



FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - FEM/UNICAMP

Rua Mendeleev, 200 - CEP 13083-860

Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo

Campinas - SP www.fem.unicamp.br

EXPERIMENTOS 3 e 8: ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO E DIAGRAMA DE FASES

Teoria – Solidificação:

Os materiais podem sofrer transformações de fase quando as suas condições termodinâmicas são alteradas, como, por exemplo, temperatura ou pressão. Essas transformações ocorrem devido diferentes condições termodinâmicas da qual favorecem o aparecimento de diferentes fases, de acordo com a energia livre de Gibbs do sistema. Os exemplos mais simples de transformações de fase são os relacionados com as mudanças de estado (sólido/líquido/gasoso) de um material puro, como também as transformações no estado sólido, austenita se transformando em ferrita, por exemplo.

Quando as condições termodinâmicas mudam e uma nova fase passa a apresentar maior estabilidade, ou seja, uma menor energia livre associada a ela, há o favorecimento termodinâmico da transformação da fase pré-existente nesta nova fase. Essa transformação não é, evidentemente, instantânea e ocorre em duas etapas. Inicialmente deve ocorrer a nucleação da nova fase e posteriormente deve ocorrer o seu crescimento até a completa substituição da fase existente, considerando o equilíbrio termodinâmico.

A nucleação da nova fase envolve o movimento, por difusão, de átomos no interior da fase existente e o seu arranjo segundo a estrutura cristalina característica da nova fase, e o crescimento desta envolve o movimento de átomos em direção à mesma, através da sua interface e no seu interior.

A nucleação é classificada de duas formas: nucleação homogênea e nucleação heterogênea. Considera-se nucleação homogênea aquela que ocorre no sistema material sem a interferência de agentes externas ao mesmo e a nucleação heterogênea aquela que ocorre com o auxílio de um agente externo, sob um sítio de nucleação, por exemplo uma inclusão. Esse sítio de nucleação, que são denominados genericamente de substratos, podem ser, por exemplo, no caso da solidificação, as paredes do molde, partículas de impurezas e agentes nucleadores adicionados na forma de pó ao metal líquido e, no caso das transformações no estado sólido, os contornos de grão, regiões com alta densidade de discordâncias e precipitados de impurezas ou compostos intermetálicos.

Na prática para vencer a barreira energética e possibilitar o início da nucleação, é necessário que a temperatura atinja um valor pouco abaixo da temperatura de fusão ou *liquidus*. A diferença entre a temperatura de fusão (T_f) ou temperatura *liquidus* (T_{liq}) e essa temperatura é denominada super-resfriamento ($\Delta T = T - (T_f \text{ ou } T_{liq})$). Para a nucleação heterogênea, há um abaixamento local de energia de superfície quando surge uma partícula sólida sobre o substrato, o que facilita/favorece a nucleação.

Velocidades de nucleação e crescimento

A velocidade global de uma transformação de fase é composta pela soma das velocidades de nucleação e crescimento. Tanto o processo de nucleação como o de crescimento ocorrem com velocidades que dependem das condições termodinâmicas. Se o processo é ativado termicamente essas velocidades dependem da temperatura em que ocorre a transformação.

Conforme pode ser observado na Figura 1, quando a transformação ocorre em T_1 , ou seja, pouco abaixo da temperatura de equilíbrio (T_f ou T_{liq}) o processo ocorre em uma condição de baixa velocidade de nucleação (V_n) e alta velocidade de crescimento (V_c). Essa situação faz com que apareçam poucos núcleos, do qual crescem

significativamente, levando a uma estrutura com grãos maiores da fase formada. Por outro lado, quando a transformação ocorre em temperaturas mais baixas, ou seja em T_2 , tem-se que a velocidade de nucleação é alta e a velocidade de crescimento é baixa, de modo que surgem muitos núcleos da nova fase, com baixo teor de crescimento. Isto leva à formação da nova fase com uma estrutura mais refinada. Se, no entanto, o material for levado a uma temperatura muito baixa antes do início da transformação, por exemplo a temperatura T_3 , tanto a velocidade de nucleação como de crescimento são desprezíveis devido à baixa possibilidade de movimentação atômica por difusão. Nesse caso o processo de transformação de fase pode se tornar inviável sendo mantida a fase pré-existente em uma condição metaestável.

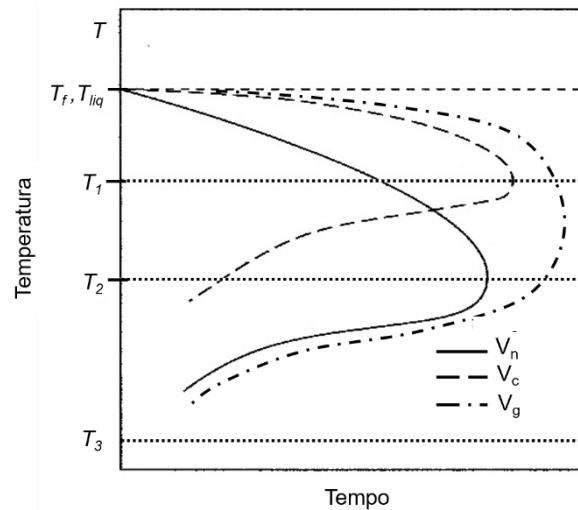


Figura 1: Representação esquemática da variação da velocidade global de transformação (V_g) e das velocidades de nucleação (V_n) e crescimento (V_c).

Dependendo das condições do processo de solidificação, é possível que diferentes estruturas sejam formadas em uma mesma peça devido aos gradientes de temperatura que serão formados de acordo com as condições de resfriamento. Por exemplo, um lingote geralmente apresenta as seguintes estruturas, ilustradas na Figura 2.

- Zona coquilhada: Camada periférica, próximo ao molde, composta de pequenos grãos orientados de forma aleatória.
- Zona colunar: Formada por grãos alongados com mesma direção, porém com sentido contrário à máxima extração de calor.
- Zona equiaxial central: Formada por grãos equiaxiais, na região central do lingote, com orientação cristalográfica aleatória.

O aparecimento e o tamanho dessas zonas pode ser afetado também por outros parâmetros, como agitação do líquido, grau de superaquecimento, taxa de extração de calor, etc. A Tabela 1 apresenta a influência de alguns desses parâmetros na formação da macroestrutura.

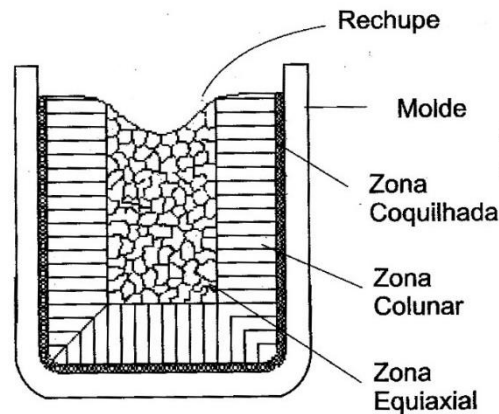


Figura 2: Representação esquemática dos três tipos de estruturas “brutas de fusão” normalmente existentes nos lingotes

Tabela 1: Influência dos parâmetros do processo e do material sobre a formação da macroestrutura.

Parâmetro	Zona coquilhada	Zona colunar	Zona equiaxial
↑ Grau de superaquecimento	↓	↑	↓
Uso de massalotes	—	↑	↓
↑ Agitação do líquido	↑	↓	↑
↑ % de soluto	↑	↓	↑
↑ % de inoculante	↑	↓	↑
↑ Extração de calor	↑	↓	↑

Teoria – Diagrama de fases:

Uma liga metálica para a qual há solubilidade parcial do soluto na rede cristalina do solvente e esta aumenta com a temperatura, pode apresentar, quando em temperaturas relativamente altas, uma única fase caracterizada por uma solução de todos os átomos do soluto na rede cristalina do solvente, por exemplo cobre na rede cristalina de alumínio. Mas, durante o resfriamento, para um determinado valor de temperatura, que depende da composição, o limite de solubilidade é alcançado, fazendo com que uma única fase sólida não seja mais estável e haja, como consequência, a precipitação de uma segunda fase. A segunda fase pode ser constituída por uma solução sólida de átomos do solvente na rede cristalina do soluto, como, por exemplo, no caso do sistema chumbo-estanho, ou por um composto intermetálico, como é o caso do sistema Al-Cu.

O estudo de um sistema de um, dois ou mais componentes, sendo monofásico ou polifásico, pode ser feito a partir do diagrama de fases. Os diagramas de fases são representações gráficas das fases presentes em um sistema em função da temperatura, pressão e composição. A maioria dos diagramas de fases são obtidos em condições de equilíbrio e são usados para entender e prever o comportamento dos materiais. Dentre algumas informações obtidas dos diagramas de fases, pode-se listar:

- Fases presentes em diferentes condições de temperatura, pressão e composição;
- Solubilidade sólida de um elemento ou composto em outro;
- Temperatura ou faixas de temperatura de transformação de uma liga em condições de equilíbrio.

Na figura 3a é mostrado um diagrama de fases esquemático de um sistema composto pelos elementos A e B em que há solubilidade parcial dos átomos do soluto na rede cristalina do solvente. Se uma liga com composição x_1 é resfriada, a partir do estado líquido ($T > T_{liq}$), em condições de equilíbrio termodinâmico, ou seja, com velocidade de resfriamento extremamente lenta, quando é atingida a temperatura T_{liq} inicia-se a solidificação com o aparecimento da fase sólida α , caracterizada por uma rede cristalina de A com uma solução sólida de átomos de B. Entre a temperatura *liquidus* (T_{liq}) e temperatura *solidus* (T_{sol}) a transformação do líquido \rightarrow sólido continua. Em T_{sol} a transformação cessa e tem-se uma estrutura monofásica composta apenas por grãos da fase α , que persiste até a temperatura T_1 . A temperatura T_1 representa o limite de solubilidade de átomos de B na rede cristalina de A para uma liga com composição x_1 no estado sólido. Continuando o resfriamento a partir desta temperatura inicia-se a precipitação da fase β (nesse caso uma rede cristalina de B com uma solução sólida de átomos de A). Como a nucleação da fase β necessita de energia de ativação, essa fase forma-se preferencialmente nas regiões de alta energia, por exemplo nos contornos de grão da fase α , que facilitando o processo de aparecimento de β , ocorrendo assim a nucleação heterogênea. O fato desta nucleação ocorrer a temperaturas elevadas, durante a transformação em equilíbrio, facilita o movimento dos átomos de B, por difusão atômica, para os contornos de grão de α permitindo a formação de precipitados maiores da fase β preponderantemente nesses contornos. A estrutura resultante é mostrada esquematicamente na figura 3b. A liga apresentará, então, à temperatura ambiente, uma estrutura bifásica formada pelas fases α e β .

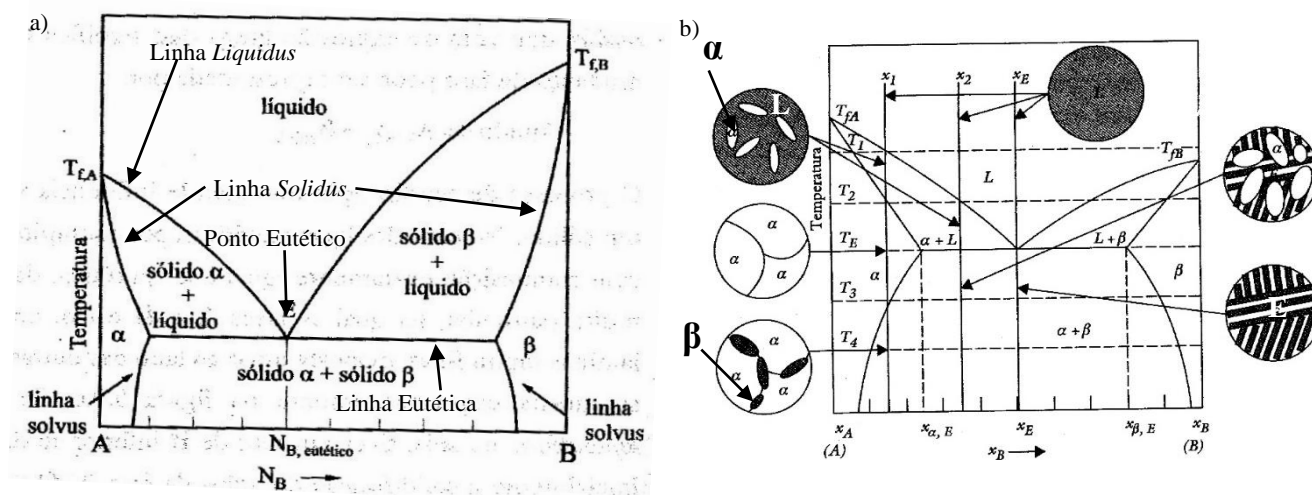


Figura 3: Representação esquemática do diagrama de fases composto pelos elementos A e B

Objetivo:

Observar e avaliar o procedimento de vazamento do metal líquido em moldes e variáveis no processo de solidificação, na formação da macroestrutura de fundidos. As propriedades mecânicas de um fundido dependem fundamentalmente de sua macroestrutura de solidificação, a qual depende da operação e parâmetros de fundição. Neste experimento serão analisados os seguintes parâmetros na fundição de alumínio:



FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - FEM/UNICAMP

Rua Mendeleev, 200 - CEP 13083-860

Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo

Campinas - SP www.fem.unicamp.br

- altura de vazamento;
- material do molde;
- refinador de grão;
- temperatura de vazamento.

Como também compreender o procedimento de obtenção de um diagrama de fases Pb-Sn assim como determinar pontos do diagrama utilizando resultados obtidos em curvas de resfriamento contínuo.

Pré-teste:

Para o teste deverão ser estudados os seguintes tópicos:

Solidificação de metais:

1. Como ocorre a solidificação dos materiais metálicos nos processos de fundição?
2. Qual são as zonas formadas e o que os parâmetros de processamento influenciam nessas zonas?
3. Por que diferentes processos de fundição resultam em diferentes macroestruturas?
4. Quais são os principais parâmetros dos processos de fundição e como eles afetam a macroestrutura do produto?
5. Como as propriedades mecânicas e físicas são alteradas pela macroestrutura?

Diagrama de fases:

6. O que é um diagrama de fases de uma liga metálica e que informações podem ser obtidas a partir dele?
7. O que são curvas de resfriamento contínuo (iniciando com a fase líquida)?
8. Como as curvas de resfriamento contínuo se relacionam com os diagramas de fases?
9. Quais as diferenças entre as curvas de resfriamento contínuo de um material puro e de uma liga metálica binária?
10. O que é o superresfriamento de uma liga metálica?
11. O que é recalescência?
12. Qual são as microestruturas esperadas durante o resfriamento de um composto binário?
13. Qual a temperatura deve ser utilizada nos experimentos para aquecer as amostras?

Procedimento experimental:

Ensaio de Solidificação:

Material empregado: Alumínio de pureza comercial; refinador de grão; molde metálico; molde refratário.

Aquecer o metal em mufla até a fusão e vazá-lo com as seguintes variações:

1. Material do molde: cerâmico (baixa condutibilidade térmica e aço 1020 (alta condutibilidade térmica));
2. Temperatura de vazamento: $T_{v1} = T_f + 0,05T_f$; $T_{v2} = T_f + 0,10T_f$;
3. Refinador de grão por efeito químico: adição de 0,2%-peso de Ti, na forma de liga mãe Al- 5%Ti (contém como fase secundária o intermetálico $TiAl_3$). O intermetálico $TiAl_3$ atua como substrato de nucleação de grãos de Alumínio;
4. Altura do vazamento: $h_1 = 5$ cm e $h_2 = 30$ cm.



FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - FEM/UNICAMP

Rua Mendeleev, 200 - CEP 13083-860

Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo

Campinas - SP www.fem.unicamp.br

Lingotes a serem obtidos:

Padrão – coquilha, T_{v1} , h_1 , sem refinador;

L₁ - refratário, T_{v1} , h_1 , sem refinador;

L₂ - coquilha, T_{v1} , h_1 , com refinador;

L₃ - coquilha, T_{v2} , h_1 , sem refinador;

L₄ - coquilha, T_{v1} , h_2 , sem refinador.

Obter as macrografias por meio de corte, lixamento, polimento e ataque químico com reagentes apropriados.

Diagramas de Fases:

Os diagramas de fases são representações gráficas das fases de um sistema de dois ou mais componentes em função da temperatura, pressão e composição. A maioria dos diagramas de fases é obtida em condições de equilíbrio e esses são utilizados para compreender e prever o comportamento dos materiais.

A construção de diagramas de fase envolve estabelecer as fases estáveis em função de variações de temperatura, composição e pressão. Eles podem ser construídos a partir de informações obtidas de exames metalográficos, da aplicação de técnicas de difração de raios X, de dilatométrica e, principalmente, de análise térmica do material em estudo, como por exemplo, pelas curvas de resfriamento contínuo.

Ligas empregadas: Pb-100%, Sn-100%, Pb – $X_1\%$ Sn, Pb $X_2\%$ Sn, Pb $X_3\%$ Sn, Pb-Sn eutético.

1. Coloque os cadinhos com as ligas no forno e aqueça acima da temperatura *liquidus* mostrada no diagrama de equilíbrio de fases;
2. Quando as amostras estiverem fundidas, retire um cadinho do forno e insira o termopar (a meia altura, no centro da seção circular) para medir a temperatura até que toda a amostra esteja solidificada;
3. Registre a temperatura ao longo do tempo de solidificação e observe se há superresfriamento e recalescência;
4. Repita os passos 2 e 3 para todas as demais amostras;

Relatório:

1. Introdução (breve apresentação sobre influência de parâmetros de processo nas características/propriedades produto fundido e uso do diagrama de fases);
2. Objetivos dos experimentos (Breve e direto);
3. Metodologia experimental (Apresentação dos materiais utilizados e do procedimento experimental realizado);
4. Resultados e discussão:

Apresentação dos resultados obtidos (imagens, gráficos, etc) e discussão sobre os resultados obtidos.

Nesta sessão é **obrigatório** a discussão sobre:

- Comparação entre as amostras: Padrão x L₁; Padrão x L₂; Padrão x L₃; Padrão x L₄. Explicando o efeito de cada alteração de parâmetro de processo, seja na macroestrutura e nas propriedades mecânicas.
- Construa as curvas de resfriamento contínuo com os dados obtidos em aula (disponível no Moodle) e a partir delas, esquematize o diagrama de fases da liga Pb- Sn;
- Com o auxílio das micrografias obtidas na literatura, indique as transformações de fase, ou o início e o final



FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas - FEM/UNICAMP

Rua Mendeleev, 200 - CEP 13083-860

Cidade Universitária "Zeferino Vaz" Barão Geraldo

Campinas - SP www.fem.unicamp.br

dessas transformações;

- Compare os seus resultados com o diagrama de fases disponível na literatura;
 - Foram observados superresfriamento e/ou recalescência? Por que ocorreu (ou não)?
5. Conclusões (Os objetivos do experimento foram atingidos? Qual foram as principais considerações que se obteve nestes experimentos?)
 6. Referências bibliográficas

OBS: Analisar criticamente os resultados obtidos, condiz com o esperado? Sim ou não? Por quê?

Consultar a literatura.

Referências bibliográficas:

ASM HANDBOOK Volume 3 – Alloy Phase Diagrams.

Santos, R.G., Transformações de Fases em Materiais Metálicos, Editora da Unicamp, 2013.

Callister, W.D., Ciência e Engenharia de Materiais Uma introdução, LTC, 2012.

Garcia, A., Solidificação: Fundamentos e Aplicações, Editora da Unicamp, Ed. 2, 2007.

ATENÇÃO:

→ CUIDADO NA MANIPULAÇÃO DE OBJETOS QUENTES E LÍQUIDO EM ELEVADAS TEMPERATURAS.

→ SEGURANÇA MÁXIMA PARA EVITAR O CONTATO DE METAL LÍQUIDO COM HUMIDADE (VERIFICAR CADINHOS, MOLDES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS QUANTO À PRESENÇA DE HUMIDADE).

