

RELAÇÃO ENTRE AS SUBESTRUTURAS DE SEGREGAÇÃO E AS DISCORDÂNCIAS FORMADAS DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO EM ALUMÍNIO 99,99% ⁽¹⁾

HERALDO BILONI ⁽²⁾

RESUMO

Em policristais de fundição de alumínio 99,99%, nos quais interrompeu-se a solidificação, estuda-se, a partir da interface, a subestrutura celular ou de Smialowski. A persistência na detecção da subestrutura por meio das capas epitaxiais finas está condicionada à orientação cristalina. Pela mesma técnica determinou-se a existência de uma subestrutura de "macrosegregação", herança do tamanho de grão original.

A utilização conjunta do método de figuras de corrosão e do de capas epitaxiais finas, permite detectar as associações impurezas: discordâncias e sua relação com as áreas segregadas, assim como a aparição da subestrutura de macromosaico, ligada estreitamente à celular. Os resultados são interpretados em função das teorias de microsegregações de soluto.

1. INTRODUÇÃO

Os trabalhos de Chalmers e seus colaboradores ^{1, 2} descreveram a formação de subestruturas estreitamente ligadas ao conteúdo de impurezas do metal (subestruturas corrugada e dendrítica) e explicaram sua origem em função do "Cobreesfriamento Constitucional" ^{1, 3}. Por outra parte, Teghtsoonian e Chalmers ⁴ mostraram a existência de uma subestrutura de macromosaico, em monocristais crescidos a partir da fase líquida, formada por zonas cristalinas levemente desorientadas umas com respeito a outras, e de grande estabilidade ainda depois de longos recozimentos. Estas duas características indicam que os limites dos macromosaicos estão formados por alinhamento de

(1) Contribuição Técnica n.º 405. Apresentada e discutida na Comissão «B» do XV Congresso Anual da ABM; São Paulo, julho de 1960. Original do trabalho em castelhano; versão da Secretaria da Associação. A Discussão deu-se em parte naquela língua; o serviço taquigráfico dela apresentou notas muito falhas.

(2) Membro da ABM; Engenheiro da Divisão de Metalurgia da «Comision Nacional de Energía Atomica» da República Argentina; Buenos Aires.

discordâncias, como ocorre com os limites de subgrãos nas estruturas poligonizadas.

As teorias mais elaboradas de formação de discordâncias durante o processo de solidificação são:

- a) Nucleação e colapso ulterior dos vazios⁵. Schoeck e Tiller⁶ provaram, apesar disso, que esse mecanismo não pode, por si só, explicar a formação da subestrutura estriada ou de macromosaico.
- b) Microsegregação de soluto: Tiller⁷, segundo idéias primeiramente desenvolvidas por Friedel⁸, supõe que as microsegregações de soluto nas etapas da interface sólido-líquido que avança⁹ e nas orlas da subestrutura celular, produzem variações no parâmetro da rede cristalina, distorções que se eliminam por uma adequada formação e distribuição de discordâncias de orla. Durante o esfriamento, elas se reordenam e dão lugar a conformações de mínima energia, que formam a subestrutura de macromosaico.

O presente trabalho tenta estudar a relação existente entre a subestrutura celular e a formação de deslocamentos, assim como seu posterior reordenamento durante o esfriamento. O método a utilizar será a aplicação conjunta das técnicas de figuras de corrosão e capas epitaxiais finas¹⁰, a partir da interface sólido-líquido obtida por interrupção brusca da solidificação.

2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As amostras foram fundidas em cadinho de alumina e vazadas em lingoteira de grafita nuclear, de secção quadrada. Antes de completar-se a solidificação, vazou-se o líquido remanescente, ficando a descoberto a interface sólido-líquido¹¹. A interface, observada ao microscópio e sem preparação prévia, apresenta um aspecto similar ao dos trabalhos de Chalmers e seus colaboradores, isto é, células cujas orlas encontram-se em um nível inferior ao centro das mesmas (fig. 1). Os corpos de prova foram polidos eletroliticamente com o reativo de Jacquet¹² (composto por ácido perclórico, 333 cc e anidrido acético, 666 cc), com uma voltagem de 25 V e cuba eletrolítica refrigerada.

Para a obtenção de figuras de corrosão, adotaram-se os reativos preconizados por Wyon, Marchin e Lacombe¹³, havendo-se escolhido a seguinte composição:

NO₃H: 49% (d:1,39)
 ClH: 10% (d:1,185)
 Butillcellosolve: 40%
 ClAu: 10 ppm HF: 1%

A forma de preparação do reativo e as prescrições a levar em conta, foram as indicadas pelos citados autores. Com este método obtém-se microfiguras que, eventualmente, aparecem confundidas com figuras geométricas, que seguem a mesma configuração que aquelas. É necessário ter em conta, ao utilizar o reativo, que a ação de certas impurezas tem como efeito a formação de figuras geométricas em lugar de microfiguras, o que diminui a sensibilidade do método, ainda que sem falsear os resultados. O reativo é utilizado uma só vez e o tempo de ataque é de mais ou menos uma hora. Porém, é necessário um controle cuidadoso do tempo em cada caso, pois a presença de impurezas no banho tem um efeito muito grande sobre o tempo de ataque¹³.

Para obter conclusões dos dados trazidos pelas técnicas de figuras de corrosão deve-se ter em conta que, no alumínio¹⁴:

- a) A existência de discordâncias não acompanhadas por outras manifestações não pode ser revelada por figuras de corrosão.
- b) A existência de soluto ou precipitados discretos de uma fase não produz figuras de corrosão.
- c) As figuras de corrosão revelam as atmosferas que determinados solutos formam ao redor das discordâncias.
- d) Para Al 99,99%, os trabalhos de Wyon e Lacombe¹⁴ demonstram, em forma semiquantitativa, que o átomo responsável é o de Fe.

A detecção das subestruturas de segregação realizou-se aplicando o método das capas epitaxiais finas, que dão cores de interferência sob luz oblíqua¹⁵. No caso do alumínio, utilizou-se a oxidação anódica em uma solução de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ a 5%, com uma tensão de 30 V. O tempo é da ordem de 30 a 60 segundos; porém, por ser aditivo, é perfeitamente possível controlá-lo, de maneira a obter o máximo contraste na coloração.

Para estudar a relação entre as figuras de corrosão e as subestruturas de segregação, sobre a amostra atacada com o reativo de água régia fluorada, realizou-se uma oxidação anódica nas mesmas condições operativas descritas.

Todas as micrografias foram tomadas com campo escuro, o que permite a melhor detecção das microfiguras de corrosão e melhora sensivelmente a formação das cores de interferência.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A — *Subestruturas de segregação*: Nosso estudo limitou-se às subestruturas de caráter celular, chamadas também de Smialowski, cuja interface apresenta o aspecto da figura 1. O polimento eletrolítico de alguns poucos microns, seguido de uma oxidação anódica, permite determinar, por diferença nas cores de interferência, a concentração de soluto nas orlas das células¹⁰. O método das capas epitáxicas determina diferença de orientação cristalina, toda vez que a espessura da capa é função de

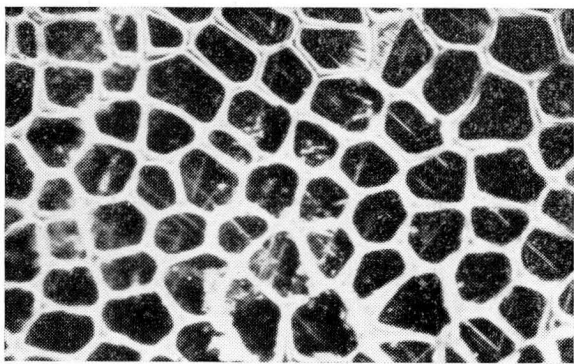


Fig. 1 — Interface sólido-líquido resultante da interrupção da solidificação ao vaziar o líquido remanescente. Subestrutura celular com as orlas enriquecidas em soluto. 80 ×.

dita orientação. Isso pode ser apreciado na figura 2, onde, ademais, aparece superposta a rede celular da subestrutura de Smialowski, detectável também por diferença de coloração com respeito à matriz. A explicação da detecção das áreas segregadas pelo método das capas epitáxicas finas, não resulta clara; em nossa opinião, os mecanismos possíveis são dois:

- a) A variação dos parâmetros da rede do solvente, devido à segregação de soluto, traduz-se durante a oxidação anódica na formação de espessuras diferentes das capas¹⁰.
- b) A composição local diferente é a responsável pela espessura diversa da capa, que, neste caso, se formaria por uma reatividade química, diferente à da matriz.

Em qualquer dos dois casos, só as capas finas têm suficiente sensibilidade para detectá-las. Provávamos, anteriormente¹⁰, que as capas grossas, que dão cores de interferência por pola-

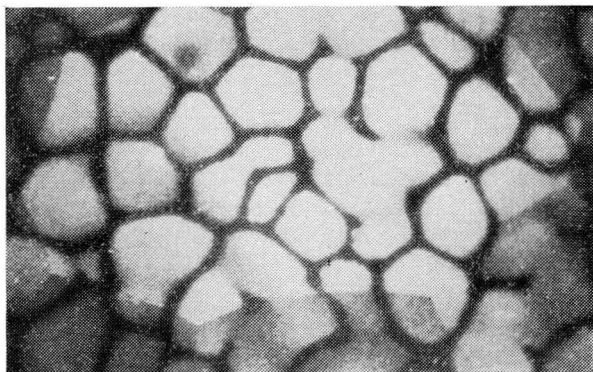


Fig. 2 — Interface sólido-líquido levemente polida com o reativo de Jacquet e oxidada anódicamente de maneira que venha a formar capas epitáxicas finas. Subestrutura celular detectável por diferença de cor das orlas com respeito ao centro das mesmas, o qual é função da concentração de soluto. Pode-se observar que uma mesma célula compartilha de dois ou mais grãos, devido à migração do limite de grão produzida durante o esfriamento. 80 X.

rização, com uma lâmina de quartzo interposta, ainda que revelem nitidamente a estrutura cristalina, não o fazem com as subestruturas de segregação.

É conhecido o fato de que cada grão cresce com um tipo de subestrutura celular, cuja morfologia é dependente da orientação cristalina². Na figura 2 pode-se verificar a existência de dois ou mais grãos que compartilhem da mesma subestrutura. Naturalmente que neste caso, quando uma orla de célula atravessa o limite de grão, a cor em ambos os lados desta é diferente: à ação da segregação soma-se a diferença de orientação cristalina. Êstes fatos explicam-se tomando em conta a possibilidade da migração do limite de grão durante o esfriamento posterior à solidificação. Se se prossegue o polimento eletrolítico para o interior dos grãos, o aspecto da segregação nas orlas das células muda a partir de umas poucas dezenas de microns. Enquanto que, em alguns grãos, a subestrutura celular persiste, em outros, as orlas das células desaparecem, ficando somente os vértices das mesmas.

Há toda uma série de gradações entre êstes dois casos, nos quais existe sempre um reforço de cor nos vértices celulares. Isto se interpreta no sentido de que, quando houve uma homogeneização suficiente, a detecção das segregações pelas capas epitáxicas finas dependeu, em grande medida, da orientação da superfície de cada grão. A persistência dos vértices das células

se explica por serem regiões nas quais se encontram três hexágonos, o que se traduz em uma segregação maior que nos lados dos mesmos.

Macrosegregação: A figura 3 ilustra a existência de uma subestrutura formada por zonas segregadas, de traço contínuo, relacionada com os limites de grão de estrutura e que forma uma rede em cujo interior encontra-se um número inteiro de células. Por outra parte, a análise da figura 2 permite verificar que as orlas de grãos atuais chegaram a uma posição por migração durante o esfriamento.

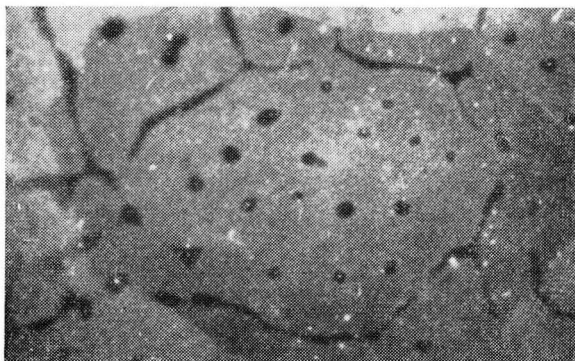


Fig. 3 — Mesma zona que a da figura 2, situada 50 microns em direção ao interior do grão. Observa-se que as capas epitáxicas indicam somente a persistência dos vértices das células. O traço contínuo corresponde à chamada «macrosegregação», herança do tamanho primitivo do grão. 80 \times .

Conclui-se que os limites desta subestrutura de “macrosegregação” correspondem a orlas de células que originalmente formavam o limite de grão. Ali, a segregação de soluto tem sido maior que nas orlas das células, que não formavam parte do limite de grão, pois a existência de grande número de defeitos cristalinos atraiu os átomos de soluto. Durante o esfriamento, a mobilidade do limite de grão tem sido suficiente para produzir uma migração às posições atuais, ficando a segregação, porém, como testemunha da sua posição primitiva.

B — *Relação entre figuras de corrosão e subestruturas de segregação:* A superposição das técnicas de figuras de corrosão e de capas epitáxicas finas tem por objeto estudar a relação entre a subestrutura de segregação e as deslocações existentes no metal no momento da solidificação, toda vez que as figuras de corrosão detectam associações impurezas: discordâncias.

Nossos resultados experimentais correspondem à aplicação sucessiva de ambas as técnicas, ou à utilização das figuras de corrosão somente a partir da interface sólido-líquido e sua relação com áreas segregadas.

a) *Interface sólido-líquido*: A interface, polida somente alguns microns e atacada com o reativo de água régia fluorada, apresenta uma forte concentração de figuras de corrosão nas

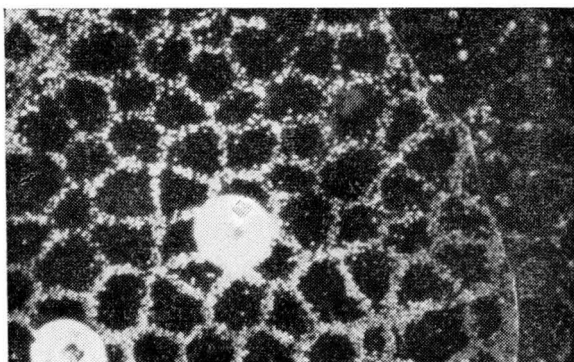


Fig. 4 — Interface levemente polida com o reativo de Jacquet e atacada com água régia fluorada. Formação de figuras de corrosão nas orlas da subestrutura celular. 80 ×.

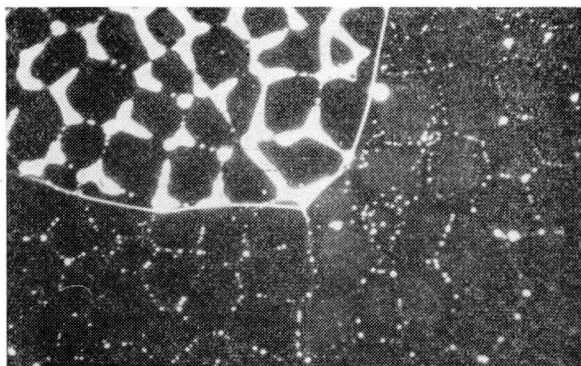


Fig. 5 — Zona da interface, com preparação análoga à da figura anterior. Formação de microfiguras de corrosão nas orlas das células. Pode-se apreciar que a resposta ao ataque químico varia em cada grão. No situado na parte superior, o ataque, além de produzir microfiguras, revelou as áreas segregadas. 80 ×.

orlas das células da subestrutura de Smailowski (figs. 4 e 5). Pode-se apreciar nas figuras, que a resposta ao ataque químico é função da orientação cristalina dos grãos, havendo-se revelado inclusive em alguns dêles (fig. 5), depois de um ataque prolongado, a subestrutura de segregação.

b) *Variação da relação entre zonas segregadas e figuras de corrosão segundo a distância desde a interface:* Assim como o aspecto das zonas segregadas muda em função da distância desde a interface, o mesmo ocorre com respeito à distribuição das figuras de corrosão. A algumas dezenas de microns, observa-se uma forte concentração nas zonas "macrosegregadas" e nos vértices das células (figs. 6 e 7). Um ataque mais pro-

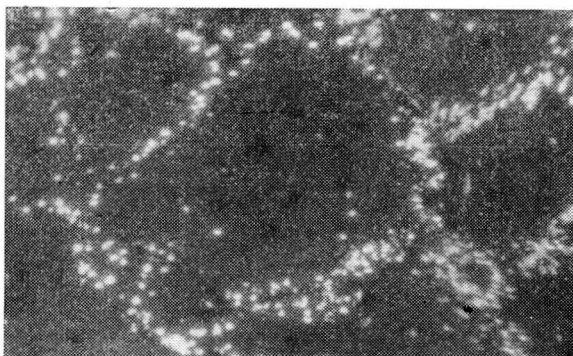


Fig. 6 — Mesma zona que a correspondente à figura 3. Curto ataque com água régia fluorada e oxidação anódica posterior. Figuras geométricas concentradas nas orlas da subestrutura de «macrosegregação» e em alguns vértices das células. 80 \times .

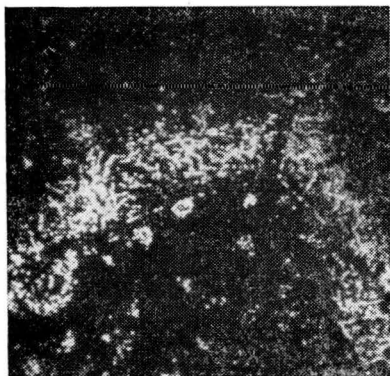


Fig. 7 — Zona situada a 200 microns da interface, atacada com o reativo de Wyon e Lacombe por alguns minutos. Concentração de figuras de corrosão nos vértices das células e nas zonas correspondentes à «macrosegregação». 80 \times .

longado produz tal concentração de pontos de ataque nos vértices das células, que produzem um orifício (figs. 8, 9 e 10).

A distribuição das figuras de corrosão varia de grão a grão, em função de sua orientação cristalina. Em alguns deles, a partir de uma distância de cerca de 100 microns, desde a interface, apresenta-se uma marcada subestrutura de macromosáico, detectável por alinhamento de figuras de corrosão. Esta subestrutura guarda uma estreita relação com a subestrutura celular^{17, 18}, toda vez que em geral passam através dos vértices das células e guardam certa relação com as paredes das mesmas, ainda que sem segui-las fielmente (figs. 8, 9 e 10). O tamanho da subestrutura de macromosáico é variável, desde o correspondente ao de uma célula, até o de várias delas.

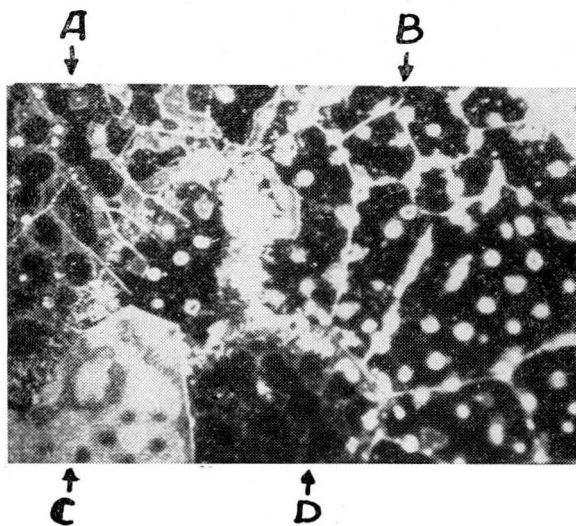


Fig. 8 — Zona situada a alguns centos de microns da interface. Polida eletroliticamente; atacada com o reativo de água régia fluorada e, a continuação, oxidada anódicamente. O grão A apresenta grande concentração de figuras de corrosão nos vértices das células e alinhamento de microfiguras que delimitam a subestrutura de macromosáico, em estreita relação com as orlas das células detectadas pelas capas epitáxicas. O grão B apresenta concentração de microfiguras nos vértices das células e uma subestrutura de macromosáico delimitada por alinhamento de microfiguras, que apresenta variados tamanhos ainda que passe sempre pelos vértices das células. A concentração de microfiguras que aparece na zona central da figura, corresponde a uma região macrosegregada, a que abarca os grãos A, B e D. Os grãos C e D não sofreram praticamente ataque pelo reativo de água régia fluorada e as capas epitáxicas revelam diferentes estados na detecção da subestrutura celular. 80 ×.

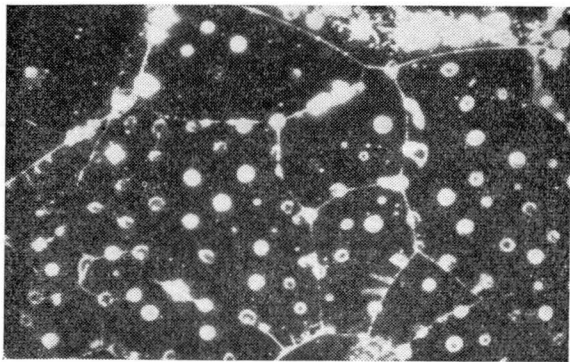


Fig. 9 — Zona próxima à anterior, porém, polida 100 microns em direção ao interior dos grãos. A amostra foi polida eletroliticamente e atacada com o reativo de água régia fluorada. Concentração de figuras de corrosão nos vértices das células, o que produziu sobreataque. Microfiguras alinhadas formando subestrutura de macromosaico, as que em geral passam pelos vértices celulares. 80 \times .

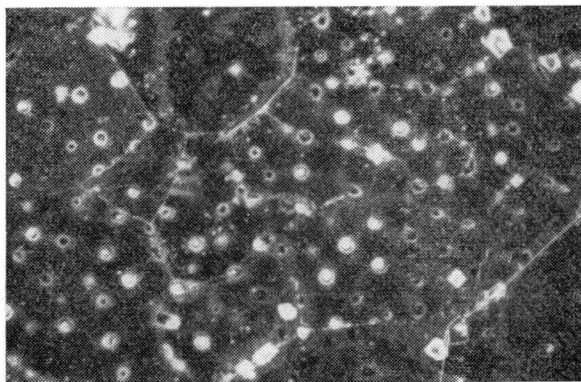


Fig. 10 — Mesma zona da figura anterior, porém, com oxidação anódica a continuação do ataque de figuras de corrosão. Devido às cores de interferência, pode-se apreciar que, enquanto os vértices das células são bem nítidos (seja pela cor, como pela concentração de figuras de corrosão, as que produziram sobreataque), as orlas são muito mais difusas. Ademais, observa-se que os alinhamentos de figuras de corrosão passam geralmente pelos vértices das células, porém, não necessariamente pelas orlas das mesmas. 80 \times .

De acôrdo com os conceitos de Tiller⁷, os resultados anteriores podem ser interpretados da seguinte maneira:

- 1) Na zona da interface e na imediata a ela, as figuras de corrosão permitem detectar as associações entre as impurezas segregadas nas orlas da subestrutura celular e as deslocções formadas pelo mecanismo de microsegregação de soluto.
- 2) A homogeneização produzida durante o esfriamento libera grande número de deslocções, especialmente as formadas nos escalões de crescimento da interface e nos lados da subestrutura hexagonal, as que se eliminam com outras de diferente sinal ou se reordenam segundo o mecanismo sugerido por Tiller⁷.

Nas zonas fortemente segregadas (vértices das células e zonas de "macrosegregação"), nem a homogeneização, nem a migração do limite de grão, liberam as deslocções ancoradas, pelo que o ataque com água régia fluorada revelará, em quase todos os casos, a existência, nessas zonas, de concentração de figuras de corrosão.

As deslocções liberadas, que não se eliminaram com outras de sinal contrário, tenderão a formar distribuições de mínima energia (subestrutura de macromosáico) e parece lógico supor que tenham em conta a existência de zonas segregadas, pois a energia de deformação das deslocções de orla pode ser reduzida por átomos de soluto, de diferente tamanho que o constituinte, segregados nas deslocções¹⁹. O mesmo mecanismo pode ser aplicado no caso de alinhamentos de discordâncias que formam a subestrutura de macromosáico²⁰.

4. CONCLUSÕES

As experiências em policristais de fundição de alumínio 99,99%, nos quais foi suspensa a solidificação por vazamento brusco do líquido remanescente, dão uma ampla informação sobre as subestruturas de segregação, se se utiliza o método das capas epitáxicas finas, que dão cores de interferência sob luz oblíqua.

Por meio desta técnica tem-se logrado determinar a variação da segregação em direção ao interior dos grãos, a partir da interface. A detecção da persistência da segregação nos vértices das células e a desapareção dela nas orlas dos hexágonos, parece estar condicionada à orientação dos grãos. Do mesmo modo, é possível detectar a existência de uma subestrutura de "macrosegregação", que forma uma malha enriquecida em soluto, estreitamente relacionada com a orla do grão. Corresponde à herança do tamanho de grão original e, em seu interior, encontra-se um número inteiro de células de Smialowski.

A utilização conjunta do método de figuras de corrosão e capas epitáxicas permite estabelecer: 1) Distribuição das associações impurezas: discordâncias a partir da interface; 2) Sua relação com as áreas segregadas.

Enquanto que na interface as figuras concentram-se nas orlas das células, em direção ao interior dos grãos o fazem nas áreas macrosegre-

gadas, nos vértices das células e em alinhamentos que determinam a subestrutura de macromosaico. Esta subestrutura está estreitamente relacionada com os vértices das células de Smialowski e, em menor grau, com as paredes das mesmas. A interpretação da distribuição das figuras de corrosão faz-se de acordo com a teoria de formação de deslocamentos por microsegregações durante a solidificação^{7,8}.

O efeito da orientação cristalina é muito importante sobre todos os fenômenos anotados, pelo que atualmente encaramos experiências com monocristais de orientação conhecida.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Gunther Schoeck e ao Prof. Jorge A. Sabato, pelo interesse demonstrado pelo presente trabalho e pelas utilíssimas sugestões por eles fornecidas. Ao "Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas", por ter financiado parte da pesquisa.

BIBLIOGRAFIA

1. RUTTER, J. W.; CHALMERS, B. — *Canad. J. Phys.*, 31:15, 1953.
2. TILLER, W. A.; RUTTER, J. W. — *Canad. J. Phys.*, 34:96, 1956.
3. WINEGARD; CHALMERS, B. — *Trans. A. S. M.*, 46:1214, 1954.
4. TEGHTSOONIAN, E.; CHALMERS, B. — *Canad. J. Phys.*, 39:370, 1951.
5. FRANK, F. C. — *Deformation and flow of solids*. IUTAM colloquium, 73. Madrid, 1955.
6. SCHOECK, G.; TILLER, W. A. — *Phil. Mag.*, 8:46, 1960.
7. TILLER, W. A. — *Journal of Appl. Phys.*, 29(4):611, 1958.
8. FRIEDEL — *Les Discolations*, 1956.
9. BURTON, J. A.; CABRERA; FRANK, F. C. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 243-A:299. London, 1957.
10. BILONI, H.; DESTAILLATS, L. H. — *De. Metaux, Corr. Ind.*, 404:137, 1959.
11. WALTON, D.; CHALMERS, B. — *Trans. AEIME*, 215(3):447, 1959.
12. JACQUET, P. — *Metallurgical Review*, vol. 1, part 2, 157, 1956.
13. WYON, G.; MARCHIN; LACOMBE, P. — *Revue Metallurgie*, 56(6), 1959.
14. LACOMBE, P.; WYON, G. — Conferencia "Defects in Crystalline solids", Bristol, 347, 1954.
15. LACOMBE, P.; MOUFLARD, M. — *Metaux, Corr. Ind.*, 340, 1953.
16. SCHOECK, G. — Comunicação privada.
17. HULME — *Acta Met.*, 2:810, 1954.
18. TAKAKI; H. KOYAMA; FUJIHIRA, H. — *Bull. Inst. for Chemical Research, Kyoto Univ.*, 33:177, 1955.
19. COTTREL, A. H. — *Report Conf. on Strenght of soides*. Phys. Soc., 30. London, 1948.
20. ATWATER, H. A.; CHALMERS, B. — *Canad. J. Phys.*, 35:208, 1957.