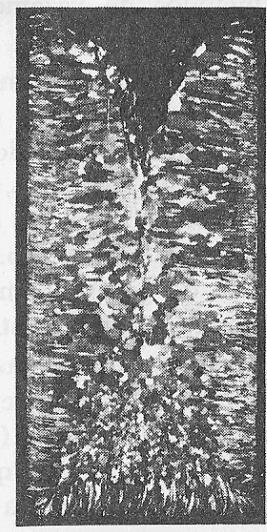
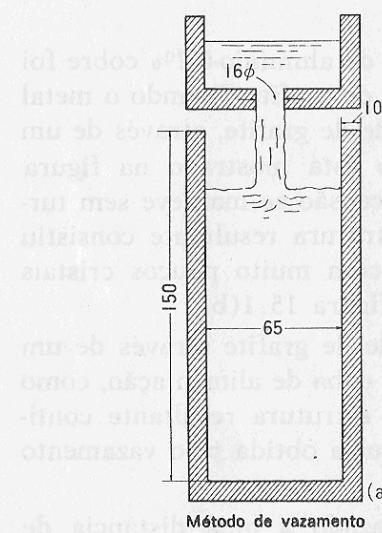
Quando o metal fundido foi vazado a uma distância de 10 mm da parede do molde, como está mostrado na figura

\* OHNO, A. & MOTEGI, T. *AFS Cast Metals Research Journal*, June, p. 51, 1975.

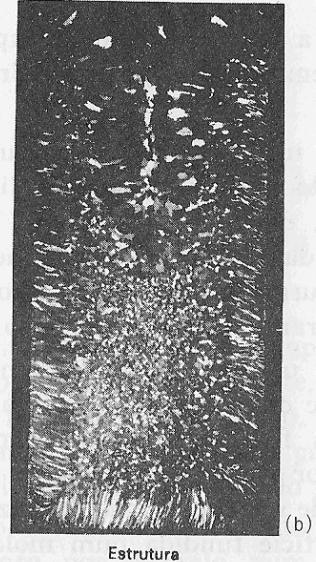
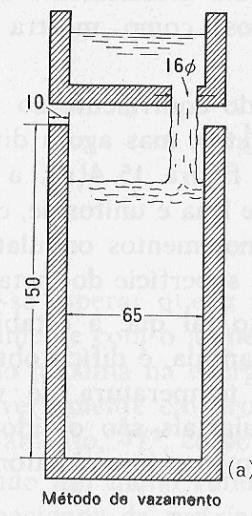
\*\* OHNO, A. & SODA, H. *Trans. ISIJ*, v. 10, p. 13, 1970.



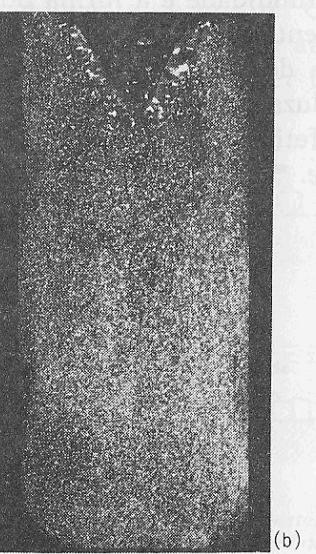
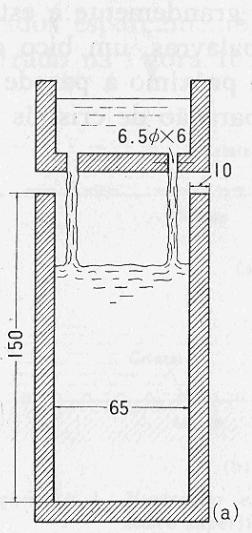
**Figura 15.1** Macroestrutura de um lingote de liga alumínio — 0,2% cobre, fundido com vazamento pelo fundo, a 680°C.



**Figura 15.2** Macroestrutura de um lingote de liga alumínio — 0,2% cobre, fundido com vazamento pela parte superior, a 680°C.



**Figura 15.3** Macroestrutura de um lingote de liga alumínio — 0,2% cobre, fundido com a utilização de vazamento excêntrico, a 680°C.



**Figura 15.4** Macroestrutura de um lingote de liga alumínio — 0,2% cobre, fundido com vazamento por pencil-ring a 680°C.

15.3(a), a zona equiaxial se expandiu grandemente e os grãos foram, em grande parte, refinados, como mostra a figura 15.3(b).

Com um fluxo de metal fundido equivalente ao produzido através do furo de 16 mm de diâmetro, mas agora dividido em 6 canais, como está mostrado na figura 15.4(a), a estrutura solidificada obtida foi extremamente fina e uniforme, como mostra a figura 15.4(b). Neste caso, movimentos ondulatórios violentos foram observados ao lado da superfície do metal fundido.

Com um método de vazamento tal que a estabilidade de superfície do metal fundido seja mantida, é difícil obter-se uma estrutura fina, mesmo com uma temperatura de vazamento baixa. Por outro lado, cristais equiaxiais são obtidos por um método de vazamento que produz movimento ondulatório ao lado da superfície fundida num molde.

Estes resultados experimentais sugerem que a distância entre a saída aberta da cuba de alimentação e o topo do molde, ou a profundidade e a forma do bico submerso, no processo de lingotamento contínuo, influenciam grandemente a estrutura solidificada dos lingotes. Em outras palavras, um bico de injeção que produza turbulência no líquido próximo à parede do molde é mais efetivo para promover a separação de cristais da parede do molde.

## 16. Materiais de Molde e Estruturas de Fusão

Pode-se esperar que o número de núcleos na superfície do molde aumente com o aumento do super-resfriamento, visto que a variação máxima na energia livre para a nucleação,  $\Delta G_{\max}$ , decresce inversamente em proporção ao quadrado do grau de super-resfriamento,  $\Delta T^2$ , como foi discutido no capítulo 6.

Quando um metal fundido é vazado num molde com uma baixa capacidade de resfriamento, por exemplo, num molde de areia, o número de núcleos na parede do molde será muito menor que no caso de um molde com alta capacidade de resfriamento, por exemplo, moldes metálicos e de grafite. Os cristais são formados esparcidamente na parede do molde de areia, como está mostrado na figura 16.1(a),\* e podem requerer um tempo

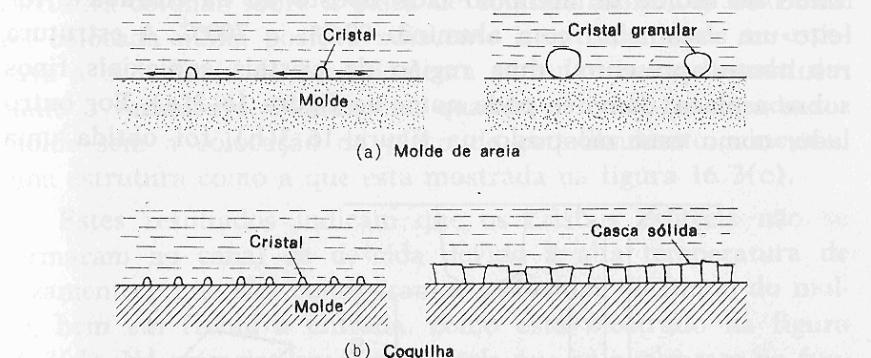


Figura 16.1 Ilustração esquemática de solidificação metálica sobre superfícies de molde durante o estágio inicial de solidificação.

\* OHNO, A. & MOTEGI, T. Report of the Chiba Institute of Technology, p. 19, 36, 1974; AFS Cast Metals Research Journal, June, p. 50, 1975.

relativamente longo para entrar em contato com cristais adjacentes, para formar uma casca sólida. Existe, portanto, uma oportunidade para que os cristais sejam separados da parede do molde pelo fluxo do líquido ou convecção que existe no metal fundido.

Por outro lado, no caso do molde com alta capacidade de resfriamento, muitos cristais podem ser nucleados proximamente uns dos outros, sobre a parede do molde, e então forma-se rapidamente uma camada sólida estável, como está mostrado na figura 16.1(b). Uma vez que tal camada sólida estável esteja formada sobre a parede do molde, essa camada sólida pode crescer, formando uma zona colunar, mesmo que exista turbulência ou convecção violenta no líquido junto à camada.

Contudo, se cristais livres que são formados em algum outro lugar forem transportados para o molde, o molde com mais alta capacidade de resfriamento produz estrutura de grão mais fino sobre sua parede, porque muitos cristais livres podem se precipitar sem serem refundidos no líquido.

Uma placa de coquilhamento feita de um ferro fundido cinzento, como está mostrando a figura 16.2, foi colocada no fundo do molde para resfriar o líquido rapidamente.

Primeiramente, a placa de coquilhamento foi colocada no fundo do molde de areia no lado oposto ao da entrada e foi feito um vazamento com alumínio 99,7% a 700°C. A estrutura resultante apresentou uma região de cristais equiaxiais finos sobre a placa, como se pode notar na figura 16.3(a). Por outro lado, como está mostrado na figura 16.3(b), foi obtida uma

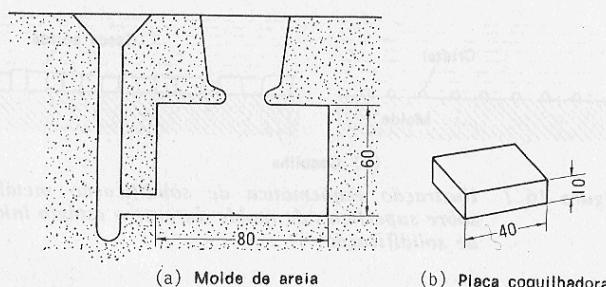


Figura 16.2 O molde de areia e a placa coquilhadora.

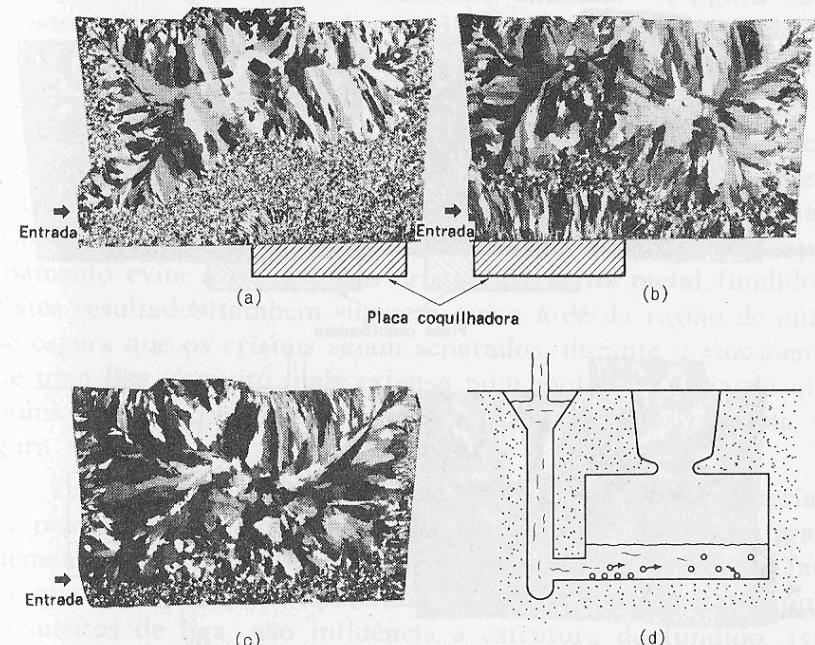


Figura 16.3 O efeito da posição da placa de coquilhamento na formação de cristais equiaxiais em fundidos de alumínio 99,7% vazados a 700°C.

estrutura colunar sobre a placa de coquilhamento, quando esta foi colocada numa posição adjacente à entrada; onde se esperava a ocorrência da mais violenta turbulência no líquido durante o vazamento. Finalmente, quando o metal foi vazado no molde sem a colocação da placa de coquilhamento, obteve-se uma estrutura como a que está mostrada na figura 16.3(c).

Estes resultados indicam que os cristais estáveis não se formaram no canal de descida devido à alta temperatura de vazamento e que eles começaram a se formar no fundo do molde, bem em frente à entrada, como está mostrado na figura 16.3(d). No primeiro caso, os cristais que se nuclearam no fundo do molde, em frente à entrada, foram provavelmente separados pelo fluxo do fundido e transportados até a placa de coquilhamento. No segundo caso, muitos cristais foram nucleados na placa que estava colocada numa posição adjacente à entrada

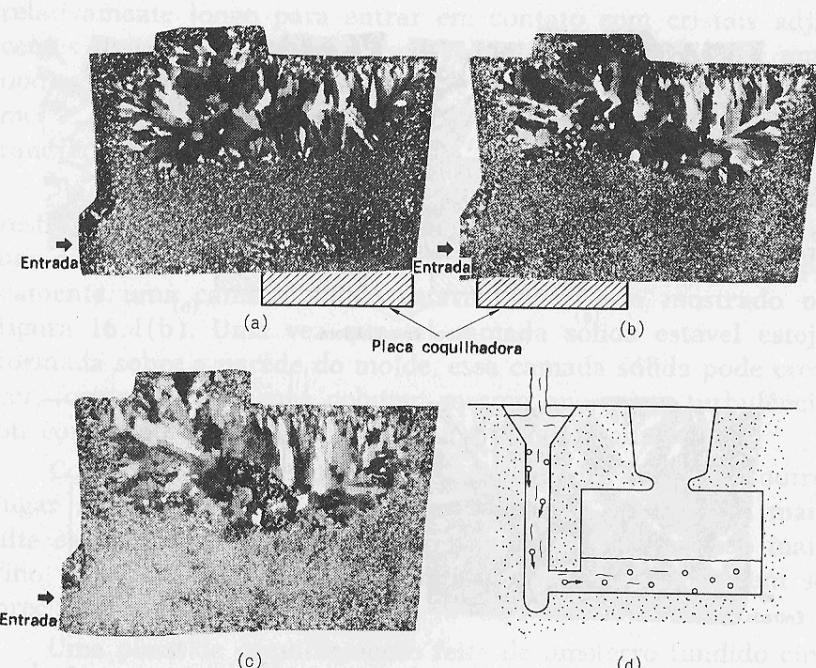
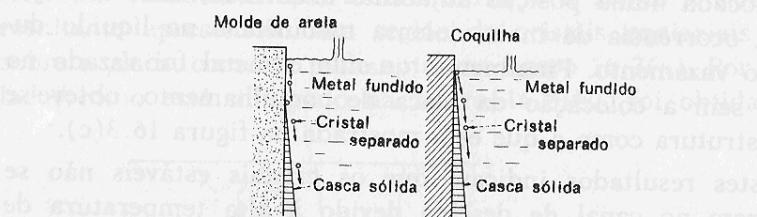


Figura 16.4 O efeito da posição da placa de coquilhamento na formação de cristais equiaxiais em fundidos de alumínio 99,7% vazados a 608°C.



e cresceram rapidamente ao longo da superfície coquilhadora, formando finalmente uma casca sólida estável. No terceiro caso, a maioria dos cristais que foram separados pelo fluxo do fundido foram refundidos no metal líquido.

O local onde a separação de cristais talvez ocorra provavelmente se moverá em direção ao bocal de vazamento na medida

em que a temperatura de vazamento diminua. A figura 16.4 mostra a macroestrutura dos fundidos vazados a 680°C. Não há muita diferença entre as três zonas equiaxiais. Isto porque a separação de cristais já ocorreu no canal de descida.

Estes resultados experimentais sugerem que a placa de coquilhamento provavelmente evita a separação de cristais se ela estiver colocada numa posição onde a separação de cristal é mais esperada durante a solidificação (mesmo que a placa de coquilhamento evite a refusão dos cristais livres no metal fundido). Estes resultados também sugerem que a área da região de onde se espera que os cristais sejam separados, durante o vazamento de uma liga, é muito mais extensa num molde de areia do que numa coquilha, como está esquematicamente mostrado na figura 16.5.

Tem sido observado na prática que alguns tipos de materiais de recobrimento, colocados na parede do molde, diminuem grandemente o tamanho de grão dos metais fundidos, apesar do fato de que a adição desses materiais diretamente nos metais, como elementos de liga, não influenciam a estrutura do fundido. Isto sugere que a pintura ou o recobrimento do molde influencia grandemente a formação e a separação de cristais da parede do molde.

Por último, deveríamos acrescentar que na prática real de fundição de fundidos de formato cilíndrico, cristais colunares com extensões maiores são freqüentemente obtidos pela elevação da capacidade de resfriamento do molde, apesar de sua maior capacidade de extração de calor. Isto se deve à repentina separação da fina casca sólida da superfície do molde, formando um intervalo de ar pela contração da casca sólida, imediatamente após o vazamento do metal no molde.

do e o seu A. os outros elementos se situam a sua mo  
ui oN. base cobrindo o seu nome o sítio  
n sej

## 17. Refinadores de Grão

### 17.1 Mecanismo de Refino de Grão

Acredita-se, desde há muito tempo, que um refinador de grão deve ser o catalizador que promove a nucleação de cristais em metais fundidos.

A nucleação pode ocorrer homogeneous ou heterogeneamente. A nucleação homogênea ocorre somente num líquido puro devido ao crescimento crítico de solidificação; a nucleação heterogênea significa que a nucleação ocorre preferencialmente em substâncias estranhas. É, portanto, impossível esperar que ocorra a nucleação homogênea na prática de fundição, porque existe sempre a parede do molde que promove a nucleação no líquido, ou a superfície fundida, se esta for resfriada. Desde que o líquido é mais super-resfriado nos locais em que o calor é mais efetivamente extraído, a nucleação ocorrerá preferencialmente nesses locais.

Por um longo tempo, tem sido feita a suposição de que uma substância insolúvel atua como um catalizador para a nucleação heterogênea. Mas o autor tenciona agora banir esta superstição utilizando alguns resultados experimentais recentes.

O mais bem conhecido refinador de grão para ligas de alumínio é o titânio, que é comumente utilizado, em pequenas porcentagens, por exemplo 0,04%, para a obtenção de um lingote com estrutura muito fina.

Uma explicação clássica típica para o mecanismo de refino de grão de pequena adição de titânio é que o titânio forma partículas finas tais como carbeto de titânio, ou  $TiAl_3$ , que são bem

dispersas no metal fundido e atuam como catalizadores de nucleação.\*

A figura 17.1\*\* é a estrutura típica de alumínio com pequena adição de titânio (< 0,15% de titânio) e demonstra que, para baixos níveis de titânio, o carbeto de titânio pode agir como um catalizador de nucleação de cristais de alumínio.

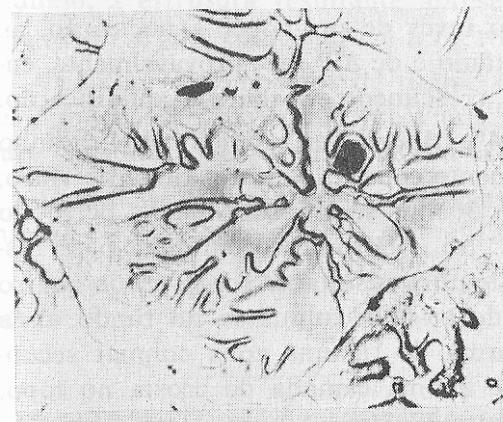


Figura 17.1  
Carbeto de titânio num grão de alumínio de uma liga alumínio-titânio. (Courtesy do Dr. G. S. Cole)

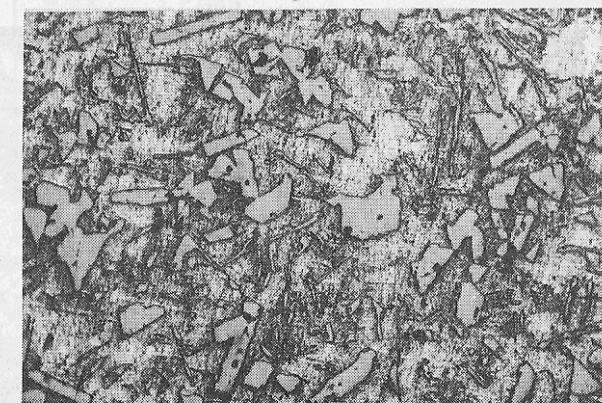


Figura 17.2 Um estrutura típica de uma liga alumínio — 20% silício — 0,05% fósforo.

\* CIBULA, A. J. *Inst. of Metals*, v. 17, p. 321, 1949.

\*\* COLE, G.S.; KEER, H.W. & BOLLING, G.F. *Trans. of the American Foundrymen's Society*, v. 80, p. 211, 1972.

Mas o carbeto de titânio realmente atuou como o catalizador de nucleação?

A figura 17.2 é um exemplo similar numa liga alumínio-silício para explicar o refinamento de grão de cristais de silício primário pela adição de fósforo, que promove a formação de AlP como o catalizador de nucleação para os cristais de silício. Note, contudo, que várias partículas de AlP parecem coexistir em vários cristais de silício.

Afirma-se aqui que, ao invés de promover a nucleação, as partículas de carbeto de titânio e de AlP são, provavelmente, envolvidas pelos cristais em crescimento durante a solidificação.

Uma liga alumínio-0,04% titânio foi fundida num cadiño de grafite, que foi parcialmente coberto com um filme de vidro, deixando-se uma seção de 30 mm sem recobrimento perto do topo.\*\*\* o cadiño a 750°C foi então imerso em água para resfriar o metal fundido. A estrutura resultante consistiu de quatro zonas, uma camada fina de cristais colunares no fundo, uma zona equiaxial fina em forma de U, uma zona colunar secundária no centro do lingote e uma camada de crosta no topo, como está mostrado na figura 17.3(a).

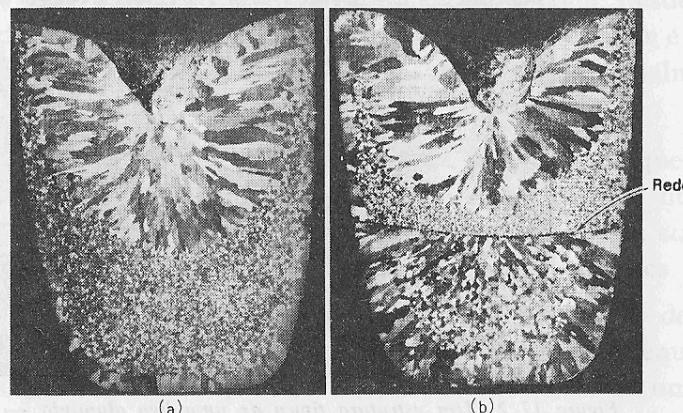


Figura 17.3 A zona equiaxial de lingotes de liga alumínio — 0,04% titânio: (a) sem a utilização de uma rede, (b) utilizando uma rede no molde.

\*\*\* OHNO, A. *Journal of Japan Institute of Metals*, v. 33, n. 9, p. 1049, 1969.

Como um resultado das discussões prévias neste livro, entendemos que os cristais equiaxiais se precipitaram do canto superior do lingote durante o estágio inicial da solidificação. Aqueles que acreditam na teoria clássica poderiam dizer que a razão pela qual os cristais finos existem somente na parte inferior do lingote se deve à segregação das partículas do composto de titânio que catalizou a nucleação. Entretanto, quando uma tela de aço inoxidável, de malha 30, foi colocada horizontalmente no cadiño, a estrutura resultante apresentou uma zona equiaxial fina sobre a tela, como mostra a figura 17.3(b).

Por que os compostos de titânio atuaram como catalizadores de nucleação somente sobre a tela? Os leitores estarão aptos para constatar que a teoria clássica está errada.

Como age o titânio como refinador de grão para o alumínio?

Vejamos o diagrama de fase do sistema alumínio-titânio na figura 17.4.

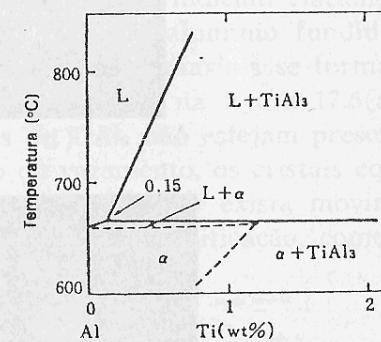


Figura 17.4  
Diagrama de equilíbrio do sistema de ligas alumínio-titânio.

Quando o metal fundido de uma liga alumínio-titânio, contendo mais de que 0,15% de titânio, é resfriada, cristais primários de  $TiAl_3$  se nucleiam primeiramente sobre a parede do molde e, então, terá início a reação peritética entre partículas de  $TiAl_3$  e o líquido residual, na interface.

O diagrama de fase sugere que a promoção da formação de partículas livres de  $TiAl_3$  promove a formação de cristais equiaxiais finos de alumínio.

Entretanto, na prática real de fundição, a quantidade de titânio que tem sido usada para o refino de grão de alumínio é extremamente pequena, muito menor que 0,15%. Devemos explicar a razão pela qual a estrutura de fundidos de alumínio é refinada pela adição de tão pequena quantidade de titânio.

A figura 17.5 mostra as macroestruturas de lingotes de alumínio que foram especialmente preparados para explicar o mecanismo de refino de grão de alumínio para as pessoas que ainda acreditam que o refino de grão de alumínio se deve somente à existência de partículas de  $TiAl_3$  no alumínio fundido.

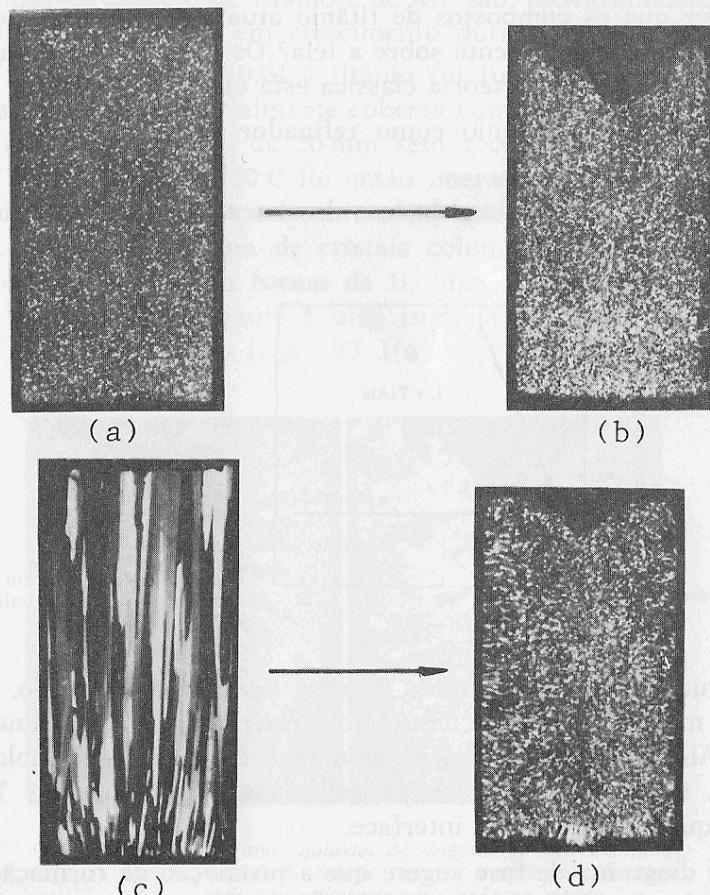


Figura 17.5 — A estrutura solidificada unidirecionalmente e a estrutura fundida de liga alumínio — 0,12% titânio, (a) (c): solidificação unidirecional, (b) (d): fundido.

Para a obtenção da liga alumínio-0,12% titânio, alumínio puro com uma pequena quantidade de liga-mãe alumínio-5% titânio foram colocados num cadiño cilíndrico e então aquecidos até 700°C. Imediatamente após a sua fusão o metal foi resfriado unidirecionalmente a partir do fundo. A estrutura resultante do lingote consistiu inteiramente de cristais equiaxiais, como está mostrado na figura 17.5(a). Após a refusão do lingote, o metal fundido foi vazado num molde de grafite, e a estrutura fundida apresentou somente cristais equiaxiais finos, como mostra a figura 17.5(b).

No experimento seguinte, a liga foi aquecida num cadiño cilíndrico a 900°C, para dissolver completamente as partículas de  $TiAl_3$ , e então o metal foi resfriado unidirecionalmente, a partir do fundo. A estrutura solidificada apresentou somente cristais colunares, como está mostrado na figura 17.5(c).

Entretanto, quando o lingote foi refundido e então vazado num molde de grafite, uma estrutura equiaxial muito fina foi obtida, como está mostrado na figura 17.5(d).

Estes resultados indicam claramente que se restarem partículas de  $TiAl_3$  no alumínio fundido, no momento do vazamento, os cristais equiaxiais se formarão sobre cada partícula, como está mostrado na figura 17.6(a), e que, mesmo que as partículas de  $TiAl_3$  não estejam presentes no metal fundido, no momento do vazamento, os cristais equiaxiais podem ser formados na medida em que exista movimento dinâmico no metal fundido durante a solidificação, como está mostrado na figura 17.6(b).

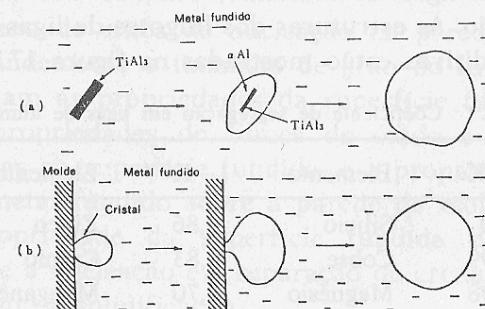


Figura 17.6 Mecanismo de refino de grão de alumínio pela adição de titânio. (a)  $TiAl_3$  não dissolvido, (b) separação de cristais.

## 17.2 Refinadores de Grão e Coeficientes de Segregação

Demonstramos previamente que os cristais equiaxiais, que se formam principalmente na parede de molde e possivelmente na superfície fundida resfriada, podem ser separados da parede do molde e então precipitados.

É razoável acreditar que um refinador de grão torna estreita a raiz do cristal e, assim, promove a sua separação. Isto é, quando os núcleos crescem ao longo da parede do molde, no estágio inicial de solidificação, os cristais com raízes em forma de pescoço, mais estreitas, são mais facilmente separados.

Para comparar a quantidade de separação, utilizaremos a redução composicional do super-resfriamento, causada pela segregação de soluto na interface sólido/líquido, que está relacionada ao coeficiente de distribuição de soluto das ligas em questão.

Se o coeficiente de distribuição de soluto na liga é menor que 1, o soluto com maior coeficiente de distribuição é mais efetivo como refinador de grão. Por outro lado, no caso de ligas para as quais o coeficiente de distribuição de soluto é maior que 1, o soluto com maior coeficiente de distribuição é mais efetivo. Isto é, o soluto com o maior valor de  $|1-K_0|$  é mais efetivo como refinador de grão. ( $|1-K_0|$  é chamado aqui "coeficiente de segregação".)

A tabela 17.1 apresenta o coeficiente de segregação de solutos em várias ligas de alumínio, baseado nos diagramas de fase de equilíbrio. As estruturas dos lingotes de ligas de alumínio com 0,1% de aditivos estão mostradas na figura 17.7 em ordem

Tabela 17.1 Coeficiente de segregação em ligas de alumínio\*.

Elemento	$1-K_0$	Elemento	$1-K_0$	Elemento	$1-K_0$
Titânio	0,9	Silício	0,86	Zinco	0,56
Níquel	0,99	Cobre	0,83	Cromo	0,43
Berílio	9,98	Magnésio	0,70	Manganês	0,30
Ferro	9,97				

\* Calculado de: HANSEN, M. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill, 1958.

decrescente do valor do coeficiente de segregação. Fica claro, portanto, que o valor de  $|1-K_0|$  é um fator importante para a seleção de refinador de grão.\*

A tabela 17.2 apresenta o coeficiente de distribuição para vários elementos no ferro. Os coeficientes de distribuição do enxofre, do oxigênio e do fósforo são notavelmente grandes; e aqueles que trabalham com aço constatarão que os lingotes de aço com alto teor de enxofre formam uma grande região equiaxial.

Tabela 17.2 Coeficiente de segregação em aços.

Elemento	$1-K_0$	Elemento	$1-K_0$	Elemento	$1-K_0$
Enxofre	0,95-0,98	Hidrogênio	0,68	Manganês	0,15-0,20
Oxigênio	0,90-0,98	Tântalo	0,57	Cobalto	0,10
Boro	0,95	Cálcio	0,44	Vanádio	0,10
Carbono	0,71-0,87	Paládio	0,45	Alumínio	0,08
Fósforo	0,50-0,87	Silício	0,34-0,45	Cromo	0,03-0,05
Titânio	0,50-0,86	Níquel	0,20-0,26	Tungstênio	0,05
Nitrogênio	0,65-0,72	Ródio	0,22		

Entretanto, quando se adiciona o manganês ao aço, os cristais colunares substituem a região equiaxial devido à formação de sulfeto de manganês antes do início da solidificação.

## 17.3 Número de Sítios de Nucleação

O número de sítios de nucleação na parede do molde influencia grandemente o tamanho de grão do fundido. Os aditivos modificam as propriedades da superfície fundida, especialmente as propriedades de filmes de óxido e de substâncias não metálicas na superfície fundida, e a propriedade de molhamento do metal fundido sobre a parede de molde. Esta alteração na propriedade da superfície fundida deve influenciar grandemente a nucleação e a separação de cristais na parede do molde durante a solidificação.

\* OHNO, A. & MOTEGI, T. *AFS Cast Metals Research Journal*, June, p. 48, 1975.

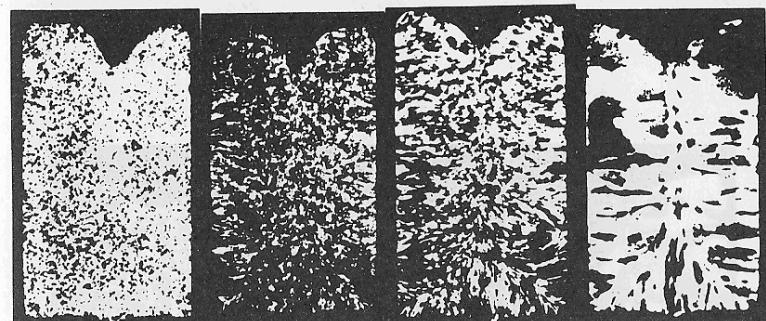
Para simplificar a explanação, deve ser lembrado o fato de que os cristais se formam principalmente no filme de superfície, tais como óxidos, ou nitretos, se o metal for vazado numa atmosfera de ar, como está mostrado na figura 17.8(a), (b).<sup>\*</sup> Somente quando o metal não possui filme sobre a superfície, os cristais podem nuclear-se diretamente na parede do molde, como mostra a figura 17.8(c).\*

Para a obtenção de uma estrutura de grão fino é necessário um grande número de sítios de nucleação sobre a parede do molde, onde se presume que ocorra a separação de cristais. Entretanto, o número desses sítios deve ser adequado, porque a formação de uma camada estável é promovida por um aumento no número deles. O número crítico dos sítios de nucleação depende grandemente do movimento do líquido junto à parede do molde; por exemplo, esse número aumenta com agitações vigorosas.

É bem conhecido o fato de que quando uma pequena quantidade de titânio é adicionada ao alumínio, o tamanho de grão decresce na medida em que se eleva a adição de titânio. Por outro lado, o boro sozinho não diminui grandemente o tamanho de grão de estrutura fundida de alumínio, embora promova largamente a nucleação na parede do molde. A figura 17.9\* mostra o efeito de adições de titânio e boro na estrutura fundida de alumínio: o boro aumenta o número de cristais colunares pelo aumento dos sítios de nucleação de alumínio na parede do molde.

A capacidade de refino de grão do titânio se eleva com um aumento no teor de boro somente até uma determinada concentração, mas quando o teor de boro é elevado acima dessa quantidade, a capacidade de refino decresce, como está mostrado na figura 17.10.\* Isto pode ser explicado pelo seguinte: o titânio atua como um formador de cristais com formato dotado de pescoço, enquanto o boro atua na promoção de nucleação de alumínio sobre a parede do molde, como mostra esquematicamente a figura 17.11(a) e (b). Portanto, quando uma pequena quantidade de boro e uma pequena quantidade de titânio são

\* OHNO, R. & MOTEGI, T. *AFS Cast Metals Research Journal*, June, p. 49, 1975.



Ti (0.9?) Ni (0.99) Fe (0.97) Si (0.86)



Cu (0.83) Mg (0.70) Zn (0.56) Mn (0.30)  
Figura 17.7 O efeito do coeficiente de segregação na macroestrutura de lingotes de alumínio.

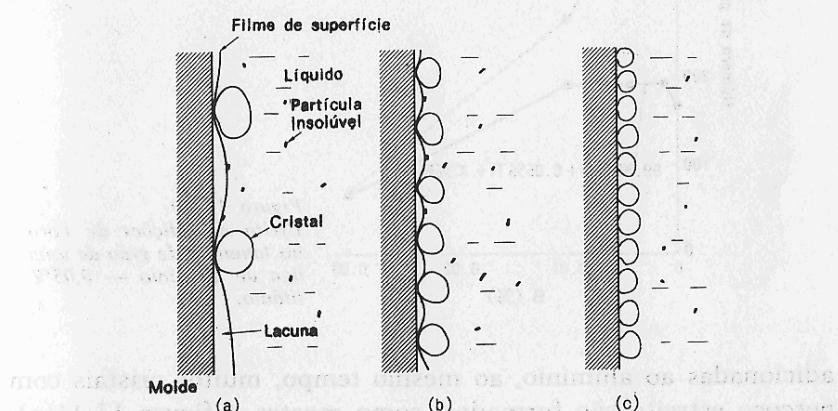


Figura 17.8 O contato imperfeito do líquido com a parede do molde e o efeito sobre os sítios de nucleação de cristais.

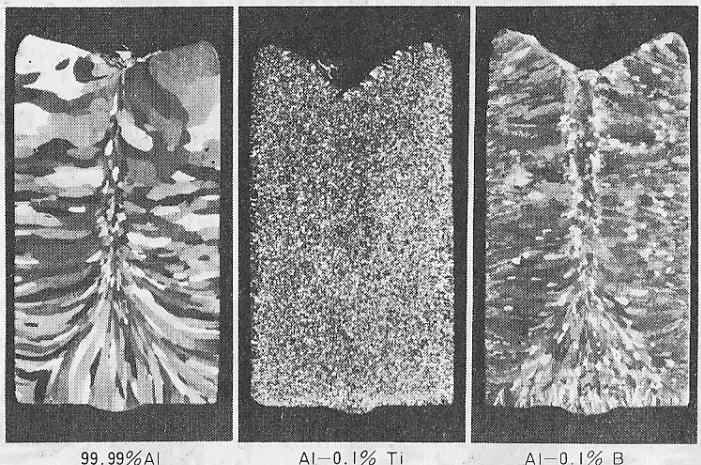


Figura 17.9 Efeito do titânio e do boro sobre a estrutura fundida do alumínio.

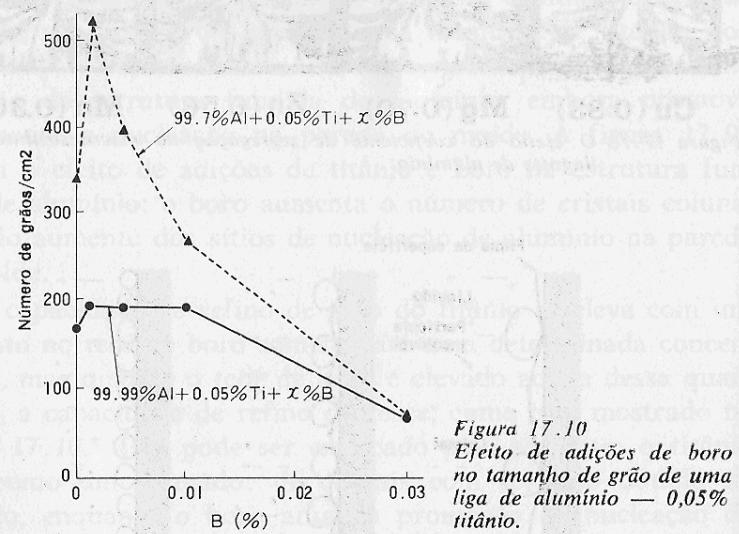


Figura 17.10  
Efeito de adições de boro no tamanho de grão de uma liga de alumínio — 0,05% titânio.

adicionadas ao alumínio, ao mesmo tempo, muitos cristais com pescoço estreito são formados, como mostra a figura 17.11(c). Mas quando o teor de boro é posteriormente aumentado, é in-

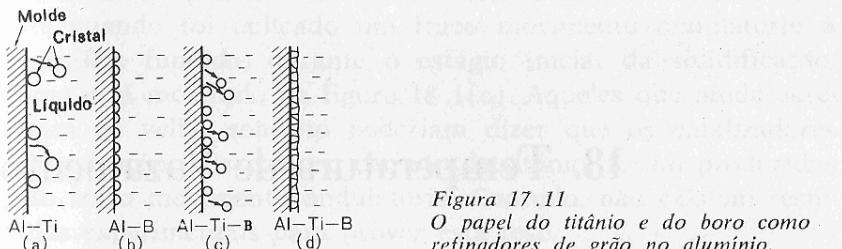


Figura 17.11  
O papel do titânio e do boro como refinadores de grão no alumínio.

centivada a formação de uma casca sólida estável, devido ao aumento dos sítios de nucleação, como está mostrado na figura 17.11(d).\*

Um outro exemplo do efeito dos sítios de nucleação, é o de que alguns compostos do cobalto promovem o refino do grão de ligas de níquel quando são adicionados ao material de recobrimento de molde; enquanto que, quando adicionados diretamente aos metais fundidos, não atuam como refinadores de grão.\*

Embora a maioria das publicações sobre o refino de grão de metais fundidos inclua o estudo da nucleação de cristais no líquido, existem, surpreendentemente, poucos trabalhos sobre a nucleação na parede do molde. Os estudos futuros nesta área deverão ser de primeira importância para os metalurgistas.

\* OKAMOTO, T. *Tetsu-to-Hagane*, v. 58, p. 1313, 1972;  
FREAGIN, R.C. U.S. Patent 3, 259, 948.

## 18. Temperatura de Vazamento

É bem conhecido o fato de que o tamanho de grão na estrutura solidificada de lingotes aumenta na medida em que se eleva a temperatura de vazamento do metal fundido. A explicação clássica é de que as partículas catalizadoras se fundem na massa de líquido quando o metal é aquecido por um longo tempo a alta temperatura.\* O autor apresentará agora resultados experimentais simples para contradizer este velho conceito.

A figura 18.1(a) mostra a macroestrutura de uma liga alumínio-0,15% titânio vazada a  $750^{\circ}\text{C}$  num molde frio de grafite; quando a liga foi vazada a  $900^{\circ}\text{C}$ , o tamanho de cristal aumentou grandemente, como mostra a figura 18.1(b). Entretanto, para

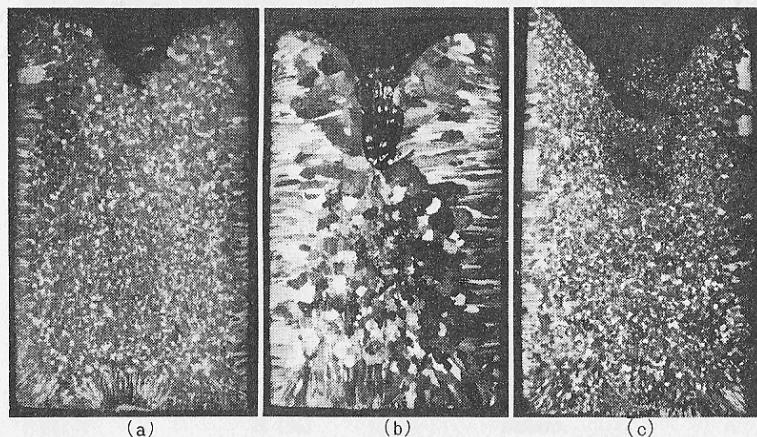


Figura 18.1 Macroestruturas de lingotes de liga alumínio — 0,15% titânio:  
(a) vazado a  $750^{\circ}\text{C}$ , (b) vazado a  $900^{\circ}\text{C}$ , (c) vazado a  $900^{\circ}\text{C}$ ,  
mas com vibração de superfície (amplitude de 0,2 mm, 50 ciclos/s).

\* TERAI, S. *Journal of Japan Institute of Metals*, v. 19, 249, 1954.

a mesma temperatura de vazamento, obteve-se uma estrutura fina quando foi aplicado um fraco movimento ondulatório à superfície fundida, durante o estágio inicial da solidificação, como está mostrado na figura 18.1(c). Aqueles que ainda acreditam no velho conceito poderiam dizer que os catalizadores de nucleação, tais como o carbeto de titânio, foram produzidos pelo fraco movimento ondulatório. Contudo, não existem resultados experimentais para provar esta tese.

Se os cristais livres separados da parede do molde sobreviverão ou serão eliminados por fusão no líquido, depende da temperatura do metal líquido, e isto explica porque a temperatura de vazamento tem um efeito no tamanho de grão.

Se um metal fundido, a alta temperatura, é vazado num molde frio, os cristais que se formam sobre a parede do molde, durante o vazamento e no estágio inicial de solidificação, são arrastados para a região mais quente, no centro do banho, pelo fluxo de fundido e convecções térmicas; e alguns deles finalmente se refundem.

Quando a temperatura do metal fundido abaixa, a convecção e a turbulência, das quais se espera que promovam a separação de cristais da parede do molde, diminuem porque o gradiente de temperatura no metal fundido decresce. Os cristais que não se separam formam a camada sólida estável, e então crescem para formar a zona colunar.

A precipitação dos cristais separados continua no decorrer da solidificação e então forma-se uma zona líquida na parte central do molde, como mostra a figura 18.2(a). Esta região se

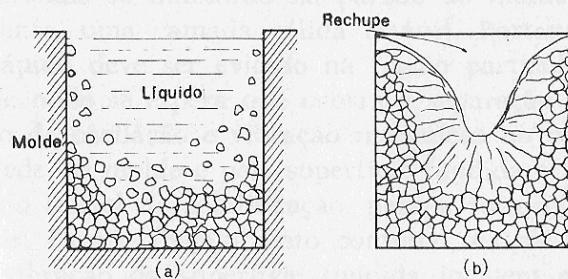


Figura 18.2 Ilustração esquemática da formação de cristais colunares conduzindo ao rechupe.

expande na medida em que o número de cristais separados decresce e, mesmo quando muitos cristais são separados, eles podem se refundir na massa líquida durante o vazamento. Nesse caso, a região líquida da parte central superior se expande na medida em que a temperatura de vazamento se eleva. Por outro lado, se a separação de cristais ocorrer violentamente, como com uma baixa temperatura de vazamento, então a região será pequena. Esta região torna-se, finalmente, a estrutura colunar, como está mostrado na figura 18.2(b).

Conseqüentemente, para a obtenção de um lingote que consista inteiramente de cristais equiaxiais, a temperatura de vazamento deverá ser a mais baixa possível para evitar a refusão dos cristais separados.

Além disso, é necessário que a taxa de resfriamento seja suficiente para evitar a formação de cristais colunares. Isso pode ser feito aumentando a taxa de vazamento ou diminuindo a taxa de resfriamento. A taxa de resfriamento deve ser suficiente para evitar a formação de cristais colunares, mas não deve ser tão alta que resulte em cristais equiaxiais. A taxa de vazamento deve ser suficiente para permitir a formação de cristais equiaxiais, mas não deve ser tão baixa que resulte em cristais colunares.

O resfriamento rápido deve ser evitado na região particular da parede do molde onde se espera que ocorra a separação de cristais. A aplicação de oscilação e vibração mecânicas no canto formado pela parede do molde e pela superfície fundida é muito efetiva, no estágio inicial de solidificação, para a formação de cristais equiaxiais. Para o lingotamento contínuo, os métodos práticos para a vibração da superfície fundida incluem o sopramento descontínuo de ar ou gás sobre a lateral da superfície fundida

## 19. Controle das Estruturas Solidificadas

### 19.1 Fatores para a Produção de Estrutura Equiaxial

Para obter o lingote que consista inteiramente de cristais equiaxiais, é necessário, primeiramente, produzir cristais com raízes com formato de pescoço estreito sobre a parede do molde e separá-los antes que formem uma camada sólida estável na parede do molde.

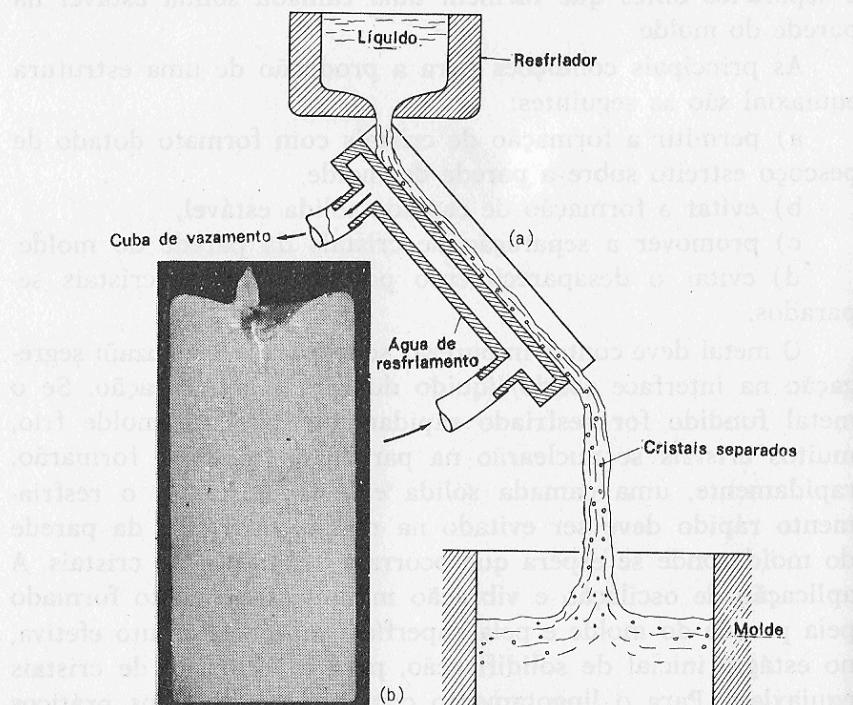
As principais condições para a produção de uma estrutura equiaxial são as seguintes:

- a) permitir a formação de cristais com formato dotado de pescoço estreito sobre a parede do molde,
- b) evitar a formação de camada sólida estável,
- c) promover a separação de cristais da parede do molde,
- d) evitar o desaparecimento por refusão dos cristais separados.

O metal deve conter impurezas solúveis que produzam segregação na interface sólido/líquido durante a solidificação. Se o metal fundido for resfriado rapidamente por um molde frio, muitos cristais se nuclearão na parede do molde e formarão, rapidamente, uma camada sólida estável. Portanto, o resfriamento rápido deve ser evitado na região particular da parede do molde onde se espera que ocorra a separação de cristais. A aplicação de oscilação e vibração mecânicas no canto formado pela parede do molde e pela superfície fundida é muito efetiva, no estágio inicial de solidificação, para a formação de cristais equiaxiais. Para o lingotamento contínuo, os métodos práticos para a vibração da superfície fundida incluem o sopramento descontínuo de ar ou gás sobre a lateral da superfície fundida

e a aplicação de campos magnéticos rotativos. Mas o custo, em termos de energia para operar um campo magnético, é um pouco elevado: o metal fundido deve ser vazado a uma temperatura tão baixa quanto possível. Mesmo que a superfície fundida seja vibrada no estágio inicial de solidificação, o engrossamento dos cristais ocorrerá se o metal for vazado em alta temperatura, porque os cristais separados podem ser facilmente eliminados por refusão na massa líquida.

Entretanto, quando a temperatura de vazamento é baixa, as inclusões não metálicas ficam incapacitadas de ascender, por flutuação, no metal fundido e a fluidez do metal fundido é reduzida. Além disso, poderá ocorrer, provavelmente, o estreitamento ou o entupimento do bico de vazamento da cuba de alimentação.



*Figura 19.1 Ilustração esquemática de um método prático para vazamento a baixa temperatura e a macroestrutura de um lingote de liga alumínio — 0,2% cobre obtido através desse método.*

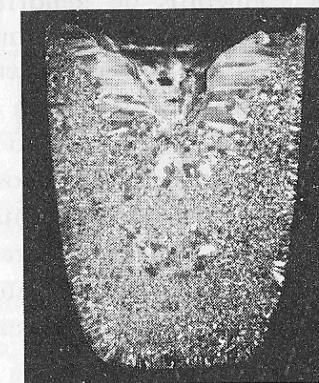
Um método prático para viabilizar baixas temperaturas de vazamento utiliza a passagem do metal fundido sobre a superfície inclinada de uma calha constantemente resfriada com água, como está mostrado na figura 19.1(a). Se a superfície da calha for tratada com um material adequado que evite a formação de uma camada sólida estável e que promova a separação de cristais da superfície da calha, é possível vazar um líquido parcialmente solidificado no molde. A figura 19.1(b) mostra a macroestrutura de um lingote de liga alumínio-0,2% cobre obtido por este método.

## 19.2 Grãos Grosseiros Anormais

Grãos anormalmente grosseiros, comparados com os cristais vizinhos, são freqüentemente encontrados em macroestruturas de lingote, eles podem ser classificados em quatro tipos, com base no mecanismo e no estágio de formação de grão que existe.

O primeiro caso de grãos anormalmente grosseiros ocorre como um resultado de cristais que se atrasaram na separação, crescendo gradualmente até um tamanho grande e só então se separando.

O segundo caso é um resultado de separação de cristal que ocorre irregularmente na superfície do molde. Neste caso, alguns dos cristais que tenham caído na zona precipitada podem crescer até que sejam cobertos pelos cristais que se precipitam na seqüência dos estágios posteriores. A figura 19.2 apresenta a



*Figura 19.2 Grãos anormalmente grandes numa liga de alumínio — 0,2% cobre obtidos pela vibração descontínua durante a solidificação.*

estrutura típica deste tipo de crescimento num lingote de liga alumínio-0,2% cobre, quando a superfície fundida foi vibrada descontinuamente durante a solidificação. Para evitar a coexistência de grãos grosseiros numa matriz fina, os cristais, na parede do molde, devem ser separados continuamente.

Em terceiro lugar, os cristais da crosta sólida da superfície de topo do lingote podem se separar e afundar no líquido parcialmente solidificado. A crosta pode ser partida quando a superfície fundida é violentamente vibrada e quando o nível da superfície fundida cai, nos estágios finais da solidificação, na formação do rechuve. Para evitar a formação deste tipo de cristal grosseiro, a superfície de topo do metal fundido pode ser aquecida.

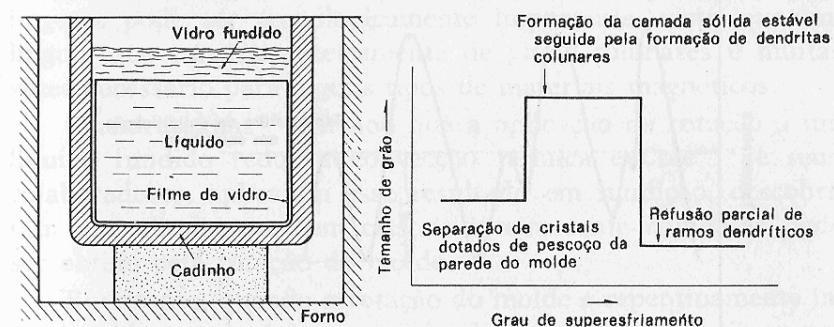
O quarto caso é relativo aos cristais que rodeiam a poça de líquido remanescente no último estágio da solidificação, que crescem em direção ao centro da poça. Este tipo de grão grosseiro é quase sempre observado em torno do rechuve ou de cavidades grandes de contração. No estágio final de solidificação, ocorrem trincas devido à força de cisalhamento produzida pela contração ou pela queda da zona precipitada de cristais. Devido a estas trincas (à quente), as poças do líquido remanescente são freqüentemente produzidas na zona parcialmente solidificada, e aí podem ser formados os grãos grosseiros.

### 19.3 Estrutura de Grãos Extremamente finos

Foi dito previamente que os segmentos de dendrita são produzidos quando cristais dendríticos que possuam ramos em forma de pescoço estreito são mantidos por um longo tempo a uma temperatura dentro da faixa de solidificação. Para a obtenção de segmentos de dendrita muito finos no lingote, o metal fundido deve ser grandemente super-resfriado. Os ramos com formato de pescoço estreito das dendritas finas podem então ser separados, pelas raízes, por um processo de refusão local causado pela evolução do calor latente. A questão mais importante aqui é como obter quantidades extremas de super-resfriamento no metal fundido.

Um método vantajoso que pode ser utilizado é mostrado na figura 19.3, onde o metal é alternadamente fundido e solidificado num filme de cobertura de vidro fundido, evitando assim o contato direto com a parede do molde.

Quando é aumentada a quantidade de super-resfriamento numa liga, três tipos de estrutura solidificada são freqüentemente observadas,\* como está esquematicamente mostrado na figura 19.4: para baixo super-resfriamento, uma estrutura com grãos finos (produzidos pela separação de cristais da parede do molde), a seguir, uma estrutura com cristais alongados e, finalmente, com um super-resfriamento grande, uma estrutura com cristais extremamente finos (produzidos pela refusão de dendritas). O aumento do tamanho de grão no segundo estágio se deve ao fato de que a elevação do grau de super-resfriamento evita a separação de cristais da parede do molde.\* É sabido que alguns materiais, por exemplo a liga ferro-carbono-fósforo, pode formar estrutura amorfa extremamente super-resfriadas e que a nucleação de cristais finos a partir da estrutura amorfa ocorre quando a liga é aquecida. Isto sugere que a nucleação homogênea de cristais extremamente finos poderia ocorrer em alguns tipos de ligas quando extremamente super-resfriadas.



*Figura 19.3  
Um método de resfriamento para a obtenção de um super-resfriamento grande.*

*Figura 19.4  
Efeito do super-resfriamento no tamanho de grão de ligas.*

\* TARSHIS, L.A.; WALKER, J.L. & RUTTER, J.W. *Metallurgical Trans.*, v. 2,

\* OHNO, A.; MOTEGI, T. & NAGAI, K. *Journal of Japan Institute of Metals*,

p. 2589, 1971.

v. 40, p. 252, 1976.

Utilizando a técnica de aquecimento e resfriamento alternados, Kattamis<sup>\*\*</sup> e seus colaboradores tiveram êxito no super-resfriamento de uma liga ferro-25% níquel abaixo de 300°C e obtiveram uma estrutura de grãos extremamente finos. Entretanto, ainda não se sabe bem porque a fusão e a solidificação alternadas do metal em vidro fundido eleva a quantidade de super-resfriamento, como está mostrado na figura 19.5, e por que o vidro de recobrimento promove o super-resfriamento de metais fundidos.

O estudo do super-resfriamento pode dar informação importante a respeito do refino de grão de metais fundidos.

#### 19.4 Fatores para a Produção de Estrutura Colunar

Para obter cristais colunares, primeiramente deve ser produzida uma camada sólida estável, para evitar a separação de cristais da parede do molde. É desejável que a quantidade de soluto, que promove a formação de raízes de cristais com formato de pescoço estreito na parede do molde, seja a menor possível.

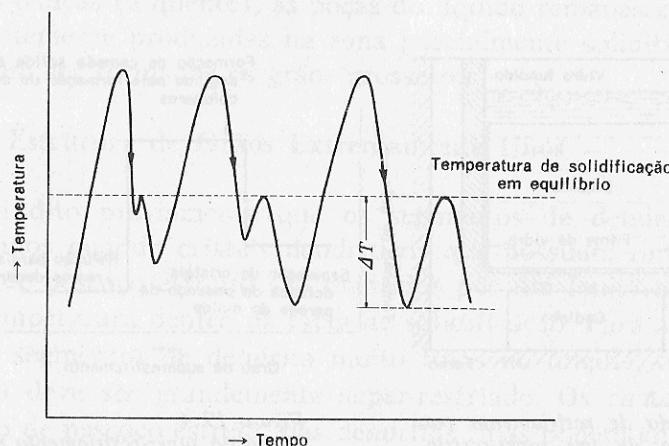


Figura 19.5 Fusão e resfriamento repetitivo de um metal e seu efeito sobre o super-resfriamento observado.

<sup>\*\*</sup> KATTAMIS, T.Z. & FLEMINGS, M.C. *Trans. Met. Soc. AIME*, v. 232, p. 1523, 1966.

Para conseguir a camada de liga sólida estável, o metal fundido deve ser resfriado rapidamente, para promover a nucleação sobre a parede do molde, e, em adição, deve ser evitada a turbulência que existe em frente à parede do molde durante o vazamento e o estágio inicial de solidificação.

É desejável uma alta temperatura de vazamento, uma vez que, mesmo que ocorra a separação de cristais durante o vazamento, torna-se possível eliminá-los por refusão.

#### 19.5 Estrutura Colunar e Convecções

Já foi dito que a convecção no líquido, durante os estágios iniciais de solidificação, promove a separação de cristais da parede do molde e é, portanto, um fator muito importante para a formação de cristais equiaxiais. Pela redução da convecção no líquido, deveria ser então possível produzir uma estrutura inteiramente colunar. Por exemplo, Uhlmann<sup>\*</sup> e seus colaboradores fundiram lingotes na ausência e na presença de um campo magnético transversal, e observaram que o crescimento equiaxial foi suprimido, para certos valores de super-aquecimento e de tensões do campo aplicado, pela redução das flutuações de temperatura no metal fundido. O controle da estrutura fundida de lingotes pode ser tecnologicamente importante, visto que um lingote que consista inteiramente de grãos colunares é muitas vezes necessário para alguns tipos de materiais magnéticos.

Chandrasekhar<sup>\*\*</sup> afirmou que a aplicação de rotação a um líquido fundido reduz a convecção térmica e Cole<sup>\*\*\*</sup> e seus colaboradores, aplicando esse resultado em fundição, descobriram que um lingote com cristais inteiramente colunares pode ser obtido pela rotação do molde.

Entretanto, quando a rotação do molde é repentinamente interrompida, ou quando o sentido de rotação é repentinamente invertido, ocorre turbulência no líquido em frente à casca sólida em avanço. A turbulência quebra as dendritas projetadas na

<sup>\*</sup> UHLMAN, D.R.; SEWARD III, T.P. & CHALMERS, B. *Trans. Met. Soc. AIME*, v. 236, p. 530, 1966

<sup>\*\*</sup> CHANDRASEKHAR, S. *Proc. Roy. Soc. London*, v. 217A, p. 306, 1953.

<sup>\*\*\*</sup> COLE, G.S. & BOLLING, G.F. *Trans. Met. Soc. AIME*, v. 239, p. 1824, 1967.

região superior da casca sólida e produz um lingote que pode consistir de cristais colunares e de cristais parcialmente equiaxiais.

### 19.6 Estrutura Colunar por Resfriamento Unidirecional

Para se obter uma estrutura solidificada consistindo inteiramente de cristais colunares, pode ser utilizado o resfriamento unidirecional. A explicação clássica para a formação de uma região equiaxial, como a que está mostrada na figura 19.6(a), é de que a nucleação ocorre em frente aos cristais colunares em avanço. Contudo, é possível evitar a formação de cristal equiaxial encontrando-se a região localizada onde se dá a separação dos cristais equiaxiais e impedindo sua separação. Na maioria dos casos de solidificação unidirecional, essas regiões se encontram na parede lateral do recipiente ou na superfície de topo. Se a extração de calor através da parede lateral e da superfície de topo for completamente suprimida, isto é, se o calor do metal fundido for extraído somente unidirecionalmente, é possível evitar a formação de cristais equiaxiais, como mostra a figura 19.6(b).

A figura 19.7 mostra as interfaces decantadas de lingotes de estanho puro solidificados unidirecionalmente a partir do

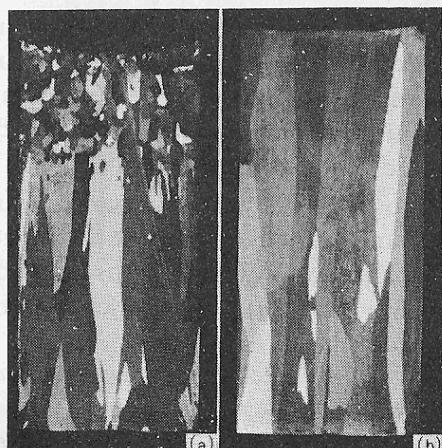


Figura 19.6  
Duas macroestruturas típicas de lingotes de liga alumínio - 0,13% titânio solidificados unidirecionalmente a partir do fundo:  
(a) transição da zona colunar para a equiaxial no lingote, (b) cristais inteiramente colunares.

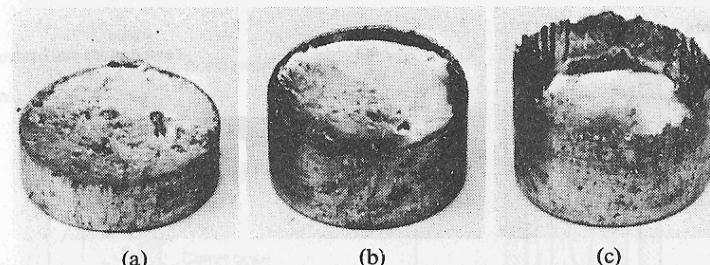


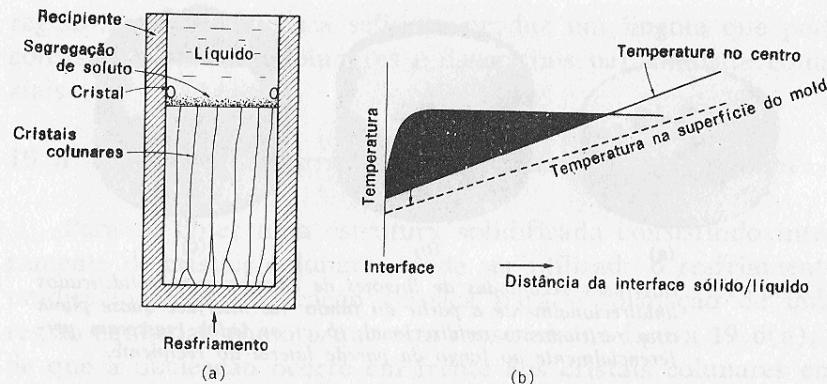
Figura 19.7 Interfaces decantadas de lingotes de estanho puro solidificados unidirecionalmente a partir do fundo: (a) interface quase plana com resfriamento unidirecional, (b, c) os lados cresceram preferencialmente ao longo da parede lateral do recipiente.

fundo e ilustra a importância da isolação ou aquecimento da parede lateral do recipiente. Este experimento sugere que quando o calor é extraído através das paredes laterais do recipiente e o crescimento dos cristais colunares é impedido pela redução do super-resfriamento devido à segregação de soluto, a nucleação e a separação de cristal pode então ocorrer na parede lateral do recipiente, em frente à interface em avanço, como ilustra esquematicamente a figura 19.8.

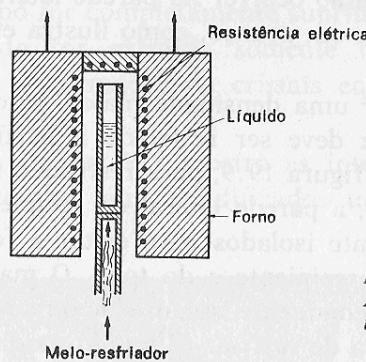
Se o cristal primário tiver uma densidade maior do que a da massa líquida, o recipiente deve ser resfriado a partir do fundo, como está mostrado na figura 19.9, para resfriar o metal unidirecionalmente. Neste caso, a parede lateral do recipiente e o topo devem ser completamente isolados para evitar a formação de cristal nas paredes do recipiente e do topo. O material do molde deve ser também extremamente isolante. Se o recipiente for movido, que é uma maneira de resfriar o líquido unidirecionalmente, o movimento do recipiente pode causar vibrações de superfície na superfície do banho e isto promove a separação de cristais na parede lateral. Assim sendo, o forno é que deve ser movido, ao invés do recipiente.

Algumas vezes utiliza-se um aparato horizontal para a solidificação unidirecional de metais e ligas. Neste caso, ocorre convecção térmica em frente à interface sólido/líquido em avanço, que pode promover a formação de cristais equiaxiais.

Quando a densidade dos cristais primários é menor que a da massa líquida, pode ser utilizado o resfriamento unidirecio-

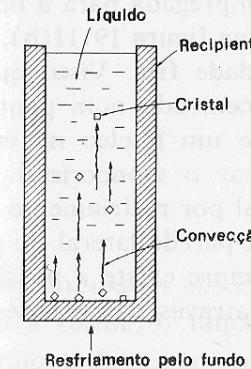


**Figura 19.8** Ilustração esquemática da formação de cristal na parede lateral de um recipiente (a) e a zona super-resfriada no banho ao longo da linha de centro e da parede lateral (b). A área mais escura em (b) mostra a zona super-resfriada ao longo da linha central do recipiente, enquanto que a área sombreada mostra o super-resfriamento na parede lateral.



**Figura 19.9** Aparato para o resfriamento unidirecional.

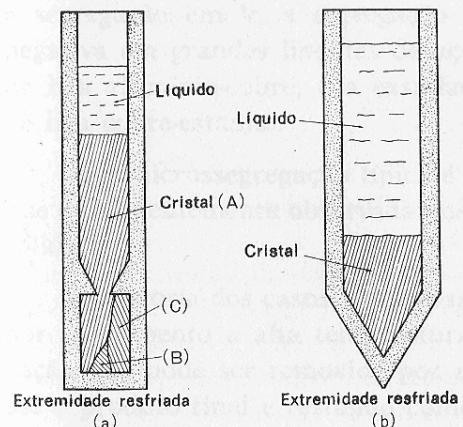
nal extremamente lento a partir do topo para a obtenção de estrutura colunar. Se uma liga dessas for resfriada a partir do fundo, os cristais formados na superfície do fundo do recipiente se separarão e flutuarão da maneira como mostra esquematicamente a figura 19.10. Por outro lado, mesmo no caso em que o fundido é resfriado a partir da superfície de topo, a convecção térmica resultante pode causar a separação de cristais no topo e pode puxá-los para a parte inferior do recipiente. Portanto, o topo deve ser resfriado com extremo cuidado (isto é, vagarosamente) para evitar a turbulência em tais ligas.



**Figura 19.10** Ilustração esquemática da formação de cristais granulares durante o resfriamento unidirecional numa liga em que os cristais primários têm uma densidade menor que a do líquido.

### 19.7 Crescimento de Monocristal a Partir do Banho

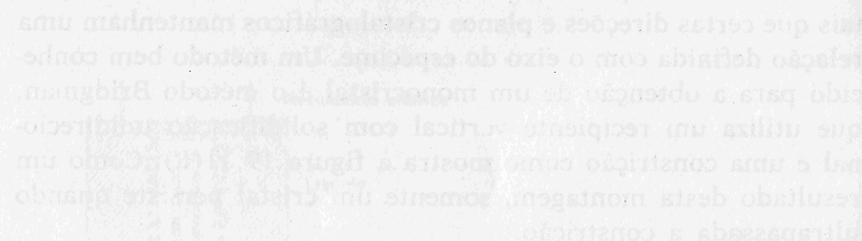
Não é difícil produzir monocristais que tenham orientações tais que certas direções e planos cristalográficos mantenham uma relação definida com o eixo do espécime. Um método bem conhecido para a obtenção de um monocristal é o método Bridgman, que utiliza um recipiente vertical com solidificação unidirecional e uma constrição como mostra a figura 19.11(a). Como um resultado desta montagem, somente um cristal persiste quando ultrapassada a constrição.



**Figura 19.11** Técnicas para produzir um monocristal: (a) somente um cristal atravessa a constrição no recipiente, (b) formato do metal fundido no recipiente para a obtenção de um único núcleo.

Uma outra técnica frequentemente empregada para a obtenção de monocrystal é a que está ilustrada na figura 19.11(b), que produz somente um núcleo na extremidade fria. Visto que o primeiro metal a se solidificar está concentrado num ponto, é freqüentemente possível formar somente um núcleo na extremidade, que então sobrevive para formar o monocrystal. Em qualquer caso de produção de monocrystal por resfriamento unidirecional, a extração de calor através da parede lateral do recipiente deve ser evitada, uma vez que sempre existe a possibilidade de nucleação se o calor é extraído através das paredes do recipiente.

Pode ser obtido um cristal com orientação específica utilizando-se um cristal semente que é colocado na direção desejada, na extremidade de partida do recipiente, antes do vazamento do metal fundido no recipiente.



*Figura 19.11*  
Apresentando a resfriamento unidirecional.

Figura 19.11(a) mostra um exemplo de um fundido com uma estrutura colunar. Se uma ligas possam ser resfriada lentamente, os cristais formados na superfície do fundido se separam e fixarão da base do fundido. A figura 19.11(b) mostra a formação de cristais que crescem de uma semente no fundido. A figura 19.11(c) mostra a extração de calor (remoção de calor) de um fundido de ligas de solução sólida.

## 20. Segregação

As discussões nos capítulos anteriores foram principalmente sobre a forma, o tamanho e a distribuição de cristais. Neste capítulo, a discussão será focalizada sobre a composição química dos materiais solidificados e sobre a segregação que ocorre durante a solidificação.

São bem conhecidas as dificuldades, quando uma liga é fundida num molde, para a produção de fundidos ou lingotes que possuam composição química uniforme e idêntica.

A segregação em ligas pode ser classificada em duas categorias: em pequena escala, microssegregação, e em larga escala, macrossegregação. O tipo e a localização de macrossegregação são grandemente influenciados pelas propriedades físicas dos componentes da liga, pela convecção térmica, pelo tipo de crescimento de cristal e pelo comportamento dos cristais livres separados no molde durante a solidificação. Os exemplos típicos são a segregação em V, a segregação em V inversa, a segregação negativa em grandes lingotes de aço, a segregação de superfície de liga alumínio-cobre, e a exsudação do estanho em fundidos de liga cobre-estanho.

Uma microssegregação típica é a estrutura nucleada (cored) que é freqüentemente observada nos fundidos de ligas de solução sólida.

Na maioria dos casos, a microssegregação pode ser removida por recozimento a alta temperatura; entretanto, a macrossegregação não pode ser removida por recozimento, sendo carregada até o produto final e restando como defeito dos fundidos.

## 20.1 Segregação Normal

O tipo de segregação em que há uma alta concentração dos componentes de pontos de fusão mais baixos na porção central do lingote ou do fundido, isto é, na última porção a se solidificar, é chamada "segregação normal". Este tipo de segregação é freqüentemente observado em lingotes de aço, em que são encontradas as mais altas concentrações de fósforo e de enxofre no centro do que em qualquer outra região.

A segregação de componente de baixo ponto de fusão na porção central do lingote se deve à rejeição de soluto (solutos com  $K_0$  menor que 1) na interface sólido/líquido e à acumulação do soluto (ou à falta, no caso em que  $K_0$  é maior que 1) na última porção do lingote que se solidifica. Esta segregação normal é a que pode ser facilmente prevista através do diagrama de fase de ligas. Este tipo de segregação sempre existe em ligas de solução sólida quando os cristais que se formam na parede do molde crescem em direção ao centro do lingote, ou fundido, sem separação. A quantidade de segregação será maior no caso da liga com um valor de coeficiente de segregação maior. Contudo, mesmo que a liga tenha um coeficiente de segregação  $|1 - K_0|$  grande, a segregação normal tende a decrescer se ocorrer a separação de cristais da parede do molde, seja por convecção térmica ou por outros mecanismos de destacamento de cristal.

Consideremos a segregação no caso em que os cristais crescem a partir da parede do molde numa forma colunar, sem que ocorra a separação, e vamos examinar a solidificação unidirecional de um lingote cilíndrico que é posicionado horizontalmente ( $K_0$  menor que 1).

Para facilitar a explicação, considere uma situação extrema em que o soluto se movimenta somente por difusão no líquido, isto é, não há mistura no líquido.

O primeiro sólido a se formar a partir do líquido de composição  $C_0$  terá uma composição  $K_0C_0$ . O teor de soluto do sólido que se solidifica subsequentemente se eleva, então, porque a composição do líquido é enriquecida na interface sólido/líquido. A área sombreada na região sólida, na figura 20.1(b), represen-

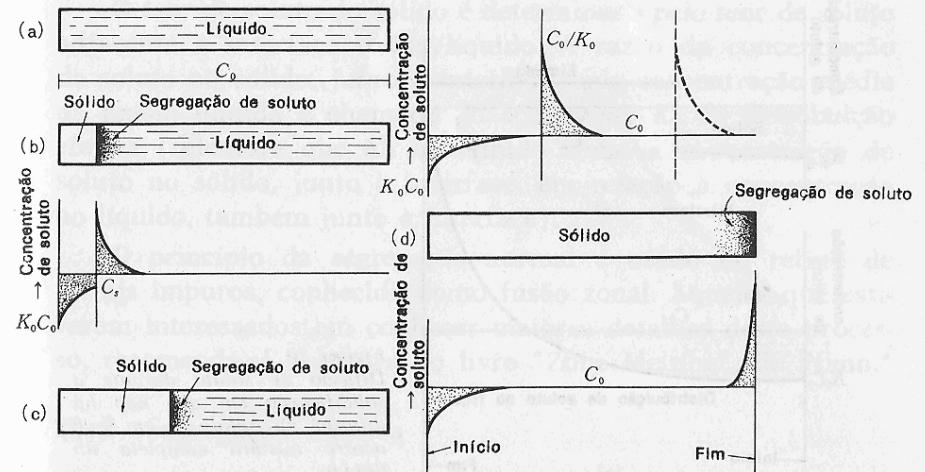


Figura 20.1 Distribuição de soluto durante a solidificação em que não há difusão no sólido e o soluto se movimenta somente por difusão no líquido.

ta a falta de soluto no sólido, e a área sombreada no líquido corresponde ao excesso de soluto no líquido. As duas áreas sombreadas têm que ser iguais para corresponder à conservação do soluto.

O teor de soluto do sólido que se forma subsequentemente se eleva rapidamente até o valor  $C_0$ , como mostra a figura 20.1(c). Sob condições de estado estacionário, o teor de soluto do sólido permanece constante em  $C_0$  até as proximidades do fim do espécime. Então, a concentração do sólido começa a se elevar acima de  $C_0$  para acomodar o excesso na região terminal, que corresponde a falta no transiente inicial.

Vamos considerar agora o caso em que não há difusão no sólido, mas mistura completa no líquido.

Como no caso anterior, o primeiro sólido a se formar tem um teor de soluto  $C_0K_0$ , mas o soluto rejeitado é agora completamente misturado no líquido, de forma que o teor de soluto do líquido, na interface sólido/líquido, se eleva apenas em pequena quantidade. Por isso, o próximo sólido a se solidificar tem um teor de soluto apenas ligeiramente maior que  $C_0K_0$ , como mostra a figura 20.2(a). Com o prosseguimento da solidifica-

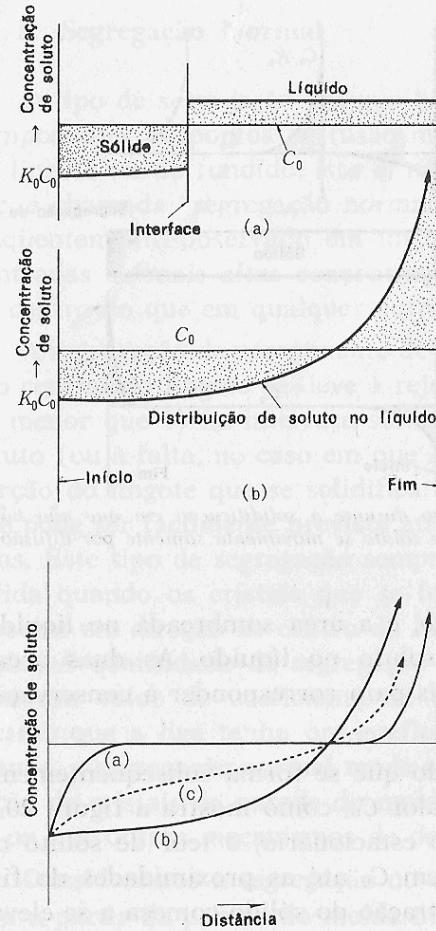


Figura 20.2  
Difusão de soluto durante a solidificação em que não há difusão no sólido e em que ocorre mistura completa no líquido.

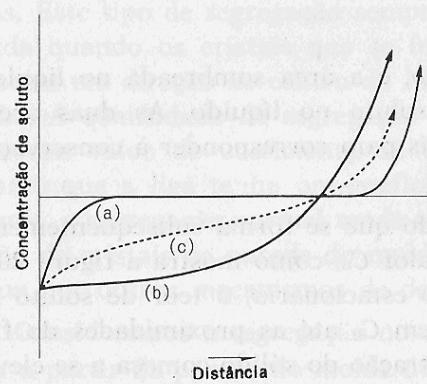


Figura 20.3  
Distribuição de soluto após solidificação unidirecional: (a) transporte no líquido por difusão, (b) mistura completa no líquido, (c) mistura parcial convectiva no líquido.

ção, o teor de soluto do sólido se eleva muito gradualmente, na medida em que o teor de soluto de todo o líquido se eleva do modo como está mostrado na figura 20.2(b).

A distribuição de soluto nos dois casos extremos de solidificação é mostrado nas figuras 20.1(d) e 20.2(d). Uma vez que na prática real de fundição existe sempre mistura no líquido e também difusão tanto no líquido como no sólido, a curva real de distribuição de soluto cairá entre as curvas obtidas nos dois casos extremos, como está mostrado esquematicamente na figura 20.3(c).

O teor de soluto do sólido é determinado pelo teor de soluto adjacente à interface sólido/líquido. A razão da concentração de soluto no sólido, junto à interface, pela concentração média da massa líquida é chamada “o coeficiente  $K_e$  de distribuição efetiva (relembre que  $K_e$  é definido como a concentração de soluto no sólido, junto à interface, em relação à concentração no líquido, também junto à interface).

O princípio da segregação normal é usado no refino de metais impuros, conhecido como fusão zonal. Aqueles que estiverem interessados em conhecer maiores detalhes deste processo, recomenda-se a leitura do livro “Zone Melting”, de Pfann.\*

## 20.2 Segregação Inversa

As composições de menor ponto de fusão são encontradas freqüentemente nas camadas mais externas e não no centro do lingote. Este tipo de segregação é chamada de “segregação inversa” em oposição à segregação normal.

Ligas com uma larga faixa de solidificação são particularmente suscetíveis a este tipo de segregação. Um dos mais conhecidos exemplos de segregação inversa é o que ocorre com fundido de liga alumínio-cobre. A superfície externa contém mais cobre que o interior do lingote, de modo que, antes que o lingote seja submetido a deformação plástica subsequente, remove-se geralmente uma camada com espessura em torno de 1 mm, por usinagem.

Um outro exemplo de segregação inversa pode ser encontrado em fundidos de liga cobre-estanho. Por exemplo, numa liga cobre-10% estanho são freqüentemente encontradas exsudações de 20 a 25% de estanho: essas exsudações são chamadas de “tin sweat”.\*

Para a explicação dessas exsudações, tem sido afirmado que as dendritas crescem retendo o componente de menor ponto de fusão no líquido interdendrítico. Com o prosseguimento da solidificação, a casca sólida se contrai e se separa violentamente da

\* PFANN, W.G. *Zone melting*. New York, John Wiley and Sons, 1964.

\* Nota dos tradutores: “tin sweat” significa “estanho exsudado” em português.

parede do molde. Então, o líquido de menor ponto de fusão, presente no centro do fundido, é forçado, pela contração de solidificação e pela pressão dos gases liberados, através da casca sólida, solidificando-se próximo à parede do molde.

Esta explicação foi estabelecida em épocas em que o mecanismo de formação de cristais equiaxiais não era bem conhecido. Hoje, que o fenômeno da separação de cristais da parede do molde é conhecido como a causa principal da formação de cristais equiaxiais de fundidos ou lingotes, pode ser proposta uma nova explicação para o mecanismo de formação de segregação inversa.

Para a formação de segregação de superfície de composições de menor ponto de fusão, o líquido com a maior concentração do componente com o menor ponto de fusão (líquido com alta concentração de soluto, quando  $K_0$  é menor que 1, ou líquido com baixa concentração de soluto, quando  $K_0$  é maior que 1) é retido entre os cristais, na parede do molde, no estágio da formação da casca sólida estável.

Observamos, previamente, que os cristais primários de uma liga estanho-10% bismuto crescem para formar raízes com formato de pescoço estreito antes da formação da casca sólida estável, na parede do molde, como mostra a figura 13.12. Quando esses cristais entram em contato com os cristais adjacentes, o líquido de alta concentração fica retido junto às raízes dos cristais e, finalmente, forma a segregação inversa, como ilustra esquematicamente a figura 20.4.

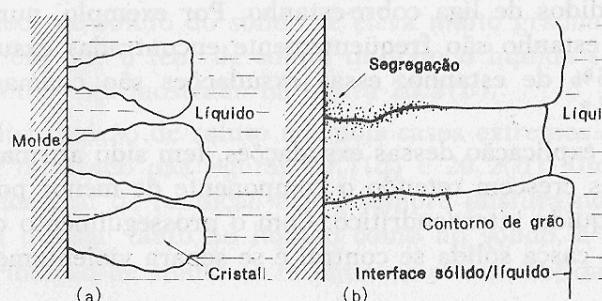


Figura 20.4 Ilustração esquemática da formação de segregação de superfície em fundidos.

A segregação do estanho é então produzida pela exsudação do líquido de menor ponto de fusão entre os cristais, na camada externa da casca sólida. A formação de exsudação pode ser promovida pela pressão dos gases liberados e pela contração no estágio final de solidificação.

Este tipo de segregação inversa pode ser reduzida pela formação de uma estrutura de grãos equiaxiais finos e pode, por conseguinte, se dever ao fato de que a formação de grandes dendritas é evitada. Como um resultado, decresce a quantidade de alta concentração de líquidos da composição de menor ponto de fusão na superfície externa.

Já foi dito que a ocorrência da segregação de superfície é reduzida quando um molde de resfriamento rápido é utilizado. Isto pode estar relacionado à formação de numerosos núcleos, na parede do molde, que formam uma camada sólida estável imediatamente após o início da solidificação. A segregação de superfície apareceria então como uma fina camada invisível próxima à superfície.

É também necessário explicar por que a composição de um lingote solidificado varia irregularmente da superfície até o centro e por que as concentrações excessivas das composições de maior ponto de fusão existem no centro dos lingotes, ou fundidos, que é a última porção a se solidificar.

Os resultados experimentais têm demonstrado (ver seção 13.1.5) que os cristais se movem em direção à região mais quente no molde, quando são separados da parede do molde no estágio inicial da solidificação, que uma poça líquida é produzida em frente à parede do molde e que novos cristais crescem, do molde para dentro da poça de líquido remanescente, no último estágio de solidificação.

Isto sugere que o tipo e a forma de segregação é grandemente influenciada pelo comportamento dos cristais separados que se movem a partir da parede do molde, no estágio inicial de solidificação. Se os cristais de composição de maior ponto de fusão se precipitam e se acumulam na região central do molde, a região de alta concentração da composição de maior ponto de fusão será obtida lá. Este tipo de segregação inversa é conhe-

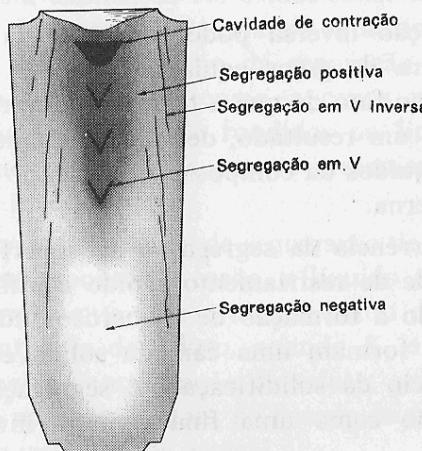


Figura 20.5  
Diagrama esquemático de segregação em V, em V inversa e segregação negativa num lingote de aço.

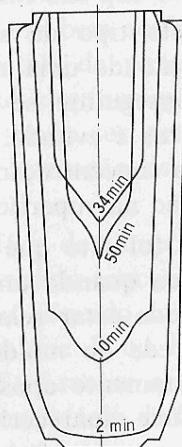


Figura 20.6  
Esboços dos contornos das zonas radioativas num lingote de aço de 3,5 toneladas; traçadores adicionados em vários instantes após o vazamento. (de Kohn).

cida como "segregação negativa" e é frequentemente observada na porção central mais inferior de grandes lingotes de aço. A figura 20.5 ilustra, esquematicamente, a macrossegregação num lingote de aço. A formação de segregação negativa em lingotes de aço tem sido previamente explicada pela teoria de precipitação.\* Mas não tem sido possível explicar, por esta teoria, por que o teor de carbono no centro de cristais, na zona de segregação negativa, é muito menor que o dos cristais colunares externos.

Mesmo que os cristais precipitados sejam nucleados no líquido com alta concentração de soluto, em frente à zona de cristais colunares em avanço, ou mesmo se os cristais são sepa-

\* Reports on the heterogeneity of steel ingots. *J. Iron Steel Inst.*, v. 113, p. 39, 1926.

rados das dendritas da zona colunar em avanço, por refusão de dendrita, é impossível explicar por que o teor de carbono nos cristais da zona de segregação negativa é menor que o dos cristais colunares externos. Os cristais com menor teor de carbono, num lingote de aço, somente podem ser formados no estágio inicial da solidificação.

A formação de segregação negativa em grandes lingotes de aço se deve, portanto, à separação e precipitação de cristais relativamente puros, da parede do molde, nos estágios iniciais de solidificação.

A segregação negativa ocasionalmente aparece em posições bem localizadas num lingote. Se uma condição de pressão negativa é produzida na região parcialmente solidificada no lingote, por exemplo, por tensões externas ou contração, o líquido nas vizinhanças da zona parcialmente solidificada se moverá para a região localizada de pressão negativa, deixando zonas de segregação negativa.

Este tipo de segregação negativa é freqüentemente encontrada nas proximidades de cavidades de contração e da linha central de lingotes produzidos por lingotamento contínuo. A formação de protuberâncias nesses lingotes, tal como acontece durante a passagem pelos cilindros guia, provavelmente promove a formação de segregação negativa localizada.

### 20.3 Segregação por Gravidade

A segregação por gravidade é produzida pelas diferenças nas gravidades específicas das fases sólida e líquida, ou entre duas fases líquidas não miscíveis. Por exemplo, o cobre e o chumbo existem como duas camadas no estado fundido e, a menos que sejam agitadas completamente durante a solidificação, a camada rica em cobre permanece sobre uma porção de cobre e chumbo.

Em ligas estanho-antimônio, que são usadas para mancais, os primeiros cristais a se formar são cristais ricos em antimônio, que flutuam até o topo dos fundidos. Mas é desejável que essas partículas sejam uniformemente distribuídas por toda a

massa. Pela impossibilidade de alterar as gravidades específicas das fases sólida e líquida de determinada composição com a finalidade de distribuir os cristais primários por todo o fundido, o metal fundido deve ser vazado a uma temperatura tão baixa quanto possível e deve ser resfriada rapidamente para evitar a flutuação dos cristais primários.

#### 20.4 Segregação em V e Segregação em V Inversa

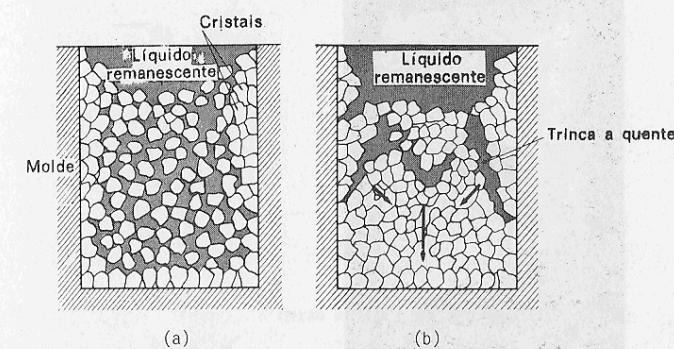
Segregações de enxofre, de fósforo e de carbono podem ser formadas em forma de V e de V invertido em grandes lingotes de aço acalmado, como está mostrado na figura 20.5. Essas segregações são produzidas, provavelmente, pela precipitação de porções de sólido em forma de V formada por cristais originados na parede do molde e precipitados, durante o vazamento e os estágios iniciais de solidificação.

O autor\* tem observado que trincas quentes de formato em V invertido foram produzidas na zona de cristal precipitado de cloreto de amônia-água, quando a região central caiu no último estágio de solidificação. Utilizando a técnica de isótopo, Kohn\* obteve também um resultado, mostrado na figura 20.6, que mostra a queda da região central dos cristais precipitados do lingote de aço, no último estágio de solidificação.

A figura 20.7 é um diagrama esquemático que mostra o processo de formação de segregação em V e de segregação em V inversa na região de cristal equiaxial, que se acumulou num formato em V, no molde. A figura 20.7(a) mostra os cristais que estão se precipitando no molde. Os cristais na região externa já começaram a entrar em contato, uns com os outros, desenvolvendo sua coesão. Quase não existe resíduo líquido na região externa; entretanto, existe algum líquido remanescente entre os cristais, na região central, mas a coesão entre os cristais é muito fraca nesse estágio de solidificação. Quando a solidificação tem prosseguimento e a região central cai, pode ocorrer

\* OHNO, A. *The Solidification of Metals*. The Iron and Steel Institute, England, p. 349, 1967.

\* KOHN, A. *The Solidification of Metals*. The Iron and Steel Institute, England, p. 356, 1967.



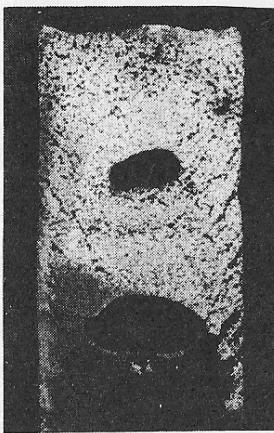
**Figura 20.7** O processo de formação de segregação em V e V inversa: (a) cristais precipitados logo após o início do fenômeno de coesão de cristais na parede do molde, (b) a queda da zona central e a formação de trincas quentes.

a formação de fissuras na região superior da zona precipitada, se os cristais não cairem uniformemente. Na medida em que a região central se assenta, os cristais laterais são puxados nas direções indicadas pelas setas mostradas na figura 20.7(b). Como um resultado, podem desenvolver-se trincas em forma de V invertido. Trincas em forma de V invertido podem desenvolver-se não somente em zonas de cristal equiaxial, mas também em zonas de cristal colunar, se as forças de cisalhamento, que são causadas pela contração e pela queda da zona de cristal central, forem suficientemente grandes.

Essas trincas são preenchidas com líquido remanescente, que já tinha sido enriquecido com solutos, e este líquido finalmente aparece como segregação.

Se a segregação em V e a segregação em V inversa são produzidas da maneira como está mostrada na figura 20.7, os cristais primários que tenham uma densidade menor que a do líquido devem formar o inverso da forma de segregação que aparece em aços. A figura 20.8 mostra a segregação em V que é produzida pela flutuação de cristais primários numa liga estanho-12% antimônio.

A segregação em V inversa geralmente aparece com formatos de réstia, nos aços. A concentração de soluto do líquido que



*Figura 20.8  
Segregação em V num fundido de liga estanho — 12% antimônio.*

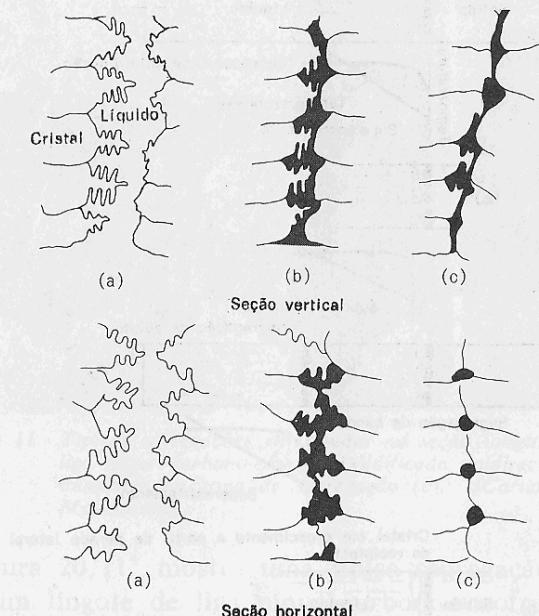
fica nas trincas quentes e na zona precipitada aumenta na medida em que os cristais das vizinhanças crescem. O líquido residual é enriquecido com enxofre, fósforo e carbono. Este líquido residual terá um ponto de fusão menor que o dos cristais vizinhos e pode refundir parcialmente os ramos de dendrita, nos contornos de grão, no último estágio de solidificação. Finalmente, a segregação em forma de réstia é formada: A figura 20.9 ilustra esquematicamente o processo de formação de tal segregação.

## 20.5 Segregação em Bandas

Uma das segregações frequentemente observadas em lingotes é a segregação em bandas, que aparecem paralelas à interface sólido/líquido. Este tipo de solidificação é frequentemente observado em lingotes de liga solidificado unidirecionalmente.

Não é difícil explicar o mecanismo de formação da estrutura de bandas desses lingotes, se supusermos a presença de vibrações irregulares descontínuas e de agitação durante a solidificação.

A estrutura de bandas de lingotes que foram solidificados sem vibração artificial pode ser explicada com referência à figura 20.10.



*Figura 20.9 Formação de segregação do tipo réstia: (a) líquido remanescente que fica retido entre os cristais, (b) crescimento de cristal e concentração de soluto no líquido remanescente, (c) estágio final de segregação.*

Vamos considerar um sistema geometricamente simples, em que o líquido é solidificado unidirecionalmente à partir da extremidade esquerda, num recipiente cilíndrico. Se a taxa de difusão do soluto for muito menor em comparação com a taxa de crescimento do sólido, o soluto rejeitado será concentrado junto à interface sólido/líquido. Como um resultado, o super-resfriamento será reduzido na interface, como está mostrado na figura 20.10(b). A interface sólido/líquido não pode crescer uniformemente e as posições locais da interface onde o super-resfriamento for maior se projetarão preferencialmente. Essas projeções tendem a formar ramos laterais para reter o líquido enriquecido de soluto junto à interface, porque nessa região ainda existe um super-resfriamento maior, como está mostrado na figura 20.10 (c). Quando os ramos de dendrita, que estão retendo o líquido enriquecido de soluto, entram em contato com os ramos dendríticos

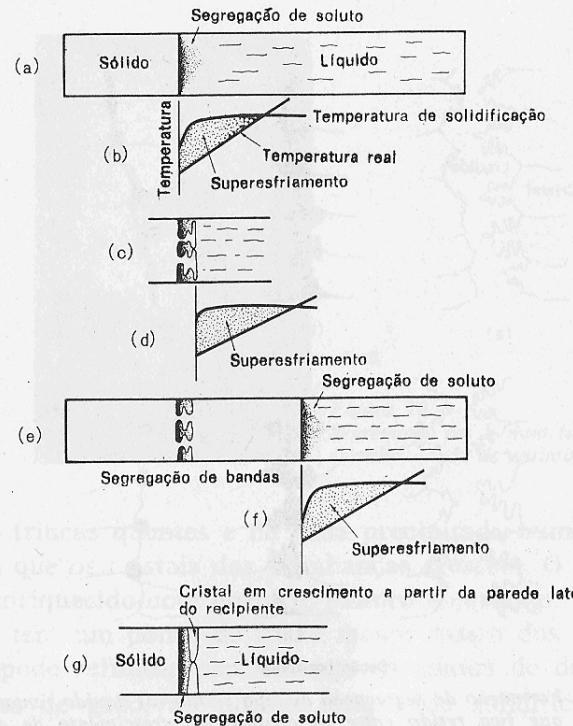


Figura 20.10 Ilustração esquemática da formação de segregação em bandas.

adjacentes, pode ser produzida uma interface sólido/líquido macroscopicamente plana. A figura 20.10(d) mostra o super-resfriamento nesse estágio de solidificação. Após esse estágio a redução de super-resfriamento, pelo soluto rejeitado na interface em avanço, ocorrerá repetidamente, como mostra a figura 20.10(e,f) e a segregação em bandas pode ser produzida.

Quando o crescimento é fortemente impedido pela diminuição do super-resfriamento na interface sólido/líquido, e se o super-resfriamento em frente à interface for suficientemente grande, pode também ocorrer a nucleação sobre as paredes laterais do recipiente em frente à interface, antes da projeção das partes localizadas da interface. Nesse caso, os cristais que se nucleiam nas paredes laterais, indo de encontro à zona líquida, retêm a camada de líquido enriquecido de soluto, como está mostrado na figura 20.10(g).

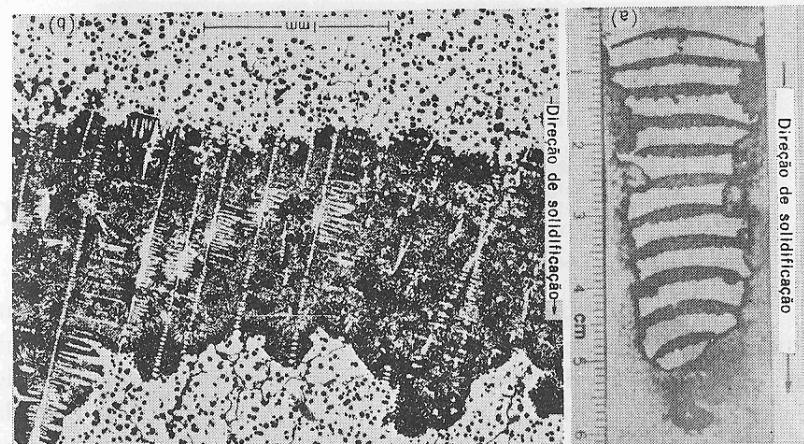


Figura 20.11 Típicas segregações em bandas na seção longitudinal de uma liga níquel-carbono-enxofre solidificada unidirecionalmente (a), dendritas na zona de segregação (b). (Cortesia do Dr. N. Matsumoto)

A figura 20.11\* mostra uma típica segregação em bandas obtida num lingote de liga níquel-carbono-enxofre solidificado unidirecionalmente.

\* MATSUMOTO, N.; MISAWA, T.; KUBO, S. & OTOTANI, T. *Journal of Japan Institute of Metals*, v. 32, p. 860, 1968.

## 21. Cavidade de Contração

Os metais fundidos se solidificam de dois modos, dependendo das condições de solidificação e das composições químicas: o primeiro modo é aquele em que uma casca de metal sólido se forma primeiramente junto à parede do molde e, na medida em que a solidificação tem prosseguimento, a espessura da casca aumenta gradualmente. Em qualquer instante particular, durante a solidificação, existe um plano mais ou menos definido entre o sólido que avança e a matriz líquida. Isto pode ser facilmente demonstrado pela decantação do excesso do metal líquido, do molde, durante a solidificação. A aparência desses fundidos de alumínio, vazados para teste, é mostrada na figura 21.1. Em tal solidificação, a espessura da camada de metal sólido aumenta a uma taxa previsível, como mostra a figura 21.2.

A camada sólida é relativamente perfeita e livre de defeitos de contração. Entretanto, um rechuve pode ser produzido no topo do lingote, no estágio final de solidificação, se não houver suficiente metal disponível para preencher a cavidade de contração.

Quando um rechuve é muito profundo e estreito, as dendritas, que avançam de lados opostos da camada sólida, podem encontrar-se umas com as outras, produzindo pontes que retêm o líquido abaixo. Se isso acontece, fica impedido o fluxo de metal líquido para as regiões de contração abaixo da ponte, formando-se cavidades de contração na linha de centro, como está mostrado na figura 21.3.

O método efetivo para superação de defeitos de rechuve é o de resfriar o fundo com uma placa de coquilhamento e aquecer, ou isolar o topo do lingote, para retardar a solidificação da região de topo, como está esquematicamente mostrado na figura

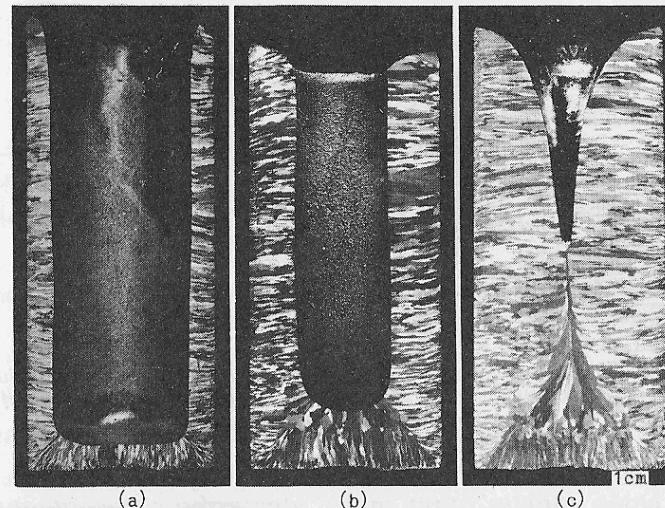


Figura 21.1 Fundidos de alumínio 99,7% mostrando a progressão da solidificação pela decantação do líquido do molde após: (a) 20 segundos e (b) 40 segundos. (c) Solidificação completada.

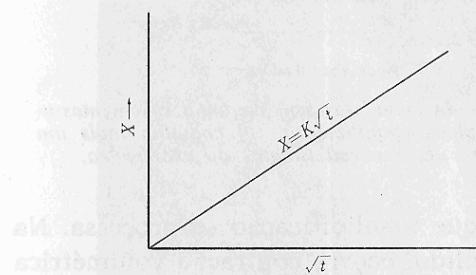


Figura 21.2 Taxa de espessamento do sólido durante a solidificação, onde  $X$  é a espessura de camada sólida,  $t$  é o tempo e  $K$  uma constante.

21.4. Um recurso, que é chamado de massalote, é geralmente usado para suprir um reservatório extra de metal quente, para alimentar o fundido durante os estágios finais de solidificação.

O segundo tipo de crescimento de lingote é o que se dá através da separação e da precipitação dos cristais durante a solidificação. Neste tipo de solidificação, pequenas cavidades de contração são formadas entre os cristais precipitados, porque o volume de líquido remanescente no espaço entre as dendritas se

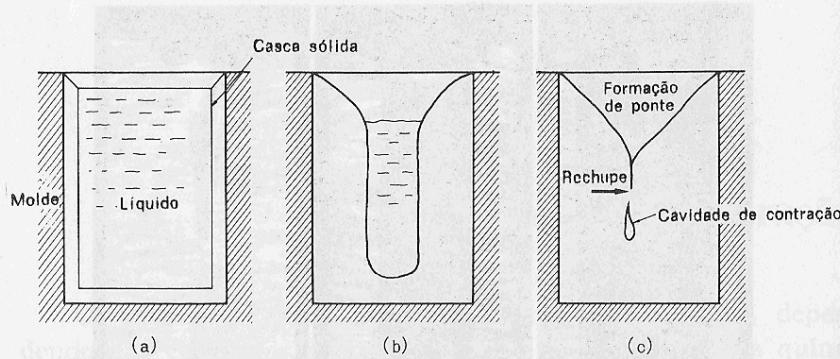


Figura 21.3 Desenvolvimento da cavidade central de contração num lingote: (a) estágio inicial de solidificação, (b) parcialmente solidificado, (c) completamente solidificado.

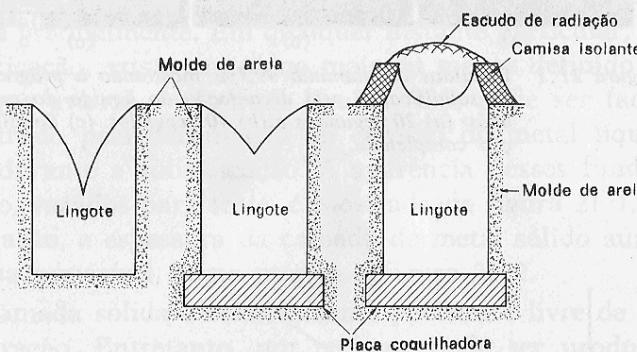


Figura 21.4 Rechape num lingote de metal: (a) sem coquilha e sem massalote, (b) com uma placa coquilhadora, (c) coquilha mais um massalote rodeado por um material isolante ou exotérmico.

torna menor na medida em que a solidificação se processa. Na medida em que se forma o sólido, ocorre contração volumétrica e o metal adicional deve fluir para os espaços interdendríticos. Durante o estágio inicial de solidificação, existe uma restrição ao fluxo de líquido relativamente pequena e a contração do metal em solidificação pode ser facilmente corrigida. Entretanto, nos estágios finais de solidificação, as passagens interdendríticas se tornam menores e fica dificultado o fluxo de líquido através delas, resultando, finalmente, em porosidade interdendrítica, ou micro cavidade de contração, como mostra a figura 21.5.

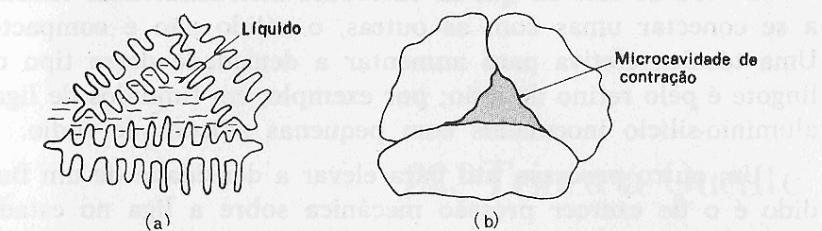


Figura 21.5 Formação de microcavidade de contração: (a) líquido remanescente no espaço entre dendritas, (b) microcavidade de contração.

A figura 21.6 mostra a aparência de lingotes decantados de uma liga alumínio-0,14% titânio, que consiste de grãos muito finos. A frente de avanço do sólido não é microscopicamente lisa mas, macroscopicamente, é um tanto quanto plana e paralela à parede do molde. Na medida em que aumenta o tamanho dos cristais precipitados, a frente de solidificação adquire forma mais irregular e o rechape, no topo do lingote, é menos profundo do que aquele que foi discutido primeiramente.

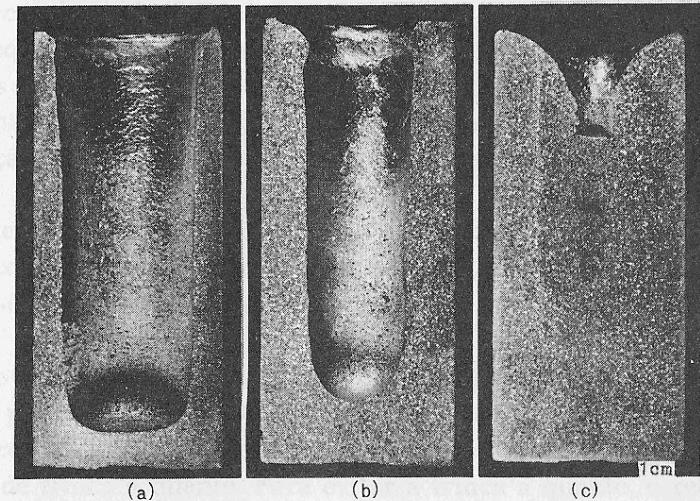


Figura 21.6 Fundidos de uma liga alumínio — 0,14% titânio mostrando a progressão da solidificação. O líquido remanescente foi decantado do molde após: (a) 20 segundos, (b) 30 segundos. A solidificação foi completada em (c).

Devido ao fato de que as cavidades interdendríticas tendem a se conectar umas com as outras, o sólido não é compacto. Uma técnica efetiva para aumentar a densidade desse tipo de lingote é pelo refino de grão; por exemplo, em fundidos de ligas alumínio-silício inoculados com pequenas adições de sódio.

Um outro processo útil para elevar a densidade de um fundido é o de exercer pressão mecânica sobre a liga no estado semi-sólido, antes que a solidificação seja concluída. O metal líquido é então forçado para dentro dos espaços interdendríticos para compensar a contração, melhorando desse modo, as propriedades mecânicas.

As trincas são defeitos fatais nos fundidos e lingotes: dois tipos são usualmente definidos, trincas a frio e trincas a quente. O primeiro tipo resulta de tensões desenvolvidas no fundido pela oposição do molde, ou de partes mais delgadas do fundido, à contração normal sofrida pelas seções mais espessas, que se resfriam mais vagarosamente. Uma vez que esse tipo de trinca está mais associado com o desenho do fundido, não será discutido aqui.

## 22. Trinca a Quente

Existem dois casos de trinca a quente que serão discutidos aqui. O primeiro caso é quando a contração uniforme é evitada durante a solidificação; isto se deve principalmente a um formato complexo do fundido, de forma que as trincas a quente são frequentemente encontradas nas proximidades das últimas porções do fundido a se solidificar e nas ligas que se solidificam sob uma larga faixa de temperaturas. Quando a formação e a separação de cristais da parede do molde termina e o volume do líquido residual entre os cristais decresce, os cristais começam a apresentar coesão, mesmo quando a liga contém uma porcentagem pequena de fase sólida (por exemplo, em torno de 20%). As tensões de cisalhamento causadas pela contração se desenvolvem nesses locais em que as dendritas primárias são separadas por um filme fino de líquido. A segregação de fases de menor ponto de fusão, ou de inclusões, para os contornos de grão, reduz a resistência do fundido, tornando-o suscetível à formação de trinca a quente. Para evitar a trinca a quente, o refino de grão é muito efetivo: projetos que possibilitem que a solidificação se processe em direção à cabeça quente são também desejados.

O segundo caso de trincas a quente é conhecido como trincas a quente externas, que começam na superfície externa do fundido e prosseguem para dentro. Elas podem ser vistas claramente na superfície dos fundidos ou lingotes. Este tipo de trinca é principalmente causado pela formação de camada sólida de espessura irregular, durante os estágios iniciais de solidificação. A camada sólida se espessa irregularmente quando o metal fundido se eleva descontinuamente no molde, quando a condutividade térmica da superfície do molde não é uniforme, ou quando a superfície fundida é impedida de entrar em contato com o molde pela presença de gases, óxidos, ou escória. Como está mostrado na figura 22.1(a),\* quando a seção mais grossa do sólido começar a se contrair, a parte mais fina da camada sólida será quebrada e formará as trincas primárias. As trincas a quente podem ser preenchidas com líquido enriquecido de soluto. Portanto, durante o resfriamento dos fundidos, pode também ocorrer a formação de trinca secundária no local em que a trinca primária ocorreu originalmente.

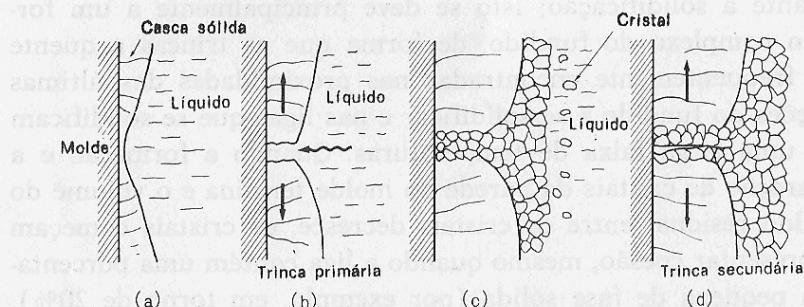


Figura 22.1 Ilustração esquemática do processo de formação de uma trinca a quente num lingote durante a solidificação.

Trincas a quente externas são frequentemente observadas quando os cristais grandes se formam na superfície exterior. Isto se deve à segregação de composições de menor ponto de fusão nos contornos de grão. Sugerimos aqui a revisão do assunto

\* OHNO, A. *The Journal of the Japan Foundrymens Society*, v. 39, n. 8, p. 596, 1967.

segregação de superfície, que foi discutido na seção 20.2, sob a classificação de “segregação inversa”.

Esses tipos de trincas a quente são frequentemente observados em lingote de aço com alto teor de enxofre. Visto que o enxofre tende a ser segregado na interface sólido/líquido, é promovida a formação de cristais equiaxiais e, como um resultado, a formação da camada sólida estável é grandemente retardada. Quando o líquido enriquecido em enxofre alimenta as trincas primárias, ou quando o enxofre é segregado nos contornos de cristal da superfície exterior, o líquido enriquecido em enxofre tende a formar um filme líquido em contornos de grão que desenvolvem as trincas a quente secundárias. A adição de manganês, para formar a fase sólida MnS, reduz a quantidade de enxofre e é efetiva na redução das trintas a quente externas em aços.

dois. A difusão é controlada pelo movimento que é devido ao fluxo de partículas e à energia externa, quando não há uma barreira para a difusão. Isso é feito para dentro. É o que é chamado de fluxo de partículas.

## 23. Crescimento Eutético e Formação de Grãos Eutéticos

### 23.1 Nucleação e Crescimento

As estruturas eutéticas, que consistem de diferentes fases sólidas finas, são de grande interesse para aqueles que trabalham com materiais metálicos compostos.

As teorias estabelecem que:

1. a nucleação de cristais ocorre preferencialmente na parede do molde ou na superfície fundida resfriada.
2. o super-resfriamento na interface sólido/líquido é reduzido pela segregação de soluto,
3. o crescimento da interface é impedido pela redução do super-resfriamento,
4. a solidificação se processa preferencialmente nas posições localizadas da interface em que a redução do super-resfriamento é menor, são, não somente aplicáveis para a solidificação das ligas de solução sólida, mas também para ligas eutéticas.

Embora seja geralmente considerado que as estruturas eutéticas se formam pela nucleação quase simultânea e pelo crescimento competitivo das diferentes fases sólidas, é uma dessas fases que se nucleia primeiramente e cresce preferencialmente dentro do líquido. A fase secundária se forma subsequentemente nos lados das projeções em crescimento, ou ramos, da fase de crescimento preferencial, como está mostrado na figura 23.1. Este processo de crescimento é similar ao crescimento celular e ao dendrítico de ligas de solução sólida, que foram descritos no capítulo 10. Este processo de crescimento foi claramente

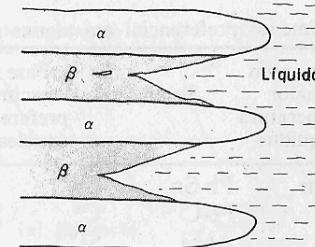


Figura 23.1  
Crescimento eutético.

mostrado pela observação direta do fenômeno de solidificação de alguns eutéticos por Davies\* e por Löhlberg e colaboradores.\*\*

A tabela 23.1\*\*\* apresenta a fase de crescimento preferencial e a fase que tem "temperatura liquidus" maior que a da outra fase constituinte de algumas ligas eutéticas. É interessante notar que a fase com a maior "temperatura liquidus" é a fase de crescimento preferencial, na maioria dos sistemas eutéticos, embora a razão não seja muito clara.

A figura 23.2 mostra as microestruturas de ligas hipo e hipereutéticas do sistema estanho-bismuto. As áreas escuras são de fase  $\alpha$ , que é uma solução sólida de bismuto em estanho, enquanto que as áreas claras são de fase  $\beta$ , rica em bismuto. Podemos notar que não existe conexão entre a fase  $\alpha$  primária e a fase  $\alpha$  no eutético da liga hipoeutética, enquanto que a fase  $\beta$  primária está conectada à fase  $\beta$  no eutético da liga hipereutética.

Uma vez que a fase  $\beta$  rica em bismuto é a fase de crescimento preferencial nesse sistema, a fase  $\beta$  rica em bismuto no eutético pode começar a crescer diretamente na superfície da fase  $\beta$  primária, quando a temperatura do líquido, na superfície do cristal primário, atinge a temperatura eutética.

As posições locais na superfície da fase  $\beta$  primária rica em bismuto, onde a quantidade de segregação de estanho é menor, se projetam e crescem preferencialmente, numa maneira similar ao crescimento dendrítico de ligas de solução sólida.

\* DAVIES, V. de L. *Journal Institute of Metals*, v. 93, p. 10, 1964-1965.

\*\* JUSTI, V.S.; KORBER, K. & LÖHLBERG, K. *Giesserei-Forschung*. Gettingen, Germany, Institut für den Wissenschaftlichen, Encyclopaedia Cinematographica, E 1818/1972, v. 24, p. 37, 1972.

\*\*\* SOUNDQUIST, B.E. & MONDOLFO, L.F. *Trans. Met. Soc. AIME*, v. 227, p. 157, 1961.

Tabela 23.1 Fases de crescimento preferencial em alguns sistemas eutéticos.

Sistema	Fase de crescimento preferencial (nucleante)	Fase com maior temperatura liquidus	Sistema	Fase de crescimento preferencial (nucleante)	Fase com maior temperatura liquidus
Ag <sub>3</sub> Sn-Sn	Ag <sub>3</sub> Sn*	Ag <sub>3</sub> Sn	Pb-Sn	Sn*	Pb
Sn-Zn	Zn*	Zn	Fe-C	C*	C
Bi-Sn	Bi*	Bi	Al-Si	Si**	Si
Pb-Sb	Sb*	Sb	Ag-Cu	Cu***	Cu
Cd-Zn	Zn*	Zn	Bi-Pb <sub>2</sub> Bi	Bi****	Bi
Cd-Pb	Cd*	Pb	Al-Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>	Al-Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub> ***	Al <sub>9</sub> Co <sub>2</sub>
Al-Zn	Al*	Al	Sb-Ag <sub>3</sub> Sb	Sb***	Sb
Al-Sn	Al*	Al	Sn-Tl	Sn***	Sn
Bi-Cd	Bi*	Cd			

\* DAVIES, V. de L. *Journal of the Institute of Metals*, v. 93, p. 10, 1964-1965.

\*\* JUSTI, V.S.; KORBER, K. & LÖHBERG, K. *Gießerei-Forschung*, Gettlingen, Germany, Institut für den Wissenschaftlichen, Encyclopaedia Cinematographica, E 1818/1972, v. 24, p. 37, 1972.

\*\*\* SUNDQUIST, B.E. & MONDOLFO, L.F. *Trans. Met. Soc. AIME*, v. 227, p. 157, 1961.

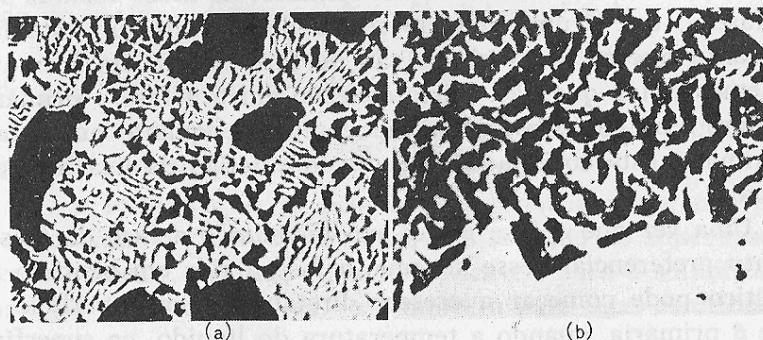


Figura 23.2 Cristais primários e eutético em liga estanho-bismuto: (a) hipoeutética (estanho — 45% bismuto), (b) hipereutética (estanho — 75% bismuto).

Entretanto, se a fase de crescimento preferencial não está presente como cristal primário, a fase de crescimento preferencial do eutético deve novamente nuclear-se à temperatura eutética. Uma situação similar pode ocorrer mesmo quando a fase de crescimento preferencial está presente como cristal primário: por exemplo, se a redução de super-resfriamento, pela segregação de soluto na interface sólido/líquido, for grande o suficiente para impedir a projeção da fase primária no líquido eutético remanescente antes da nucleação da fase de crescimento preferencial no líquido.

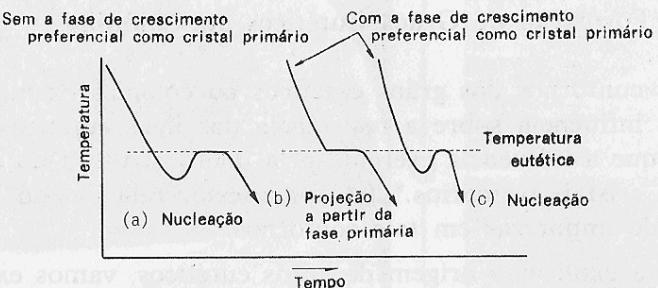


Figura 23.3 Ilustração esquemática de curvas de resfriamento de liga eutética com ou sem a fase de crescimento preferencial como cristal primário.

ciente para impedir a projeção da fase primária no líquido eutético remanescente antes da nucleação da fase de crescimento preferencial no líquido.

Para auxiliar na compreensão desse fenômeno, vamos examinar as curvas de resfriamento de algumas ligas eutéticas. As ligas eutéticas que não têm sua fase de crescimento preferencial como cristal primário, sempre apresentam algum grau de super-resfriamento quando a fase de crescimento preferencial do eutético é nucleada. Do mesmo modo, algumas ligas eutéticas ainda apresentam super-resfriamento mesmo quando sua fase de crescimento preferencial está presente como cristais primários, como está esquematicamente mostrado na figura 23.3. Isto sugere que é difícil determinar a verdadeira fase de crescimento preferencial, num sistema, com base nos dados de super-resfriamento.

Quando os cristais primários da fase de crescimento preferencial não existem no líquido eutético, ou quando as projeções da fase de crescimento preferencial, a partir dos cristais primários, são impedidas pela segregação de soluto, a nucleação da fase de crescimento preferencial do eutético deve ocorrer em algum lugar no líquido. Deve ser enfatizado outra vez que a nucleação ocorre preferencialmente nos locais em que a temperatura do líquido é menor, ou onde o super-resfriamento do líquido é maior. Tais locais estão posicionados na parede do molde (na medida em que o calor for extraído através da parede do molde) ou na superfície fundida (se a superfície for resfriada).

## 23.2 Formação de Grãos Eutéticos ou Colônias

Os contornos dos grãos eutéticos ou colônias exercem uma grande influência sobre a resistência das ligas eutéticas, que é maior que a influência exercida pela microestrutura do eutético ou dos cristais primários.\* Isto pode estar relacionado à segregação de impurezas em tais contornos.

Para explicar a origem de grãos eutéticos, vamos examinar as macroestruturas típicas das ligas hipo e hipereutéticas, no sistema alumínio-cobre, das figuras 23.4 e 23.5. Pode ser observado que a estrutura da liga hipoeutética consiste da matriz de grãos colunares eutéticos e de dendritas primárias de alumínio e que as dendritas de alumínio encontram-se principalmente na região central do lingote; enquanto que a estrutura da liga hipereutética consiste de grãos colunares eutéticos, na zona exterior, e de grãos equiaxiais eutéticos, na região central. Na macroestrutura do último caso, a aparência do  $\text{CuAl}_2$  primário, que é a fase de crescimento preferencial nesse sistema, não é clara, embora a fase  $\text{CuAl}_2$  possa ser microscopicamente observada nos grãos eutéticos centrais.

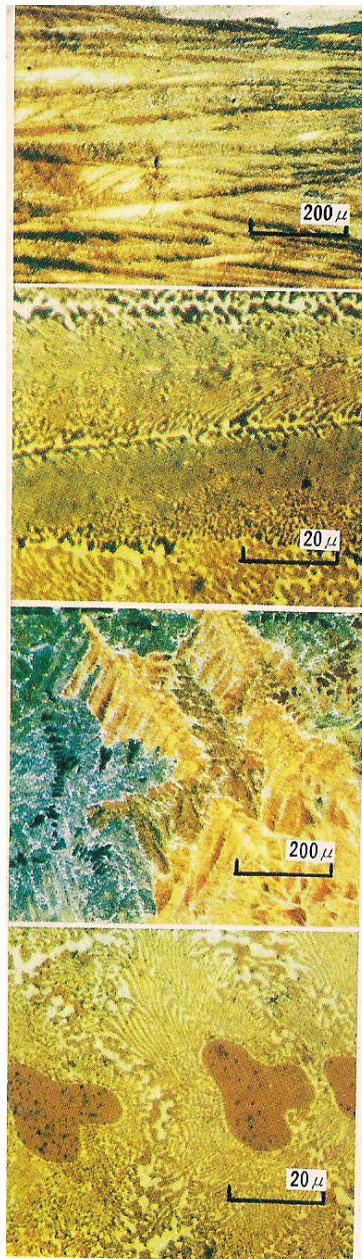
Pelas fotografias das figuras 23.4 e 23.5, o leitor pode constatar que as dendritas primárias de alumínio existem independentemente da matriz eutética, sugerindo que os cristais primários não afetaram a formação da estrutura eutética; enquanto que a fase primária  $\text{CuAl}_2$  influenciou grandemente o crescimento da estrutura eutética, sugerindo que a fase  $\text{CuAl}_2$  no eutético começou a se formar na superfície do  $\text{CuAl}_2$  primário. Na figura 23.5, é interessante observar que a cor do  $\text{CuAl}_2$  primário em um eutético e a mesma que a da fase  $\text{CuAl}_2$  no eutético que cerca o cristal primário de  $\text{CuAl}_2$ .

As figuras 23.6 e 23.7 mostram o tipo similar de estruturas de lingotes de ligas hipo e hipereutéticas do sistema zinco-alumínio. A figura 23.6 apresenta a macroestrutura de um lingote de zinco-4,8% alumínio, que consiste inteiramente de grãos colunares eutéticos, e a microestrutura apresentando partículas de

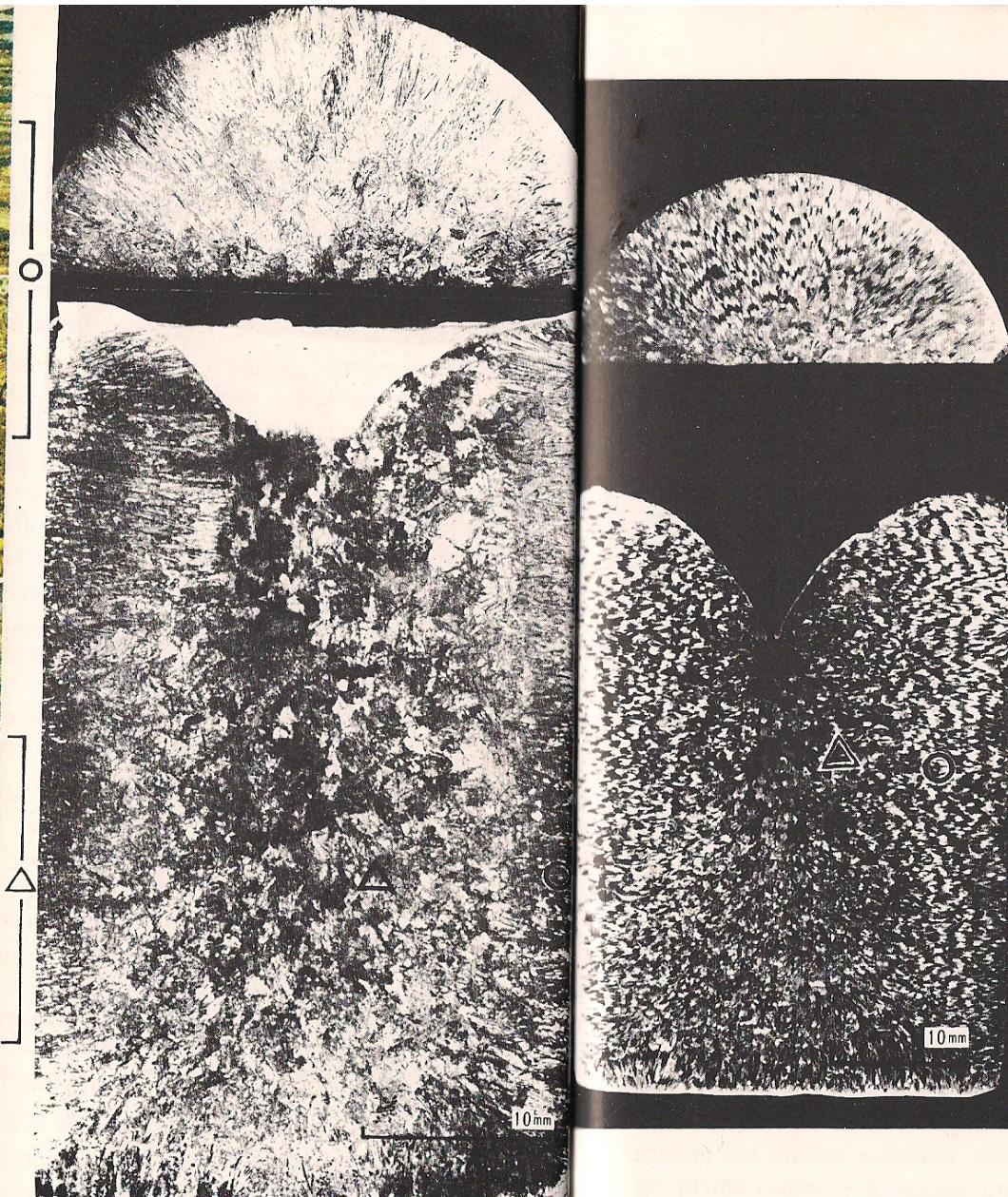
\* NIJESSEN, P. University of Waterloo, Canada. Comunicação privada.



Figura 23.4 Estruturas típicas de um lingote de liga hipoeutética do sistema alumínio-cobre (liga alumínio — 32% cobre), mostrando grãos colunares eutéticos em toda a área e dendritas primárias de alumínio (partículas brancas da região central).



**Figura 23.5** Estruturas típicas de um lingote de liga hipereutética do sistema alumínio-cobre (liga alumínio — 34% cobre), mostrando grãos colunares eutéticos na zona exterior e grãos equiaxiais eutéticos com partículas primárias de CuAl<sub>6</sub> na região central. (ver fotografias coloridas)



**Figura 23.6** Estruturas típicas de um lingote de liga hipoeutética do sistema zinco-alumínio (liga zinco — 4,8% alumínio), mostrando grãos colunares eutéticos em toda a área e partículas primárias de fase β rica em zinco.

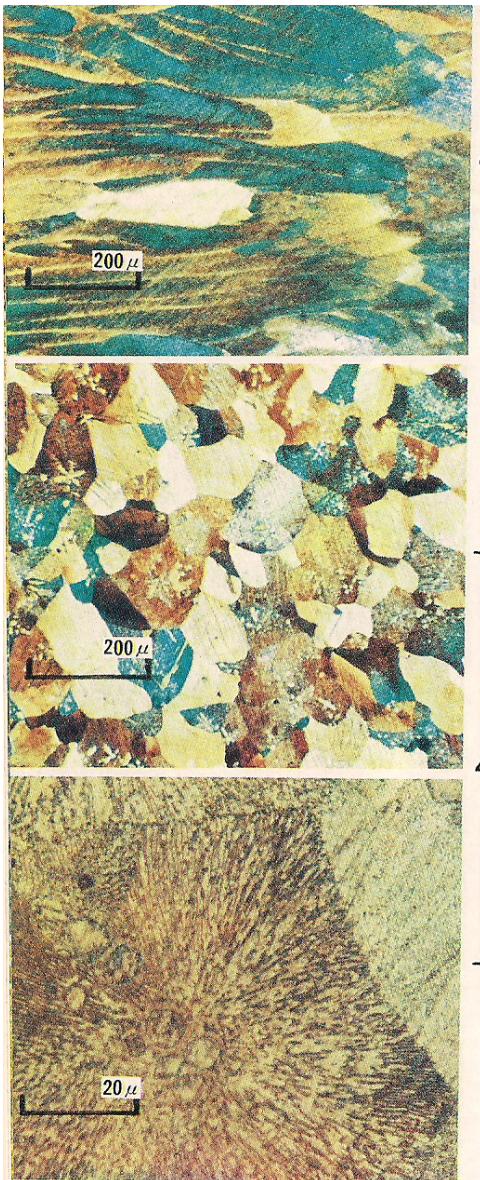


Figura 23.7 Estruturas típicas de um lingote de liga hipereutética do sistema zinco-alumínio (liga zinco — 5,2% alumínio), mostrando grãos colunares na zona exterior e grãos equiaxiais e partículas primárias de fase  $\alpha$  rica em alumínio na região central.

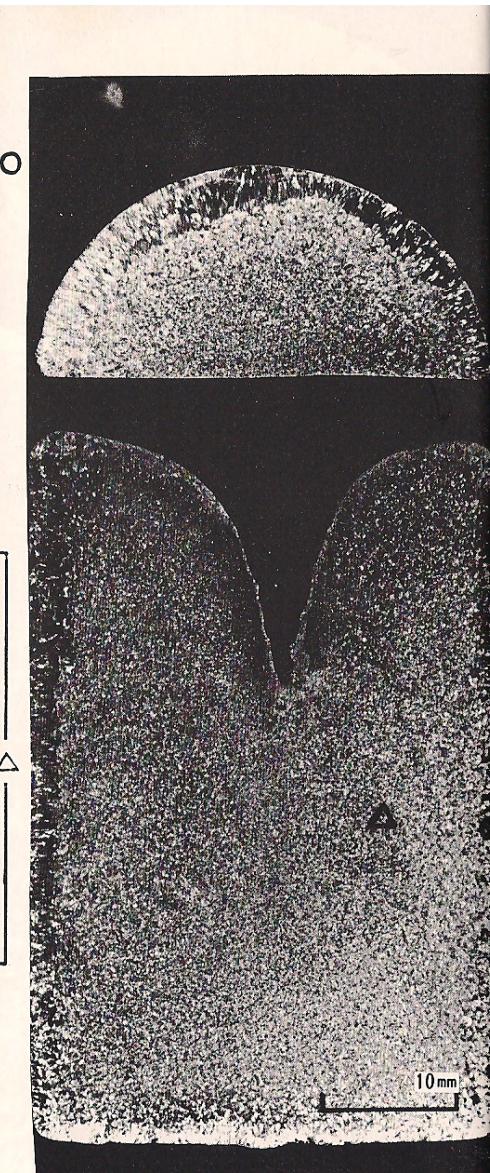


Figura 23.8 Ilustração esquemática da formação de grãos eutéticos na parede do molde e de grãos equiaxais eutéticos: (a) crescimento eutético no caso de liga sem a fase de crescimento preferencial como cristal primário, (b) crescimento eutético no caso de liga com a fase de crescimento preferencial como cristal primário.

fase  $\beta$  primária, rica em zinco, e grãos colunares consistindo de eutéticos lamelares. A figura 23.7 mostra a macroestrutura de um lingote de zinco-5,2% alumínio consistindo de grãos colunares eutéticos, na zona exterior, e de grãos equiaxais eutéticos, na região central, e as microestruturas mostrando partículas de fase  $\alpha$  primária, rica em alumínio, e grãos equiaxais formados de eutético lamelar.

Estas estruturas sugerem que os grãos eutéticos de uma liga começam a se formar preferencialmente sobre a parede do molde.

A fase de crescimento preferencial se nucleará sobre a parede do molde, onde o super-resfriamento no líquido eutético é maior, em outras palavras, onde a temperatura do líquido atinge primeiramente a temperatura eutética. A segunda fase nucleia-se, então, junto à raiz dos cristais da fase de crescimento preferencial, onde a concentração de constituintes da fase secundária é maior, como está mostrado esquematicamente na figura 23.8. A fase de crescimento preferencial e a fase secun-

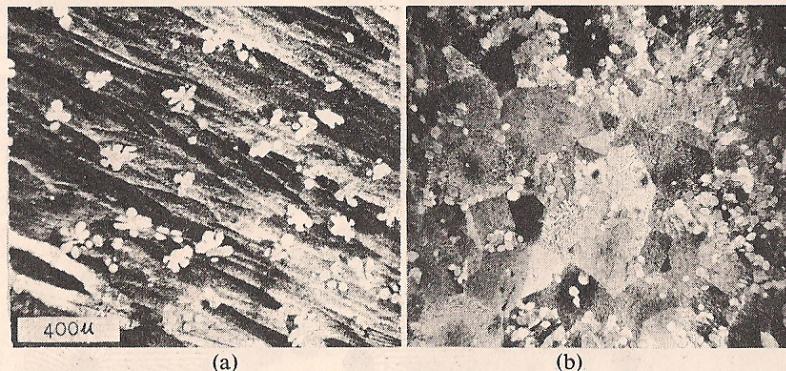


Figura 23.9 Microestruturas de lingotes de liga zinco — 4,0% alumínio: (a) molde estacionário, (b) molde submetido a vibração (amplitude de 1 mm, 50 ciclos/segundo).

dária crescerão, ambas, no líquido remanescente, formando a estrutura eutética. Se os cristais primários da fase de crescimento preferencial avançados, que foram separados da parede do molde, estiverem presentes na região à frente dos grãos colunares eutéticos em crescimento, os cristais primários podem crescer formando grãos eutéticos independentes, quando a temperatura do líquido, na superfície dos cristais primários, atinge a temperatura eutética.

Se houver agitação no líquido junto à parede do molde, os grãos eutéticos que se formam sobre a parede do molde (ou na superfície fundida resfriada) podem ser separados antes da formação da camada sólida de grãos eutéticos na superfície, em uma maneira similar à formação de cristais equiaxiais de ligas de solução sólida, como foi descrito no capítulo 13.

Para demonstrar isso, podemos utilizar uma observação experimental simples. Uma liga de zinco-4,0% alumínio foi fundida num cadiño de grafite a 450°C e então vazada num molde cerâmico. A estrutura solidificada apresentou grãos colunares eutéticos, que existem independentemente da fase  $\beta$  primária rica em zinco, como mostra a figura 23.9(a). Entretanto, quando o molde foi submetido a uma vibração com 1 mm de amplitude e a 50 ciclos/segundo, durante a solidificação do metal, a



Figura 23.10 Típicos grãos ou colônias de grafite eutético em ferros fundidos cinzentos. As áreas brancas mostram as dendritas de austenita (que se transformaram em ferrita). (de K. D. Lakeland e L. M. Hogan)

estrutura solidificada apresentou grãos eutéticos equiaxiais na região central do lingote, como mostra a figura 23.9(b). Isto pode sugerir que os grãos eutéticos podem ser separados da parede do molde, antes da formação da camada sólida estável.

Um outro exemplo desse fenômeno pode ser visto no eutético ferro-grafite de ferro fundido cinzento. A figura 23.10\* apresenta típicas colônias de eutético ferro-grafite de ferro fundido cinzento. Podem ser vistos vários segmentos de dendrita de austenita primária nas colônias. Para entender a formação desse tipo de estrutura, vamos observar a superfície de topo, durante a solidificação, de um ferro fundido cinzento. Podemos observar uma corrente de superfície se movendo, para cima, ao longo da superfície do molde, devido à flutuação do grafite. Isto indica que a fase de crescimento preferencial do eutético ferro-grafite, o grafite, se nucleia na parede do molde, e que os grãos de eutético ferro-grafite são facilmente separados da parede do molde. Os grãos separados de eutético ferro-grafite provavelmente retêm os cristais primários de austenita.

É bem conhecido o fato de que o tamanho das colônias de

\* LAKELAND, K.D. & HOGAN, L.M. *The Solidification of Metals*. The Iron and Steel Institute, England, p. 217, 1967.

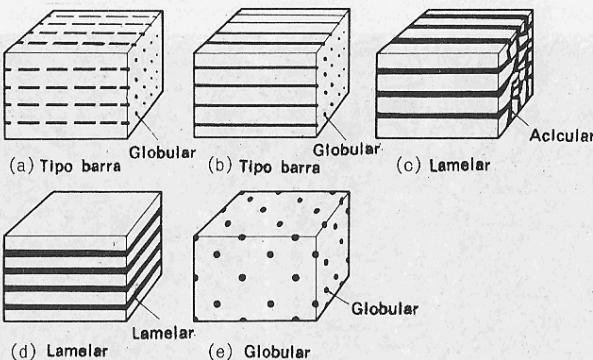


Figure 23.11 Schematic illustration of the growth of eutectics.

Figura 23.11 Ilustração esquemática do crescimento de eutéticos.

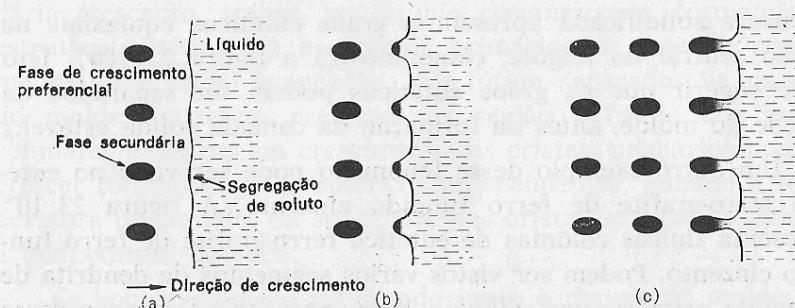


Figura 23.12 Ilustração esquemática do processo de formação de estrutura eutética granular.

eutético ferro-grafite aumenta na medida em que se eleva a temperatura de vazamento. É por isso que a separação de grãos eutéticos é a causa principal na formação de colônias de eutéticos independentes e é, portanto, similar à formação de cristais equiaxiais em metais fundidos, como está descrito no capítulo 13. Assim sendo, o tamanho das colônias independentes de eutético pode ser controlado de um modo similar ao refino de grão dos cristais equiaxiais em metais fundidos. Por exemplo, agitações e vibrações artificiais reduzem efetivamente o tamanho de colônias de eutético independentes.

### 23.3 Formação de Estruturas Eutéticas dos Tipos Barra, Lamelar e Granular

O mecanismo de formação de estruturas eutéticas do tipo barra e do tipo lamelar, que estão mostrados na figura 23.11(a, b, c, d), pode ser facilmente entendido, porque o mecanismo é similar ao mecanismo de formação de estruturas celular e dendrítica, que foi descrito nos capítulos 10 e 11. Entretanto, a estrutura eutética consistindo de grãos inteiramente granulares embutidos na matriz contínua, como mostra a figura 23.11(e), poderia conduzir o leitor a acreditar que este tipo de eutético é formado por um mecanismo diferente do mencionado acima. Mas a estrutura granular eutética também é produzida de uma maneira similar à estrutura celular de ligas de solução sólida. As segregações de soluto impedem o crescimento uniforme da fase de crescimento preferencial, e as pequenas zonas de segregação ficam embutidas na fase de crescimento preferencial, formando estrutura granular eutética, como está esquematicamente mostrado na figura 23.12:

A figura 23.13(a)\* mostra a típica estrutura de colônias de eutético em forma de barra. Mesmo quando a fase de cresci-

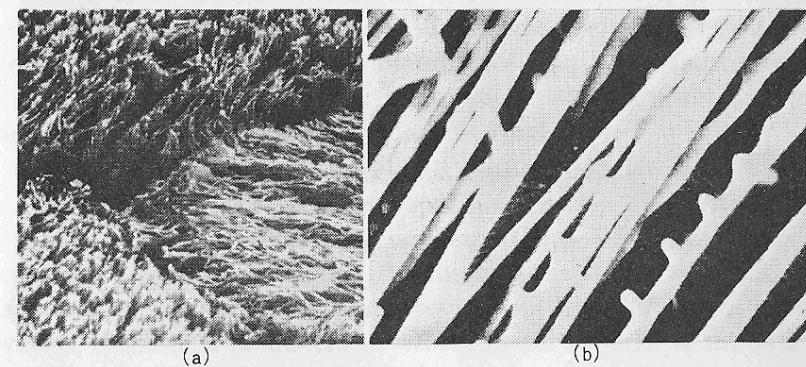


Figura 23.13 Típicas estruturas eutéticas do tipo barra. (a) Microestrutura de colônia no eutético Cd-CuCd. As fibras de CuCd aparecem após a remoção da matriz de cádmio por sublimação.  $\times 132$ . (b) Fase Mg-Si no eutético Mg-MgSi. São mostradas fibras na forma de barra e de pente. Microfotografia eletrônica,  $\times 1500$ . (Cortesia do Dr. J. W. Rutter)

\* HAOUR, G. & RUTTER, J.W. *Metallurgical Transactions*, v. 5, p. 515, 1974.

mento preferencial resulta em crescimento do tipo barra, ocorre, frequentemente, a formação de ramos laterais nessas barras, como mostra a figura 23.13(b),<sup>\*\*</sup> uma vez que a convecção de composição, nos espaços entre essas barras, perturba a distribuição uniforme de segregação de soluto na superfície da barra.

Por último, as ligas eutéticas solidificadas direcionalmente têm propriedades interessantes e são potencialmente vantajosas para muitas aplicações. Lâminas de turbinas de gás e componentes eletrônicos, tais como a "placa de campo InSb-NiSb", são exemplos típicos de uso desses materiais de propriedades específicas. O princípio para controlar a estrutura eutética solidificada unidirecionalmente, é o mesmo que se emprega no caso de estruturas colunares unidirecionais. Para aqueles que estiverem interessados em maiores detalhes sobre ligas eutéticas solidificadas direcionalmente, recomenda-se a leitura do livro da autoria de Kurz.\*

## 24. Controle de Estruturas Durante a Soldagem

O controle de estrutura é geralmente pensado em termos de fundidos, mas constitui também um problema importante durante a soldagem. É sabido, de um modo geral, que a estrutura de solda é pouco resistente ao choque, porque o metal de solda geralmente consiste de cristais colunares.

O mecanismo de solidificação do metal de solda pode ser explicado exatamente da mesma maneira utilizada para fundidos. A solidificação de metal de solda é essencialmente a mesma de fundidos vazados em moldes de metal, em que os gradientes de temperatura no metal fundido são muito mais altos do que nos fundidos de molde de areia. Entretanto, existe uma grande diferença entre a solidificação de metal de solda e a de fundido em molde metálico. Os cristais são nucleados na superfície do molde, no fundido em molde metálico, e têm uma chance de se separar da parede do molde. Mas a oportunidade para a separação de cristais durante a soldagem é pequena.

Portanto, para se obter cristais equiaxiais num depósito de solda, são requeridas técnicas especiais. Para o crescimento do cristal a partir do metal base que envolve o depósito de solda, requer-se o pré-aquecimento do metal base e a promoção de separação de cristal do canto superior do depósito de solda em avanço, durante a soldagem. A vibração da superfície fundida e a adição de alguns elementos de liga que reduzam o superesfriamento na interface em avanço podem auxiliar na separação de cristais. O desenvolvimento de materiais apropriados para cobertura da poça fundida é também importante, uma vez que eles podem exercer influência sobre a formação de cristais equiaxiais na solda.

\*\* HAOUR, G. & RUTTER, J.W. *Journal of Crystal Growth*, v. 22, p. 161, 1974.

\* KURZ, W. & SAHM, P.R. *Gerichtet erstarrte eutektische Werkstoffe*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1975.

**FCA**

**GRÁFICA E EDITORA FCA**

*com filmes fornecidos pelo editor.*

AV. HUMBERTO DE ALENCAR CASTELO BRANCO, 3972 - TEL.: 419-0200  
SÃO BERNARDO DO CAMPO - CEP 09700 - SP



**COMPANHIA BRASILEIRA DE  
METALURGIA E MINERAÇÃO**

A CBMM é a empresa brasileira responsável pela mineração, beneficiamento e industrialização das reservas de pirocloro localizadas em Araxá, Minas Gerais. Estas reservas são suficientes para suprir por mais de 5 séculos o mercado mundial deste metal. Assim a empresa estimula o desenvolvimento de novas aplicações e opera de maneira integrada suprindo o mercado mundial com os seguintes produtos principais: ferro-níobio para adição em aços e ferros fundidos; nióbio metálico para fins supercondutores e resistência à corrosão; óxido de nióbio; níquel-níobio e ferro-níobio de alta pureza para adição em superligas; ferro carboneto de nióbio para adição em ligas especiais e em eletrodos para revestimento duro; óxido de nióbio hidratado para catalisadores; óxidos especiais para fins cerâmicos, óticos e eletrônicos.

O desenvolvimento de novas aplicações para o nióbio e o aperfeiçoamento das tecnologias disponíveis são incentivadas pela CBMM através de seu Programa de Pesquisa e Desenvolvimento que mobiliza universidades, institutos e centros de pesquisa, particularmente, no Brasil.

O Centro de Informação Técnica do Nióbio (CITEN), localizado em São Paulo, tem por missão a edição de publicações e disseminação de informações técnicas do nióbio.