

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA LIGA Sn-15%Pb SOB CONDIÇÕES DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL DE EXTRAÇÃO DE CALOR¹

Daniel Joaquim da Conceição Moutinho²

José Nazareno dos Santos Silva²

Antônio Luciano Seabra Moreira³

Otávio Fernandes Lima da Rocha⁴

Resumo

Na grande maioria das condições reais de solidificação, como no caso dos processos de fundição e lingotamento contínuo, a morfologia da estrutura é tipicamente dendrítica e não apresenta alterações significativas ao longo da peça solidificada exceto pelo tamanho dos espaçamentos dendríticos. A elevada importância tecnológica desses processos, despertou o grande interesse de pesquisadores em todo mundo no sentido de correlacionar quantitativamente os parâmetros térmicos dos processos com os espaçamentos interdendríticos, pois, é sabido que espaçamentos interdendríticos menores proporcionam melhores propriedades mecânicas nos produtos fundidos. Neste trabalho, a influência da convecção devido à presença do soluto no espaçamento dendrítico primário da liga Sn-15%Pb é analisada em um sistema de solidificação horizontal unidirecional refrigerado à água, em condições transitórias de extração de calor, e os resultados são comparados com modelos teóricos previstos na literatura bem como com resultados experimentais obtidos para a liga Sn-15%Pb em sistemas de solidificação verticais ascendentes e descendentes.

Palavras-chave: Solidificação unidirecional; Espaçamento dendrítico; Modelos de crescimento dendríticos.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION IN DIRECTIONALLY SOLIDIFIED Sn-15 wt %Pb ALLOY

Abstract

In the great majority of real solidification conditions, like in foundry processes and continuous casting, the morphology of the structure is typically dendritic and it is essentially the same along the casting, except for the size of dendritic spacings. The high technological importance of the processes has generated a number of research works correlating the thermal parameters of the processes with the corresponding parameters, because, it is well known that smaller spacings provide casting with better mechanical properties. In this work, the influence of thermosolutal convection on dendrite primary arm spacings is experimentally examined in the horizontal unsteadystate directional solidification of Sn-15wt%Pb alloy. The experimental observations are compared not only with the main predictive theoretical models for dendritic spacings but also with experimental results obtained for Sn-15wt%Pb alloy solidified vertically upwards and downwards.

Key words: Unidirectional solidification; Dendritic spacing; Dendritic growth models.

¹ *Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.*

² *Aluno de Mestrado do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará;*

³ *Professor Doutor do Programa de Pós-Graduação do Curso de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará;*

⁴ *Professor Doutor Coordenador do Grupo de Pesquisa de Metalurgia Física e de Transformação do Centro Federal de Educação Tecnológica do Pará.*

INTRODUÇÃO

Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas durante o processo de solidificação, e daí a importância de se poder contar com uma forma quantitativa que permita expressar essa interdependência. A taxa de resfriamento pode ser correlacionada com as variáveis térmicas da solidificação como velocidades de deslocamento de isotermas características (V_L) e gradientes térmicos (G_L), que por sua vez estão relacionadas com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento (T_v) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde (h_i) e molde/ambiente (h_{amb}).

A literatura⁽¹⁻⁷⁾ mostra que a microestrutura exerce elevada influência nas propriedades futuras de produtos fundidos e é por esse forte caráter aplicativo que vários pesquisadores no mundo procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura desses produtos. Assim, por exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica pertinente entre as ramificações dendríticas. Espaçamentos maiores poderiam exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização em tratamentos térmicos é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta dessas condições que controlam esses espaçamentos durante a solidificação.

Uma interessante forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é através da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos,⁽²⁻⁶⁾ fundamentados nesses sistemas de solidificação, foram desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas da solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Para espaçamentos interdendríticos primários, somente os modelos de Hunt-Lu⁽⁴⁾ e Bouchard-Kirkaldy⁽¹⁾ foram elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor, os demais são para regime estacionário. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação na forma generalizada pela Equação (1):

$$\lambda = C(G_L, V_L, T)^{-a} \quad (1)$$

em que “C” é uma constante que depende do tipo de liga e “a” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas,⁽⁸⁻²⁰⁾ λ é o espaçamento interdendríticos primários ou secundários, G_L é o gradiente de temperatura frente à isoterma liquidus, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e T é a taxa de resfriamento.

Os modelos teóricos propostos por Hunt-Lu (4) e Bouchard-Kirkaldy (1) são apresentados pelas equações abaixo:

$$\lambda'_1 = 0,07798 V'^{(a-0,75)} (V' - G')^{0,75} G'^{-0,6028} \quad (\text{Hunt-Lu}) \quad (2)$$

onde,

$$a = -1,131 - 0,1555 \log_{10} (G') - 0,007589 [\log_{10} (G')]^2 \quad (3)$$

$$\lambda'_1 = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, \quad G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2} \quad \text{and} \quad V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D \Delta T} \quad (4)$$

$$\lambda_1 = a_1 \frac{16C_0^{1/2} G_0 \varepsilon \Gamma D}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \quad (\text{Bouchard-Kirkaldy}) \quad (5)$$

onde C_0 é o teor de soluto, Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, D é difusividade de soluto no líquido, $G_0 \varepsilon$ é um parâmetro característico $\cong 600 \times 6 \text{ Kcm}^{-1}$, valor esse definido para compostos orgânicos Bouchard-Kirkaldy (1), ΔT é a diferença entre as temperaturas liquidus (T_L) e solidus (T_S) de equilíbrio, m_L é a inclinação da linha liquidus, k_0 é coeficiente de partição do soluto e a_1 é o fator de calibração utilizado para corrigir o modelo correspondente. O valor de λ_1 descrito no modelo de Hunt-Lu [Eqs. (2) a (4)] refere-se ao comprimento do raio da ponta da dendrita. Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados com resultados experimentais, os mesmos precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, cujos fatores representam os mínimos e máximos de uma faixa de valores.

MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de solidificação consistiu no vazamento da liga Sn-15%Pb dentro de um molde de chapa de aço 1020, posicionado na parte superior do dispositivo, devidamente aquecido por resistências elétricas à uma temperatura muito próxima da temperatura de fusão. Uma vez atingida a temperatura de vazamento estabelecida, 10% acima da temperatura liquidus da respectiva liga, o dispositivo foi desligado iniciando-se o processo de refrigeração através de um fluxo de água constante na parte frontal do dispositivo. As Figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, o esquema completo do dispositivo de solidificação deste trabalho e o momento do vazamento da liga estudada.

As propriedades termofísicas da liga assumida neste trabalho foram baseadas na literatura.^(10-17,19-20)

As temperaturas no metal fundido foram monitoradas durante a solidificação através de um conjunto de 5 (cinco) termopares tipo K (1,6 mm diâmetro) localizados no metal líquido nas seguintes posições em relação à interface metal/molde: 6 mm, 10 mm, 15 mm, 36 mm e 54 mm. Todos os termopares foram conectados por um cabo coaxial em um registrador de dados interfaceados com um computador, e os dados de temperatura foram adquiridos automaticamente.

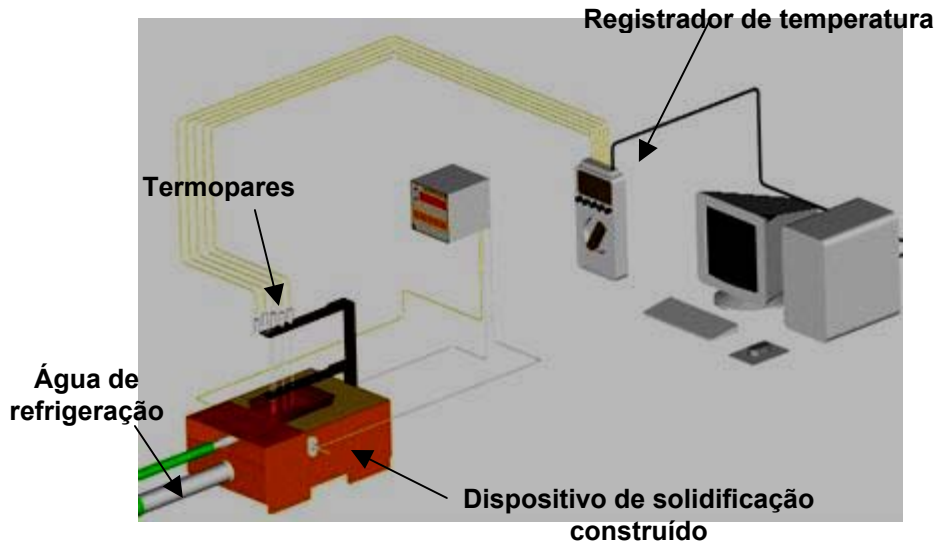


Figura 1. Esquema completo dispositivo de solidificação mostrando sua interface com o sistema de registro de temperatura.



Figura 2. Vazamento do metal líquido na lingoteira do dispositivo de solidificação.

Finalmente, os lingotes obtidos foram submetidos às técnicas metalográficas para caracterizar e quantificar a estrutura dendrítica resultante. Nove corpos-de-prova, perpendiculares à extração de calor, foram retirados dos mesmos e a seguinte solução ácida foi utilizada na revelação microestrutural: Nital 5%. A metodologia empregada para quantificar os espaçamentos dendríticos primários foi detalhada em artigos recentes.^(10-13,19)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 apresenta o mapeamento de temperatura obtido durante os experimentos, Sn-15%Pb. Quando atingidas as temperaturas liquidus e solidus, ocorre o início da liberação de calor latente de fusão e da recristalização, nesta ordem. A linha liquidus representa o início da solidificação, ao passo que a linha solidus representa o final. O tempo local de solidificação (que representa início e final da solidificação) foi 318 s, considerando o termopar a 54 mm da superfície refrigerada.

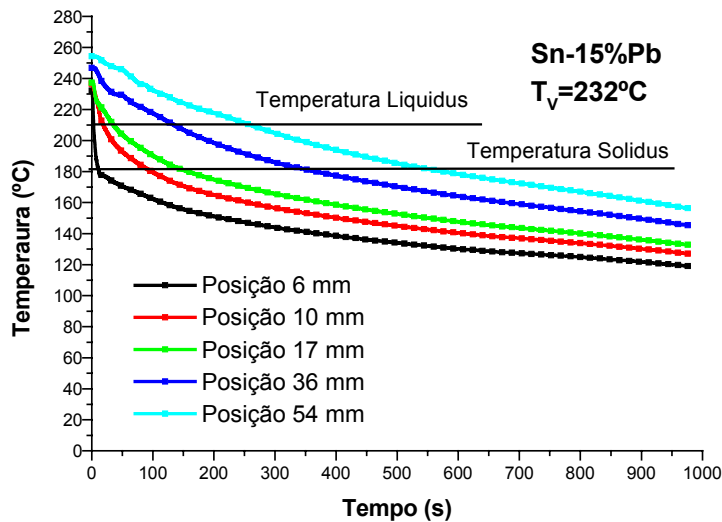


Figura 3. Perfil térmico experimental de Temperatura X Tempo para 5 diferentes posições de termopares em relação à interface metal/câmara refrigerada.

Através do confronto entre os perfis térmicos obtidos no dispositivo de solidificação e os perfis gerados pelo modelo matemático de Ferreira (8, 18), aferido previamente, determinou-se o perfil transitório do coeficiente de calor metal/fluido ao longo da solidificação. A Figura 4 apresenta as curvas de simulação e experimental para o primeiro termopar, posicionado a 6 mm da interface metal/câmara refrigerada, posição na qual eventuais perdas de calor pelas paredes laterais da lingoteira são menos prováveis, o que assegura condições mais completas de unidirecionalidade do fluxo de calor.

Os pontos de interseção entre a temperatura liquidus e os perfis térmicos permitem determinar, para cada posição de termopar, um par Posição X Tempo que foram plotados e que aparecem ilustrados na Figura 5 (a).

Mediante obtenção das funções $P=f(t)$ as velocidades experimentais de deslocamento da isoterma liquidus, foram determinadas através das derivadas dessas funções, isto é, $V_L=dP/dt$, as quais se encontram representadas pela curva mostrada também na Figura 5 (b), onde nota-se a diminuição de V_L para as posições mais afastadas da câmara refrigerada. Tal fato pode ser explicado em função do crescente aumento da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação. A referida figura apresenta, também, a comparação das velocidades experimentais e numéricas da isoterma liquidus obtidas pelo modelo de Ferreira.^(8,18) Observa-se, portanto, uma boa aproximação das curvas experimentais com o modelo numérico utilizado.

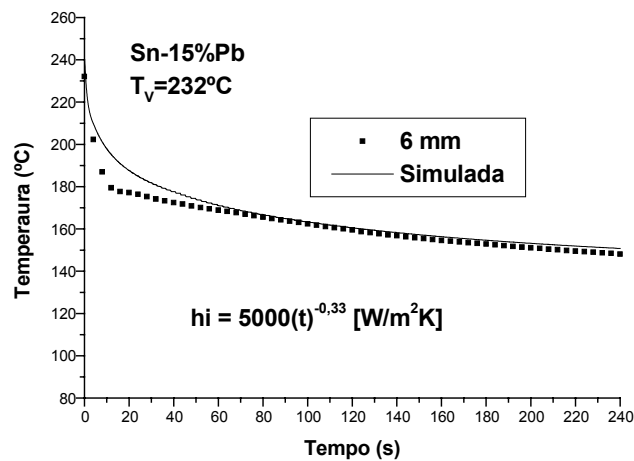


Figura 4. Curvas de resfriamento experimental e simulada para o primeiro termopar localizado a 6 mm da interface metal/câmara refrigerada.

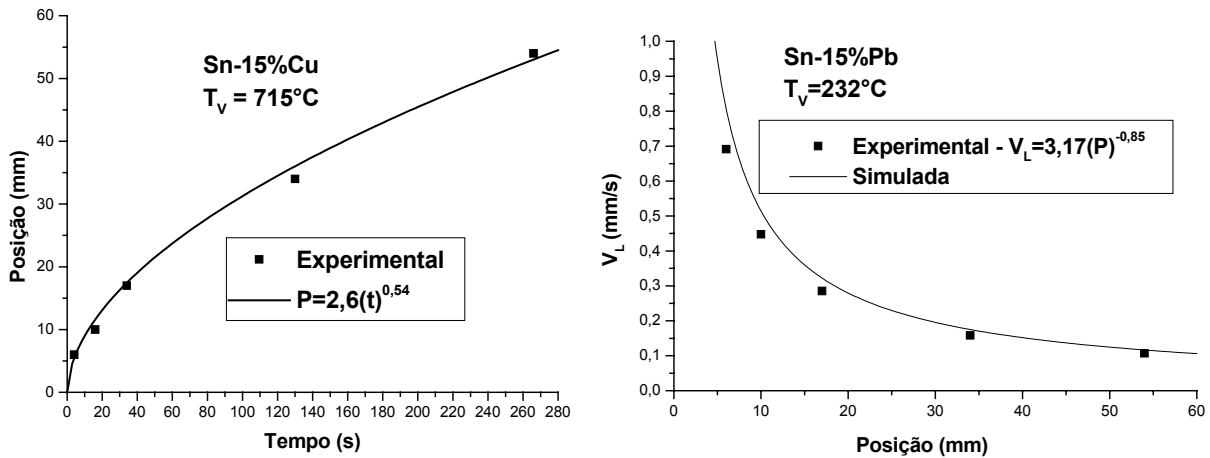


Figura 5. (a) Posição da isoterma liquidus em função do tempo e; (b) Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e simulada) em função da posição para as ligas analisadas.

Comportamento semelhante à velocidade de deslocamento da isoterma liquidus pode ser observado para a as taxas de resfriamento (T), representadas pela Figura 6, que foram determinadas também a partir dos perfis térmicos de temperatura. Esta figura mostra, igualmente, a comparação das taxas experimentais e numéricas obtidas pelo modelo de Ferreira,^(8,18) onde se observa uma boa aproximação entre as curvas experimentais e as teóricas.

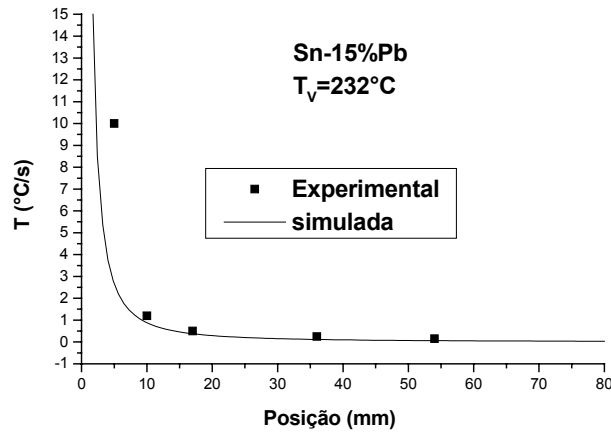


Figura 6. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e simulada) em função da posição.

A Figura 7 apresenta a correlação entre os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e a taxa de resfriamento. Como esperado nota-se menores valores de λ_1 para velocidades e taxas de resfriamento maiores. A Figura 7 apresenta ainda a comparação entre os resultados experimentais de λ_1 obtidos neste trabalho com os modelos teóricos propostos por Hunt-Lu⁽⁴⁾ [Eqs. (2) a (4)] e Bouchard-Kirkaldy⁽¹⁾ [Eq. (5)]. O fator de correção $a1=50$ foi sugerido pelos respectivos autores. Observa-se, portanto, para a liga investigada que tanto o modelo de Hunt-Lu como o de Bouchard-Kirkaldy são muito bem representados quando comparados com os dados experimentais.

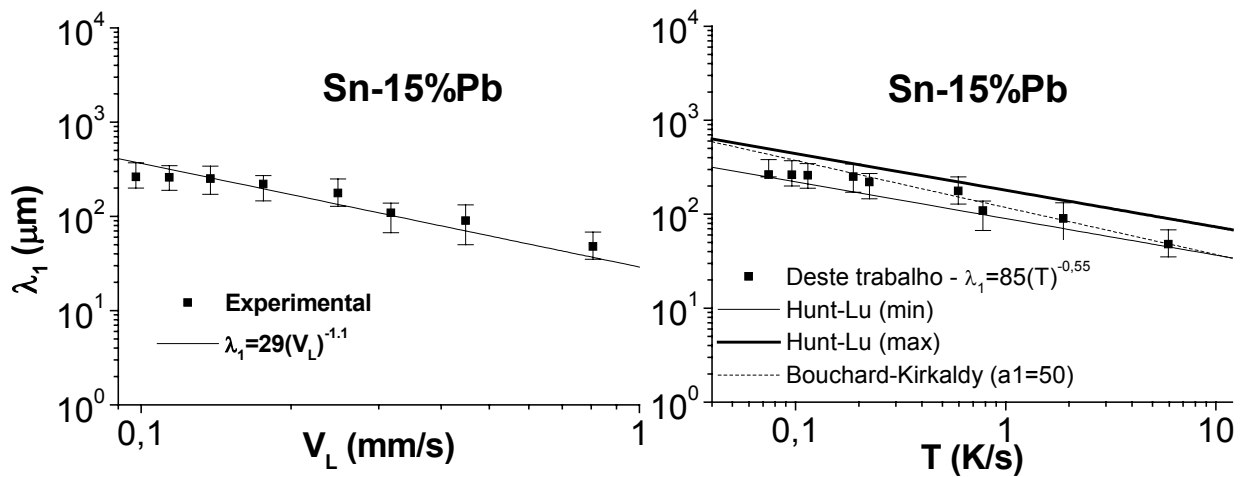


Figura 7. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da velocidade e da taxa de resfriamento.

Pode-se também observar pela Figura 7 que representa a correlação dos espaçamentos primários com a velocidade e a taxa de resfriamento, que os expoentes 1,1 e 0,55, caracterizam a lei de crescimento dos espaçamentos dendríticos primários

com V_L e T . Resultados semelhantes foram obtidos por Rocha^(10-13,19) e Spinelli,^(16,17) os quais trabalharam com a liga Sn-15%Pb em condições de solidificação vertical ascendente e descendentes, respectivamente.

A Figura 8 apresenta também uma comparação dos valores de λ_1 obtidos da solidificação direcional horizontal (deste trabalho) com aqueles resultantes da solidificação ascendente e descendente. Pode ser observado que, para uma mesma taxa de resfriamento, o espaçamento primário é aumentado para o caso da solidificação horizontal. Nota-se, então, que o movimento de líquido na região interdendrítica apresenta diferentes efeitos para os três casos analisados.

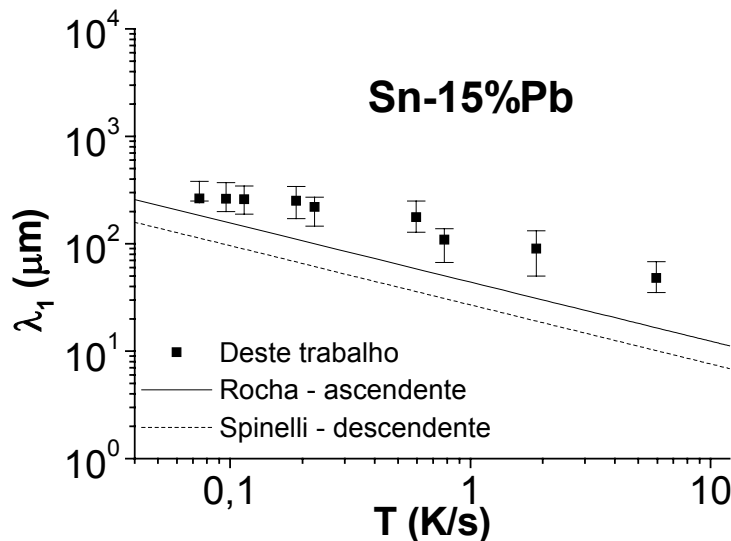


Figura 8. Espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento. Comparação entre sistemas de solidificação.

Poucos estudos têm analisado os efeitos da convecção interdendrítica, bem como a influência da direção de crescimento nos espaçamentos dendríticos, e os mesmos têm produzido controvérsias quanto ao real efeito da convecção no tamanho dos espaçamentos dendríticos primários.

Para investigar os efeitos do fluxo de soluto e da direção de crescimento nos espaçamentos dendríticos primários, Burden,⁽²¹⁾ por exemplo, conduziu experimentos para um sistema de cloreto de amônia (solvente) e água (soluto). No caso do crescimento descendente, o líquido, mais leve e rico em água, tende a fluir ascendente e preencher os espaços interdendríticos. Já no caso de crescimento ascendente, o líquido interdendrítico tende a fluir para a região líquida da amostra. Assim, segundo o citado autor, os espaçamentos primários para o crescimento descendente apresentaram valores de uma ordem de magnitude maior que aqueles observados no caso do crescimento ascendente. Isso permite ao entendimento que a convecção devido o soluto tende a aumentar o tamanho dos espaçamentos dendríticos primários. Observação contrária foi feita por Spinelli,^(16,17) como mostra a Figura 8, o qual trabalhando com solidificação descendente obteve resultados contrários a Burden.

É importante salientar a quase inexistência de trabalhos que avaliem a influência dos efeitos convectivos na solidificação em condições transitórias de fluxo de calor. Por exemplo, os principais modelos teóricos de crescimento dendrítico publicados na literatura não levam em consideração a presença de movimentos convectivos, baseando-se puramente nos mecanismos de transporte de espécies por difusão.

Finalmente, a macroestrutura e algumas microestruturas resultantes do processo de solidificação estão apresentadas na Figura 9. Observa-se pela Figura 9 (a) o crescimento direcional dos grãos colunares, confirmando a excelente unidirecionalidade de extração de calor promovida pelo dispositivo de solidificação. Através da Figura 9 (b), nota-se estruturas dendríticas mais refinadas próximas a câmara refrigerada, onde as taxas de resfriamento são maiores. Estruturas cada vez mais grosseiras foram observadas para posições mais afastadas da interface metal/câmara refrigerada.

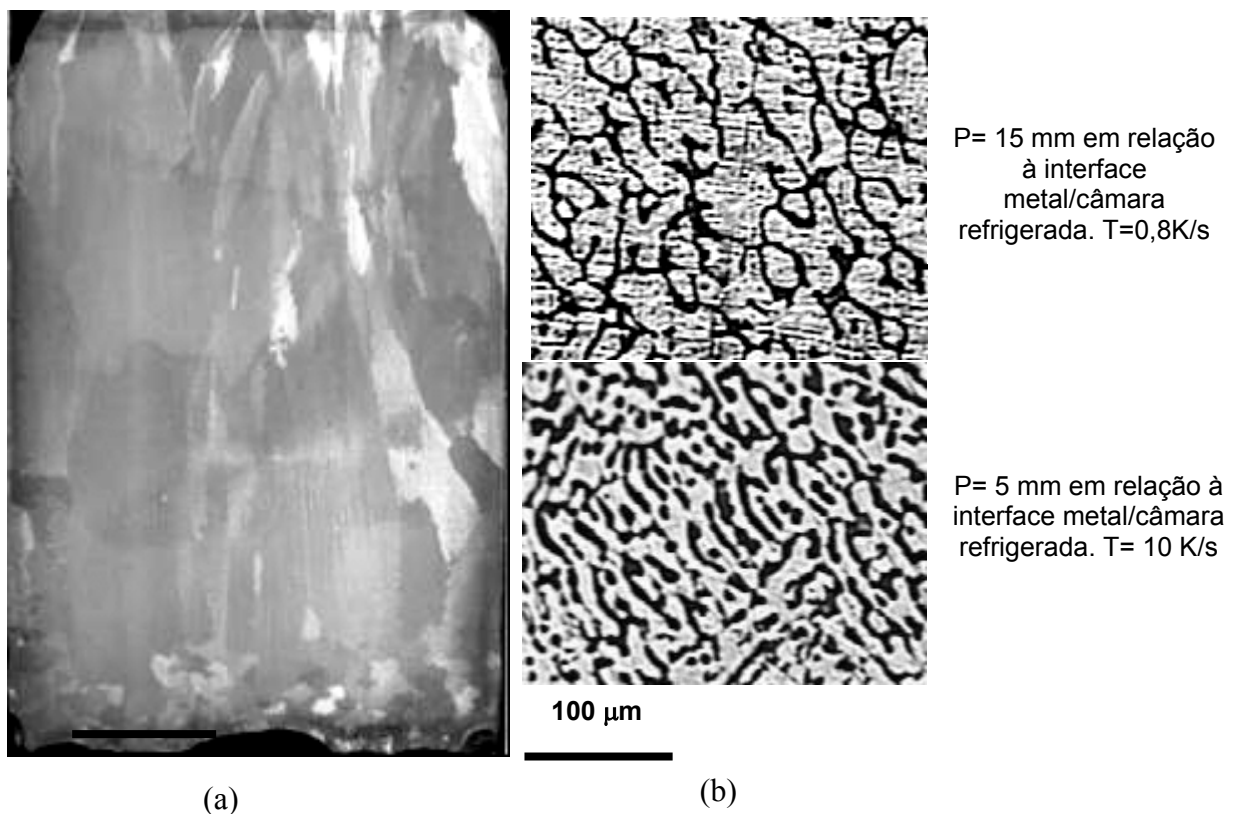


Figura 9. Macroestrutura (a) e microestruturas de solidificação (b) da liga Sn-15%Pb.

CONCLUSÕES

A velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) e a taxa de resfriamento (T) são maiores para posições mais próximas a base refrigerada e diminuem ao longo do processo devido ao efeito da resistência térmica provocada pelo aumento da camada solidificada. Os valores de V_L e T representaram satisfatoriamente o modelo numérico de Ferreira que prevê a cinética da solidificação para regime transiente. A comparação com os valores de λ_1 obtidos neste trabalho com aqueles do sistema vertical, mostram um aumento de 2 e 3 vezes em relação ao descendente e

ascendente, respectivamente. Uma simples lei pode representar para a liga Sn-15%Pb, analisada neste trabalho, a variação de λ_1 com V_L e T. Lei essa determinada em trabalhos recentes. Os modelos de teóricos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy que predizem o crescimento dendrítico em regime transiente foram muito bem representados pelos resultados experimentais resultantes deste trabalho.

Agradecimentos

O desenvolvimento deste trabalho somente foi possível devido o apoio financeiro fornecido pelo CEFET-PA e a parceria de cooperação técnico-científica entre o CEFET-PA e a UFPA.

REFERÊNCIAS

- 1 Bouchard, D.; Kirkaldy, J.S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 28 B, p. 651-63, 1997.
- 2 Hunt, J. D. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS. London: Metals Society, 1979. p. 3-9.
- 3 Kurz, W.; Fisher, D. J. **Fundamentals of solidification**. Switzerland: Trans. Tech. Publications, 1992. p. 85-7.
- 4 Hunt, J. D.; Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 611-23, 1996.
- 5 Trivedi, R. Interdendritic spacing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 15A, n. 6, p. 977-82, 1984.
- 6 Okamoto, T.; Kishitake, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 29, p.137-46, 1975.
- 7 Garcia, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2001.
- 8 Ferreira, I. L.; Santos, C. A.; Voller, V. R.; Garcia, A. Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v.35B, p. 285- 97, 2004.
- 9 Peres, M. D.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, p. 168-81, 2004.
- 10 Rocha, O. F. L.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. Theoretical-experimental analysis of the cellular/dendritic transition during unidirectional solidification. **Materials Research**, v. 5, n. 3, p.391-7, 2002.
- 11 Rocha, O. F. L.; Siqueira, C.; Garcia, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 361, p. 111-8, 2003.
- 12 Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 347, nº 1-2, p. 59-69, 2003.

- 13 Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 995-1006, 2003.
- 14 Sa, F.; Rocha, O.L.; Siqueira, C.A.; Garcia, A. The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 373, p. 131-8, 2004.
- 15 Siqueira, C. A; Cheung, N.; Garcia, A. Solidification thermal parameters affecting the columnar- equiaxed transition. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 33, p. 2107-18, 2002.
- 16 Spinelli, E. The influence of melt convection on dendritic spacing of downward unsteady-state directionally solidified sn-pb alloys. **Materials Research**, v. 9, n. 1, p.51-7, 2006;
- 17 Spinelli, E. **Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- 18 Ferreira, I. L. **Análises numérica, analítica e experimental da macrossegregação inversa na solidificação**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 19 Rocha, O. F. L. **Análise teórico-experimental da transição celular/dendrítica e da evolução da morfologia dendrítica na solidificação unidirecional em condições de fluxo de calor transitório**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- 20 Siqueira, C. A. **Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- 21 Burden, M.H.; Hunt, J.D. Some observations on primary dendrite spacings. **Metals Science**, p. 156-158, 1976.