



CNEN/SP

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

# ESTUDO DA SEGREGAÇÃO E DA HOMOGENEIZAÇÃO NA LIGA Cu-50%Ni: INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO E DA RECRISTALIZAÇÃO NA HOMOGENEIZAÇÃO

REJANE APARECIDA NOGUEIRA

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Reatores Nucleares de Potência e  
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:  
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo  
1995

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA SEGREGAÇÃO E DA HOMOGENEIZAÇÃO NA  
LIGA Cu-50%Ni: INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO E DA  
RECRISTALIZAÇÃO NA HOMOGENEIZAÇÃO**

**REJANE APARECIDA NOGUEIRA**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de Doutor em Ciências  
na Área de Reatores Nucleares de Potência  
e Tecnologia do Combustível Nuclear.

**Orientador: Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha**

**São Paulo**

**1995**



À Olívia e  
Venâncio

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr Angelo Fernando Padilha, pela dedicada orientação, competência científica, apoio e estímulo com os quais acompanhou este trabalho.

Ao Dr Spero Penha Morato, superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Aos colegas da Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais pela contínua colaboração e apoio prestado. Ao colega Luis G. Martinez pelas medidas de raios X. Aos técnicos Olandir V. Correa pelos tratamentos térmicos e Dileuza A. Galissi pela preparação das amostras para as medidas de microdureza.

À Vera Lúcia R. Salvador da Supervisão de Caracterização Química do IPEN-CNEN/SP pelas análises de fluorescência de raios X.

À Helena K. Nakahira e Edson G. Moreira da Supervisão de Pesquisas em Novas Aplicações do IPEN-CNEN/SP pelas medidas de DSC.

À Eletrometal Metais Especiais S/A pelo fornecimento do lingote de monel utilizado neste trabalho.

À Coordenadoria de Projetos Especiais que permitiu a utilização do Laboratório LACAM para a caracterização microestrutural das amostras e principalmente pelas medidas por meio de microsonda eletrônica.

Aos colegas Sérgio Okada, Léa Sarita Montagna e Cláudio J. da Rocha por proporcionarem um ambiente profissional simpático e cordial durante o desenvolvimento de parte deste trabalho.

À técnica Florinda Vieira pela ampliação das fotos e apoio durante o uso do laboratório de metalografia.

Ao Dr. Marcelo Gonçalves do Instituto de Pesquisas Tecnológicas pela utilização do Laboratório de Conformação Mecânica.

À Marlene F.P. Marcelino, Sueli T. Venâncio e Marycel E.B. Cotrim pelo cuidadoso trabalho de digitação.

Ao Dr Luis Felipe C.P. Lima pelo apoio e incentivo nas hora difíceis ao longo dos vários anos de convivência.

À Ana Lúcia E. Godoy, Ana Helena A. Bressiani, Eliana N. S. Mucillo e Diva Glasser Leme, minhas caras amigas do dia a dia, pela compreensão, paciência e ajuda sempre presente.

Aos colegas da biblioteca, pela revisão das referências bibliográficas.

# ESTUDO DA SEGREGAÇÃO E DA HOMOGENEIZAÇÃO NA LIGA Cu-50%Ni : INFLUÊNCIA DA DEFORMAÇÃO E DA RECRISTALIZAÇÃO NA HOMOGENEIZAÇÃO.

REJANE A. NOGUEIRA

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal, o estudo da segregação e da homogeneização da liga Cu-50% Ni e como objetivo específico, a determinação experimental do efeito da deformação a frio e da recristalização na homogeneização. Para esta finalidade foram utilizadas várias técnicas complementares de análise microestrutural, sendo a principal delas a análise em microsonda eletrônica.

Foram utilizadas amostras de um lingote preparado por meios convencionais de fundição ("Vacuum Induction Melting") e fitas obtidas a partir do lingote, por solidificação ultra-rápida ("melt-spinning").

As deformações plásticas foram introduzidas por laminação a frio em 5 ciclos de redução de espessura (redução média de 35%) e recozimentos de recristalização após cada ciclo a 900°C por 1 hora. Utilizou-se também a cominuição por limagem como meio de se obter altíssimos níveis de encruamento.

O lingote apresentou níveis elevados de microsegregação (diferenças absolutas de concentração de mais de 20%) e cerca de 6% em volume de poros. No caso da fita, a microsegregação foi sensivelmente reduzida (diferenças absolutas de concentração de cerca de 5%), os poros foram praticamente eliminados e o espaçamento interdendrítico foi reduzido de uma ordem de grandeza.

O recozimento do lingote por tempos longos em alta temperatura, 1000°C por 48 horas, reduziu consideravelmente a microsegregação ( $I_s = 0,12$ ) e propiciou o aparecimento de novos grãos. Por outro lado, o recozimento do lingote a 900°C por 5 horas causou pequena redução nos níveis de microsegregação ( $I_s = 0,83$ ). Este mesmo recozimento foi suficiente porém, para reduzir o índice de microsegregação da fita de 0,20 para 0,10.

Os cinco ciclos de deformação moderada por laminação a frio mais os recozimentos de recristalização causaram uma grande diminuição na quantidade de poros e no diâmetro médio dos grãos e redução apenas moderada nos níveis de microsegregação ( $I_s = 0,66$ ). Na cominuição por limagem, o encruamento dos cavacos foi altíssimo, o que por sua vez contribuiu de maneira decisiva na homogeneização. Recozimentos em temperatura relativamente baixa por tempo curto, 600°C por 1 hora, causou um grau de homogeneização relativamente alto ( $I_s = 0,30$ ).

# SEGREGATION AND HOMOGENIZATION STUDIES IN Cu-50wt% Ni ALLOY : DEPENDENCE OF HOMOGENIZATION ON DEFORMATION AND RECRYSTALLIZATION.

REJANE A. NOGUEIRA

## ABSTRACT

Segregation and homogenization studies in Cu-50wt% Ni have been carried out and the main objective in this investigation was the experimental determination of the effect of cold deformation and recrystallization on homogenization. Electron microprobe analyzer was used as the main technique alongside a number of complimentary analytical techniques.

Specimens were prepared from cast ingots (VIM) and tapes were obtained by rapid solidification (melt-spinning).

Plastic deformation of the specimens was carried out by cold working them in five steps to reduce their thickness (35% average reduction) followed by recrystallization by annealing at 900°C/1h after each cycle. Comminution by filing was also used to obtain very high levels of cold working.

The ingot specimen showed high levels of microsegregation (higher than 20% difference in absolute concentration) and about 6% pore volume. The microsegregation was significantly less (concentration differences of 5%); no pores were detected and the interdendritic spacing were one order of magnitude smaller.

Long time annealing of the ingot at high temperature (1000°C/48h) strongly reduced microsegregation ( $I_s = 0.12$ ) leading to the development of new grains. On the other hand annealing of the ingot at 900°C/5h lead only to a small reduction in the level of microsegregation ( $I_s = 0.83$ ). In the case of the tape the same annealing procedure reduced the microsegregation from 0.20 to 0.10.

The five cycles of moderate deformation by cold working followed by recrystallization annealing yielded large decrease in pore concentration and the average grain diameter, reducing microsegregation only moderately to  $I_s = 0.66$ .

After filing the chips hardened considerably and this consequently influenced homogenization. Short time annealing at relatively low temperatures, 600°C/1h yielded a relative high level of homogenization ( $I_s = 0.30$ ).

# ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. O SISTEMA Cu-Ni .....	2
1.2. SOLIDIFICAÇÃO DO SISTEMA Cu-Ni .....	9
1.2.1. ESTRUTURA DE LINGOTES .....	9
1.2.2. SEGREGAÇÃO .....	10
1.2.3. SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS MONOFÁSICAS <sup>(24-30)</sup> .....	12
1.2.4 - SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA Cu-Ni .....	15
1.2.5. SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA <sup>(31-33)</sup> .....	16
1.3. HOMOGENEIZAÇÃO DE LIGAS COM ÊNFASE NO SISTEMA Cu-Ni <sup>(34-37)</sup> .....	18
1.4. DEFORMAÇÃO DE METAIS E LIGAS .....	24
1.4.1. O ESTADO ENCRUADO .....	24
1.4.1.1. ENERGIA DE DEFEITO DE EMPILHAMENTO (EDE) .....	25
1.4.1.2. ÁTOMOS DE SOLUTO .....	25
1.4.1.3. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO INICIAL .....	25
1.4.1.4. TEMPERATURA E VELOCIDADE DE DEFORMAÇÃO .....	26
1.5. RECOZIMENTO DE METAIS ENCRUADOS .....	26
1.5.1. PROCESSOS ENVOLVIDOS NO RECOZIMENTO DE METAL INICIALMENTE ENCRUADO <sup>(46)</sup> .....	27
1.5.2. RECUPERAÇÃO .....	27
1.5.3. RECRISTALIZAÇÃO .....	29
1.5.4. RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS IMPUROS E LIGAS <sup>(55)</sup> .....	37
1.5.4.1. SOLUÇÃO SÓLIDA .....	37
1.5.5. FORÇAS ATUANTES NA FRENTE DE REAÇÃO <sup>(56)</sup> .....	38
1.6. REGRAS DA RECRISTALIZAÇÃO E DO CRESCIMENTO DE GRÃO <sup>(48)</sup> .....	40
2. OBJETIVOS .....	41
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	42
3.1. MATERIAL .....	42
3.2. DEFORMAÇÃO PLÁSTICA A FRIO .....	44
3.3. SOLIDIFICAÇÃO ULTRA-RÁPIDA <sup>(62)</sup> .....	45
3.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	46
3.5. TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL .....	46
3.5.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	47
3.5.2. MICROSCOPIA ÓPTICA .....	48
3.5.3. MICROSSONDA ELETRÔNICA <sup>(63-65)</sup> .....	48
3.5.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X <sup>(66-68)</sup> .....	49
3.5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET) <sup>(69-70)</sup> .....	49
3.6. ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS .....	50
3.7. ENSAIOS FÍSICOS .....	51

3.7.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL <sup>(71-73)</sup> .....	51
3.7.2. DENSIDADE HIDROSTÁTICA .....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
4.1. O ESTADO BRUTO DE FUNDIÇÃO .....	54
4.1.1. ANÁLISE DO LINGOTE .....	54
4.1.2. ANÁLISE DAS FITAS OBTIDAS POR "MELT-SPINNING" .....	61
4.2. A RECRISTALIZAÇÃO .....	65
4.3. A HOMOGENEIZAÇÃO .....	77
5. CONCLUSÕES .....	91
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	92
7. REFERÊNCIAS .....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Parâmetros típicos de solidificação rápida por "melt spinning" <sup>(31)</sup> .....	18
Tabela 3.1 - Composição química do cobre eletrolítico. (% em peso) .....	42
Tabela 3.2 - Composição química do níquel eletrolítico. (% em peso). .....	43
Tabela 3.3 - Marcha de fusão da liga. ....	43
Tabela 4.1 - Composição química, em % em peso, de várias posições do lingote. ....	54
Tabela 4.2 - Densidade hidrostática e % de poros para as amostras bruta de fundição e deformadas plasticamente com diversas % de reduções em espessura e recozimentos. ....	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni <sup>(6)</sup> . ....	2
Figura 1.2 - Esquema atomístico da distribuição de átomos de níquel (pretos) e cobre (brancos) em uma liga Cu-Ni no estado bruto de fundição com acentuado zonamento <sup>(8)</sup> . ....	3
Figura 1.3 - Propriedades das ligas Cu-Ni, no estado recozido. a) resistência e ductilidade, b) dureza, c) parâmetros do reticulado, a linha tracejada indica a lei de Vegard <sup>(8)</sup> . ....	5

Figura 1.4 - Coeficiente de interdifusão, $D$ , coeficientes intrínsecos de difusão $D_{Cu}$ e $D_{Ni}$ para liga Cu-Ni, função da concentração de cobre a $1000^{\circ}C$ <sup>(10)</sup> . . . . .	6
Figura 1.5 - Interpretações do comportamento da difusão apropriado para um coeficiente de interdifusão $D$ e para os coeficientes intrínsecos de difusão $D_{Cu}$ e $D_{Ni}$ <sup>(11)</sup> . . . . .	7
Figura 1.6 - Macroestruturas típicas de lingotes: (a) grãos colunares, (b) grãos colunares e grãos equiaxiais no centro, (c) grãos equiaxiais coquilhados, grãos colunares e grãos equiaxiais no centro, (d) grãos equiaxiais <sup>(16)</sup> . . . . .	10
Figura 1.7 - Solidificação convencional de lingotes - "zona de mushy" <sup>(15)</sup> . . . . .	11
Figura 1.8 - Ilustração esquemática de uma estrutura zonada (seção transversal de uma dendrita) <sup>(24)</sup> . . . . .	12
Figura 1.9 - Condições que levam ao crescimento dendrítico <sup>(29)</sup> . . . . .	13
Figura 1.10 - Redução do super-resfriamento no líquido à frente da interface <sup>(16)</sup> . . . . .	14
Figura 1.11 - Microestrutura após solidificação (esquemática) <sup>(29)</sup> . . . . .	14
Figura 1.12. - Morfologias de solidificação em função da retirada de calor a) frente plana; b) celular; c) celular dendrítica; d) dendrítica; e) pastosa <sup>(30)</sup> . . . . .	15
Figura 1.13 - Solidificação com difusão parcial no sólido <sup>(16)</sup> . . . . .	16
Figura 1.14 - Espaçamento dos braços dendríticos em função da velocidade de solidificação para aços, ligas de cobre e ligas de alumínio <sup>(31)</sup> . . . . .	17
Figura 1.15 - Diagrama de fases esquemático para $k = C_s / C_l < 1$ . . . . .	19
Figura 1.16 - Perfil de distribuição de concentração em função da distância <sup>(34)</sup> . . . . .	20
Figura 1.17 - Representação esquemática do processo de recuperação (a) arranjo ao acaso de discordâncias em monocristal deformado por flexão; (b) rearranjo de discordâncias originando os subcontornos após o recozimento <sup>(44)</sup> . . . . .	29
Figura 1.18- Cinética da recristalização do cobre puro contendo 10ppm de oxigênio e 86% de redução em área, representada pela curva da fração recristalizada ( $\chi$ ) em função do tempo <sup>(51)</sup> . . . . .	30
Figura 1.19 - Representação esquemática da nucleação e migração de contornos induzida por deformação <sup>(44)</sup> . . . . .	31
Figura 1.20 - Modelo para o processo de migração de contornos de grão induzida por deformação mostrando os sucessivos estágios de migração 1, 2 e 3 ("Bulge Nucleation Model") <sup>(44)</sup> . . . . .	32
Figura 1.21 - Modelo de coalescimento por meio de rotação de subgrãos: (a) dois subgrãos vizinhos antes do coalescimento; (b) o subgrão da direita sofre rotação; (c) arranjo dos subgrãos logo após a rotação se completar e (d) arranjo final dos subgrãos <sup>(44)</sup> . . . . .	33
Figura 1.22 - Modelo de formação de contornos de alto ângulo por meio de coalescimento de subgrãos. (a) situação inicial; (b) coalescimento dos subgrãos A com B e C com D; (c) coalescimento de B com C e (d) formação de contornos de alto ângulo <sup>(44)</sup> . . . . .	34
Figura 1.23 - Representação esquemática da recristalização primária. (a) início da recristalização; (b) 50% de recristalização; (c) recristalização completa <sup>(38)</sup> . . . . .	35

Figura 1.24 - Estrutura de grãos mostrando a influência do número de lados na curvatura dos contornos. Os grãos com 6 lados estão em equilíbrio. . . . .	36
Figura 3.1 - Ilustração esquemática do processo "melt-spinning" <sup>(62)</sup> . . . . .	45
Figura 3.2 - Desenho esquemático da seleção de amostras para análise por meio de fluorescência de raios X. (a) posições das fatias representativas do lingote. (b) posições das amostras selecionadas nas respectivas fatias do lingote. . . . .	47
Figura 4.1 - Composição química, em % em peso de níquel, de várias posições do lingote e suas respectivas médias. . . . .	56
Figura 4.2 - Microestrutura da secção transversal do lingote no estado bruto de fundição. Microscopia óptica. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 39 X; (b) aumento 77 X. . . . .	57
Figura 4.3 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância ( em $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição. Secção transversal do lingote. (a) ao longo de braços dendríticos secundários com espaçamento entre cada ponto de $3,5\mu\text{m}$ . (b) e (c) regiões escolhidas aleatoriamente na amostra com espaçamento de $5\mu\text{m}$ . . . . .	59
Figura 4.4 -Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância ( em $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição. Secção longitudinal do lingote. (a), (b) e (c) se referem a linhas escolhidas aleatoriamente em regiões diferentes da amostra. Todas as análises foram realizadas com espaçamento entre cada ponto de $7\mu\text{m}$ . . . . .	60
Figura 4.5 - Microestrutura da secção transversal das fitas obtidas por "melt-spinning". Microscopia eletrônica de varredura. (a) aumento 800 X; (b) aumento 1500 X. . . . .	62
Figura 4.6 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em $\mu\text{m}$ ) na superfície da fita obtida por "melt-spinning". (a) espaçamento entre cada ponto $3\mu\text{m}$ ; (b) e (c) espaçamento entre os pontos de $1\mu\text{m}$ . . . . .	63
Figura 4.7 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em $\mu\text{m}$ ) na secção transversal da fita obtida por "melt-spinning". (a) e (b) espaçamento entre os pontos igual a $1\mu\text{m}$ . . . . .	64
Figura 4.8 - Variação da microdureza Vickers em função da temperatura para tratamento isocronos de 1 hora. Amostra bruta de fundição deformada a frio por laminação com 33% de redução em espessura. Carga igual a 1000 g. . . . .	65
Figura 4.9 - Evolução da porosidade das amostras, sem ataque, com aumento de 39 X: (a) estado bruto de fundição (BF); (b) deformada %RE 33 e recozida a $900^{\circ}\text{C}$ ; (c) deformada %RE 55 e recozida a $900^{\circ}\text{C}$ ; (d) deformada %RE 72 e recozida a $900^{\circ}\text{C}$ ; (e) deformada %RE 82 e recozida a $900^{\circ}\text{C}$ e (f) deformada %RE 89 e recozida a $900^{\circ}\text{C}$ . . . . .	68
Figura 4.10 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a primeira redução de 33% e recozimento a $900^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. Ataque com	

cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X. ....	69
Figura 4.11 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a segunda redução, %RE 55 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X. ....	70
Figura 4.12 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a terceira redução, %RE 72 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X. ....	71
Figura 4.13 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a quarta redução, %RE 82 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X. ....	72
Figura 4.14 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a quinta redução, %RE 89 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 60 X; (b) aumento 120 X. ....	73
Figura 4.15 - Curva DSC da amostra bruta de fundição limada. O evento exotérmico ocorre entre cerca de 376 a 697°C, apresentando pico em 535°C. A energia associada ao evento foi de aproximadamente 24 J/g. ....	74
Figura 4.16 - Variação da microdureza Vickers em função da temperatura para tratamentos isocronos de 1 hora. Amostra bruta de fundição deformada por limagem (cavacos). Carga igual a 50 g. ....	75
Figura 4.17 - Microestrutura dos cavacos obtidos por limagem. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) após deformação, aumento 240 X; (b) após recozimento a 600°C por 1 hora, aumento 240 X. ....	76
Figura 4.18 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em µm) na amostra bruta de fundição recozida a 900°C por 5 horas. Secção transversal do lingote. (a), (b) e (c) se referem a linhas aleatoriamente escolhidas em diferentes regiões da amostra. Espaçamento entre os pontos igual a 7 µm. ....	78
Figura 4.19 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em µm) na amostra bruta de fundição após 5 ciclos de deformação/recozimento (%RE 89). Secção transversal do lingote. Espaçamento entre os pontos igual a 7 µm. ....	79
Figura 4.20 - Redistribuição do soluto ajudada pela migração de contorno de grão. Os pontos representam a segregação (solução sólida mais rica ou mais pobre em soluto). Na passagem de a) para b), com a migração do contorno, a difusão ao longo do contorno pode causar homogeneização, ao menos parcialmente. Na área entre as posições inicial e final do contorno b), ocorre a redistribuição de soluto <sup>(60)</sup> . ....	80
Figura 4.21 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em µm) na amostra bruta de fundição após 5 ciclos de	

deformação/recozimento (%RE 89). Secção longitudinal do lingote. Espaçamento entre os pontos igual a 7 $\mu\text{m}$ . . . . .	81
Figura 4.22 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em $\mu\text{m}$ ) nos cavacos da amostra bruta de fundição recozidos a 600°C por 1 hora. Espaçamento entre os pontos igual a 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	82
Figura 4.23 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição recozidos a 1000°C por 48 horas. Secção transversal do lingote. Espaçamento entre os pontos igual a 10 $\mu\text{m}$ . . . . .	83
Figura 4.24 - Micrografias da amostra bruta de fundição após recozimento a 1000°C por 48 horas. Ataque com cloreto férrico-ácido clorídrico-etanol. (a) aumento de 48X; (b) aumento de 97X. . . . .	85
Figura 4.25 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em $\mu\text{m}$ ) na fita obtida por "melting-spinning" recozidas a 900°C por 5 horas). Análise na superfície. Espaçamento entre os pontos igual a 1 $\mu\text{m}$ . . . . .	86
Figura 4.26 - Microestrutura da secção transversal das fitas obtidas por "melt-spinning" após recozimento a 900°C por 5 horas, aumento 200X. . . . .	87
Figura 4.27 - Difratoograma de raios X da reflexão 311 (radiação $\text{FeK}\alpha$ ) mostrando o efeito da deformação no alargamento. A linha contínua corresponde à medida dos cavacos da liga bruta de fundição. A linha tracejada corresponde à medida dos cavacos da amostra homogeneizada (1000°C por 48 horas) . . . . .	88
Figura 4.28 - Difratoograma de raios X da reflexão 311 (radiação $\text{FeK}\alpha$ ) mostrando o efeito da deformação no alargamento. A linha contínua corresponde à medida dos cavacos da liga bruta de fundição. A linha tracejada corresponde à medida dos cavacos da amostra homogeneizada (1000°C por 48 horas). Ambas as amostras foram recozidas a 600°C durante 1 hora. . . . .	89
Figura 4.29 - Difratoograma de raios X da reflexão 311 (radiação $\text{FeK}\alpha$ ) mostrando o efeito da deformação no alargamento. A linha contínua corresponde à medida dos cavacos da liga bruta de fundição. A linha tracejada corresponde à medida dos cavacos da amostra homogeneizada (1000°C por 48 horas). As duas amostras foram recozidas a 800°C durante 1 hora. . . . .	90

# 1. INTRODUÇÃO

O cobre é um dos poucos metais, assim como o ouro, a prata e o chumbo, que se pode considerar como pré-histórico. Por volta de 5000 a 4000 a.C. o Homem descobriu que o cobre nativo podia por martelagens e aquecimentos alternados ser endurecido, amolecido e conformado, produzindo-se assim objetos, ferramentas e armas<sup>(1-2)</sup>.

O cobre é um material mole, bastante maleável, dúctil e tenaz, podendo ser trabalhado a frio com redução em área acima de 90%. Apresenta também altas condutividades elétrica e térmica, resistência mecânica razoável, boa trabalhabilidade, tanto por deformação como por corte, e uma razoável resistência à ação da atmosfera, à água do mar e a alguns reagentes químicos<sup>(3)</sup>.

As principais aplicações do cobre são: como condutor e outros artigos de eletricidade, como armamentos e munições, como elemento de liga na elaboração de latões e bronzes. Ele também é utilizado na forma pura ou de ligas, na indústria automobilística e na construção civil.

Diferentemente da maioria dos metais, o cobre é muito utilizado como metal puro: cerca de 2/3 da produção total<sup>(2)</sup>.

O cobre pode também se associar a outros elementos para formar ligas com propriedades interessantes. Uma das primeiras ligas da qual se tem conhecimento, foi obtida por mistura acidental de estanho e minério de cobre, dando origem ao bronze. Estima-se que a produção do bronze tenha começado entre os sumerianos em torno de 3000 a.C.. Além do bronze, outras ligas foram fortuitamente produzidas. Como exemplos, podem ser citadas as ligas "paitung" (cobre-níquel) e "pakton" (alpaca, ou liga cobre-níquel-zinco). Tais ligas teriam sido obtidas de um minério complexo contendo cobre e níquel, encontrado na província chinesa de Yunann. Tudo indica que as ligas cobre-níquel foram produzidas aproximadamente 2000 anos antes da descoberta do níquel como metal puro.

Neste trabalho utilizou-se uma liga cobre-níquel. Esta liga conhecida comercialmente como Monel, pode ser endurecida por deformação a frio (encruamento). Apresenta altas resistência e tenacidade em uma ampla faixa de temperaturas e excelente resistência à corrosão. A liga monel é mais resistente à corrosão do que o níquel em condições redutoras e, também, em relação ao cobre sob condições oxidantes<sup>(3)</sup>.

As aplicações típicas desta liga são: como válvulas e bombas, eixos de hélice, guarnições e grampos, componentes elétricos e eletrônicos, equipamentos para processamento químico, tanques para gasolina e água, vasos e tubos de processamento<sup>(4)</sup> e, particularmente, na área nuclear em todos os processamentos que envolvam o uso de fluor, inclusive os cilindros de armazenamento de UF<sub>6</sub><sup>(5)</sup>.

## 1.1. O SISTEMA Cu-Ni

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 temperatura e, conseqüentemente, tornam-se uma mistura de sólido e líquido em qualquer temperatura nesta faixa.

O sistema Cu-Ni foi escolhido para ser utilizado neste trabalho por apresentar um diagrama de fases de equilíbrio isomorfo, que é uma das formas mais simples de diagrama de equilíbrio. Nos sistemas isomorfos, os componentes são completamente solúveis tanto no estado líquido quanto no sólido. Além disso, este sistema apresenta um amplo intervalo de solidificação e, conseqüentemente, as ligas do sistema Cu-Ni podem apresentar acentuada segregação.

O diagrama de equilíbrio do sistema cobre-níquel é apresentado na Figura 1.1 em função da temperatura e composição, 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 são sólidas. Na área entre as linhas "liquidus" e "solidus", o sólido coexiste com o líquido.

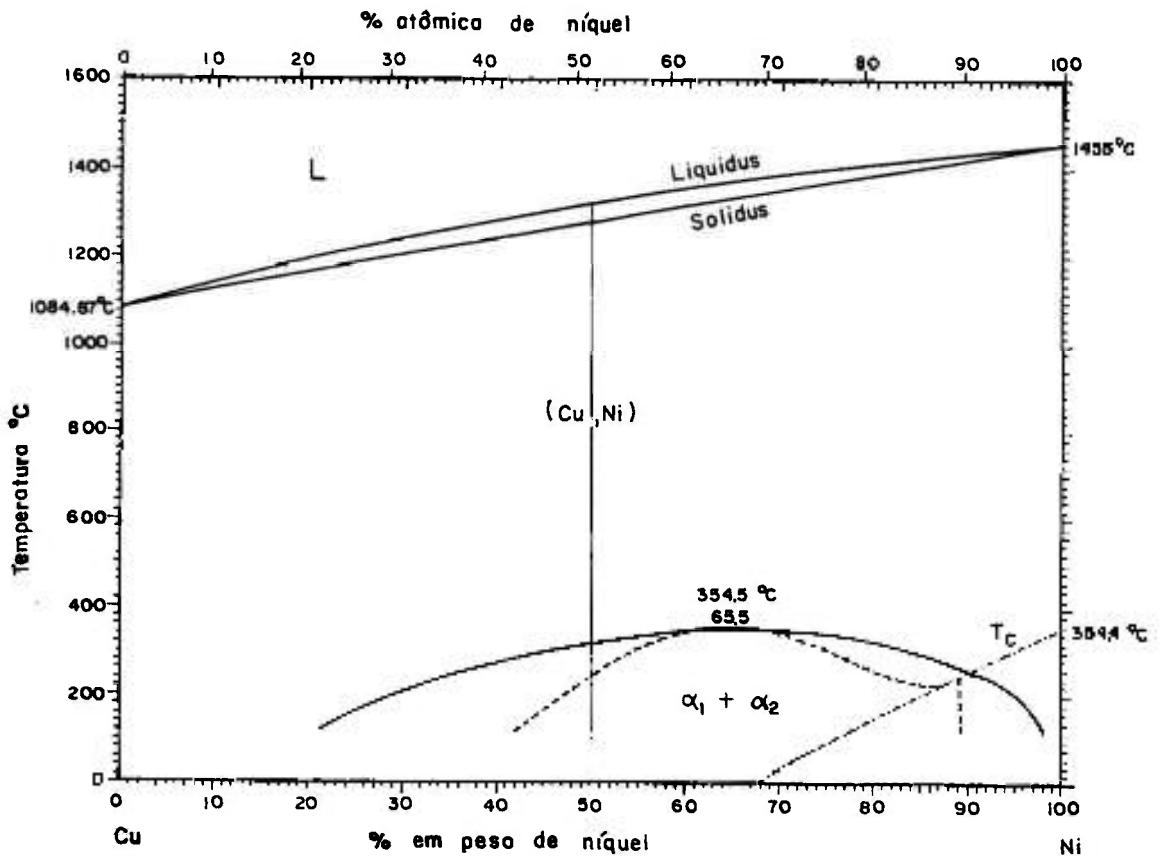


Figura 1.1 - Diagrama de equilíbrio do sistema Cu-Ni<sup>(6)</sup>.

Considerando-se que a liga utilizada neste trabalho tem composição aproximadamente equiatômica, observamos com auxílio do diagrama, que a faixa de temperatura de solidificação se encontra entre aproximadamente 1340 - 1280°C.

O cobre e níquel tem a mesma estrutura cristalina, cúbica de faces centradas (CFC), raios atômicos iguais a 1,278 Å para o cobre e 1,246 Å para o níquel e parâmetros de rede iguais a 3,6148 Å para o cobre e 3,5239 Å para o níquel<sup>(7)</sup>.

Conforme já foi mencionado, as ligas Cu-Ni mantêm a mesma estrutura CFC para todas as concentrações e são um exemplo de solubilidade sólida total. A substituição de átomos de Cu por Ni no reticulado cristalino do Cu puro é um exemplo clássico de solução sólida substitucional. Desde que os dois elementos podem ser substituídos em qualquer proporção por todo sistema, eles formam uma série contínua de soluções sólidas. A Figura 1.2 ilustra um esquema atômico de um gradiente composicional de uma liga Cu-Ni no estado bruto de fundição, com acentuado zonamento (o zonamento será discutido em detalhe no item 1.2.2). O plano atômico representado pertence à família {111}. Acompanhando o gradiente composicional haverá variação no parâmetro do reticulado cristalino. Considera-se uma posição vazia (lacuna) no centro e, a sua presença permite a movimentação dos átomos por troca de posição com lacunas e, conseqüentemente, a redistribuição dos átomos de níquel (pretos) e cobre (brancos) até formarem uma solução sólida uniforme, ou homogênea, se o tempo e a temperatura permitirem.

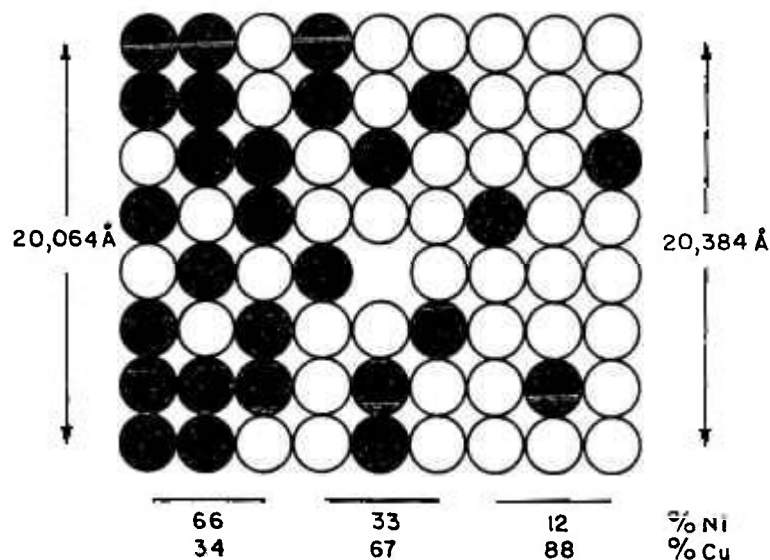


Figura 1.2 - Esquema atômico da distribuição de átomos de níquel (pretos) e cobre (brancos) em uma liga Cu-Ni no estado bruto de fundição com acentuado zonamento<sup>(8)</sup>.

A presença de átomos estranhos em uma solução sólida, com tamanho, distribuição eletrônica e valência diferentes, introduz perturbações no reticulado. Estas perturbações alteram as propriedades do material, em particular, as propriedades mecânicas. Se o soluto for substitucional, caso das ligas Cu-Ni, a substituição do átomo do solvente por um átomo com tamanho diferente dará origem a deformações localizadas no reticulado e alterações nas posições dos átomos da vizinhança para acomodar a disparidade de tamanho. Estas deformações tendem a aumentar com o aumento da concentração do soluto. Em sistemas que apresentam solubilidade sólida total, as deformações do reticulado são máximas para composições em torno de 50% atômica.

A importância das deformações localizadas na vizinhança dos átomos do soluto advem da sua influência sobre os defeitos lineares da rede chamados discordâncias. A movimentação de discordâncias é o principal mecanismo de deformação plástica nos sólidos cristalinos. Os campos de tensões das discordâncias interagem com os campos de tensões ao redor dos átomos de soluto dificultando o movimento das mesmas e tornando mais difícil a deformação plástica na solução sólida que no metal puro. Este mecanismo de aumento de resistência mecânica (ou mecanismo de endurecimento) é denominado endurecimento por solução sólida.

As propriedades de uma solução sólida, com tamanho de grão e homogeneidade constantes mostram mudanças graduais e contínuas à medida que a concentração do soluto é aumentada: a resistência à tração aumenta, a ductilidade usualmente diminui e a resistência elétrica é aumentada. Dados típicos para as ligas Cu-Ni são mostrados nos gráficos da Figura 1.3 .

As ligas Cu-Ni são obtidas na prática predominantemente por fundição. A solidificação destas ligas ocorre, em geral, em condições fora de equilíbrio, isto é, o resfriamento e a solidificação ocorrem tão rapidamente que não há tempo suficiente para que a liga atinja a composição de equilíbrio por difusão, de forma que a composição resultante não é homogênea ao longo do lingote. A estrutura resultante é geralmente dendrítica (vide Capítulo 1.2) e o grau de segregação dendrítica, ou zonamento, depende da difusividade dos dois átomos, do tempo e da temperatura disponíveis para a difusão. O zonamento pode ser completamente eliminado por difusão no estado sólido, isto é, por tratamentos térmicos em altas temperaturas. Por esta razão a difusão será discutida em seguida, com ênfase para o sistema Cu-Ni. A solidificação, a segregação e a homogeneização serão tratadas em tópicos posteriores.

A difusão em um sistema binário não homogêneo é usualmente tratada usando-se as leis de Fick e um só coeficiente de interdifusão  $D$ .  $D$  varia bastante com a composição, conforme pode ser observado na Figura 1.4 para o sistema cobre-níquel. Para entender como um só coeficiente de difusão pode ser empregado para descrever a difusão de dois componentes, é conveniente considerar a curva de concentração versus distância, Figura 1.5 (a) produzida pela interdifusão de cobre e níquel puros. Quantidades iguais de cobre e níquel cruzam o plano que inicialmente separava o Cu e Ni, Figura 1.5 . Esse plano é chamado de interface de Matano e está localizado sobre a curva concentração versus

distância. Os dois fluxos  $J_{Cu}$  e  $J_{Ni}$  através desta interface, são então, iguais e opostos e, portanto, as leis de Fick são capazes de tratar a interdifusão em termos de um só coeficiente,  $\bar{D}^{(9-14)}$ , chamado coeficiente de difusão química ou de interdifusão. O coeficiente de difusão química é empregado para descrever o processo de homogeneização.

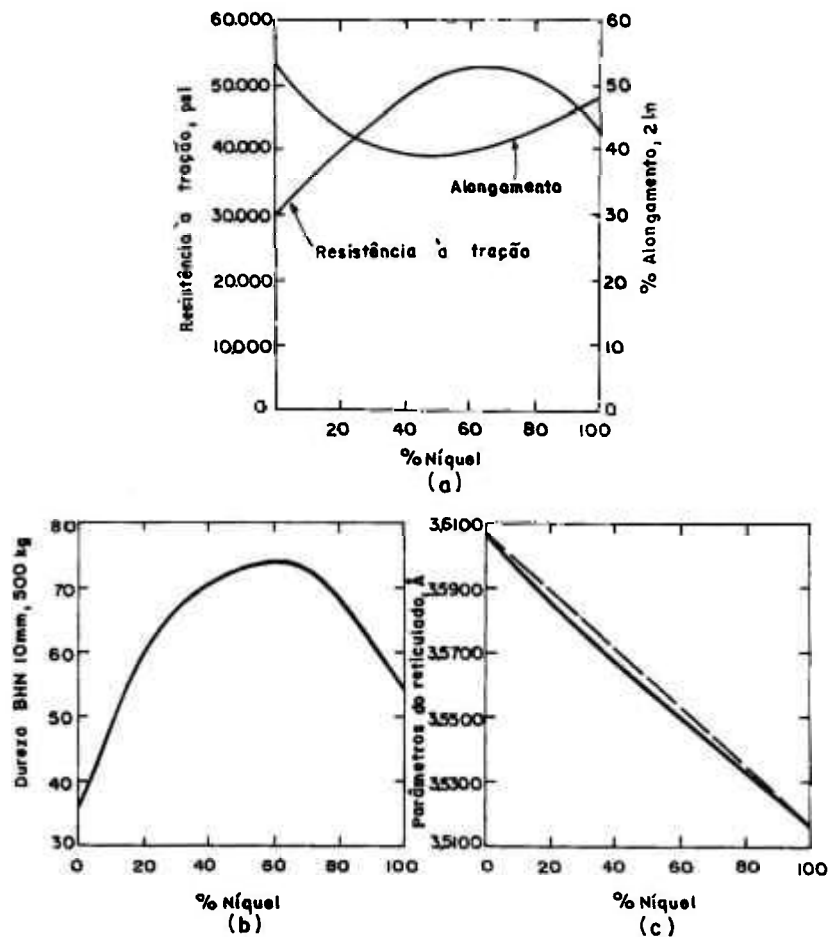


Figura 1.3 - Propriedades das ligas Cu-Ni, no estado recozido.  
a) resistência e ductilidade, b) dureza, c) parâmetros do reticulado, a linha tracejada indica a lei de Vegard<sup>(8)</sup>.

Por outro lado, os átomos de cobre se difundem na liga de modo apreciavelmente mais rápido do que os de níquel. Esta diferença de velocidade provoca a migração de lacunas no sentido contrário e faz com que haja deslocamento desta interface, chamada interface de Kirkendall. Neste caso, são definidos os coeficientes de difusão intrínsecos  $D_{Cu}$  e  $D_{Ni}$  para os dois metais. Estes coeficientes são parâmetros importantes pois permitem a determinação das velocidades atômicas individuais durante o processo de difusão.

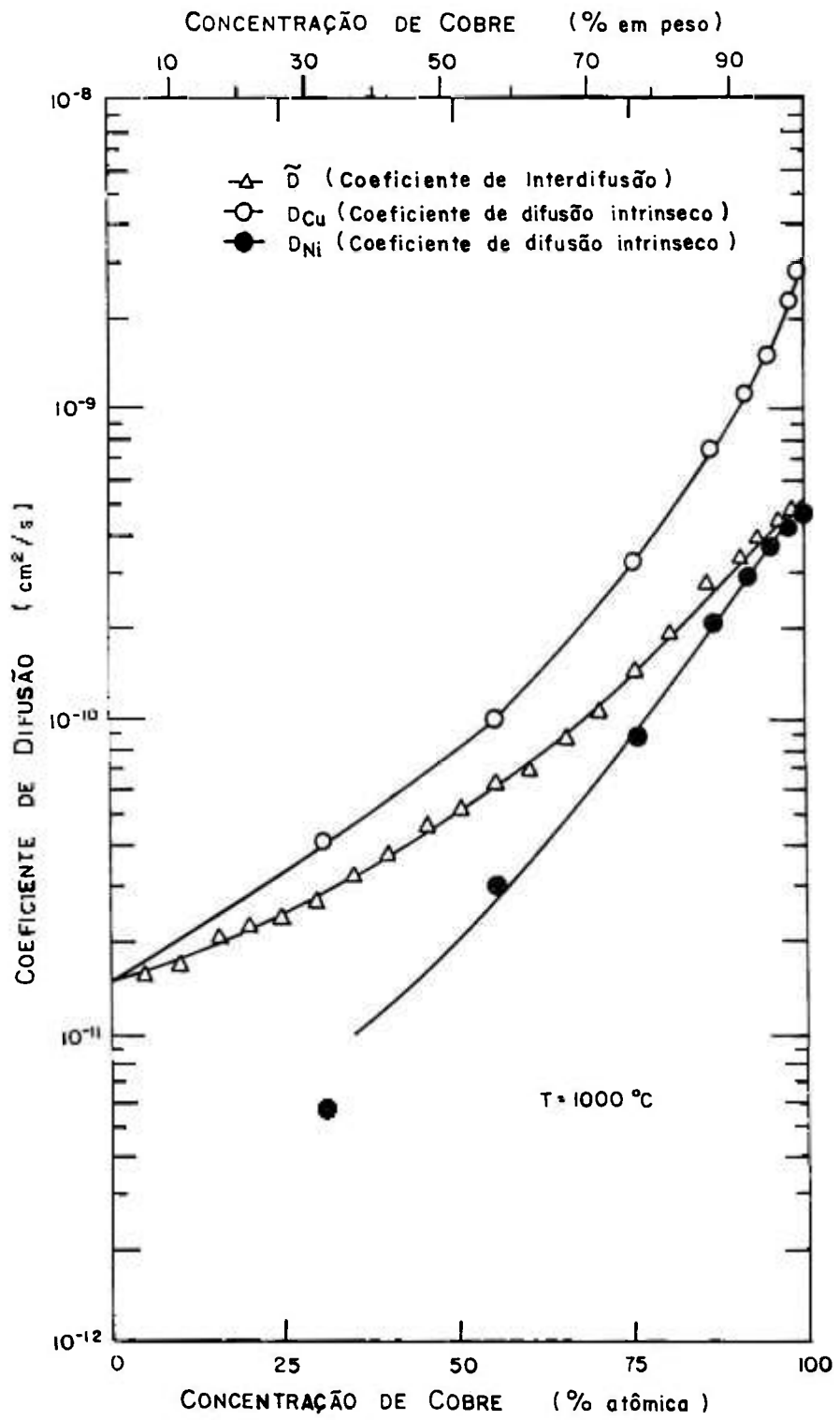
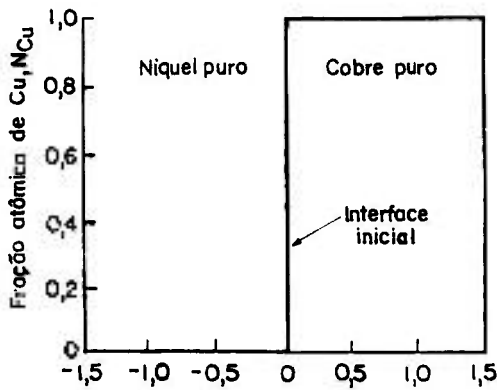
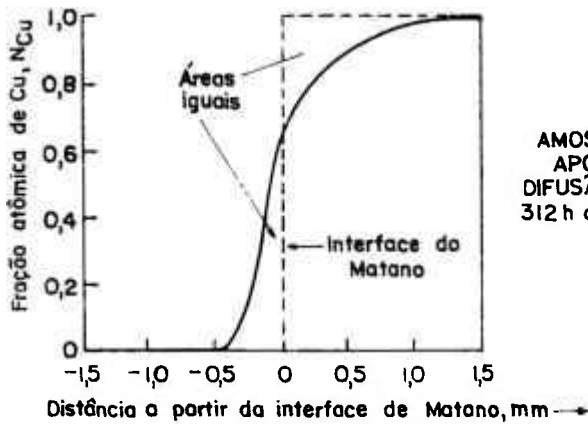
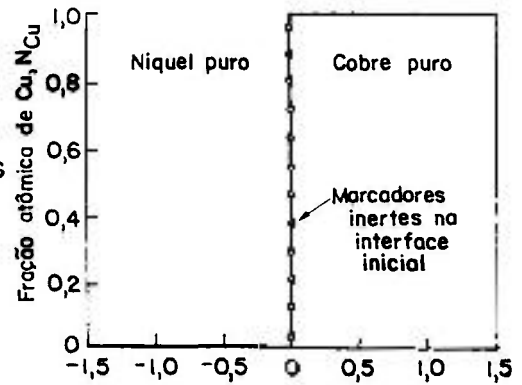


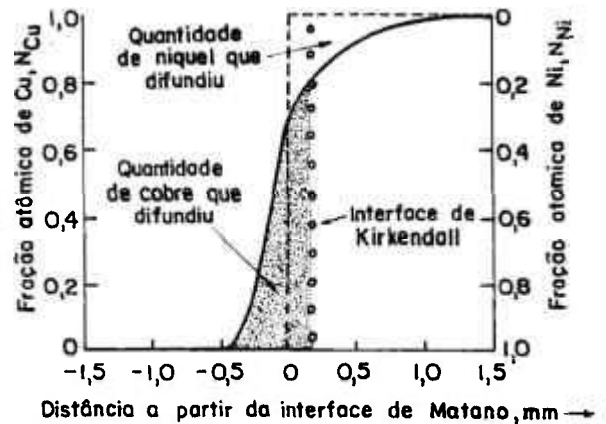
Figura 1.4 - Coeficiente de interdifusão,  $\tilde{D}$ , coeficientes intrínsecos de difusão  $D_{Cu}$  e  $D_{Ni}$  para liga Cu-Ni, função da concentração de cobre a 1000°C <sup>(10)</sup>.



CONDIÇÕES  
DAS AMOSTRAS  
ANTES DA  
DIFUSÃO



AMOSTRAS  
APÓS A  
DIFUSÃO POR  
312 h a 1054°C



(a) A interpretação usual da difusão entre cobre e níquel como interdifusão.

(b) O uso de uma interface de Kirkendall permite a determinação do comportamento da difusão intrínseca de ambos os componentes.

Figura 1.5 - Interpretações do comportamento da difusão apropriado para um coeficiente de interdifusão  $\tilde{D}$  e para os coeficientes intrínsecos de difusão  $D_{Cu}$  e  $D_{Ni}$  <sup>(11)</sup>.

As equações que descrevem a difusão em termos dos coeficientes intrínsecos de difusão  $D_{Cu}$  e  $D_{Ni}$  são:

$$J'_{Cu} = -D_{Cu} (dN_{Cu}/dx)$$

$$J'_{Ni} = -D_{Ni} (dN_{Ni}/dx)$$

onde o apóstrofo (') indica que o plano de referência é a interface móvel de Kirkendall. A experiência mostra que  $D_{Cu}$  é aproximadamente três vezes maior do que  $D_{Ni}$ , isto é  $J'_{Cu} = -3 J'_{Ni}$ .

A Figura 1.5 compara as duas interpretações para o caso do sistema Cu-Ni: a) interface de Matano e b) interface de Kirkendall.

O coeficiente de interdifusão está relacionado com os dois coeficientes intrínsecos de difusão do seguinte modo:

$$D = N_A D_B + N_B D_A$$

onde  $N_A$  e  $N_B$  são as frações atômicas dos dois componentes para uma dada composição. Os dados para o sistema cobre níquel, Figura 1.5, mostram que  $D$  tende para  $D_{Cu}$  quando  $N_{Cu} = 0$  e  $D = D_{Ni}$  quando  $N_{Ni} = 0$ , <sup>(9-11)</sup>.

Em seguida são apresentados os coeficientes de difusão do traçador,  $D^*$ , de  $^{63}Ni$  na liga Cu-Ni (45,4% atômica Cu) e de  $^{64}Cu$  na mesma liga, considerando-se uma temperatura igual a 900°C <sup>(10)</sup>:

Ni\* → Ni-Cu (45,4% atômica Cu)

$$D_{Ni}^* = 6,07 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cu\* → Ni-Cu (45,4% atômica Cu)

$$D_{Cu}^* = 1,34 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

O coeficiente de interdifusão,  $D$ , obtido por meio da Figura 1.4 é aproximadamente  $4,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  para a liga utilizada neste trabalho Cu-Ni (47,8% atômica Cu) e temperatura de 1000°C.

Finalmente, deve-se lembrar que a dependência com a temperatura é dada pela equação abaixo, pois a difusão é um processo termicamente ativado:

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

onde o  $D_0$  é o fator frequência,  $Q$  energia de ativação,  $R$  constante dos gases e  $T$  a temperatura. Os valores de  $D$  são geralmente apresentados segundo um diagrama de Arrhenius porque o gráfico de  $\log D$  em função de  $1/T$  é uma reta cuja inclinação é  $-Q/R$  e sua intercepção com o eixo das ordenadas igual a  $\log D_0$ .

## 1.2. SOLIDIFICAÇÃO DO SISTEMA Cu-Ni

A maioria dos produtos metálicos passa em algum estágio de sua fabricação, pela transformação do estado líquido para o estado sólido. A solidificação de um metal líquido é uma transformação de fase que se dá por nucleação e crescimento. 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 fundição e/ou tratados termicamente, mas também quando estes produtos são posteriormente trabalhados.

Os vários processos de solidificação envolvem a extração de calor do metal líquido de uma maneira mais ou menos controlada. A extração de calor muda a energia das fases (sólida e líquida) em dois modos<sup>(15)</sup>:

- há uma diminuição na entalpia do líquido ou sólido, devido ao resfriamento, que é dada por  $\Delta H = \int C_p dT$ , onde  $C_p$  é o calor específico a pressão constante.
- há uma diminuição na entalpia, devido a transformação de líquido para sólido, que é igual ao calor latente de fusão,  $\Delta H_f$ .

Além disto, a transformação líquido  $\rightarrow$  sólido causa diminuição da entropia ( $\Delta S$ ) é um processo reversível que ocorre com diminuição de energia livre de Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ).

### 1.2.1. ESTRUTURA DE LINGOTES

Quando um metal fundido se solidifica num molde, vários tipos de estruturas de solidificação são obtidos, dependendo da quantidade e das características dos solutos presentes no metal, das propriedades, do tamanho e da forma do molde utilizado, da temperatura e da técnica de vazamento. A Figura 1.6 apresenta esquematicamente estruturas típicas de lingote<sup>(16)</sup>:

O lingote utilizado neste trabalho apresenta uma estrutura semelhante à mostrada na Figura 1.6 (c), na qual três zonas de solidificação podem ser distinguidas. A primeira zona, denominada equiaxial externa ou coquilhada, é formada quando durante o vazamento o líquido super aquecido entra em contato com a parede fria do molde, sendo resfriado rapidamente abaixo da temperatura "liquidus". Os cristais coquilhados nucleiam em grande quantidade junto à parede do molde. Pouco tempo depois, o gradiente de temperatura na parede do molde diminui e os cristais coquilhados crescem dendriticamente em certas direções cristalográficas, por exemplo  $[100]$  para o caso de metais cúbicos de face centrada. Estes cristais crescem rapidamente, em direção paralela e sentido oposto ao fluxo de calor, levando a formação da zona colunar. Durante o crescimento da zona colunar três regiões podem ser distinguidas. Elas são, a líquida, líquida mais

sólida conhecida como zona de "mushy" ou zona pastosa e a região sólida, Figura 1.7. A zona de mushy é a região onde todas as características do produto final, isto é, densidade, forma, tamanho e distribuição de variações de concentrações, precipitados, e poros são determinadas<sup>(15-17)</sup>. Dendritas com ramos paralelos à direção do fluxo de calor podem crescer mais rapidamente do que as dendritas cujos eixos principais não são perpendiculares à parede do molde. Em alguns casos o crescimento é impedido pelos cristais vizinhos. Os ramos dendríticos primários que estão crescendo preferencialmente, formam ramos dendríticos secundários e, mesmo, terciários.

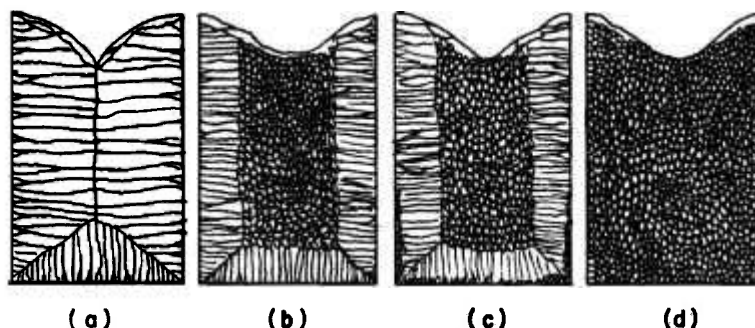


Figura 1.6 - Macroestruturas típicas de lingotes: (a) grãos colunares, (b) grãos colunares e grãos equiaxiais no centro, (c) grãos equiaxiais coquilhados, grãos colunares e grãos equiaxiais no centro, (d) grãos equiaxiais<sup>(16)</sup>.

A terceira zona, denominada equiaxial interna, consiste de grãos equiaxiais orientados ao acaso, no centro do lingote. A presença destes grãos é causada pela refusão dos ramos dendríticos secundários. A forma equiaxial é devida à extração de calor latente, radialmente, através do líquido levemente super-resfriado devido aos efeitos térmico e constitucional. A transição de crescimento colunar para equiaxial é fortemente dependente do grau de convecção no líquido<sup>(18)</sup>.

Os lingotes que se solidificam com estruturas semelhantes às apresentadas na Figura 1.6 (b) e (c) raramente são homogêneos. Estes lingotes apresentam heterogeneidades químicas denominadas segregação.

### 1.2.2. SEGREGAÇÃO

A segregação pode ser dividida em microsegregação e macrosegregação. Esta separação está relacionada com a estrutura dendrítica obtida no estado bruto de fundição. Diferenças de composição química cuja distância não excede o tamanho de um grão, isto é, distância entre os próprios braços dendríticos, são denominadas microsegregação. No caso de macrosegregação as diferenças de composição podem variar com distâncias maiores que o diâmetro de alguns

grãos<sup>(19-23)</sup>. O tipo e a localização da macrossegregação são grandemente influenciados pelas propriedades físicas dos componentes da liga e pela convecção térmica. A macrossegregação pode resultar tanto de mudanças no líquido antes da frente S/L ter avançado consideravelmente, como ser devida ao movimento do líquido na zona de mushy atrás da frente de solidificação<sup>(19-23)</sup>.

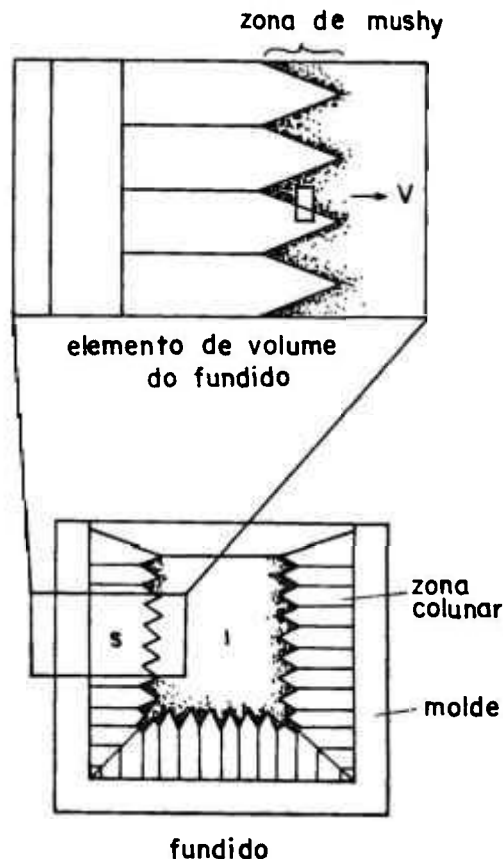


Figura 1.7 - Solidificação convencional de lingotes - "zona de mushy"<sup>(15)</sup>.

Geralmente, a macrossegregação não pode ser eliminada por tratamento térmico e nem por subsequente conformação mecânica, permanecendo nos produtos acabados, enquanto a microsegregação pode ser reduzida por tratamentos térmicos<sup>(16)</sup>.

Frequentemente é necessário reduzir a microsegregação para minimizar seus efeitos nas propriedades mecânicas dos produtos fundidos. O espaçamento interdendrítico tem uma grande influência no tratamento de homogeneização, sendo a cinética de homogeneização favorecida para baixos espaçamentos interdendrítico.

A segregação do componente de baixo ponto de fusão na porção central do lingote se deve à rejeição de soluto na interface sólido/líquido e ao seu acúmulo na última porção do lingote que se solidifica. Esta segregação normal é a que pode ser facilmente prevista através do diagrama de fases. Este tipo de segregação existe sempre em soluções sólidas quando os cristais que se formam na parede do molde crescem em direção ao centro do lingote<sup>(16)</sup>. A microestrutura assim formada é chamada zonada e é mostrada esquematicamente na Figura 1.8.

C1, C2, C3, C4 representam as diferentes concentrações do componente de alto ponto de fusão no interior de uma dendrita e são denominadas linhas de iso-concentração de soluto.

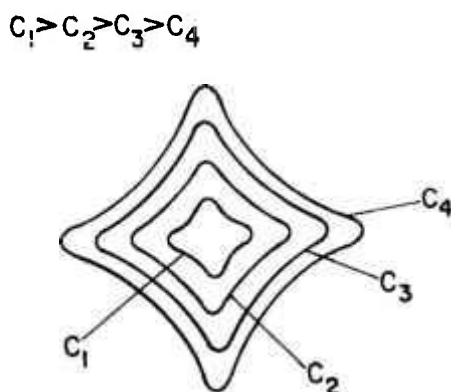


Figura 1.8 - Ilustração esquemática de uma estrutura zonada (seção transversal de uma dendrita)<sup>(24)</sup>.

Em geral, é desejável que o espaçamento entre ramos dendríticos seja o mais estreito possível, uma vez que a microsegregação existente entre ramos dendríticos que estejam muito separados dificulta a homogeneização (distâncias de difusão maiores) e piora as propriedades mecânicas do fundido. Para remover a microsegregação os lingotes são tratados termicamente.

### 1.2.3. SOLIDIFICAÇÃO DE LIGAS MONOFÁSICAS<sup>(24-30)</sup>

Na prática, a solidificação de ligas depende de interações complexas entre gradientes de temperatura, taxas de resfriamento e velocidade de crescimento.

A solidificação dendrítica é causada por gradientes de concentração que são estabelecidos no líquido quando a solidificação ocorre tão rapidamente que não há tempo suficiente para o equilíbrio entre todo o sólido e todo o líquido. Este gradiente de concentração leva a um super-resfriamento constitucional, que

favorece o crescimento de protuberâncias dos cristais superficiais. Como átomos de soluto são rejeitados durante o crescimento dos cristais, ocorre uma aglomeração destes átomos na interface S/L. Esta camada rica em soluto torna-se super-resfriada constitucionalmente e a ponta de qualquer protuberância que se projete desta camada pode torna-se estável, e crescer, tornando-se dessa forma uma haste dendrítica primária, Figura 1.9<sup>(24)</sup>.

Estas hastes primárias podem ser suficientes em número para formar um arranjo paralelo e contínuo, denominado frente de crescimento celular. Frequentemente a rejeição lateral de soluto leva a formação de braços secundários e até terciários, originando dessa maneira a morfologia dendrítica. Esta morfologia depende da velocidade local de solidificação e do gradiente de temperatura. A baixas velocidades de solidificação, o soluto tem tempo para difundir à frente da interface S/L, no líquido, de modo que o crescimento é planar. A altas velocidades, o soluto aglomerado junto à interface cria um potencial para o super-resfriamento constitucional<sup>(29)</sup>.

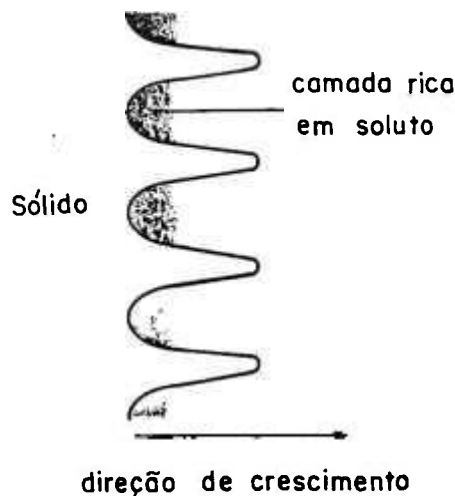


Figura 1.9 - Condições que levam ao crescimento dendrítico<sup>(29)</sup>.

O super-resfriamento constitucional à frente da interface de crescimento S/L em ligas é apresentado na Figura 1.10.

O termo super-resfriamento constitucional tem sido frequentemente usado para explicar muitos aspectos da solidificação. Na realidade, a temperatura de solidificação diminui quando a composição química muda na interface S/L, à medida que a solidificação tem prosseguimento. O super-resfriamento é produzido na interface e não somente à frente da interface. Ohno<sup>(16)</sup> sugere ser mais razoável explicar que o super-resfriamento térmico da definição clássica é reduzido pela mudança da composição química no líquido adjacente à interface e que posições locais da interface onde a redução do super-resfriamento é menor crescem preferencialmente.

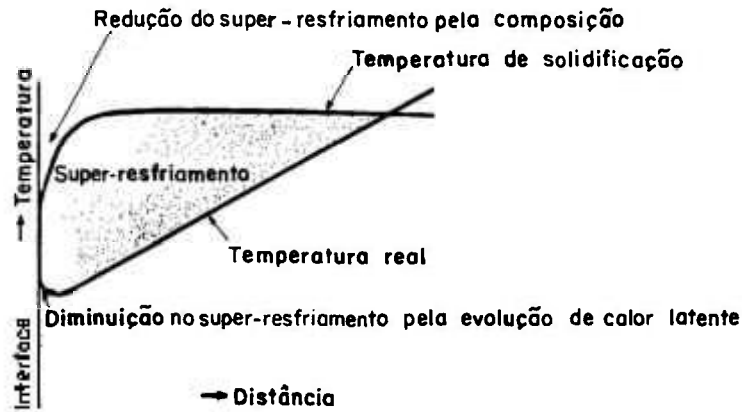


Figura 1.10 - Redução do super-resfriamento no líquido à frente da interface<sup>(16)</sup>.

O mesmo autor<sup>(16)</sup> enfatiza fortemente, que a condição de solidificação em equilíbrio nunca é obtida na solidificação real e que há sempre um super-resfriamento na interface S/L em avanço para o crescimento do cristal. Uma vez nucleadas, as dendritas se espalham por todos os lados como mostra a Figura 1.11. Quando a solidificação se completa várias dendritas se juntam como uma malha para formar um único grão (cristal). A diferença de orientação cristalográfica entre os braços das dendritas é de somente uns poucos graus e é acomodada pelos contornos de grão de baixo ângulo, que consistem de arranjos de discordâncias. Os cristais são separados por contornos de grão de alto ângulo que, tipicamente tem desorientações maiores que  $10^\circ$ . Portanto, o tamanho de grão de fundidos é controlado pelo número de sítios de nucleação, embora a escala da estrutura dendrítica seja controlada pela taxa de solidificação, uma vez que esta controla o grau de super-resfriamento constitucional<sup>(29)</sup>.

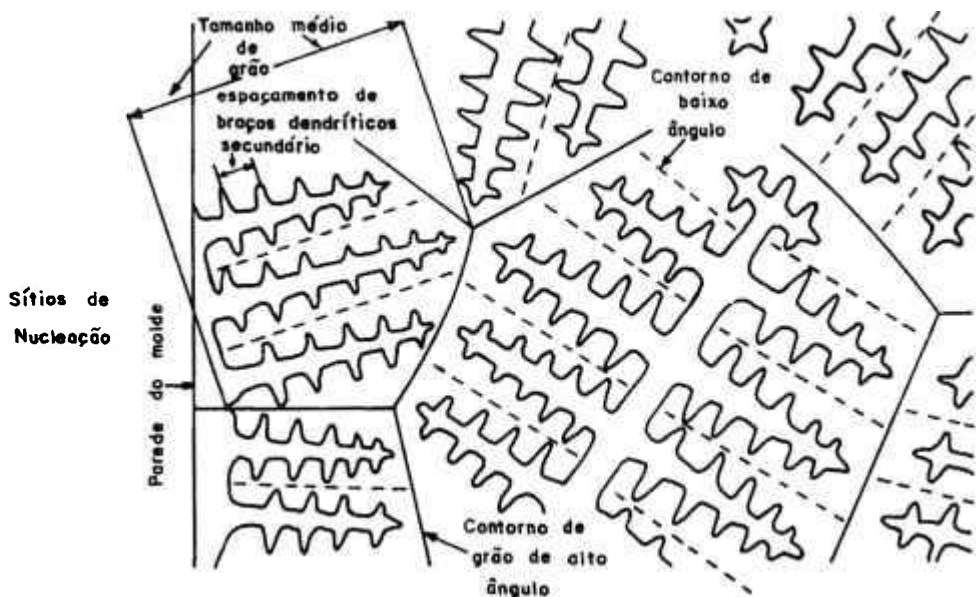


Figura 1.11 - Microestrutura após solidificação (esquemática)<sup>(29)</sup>.

Dahl<sup>(30)</sup> apresenta um quadro mais geral e completo das diferentes morfologias de solidificação ("Erstarrungsmorphologie"), conforme ilustra a Figura 1.12.

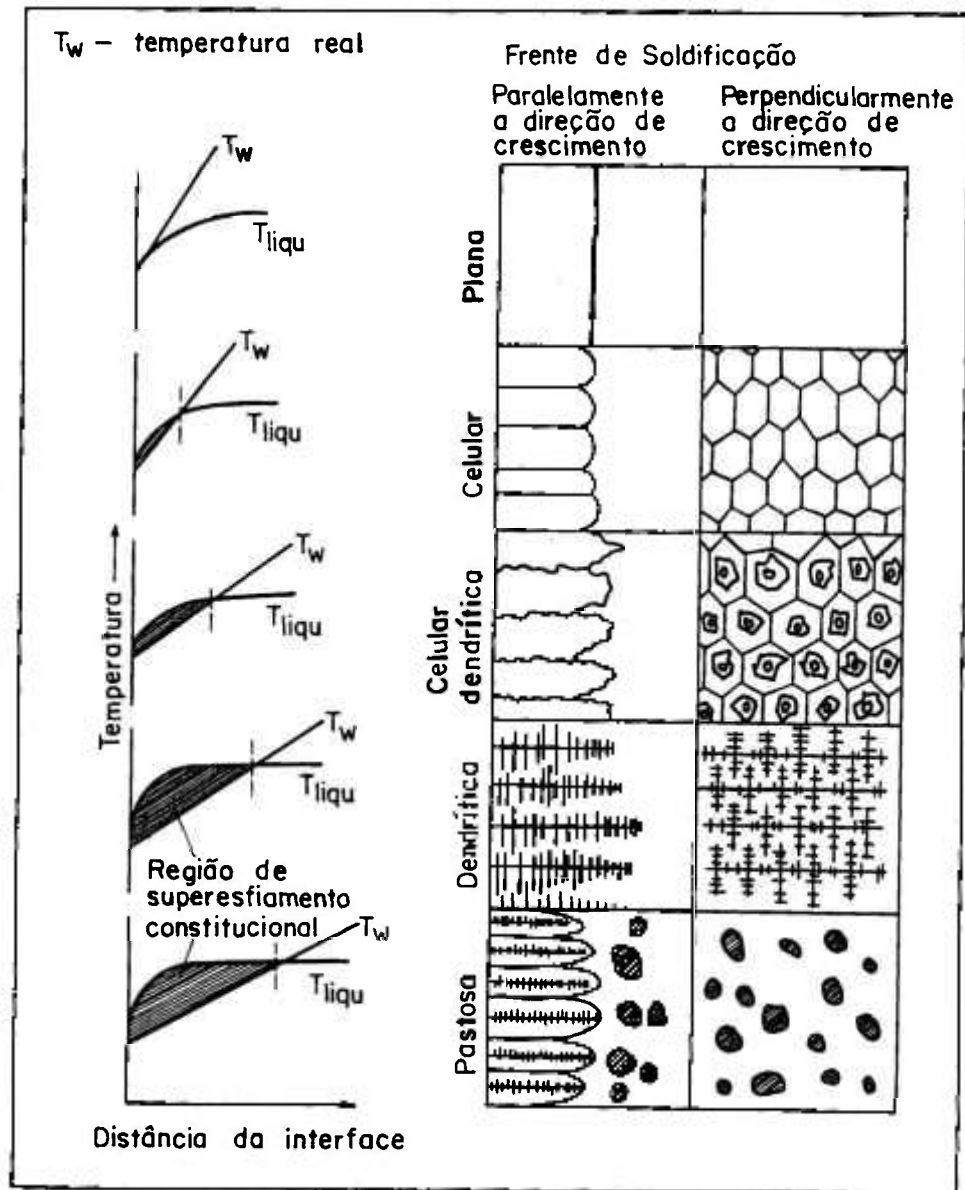


Figura 1.12. - Morfologias de solidificação em função da retirada de calor  
a) frente plana; b) celular; c) celular dendrítica;  
d) dendrítica; e) pastosa <sup>(30)</sup>.

#### 1.2.4 - SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA Cu-Ni

Em relação à liga cobre-níquel, a primeira porção do metal a se solidificar tem uma composição diferente da composição nominal da liga, sendo

consideravelmente mais rica em níquel. A última porção é correspondentemente, mais rica em cobre.

Sob condições usuais de solidificação, a composição de equilíbrio não é estabelecida entre as fases sólida e líquida, durante a solidificação, devido à falta de tempo para a adequada difusão na fase sólida. Na prática pode-se esperar alguma difusão no estado sólido. A composição do núcleo, ou centro, varia gradualmente, em direção à composição nominal da liga, ao longo da linha BC, como mostra a Figura 1.13.

O diagrama indica a formação de uma estrutura zonada, tendo uma composição no ponto C igual a aproximadamente 60% Ni - 40% Cu correspondente ao centro da dendrita e, no ponto D igual a aproximadamente 38% Ni-62% Cu correspondente a casca externa da dendrita<sup>(16)</sup>.

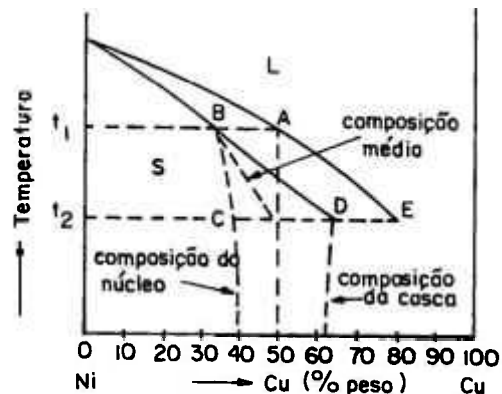


Figura 1.13 - Solidificação com difusão parcial no sólido<sup>(16)</sup>.

### 1.2.5. SOLIDIFICAÇÃO RÁPIDA <sup>(31-33)</sup>

O fenômeno de solidificação foi também estudado utilizando-se como técnica a solidificação rápida por "melt spinning".

Sabe-se que as estruturas dendríticas são refinadas com o aumento da velocidade de resfriamento. Embora a velocidade de resfriamento seja um parâmetro útil, principalmente em relação aos aspectos de processamento, a velocidade de solidificação é um conceito mais básico, pois envolve o comportamento efetivo da interface, incluindo a difusão de soluto local e a cinética interfacial. Conforme visto anteriormente, no item 1.2.3, quando a interface S/L é instável ocorre a formação de dendritas e variações de composição, particularmente no caso das ligas Cu-Ni.

A velocidade de resfriamento pode ser estimada com precisão relativamente maior através de medidas do espaçamento de braços dendríticos.

O espaçamento de braços dendríticos primários não é indicado para determinar a velocidade de resfriamento, pois a nucleação dos braços primários pode ocorrer aleatoriamente no líquido e, também, pelo fato desses braços não serem uniformes. Entretanto, uma vez nucleados, o espaçamento dos braços secundários é ditado pelas condições de solidificação.

A relação empírica:

$$\lambda = A \varepsilon^{-n} \quad [1.1]$$

foi estabelecida entre o espaçamento de braços dendríticos secundários  $\lambda$  e a taxa de resfriamento  $\varepsilon$ , a baixas velocidades de resfriamento, com  $n = 1/3$  e  $A =$  constante. A equação 1.1, pode ser extensiva a regiões com alta taxa de resfriamento ( $10^6$  K/s), características das dendritas observadas nas microestruturas das ligas obtidas por solidificação rápida. Esta relação tem sido muito utilizada para estimar as velocidades de resfriamento, mas sua aplicação é restrita à ligas para as quais os valores de  $n$  e  $A$  tenham sido determinados experimentalmente. A Figura 1.14 apresenta um gráfico com espaçamentos dendríticos em função das velocidades de resfriamento para aços inoxidáveis austeníticos, aços maraging, ligas de cobre e ligas alumínio<sup>(33)</sup>.

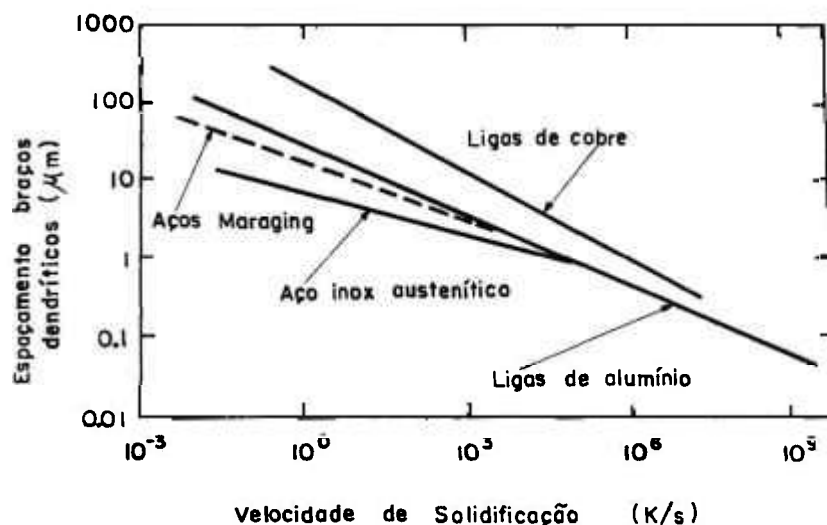


Figura 1.14 - Espaçamento dos braços dendríticos em função da velocidade de solidificação para aços, ligas de cobre e ligas de alumínio<sup>(31)</sup>.

A Tabela 1.1 apresenta parâmetros típicos de solidificação rápida por "melt spinning".

Tabela 1.1 - Parâmetros típicos de solidificação rápida por "melt spinning"<sup>(31)</sup>.

Temperatura de fusão (K)	$10^3$
Espessura da fita fundida (m)	$5 \times 10^{-5}$
Gradiente de temperatura (K/m)	$10^7$
Velocidade de resfriamento (K/s)	$4 \times 10^6$
Velocidade isotérmica (m/s)	0,2
Crescimento de cristal (m/s) limitado pelo fluxo de calor	0,5

As características e vantagens da solidificação rápida, sob ponto de vista microestrutural e constitucional, podem ser resumidas da seguinte forma <sup>(31)</sup>:

- formação de fases amorfas;
- formação de fases metaestáveis;
- produção de amplas soluções sólidas;
- tamanho de grão refinado;
- redução da microsegregação;
- maior homogeneidade microestrutural;
- não ocorrência de macrosegregação.

### 1.3. HOMOGENEIZAÇÃO DE LIGAS COM ÊNFASE NO SISTEMA Cu-Ni<sup>(34-37)</sup>

O objetivo principal deste item é obter expressões simplificadas para o tempo e a temperatura de homogeneização necessários.

A segregação de soluto devido ao zonamento pode ser mais facilmente removida se a estrutura de equilíbrio da liga for monofásica. Esta microsegregação pode ser reduzida por tratamento térmico em altas temperaturas, ao qual se dá o nome de homogeneização.

Durante a solidificação de uma liga, conforme já mencionado anteriormente, a interface sólido/líquido rejeita soluto para o líquido quando a solubilidade do soluto no sólido é menor que no líquido. Neste caso o coeficiente de distribuição é menor que 1:

$$k = \frac{C_s}{C_l} < 1 \quad [1.2]$$

onde:  $k$ =coeficiente de distribuição,  
 $C_s$ =concentração de soluto no sólido e  
 $C_l$ =concentração de soluto no líquido.

A Figura 1.15 apresenta o diagrama de fases esquemático de uma liga com  $k < 1$ .

Nos tratamentos existentes para mostrar a variação da concentração de soluto considera-se crescimento unidirecional com interface plana. Em todos eles, para  $k < 1$ , há um aumento da concentração de soluto no líquido à medida que se aumenta a fração solidificada, tendo o primeiro sólido formado a composição,  $kC_0$ , onde  $C_0$  é igual à concentração da liga.

Os modelos mais simples não levam em conta parâmetros de solidificação como  $G$  (gradiente térmico no líquido à frente da interface de crescimento) e  $V$  (velocidade de crescimento).

Para se determinar as mudanças que ocorrem durante a homogeneização do sólido resfriado, após a solidificação, pode-se considerar apenas um braço dendrítico, devido à simetria. Em princípio, a forma da segregação de soluto pode ser descrita aproximadamente pela equação de Scheil<sup>(34)</sup> (vide Figura 1.16).

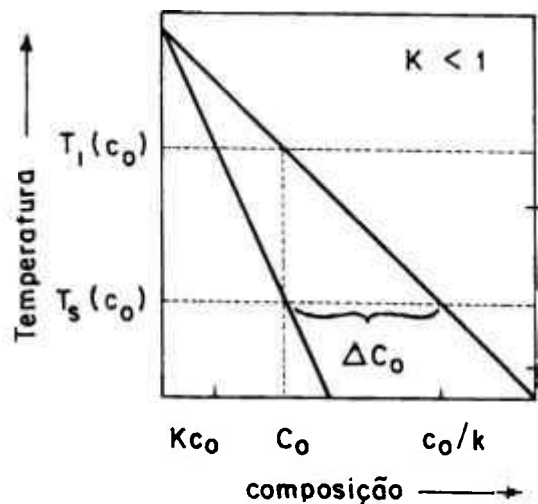


Figura 1.15 - Diagrama de fases esquemático para  $k = C_s / C_l < 1$ .

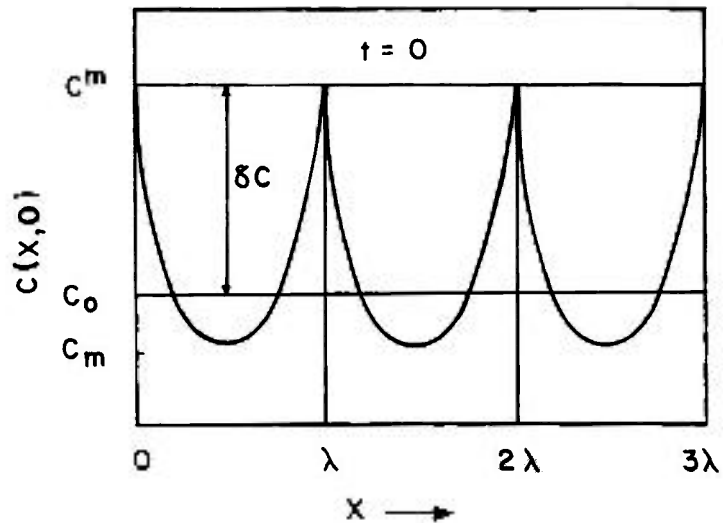


Figura 1.16 - Perfil de distribuição de concentração em função da distância<sup>(34)</sup>.

$$\frac{C_i}{C_o} = \frac{1}{(1-f_s)^\rho} = \frac{1}{f_i^\rho} \quad [1.3]$$

onde  $f_s$  = fração volumétrica do sólido ( $1 - f_i$ )  
 $\rho$  = coeficiente complementar de distribuição ( $1 - k$ ).

As possíveis distribuições originais podem ser relacionadas entre si pelo uso de constantes<sup>(34)</sup>.

As mudanças podem ser tratadas aproximadamente pelo uso da segunda lei de Fick, equação unidimensional de difusão dependente do tempo:

$$D_s \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad [1.4]$$

Uma solução para esta equação envolve funções cíclica e exponencial. A função exponencial é mais provável estar associada à dependência com o tempo, e uma função cosseno ou seno é mais indicada para refletir as características de distribuição como as da Figura 1.16. Na prática a distribuição de soluto pode ter qualquer forma. Contudo, será mostrado que mudanças análogas ocorrem na distribuição, independentemente do estado inicial.

Então, pode-se supor que:

$$C = C_0 + \delta C \exp(a\eta)\cos(bx) \quad [1.5]$$

onde:

$\delta C$  = amplitude inicial da variação de concentração, Figura 1.16.

Utilizando-se a equação 1.5 na equação 1.4, obtém-se:

$$a = -D_s b^2$$

portanto:

$$C = C_0 + \delta C \exp(-D_s b^2 \eta)\cos(bx) \quad [1.6]$$

O valor de  $b$  pode ser calculado usando condições de contorno. Assim, o gradiente da concentração na origem precisa ser igual a zero em qualquer tempo  $t$ , pois a origem é um ponto de simetria. Pode-se supor isto como verdadeiro mesmo para gradientes de distribuição como os da Figura 1.16, não definidos matematicamente. A condição de gradiente zero já é satisfeita pela equação 1.5 para valores  $\lambda/2$ . O gradiente de concentração precisa também ser zero em  $\lambda$  (um outro ponto de simetria) para todos os valores de  $t$ . Isto só é verdadeiro se:

$$\text{sen}(b\lambda) = 0$$

de modo que

$$b\lambda = n\pi$$

onde  $n$  é um inteiro. A solução geral final é:

$$C = C_0 + \delta C \exp(-D_s \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} \eta)\cos(\frac{n\pi x}{\lambda}) \quad [1.7]$$

A última condição a ser satisfeita é que a distribuição de concentração no começo da homogeneização, Figura 1.16, seja descrita pela equação 1.7, com  $t$  igual a zero. Obviamente, que uma distribuição não pode ser descrita por esta expressão a não ser que a distribuição inicial seja senoidal. Contudo, devido ao fato da equação de difusão, 1.4 ser linear, um número qualquer de equações similares, com diferentes  $n$ , pode ser adicionado. Isto é simplesmente a técnica de análise de Fourier, que leva a uma solução para qualquer distribuição inicial de soluto descrita por  $f(x)$ , da forma:

$$C = C_0 + \frac{2}{\lambda} \sum \exp(-D_s \frac{n^2 \pi^2}{\lambda^2} t) \cos(\frac{n\pi x}{\lambda}) \int_0^\lambda f(x) \cos(\frac{n\pi x}{\lambda}) dx \quad [1.8]$$

Esta solução pode ser usada para determinar a distribuição de concentração em qualquer tempo.

Supondo-se que a distribuição seja parabólica (Figura 1.16) com valores de concentração, máximo  $C^m$ , mínimo  $C_m$  e médio  $C_0$ , haverá descontinuidade na função em  $0, \lambda, 2\lambda, \dots, n$ , mas há um salto de  $-(8/\lambda)(C^m - C_m)$  na primeira derivada em  $0$  e  $\lambda$ . Não há saltos na segunda e derivadas mais altas. Os coeficientes de Fourier podem ser calculados diretamente por:

$$A_n = \frac{1}{n\pi} [-\sum_{s=1}^m J_s \operatorname{sen}(ny_s) - \frac{1}{i} \sum_{s=1}^m J'_s \cos(iy_s) + \frac{1}{i^2} \sum_{s=1}^m J''_s \operatorname{sen}(iy_s) + \dots] \quad [1.9]$$

onde  $J_s, J'_s, J''_s$  são saltos na função, primeira derivada, segunda derivadas, etc.

Da equação 1.9 podemos obter imediatamente os coeficientes de Fourier dados por:

$$A_n = \frac{16}{n^2 \lambda^2} (C^m - C_m)$$

Quando se assume uma distribuição assimétrica como a parabólica, os valores de distribuição máximo e mínimo não são independentes. Ao invés disso, eles estão relacionados pela condição de que a concentração média deve ser igual à concentração original,  $C_0$ .

Pode-se introduzir o valor adimensional,  $I$ , que é definido como o valor instantâneo da amplitude da distribuição comparado com o seu valor original,  $\delta C / (C^m - C_m)$ . Outra constante adimensional,  $n^2 \pi^2 D_s t / \lambda^2$  resulta nos cálculos anteriores. Usando esta constante, o tempo de relaxação  $\tau_n$ , pode ser definido por:

$$\tau_n = \frac{\lambda^2}{n^2 \pi^2 D_s} \quad [1.10]$$

A variação de concentração senoidal é muito útil porque, como pode ser visto da equação 1.7, os termos de alta ordem (comprimentos de onda curtos) decaem muito mais rapidamente do que os comprimentos de onda longos, e o processo de homogeneização deverá ser determinado por meio do tempo de relaxação do termo de baixa ordem, isto é, por  $\tau_1 = \lambda^2 / \pi^2 D_s$ . Se a variação de concentração inicial for dada por:

$$C(x,0) = C_0 + \delta C \cos\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right)$$

a solução para o termo de baixa ordem é:

$$C(x,t) = C_0 + \delta C \cos\left(\frac{\pi x}{\lambda}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad [1.11]$$

onde  $\tau = \tau_1$ . A concentração máxima a  $x = 0$ ,  $C^m$ , muda com o tempo de acordo com

$$C^m(t) = C_0 + \delta C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad [1.12]$$

dando, após um tempo  $t = \tau$  (equação 1.10),

$$C^m(\tau) = C_0 + \frac{\delta C}{e} = C_0 + 0,37\delta C \quad [1.13]$$

ou após um tempo,  $t = 3\tau$

$$C^m(3\tau) = C_0 + \frac{\delta C}{e^3} = C_0 + 0,05\delta C \quad [1.14]$$

Por meio da equação 1.10 pode-se observar que o espaçamento entre os braços secundários das dendritas terá um efeito significativo sobre o tempo de recozimento necessário, uma vez que o tempo de relaxação é proporcional a  $\lambda^2$ . Altas velocidades de solidificação, que reduzem  $\lambda$ , terão um efeito pronunciado permitindo uma redução do tempo de recozimento. Por exemplo, para reduzir a amplitude de uma variação de concentração para 5% do seu valor inicial, o tempo de recozimento pode ser obtido pelo uso das equações 1.14 e 1.11.

$$t_{0,05} \approx 0,3 \frac{\lambda^2}{D_s} \quad [1.15]$$

Usando a equação 1.15, a temperatura de recozimento necessária para homogeneizar uma liga (com variação de concentração menor que 5%) pode ser calculada por:

$$T_{0,05} \approx \frac{Q}{R \ln\left(\frac{tD_0}{0,3\lambda^2}\right)} \quad [1.16]$$

onde  $Q$  e  $D_0$  são respectivamente energia de ativação e termo pré-exponencial na equação de Arrhenius, e  $R$  constante dos gases em J/mol K.

## 1.4. DEFORMAÇÃO DE METAIS E LIGAS

Quando um metal é deformado plasticamente em temperaturas baixas com relação ao seu ponto de fusão, diz-se que ele foi deformado a frio. A definição do limite superior de temperatura na deformação a frio não pode ser expressa exatamente. Este limite varia com a composição, assim como com a velocidade e a quantidade de deformação. Uma regra aproximada é assumir que a deformação plástica a frio corresponde a temperaturas inferiores a aproximadamente metade do ponto de fusão medido em escala absoluta<sup>(38-40)</sup>.

### 1.4.1. O ESTADO ENCRUADO

A maior parte da energia armazenada após a deformação a frio é liberada na forma de calor. Entre 2 a 10% dessa energia é armazenada na forma de defeitos cristalinos, principalmente como defeitos puntiformes e discordâncias<sup>(40-41)</sup>.

Considerando a variação da energia interna do metal  $\Delta U$  como consequência da deformação,  $\Delta S$  como a variação de entropia e  $T$ , temperatura absoluta, tem-se a relação fundamental<sup>(42)</sup>:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad [1.17]$$

Considerado-se que os defeitos cristalinos gerados na deformação, tais como discordâncias e lacunas, pouco influenciam na variação da entropia configuracional do sistema, o potencial termodinâmico para recristalização pode ser dado por:

$$\Delta F = \Delta U \quad [1.18]$$

A densidade e distribuição dos defeitos gerados na deformação plástica dependem de alguns fatores, tais como: estrutura cristalina, pureza e tamanho de grão do metal, temperatura, quantidade e velocidade de deformação e de energia de defeito de empilhamento<sup>(41-43)</sup>.

#### **1.4.1.1. ENERGIA DE DEFEITO DE EMPILHAMENTO (EDE)**

A distribuição de discordâncias em um metal ou liga encruados é fortemente dependente da EDE. Quando um metal de baixa EDE é deformado, suas discordâncias tem baixa mobilidade devido as discordâncias parciais estarem afastadas entre si. Isso implica em dificuldade para a ocorrência de fenômenos de escorregamento com desvio "cross-slip" e escalada "climb" de discordâncias. Devido à baixa mobilidade, as discordâncias geradas tenderão a se distribuir homogeneamente na microestrutura.

Por outro lado, metais com alta EDE apresentam discordâncias dissociadas em parciais próximas umas das outras, facilitando o escorregamento com desvio e a escalada. As discordâncias apresentam alta mobilidade e tendem a se localizar em planos cristalinos de baixos índices de Miller, assim como aniquilar-se com discordâncias próximas de sinal oposto. Devido a esses fatores, metais com alta EDE tendem a apresentar uma distribuição heterogênea de discordâncias, formando arranjos celulares.

Para um determinado grau de deformação, um metal com alta EDE apresenta menor densidade de discordâncias que um metal de baixa EDE. A explicação para isto é que em metais com alta EDE, as discordâncias tem maior mobilidade e a ocorrência de aniquilação de discordâncias é mais frequente<sup>(44)</sup>.

#### **1.4.1.2. ÁTOMOS DE SOLUTO**

A adição de átomos de soluto a um metal puro pode reduzir a EDE desse metal, que por sua vez influenciará o tamanho das células formadas durante a deformação. A mobilidade das discordâncias é também diminuída devido a sua interação com átomos de soluto. Existem evidências que aumentando o conteúdo de soluto de uma liga, aumentam a densidade de discordâncias e a energia armazenada para qualquer estado de tensão<sup>(44)</sup>.

#### **1.4.1.3. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO INICIAL**

Estudando a deformação do ferro policristalino de alta pureza, Keh e Weissman<sup>(45)</sup> mostraram que amostras com diferentes tamanhos de grão submetidas a um mesmo grau de deformação apresentavam densidades de discordâncias diferentes. A densidade de discordâncias assumia valores maiores para amostras com tamanho de grão menor.

Clarebrough<sup>(40)</sup>, comparou a energia armazenada na deformação de policristais de cobre com grãos finos (~30µm) e grossos (~150µm). Para deformações abaixo de 50% o material com grãos finos apresentou um valor mais alto da energia armazenada, mas após deformações entre 50-70%, os valores da energia armazenada foram iguais para ambos os materiais. Efeito similar foi encontrado com relação as propriedades mecânicas, os materiais com grãos mais finos apresentavam maior dureza até deformação de aproximadamente 50%. Quanto a recristalização o comportamento foi diferente, materiais com grãos mais finos recristalizaram sempre à temperaturas mais baixas. Estas observações indicam que a nucleação é aparentemente determinada pelas características microestruturais e não somente pelo valor da energia armazenada<sup>(40)</sup>.

#### **1.4.1.4. TEMPERATURA E VELOCIDADE DE DEFORMAÇÃO**

A densidade e distribuição de discordâncias e a energia armazenada na deformação são influenciadas pela temperatura na qual o metal foi deformado. Diversos autores realizaram experiências em metais deformados a 78K e, resumidamente, chegaram a algumas conclusões:

- A densidade de discordâncias em amostras deformadas a 78K foi encontrada ser muito maior que as deformadas a temperatura ambiente para uma grande variedade de amostras de cobre. Swann<sup>(44)</sup> descreveu esse efeito em termos da redução da EDE e distância de escorregamento das discordâncias com a redução da temperatura de deformação. A energia armazenada após a deformação a 78K foi determinada ser maior que energia armazenada após deformação na temperatura ambiente para diversos metais como: alumínio, cobre, ouro e ligas prata-ouro.
- Temperaturas crescentes de deformação a frio favorecem a formação de células maiores e melhor definidas. O efeito do aumento da velocidade de deformação equivale microestruturalmente a um abaixamento da temperatura de deformação<sup>(44)</sup>.

### **1.5. RECOZIMENTO DE METAIS ENCRUADOS**

Neste tópico serão tratados os numerosos fenômenos que ocorrem durante o recozimento de metais e ligas que foram inicialmente encruados.

### **1.5.1. PROCESSOS ENVOLVIDOS NO RECOZIMENTO DE METAL INICIALMENTE ENCRUADO<sup>(46)</sup>**

Um metal deformado a frio se encontra em um estado termodinamicamente instável, devido a alta quantidade de defeitos cristalinos presentes. A densidade de discordâncias de um metal deformado é da ordem de  $10^{10}$  a  $10^{12}$   $\text{cm}^{-2}$ , enquanto que a de um metal recozido é da ordem de  $10^6$  a  $10^8$   $\text{cm}^{-2}$ . Durante um posterior recozimento mudanças microestruturais ocorrerão de forma a diminuir a energia armazenada na deformação. Os processos fundamentais que ocorrem na microestrutura são mencionados a seguir:

- a) Reações entre defeitos puntiformes e entre aglomerados de defeitos puntiformes levando à aniquilação destes defeitos.
- b) Aniquilação de discordâncias de sinais opostos e encolhimento dos anéis de discordâncias.
- c) Rearranjo das discordâncias para formar configurações energeticamente mais favoráveis (subgrãos).
- d) Transformação dos contornos de baixo ângulo em contornos de alto ângulo por meio de processos de migração e/ou rotação.
- e) Absorção de defeitos puntiformes e discordâncias por contornos de grão em migração.
- f) Redução da área total dos contornos de grão.

Normalmente, determinadas regiões do metal passam pelos processos acima na sequência indicada, embora superposição em uma mesma região possa ocorrer. Como a distribuição de defeitos e da energia armazenada na deformação são extremamente heterogêneas, diferentes regiões de uma mesma amostra podem passar pelos processos descritos acima em diferentes tempos durante o recozimento.

Os processos (a), (b), (c) e (d) são definidos como recuperação, o processo (e) como recristalização e (f) como crescimento de grão.

### **1.5.2. RECUPERAÇÃO**

As primeiras mudanças de estrutura e propriedades que ocorrem durante o recozimento de um metal deformado a frio são consideradas como início do estágio de recuperação.

Recuperação inclui aqueles processos que não envolvem a varredura da microestrutura encruada por contornos de alto ângulo. Portanto, neste estágio, o cristal ou agregado policristalino encruado retém sua identidade básica, embora a densidade e distribuição de defeitos se modifique durante o recozimento.

As mudanças microestruturais ocorridas na recuperação levam a uma restauração parcial das propriedades do material. Essa restauração pode ser avaliada através das propriedades mecânicas, elétricas, resistividade, variações de densidade e tensões residuais.

Em temperaturas maiores que  $0,2T_F$  ( $T_F$  = temperatura de fusão em graus Kelvin), ocorre principalmente a aniquilação de intersticiais e lacunas e a migração de defeitos puntiformes. Temperaturas entre  $0,2$  a  $0,3 T_F$  promovem aniquilação de discordâncias de sinais opostos e, também, o rearranjo das mesmas delineando subcontornos de grão. A formação de subgrão requer maior ativação térmica devido a necessidade de ocorrência em grande escala de escorregamento com desvio e escalada, geralmente em temperaturas maiores que  $0,4T_F$ <sup>(46)</sup>.

#### \* **Poligonização**

A poligonização é o processo que ocorre em temperatura mais baixa comparado com a recristalização.

O mecanismo de poligonização proposto inicialmente por Cahn<sup>(47)</sup> é representado na Figura 1.17.

Durante o recozimento ocorre o reagrupamento de discordâncias e, também a aniquilação das discordâncias de sinais opostos. Discordâncias de mesmo sinal movimentam-se nos planos de escorregamento e sofrem escalada de modo a se agrupar em subcontornos, minimizando os campos de tensão e formando subgrãos.

O metal deformado com subestrutura celular sofre durante o aquecimento um aperfeiçoamento das paredes de células. As paredes de células formadas por um emaranhado de discordâncias se transformam em subcontornos de grão.

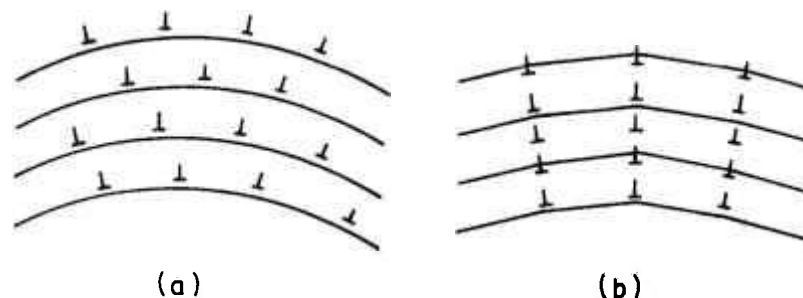


Figura 1.17 - Representação esquemática do processo de recuperação (a) arranjo ao acaso de discordâncias em monocristal deformado por flexão; (b) rearranjo de discordâncias originando os subcontornos após o recozimento<sup>(44)</sup>.

### 1.5.3. RECRISTALIZAÇÃO

A recristalização ocorre por meio da nucleação e crescimento de novos grãos às expensas da matriz recuperada (não recristalizada). Um período de incubação pode ser observado durante o qual núcleos são formados preferencialmente em certos locais. Estes núcleos de grãos recentemente formados estão relativamente livres de defeitos cristalinos e quando alcançam um determinado tamanho são cercados, ou parcialmente cercados por contornos de alto ângulo com alta mobilidade. Estes núcleos são energeticamente capazes de crescer na matriz por meio da migração dos seus contornos de alto ângulo. À medida que a recristalização prossegue e se aproxima do final os contornos migrantes se tocam. Como o crescimento é acompanhado pela migração de contornos de alto ângulo ocorre uma grande mudança na textura da amostra após a recristalização.

O potencial termodinâmico para recristalização corresponde a aproximadamente 90% da energia armazenada na deformação.

Burke e Turnbull<sup>(48)</sup> mostraram que a cinética de recristalização pode ser descrita por uma curva do tipo sigmoidal como mostrado na Figura 1.18, para o caso do cobre que relaciona fração recristalizada e tempo de recozimento. Esse tipo de cinética foi inicialmente estudado por Avrami<sup>(49)</sup> e Johnson e Mehl<sup>(50)</sup>.

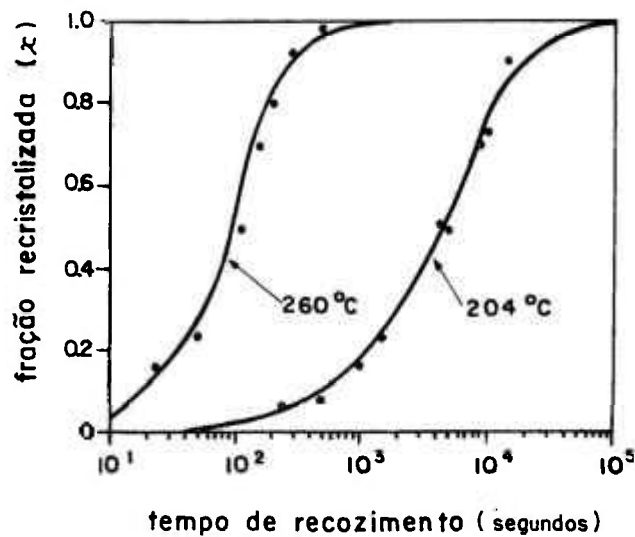


Figura 1.18- Cinética da recristalização do cobre puro contendo 10ppm de oxigênio e 86% de redução em área, representada pela curva da fração recristalizada ( $\chi$ ) em função do tempo<sup>(51)</sup>.

Para recozimentos isotérmicos, a curva acima pode ser descrita pela equação geral

$$\chi = 1 - \exp(-Bt^n) \quad [1.19]$$

onde:  $\chi$  = fração recristalizada  
 $t$  = tempo de recozimento  
 $B, n$  = coeficientes dependentes da temperatura e do material

- **Nucleação da Recristalização**

Muitos progressos no estudo da nucleação na recristalização foram feitos com o advento da microscopia eletrônica de transmissão. Não apenas os sítios de nucleação foram melhor identificados, como também os mecanismos de formação de núcleos foram estudados de forma mais clara. Como é amplamente conhecido, a microestrutura dos metais deformados a frio é altamente heterogênea e os núcleos de recristalização se formam preferencialmente em sítios específicos. Esses incluem os contornos de grãos originais, os contornos entre bandas de deformação (conhecidas como microbandas ou bandas de transição), intersecção de maclas mecânicas e as regiões de bandas de cisalhamento. Nucleação limitada de novos grãos também pode ocorrer ao redor de partículas de inclusões relativamente grandes e duras<sup>(44)</sup>.

Em geral os sítios de nucleação preferenciais são regiões com volume relativamente pequeno e com reticulado cristalino altamente distorcido. Nestas

regiões a subestrutura é fina e o gradiente de orientação é grande, dessa forma o núcleo consegue prontamente atingir o "tamanho crítico".

Os principais modelos de nucleação da recristalização são descritos a seguir<sup>(44)</sup>:

- **Migração de contornos de alto ângulo induzida por deformação**

Este modelo foi originalmente observado por Beck e Sperry<sup>(52)</sup> com auxílio de microscopia óptica e posteriormente estudado com MET por Bailey<sup>(53)</sup> em Cu, Ni, Au, Ag e Al, utilizando deformações menores que 40%. Esse mecanismo envolve a migração de contornos existentes antes da deformação (contornos "antigos") causada por diferença de deformação entre os dois grãos. A migração se dá do grão menos deformado para o mais deformado como mostrado na Figura 1.19. Isto leva a uma redução da energia interna, que é equivalente à diferença entre a energia liberada devido à diminuição da densidade de defeitos na região varrida pelo contorno e a energia referente ao aumento de superfície do contorno. O mecanismo de início de recristalização por migração de contornos existentes antes da deformação é favorecido para baixos graus de encruamento.

A condição para que o processo ocorra é o ganho energético favorável entre a redução da energia armazenada devido a eliminação de defeitos e o aumento da superfície total do contorno de grão relativo ao embarrigamento ("bulge"), a Figura 1.20 apresenta o modelo esquematicamente.

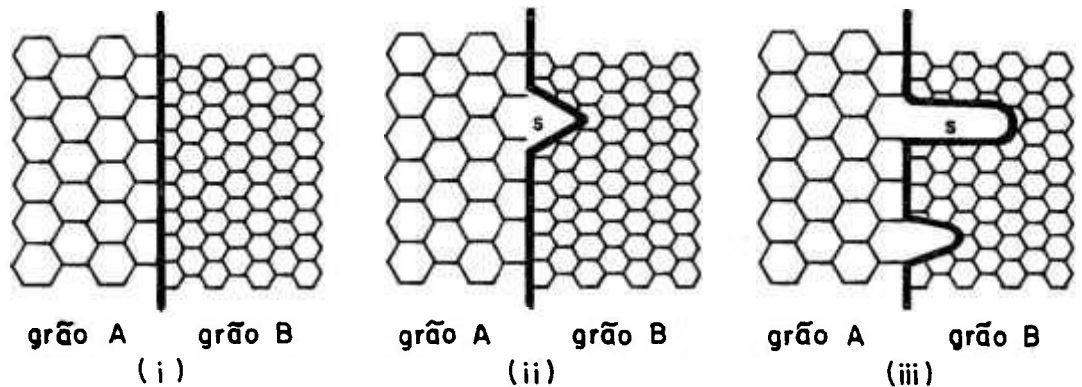


Figura 1.19 - Representação esquemática da nucleação e migração de contornos induzida por deformação<sup>(44)</sup>.

A condição de crescimento é:

$$L > \frac{2\gamma}{\Delta E}$$

[1.20]

onde:

$\gamma$  = energia interfacial do contorno de grão por unidade de área;

$\Delta E$  = diferença de energia armazenada na deformação nos dois lados do contorno por unidade de volume.

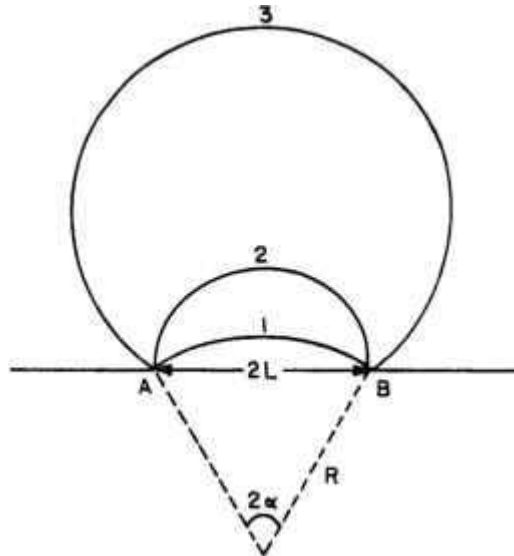


Figura 1.20 - Modelo para o processo de migração de contornos de grão induzida por deformação mostrando os sucessivos estágios de migração 1, 2 e 3 ("Bulge Nucleation Model")<sup>(44)</sup>.

- **Formação de contornos de alto ângulo por meio de migração de subgrãos**

No modelo de formação do contorno de alto ângulo por migração de subcontornos o aparecimento do núcleo de recristalização se dá pelo crescimento de subgrãos. Este crescimento de subgrão leva a um aumento da desorientação e da energia com o conseqüente aparecimento de contornos de alto ângulo, os quais apresentam alta mobilidade. A ocorrência da migração de subgrãos é favorecida por altas temperaturas de recozimento, distribuição "largas" de tamanho de subgrão e locais com forte transição de tamanhos.

- **Modelo de coalescimento por meio de rotação de subgrãos**

O coalescimento de dois ou mais subgrãos vizinhos por rotação de um deles é ilustrado na Figura 1.21. Esta rotação torna suas redes cristalinas sem desvio, eliminando o subcontorno, devido à transferência das discordâncias do subcontorno que está desaparecendo para os subcontornos vizinhos. A ocorrência do modelo

de nucleação por rotação de subgrãos é favorecida para baixas temperaturas de recozimento e para distribuições largas de desorientação de subgrão, além de estar frequentemente associada a presença de bandas de transição.

A Figura 1.22 apresenta outro modelo de formação de contornos de alto ângulo por meio de coalescimento de subgrãos.

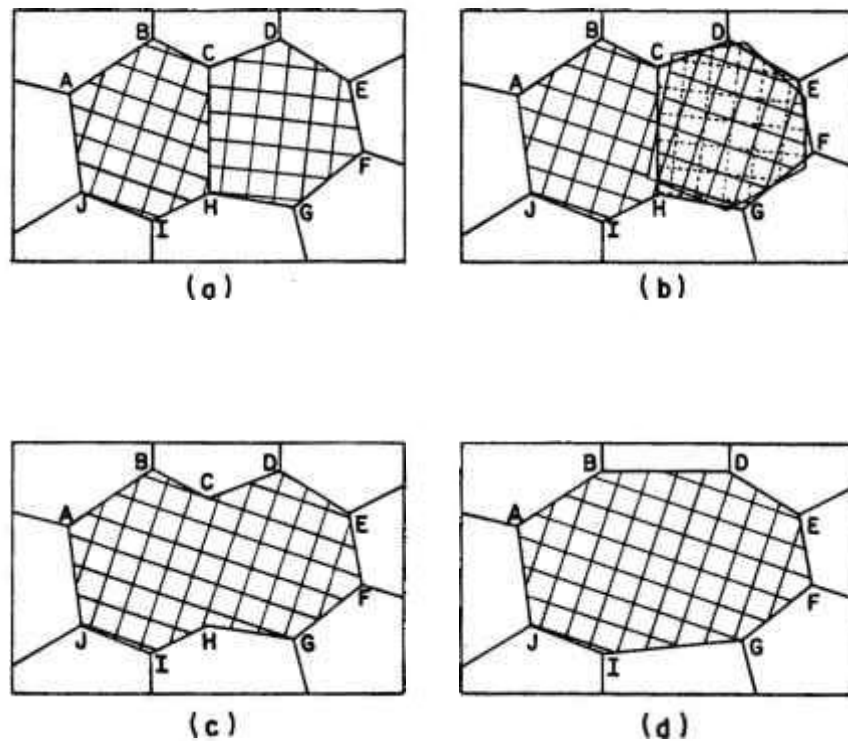


Figura 1.21 - Modelo de coalescimento por meio de rotação de subgrãos: (a) dois subgrãos vizinhos antes do coalescimento; (b) o subgrão da direita sofre rotação; (c) arranjo dos subgrãos logo após a rotação se completar e (d) arranjo final dos subgrãos<sup>(44)</sup>.

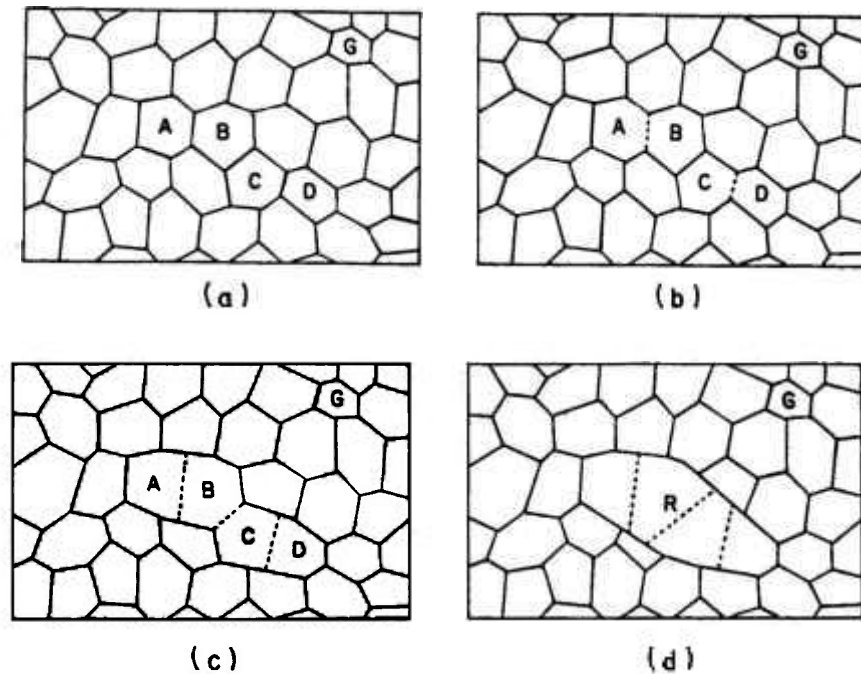


Figura 1.22 - Modelo de formação de contornos de alto ângulo por meio de coalescimento de subgrãos. (a) situação inicial; (b) coalescimento dos subgrãos A com B e C com D; (c) coalescimento de B com C e (d) formação de contornos de alto ângulo<sup>(44)</sup>.

- **Recristalização primária**

Quando há a formação de uma região livre de defeitos circundada por um contorno de alto ângulo, a recristalização prossegue por crescimento desse "núcleo" sobre a matriz encruada. Em condições isotérmicas, a recristalização primária geralmente apresenta um tempo de incubação, associado à lentidão do processo de formação do núcleo. A ausência do período de incubação geralmente está relacionada a nucleação do tipo migração de contornos pré existentes e com metais de alta pureza, não sendo necessário o tempo para a formação de um contorno com alta mobilidade. O crescimento das regiões recristalizadas pela migração de contornos de alto ângulo continua até que os grãos recristalizados se toquem mutuamente. A recristalização primária termina quando as frentes de reação se encontram (vide Figura 1.23).

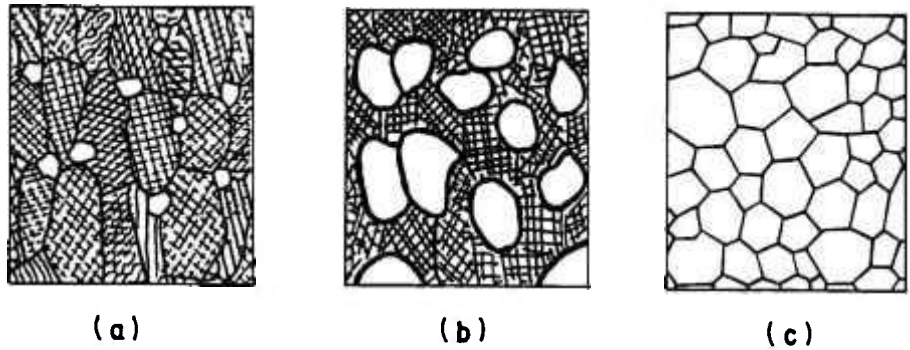


Figura 1.23 - Representação esquemática da recristalização primária. (a) início da recristalização; (b) 50% de recristalização; (c) recristalização completa<sup>(38)</sup>.

- **Crescimento de grão**

Após o final da recristalização a diminuição de energia livre do material prossegue através do crescimento dos novos grãos pela migração dos contornos de ângulo com uma velocidade menor do que durante a recristalização. A microestrutura formada apresenta um número menor de grãos e, portanto, um tamanho médio maior do que imediatamente após o final da recristalização.

Assim como a recristalização primária o crescimento de grão é um processo termicamente ativado. O potencial termodinâmico para o crescimento de grão é pelo menos duas ordens de grandeza menor que o potencial termodinâmico para a recristalização primária<sup>(38)</sup>.

Quando os grãos crescem uniformemente, ou seja, a grande maioria com diâmetro próximo a um diâmetro médio, define-se o fenômeno como "crescimento normal de grão" ou simplesmente "crescimento de grão". Outra possibilidade seria o crescimento preferencial de alguns grãos, levando a uma distribuição estatística bimodal de tamanhos de grãos. Esse processo é conhecido como "crescimento anormal de grão" ou recristalização secundária.

A forma dos grãos é controlada por um compromisso entre o equilíbrio de tensões e os requisitos geométricos necessários para o preenchimento total do espaço. Analisando-se bidimensionalmente, a situação de equilíbrio consiste em grãos de seis lados formando ângulos de  $120^\circ$ . Burke e Turnbull<sup>(48)</sup> observaram que grãos com mais de seis lados possuem lados côncavos e tendem a crescer sobre os grãos com menos de seis lados. Observa-se ainda que os lados côncavos migram na direção de seus centros de curvatura. A Figura 1.24 apresenta esquematicamente essas observações.

A cinética de crescimento de grão em ligas monofásicas e metais puros pode ser descrita por uma equação empírica proposta por Backe<sup>(54)</sup>:

$$D = kt^n \quad [1.21]$$

onde: D é o diâmetro médio do grão  
t é o tempo de recozimento após término da recristalização  
k,n são parâmetros dependentes da temperatura

O valor de n é usualmente menor ou igual a 0,5. Excepto em poucos casos, n aumenta com a temperatura e se aproxima de 0,5 próximo ao ponto de fusão. A equação 1.21 requer que a t = 0, D = 0, que não é o caso no crescimento de grão. Por esta razão a equação de crescimento de grão é frequentemente expressa na forma:

$$D^{n+1} - D_0^{n+1} = C_t \quad [1.22]$$

onde Do = diâmetro médio inicial dos grãos;  
D = diâmetro médio dos grãos no tempo considerado;  
C,n = parâmetros dependentes do material e da temperatura  
t = tempo de recozimento após término da recristalização

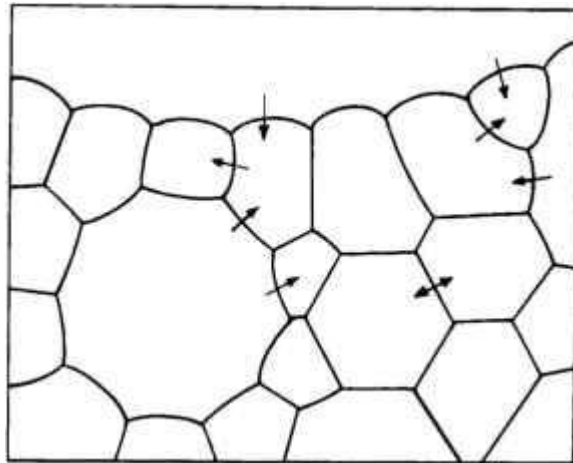


Figura 1.24 - Estrutura de grãos mostrando a influência do número de lados na curvatura dos contornos. Os grãos com 6 lados estão em equilíbrio.

Essas duas equações tornam-se equivalentes quando  $D_0$  é negligenciável em relação a D. Backe mostrou a equivalência das equações (1.21) e (1.22) para longos tempos de recozimento.

#### 1.5.4. RECRISTALIZAÇÃO DE METAIS IMPUROS E LIGAS<sup>(65)</sup>

Elementos de liga ou impurezas presentes em um metal levam a quatro tipos principais de microestrutura:

- (a) A impureza ou elemento de liga se encontra em solução sólida formando uma estrutura monofásica;
- (b) A impureza ou elementos de liga se encontra em solução sólida supersaturada, ocorrendo precipitação no decorrer do recozimento;
- (c) A impureza ou elemento de liga se encontra na forma de uma dispersão de precipitados considerados indeformáveis em relação à matriz;
- (d) O elemento de liga encontra-se na forma de uma segunda fase de elevada fração volumétrica, sendo ambas as fases deformáveis plasticamente.

Nesta introdução só será discutido o item (a), pois este é o caso do sistema em estudo neste trabalho.

##### 1.5.4.1. SOLUÇÃO SÓLIDA

O aumento da quantidade de soluto em solução sólida leva à uma diminuição da EDE para um grande número de metais. A diminuição da EDE, leva a uma distribuição homogênea de discordâncias dificultando a ocorrência da nucleação, a qual está geralmente associada a heterogeneidades da microestrutura. Por outro lado, a energia armazenada, que é o potencial termodinâmico para a recristalização, é maior.

O efeito da adição de diversos solutos (Al, Be, Ni, Si, Ag) ao cobre puro foi estudado por Dahl e Geissler conforme citado na referência [44]. Eles encontraram que aumentando o conteúdo de soluto, aumentava a temperatura de recristalização e a energia de ativação para recristalização. Estes resultados foram interpretados em termos de tamanhos de átomos solvente/soluto.

O efeito da composição na recristalização de ligas com solubilidade sólida total foi demonstrado por Jones, Pfeil e Griffths, também mencionado na referência [44]. Eles observaram que com qualquer metal como solvente, a temperatura de recristalização aumentava com o aumento da concentração de soluto. Para ligas de cobre e níquel, a temperatura máxima de recristalização ocorria quando a composição correspondia a igual quantidade de átomos de Cu e Ni.

### 1.5.5. FORÇAS ATUANTES NA FRENTE DE REAÇÃO<sup>(56)</sup>

Recristalização pode ser definida como a migração dos contornos de alto ângulo. Estes contornos irão se mover se a energia livre de Gibbs do sistema for diminuída. A velocidade de migração dos contornos de grão na recristalização primária é dada por:

$$v = m \cdot \Sigma F \quad [1.23]$$

onde:  $m$  = mobilidade do contorno de grão, função da desorientação e da temperatura;  
 $\Sigma F$  = somatória das forças atuantes na frente de reação (contorno de alto ângulo).

As forças ou potenciais termodinâmicos atuantes na frente de reação no caso de uma solução sólida são:

#### **a) Potencial Termodinâmico devido ao Encruamento**

Durante a deformação a energia é armazenada na forma de defeitos cristalinos. A maior contribuição é devida as discordâncias. Sendo a densidade de discordâncias antes da reação  $\rho_0$  e, após a deformação  $\rho$ , o potencial termodinâmico  $F_N$  será dado por:

$$F_N = G \cdot b^2 (\rho - \rho_0) \quad [1.24]$$

onde  $G$  = módulo de cisalhamento do material,  
 $b$  = módulo do vetor de Burgers.

A densidade de discordâncias após a deformação é várias ordens de grandeza superior à densidade de discordâncias antes do metal ser deformado. Dessa maneira, a equação 1.24 pode ser simplificada para:

$$F_N = G \cdot b^2 \cdot \rho \quad [1.25]$$

#### **b) Potencial Termodinâmico devido aos contornos de grão.**

Quando a recristalização se completa, a estrutura de grãos recristalizados ainda não é a mais estável. A quantidade de contornos passa a atuar como potencial termodinâmico para o crescimento de grão de modo a diminuir a área total desses contornos.

O potencial termodinâmico para o crescimento de grão é cerca de duas ordens de grandeza menor que o potencial para a recristalização primária.

O crescimento de grão é definido como o crescimento de determinados grãos às custas de outros, de forma a diminuir a área total dos contornos. A área de contornos de grão por unidade de volume ( $S_v$ ) é dada por:

$$S_v = 2P_L \quad [1.26]$$

onde  $P_L$  = número de intersecções da linha teste de medida com os contornos.  
 $D$  = diâmetro médio dos grãos determinado com o auxílio da relação:

$$\bar{D} = \frac{1}{P_L} \quad [1.27]$$

Portanto o potencial termodinâmico ou força motriz para o crescimento de grão será dado por:

$$F_{CG} = \frac{2\gamma_{CG}}{D} \quad [1.28]$$

ou seja, a energia média devida aos contornos de grão de um material por unidade de volume pode ser obtida pelo produto  $S_v \cdot \gamma_{CG}$ , onde  $\gamma_{CG}$  é energia média por unidade de área dos contornos de grãos.

### **c) Força retardadora devido a átomos de soluto.**

O efeito retardador da segregação de átomos de soluto para contornos de grão pode ser estimado pela relação <sup>(56-57)</sup>:

$$F_S = -N_A \cdot \mu_0 \cdot C_{eff} (v) \quad [1.29]$$

onde:  $N_A$  = número de átomos de soluto por unidade de volume;  
 $\mu_0$  = energia de ligação entre contorno e átomo de soluto;  
 $C_{eff}(v)$  = concentração efetiva de soluto em contornos de grão que se movem com velocidade  $v$ .

Os átomos de soluto tendem a acompanhar, por difusão, os contornos de grão em movimento. No caso de contornos lentos, eles exercem uma pequena força retardadora. O efeito retardador máximo ocorre para faixas intermediárias de velocidades.

A condição necessária para que a recristalização ocorra é que o potencial termodinâmico seja maior que a força retardadora:

$$F_N > F_S \quad [1.30]$$

Durante o crescimento de grão, a condição necessária para que o crescimento ocorra é:

$$F_{CG} > F_S \quad [1.31]$$

## 1.6. REGRAS DA RECRISTALIZAÇÃO E DO CRESCIMENTO DE GRÃO<sup>(48)</sup>

A recristalização de metais e ligas tem um comportamento, que pode ser bem sintetizado pelas chamadas leis ou regras de recristalização:

- (a) Para que a recristalização ocorra, é necessária uma deformação mínima;
- (b) Quanto menor o grau de deformação, mais alta é a temperatura para início da recristalização;
- (c) Quanto mais longo o tempo de recozimento, menor é a temperatura necessária para ocorrência da recristalização;
- (d) O tamanho de grão final depende (fortemente) do grau de deformação e (fracamente) da temperatura de recozimento. Quanto maior o grau de deformação e/ou menor a temperatura de recozimento, menor será o tamanho de grão final;
- (e) Quanto maior o tamanho de grão original, maior será o grau de deformação necessário para que a recristalização se complete no mesmo tempo e temperatura de recozimento;
- (f) O grau de deformação necessário para se obter um mesmo endurecimento por deformação (encruamento) aumenta com o aumento da temperatura de deformação. Para um dado grau de deformação, quanto maior a temperatura de deformação, maior é a temperatura de recristalização e maior é o tamanho de grão final;
- (g) O aquecimento continuado após o término da recristalização causa crescimento de grão.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar a segregação e a homogeneização no sistema Cu-Ni.

O objetivo específico do trabalho é determinar experimentalmente os efeitos da deformação a frio e da recristalização na homogeneização. A modelação da segregação e da homogeneização, assim como o confronto de resultados experimentais com as previsões teóricas tem sido objeto constante de estudos nos últimos anos. Por outro lado, o efeito da deformação plástica na homogeneização tem recebido pouca atenção dos pesquisadores, além de ser um tema controverso. Weinberg e Buhr<sup>(54)</sup> estudando a homogeneização do aço AISI 4340 concluíram que a deformação prévia tem um pequeno efeito na taxa de homogeneização. Afirmaram também, que o processo de deformação raramente iria gerar uma estrutura residual de defeitos, suficientemente densa e estável para ocasionar uma influência pronunciada na difusão. Os autores concluíram que a deformação prévia tem um pequeno efeito na taxa de homogeneização e que a homogeneização é controlada essencialmente pelo tempo a temperatura de fundição e não por subsequentes tratamentos mecânicos do metal fundido. Cole<sup>(59)</sup> em sua revisão sobre a origem de heterogeneidades e seu controle via solidificação menciona que o uso de deformação plástica na forma de laminação ou forjamento, pode ser efetivo no processo de homogeneização, por causar uma redução nas distâncias de difusão da amostra. Falleiros<sup>(60-61)</sup> estudando a homogeneização de alumínio 1100, observou áreas homogeneizadas pela migração de contornos de grão. O trabalho mostrou qualitativamente a possibilidade dos contornos de grão em movimento auxiliarem a homogeneização e as variáveis que poderiam estar envolvidas. A varredura da microestrutura por contornos de alto ângulo durante a recristalização e o crescimento de grão pode ter efeito acentuado na homogeneização. Por outro lado, a liga utilizada por Falleiros continha partículas de intermetálicos, que interferem na migração dos contornos. Neste trabalho será utilizada liga Cu-Ni aproximadamente equiatômica, que além de ser praticamente isenta de partículas, apresenta, para condições habituais de fundição, alto nível de segregação.

A segregação, a homogeneização e a microestrutura de um modo geral serão estudadas com o auxílio de técnicas complementares de análise microestrutural.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAL

Foi utilizada uma liga de composição nominal 50% Cu-50% Ni, em porcentagem em peso, conhecida comercialmente como monel, elaborada em uma corrida experimental pela Eletrometal Metais Especiais S/A. Os materiais de partida para a obtenção da liga foram o cobre e o níquel eletrolíticos.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam as composições do cobre e níquel utilizados, respectivamente.

Tabela 3.1 - Composição química do cobre eletrolítico.  
(% em peso)

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO
Carbono	0,001
Estanho	<0,001
Ferro	0,014
Enxofre	0,001
Cobre	99,94
Oxigênio	200 ppm
Chumbo	<0,001

A liga foi fundida em forno VIM ("Vacuum-Induction-Melting") utilizando-se cadinho de material refratário, com a seguinte composição nominal: 62%  $Al_2O_3$ ; 35% MgO; 2%  $SiO_2$  e 1%  $CaO + Fe_2O_3$ . Foi utilizada uma lingoteira de ferro fundido, revestida com fibra cerâmica com os objetivos de: isolar termicamente, evitar aderência metal/molde e melhorar o acabamento superficial. Esta técnica é considerada como a mais adequada para a fabricação de superligas e ligas especiais, pois permite uma excelente desgaseificação do metal, obtendo-se dessa maneira rendimentos precisos e quantidades mínimas de inclusões não metálicas. Além disso, o aquecimento por indução evita contaminações indesejáveis.

A Tabela 3.3 apresenta os dados da marcha de fusão da liga.

A liga foi vazada em molde cerâmico, e o lingote tinha dimensões de  $60 \times 60 \times 180 \text{ mm}^3$  e peso de aproximadamente 7 kg.

Tabela 3.2 - Composição química do níquel eletrolítico.  
(% em peso).

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO
Carbono	0,002
Silício	<0,01
Manganês	<0,01
Cobalto	<0,01
Cromo	<0,01
Molibdênio	<0,01
Níquel	99,99
Titânio	<0,01
Ferro	<0,01
Alumínio	<0,01
Cobre	<0,01
Chumbo	<0,01
Fósforo	<0,003
Enxofre	0,001
Oxigênio	21 ppm
Nitrogênio	6 ppm

Tabela 3.3 - Marcha de fusão da liga.

TEMPO	POTÊNCIA (Kw)	FREQUÊNCIA (KHz)	TENSÃO (V)	PRESSÃO (mbar)	CAPACITORES (KVAR)	OBSERVAÇÕES
13:45	1,0	>10	100	$5,5 \times 10^{-2}$	90,00	
14:00	3,0	>10	170	$5,8 \times 10^{-2}$	101,25	
14:08	4,0	10	200	$6,2 \times 10^{-2}$	112,50	
14:30	6,5	10	200	$1,2 \times 10^{-1}$	112,50	Início da des-gaseificação.
14:50	6,8	10	200	400(*)	112,50	Fim da des-gaseificação e adição de Ni.
14:50	8,0	10	200	400(*)	123,75	Após adição de Ni.
15:03	8,5	10	200	400(*)	123,75	Adição de Ni.
15:22	8,5	10	200	400(*)	123,75	Vazamento.

(\*) Argônio

A composição química da liga é apresentada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Composição química da liga  
(% em peso).

<b>ELEMENTO</b>	<b>COMPOSIÇÃO</b>
Silício	<0,01
Manganês	<0,01
Cobalto	<0,01
Cromo	<0,01
Molibdênio	<0,01
Níquel	50,2
Cobre	49,8
Ferro	0,03
Oxigênio	75 ppm
Nitrogênio	4 ppm
Fósforo	<0,003
Titânio	<0,01

### **3.2. DEFORMAÇÃO PLÁSTICA A FRIO**

Para a obtenção das amostras deformadas plasticamente partiu-se de uma amostra da liga no estado bruto de fundição, com forma paralelepípedal, com dimensões igual a 60 mm de comprimento por 13,8 mm de largura e 9 mm de espessura, previamente retificada. Esse paralelepípedo foi, por sua vez, retirado de fatia, com 9 mm, obtida de secção transversal do lingote.

Foram executados 5 passos de laminação, e a configuração final das amostras com as respectivas porcentagens de redução é apresentada a seguir:

- % RE 33
- % RE 55
- % RE 72
- % RE 82
- % RE 89

### 3.3. SOLIDIFICAÇÃO ULTRA-RÁPIDA<sup>(62)</sup>

Partindo-se de amostras do lingote no estado bruto de fundição, foram produzidas fitas por solidificação ultra-rápida através do processo denominado "melt-spinning".

As amostras do lingote foram fundidas, por indução em uma ampola de quartzo, dentro de uma câmara com atmosfera inerte de hélio. O líquido, logo após a fusão, era injetado por pressão de argônio, através de um furo com diâmetro conhecido situado na parte inferior do tubo de quartzo. O jato de metal incidia em uma roda de cobre com superfície polida e refrigerada internamente com água, em movimento rotacional, com velocidade constante. A Figura 3.1 mostra um esquema do equipamento utilizado.

Os parâmetros utilizados foram: pressão de hélio de 0,6 bar, pressão de argônio de 0,8 bar, diâmetro do furo do tubo de quartzo igual a 1 mm e velocidade da roda de cobre de 10 m/s.

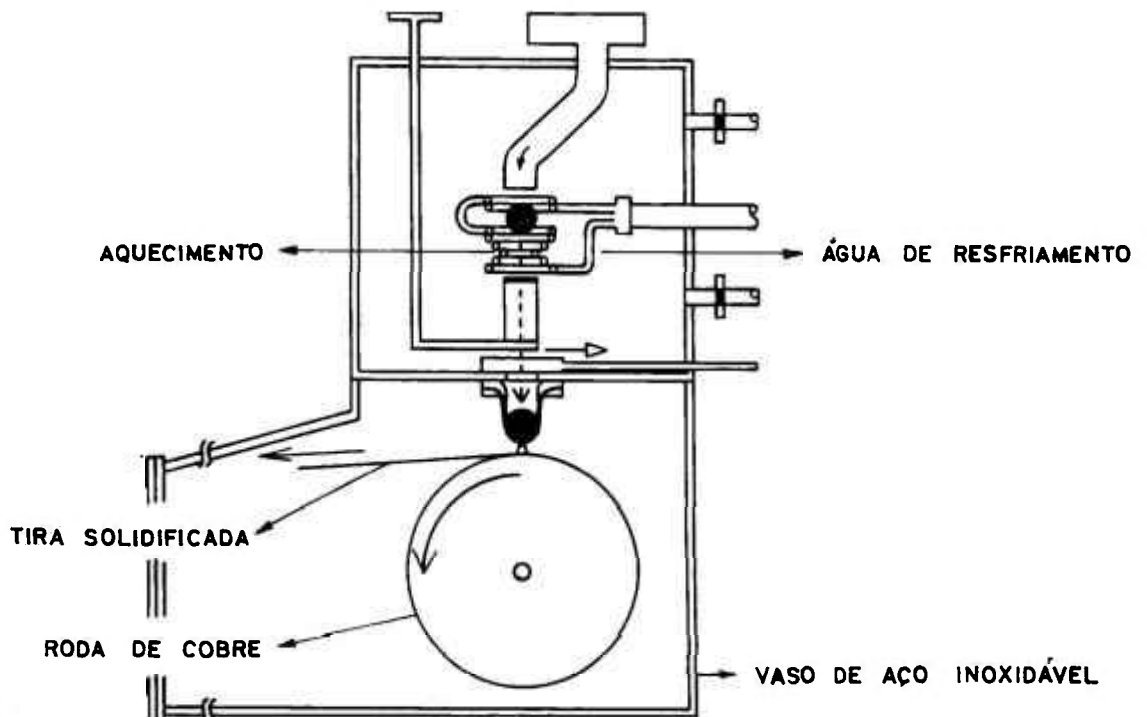


Figura 3.1 - Ilustração esquemática do processo "melt-spinning"<sup>(62)</sup>.

### **3.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS**

No decorrer deste trabalho diversos tratamentos térmicos foram efetuados com diferentes objetivos:

- Após cada passo de laminação as amostras resultantes foram tratadas a 900°C durante 1 hora. Com este tratamento pretendeu-se recristalizar as amostras encruadas e homogeneizá-las.
- Um outro tratamento térmico a 900°C durante 5 horas foi efetuado em uma amostra no estado bruto de fundição. Este tratamento teve como objetivo a repetição do procedimento com relação ao tratamento térmico, realizado na amostra deformada plasticamente com 89% de redução em espessura mais 900°C durante 5 horas. A comparação entre as medidas obtidas por meio de microssonda eletrônica das duas amostras permitirá uma avaliação do efeito da deformação plástica na homogeneização.
- Uma amostra no estado bruto de fundição foi tratada termicamente a 1000°C durante 48 horas. Este tratamento teve como objetivo a homogeneização mais acentuada da amostra.
- Amostras brutas de fundição e homogeneizadas, obtidas no processo de limagem e utilizadas nas medidas de difratometria de raios X, foram tratadas termicamente a 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C durante 1 hora. Estes tratamentos tiveram como objetivo a determinação da curva de amolecimento (recristalização) das amostras.
- Parte da fita obtida por solidificação ultra-rápida foi tratada a 900°C durante 5 horas. Neste caso, junto com a fita foram colocadas aparas de zircônio metálico de alta pureza, que por possuir maior afinidade com o oxigênio, consome preferencialmente a pequena quantidade deste gás contido na ampola, evitando dessa maneira a oxidação da fita.
- Os cavacos na cominuição por limagem foram tratados nas temperaturas de 600 e 800°C durante 1 hora, com o objetivo de recristalizá-los.

Todos os tratamentos térmicos foram executados em forno de mufla, que apresentou um desvio médio relativo igual a  $\pm 10^\circ\text{C}$ . Todas as amostras foram encapsuladas em ampolas de quartzo, ao ar. Os resfriamentos foram feitos ao ar.

### **3.5. TÉCNICAS DE ANÁLISE MICROESTRUTURAL**

As técnicas de análise microestrutural utilizadas neste trabalho foram as

seguintes: fluorescência de raios X, microscopia óptica, microanálise por meio de microsonda eletrônica, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e análise térmica diferencial.

### 3.5.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A técnica de fluorescência de raios X foi escolhida por permitir uma análise química quantitativa precisa de várias posições do lingote.

As amostras foram selecionadas conforme desenho esquemático apresentado na Figura 3.2. O objetivo desta seleção cuidadosa foi o de se obter amostras representativas do lingote, como um todo, para a determinação da presença ou não de macrosseguração.

O método de análise utilizado foi o de filme fino, que consiste na solubilização das amostras e depósito em papel de filtro do tipo Watmann 42.

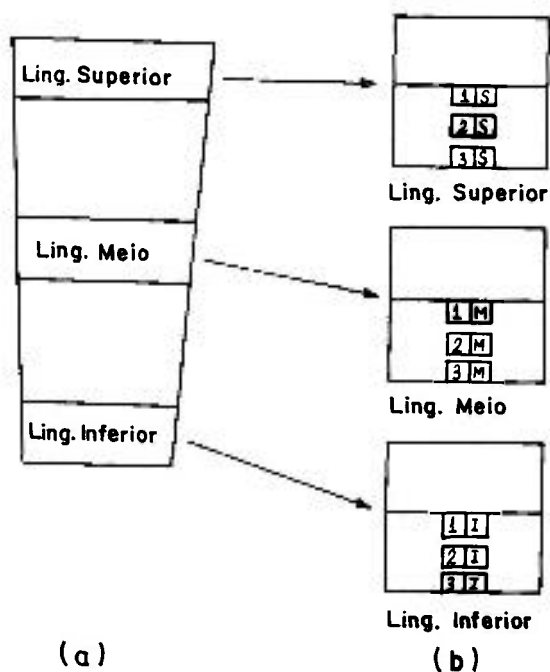


Figura 3.2 - Desenho esquemático da seleção de amostras para análise por meio de fluorescência de raios X. (a) posições das fatias representativas do lingote. (b) posições das amostras selecionadas nas respectivas fatias do lingote.

### **3.5.2. MICROSCOPIA ÓPTICA**

A microscopia óptica foi utilizada para evidenciar as microestruturas da liga no estado bruto de fundição, homogeneizado, deformado e após recristalização.

Os corpos de prova foram preparados mecanicamente com polimento até pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Para revelar a microestrutura foram testados diversos ataques metalográficos, sendo que o que apresentou melhor resultado tanto para a amostra bruta de fundição quanto para as microestruturas das amostras deformadas plasticamente foi: 100ml de álcool etílico (96%), 25ml de HCl e 8g de cloreto férrico. O ataque foi feito esfregando-se a superfície dos corpos de prova com algodão impregnado com a solução.

A microscopia óptica foi utilizada também na escolha de linhas e pontos de interesse nas amostras posteriormente analisadas por meio de microsonda eletrônica.

### **3.5.3. MICROSSONDA ELETRÔNICA<sup>(63-65)</sup>**

A microsonda eletrônica foi utilizada devido a sua capacidade de determinar quantitativamente a composição de áreas na microestrutura com poucos microns de diâmetro. A variação da concentração com a distância é o principal aspecto microestrutural a ser estudado na homogeneização de sistemas monofásicos.

Varreduras ao longo de linhas ou pontos pré-determinados na microestrutura das amostras no estado bruto de fundição, deformadas plasticamente com diferentes porcentagens de redução e após homogeneização, fornecem uma medida direta da composição do cobre e o níquel em porcentagem em peso, permitindo dessa maneira uma avaliação do grau de homogeneidade.

A escolha das linhas para análise foi feita seguindo o seguinte procedimento:

- as amostras foram embutidas, polidas até pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  e atacadas metalograficamente,
- por meio de microscopia óptica as linhas de interesse foram escolhidas e marcadas com micro-identações,
- em seguida as amostras foram novamente polidas com pasta de diamante de 3 a 1  $\mu\text{m}$  respectivamente e, então, analisadas.

O cobre e o níquel foram medidos utilizando-se cristal de difração de LiF, linhas de emissão K(alfa), voltagem de 25 kV e tempo de contagem igual a 5 segundos. Os resultados obtidos eram corrigidos automaticamente para os efeitos de número atômico, absorção e fluorescência (correções ZAF).

O grau de homogeneidade foi avaliado utilizando-se como parâmetro o índice de microsegregação residual, definido como<sup>(35)</sup>:

$$I_s = (C^m - C_m) / (C_0^m - C_m^0) \quad [3.1]$$

onde:

$C^m$  = concentração máxima de soluto no tempo  $t$ ,

$C_0^m$  = concentração máxima de soluto no tempo 0,

$C_m$  = concentração mínima de soluto no tempo  $t$ ,

$C_m^0$  = concentração mínima de soluto no tempo 0.

#### 3.5.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X<sup>(66-68)</sup>

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada para a avaliação da heterogeneidade composicional da liga, em termos de alargamento das linhas de difração. Esta forma de alargamento de linha é devida a variação dos parâmetros do reticulado com a composição. Esta técnica é geralmente aplicada à situações onde os parâmetros do reticulado variam mais que cerca de 0,03Å.

Para esta determinação foram utilizadas amostras bruta de fundição e homogeneizada. Com o objetivo de se eliminar o efeito do fator textura nas medidas, estabeleceu-se um procedimento para a preparação das amostras. Ambas foram limadas com lima fina e os pós resultantes foram peneirados em peneira 140 mesh, equivalente a 105 µm. Em seguida os pós selecionados das respectivas amostras foram tratados termicamente, conforme descrito no item 3.4.

As medidas foram executadas utilizando-se radiação de Fe K(alfa) e método de contagem passo a passo ("step scanning"), com uma distância entre os passos de 0,02 graus e tempo de contagem igual a 20 segundos. A reflexão analisada foi a referente aos planos {311}.

A difratometria de raios X foi utilizada também, na determinação do parâmetro de rede da liga, com utilização de padrão interno de silício e um programa de correção.

#### 3.5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)<sup>(69-70)</sup>

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para a observação dos defeitos e da eventual presença de sub-grãos na microestrutura da liga no estado bruto de fundição.

Devido a alta porosidade da liga os corpos de prova foram preparados, adotando-se o seguinte procedimento:

- inicialmente foram cortados cilindros com 3mm de diâmetro em cortador ultrassônico,
- em seguida os cilindros foram cortados em discos com espessura na faixa de 200 a 400  $\mu\text{m}$ ,
- por meio de desbaste mecânico em lixas d'água, a espessura dos discos foi reduzida a aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ , tomando-se o cuidado de manter as superfícies paralelas,
- estes discos com espessura de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  foram colocados em um "Dimpler", onde passaram por um afinamento mecânico. Esse afinamento causa uma depressão no centro da amostra. A espessura neste local atingiu de 20 a 30  $\mu\text{m}$ . Esta técnica, conhecida como "dimpling" reduz sensivelmente o tempo gasto na próxima etapa, ou seja a no desbaste iônico.
- as amostras foram, então, submetidas a um afinamento final por meio de um polimento por feixe de íons. Esse processo permite uma remoção relativamente uniforme da superfície uma vez que a amostra é bombardeada por um feixe de íons, em ambos os lados, enquanto é rotacionada.

### **3.6. ENSAIO DE MICRODUREZA VICKERS**

O objetivo das medidas de microdureza foi o de se detectar variações no grau de encruamento introduzidos pela deformação plástica a frio e acompanhar a recristalização.

As amostras utilizadas neste ensaio foram de dois tipos: deformadas plasticamente com redução em espessura de 33% (% RE 33) e da liga no estado bruto de fundição limada. No caso da amostra % RE 33 foram efetuadas medidas no estado encruado e após tratamentos térmicos às seguintes temperaturas: 200, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C durante 1 hora. As medidas foram feitas com carga de 1000 g. Para a amostra bruta de fundição limada, os tratamentos foram feitos nas seguintes temperaturas: 200, 300, 400, 500, 600, 700 e 900°C.

Devido ao tamanho reduzido das partículas, obtidas do processo de limagem, a carga utilizada neste caso foi de 50g.

As amostras dos dois tipos foram embutidas e polidas até pasta de diamante até 1 $\mu\text{m}$ . No caso da amostra bruta de fundição limada, utilizou-se embutimento a frio. Foram efetuadas 15 medidas em cada corpo de prova.

## 3.7. ENSAIOS FÍSICOS

### 3.7.1. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL <sup>(71-73)</sup>

A calorimetria exploratória diferencial ("Differential Scanning Calorimetry", DSC) foi empregada para avaliar a liberação da energia armazenada em um processo de aquecimento com taxa de aquecimento constante, e relacionar esta liberação diretamente com o processo de recristalização. O valor da energia armazenada é dependente da quantidade de deformação prévia do material.

As amostras utilizadas nesta determinação foram da liga bruta de fundição, na forma de pó, obtida no processo de limagem e, conseqüentemente com alto grau de encruamento.

As análises foram realizadas na faixa entre a temperatura ambiente e 700°C com velocidade de aquecimento de 40°C/min. em cadinhos de platina, massa da amostra igual a 22 mg e atmosfera de nitrogênio (30 ml/min). O calorímetro foi previamente calibrado com índio e zinco.

### 3.7.2. DENSIDADE HIDROSTÁTICA

O objetivo das medidas de densidade hidrostática é o cálculo da porosidade da liga. Foram utilizadas para este fim amostras da liga no estado bruto de fundição e amostras deformadas plasticamente com as seguintes reduções em espessura: 33, 55, 72, 82 e 89%. Os resultados obtidos foram relacionados com o valor da densidade determinada por difração de raios X.

Para o cálculo da densidade hidrostática utilizou-se a seguinte equação indicada para materiais densos:

$$d = \frac{M_s}{(M_s - M_i) \rho_{H_2O}} \quad [3.1]$$

onde

$M_s$  = massa seca

$M_i$  = massa imersa

$\rho_{H_2O}$  = densidade da água na temperatura do ensaio

O valor da densidade determinada por difração de raios X foi calculado utilizando-se o parâmetro de rede (a) e a composição química da liga.

Sabendo-se que tanto o cobre como o níquel apresentam estrutura cúbica de face centrada, a composição química da liga é calculada utilizando-se as massas das células unitárias do cobre e níquel respectivamente.

A composição da liga obtida da Tabela 3.4 é igual a 50,2%Ni - 49,8%Cu em porcentagem em peso. Para a transformação em porcentagem atômica foram utilizadas as seguintes relações:

$$X_{Cu} = \frac{100}{1 + \frac{50,2 \times 63,546}{49,8 \times 58,71}} = 47,82\% \text{ atômica}$$

$$X_{Ni} = \frac{100}{1 + \frac{49,8 \times 58,71}{50,2 \times 63,54}} = 52,18\% \text{ atômica}$$

Os valores das massas dos átomos da célula unitária foram calculados através das seguintes relações:

Massa do cobre:

$$\begin{aligned} 6,023 \times 10^{23} &- 63,546\text{g} \\ 4 \times 0,4782 &- \text{Cu}_{Cu} \end{aligned} \Rightarrow \text{Cu}_{Cu} = 2,018 \times 10^{-22}\text{g}$$

Massa do níquel:

$$\begin{aligned} 6,023 \times 10^{23} &- 58,71\text{g} \\ 4 \times 0,5218 &- \text{Cu}_{Ni} \end{aligned} \Rightarrow \text{Cu}_{Ni} = 2,034 \times 10^{-22}\text{g}$$

O valor da densidade de raios X foi calculado por meio da seguinte equação:

$$\rho_{\text{raios X}} = \frac{m\text{Cu}_{Cu} + m\text{Cu}_{Ni}}{a^3} \quad [3.3]$$

onde:

$m\text{Cu}_{Cu}$  = massa do cobre em uma célula unitária

$m\text{Cu}_{Ni}$  = massa do níquel em uma célula unitária

$a$  = parâmetro de rede da liga

Substituindo-se os valores na equação 3.3, temos

$$\rho_{\text{raios X}} = \frac{2,018 \times 10^{-22} + 2,034 \times 10^{-22}}{(3,5623 \times 10^{-8})^3}$$

$$\rho_{\text{raios X}} = 8,96 \text{ g/cm}^3$$

A porcentagem de poros foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\% \text{poros} = \frac{\delta_{\text{raios X}} - d}{\delta_{\text{raios X}}} \times 100 \quad [3.4]$$

onde:

$\rho_{\text{raios X}}$  = densidade de raios X.

$d$  = densidade hidrostática.

O valor 3,5623 Å para o parâmetro de rede foi determinado experimentalmente, conforme descrito em 3.5.4.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na realização deste trabalho foram utilizadas diversas técnicas complementares de análise, em especial de análise microestrutural. Os resultados dessas análises serão agrupados e apresentados em três sub-capítulos: i) o estado bruto de fundição; ii) a recristalização e iii) a homogeneização. Os resultados serão apresentados e imediatamente discutidos.

### 4.1. O ESTADO BRUTO DE FUNDIÇÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados referentes às duas velocidades de resfriamento utilizadas neste trabalho, ou seja, resultados da análise do lingote e das fitas obtidas por "melt-spinning".

#### 4.1.1. ANÁLISE DO LINGOTE

O primeiro tipo de análise feito no lingote foi a verificação por meio de fluorescência de raios X da eventual presença de macrossegregação. A Tabela 4.1 fornece os valores de composição, em porcentagem em peso, obtidos da análise de amostras coletadas em posições do lingote previamente selecionadas, conforme ilustrado na Figura 3.2, do capítulo de material e métodos. A Figura 4.1 dá uma visão espacial dos resultados da Tabela 4.1. A média total das 9 análises foi  $47,9 \pm 2,0$ , em termos de porcentagem em peso de níquel.

Tabela 4.1 - Composição química, em % em peso, de várias posições do lingote.

% Peso	Posição Lingote								
	Superior			Médio			Inferior		
	1S	2S	3S	1M	2M	3M	1I	2I	3I
Ni	44,1	49,1	49,2	49,1	48,3	48,4	44,9	49,3	48,3
Cu	54,2	49,2	49,3	49,3	50,2	50,1	53,4	49,9	50,0

Os resultados da Tabela 4.1 e da Figura 4.1 mostram que a posição central do lingote é mais homogênea que suas extremidades superior e inferior. Ao longo de uma mesma linha vertical o meio do lingote apresentou maior heterogeneidade de composições. Esta região corresponde à zona central de grãos equiaxiais ( vide Figura 1.6) e apresenta, em média, um certo empobrecimento no elemento de maior ponto de fusão. Este empobrecimento em níquel pode ser observado claramente nas posições superiores e inferiores do lingote. Embora estas pequenas variações de composição tenham sido observadas, pode-se afirmar que o lingote apresentou-se relativamente homogêneo para uma peça de suas dimensões solidificada em molde cerâmico. De qualquer maneira, como medida preventiva as partes superiores e inferiores do lingote foram descartadas. Além disto, nas análises subseqüentes, procurou-se trabalhar com amostras próximas da posição 2M, pois considerou-se que elas representavam melhor a média do lingote.

As micrografias da Figura 4.2, obtidas após ataque com cloreto férrico, ilustram o estado bruto de fundição do lingote. Pode-se observar a presença de dendritas e grande quantidade de poros. Na micrografia b, com maior aumento, nota-se a presença de contornos de grãos. A semelhança destas micrografias com o esquema da Figura 1.11 é bastante razoável, embora aquele modelo não considere a presença de poros.

A porosidade do estado bruto de fundição foi avaliada com auxílio de determinações de densidade hidrostática. A densidade da liga no estado bruto de fundição é  $8,45 \text{ g/cm}^3$ . Por outro lado, a densidade determinada por difração de raios X é  $8,96 \text{ g/cm}^3$ . A densidade obtida por difração de raios X foi calculada a partir do parâmetro de rede ( $3,5623 \text{ \AA}$ ) e da composição química da liga. A comparação dos dois valores leva à uma porosidade de cerca de 6%. A evolução da porosidade com a deformação plástica por laminação será apresentada e discutida posteriormente. A determinação da porosidade por metalografia quantitativa também foi realizada. Os valores obtidos não foram muito diferentes. Por exemplo, em uma amostra bruta de fundição retirada da mesma região analisada pelo método da densidade hidrostática, foi determinado por metalografia quantitativa o valor  $4,8 \pm 0,3$ . Todavia, considerou-se os valores obtidos por determinações de densidade mais confiáveis que os obtidos por metalografia quantitativa. O volume analisado nas determinações de densidade são consideravelmente maiores e mais significativos. Além disto, a preparação de amostras (lixamento, polimento e ataque metalográfico) pode alterar a forma e o tamanho dos poros, tornando as medidas feitas por metalografia quantitativa sujeitas a erros. A ocorrência de poros em lingotes no estado bruto de fundição, particularmente no sistema Cu-Ni, é habitual<sup>(74-79)</sup>. Por outro lado, segundo Prates e Davies<sup>(78)</sup>, existem poucas informações de investigações sobre a influência do número, forma e distribuição dos poros gasosos em metais solidificados. Em termos de tamanho, forma e localização, a porosidade pode ser classificada<sup>(77)</sup> em interdendrítica e volumétrica ("bulk pores"). A porosidade interdendrítica ocorre quando bolhas de gás são formadas e aprisionadas entre os braços dendríticos. Os poros volumétricos são esféricos e resultam da supersaturação de gases durante a solidificação, pois a solubilidade do gás é mais baixa no sólido. Usualmente, a evolução de gases e a micro-contração resulta em uma porcentagem maior de porosidade na região central do lingote, onde o resfriamento é mais lento<sup>(75)</sup>. Além

disto, o tamanho dos poros é inversamente proporcional à velocidade de solidificação<sup>(77)</sup>. Finalmente, deve-se destacar que para baixas frações volumétricas de poros (caso das amostras deformadas, que será discutido posteriormente) a imprecisão da metalografia quantitativa é ainda maior.

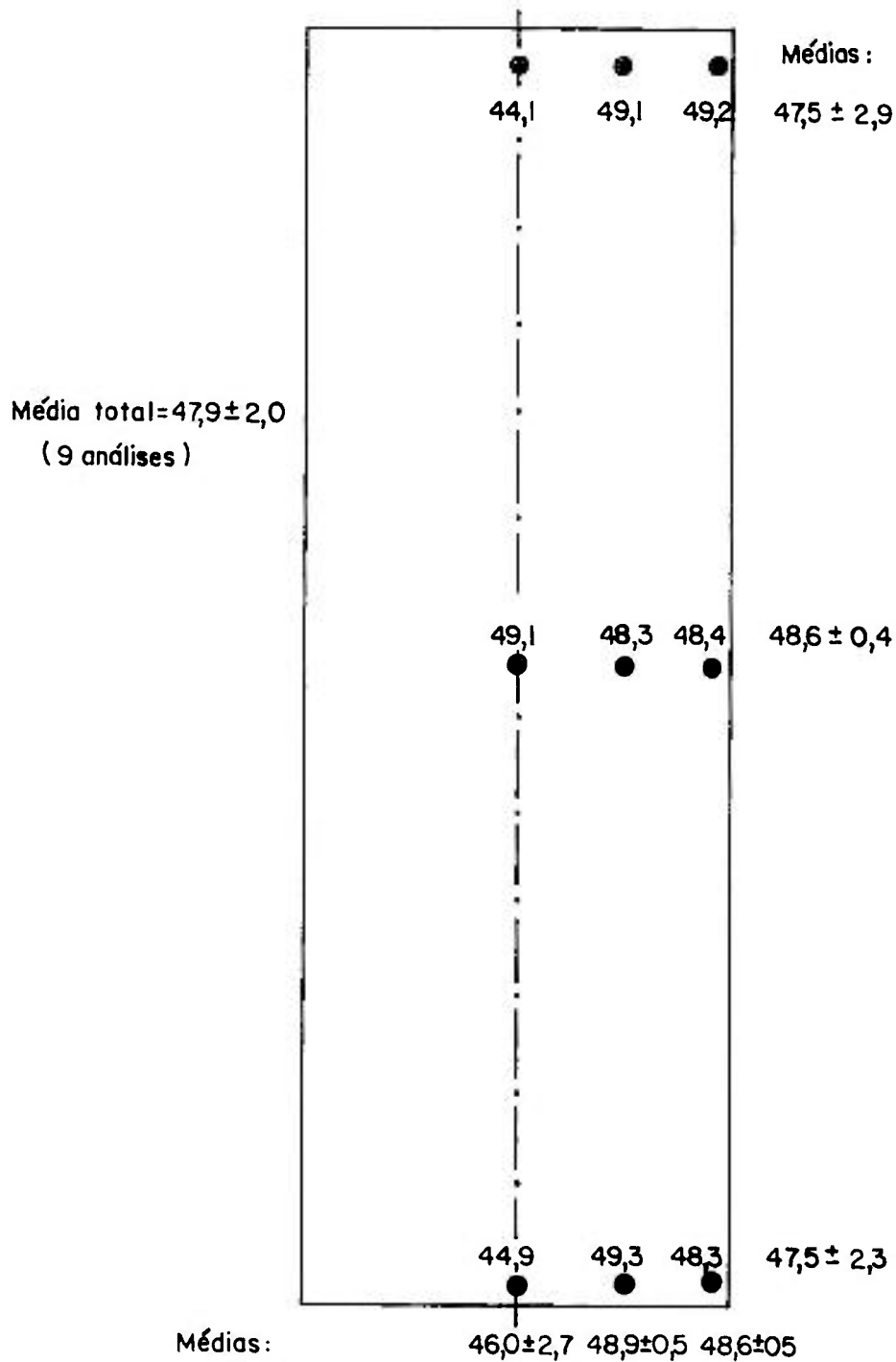
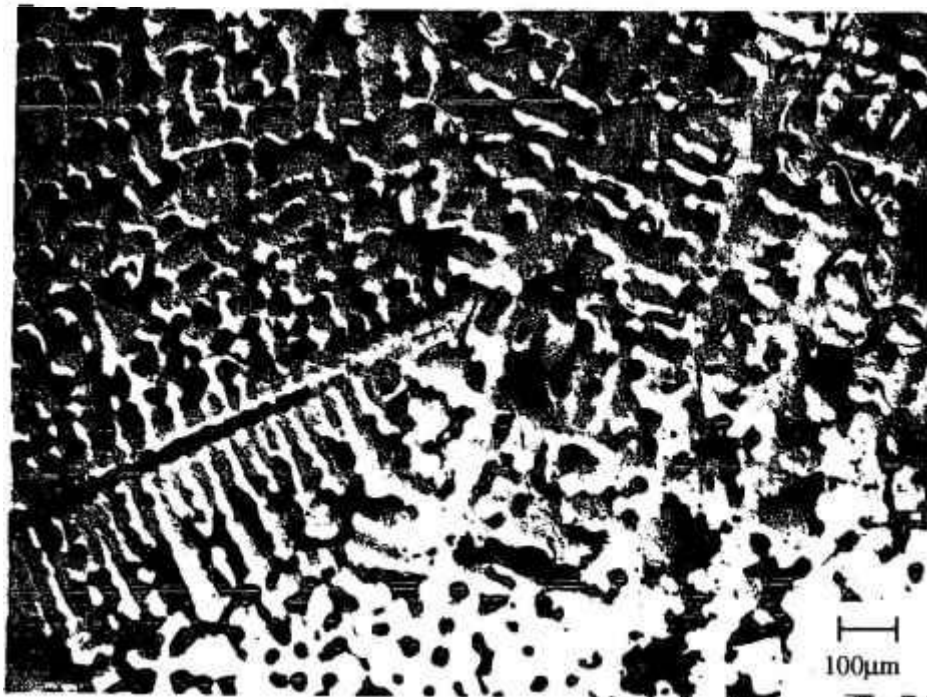


Figura 4.1 - Composição química, em % em peso de níquel, de várias posições do lingote e suas respectivas médias.



(a)



(b)

Figura 4.2 - Microestrutura da secção transversal do lingote no estado bruto de fundição. Microscopia óptica. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 39 X; (b) aumento 77 X.

Em seguida foi feita uma análise detalhada da homogeneidade de composição (microsegregação) do lingote com auxílio da microsonda. Só em amostras no estado bruto de fundição foram analisados cerca de 760 pontos. (No total foram analisados cerca 2600 pontos neste trabalho). A microsonda eletrônica foi, portanto, a principal ferramenta de análise utilizada nesta tese.

A Figura 4.3 apresenta as variações de concentração de níquel versus distância para três regiões de uma amostra selecionada em secção transversal do lingote<sup>1</sup>. As análises da Figura 4.3a foram feitas ao longo de braços dendríticos secundários. As análises da Figura 4.3b e 4.3c foram feitas em regiões aleatoriamente escolhidas na amostra. Uma comparação entre os resultados das análises das três regiões mostra que as variações de composição ao longo dos braços dendríticos secundários são menos acentuadas (menor "amplitude" ou seja menor diferença entre valores máximos e mínimos) e a sua curva composição versus distância apresenta também maior comprimento de onda que as outras duas (3b e 3c). Pode-se dizer que nas regiões 3b e 3c os potenciais termodinâmicos para a homogeneização são maiores que em 3a e as distâncias de difusão menores, embora as diferenças de composição a serem eliminadas ou diminuídas sejam maiores.

A segregação e a homogeneização são fenômenos que devem ser tratados tridimensionalmente. Por esta razão foram realizadas análises de composição versus distância em três regiões da secção longitudinal do lingote, ou seja, paralela às paredes do molde, Figura 4.4. As variações de composição ("amplitude") foram neste caso menores e os seus "comprimentos de onda" foram também um pouco menores em comparação com a secção transversal, perpendicularmente às paredes laterais do molde.

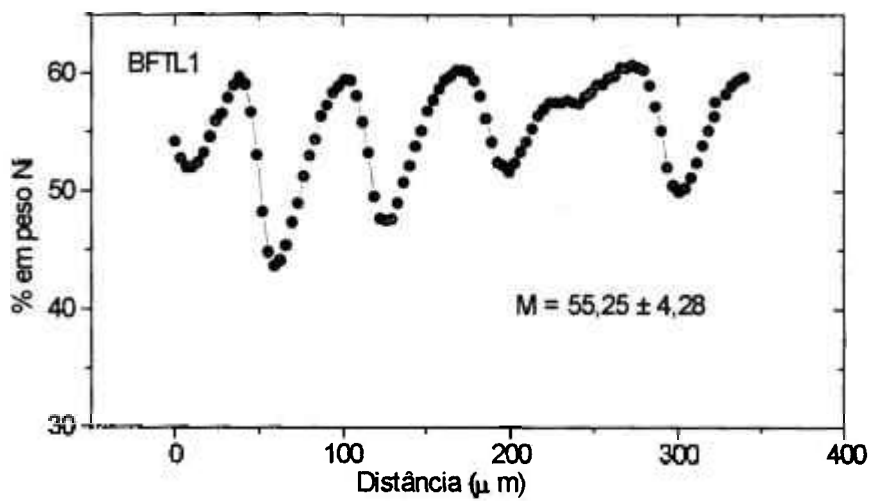
Foram realizadas então determinações do espaçamento médio entre os braços dendríticos secundários. Embora apresentassem considerável espalhamento, os valores médios obtidos foram cerca de 80  $\mu\text{m}$  para a secção transversal e cerca de 60  $\mu\text{m}$  para a secção longitudinal. Estes resultados são coerentes com as variações composicionais apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4.

Foram feitas ainda duas tentativas frustradas de análise nas amostras brutas de fundição. Uma envolveu o estudo de segregação por alargamento de picos de difração de raios X e a outra envolveu a análise por microscopia eletrônica de transmissão.

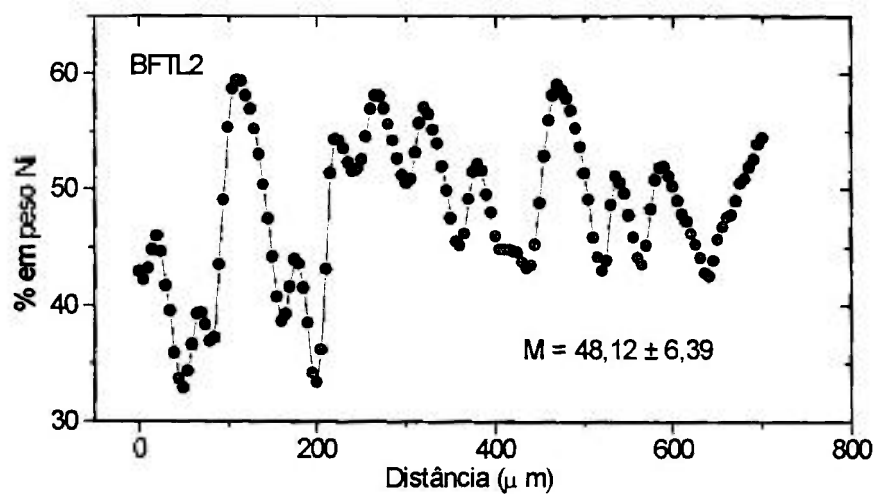
A principal dificuldade encontrada na difração de raios X foi a forte presença de textura, conforme esperado. Para contornar esta dificuldade foi empregada uma técnica utilizando pó, isto é, cavacos obtidos por cominuição por imagem.

---

<sup>1</sup>Os valores de M, presentes em todos os perfis, representam a média e o desvio padrão de todas as medidas realizadas na determinação de cada perfil.

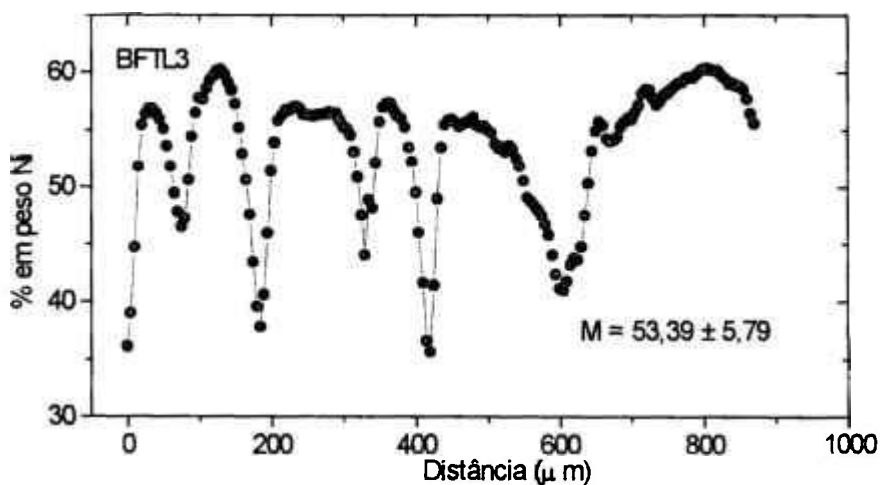


(a)



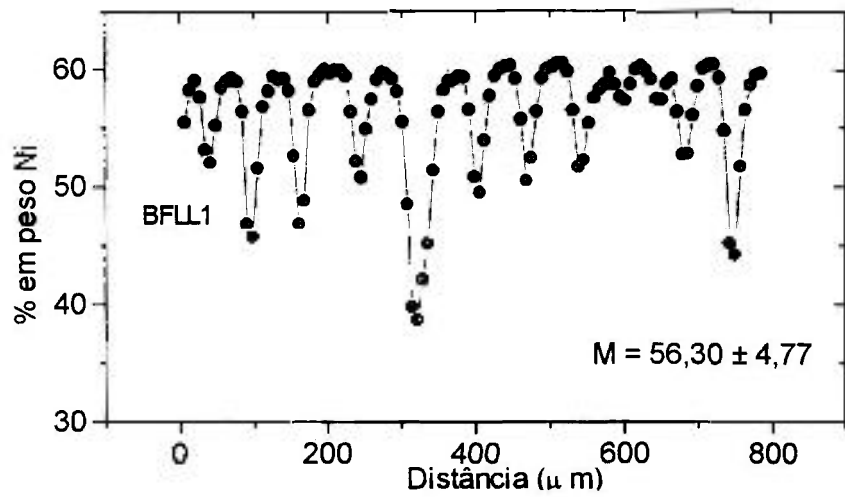
$e = 80 \mu\text{m}$

(b)

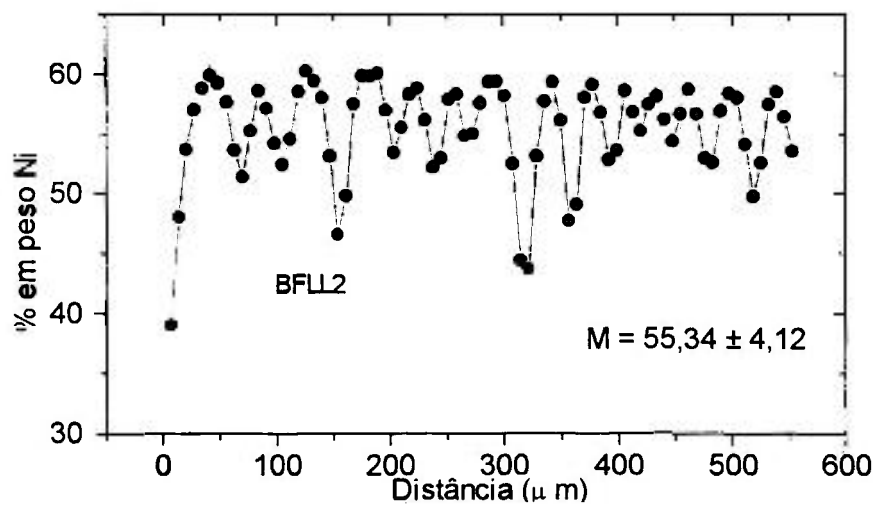


(c)

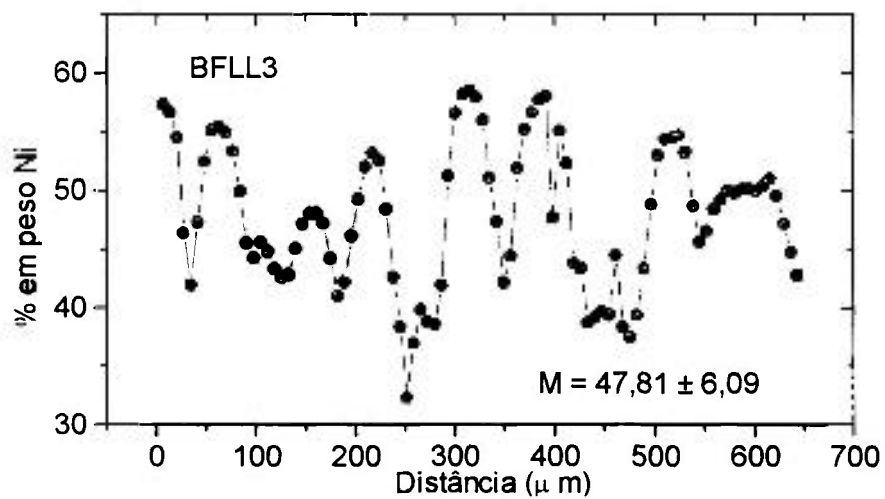
Figura 4.3 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância ( em  $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição. Secção transversal do lingote. (a) ao longo de braços dendríticos secundários com espaçamento entre cada ponto de  $3,5\mu\text{m}$ . (b) e (c) regiões escolhidas aleatoriamente na amostra com espaçamento de  $5\mu\text{m}$ .



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4 -Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância ( em  $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição. Secção longitudinal do lingote. (a), (b) e (c) se referem a linhas escolhidas aleatoriamente em regiões diferentes da amostra. Todas as análises foram realizadas com espaçamento entre cada ponto de  $7\mu\text{m}$ .

A principal dificuldade encontrada na microscopia eletrônica de transmissão foi a preparação de amostras. A presença de grande quantidade de poros e a forte segregação presente inviabilizou a obtenção de lâminas finas de boa qualidade. O objetivo destas análises era observar a presença de arranjos de discordâncias (eventualmente sub-grãos) no estado bruto de fundição. A má qualidade das amostras obtidas não possibilitou a realização de observações conclusivas.

#### **4.1.2. ANÁLISE DAS FITAS OBTIDAS POR "MELT-SPINNING"**

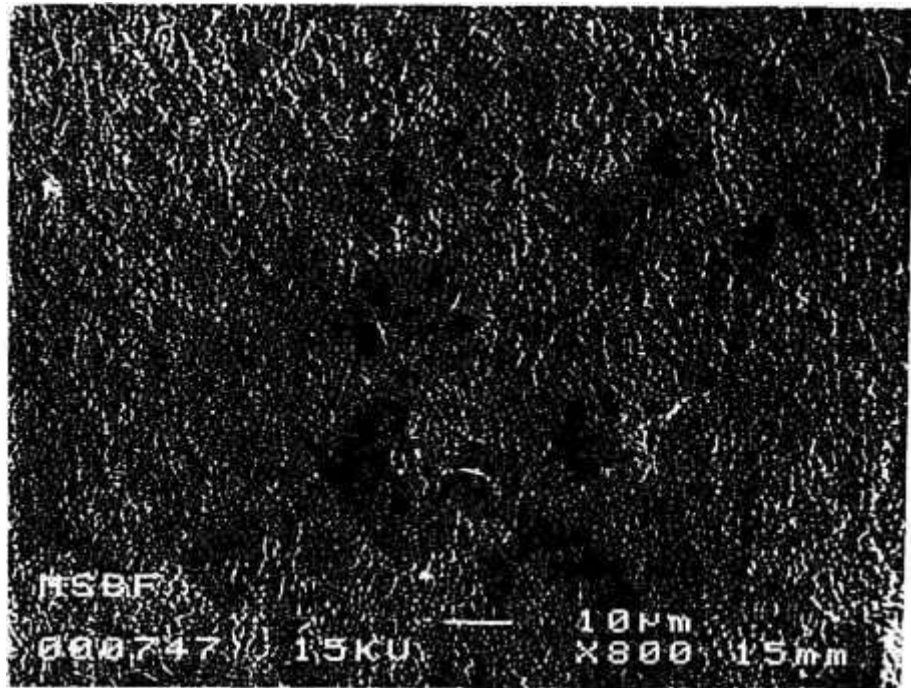
As fitas obtidas por "melt-spinning" tinham cerca de 65  $\mu\text{m}$  de espessura

A Figura 4.5 apresenta as micrografias da secção transversal das fitas, sem ataque, obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura.

Pode-se observar a presença de dendritas bem mais finas do que as dendritas presentes no lingote, no estado bruto de fundição (compare com as micrografias da Figura 4.2). Na micrografia 4.5b, com maior aumento, nota-se a presença de grãos com tamanhos variados.

A Figura 4.6 apresenta as curvas de concentração versus distância para três regiões da superfície da fita. As variações de composição ("amplitude") são neste caso muito menores que no caso do lingote. Além disso, o "comprimento de onda" da curva de composição versus distância é também muito menor. Provavelmente, a homogeneização das fitas será mais fácil, isto é, temperaturas mais baixas e/ou tempos mais curtos. O espaçamento médio entre os braços dendríticos secundários foi cerca de uma ordem de grandeza menor. Uma maneira de quantificar o nível de segregação desta amostra é por meio do cálculo do índice de segregação,  $I_s$ , obtido comparando-a com o lingote no estado bruto de fundição, conforme a equação 3.1 apresentada no Capítulo 3. O valor de  $I_s$  para estas amostras é de aproximadamente 0,20, indicando um nível de segregação muito baixo.

É interessante destacar que na secção transversal das fitas as variações de composição com a distância são praticamente desprezíveis, pelo menos com esta técnica utilizada, conforme mostra a Figura 4.7. O valor de  $I_s$  calculado para esta amostra foi igual a 0,05.

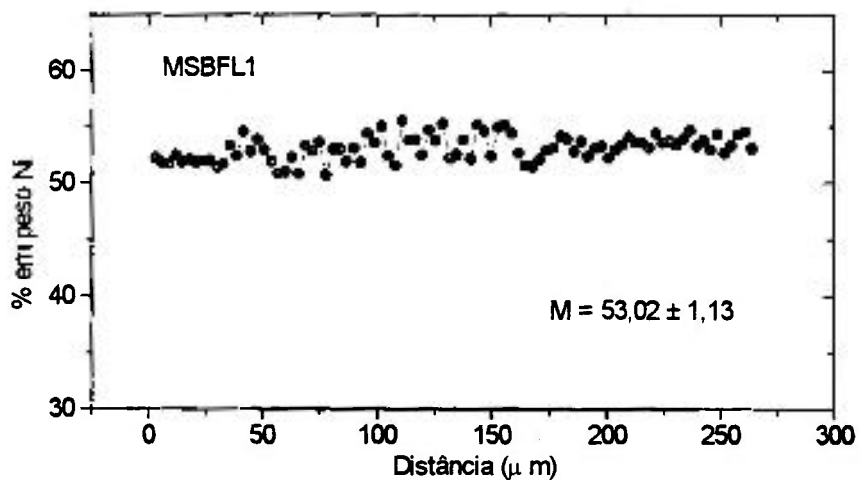


(a)

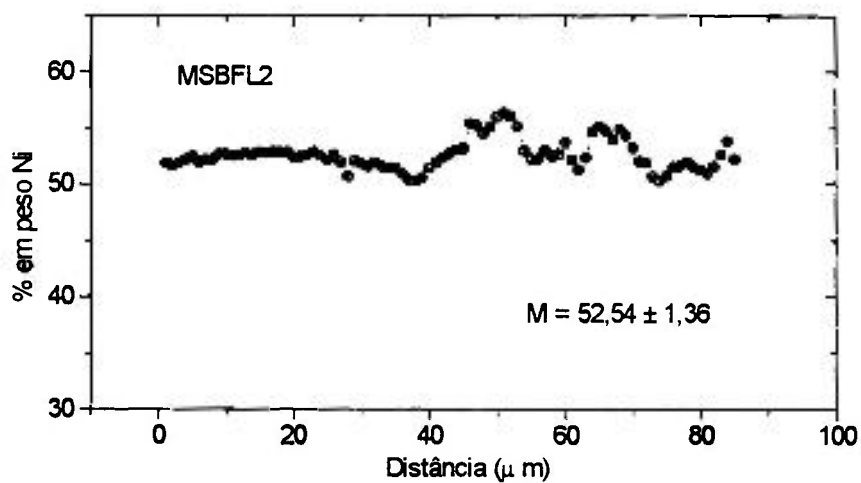


(b)

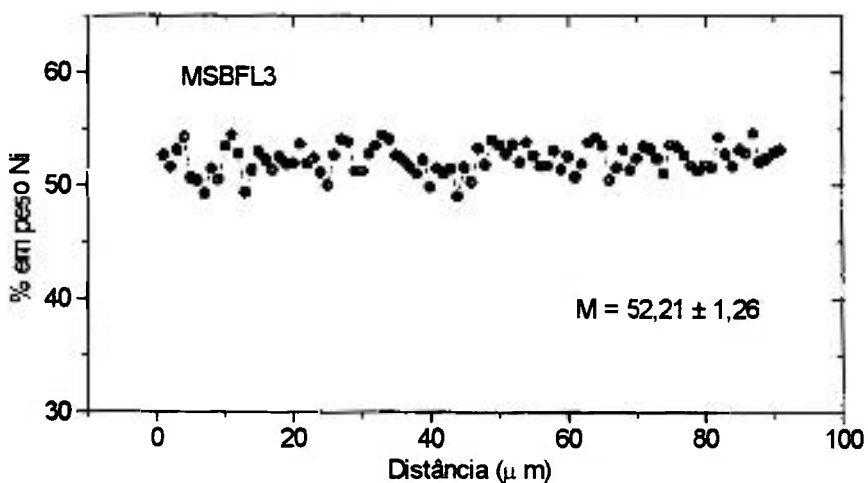
Figura 4.5 - Microestrutura da secção transversal das fitas obtidas por "melt-spinning". Microscopia eletrônica de varredura. (a) aumento 800 X; (b) aumento 1500 X.



(a)

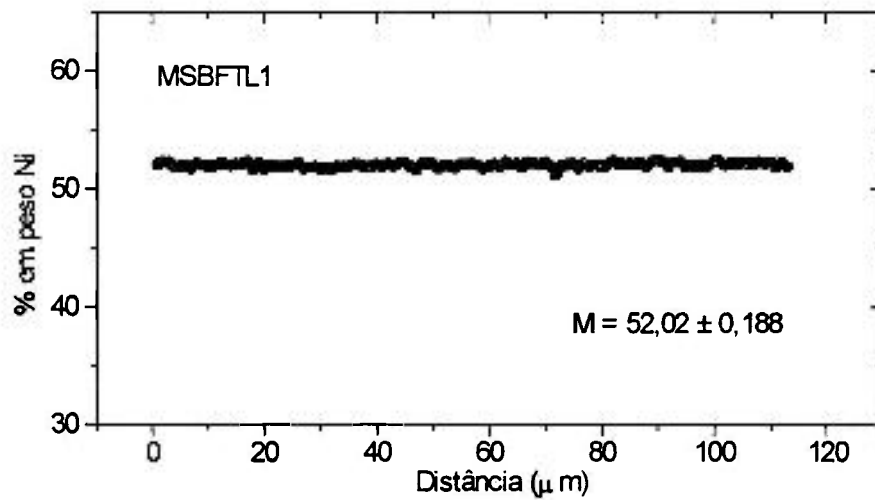


(b)

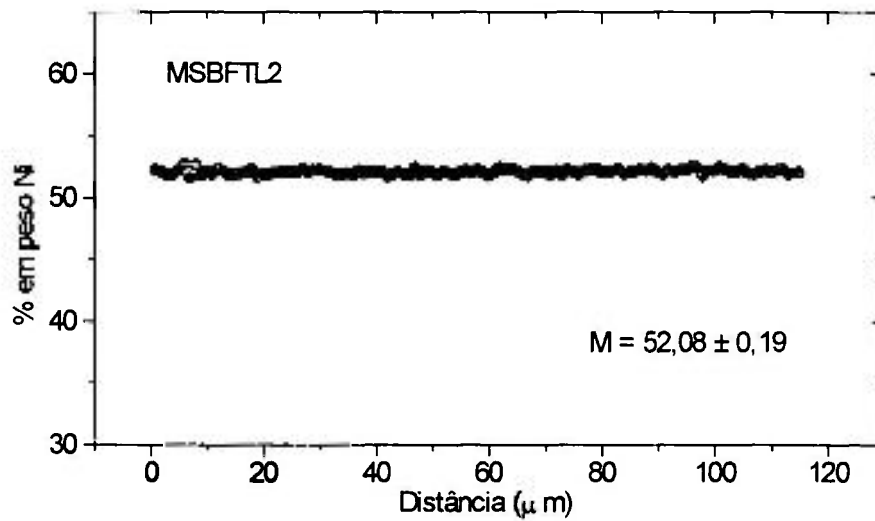


(c)

Figura 4.6 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu\text{m}$ ) na superfície da fita obtida por "melt-spinning". (a) espaçamento entre cada ponto 3  $\mu\text{m}$ ; (b) e (c) espaçamento entre os pontos de 1  $\mu\text{m}$ .



(a)



(b)

Figura 4.7 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu\text{m}$ ) na secção transversal da fita obtida por "melt-spinning". (a) e (b) espaçamento entre os pontos igual a  $1\mu\text{m}$ .

## 4.2. A RECRISTALIZAÇÃO

Conforme já foi mencionado anteriormente um dos objetivos deste trabalho é estudar os efeitos da deformação e da recristalização na homogeneização. Para esta finalidade uma placa de 9 mm de espessura, retirada de uma secção transversal do lingote próxima ao seu meio, foi submetida a uma série de deformações por laminação seguida de recozimentos. Após cada passo de redução de espessura a amostra era recozida a 900°C por 1 hora. Esta temperatura deve ser suficiente para a ocorrência da recristalização. Para assegurar que a recristalização se completava nos recozimentos de 1 hora a 900°C, foi determinada a curva de amolecimento (dureza versus temperatura) para recozimentos isocronos de 1 hora, conforme mostra a Figura 4.8. Esta curva mostra que a 800°C a recristalização já está completa após 1 hora de recozimento. Para as deformações subsequentes não foram determinadas novas curvas de amolecimento, pois a redução era praticamente a mesma. Além disto, nas reduções subsequentes a amostra conterà menos poros, conforme mostram a Figura 4.9 e a Tabela 4.2. Os poros atuam como precipitados, isto é, dificultam a migração dos contornos e atrasam a recristalização. O tamanho de grão se torna cada vez mais fino, acelerando também a recristalização. Portanto, se o recozimento de 900°C por 1 hora é suficiente para completar a recristalização depois do primeiro passo de laminação, certamente também o será após as reduções subsequentes. Nas micrografias 4.9c, 4.9d e 4.9e pode-se notar com relativa facilidade a presença de segregação, além do grande número de poros.

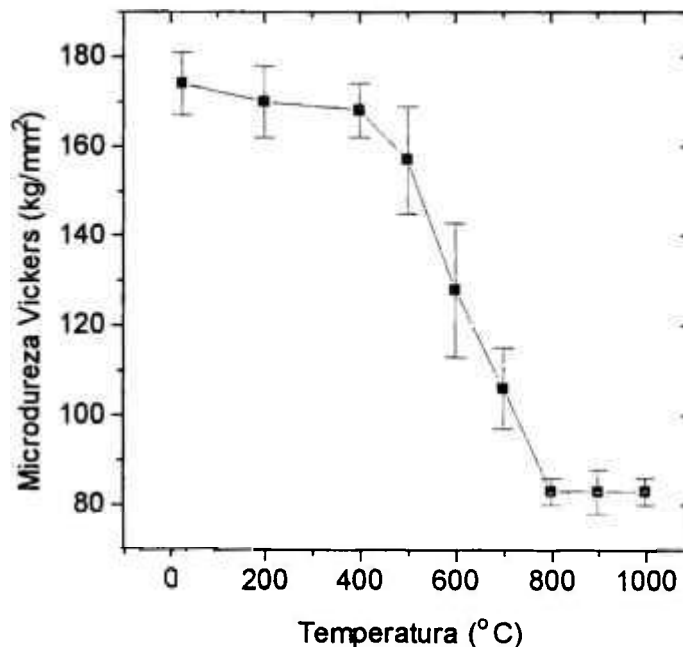


Figura 4.8 - Variação da microdureza Vickers em função da temperatura para tratamento isocronos de 1 hora. Amostra bruta de fundição deformada a frio por laminação com 33% de redução em espessura. Carga igual a 1000 g.

Tabela 4.2 - Densidade hidrostática e % de poros para as amostras bruta de fundição e deformadas plasticamente com diversas % de reduções em espessura e recozimentos.

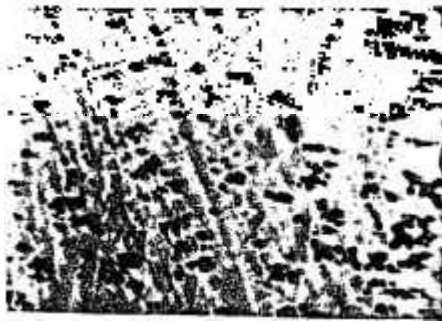
Amostra	Densidade hidrostática (g/cm <sup>3</sup> )	% poros
BF	8,45	5,7
%RE 33	8,69	3,0
%RE 55	8,90	0,7
%RE72	8,86	1,1
%RE 82	8,83	1,4
%RE 89	8,86	1,1

\* Densidade determinada por difração de raios X = 8,96 g/cm<sup>3</sup>

As Figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 mostram micrografias após cada uma das reduções e recozimentos a 900°C por 1 hora. Nas micrografias da Figura 4.10 nota-se a presença de grãos mais finos na vizinhança dos poros, pois estas regiões sofreram, provavelmente, maior deformação plástica. Nas deformações e recozimentos subsequentes, a microestrutura resultante é sempre de grãos recristalizados e com distribuição de tamanho pouco heterogênea. Nota-se também a presença de microsegregação residual, que será pesquisada posteriormente com o auxílio da microssonda.

Foi mencionado anteriormente que a presença de forte textura no estado bruto de fundição dificultou o estudo da segregação e da homogeneização com auxílio da análise do alargamento de picos por difração de raios X. Para evitar o problema da textura foi necessário produzir pó, ou seja cavacos, por limagem e recozê-lo. A cominuição por limagem introduz nos metais e ligas dúcteis uma quantidade enorme de defeitos cristalinos. Uma quantidade de defeitos similar não poderia ser produzida por métodos tradicionais de deformação plástica como laminação, trefilação, forjamento e extrusão. Em termos de defeitos cristalinos introduzidos durante a deformação, pode-se imaginar que a deformação por limagem representa uma situação intermediária entre a conformação por métodos convencionais e o encruamento que ocorre durante a mecanossíntese ("mechanical alloying"). Durante a mecanossíntese ocorre inicialmente o alargamento acentuado dos picos de difração e posteriormente a formação de fase amorfa<sup>(79, 80)</sup>. Visando comprovar esta afirmação determinou-se com o auxílio de DSC a energia liberada durante a recristalização. O resultado obtido é apresentado na Figura 4.15. A

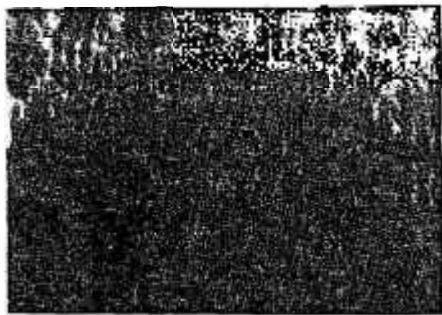
energia liberada na recristalização da liga foi de cerca de 24 J/g. Medidas recentes feitas por DSC em cobre puro trefilado encontraram valores na faixa de 0,5 a 0,7 J/g<sup>(72)</sup>. Medidas feitas com vários calorímetros em cobre puro de duas procedências e deformado por laminação ou por torsão apresentaram valores na faixa de 0,58 a 0,89 J/g<sup>(71)</sup>. Mesmo levando-se em conta as imprecisões do método calorimétrico e as diferenças entre a liga e o cobre puro, o valor de energia armazenada na deformação encontrado é, relativamente muito mais alto. Como este pó altamente encruado será posteriormente recozido é importante determinar sua curva de amolecimento. Estes resultados são apresentados na Figura 4.16. A comparação da curva da Figura 4.8 com a curva da Figura 4.16 mostra algumas diferenças. Os cavacos estão muito mais encruados, sua dureza Vickers é cerca de 220 kg/mm<sup>2</sup> em comparação com os 180 kg/mm<sup>2</sup> da amostra laminada a frio. Por esta razão sua recristalização se completa em temperaturas mais baixas que as amostras laminadas a frio. Pode-se dizer que, no caso dos cavacos de limagem, a recristalização se completa a 600°C após 1 hora de recozimento.



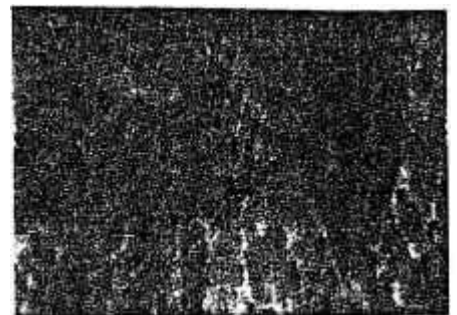
(a) BF



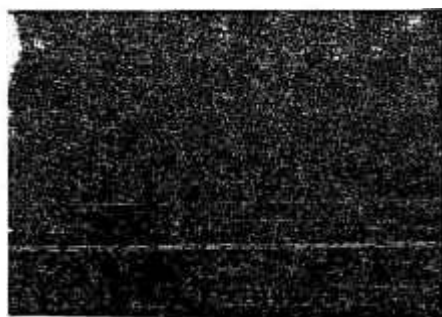
(b) Deformada - %RE 33



(c) Deformada - %RE 55



(d) Deformada - %RE 72



(e) Deformada - %RE 82



(f) Deformada - %RE 89

Figura 4.9 - Evolução da porosidade das amostras, sem ataque, com aumento de 39 X: (a) estado bruto de fundição (BF); (b) deformada %RE 33 e recozida a 900°C; (c) deformada %RE 55 e recozida a 900°C; (d) deformada %RE 72 e recozida a 900°C; (e) deformada %RE 82 e recozida a 900°C e (f) deformada %RE 89 e recozida a 900°C.

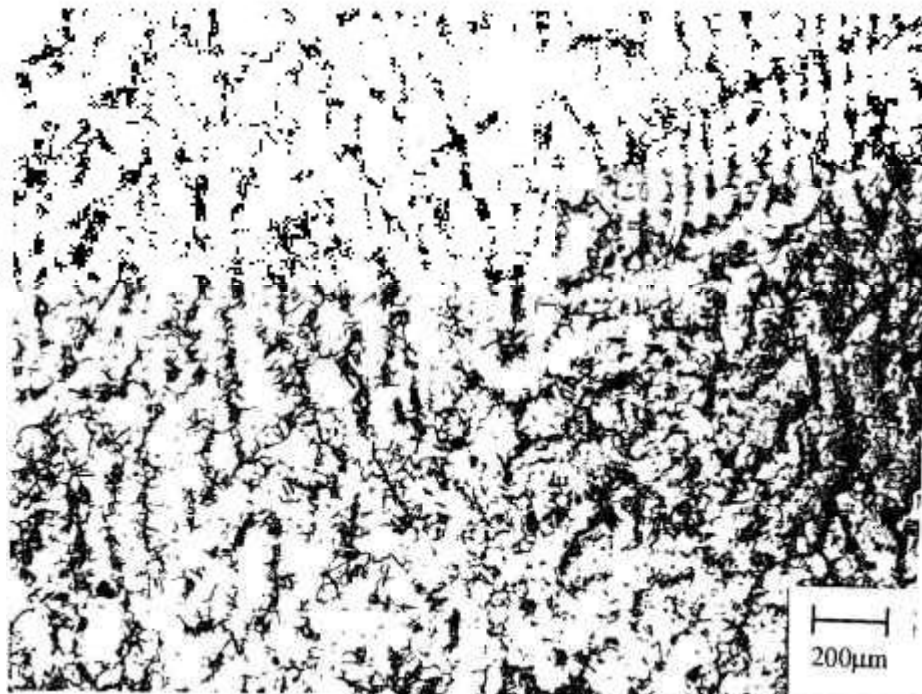


(a)



(b)

Figura 4.10 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a primeira redução de 33% e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X.



(a)

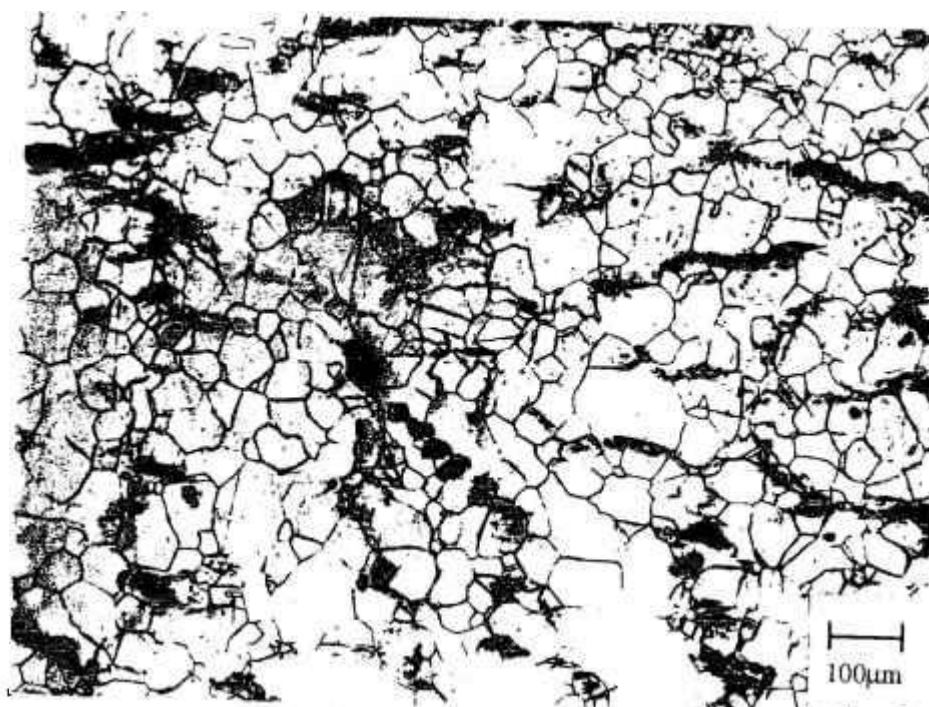


(b)

Figura 4.11 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a segunda redução, %RE 55 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X.

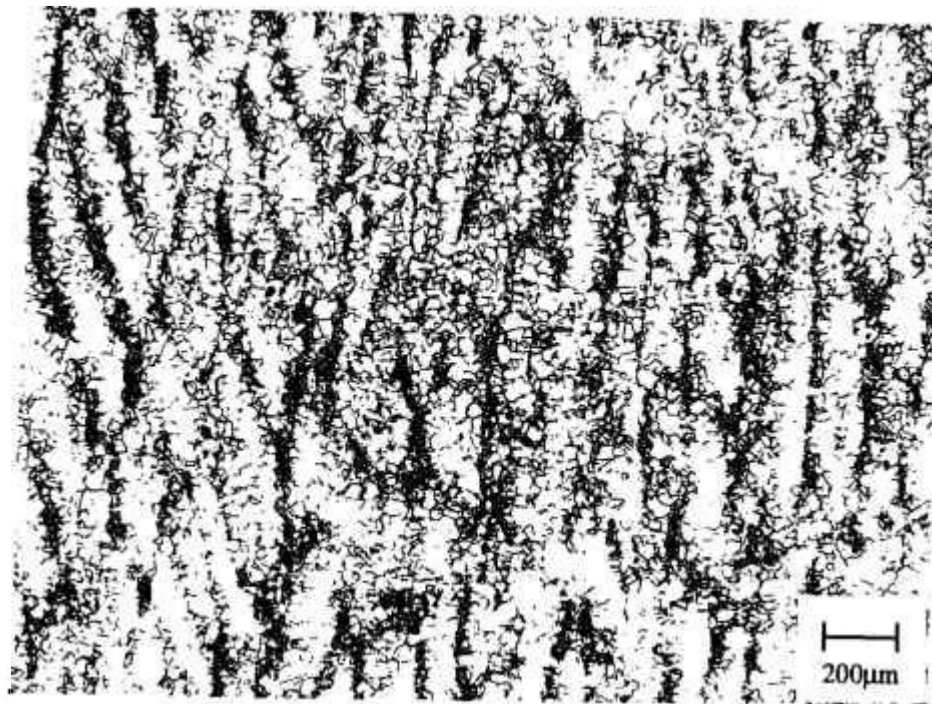


(a)

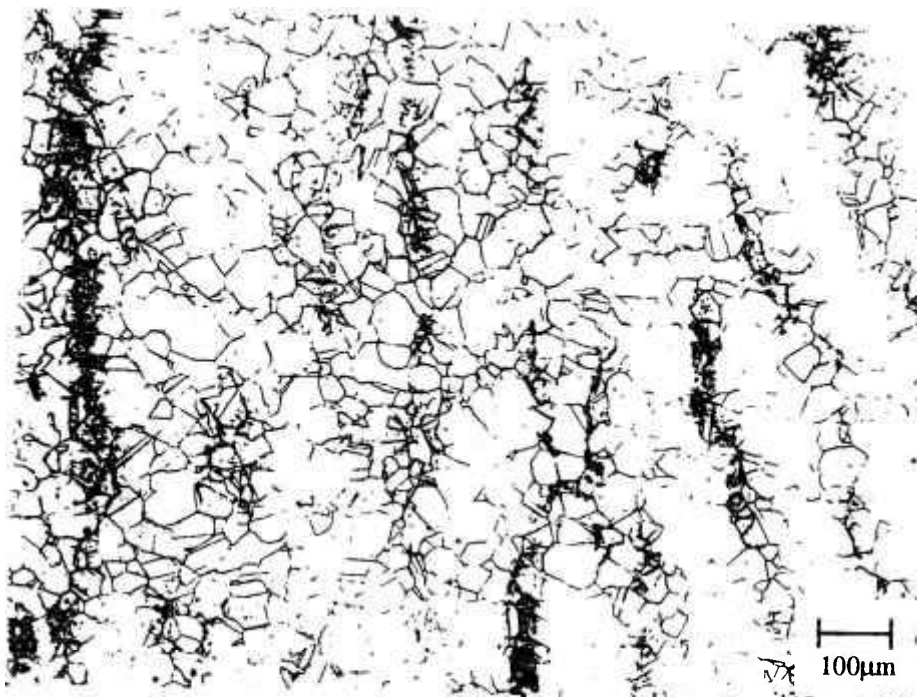


(b)

Figura 4.12 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a terceira redução, %RE 72 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X.

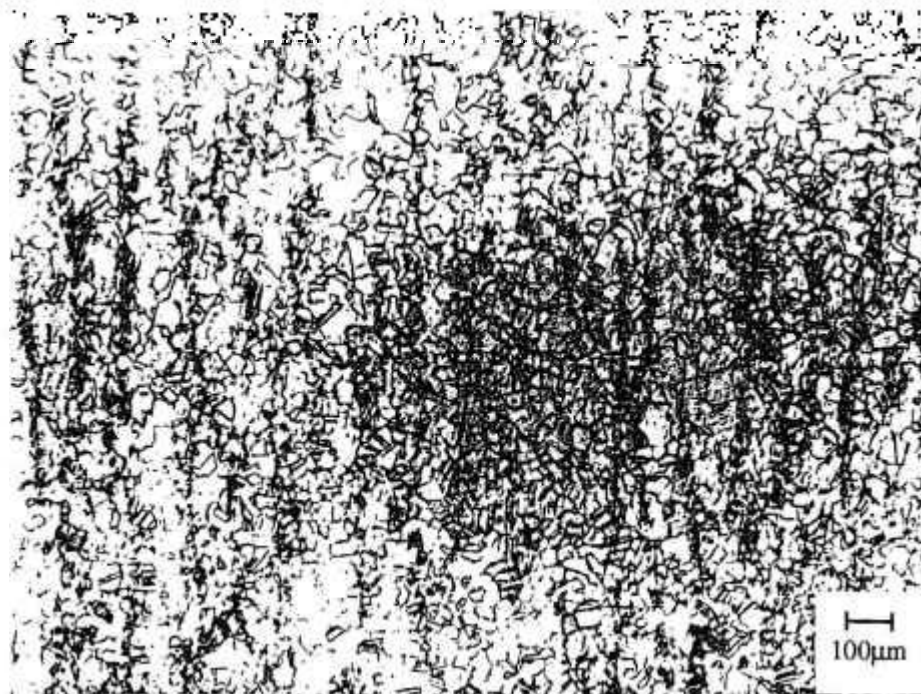


(a)

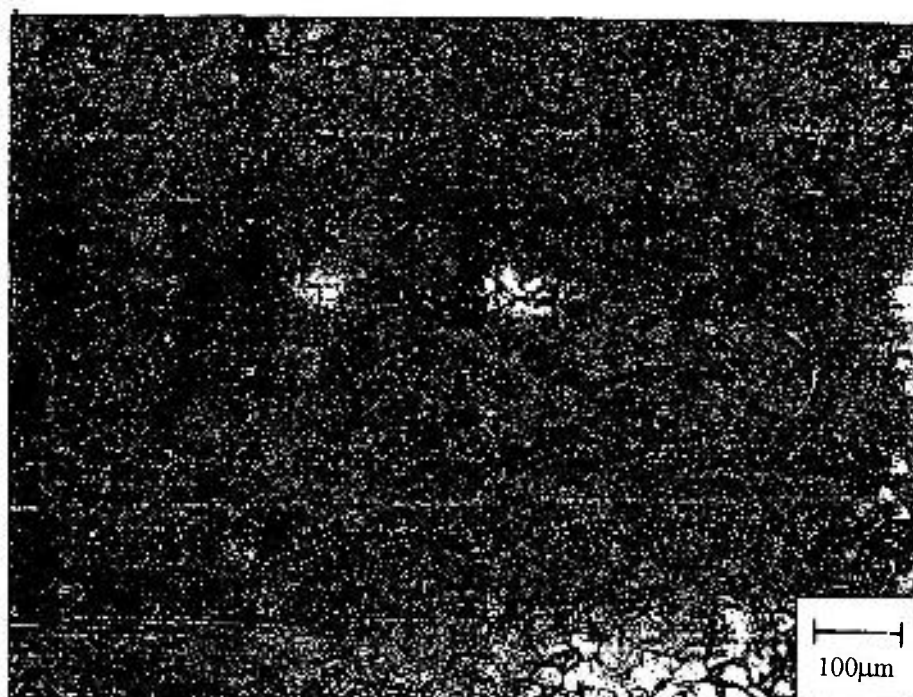


(b)

Figura 4.13 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a quarta redução, %RE 82 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 48 X; (b) aumento 97 X.



(a)



(b)

Figura 4.14 - Micrografias da amostra bruta de fundição após a quinta redução, %RE 89 e recozimento a 900°C por 1 hora. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) aumento 60 X; (b) aumento 120 X.

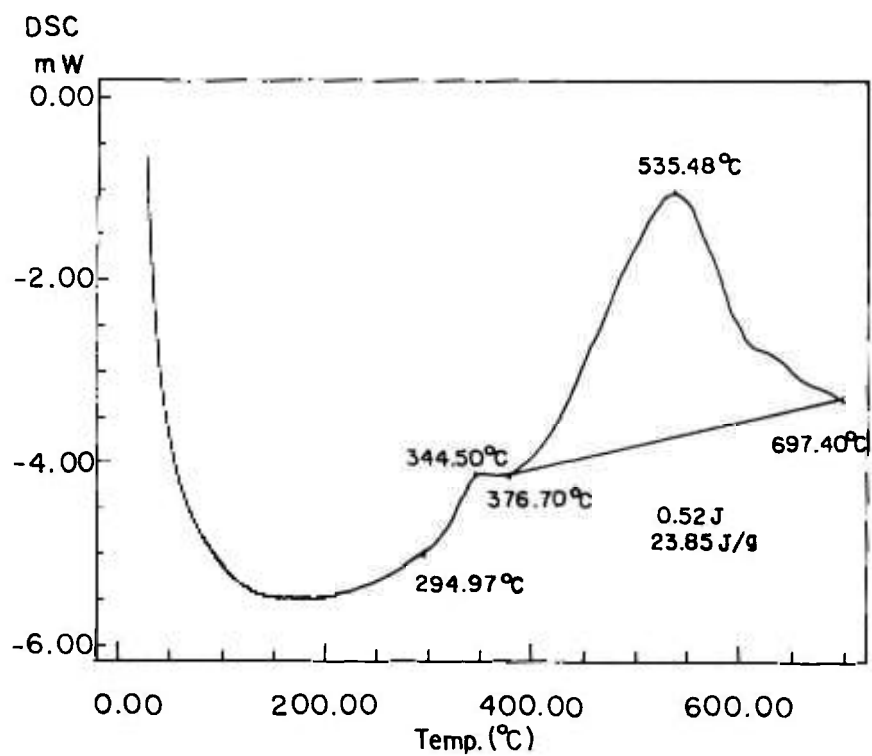


Figura 4.15 - Curva DSC da amostra bruta de fundição limada. O evento exotérmico ocorre entre cerca de 376 a 697°C, apresentando pico em 535°C. A energia associada ao evento foi de aproximadamente 24 J/g.

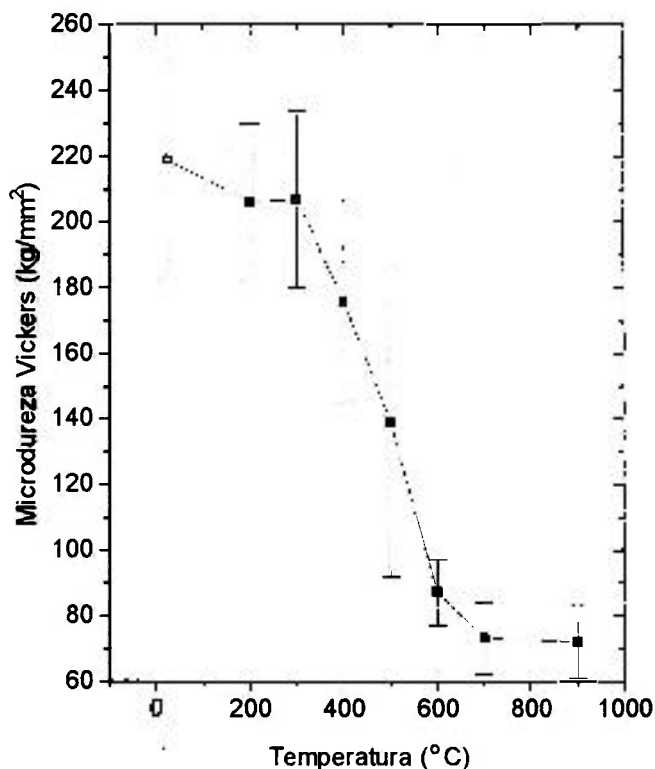


Figura 4.16 - Variação da microdureza Vickers em função da temperatura para tratamentos isocronos de 1 hora. Amostra bruta de fundição deformada por limagem (cavacos). Carga igual a 50 g.

As micrografias da Figura 4.17 mostram o cavaco no estado encruado (a) e após recozimento a 600°C por 1 hora (b). Pode-se notar a presença de numerosas bandas de deformação na amostra encruada. Na amostra recozida nota-se a presença de granulação extremamente fina, produzida pela recristalização. Esta granulação fina é comparável às obtidas pela técnica "melt-spinning", ou seja, microcristalinas. Isto se reflete na dureza dos dois estados recristalizados. Enquanto a amostra laminada apresenta após recristalização dureza de aproximadamente 80 kg/mm<sup>2</sup>, os cavacos recristalizados tem dureza por volta de 87 kg/mm<sup>2</sup>.



(a)



(b)

Figura 4.17 - Microestrutura dos cavacos obtidos por limagem. Ataque com cloreto férrico - ácido clorídrico - etanol. (a) após deformação, aumento 240 X; (b) após recozimento a 600°C por 1 hora, aumento 240 X.

### 4.3. A HOMOGENEIZAÇÃO

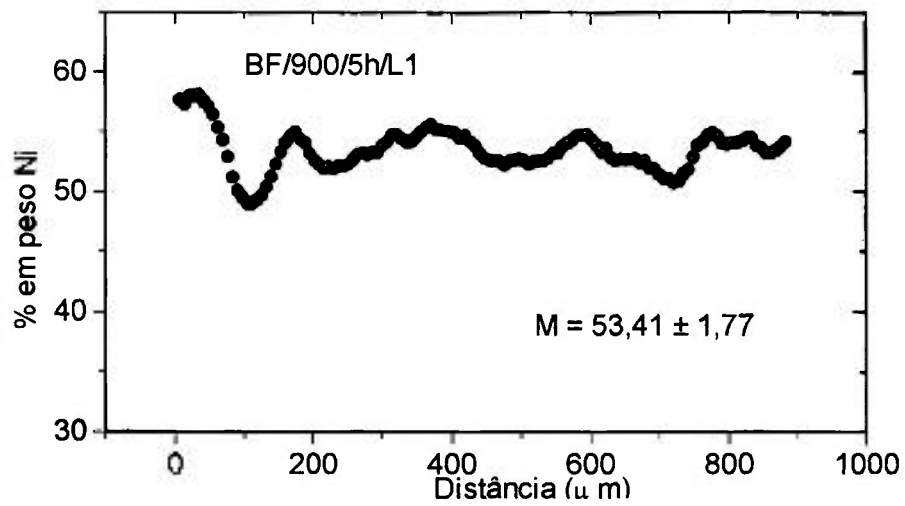
Neste item serão apresentados e discutidos cinco conjuntos de resultados obtidos com o auxílio da microssonda: I) lingote isento de deformação plástica submetido a recozimento de 5 horas a 900°C; II) lingote submetido a cinco ciclos de laminações a frio (89% de redução total em espessura) e recozimentos de 1 hora a 900°C num total de 5 horas; III) cavacos obtidos por limagem e submetido a recozimento a 600°C por 1 hora; IV) lingote isento de deformação plástica submetido a recozimento de 48 horas a 1000°C e V) fitas obtidas por "melt-spinning" recozidas por 5 horas a 900°C.

Posteriormente serão apresentados e discutidos resultados de difração de raios X, isto é, de alargamento de picos de difração.

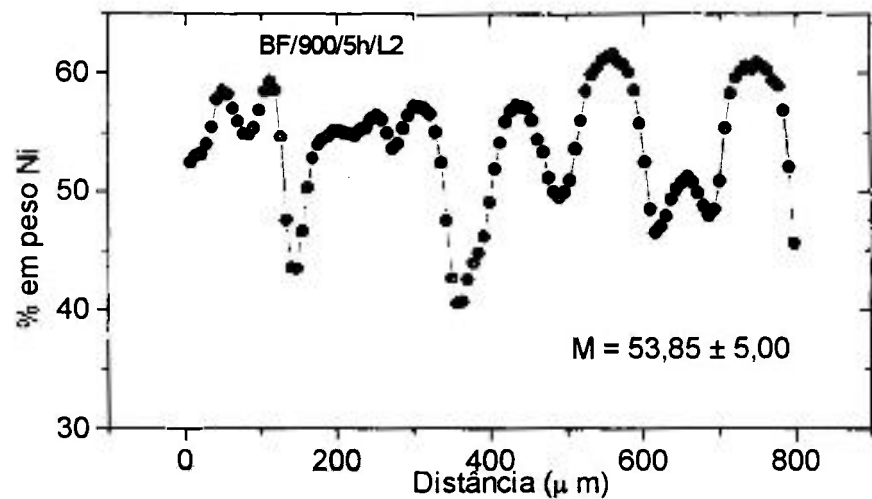
A Figura 4.18 apresenta os perfis de concentração de níquel versus distância para 3 regiões de uma amostra do lingote tratada por cinco horas a 900°C. Estas análises foram feitas na secção transversal. Elas mostram que, embora os gradientes de concentração (microsegregação) tenham sido reduzidos, a amostra está muito distante da homogeneização completa. O seu índice de microsegregação  $I_s$  é cerca de 0,83.

A Figura 4.19 apresenta os perfis de concentração de níquel versus distância para 3 regiões de uma amostra submetida aos 5 ciclos de laminação seguida de tratamentos de recozimento, ou seja, recristalização. O índice de microsegregação  $I_s$  baixou neste caso para 0,66, mostrando que a deformação plástica e a posterior recristalização alteram a homogeneização. Existem duas razões para isto: a presença de defeitos cristalinos facilita a difusão e o varrimento da microestrutura por contornos de alto ângulo durante a recristalização facilita a redistribuição de soluto via difusão ao longo do contorno. Na Figura 4.20 é apresentado o modelo de Falleiros<sup>(60)</sup>, que ilustra bem o efeito de homogeneização pela passagem de contornos de alto ângulo. É necessário reconhecer que na etapa de planejamento deste trabalho, portanto, antes da realização das experiências, esperava-se uma maior eficiência deste efeito. Uma explicação para a baixa eficiência do modelo de Falleiros<sup>(60)</sup> neste caso é que os contornos durante a recristalização migram com velocidades muito mais altas do que durante o crescimento de grão. Na introdução (item 1.5.5) foi mostrado que a velocidade de migração de contornos de alto ângulo é diretamente proporcional ao potencial termodinâmico. Portanto, a redistribuição de soluto durante o crescimento de grão ou a recristalização de amostras pouco deformadas seria mais efetiva, pois o tempo disponível para a difusão ao longo do contorno em migração seria maior.

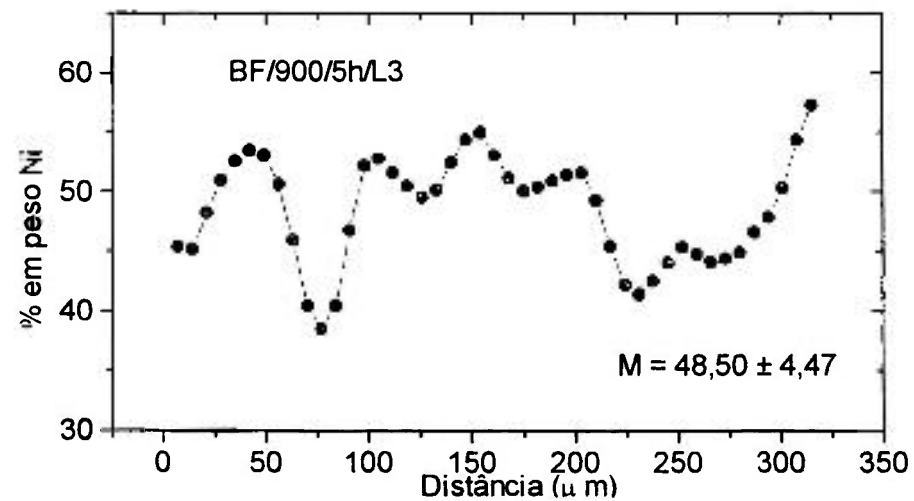
A Figura 4.21 apresenta os perfis de níquel versus distância na mesma amostra da Figura 4.19, porém na secção paralela às paredes do molde. O índice de microsegregação é neste caso um pouco menor : 0,61. Observações metalográficas mostram claramente que o espaçamento médio dos braços dendríticos secundários diminuiu para a metade com a deformação (89%). Este é um efeito, também muito importante que deve ser levado em conta em trabalhos sobre o efeito da deformação plástica na homogeneização.



(a)

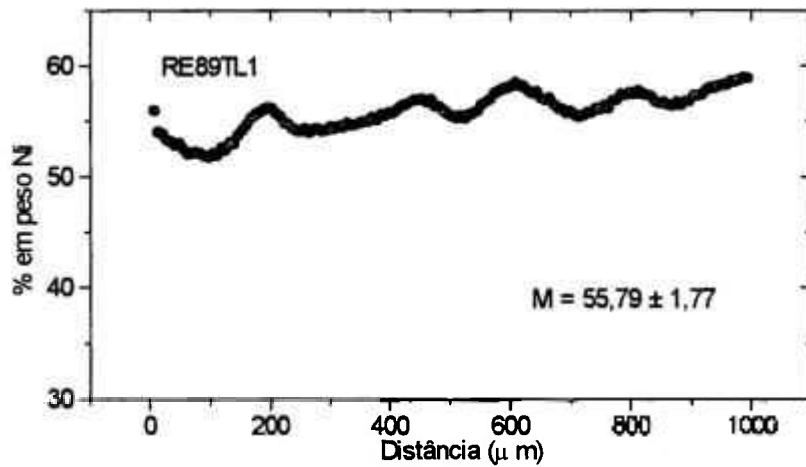


(b)

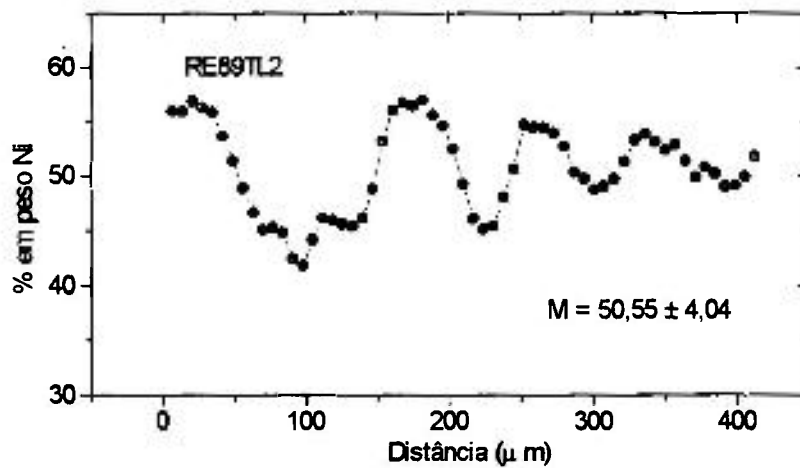


(c)

Figura 4.18 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição recozida a  $900^\circ\text{C}$  por 5 horas. Seção transversal do lingote. (a), (b) e (c) se referem a linhas aleatoriamente escolhidas em diferentes regiões da amostra. Espaçamento entre os pontos igual a  $7 \mu\text{m}$ .



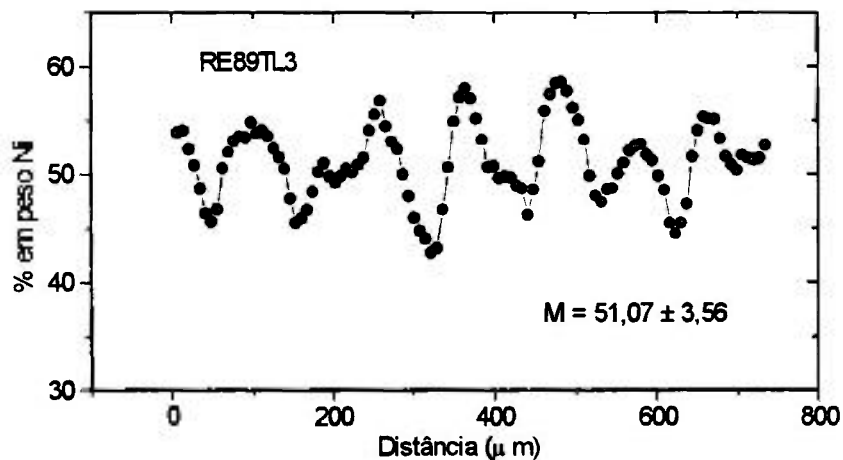
(a)



$e = 107 \mu\text{m}$

$ls = 0,66$

(b)



(c)

Figura 4.19 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição após 5 ciclos de deformação/recozimento (%RE 89). Secção transversal do lingote. Espaçamento entre os pontos igual a  $7 \mu\text{m}$ .

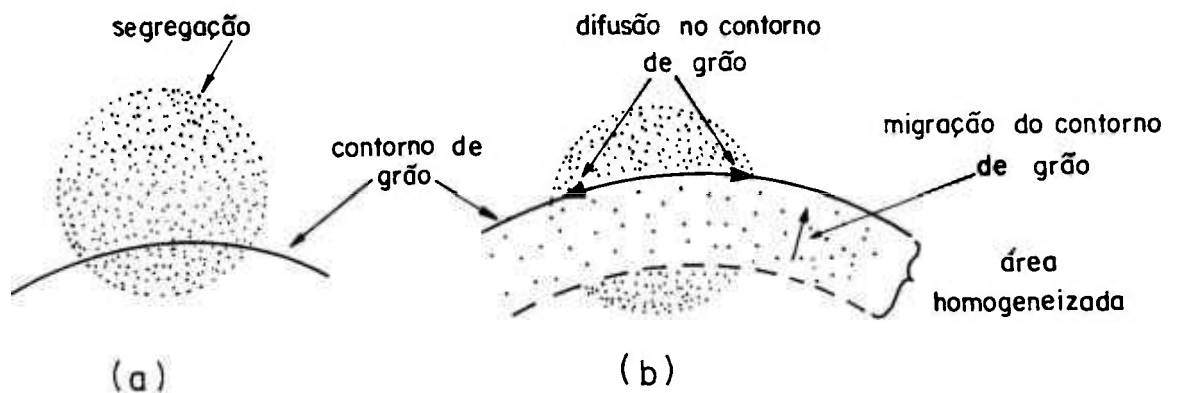


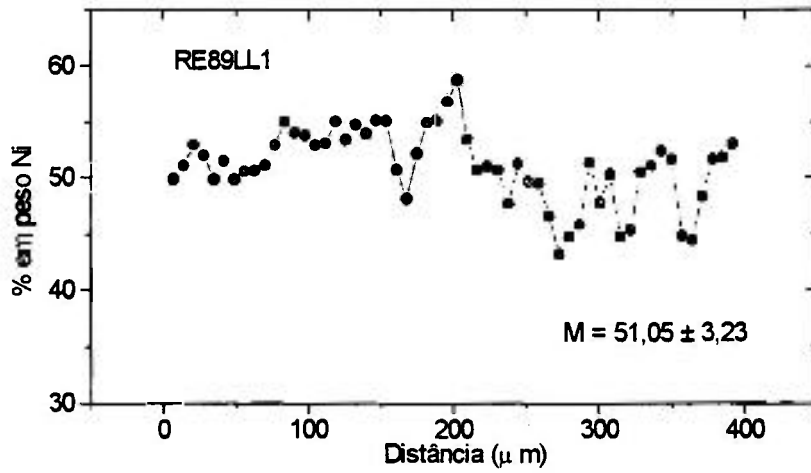
Figura 4.20 - Redistribuição do soluto ajudada pela migração de contorno de grão. Os pontos representam a segregação (solução sólida mais rica ou mais pobre em soluto). Na passagem de a) para b), com a migração do contorno, a difusão ao longo do contorno pode causar homogeneização, ao menos parcialmente. Na área entre as posições inicial e final do contorno b), ocorre a redistribuição de soluto <sup>(60)</sup>.

A Figura 4.22 apresenta os perfis de concentração de níquel em cavacos severamente deformados e depois recozidos a 600°C por 1 hora. A homogeneização foi neste caso acentuada. O índice  $I_s$  foi reduzido para 0,30. Este resultado mostra com clareza que o efeito de reduções severas é essencial para a homogeneização de lingotes. Portanto, o efeito de reduções leves na homogeneização (~ 35%) intermediadas por recozimentos de recristalização é muito menor que o efeito de reduções muito mais altas. Este resultado tem consequências tecnológicas significativas e indica claramente a rota de processamento a ser seguida quando se deseja eliminar a microsegregação.

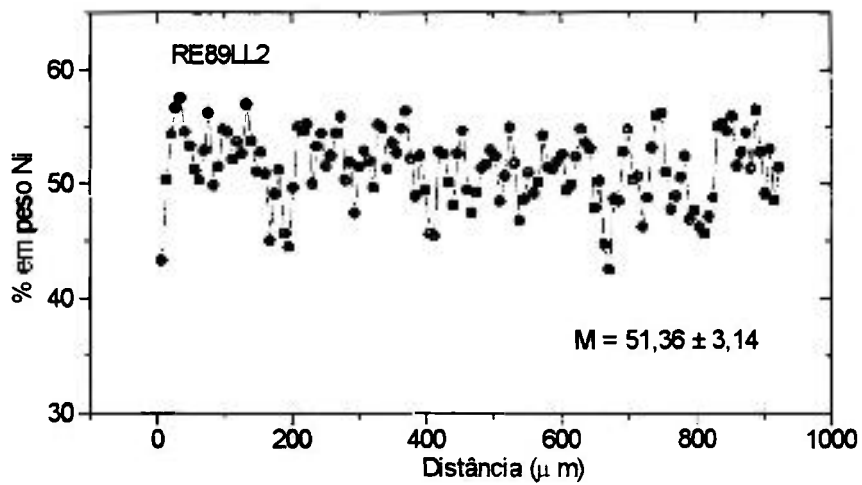
Finalmente, deve-se mencionar que, devido ao tamanho reduzido dos cavacos preparados para análise de raios X, os perfis de concentração versus distância foram, neste caso, determinados para distâncias entre 62 e 115  $\mu\text{m}$ .

Ainda com referência ao lingote, procurou-se realizar um tratamento de homogeneização em temperatura relativamente alta e por tempo longo, visando a obtenção de um alto grau de homogeneização. O par temperatura-tempo escolhido foi 1000°C - 48 horas. Estes resultados são apresentados na Figura 4.23 e mostram o sucesso do tratamento. O índice  $I_s$  neste caso foi igual a 0,12.

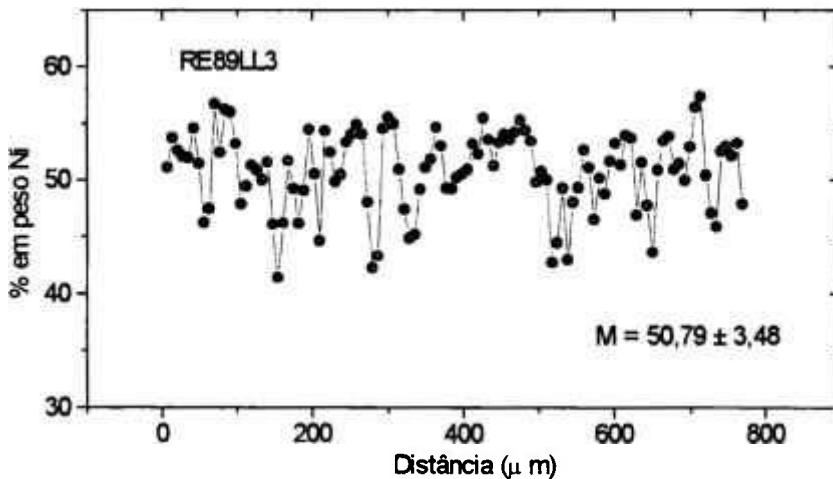
Com o auxílio da equação 1.15 pode-se avaliar se o valor obtido para  $I_s$  é razoável. Tomando-se para  $\lambda$  o valor de 80  $\mu\text{m}$  e para  $D_s$   $4,7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , obtém-se para  $t_{0,05}$  cerca de 110 horas. Portanto a previsão feita pela equação 1.15 concorda bem com o valor medido.



(a)

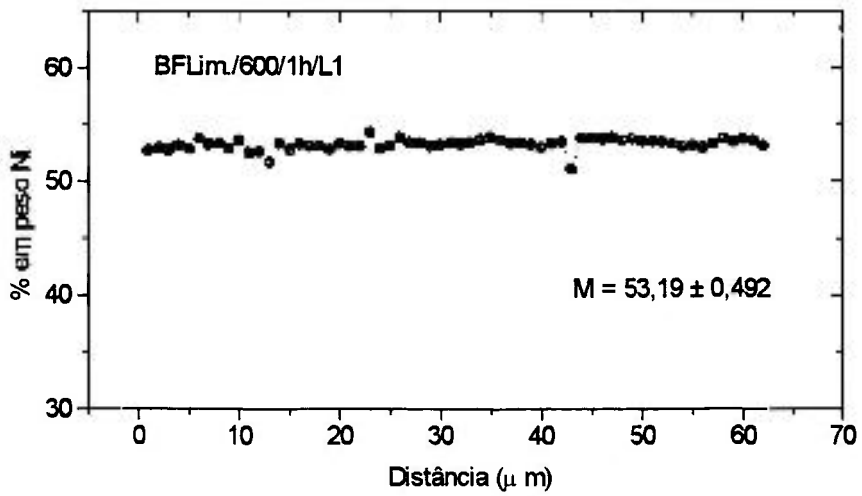


(b)

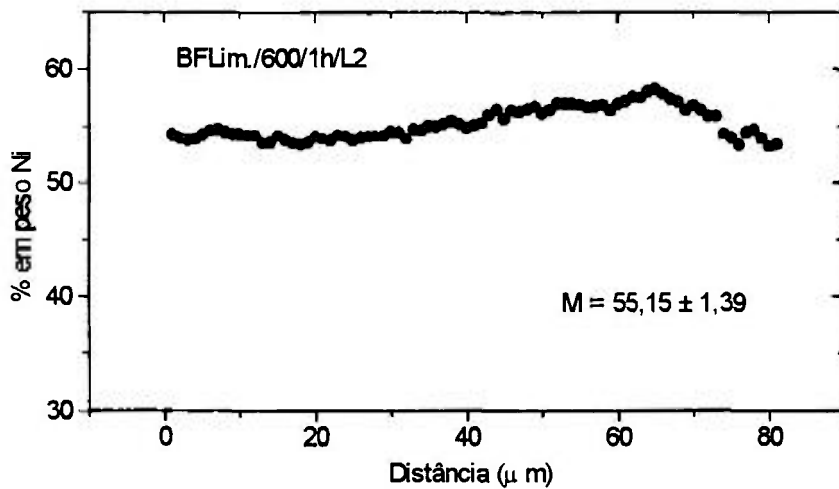


(c)

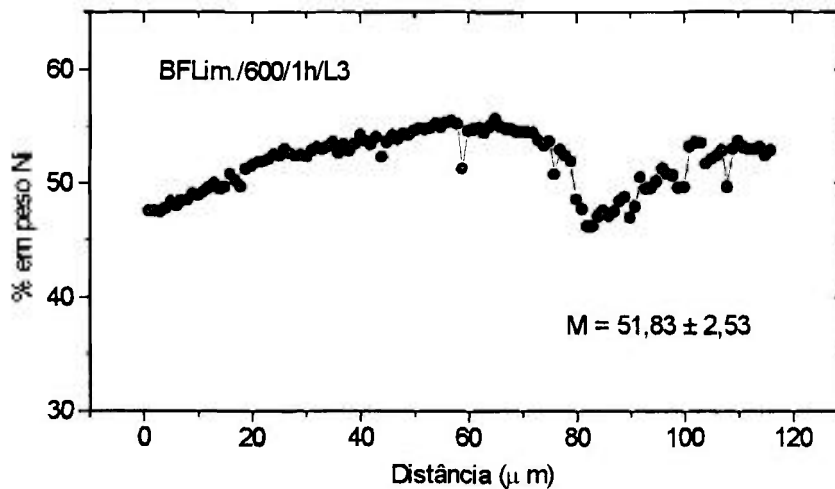
Figura 4.21 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição após 5 ciclos de deformação/recozimento (%RE 89). Secção longitudinal do lingote. Espaçamento entre os pontos igual a  $7 \mu\text{m}$ .



(a)

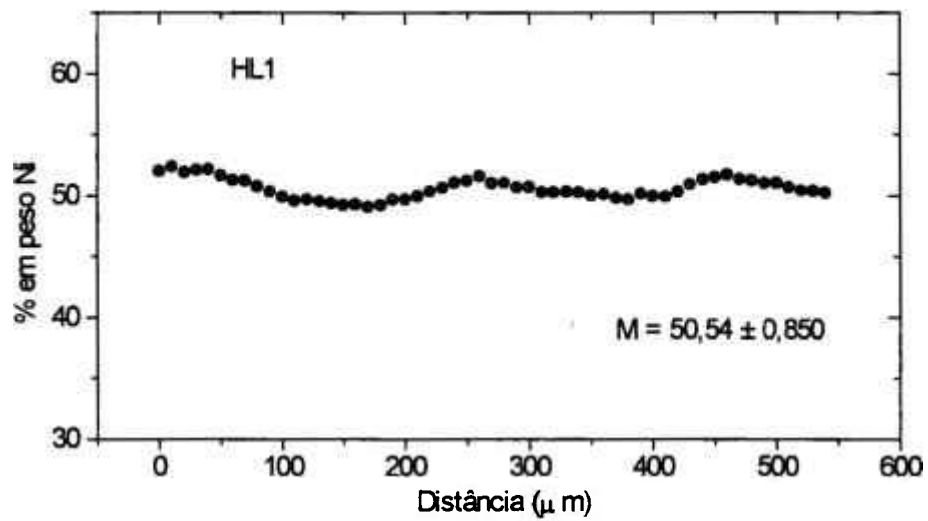


(b)

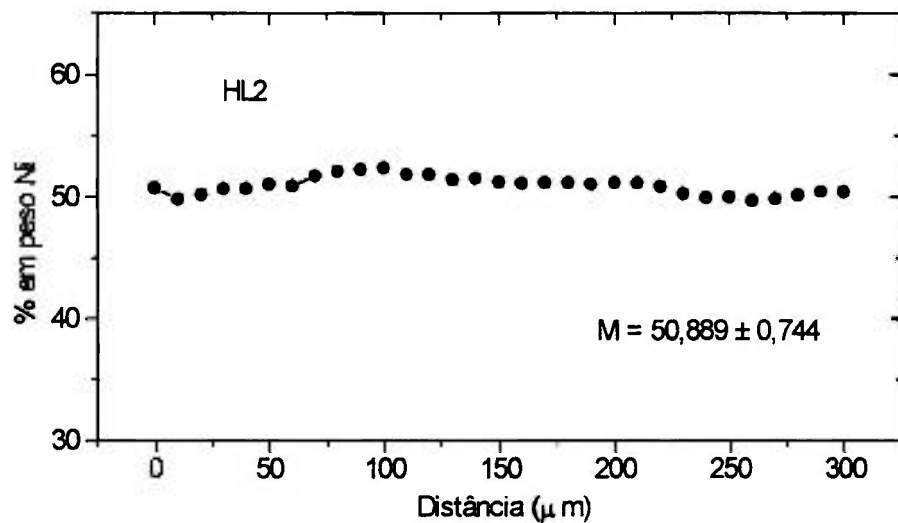


(c)

Figura 4.22 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu$ m) nos cavacos da amostra bruta de fundição recozidos a 600°C por 1 hora. Espaçamento entre os pontos igual a 1  $\mu$ m.



(a)



(b)

Figura 4.23 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu\text{m}$ ) na amostra bruta de fundição recozidos a  $1000^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Secção transversal do lingote. Espaçamento entre os pontos igual a  $10\ \mu\text{m}$ .

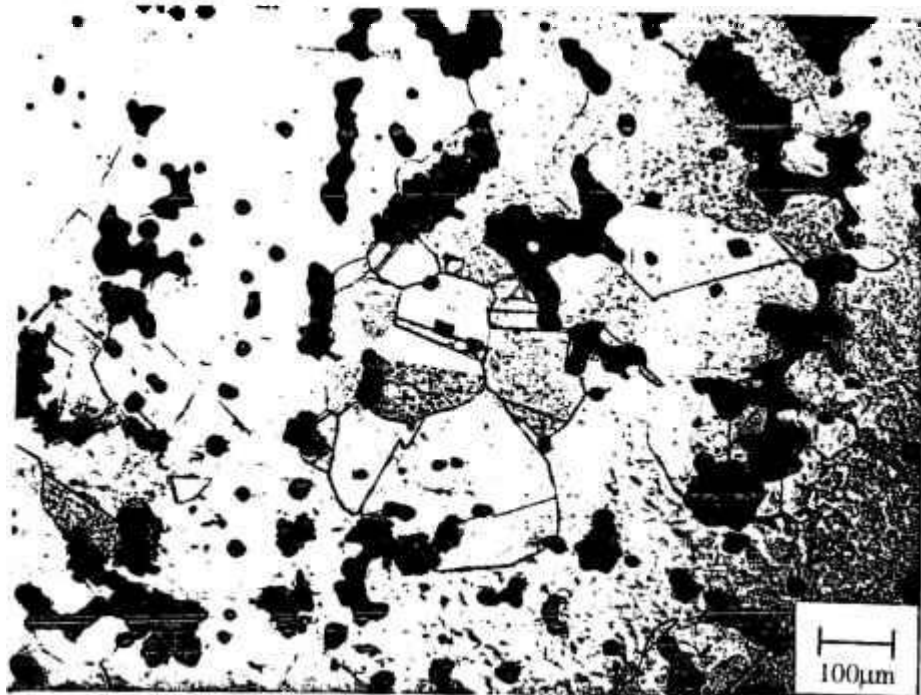
Um aspecto microestrutural interessante observado nas amostras após recozimento é o aparecimento de um grande número de novos grãos e maclas de recozimento, conforme ilustram as micrografias da Figura 4.24. Estes novos grãos ocorrem predominantemente nas vizinhanças dos poros. Durante a solidificação, vários tipos de defeitos cristalinos tais como lacunas, intersticiais, discordâncias e até contornos de baixo ângulo são criados<sup>(81)</sup>. Sob ativação térmica estes subcontornos podem migrar e se transformarem em contornos de alto ângulo. Os mecanismos de transformação de contornos de baixo ângulo em contornos de alto ângulo já foram discutidos no item 1.5.3, relativo ao recozimento de materiais encruados. As maclas de recozimento, aparecem, por sua vez, durante a migração dos contornos de alto ângulo<sup>(82)</sup>.

Na Figura 4.25 é apresentado o efeito do tratamento de 5 horas a 900°C na homogeneização das fitas obtidas por "melt-spinning". A homogeneização foi quase completa. O índice  $I_s$  foi reduzido de 0,20 para 0,10 por este tratamento. Portanto o refino da microestrutura durante a solidificação também desempenha um papel importante na posterior homogeneização. A Figura 4.26 apresenta a microestrutura da fita após tratamento térmico.

A grande maioria dos resultados desta tese foi obtida com auxílio de uma microsonda eletrônica. A grande potencialidade desta técnica está certamente relacionada com a possibilidade que ela oferece de se analisar quimicamente micro-regiões. Porém aí reside sua maior limitação. As regiões analisadas são muito pequenas e podem não ser estatisticamente representativas. Visando superar esta dificuldade procurou-se estabelecer neste trabalho uma metodologia para estudar segregação/homogeneização por difração de raios X. Para evitar problemas de textura a amostra deverá estar na forma de pó. Como se sabe, tanto heterogeneidades de composição (segregação), como deformação plástica e até grãos ou cristalitos muito pequenos podem causar alargamento dos picos de difração<sup>(66)</sup>. A Figura 4.27 ilustra o efeito da deformação (cominuição por limagem) no alargamento do pico (311) da amostra segregada e da amostra homogeneizada.

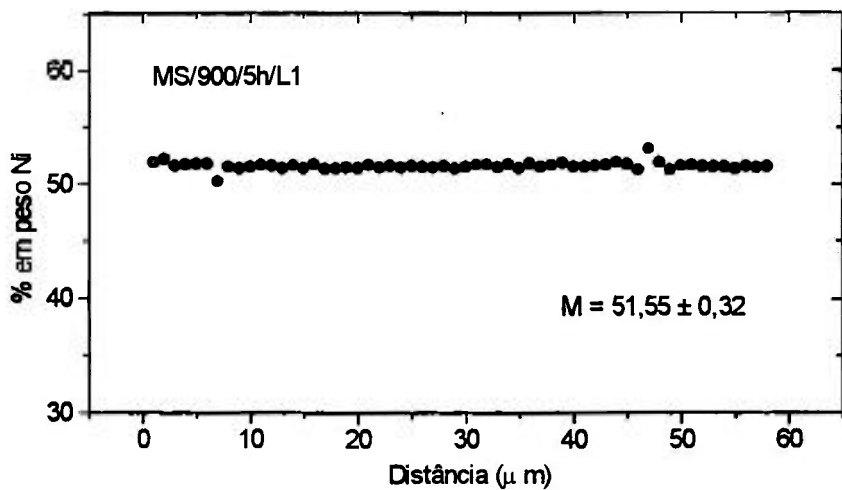


(a)

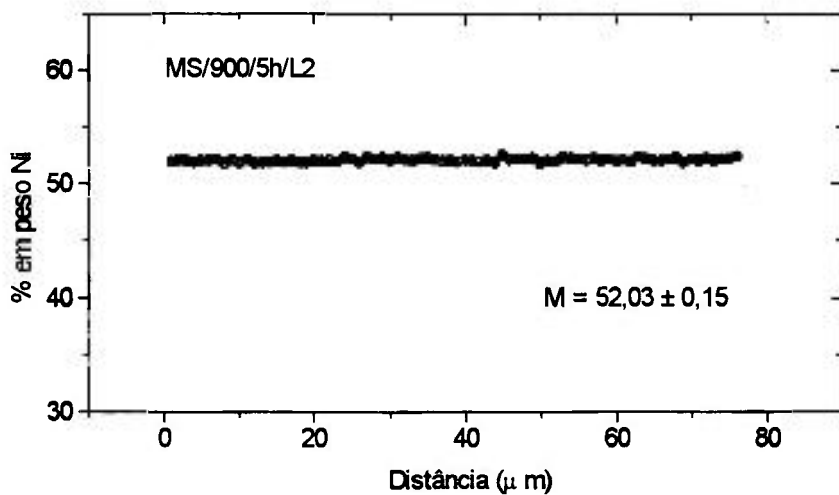


(b)

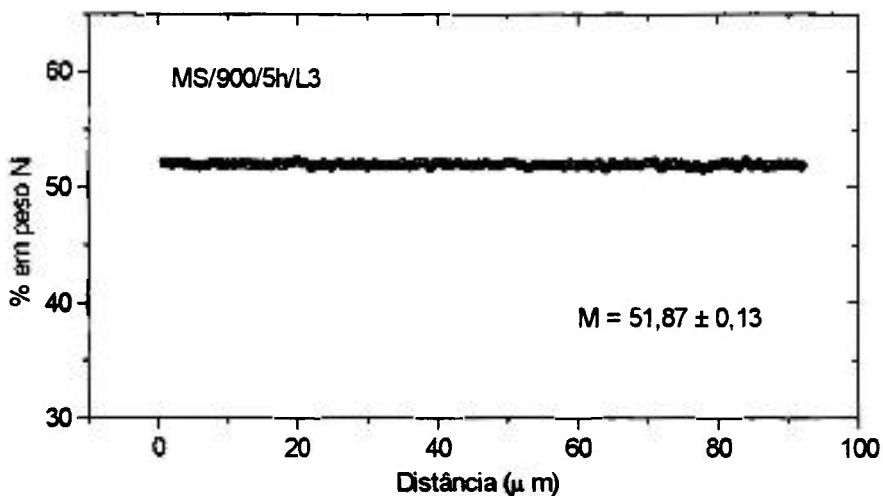
Figura 4.24 - Micrografias da amostra bruta de fundição após recozimento a 1000°C por 48 horas. Ataque com cloreto férrico-ácido clorídrico-etanol. (a) aumento de 48X; (b) aumento de 97X.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.25 - Concentração de níquel, em % em peso, obtida por análise por comprimento de onda em função da distância (em  $\mu$ m) na fita obtida por "melting-spinning" recozidas a 900°C por 5 horas). Análise na superfície. Espaçamento entre os pontos igual a 1  $\mu$ m.

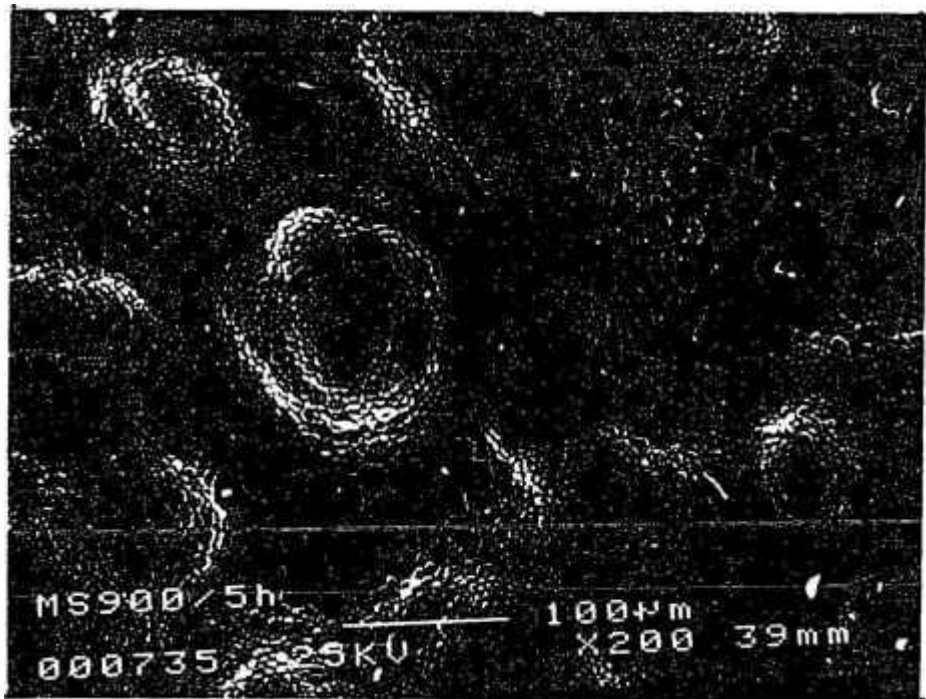


Figura 4.26 - Microestrutura da secção transversal das fitas obtidas por "melt-spinning" após recozimento a 900°C por 5 horas, aumento 200X.

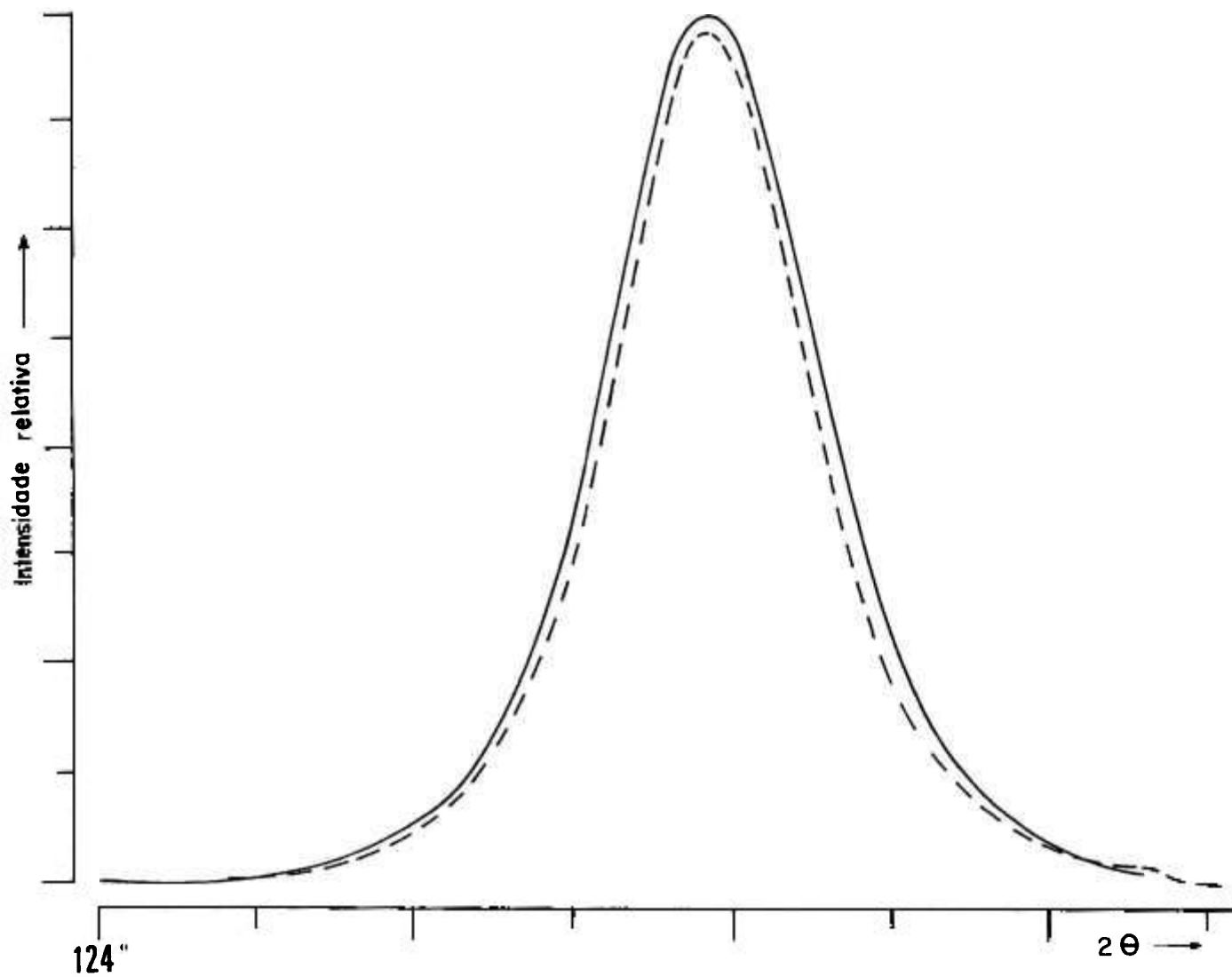


Figura 4.27 - Difratoograma de raios X da reflexão 311 (radiação  $\text{FeK}\alpha$ ) mostrando o efeito da deformação no alargamento. A linha contínua corresponde à medida dos cavacos da liga bruta de fundição. A linha tracejada corresponde à medida dos cavacos da amostra homogeneizada (1000°C por 48 horas).

Devido a recristalização e a homogeneização ocorridas a 600°C, Figura 4.28, observa-se um considerável estreitamento na largura dos picos. A amostra homogênea (com pouca segregação;  $I_s = 0,12$ ) apresenta os dubletos  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . Para um recozimento a 800°C o estreitamento é ainda mais acentuado e os dubletos  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  já começam a aparecer na amostra inicialmente bruta de fundição (segregada), Figura 4.29. Estes resultados demonstram a grande utilidade da difração de raios X para estudar segregação e homogeneização. Como a intensidade de cada pico de difração é a soma das difrações que ocorrem em milhares de partículas de pó (cavacos) estes resultados de difração confirmam os dados obtidos com a microsonda analisando-se um número muito menor de regiões.

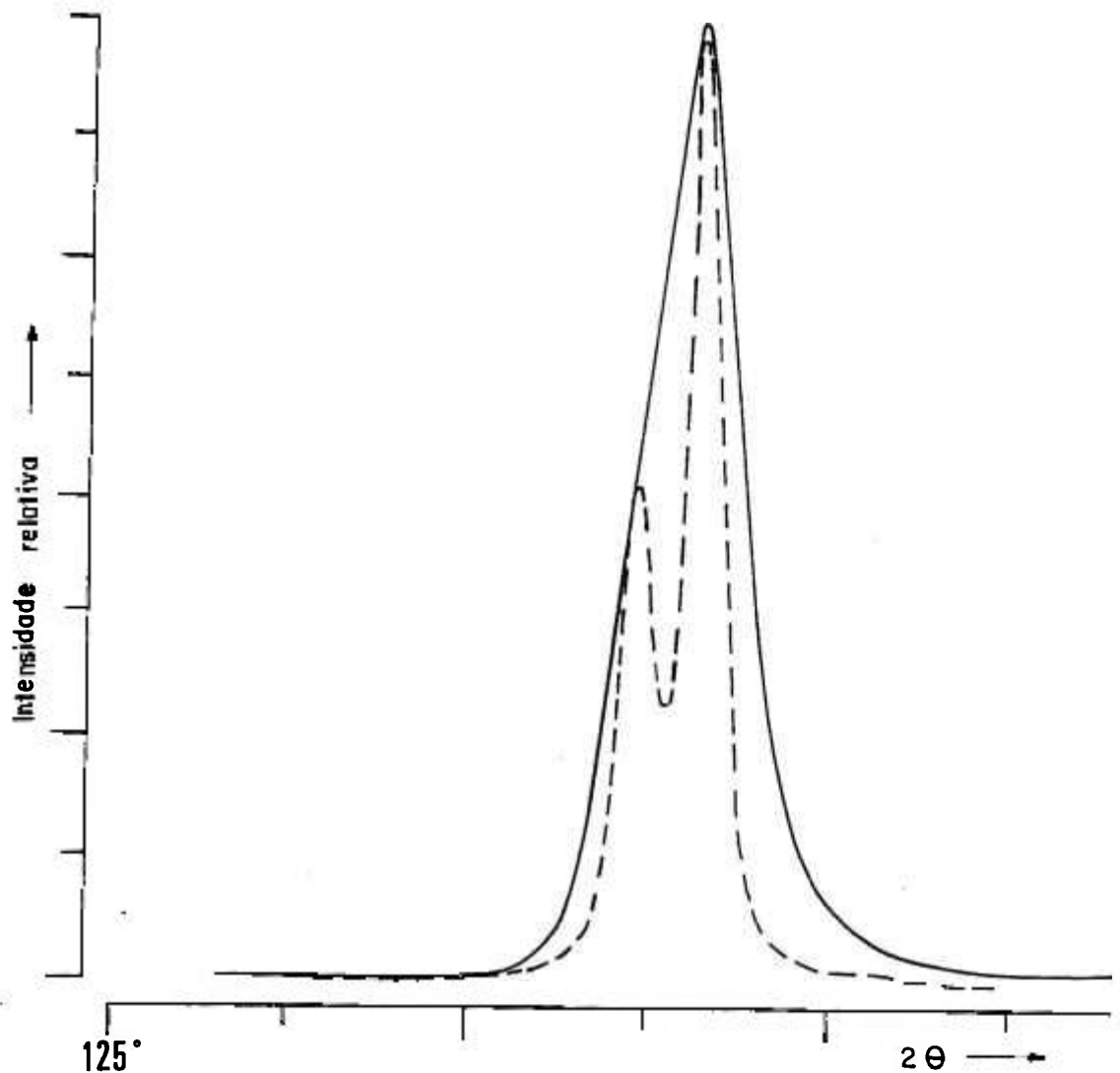


Figura 4.28 - Difratoograma de raios X da reflexão 311 (radiação  $FeK\alpha$ ) mostrando o efeito da deformação no alargamento. A linha contínua corresponde à medida dos cavacos da liga bruta de fundição. A linha tracejada corresponde à medida dos cavacos da amostra homogeneizada (1000°C por 48 horas). Ambas as amostras foram recozidas a 600°C durante 1 hora.

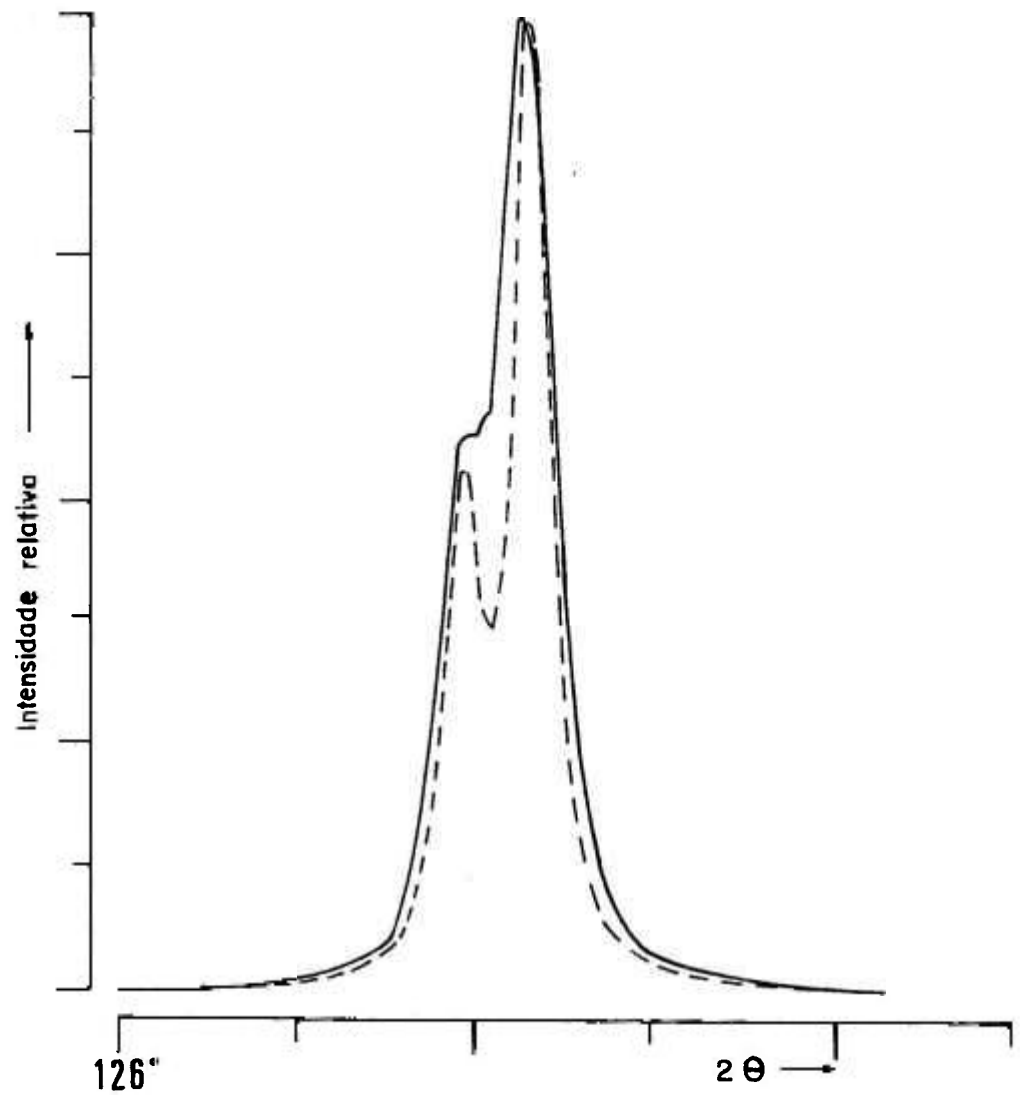


Figura 4.29 - Difratoograma de raios X da reflexão 311 (radiação  $\text{FeK}\alpha$ ) mostrando o efeito da deformação no alargamento. A linha contínua corresponde à medida dos cavacos da liga bruta de fundição. A linha tracejada corresponde à medida dos cavacos da amostra homogeneizada ( $1000^\circ\text{C}$  por 48 horas). As duas amostras foram recozidas a  $800^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

## 5. CONCLUSÕES

As experiências realizadas, os resultados obtidos e a análise desses resultados permitem as seguintes conclusões:

1. O lingote preparado por meios convencionais apresentou níveis elevados de microsegregação (diferenças absolutas de concentração de mais de 20%) e cerca de 6% em volume de poros.
2. A solidificação ultra-rápida por "melt-spinning" diminuiu sensivelmente a microsegregação (diferenças absolutas de concentração de cerca de 5%), praticamente eliminou os poros e reduziu o espaçamento interdendrítico de um ordem de grandeza.
3. Recozimento do lingote por tempos longos em alta temperatura, 1000°C por 48 horas, causou considerável diminuição nos níveis de microsegregação ( $I_s = 0,12$ ) e propiciou o aparecimento de novos grãos. Por outro lado, recozimento de lingote por tempos mais curtos em temperatura mais baixa, 900°C por 5 horas, causou pequena redução nos níveis de microsegregação ( $I_s = 0,83$ ).
4. Este mesmo recozimento, 900°C por 5 horas, foi suficiente para reduzir o índice de microsegregação da fita obtida por "melt-spinning" de 0,20 para 0,10.
5. Cinco ciclos de deformação moderada por laminação a frio (redução média de espessura de aproximadamente 35%) e recozimentos de recristalização (900°C por 1 hora) causaram grande diminuição na quantidade de poros e no diâmetro médio dos grãos e redução apenas moderada nos níveis de microsegregação ( $I_s=0,66$ ).
6. A cominuição por limagem teve como resultado um encruamento altíssimo dos cavacos, que por sua vez contribuiu de maneira decisiva na homogeneização. Recozimento em temperatura relativamente baixa por tempo curto, 600°C por 1 hora causou um grau de homogeneização relativamente alto ( $I_s = 0,30$ ).
7. A análise dos perfis dos picos de difração de raios X obtidos pela técnica de contagem passo a passo ("step-scanning") mostrou-se adequada para acompanhar a recristalização e a homogeneização de ligas altamente segregadas.

## **6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Em vista dos resultados e da experiência adquirida na realização da presente tese sugere-se a realização dos seguintes trabalhos:

- Caracterização da subestrutura de defeitos cristalinos da liga no estado bruto de fundição e sua evolução com os tratamentos térmicos de homogeneização por microscopia eletrônica de transmissão.
- Caracterização da subestrutura de defeitos cristalinos do estado bruto de fundição dos cavacos obtidos por limagem e sua evolução com os tratamentos térmicos de homogeneização por microscopia eletrônica de transmissão.
- Estudo detalhado, envolvendo várias técnicas complementares de análise microestrutural, do efeito de níveis muito altos de encruamento, tais como os obtidos por limagem e mecanosíntese na homogeneização de ligas altamente segregadas.
- Em vista da coerência dos resultados qualitativos obtidos pela difratometria de raios X no acompanhamento da recristalização e homogeneização, recomenda-se o desenvolvimento de um tratamento matemático no sentido de quantificar este tipo de resultado.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] SIMPSON, B.L. *Development of the metal castings industry*. Chicago, American Foundry-men's Association, 1948.
- [2] SANTIAGO, A.V. & PEREIRA, R.L. *Metais não ferrosos e suas ligas*. São Paulo, USP-EESC, 1975, p.27-52.
- [3] RAMANATHAN, L.V. *Corrosão e seu controle*. São Paulo, Hemus, 1988. p.189.
- [4] PETERS, D.T. & KUNDIG, K.J.A. Selecting coppers and cooper alloys. *Adv. Mater. Process.* 145(2):26-32, 1994.
- [5] HUNTINGTON ALLOYS, INC. USA. 3.ed., 1978.
- [6] CHAKRABART, D.J.; LAUGHLIN, D.E.; CHEN, S.W.; CHANG, Y.A. Cu-Ni. In: MASSAALSKI, T.B. *Binary alloy phase diagrams*. 2 ed. USA. ASM INTERNATIONAL., 1992. v.2., p.1442-46.
- [7] CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. 2 ed. USA, Addison-Wesley, 1978.
- [8] BRICK, R.M.; PENSE, A.W.; GORDON, R.B. *Structure and properties of engineering materials*, 4.ed. USA, McGraw-Hill, 1977, p.42-68.
- [9] HEUMANN, T.H. & GRUNDHOFF, K.J. Diffusion and Kirkendall effect in cooper-niquel alloys. *Z. Metallkd.*, 63:173-80, 1972.
- [10] BUTRYMOWICZ, D.B.; MANNING, J.R.; READ, M.E. Diffusion rate date and mass transport phenomena for copper system. In: NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. *Diffusion in metals data center*. Washington, USA, DC 20234, 1977. p.194-233.
- [11] GUY, A.G. *Ciência dos Materiais*, Rio de Janeiro, Livros Técnicos Científicos, 1980. p.101-61.
- [12] ADDA, Y.; PHILIBERT, J. *La Diffusion dans les solides*. Tome I. Paris. Institut National des Sciences et Nucleaires - Universitaires de France, 1966.
- [13] ADDA, Y. & DUPOUY, J.M.; PHILIBERT, J.; QUERE, Y. *Elements e Metallurgie Physic*. Tome IV. Diffusion transformation saclay, Edité par le Comissariat à l'Energie Atomique, 1978.
- [14] SHEWMON, P.G. *Diffusion in solids*. USA, McGraw-Hill, 1963.
- [15] KURZ, W. & FISHER, D.J. *Fundamentals of solidification* 3. ed. Switzerland, Trans. Tech. Publications, 1989.

- [16] OHNO, A. *Solidificação de metais*. São Paulo, Livr. Ciência e Tecnologia, 1988.
- [17] DIÃO, Q.Z. & TSAI, H.L. Modeling of solute redistribution in the mushy zone during solidification of aluminum-copper alloys. *Metall. Trans.*, (24A):963-72, 1993.
- [18] HEINE, W.; LOPER, C.R.; ROSENTHAL, P.C. *Principles of metal casting*. USA, McGraw-Hill, 1967.
- [19] PFANN, W.G. Principles of zone melting. *Trans AIME - J. Metals*, 194:747-53, 1952.
- [20] BILONI, H. & BOLLING, G.F. A metallographic study of solute segregation during controlled solidification in tin-lead alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227:1351-60, 1963.
- [21] DOHERTY, R.D. & MELFORD, D.A. Solidification and microsegregation killed steels ingots with particular reference to 1%C, 1%Cr steel. *J. Iron Steel Inst.*, 204:1131-43, 1966.
- [22] BRODY, H.D. & FLEMINGS, M.C. Solute redistribution in dendritic solidification. *Trans. Met. Soc. AIME*, 236:615-34, 1966.
- [23] WEINBERG, F. Solute segregation during dendritic growth. *Trans. Met. Soc. AIME*, 221:844-50, 1961.
- [24] PORTER, D.A. & EASTERLING, K.E. *Phase transformation in metals and alloys*. London, Van Nostrand Reinhold, 1987.
- [25] DOHERTY, R.D.; FEEST, E.A.; HOLM, K. Dendritic solidification of Cu-Ni alloys: Part I. Initial growth of dendrite structure. *Metall. Trans.*, (4):115-24, 1973.
- [26] FEEST, E.A. & DOHERTY, R.D. Dendritic solidification of Cu-Ni alloys: Part II. The influence of initial dendritic growth temperature microsegregation. *Metall. Trans.*, (4): 125-36, 1973.
- [27] KURZ, W. & ESAKA, H. Solidification microstructures. *Pract Met.*, (25):207-13, 1988.
- [28] WINEGARD, W.C. & CHALMERS, B., Supercooling and dendritic freezing in alloys. *Trans. ASM*, 46:1214-24, 1954.
- [29] EDWARDS, L. & ENDEAN, M. *Manufacturing with materials - Materials in action series*. USA, Butterworth Scientific Ltd., 1990.
- [30] DAHL, W. *Eigenschaften und Anwendungen von Stählen*. Band 1: Grundlagen. Aachen, Verlag der Augustinus Buchhandlung, 1993, p.107-81.

- [31] TSAKIROPOULOS, P. Notas de aula do curso "Rapid Solidification and MMC", ministrado no IPEN, 1994.
- [32] JONES, H. *Rapid solidification of metal and alloys*. London. The Institute of Metallurgist, 1982. Monography, N. 8.
- [33] ANANTHARAMAN, T.R. & SURYANARAYANA, C. *Rapidly solidified metals: A technological overview*. Switzerland, Trans Tech. Publications, 1987.
- [34] KURZ, W. & FISHER, D.J. *Fundamentals of solidification*. 3ed. Switzerland, Trans. Tech. Publications, 1989, Appendix 13, p. 289-92.
- [35] LEAL, J.F.; NOGUEIRA, R.A.; AMBROZIO, F. Fo. Microsegregação e homogeneização em liga U-Nb. In: Associação Brasileira de Metais, *Anais do 42º Congresso Anual....realizado em Salvador, 18-22 outubro*, 1987. São Paulo, 1987, p.23-40.
- [36] FLEMINGS, M.C. *Solidification Processing*. USA, McGraw-Hill, 1974.
- [37] TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.; RUTTER, J.N.; CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Met.*, 1:428-37, 1953.
- [38] SICILIANO, F.Jr.. *Estudo comparativo entre a recristalização do nióbio puro e da liga Nb-1%Zr*. São Paulo, 1993. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo). PADILHA, A.F. Notas de aula do curso PMT-705. Recristalização de metais e ligas. Ministrado na EPUSP, 1993.
- [39] BRICK, R.M.; PENSE, A.W.; GORDON, R.B. *Structure and properties of engineering materials*. 4.ed. USA, McGraw-Hill. 1977.p.69-92.
- [40] DOHERTY, R.D. The deformed state and nucleation of recrystallization. *Met. Sci.*, 8:132-42, 1974.
- [41] PADILHA, A.F. *Encruamento, recuperação e recristalização de ligas contendo dispersão de precipitados*. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Jan. 1989 (Publicação IPEN-244).
- [42] DOHERTY, R.D. Nucleation. In: HAESSNER, F. *Recrystallization of metallic materials*. 2ed. Stuttgart, Dr. Riederer Verlag. 1978. p. 23-61.
- [43] HULL, D. & BACON, D.G. *Introduction to dislocations*. 3. ed. Oxford, Pergamon, 1984.
- [44] COTTERILL, P. & MOULD, P.R. *Recrystallization and grain growth in metals*. London, Surrey University Press, 1976.

- [45] KEH, A.S. & WEISSMAN, S. Deformation structure in body centered cubic metals. In: THOMAS, G. & WASHBURN, J. *Elect. Micr. Strength Crystals*. New York, N.Y. Interscience, 1963.
- [46] HAESSNER, F. Systematic survey and basic problems of recrystallization. In: HAESSNER, F. *Recrystallization of metallic materials*. 2.ed. Stuttgart, Dr. Riederer Verlag. 1978, p.1-10.
- [47] CAHN, R.W. A new theory of recrystallization nuclei. *Proc. Phys. Soc. London*, V63(4A):323-36, 1950.
- [48] BURKE, J.E. & TURNBULL, D. Recrystallization and grain growth. In: *Progress in Metal Physics*. London, Pergamon, 1952, p.220-92.
- [49] AVRAMI, M. Kinetics of phase change I, II, III. *J. Chem. Phys.*, 9:177-84, 1941.
- [50] JOHNSON, W.A & MEHL, R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 131:416-41, 1939.
- [51] POPS, H. & HOLLOMAN, J. Effects of oxygen concentration on the recrystallization behavior of copper wire. *Wire J. Int.*, 27(5):70-83, 1994.
- [52] BECK, P.A. & SPERRY, P.R. Strain induced grain boundary migration in high purity aluminium. *J. Appl. Phys.*, 21:150-52, 1950.
- [53] BAILEY, J.E. & HIRSCH, P.B. The recrystallization process in some polycrystalline metals. *Philos. Mag.*, 267:11-30, 1962.
- [54] BACKE, P.A. Effect of recrystallized grain size on grain growth. *J. Appl. Phys.* 19:507-9, 1948.
- [55] HORNBOGEN, E. & KÖSTER, U. Recrystallization of two phases alloy. In: HAESSNER, F. *Recrystallization of metallic materials*. 2.ed. Stuttgart, Dr. Riederer Verlag, 1978. p.159-93.
- [56] LÜCKE, K. & STÜWE, H.P. On the theory of grain boundary motion. In: HIMMEL, L. *Recovery and recrystallization of metals*. New York, N.Y., Interscience, 1963. p.171-210.
- [57] STÜWE, H.P. Driving and dragging forces in recrystallization. In: HAESSNER, F. *Recrystallization of metallic material*. 2.ed. Stuttgart, Dr. Riederer Verlag, 1978. p.11-21.
- [58] WEINBERG, F. & BUHR, R.K. Homogenization of a low-alloy steel. *J. Iron Steel Inst.*, 207:1114-21, 1969.
- [59] COLE, G.S. Inhomogeneities and their control via solidification. *Metall. Trans.*, 2:357-70, 1971.

- [60] FALLEIROS, I.G.S. Qualitative evidence of solute redistribution during grain boundary migration. *Metallography*, 5:125-37, 1972.
- [61] MORI, F.Y. & FALLEIROS, I.G.S. Deformação plástica e homogeneização de alumínio comercial. *Metalurgia*. 30(203):691-6, 1974.
- [62] GAZIRE, C.R. *Efeito da velocidade de resfriamento na microestrutura de solidificação de aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L com adições de boro*. São Paulo, 1993. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
- [63] NOGUEIRA, R.A. *Determinação de heterogeneidade em UO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub> por meio de microsonda eletrônica*. São Paulo, 1984 (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
- [64] REED, S.J.B. *Eletron microprobe analysis*. London, Cambridge University Press, 1975.
- [65] MAURICE, F.; MENY, L.; TIXIER, R. *Microanalysis and Scanning Electron Microscopy*. France, "Les Editions de Physique", 1979.
- [66] CULLITY, B.D. *Elements of X-ray diffraction*. 2.ed USA, Addison-Wesley, 1978.
- [67] RUDMAN, P.S. An X-ray diffraction method for the determination of composition distribution in inhomogeneous binary solid solutions. *Acta Crystalogr.* 13:905-9, 1960.
- [68] FISHER, B.; RUDMAN, P.S. X-ray diffraction study of interdiffusion in Cu-Ni powder compacts. *J. Appl. Phys.*, 32(8):1604-11, 1961.
- [69] KESTENBACH, H.J. & BOTTA, W.J.F. *Microscopia eletrônica de transmissão e varredura*. São Paulo, ABM, 1989.
- [70] BRESSIANI, A.H.A. Preparação de amostras de ZrO<sub>2</sub> para observação em microscópios eletrônicos de transmissão. IN: Associação Brasileira de Cerâmica. *Anais do 31º Congresso Brasileiro de Cerâmica ... realizado em Brasília, 24-27 maio, 1987*. São Paulo, 1987. v.1.
- [71] GOTTSTEIN, G.; STEFFEN, H.; HEMMINGER, W.; HOSCHEK, G.; BROXTERMAN, K.; GREWE, H.G.; LANG, E. Comparative measurements of the recrystallization energy by different calorimeters. *Scr. Metall.* 9:791-6, 1975.
- [72] GUILMANY, J.M.; FERNÁNDEZ, J.; PEREGRIN, F.; GUIXÁ, O. A direct method for determining the recrystallization of a cold rolled copper. IN: *Recrystallization 92: proceeding of the international conference on ... held in Spain, 31 August - 4 September, 1992*. Switzerland, 1993. p. 655-60.

- [73] GUEIGER, G. Thermal Analysis for improved quality. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 72(11):54-62, 1993.
- [74] GRANGER, D.A. & BOWER, T.F. Techniques for the interpretation of cast structures in two semi-continuous cast copper alloys. *J. Inst. Metals*, 98:353-63, 1970.
- [75] BOWER, T.F. & GRANGER, D.A. Solidification structures of copper alloy ingots. IN: *Metallography, structures and phase diagrams*. 8 ed. USA, Metals Handbook, 1973, 8:169-74.
- [76] FLETCHER, A.J.; KING, S.; RICKINSON, B.; ATKINSON, H. Effect of hot isostatic pressing on mechanical properties and microstructure of 70 - 30 cupronickel castings. *Mat. Sci. Tech.*, 9:555-61, 1993.
- [77] RAMIREZ, J.E; HAN, B.; LIU, S. Effect of welding variables and solidification substructure on weld metal porosity. *Metall. Trans.*, (25A):2285-94, 1994.
- [78] PRATES, M.C.Fo. & DAVIES, J.G. Estruturas de solidificação. IN: *Solidificação e fundição de metais e ligas*. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1978, p.81-2.
- [79] POLITIS, C. & JOHNSON, W.L. Preparation of amorphous  $Ti_{1-x}Cu_x$  ( $0,10 < x \leq 0,87$ ) by mechanical alloying. *J. Appl. Phys.* 60:1147-51, 1986.
- [80] FECHT, H.J.; HELLSTERN, E.; FU, Z.; JOHNSON, W.L. Nanocrystalline metals prepared by high-energy-ball-milling. *Metall. Trans.* (21A):2333-7, 1990.
- [81] JACKSON, K.A. Defect formation, microsegregation and crystal growth morphology. IN : ASM. *Solidification: papers presented at a seminar of ... held in OHIO*, 11 - 12 october, 1969. Ohio, USA, 1970. p.121-54.
- [82] FULLMAN, R.L. & FISHER, J.C. Formation of annealing twins during grain growth. *J. Appl. Phys.* 22(11):1350-5, 1951.