

DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL ASCENDENTE PARA OBTENÇÃO DE LINGOTES COM ESTRUTURA COLUNAR GROSSEIRA EM METAIS PUROS E SILÍCIO POLICRISTALINO ¹

*Cleison Luis Webber*²
*Arthur Bortolin Beskow*³
*Berenice Anina Dedavid*⁴
*Eleani Maria da Costa*⁵
*Carlos Alexandre dos Santos*⁵

Resumo

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia experimental para obter lingotes policristalinos de metais puros com grãos grosseiros utilizando um sistema consistindo de um forno vertical e um molde refrigerado possibilitando solidificação *in-situ*. Inicialmente a metodologia foi aplicada aos metais puros zinco e alumínio, sendo posteriormente aplicada ao silício grau solar. Para os experimentos, foram desenvolvidos um forno resistivo (1.650°C) e um molde metálico com 50 mm de diâmetro e 180 mm de altura refrigerado a ar. Termopares tipo K (1,5 mm de diâmetro) localizados a diferentes posições ao longo da altura do lingote foram empregados para obtenção das curvas de resfriamento durante a solidificação de zinco e alumínio. Os lingotes foram seccionados paralela e perpendicularmente à direção de crescimento e as amostras foram analisadas por técnicas metalográficas. As curvas de resfriamento foram usadas para determinação dos parâmetros de solidificação como velocidade, gradientes térmicos e taxas de resfriamento. Correlações entre os parâmetros de solidificação e as características da macroestrutura, como transição colunar-equiaxial e tamanho médio de grãos, foram realizadas.

Palavras-chave: Solidificação unidirecional; Estrutura colunar grosseira; Silício.

DEVELOPMENT OF AN EXPERIMENTAL METHODOLOGY OF UNIDIRECTIONAL UPWARD SOLIDIFICATION TO OBTAIN INGOTS WITH LARGE COLUMNAR GRAIN SIZE OF PURE METALS AND POLYCRYSTALLINE SILICON

Abstract

This work presents the development of an experimental methodology to obtain ingots of polycrystalline pure metals with large columnar grains using a system consisting on a vertical furnace and an "in situ" upward solidification cooled mold. First, this methodology was applied to zinc and aluminum pure metals, and after that, it will be applied to polycrystalline silicon solar grade. For Zn and Al experiments, it was developed a resistive furnace (1.650°C) and a mold with 50 mm diameter and 180 mm width and cooled by a controlled air flux. Type K thermocouples (1.5 mm diameter) located at different positions along the width ingot were used to obtain thermal profiles during solidification. The ingots were cut parallel and perpendicular to the growth direction and the samples were analyzed by metallographic techniques. The thermal profiles were used to determining the solidification parameters, such as growth rate, thermal gradient and cooling rate. Relationship between solidification parameters and as-cast structure characteristics, such as columnar-equiaxed transition and average grain size were performed.

Key words: Unidirectional solidification; Large colunar grain size; Silicon.

¹ *Contribuição técnica ao XXXIX Seminário de Aciaria – Internacional, 12 a 16 de maio de 2008, Curitiba, PR, Brasil*

² *Graduando – Eng. Mecânica / FENG / PGETEMA / PUCRS*

³ *Mestrando – NUCLEMAT / FENG / PGETEMA / PUCRS*

⁴ *Professor Titular – NUCLEMAT / FENG / PGETEMA / PUCRS*

⁵ *Professor Adjunto – NUCLEMAT / FENG / PGETEMA / PUCRS*

1 INTRODUÇÃO

Uma peça metálica fabricada por intermédio da solidificação terá suas características e propriedades mecânicas fortemente influenciadas pelas condições em que ela foi solidificada. Dessa maneira, torna-se fundamental o entendimento e controle dos parâmetros térmicos da solidificação, possibilitando programar ou alterar as características da estrutura das peças, permitindo a obtenção de metais policristalinos com grãos muito refinados até materiais monocristalinos e, dessa maneira, controlar diversas propriedades das mesmas. Nos processos de solidificação, as características da peça são fortemente influenciadas pelos parâmetros térmicos de solidificação: velocidade de solidificação (V_s), gradientes térmicos existentes no metal líquido (G_L) e taxas de resfriamento (\dot{T}).^(1,2)

Em peças fabricadas por processo de fundição a macroestrutura pode apresentar três zonas distintas: coquilhada, colunar e equiaxial central, dependendo das variáveis térmicas de solidificação.^(3,4) Dependendo das variáveis térmicas de solidificação, nos processos de solidificação unidirecional, é comum ocorrer o surgimento das macroestruturas colunares e equiaxiais, formando uma zona de transição que é chamada de Zona de Transição Colunar/Equiaxial (TCE). Essa forma estrutural mista só acontece se for possível a nucleação e crescimento de grãos equiaxiais à frente da interface de crescimento colunar, provocando uma transição nessa região. Os grãos equiaxiais crescem de forma competitiva com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente colunar. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar. A determinação do ponto em que ocorre a TCE é importante para o planejamento do processo de fabricação e para que se possam projetar as propriedades do produto.

Alguns dos fatores que influenciam na TCE são:^(2,5-7)

- Superaquecimento do metal líquido: quando não impede completamente a formação de zona equiaxial, pode retardar a TCE, aumentando, dessa forma, o comprimento relativo da zona colunar. O pré-aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;
- Transferência de calor na interface metal/molde (h_i): valores de h_i mais elevados (maior troca térmica) influenciam no retardamento da TCE;
- Taxas de resfriamento: taxas de resfriamento elevadas favorecem o aumento da zona colunar;
- Convecção do metal líquido, natural ou forçado: quanto maior a convecção mais favorável é a formação da estrutura equiaxial;
- Tamanho do molde: quanto maior a secção transversal mais favorável é a formação da estrutura equiaxial;
- Velocidade de solidificação: quanto maior for a velocidade de solidificação, mais favorável será o crescimento colunar;
- Gradiente térmico no líquido: quanto maior for o gradiente térmico, mais favorável será o crescimento colunar.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma metodologia experimental para obter lingotes policristalinos de metais puros com grãos grosseiros utilizando um sistema consistindo de um forno vertical e um molde refrigerado possibilitando solidificação *in-situ*. Correlações entre os parâmetros de solidificação e as

características da macroestrutura, como transição colunar-equiaxial e tamanho médio de grãos, foram realizadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os passos para o desenvolvimento do trabalho experimental foram:

1. Projeto e construção do forno de solidificação vertical;⁽⁸⁾
2. Obtenção dos lingotes solidificados unidirecionalmente;
3. Registro das curvas de resfriamento;
4. Determinação dos parâmetros de solidificação; e
5. Análise da macroestrutura;

Para a execução das etapas foram utilizados diversos equipamentos, sendo que alguns deles foram projetados especificamente para a realização deste trabalho e de trabalhos futuros. A seguir apresenta-se a lista de equipamentos:

1. Forno de fusão/solidificação unidirecional com refrigeração (Figura 1);
2. Medidor de vazão;
3. Lingoteira confeccionada em aço inoxidável AISI 304;
4. Termopares tipo K (Chromel-Alumel); e
5. Sistema de aquisição de dados.

Para o processo de fusão e solidificação unidirecional do zinco puro (99,1%) e do alumínio puro (99,2%) foi desenvolvida uma lingoteira em aço inoxidável AISI 304 que se divide em três partes básicas, denominadas molde, chapa-molde e sistema de resfriamento, de acordo com a Figura 2. O molde consiste em um tubo cilíndrico com 76 mm de diâmetro externo e 51 mm de diâmetro interno com uma altura de 180 mm. Esse molde é bipartido e possui doze furos em um dos seus planos de separação, para entrada dos termopares. Na base do molde, existe um rebaixo de 3 mm para o encaixe na chapa-molde, de modo a vedar toda a lingoteira. Para as chapas moldes, foram projetadas duas configurações: plana e cônica. Detalhes podem ser vistos na Figura 3.

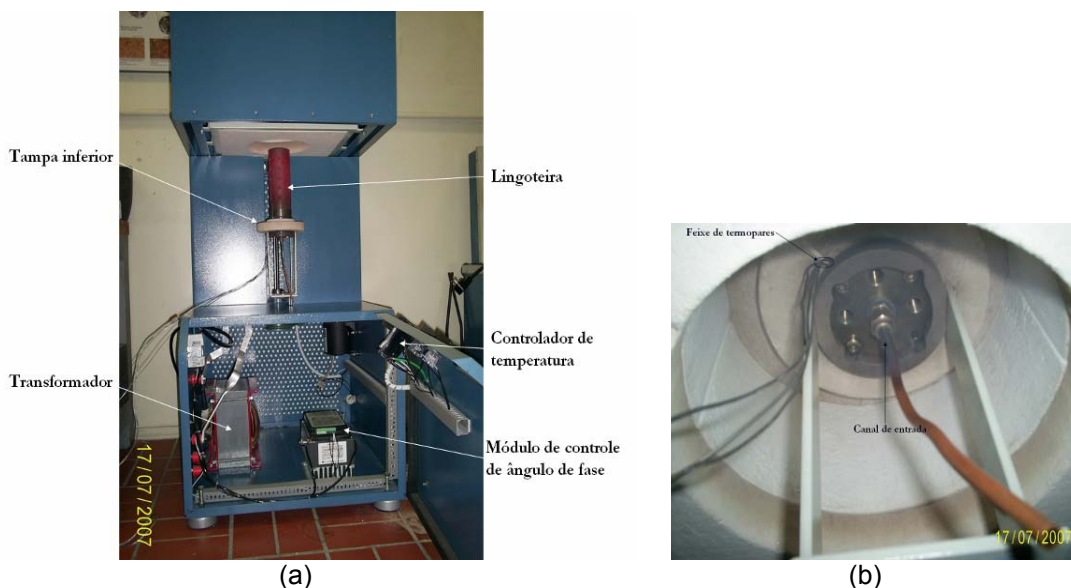


Figura 1. Fotos do forno de fusão/solidificação unidirecional: (a) foto externa e (b) foto da câmara fria.

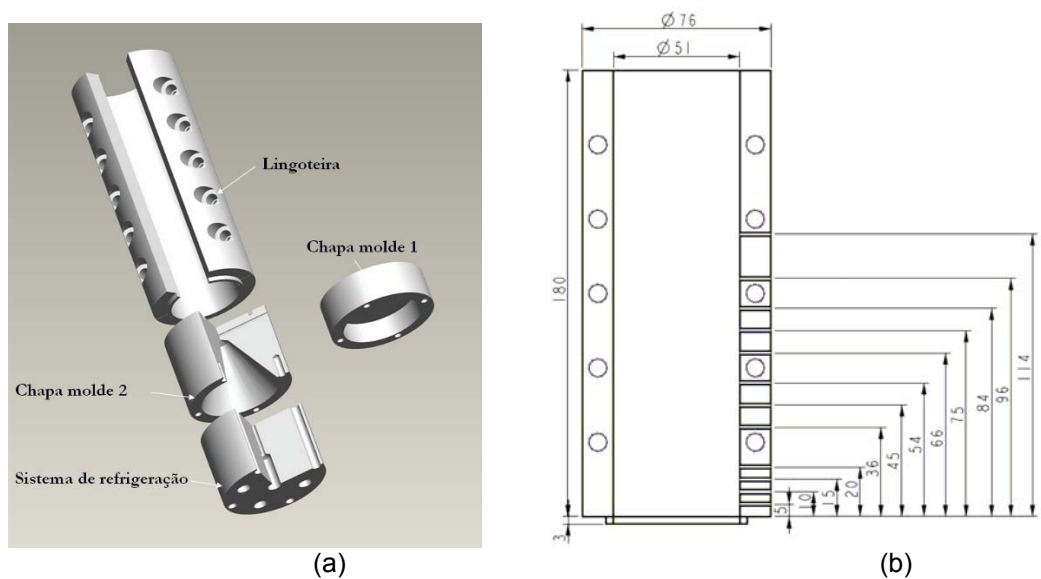


Figura 2. (a) Desenho da lingoteira e, (b) Dimensões do molde e das posições dos termopares.

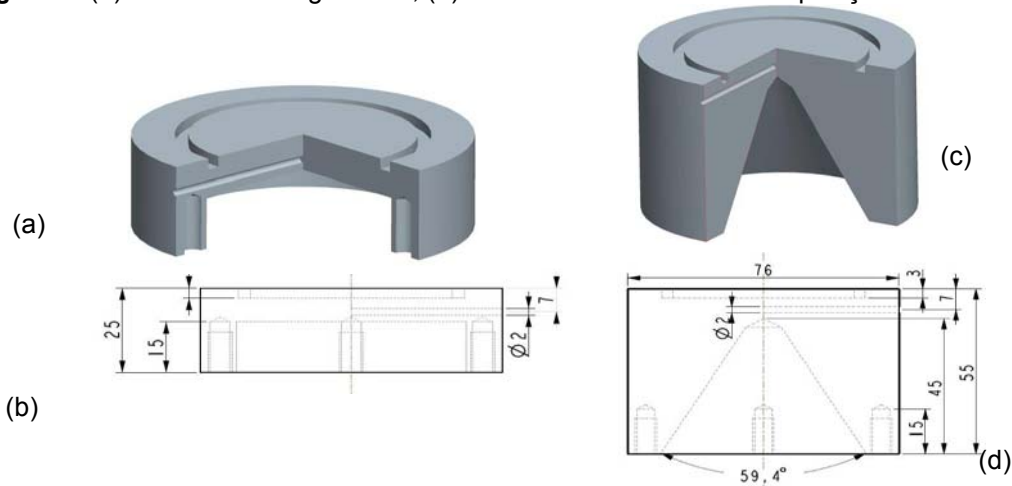


Figura 3. Desenho da chapa molde com cavidade plana em corte (a) e suas cotas (b) e chapa molde com cavidade cônica em corte (c) e suas cotas (d).

O sistema de resfriamento foi projetado para possibilitar a fixação de toda a lingoteira no forno e para conduzir o fluido de resfriamento. Nessa peça foi projetado um canal de entrada no centro, fazendo com que o fluido de resfriamento entre diretamente no centro da chapa molde, e quatro canais de saída, distribuídos simetricamente na periferia da base. Na parte inferior dos dutos de entrada e saída foi feita uma rosca para fixar os tubos de cobre por onde passa o fluido de resfriamento. Além disso, possui quatro furos para a passagem dos parafusos de fixação na chapa molde conforme a Figura 4. O sistema de resfriamento foi elaborado para ser utilizado com ar ou água como fluido de resfriamento.

Para os experimentos com o zinco e o alumínio foram utilizados termopares tipo K com corpo protegido por bainha de aço inoxidável com diâmetro de 1,6 mm.

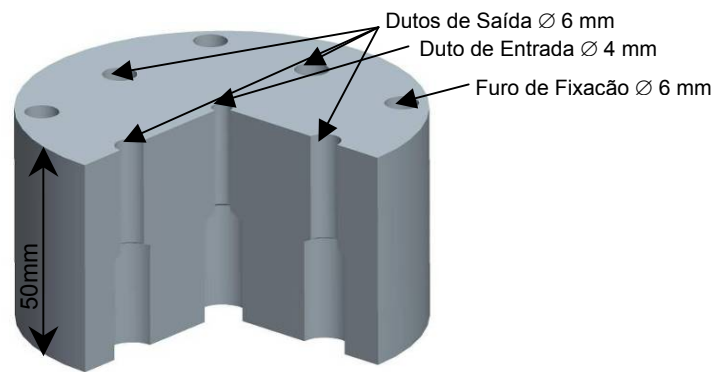


Figura 4. Desenho, em corte, do sistema de resfriamento com algumas dimensões.

Procedimentos:

Os procedimentos foram divididos em três etapas: na primeira e segunda foram realizados experimentos com o zinco e o alumínio, e na terceira serão realizados os experimentos com o silício.

1° - Preparação da Lingoteira: a lingoteira recebe uma fina camada de pintura à base de zirconita com sílica coloidal para, além de diminuir a transferência de calor pelas paredes, ajudar na vedação. A primeira mão dessa pintura é passada com a lingoteira ainda aberta. Após a cura em um forno a 50°C por 15 min a 20 min, são posicionados os termopares e montadas todas as partes. Após tudo montado, passa-se uma camada de pintura apenas nas junções e novamente vai para a cura durante alguns minutos no forno a 50°C.

2° - Obtenção dos Lingotes: Para a obtenção dos lingotes, tanto os de zinco como os de alumínio, a carga foi fundida em um cadinho de grafite e posteriormente vazada na lingoteira, onde o metal solidifica. Com o metal sólido, na lingoteira, é montado todo o sistema de resfriamento, indo para o forno de fusão e solidificação unidirecional e, após isso, novamente será fundido o metal. No momento em que o metal encontra-se completamente no estado líquido e com a temperatura homogênea, em toda a cavidade, o forno é desligado e inicia-se o processo de resfriamento que garante a solidificação unidirecional ascendente.

3° - Levantamento do Perfil Térmico: no momento em que o forno de fusão e solidificação unidirecional é desligado, inicia-se o processo de aquisição dos dados de temperatura nos termopares posicionados no molde, no metal e na entrada e saída do sistema de resfriamento. O sistema de aquisição de dados registra todas as temperaturas simultaneamente em intervalos de tempo de 1s e grava os valores em uma tabela.

4° - Macroestrutura: Para analisar a macroestrutura, as amostras foram cortadas na seção longitudinal e na seção transversal, lixadas e posteriormente reveladas com ataque químico. O corte foi realizado em uma serra mecânica e, para melhorar o acabamento da superfície cortada, foi realizado faceamento em uma plaina limadora. As lixas usadas para o lixamento foram de granulometria: 100, 200, 320, 400 e 600. Para o zinco utilizou-se ácido clorídrico diluído ($H_2O + 50\%HCl$) para realizar o ataque químico e revelar a macroestrutura e para o alumínio utilizou-se uma solução chamada Água Régia Fluorada ($H_2O + 7\%HNO_3 + 22\%HCl + 4\%HF$).

A Figura 5 apresenta um fluxograma resumido dos procedimentos experimentais empregados para o zinco e o alumínio puros.

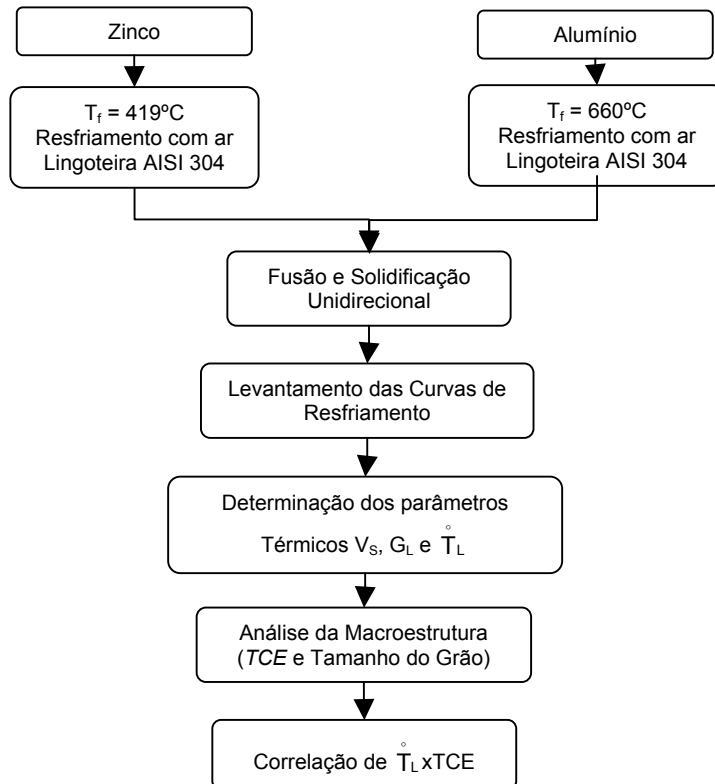


Figura 5. Fluxograma do procedimento experimental.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Experimentos com Zinco Puro

Nessa etapa foram realizados experimentos utilizando a lingoteira montada com a chapa-molde plana. Para o primeiro foi utilizada uma vazão de ar comprimido de 12 l/min e no segundo uma vazão de 5 l/min. Nesses experimentos foram utilizados cinco termopares: um na chapa-molde a 7 mm da interface metal/molde, e quatro ao longo do lingote, a 5 mm, 15 mm, 36 mm e 54 mm e também a 75 mm e 96 mm para o segundo experimento. Para a fusão da carga, o forno foi ajustado para $T = 550^{\circ}\text{C}$. As curvas de resfriamento desses dois experimentos encontram-se na Figura 6 e as macrografias na Figura 7.

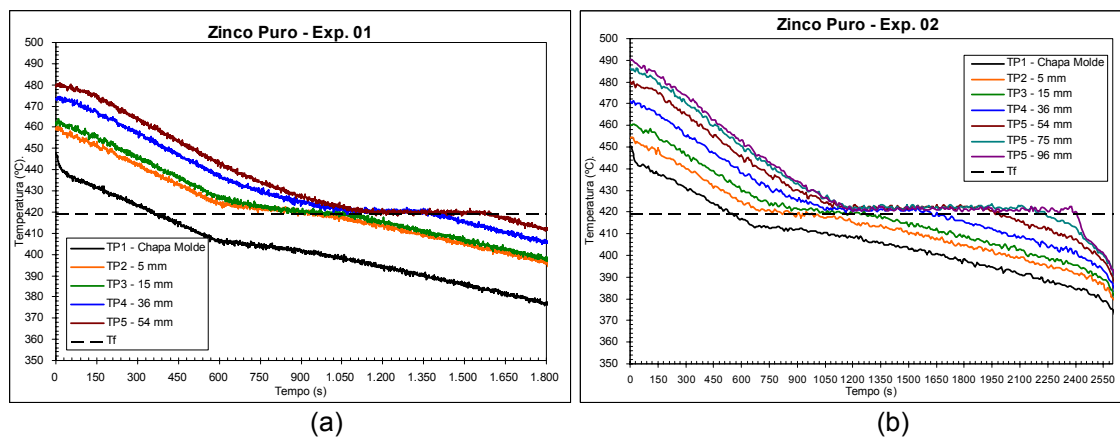


Figura 6. Curvas de resfriamento durante a solidificação: (a) 1º experimento, (b) 2º experimento. Zinco puro.

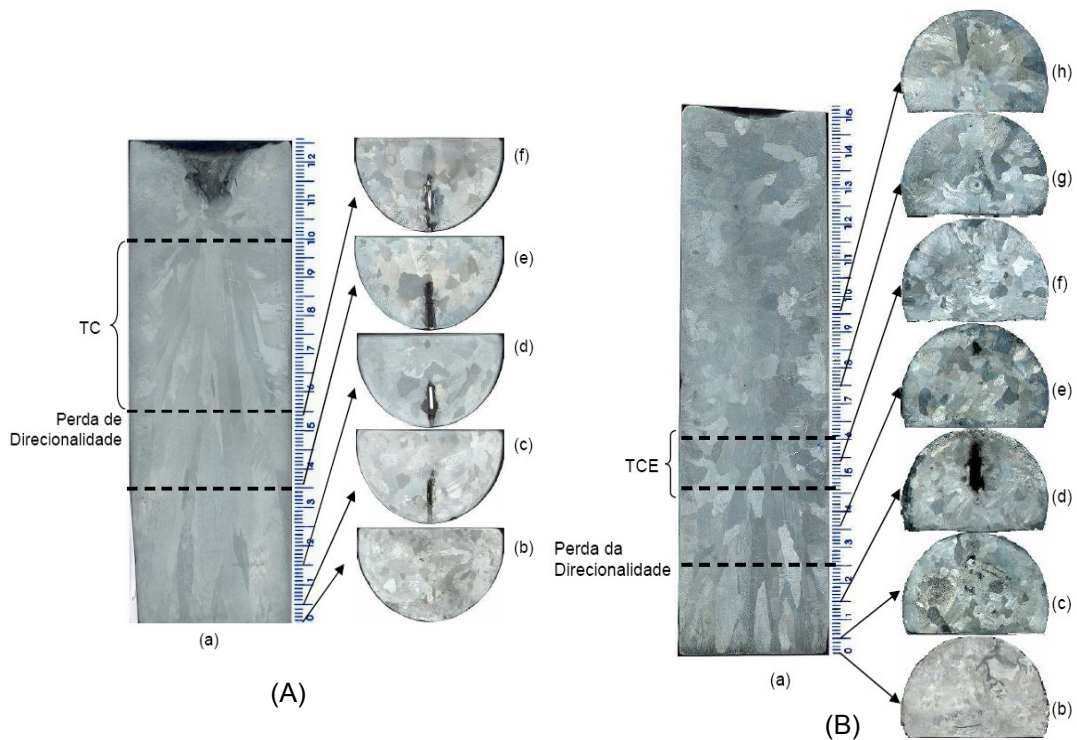


Figura 7. (A) Macroestrutura colunar/equiaxial do primeiro experimento e (B) do segundo experimento. (a) seção longitudinal e (b), (c), (d), (e), (f), (g) e (h) seções transversais nas respectivas alturas: 0 mm, 5 mm, 15 mm, 36 mm, 54 mm, 75 mm e 96 mm.

Conforme se pode observar nos gráficos a seguir, a extração de calor no sistema do segundo experimento foi bem menor que na condição anterior, refletindo em maiores tempos de solidificação, menores velocidades de solidificação e baixas taxas de resfriamento, apesar disso o lingote obtido no primeiro experimento apresentou grão colunares mais grosseiros do que o segundo. Uma possível explicação para isso é a existência de uma grande quantidade de impurezas visíveis na macroestrutura do segundo experimento, entre elas fragmentos da pintura utilizada na lingoteira. Para o primeiro experimento próximo à altura de 35 mm observa-se o início da perda de direcionalidade e a partir de 55 mm inicia-se a zona de transição colunar/equiaxial e no segundo experimento a perda de direcionalidade ocorreu num ponto mais inferior, por volta de 25 mm de altura e o início da transição ocorreu por volta de 45 mm de altura.

Na Tabela 1 está a relação de dados referentes ao primeiro experimento. Alguns desses dados são retirados das curvas de resfriamento apresentadas na Figura 6(a) e os demais são calculados de acordo com os gráficos apresentados na Figura 8.

Tabela 1. Tabela dos dados de solidificação do 1º experimento monitorado com zinco puro.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	\dot{T} (°C/s)
5	620	0,106	2,32	0,23	0,025
15	685	0,096	2,18	0,10	0,010
36	1087	0,060	1,60	0,09	0,005
54	1180	0,056			

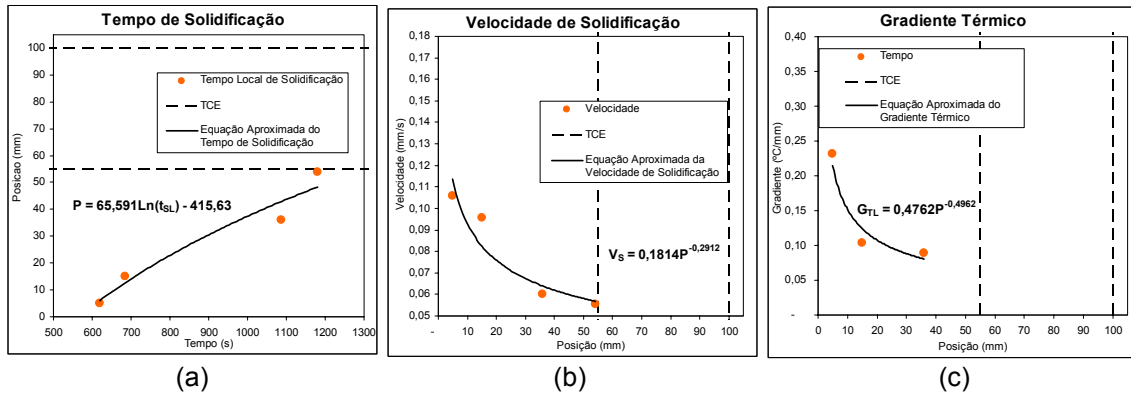


Figura 8. Tempo final de solidificação (a), velocidade de solidificação (b) e gradiente térmico (c) do primeiro experimento com zinco puro.

Os dados referentes ao segundo experimento estão na Tabela 2. Alguns desses dados são retirados das curvas de resfriamento apresentadas na Figura 6(b) e os demais são calculados de acordo com os gráficos apresentados na Figura 9.

Tabela 2. Tabela dos dados de solidificação do 2º experimento monitorado com zinco puro.

P (mm)	t_{SL} (s)	V_S (mm/s)	DT (°C)	G_{TL} (°C/mm)	T' (C°/s)
5	830	0,132	1,98	0,198	0,026
15	1040	0,105	1,43	0,068	0,007
36	1190	0,092	0,80	0,044	0,004
54	1260	0,087			

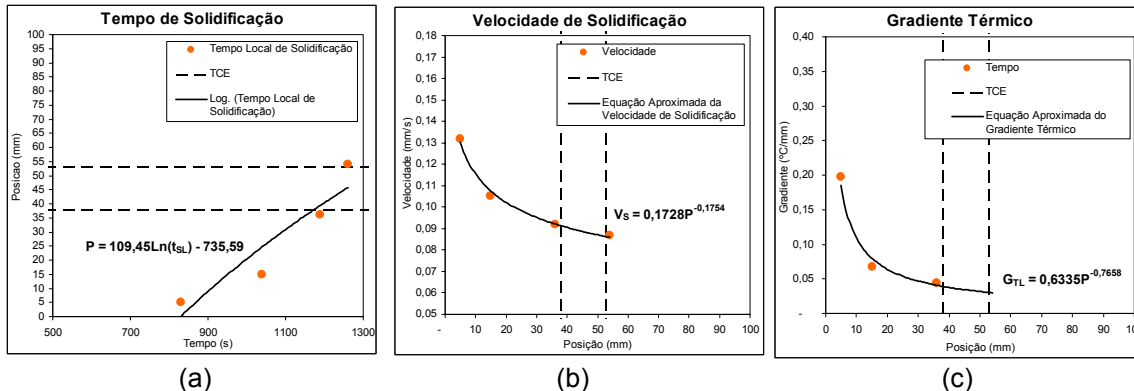


Figura 9. Tempo final de solidificação (a), velocidade de solidificação (b) e gradiente térmico (c) do segundo experimento com zinco puro. Em laranja os pontos referentes aos termopares em preto a aproximação pela equação.

Experimentos Monitorados com Alumínio

O alumínio utilizado nessa etapa possui grau de pureza de 99,2%, o que é relativamente baixa, e ao revelar a macroestrutura dos lingotes foi possível observar uma grande quantidade de dendritas devido a essa baixa pureza. Com o alumínio foram realizados quatro experimentos, dois utilizando a lingoteira de aço inoxidável montada com a chapa molde plana e dois com a lingoteira de aço inoxidável cônica. O procedimento foi muito semelhante ao utilizado com o zinco puro. Para esses experimentos a temperatura de vazamento utilizada foi 10% superior a temperatura de fusão, ou seja, $T_V = 720\text{ }^\circ\text{C}$ e para iniciar o processo de solidificação, o forno foi desligado no momento em que o gradiente térmico dentro do metal líquido encontrava-se estável e o menor possível.

1º e 2º Experimento Monitorado com Alumínio Puro

Esses dois experimentos foram realizados com a chapa molde plana, o primeiro com uma vazão de ar comprimido igual a 5 l/min e o segundo 12 l/min. As curvas de resfriamento dos dois experimentos estão na Figura 10 e na Figura 11 estão as macrografias. A Figura 12 mostra o comportamento desses em função da posição para o primeiro experimento e a Figura 13 para o segundo experimento.

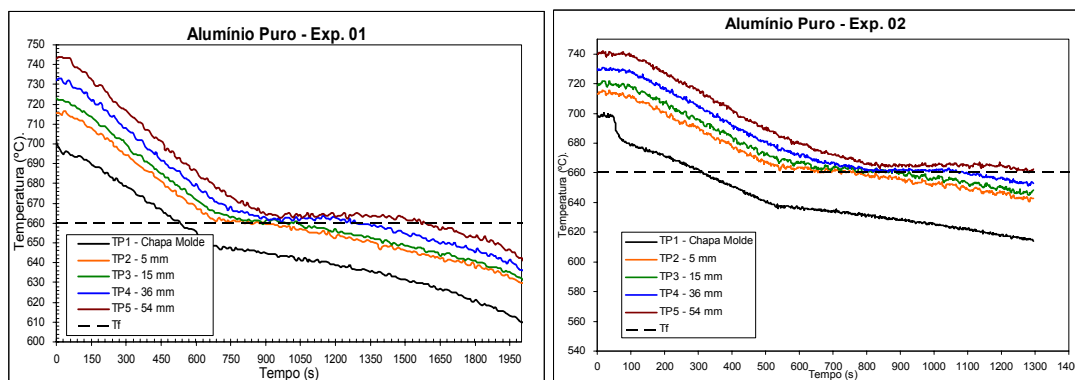


Figura 10. Curvas de resfriamento durante a solidificação: (a) 1º experimento, (b) 2º experimento. Alumínio puro.

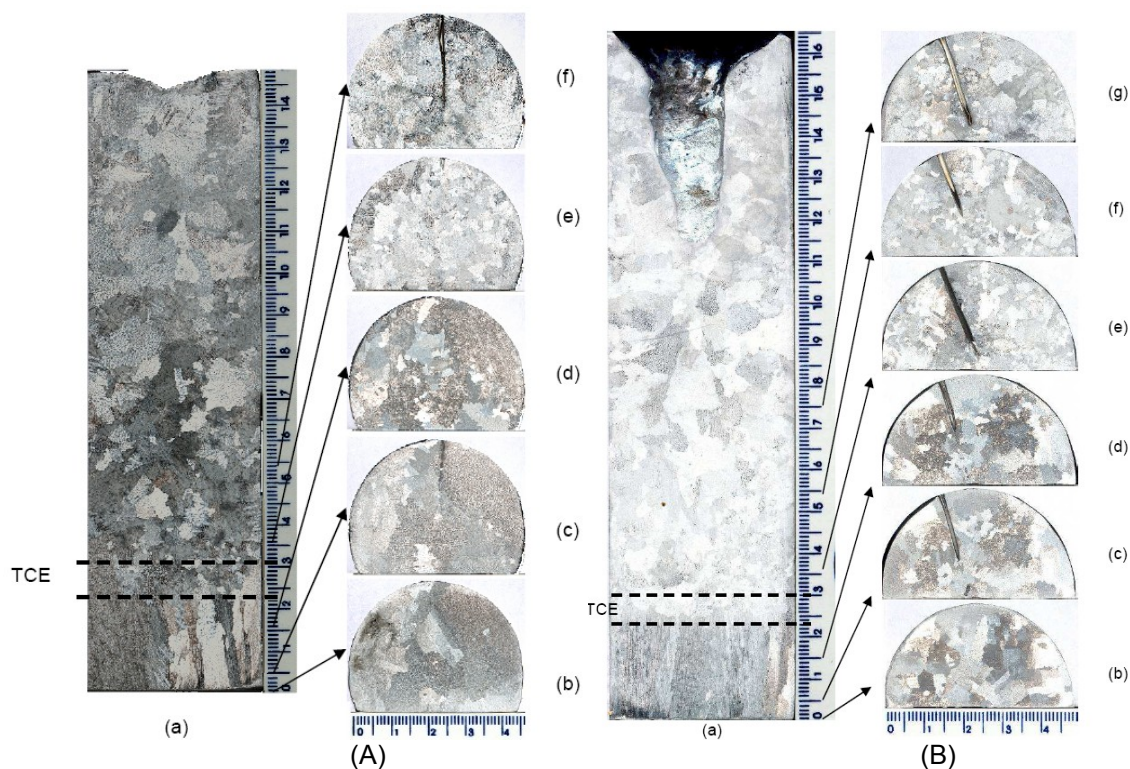


Figura 11. (A) Macro estrutura revelada do primeiro experimento e (B) do segundo experimento. (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e), (f) e (g) seções transversais nas respectivas alturas: 0 mm, 5 mm, 15 mm, 36 mm, 54 mm e 75 mm.

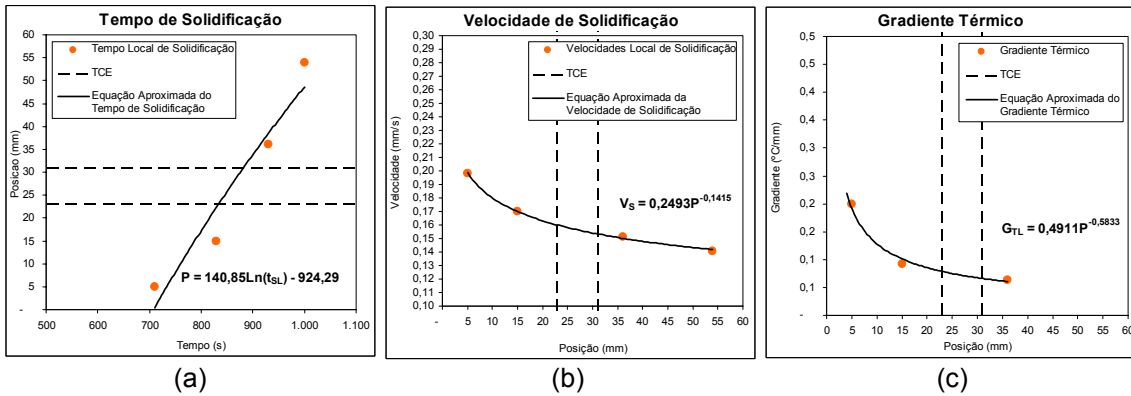


Figura 12. (a) Tempo final de solidificação, (b) Velocidade de solidificação e (c) Gradiente térmico do primeiro experimento com alumínio. Em laranja os pontos referentes aos termopares em preto a aproximação pela equação.

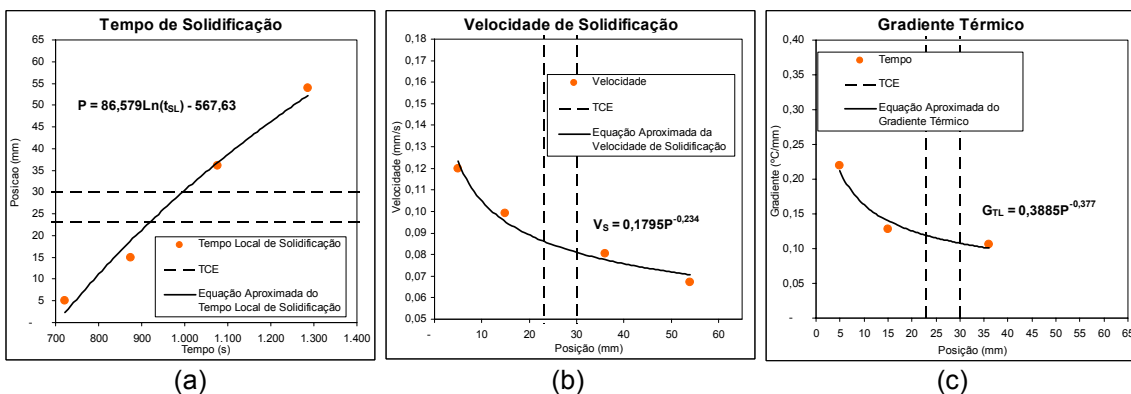


Figura 13. (a) Tempo final de solidificação, (b) Velocidade de solidificação e (c) Gradiente térmico do segundo experimento com alumínio. Em laranja os pontos referentes aos termopares em preto a aproximação pela equação.

3º e 4º Experimento Monitorado com Alumínio Puro

Esses dois experimentos foram realizados com a chapa molde cônica, o terceiro com uma vazão de ar comprimido igual a 12 l/min e o quarto 5 l/min. As Figuras 14, 15, 16 e 17 apresentam os resultados.

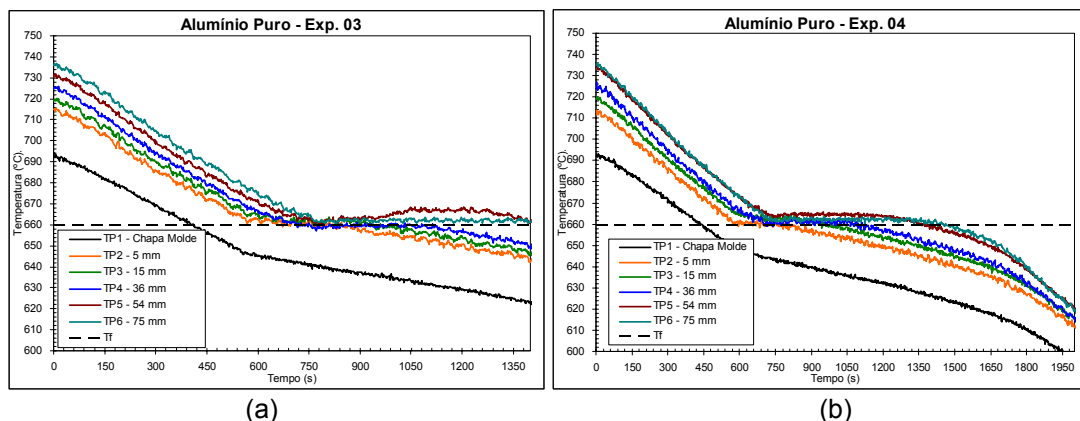


Figura 14. Curvas de resfriamento durante a solidificação: (a) 3º experimento, (b) 4º experimento. Alumínio puro.

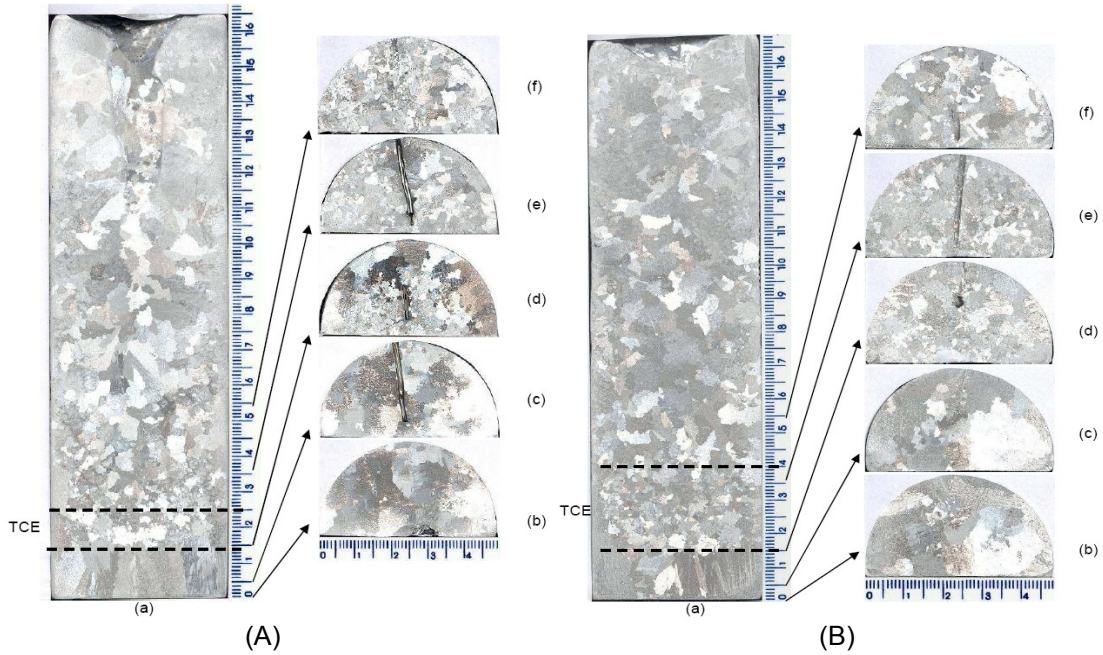


Figura 15. (A) Macroestrutura revelada do 3º experimento e (B) do 4º experimento. (a) seção longitudinal, (b), (c), (d), (e) e (f) seções transversais nas respectivas alturas: 0 mm, 5 mm, 15 mm, 36 mm e 54 mm.

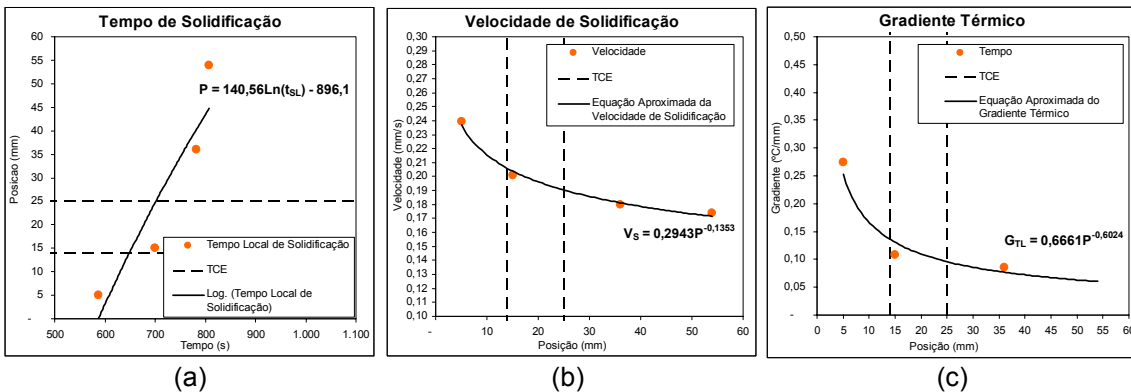


Figura 16. (a) Tempo final de solidificação, (b) Velocidade de solidificação e (c) Gradiente térmico do terceiro experimento com alumínio. Em laranja os pontos referentes aos termopares em preto a aproximação pela equação.

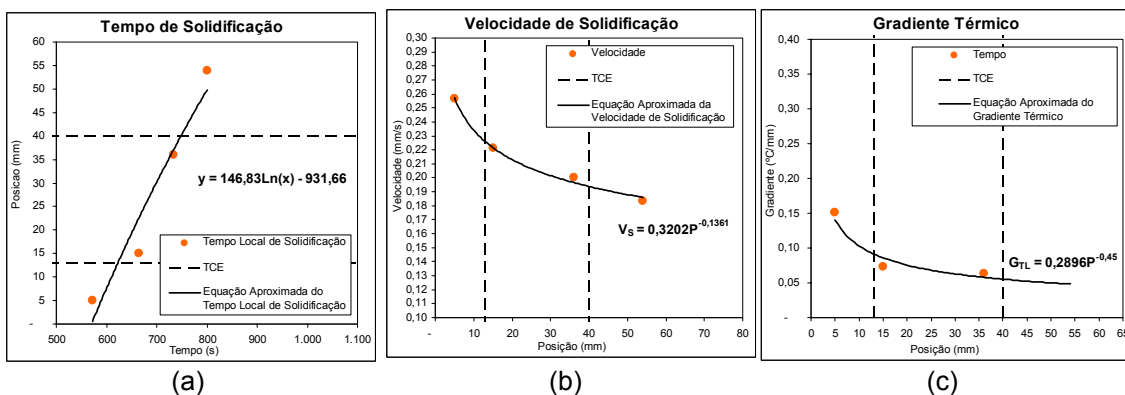


Figura 17. (a) Tempo final de solidificação, (b) Velocidade de solidificação e (c) Gradiente térmico do 4º experimento com alumínio. Em laranja os pontos referentes aos termopares em preto a aproximação pela equação.

4 CONCLUSÕES

Conforme observou pelas práticas experimentais iniciais e pela caracterização das macroestruturas dos lingotes solidificados, o sistema forno de fusão/solidificação e lingoteira refrigerada para solidificação *in situ* comportou-se de maneira bastante satisfatória, permitindo operações seguras e bem controladas. Os experimentos realizados permitiram estabelecer correlações entre os parâmetros de solidificação, posição e macroestrutura.

Zinco puro:	$\overset{\circ}{T} = 0,0837 \cdot P^{-0,7726}$	(chapa plana, 12 l/min)
	$\overset{\circ}{T} = 0,1114 \cdot P^{-0,9492}$	(chapa plana, 5 l/min)
Alumínio Puro:	$\overset{\circ}{T} = 0,1212 \cdot P^{-0,7203}$	(chapa plana, 5 l/min)
	$\overset{\circ}{T} = 0,0650 \cdot P^{-0,5780}$	(chapa plana, 12 l/min)
	$\overset{\circ}{T} = 0,2002 \cdot P^{-0,7475}$	(chapa cônica, 12 l/min)
	$\overset{\circ}{T} = 0,0909 \cdot P^{-0,5762}$	(chapa cônica, 5 l/min)

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, pelo financiamento de um Projeto Universal e pela concessão de bolsa de iniciação científica, e a PUCRS. Agradecem também à Sérgio Domingos Alegre, técnico mecânico da Faculdade de Engenharia da PUCRS, pelo auxílio no desenvolvimento dos projetos.

REFERÊNCIAS

- 1 MULLER, A., **Solidificação e análise térmica dos metais**. Ed. UFRGS, 2002.
- 2 GARCIA, A., **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Ed. Unicamp, 2001.
- 3 KURZ, W.; FISHER, D.J., **Fundamentals of Solidification**, Trans Tech Publication, Switzerland, 4th revised edition 1998.
- 4 CAMPOS FILHO, M.P.; DAVIES, G.J., **Solidificação e Fundição dos Metais e suas Ligas**. Ed. Livros Técnicos e Científicos, 1981.
- 5 SIQUEIRA, C.A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A., Solidification thermal parameters affecting the columnar to equiaxed transition. **Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science**, v.33A, p.2107-2118, 2002.
- 6 SIQUEIRA, C.A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A., The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn–Pb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v.351, n.1-2, p.126–134, 2003.
- 7 CANTE, M.V.; CRUZ, K.S.; SPINELLI, J.E.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Experimental analysis of the columnar to equiaxed transition in directionally solidified Al-Ni and Al-Sn alloys. **Materials Letters** (General ed.), v.61, p.2135-2138, 2007.
- 8 WEBBER, C.L.; BESKOW, A.B.; SANTOS, C.A., Desenvolvimento de um Forno Vertical de Fusão/Solidificação Unidirecional para Obtenção de Estruturas Grosseiras Colunares Visando Lingotes de Silício. In: XIV CONGRESSO NACIONAL DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA MECÂNICA - CREEM 2007, 2007, Uberlândia. **Anais...** Rio de Janeiro: ABCM, v.1, p.1-7, 2007.