



Universidade Estadual de Campinas



EM 740 A – Laboratório de Engenharia dos Materiais

Professor Rubens Caram Junior

Relatório - Experimento 3

ENSAIOS DE SOLIDIFICAÇÃO E DIAGRAMA DE FASES

Grupo 2

Guilherme de Carvalho Costa	RA 198301
Henrique Saldanha Bueno	RA 198847
Vinícius Souza Ferreira Santos	RA 206892
Maria Júlia Cristofolletti de Souza	RA 183573
Leonardo Cunha Montechiesi	RA 171924

Campinas - SP

2021

1. Introdução

Segundo Callister (2012), quando materiais são submetidos a variações de temperatura e pressão, eles podem apresentar transformações no estado sólido ou também transformações de fase. No caso de mudanças de fase, por exemplo, isso ocorre quando a energia livre de Gibbs do sistema é menor na nova fase, isto é, ela é termodinamicamente mais estável do que a fase pré-existente. Essa transformação é dada por meio da nucleação, processo no qual acontece a difusão de átomos com a estrutura cristalina da nova fase, para o interior da fase existente. A nucleação só tem início após a superação de uma barreira energética. Isso ocorre quando a temperatura do material atinge um valor abaixo da temperatura de fusão. Essa etapa é seguida pelo processo de crescimento no qual os átomos se movimentam em direção à nova fase (SANTOS, 2013).

Durante a solidificação, em detrimento do gradiente de temperatura que surge é possível que aconteça a formação de diferentes estruturas no material. Para o lingote, na maioria dos casos, irão surgir as zonas coquilhada (próxima ao molde com grãos de forma aleatória), colunar (grãos colunares com direção oposta à extração de calor máxima) e equiaxial central (grãos equiaxiais na parte central do lingote). A Tabela 1 apresenta alguns parâmetros com influência importante no processo de formação das zonas. Ademais a agitação do líquido, o grau de superaquecimento, a taxa de extração de calor, entre outros, também podem afetar o aparecimento e o tamanho das zonas no lingote (CALLISTER, 2012).

Tabela 1. Fatores de influência na formação de diferentes estruturas no lingote

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

Uma boa forma de analisar como as fases de uma liga metálica se relacionam com as condições de temperatura, pressão e composição é por meio do diagrama de fases, que é justamente uma representação gráfica dessas relações, na condição de equilíbrio. Com ele, também somos capazes de enxergar a solubilidade sólida de um elemento em outro, assim como as faixas de temperatura de transformação de uma liga (CALLISTER, 2012).

2. Objetivos do experimento

2.1 Objetivos gerais

Exp. 3: Observar e analisar a variação de parâmetros de processamento durante a fundição de Alumínio Puro.

Exp. 8: Observar e analisar o procedimento de obtenção de um diagrama de fases Pb-Sn.

2.2 Objetivos específicos

Exp. 3: As propriedades mecânicas de um fundido dependem fundamentalmente de sua macroestrutura de solidificação, que é influenciada pela operação e pelos parâmetros de fundição. Neste experimento, serão analisados os seguintes parâmetros: altura de vazamento, material do molde, refinador de grão e temperatura de vazamento.

Exp. 8: Analisar como correlacionar a construção de um diagrama de fases a partir dos perfis das curvas de resfriamento.

3. Metodologia experimental

3.1. Experimento 3

O experimento parte da fundição de Alumínio puro para a fabricação de 5 lingotes. Inicialmente, o metal foi introduzido no forno e fundido. Em seguida, utilizando os equipamentos de proteção, retirou-se o cadinho do forno. Após retirar a escória formada na parte superior do líquido, o metal fundido foi vazado em um molde para a fabricação do lingote.

O lingote definido como *padrão* possui os parâmetros definidos conforme a Tabela 1. Para a fabricação dos 4 lingotes seguintes, alterou-se um único parâmetro com relação ao lingote padrão.

Tabela 2. Parâmetros de cada lingote.

Parâmetros	Lingotes				
	Padrão	L1	L2	L3	L4
Temperatura de vazamento	700°C	700°C	700°C	750°C	700°C
Tipo de Molde	Coquilha	Refratário	Coquilha	Coquilha	Coquilha
Refinador de Grão	Não	Não	Sim	Não	Não
Altura do vazamento	5 cm	5 cm	5 cm	5 cm	50 cm

É possível constatar que os parâmetros variados foram: tipo de molde entre coquilha e refratário, conforme figura 1; temperatura de vazão de 700°C e 750°C; alturas de vazamento de 5 cm e 50 cm; e, utilização ou não de refinador de grão na forma de uma liga Al-5% Ti.

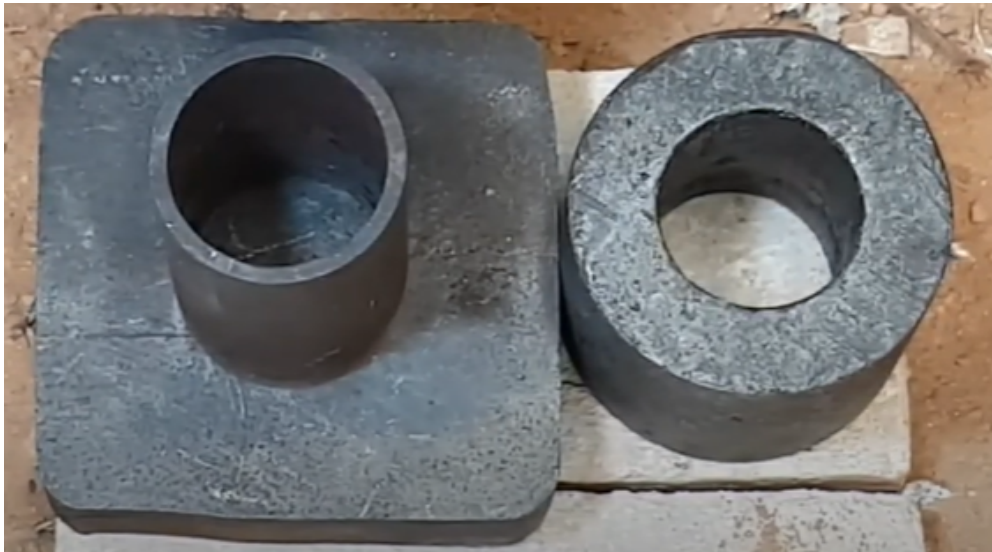


Figura 1. Tipos de moldes utilizados no experimento: coquilha (esq.) e refratário (dir.)

Para observar o efeito de cada parâmetro na macroestrutura do material formado, os lingotes foram cortados longitudinalmente e preparados metalograficamente por meio de lixamentos e polimentos. Para o ataque revelador, inicialmente, um algodão embebido em água régia (reagente químico), apresentado na figura 2, foi passado por toda a seção plana do material, deixando reagir por um período de 1 a 2 minutos. Após o tempo decorrido, o excesso de reagente foi removido com um algodão e o lingote foi lavado em água corrente. Assim, ao final do ataque, as macroestruturas dos 5 lingotes puderam ser claramente observadas.



Figura 2. Água régia utilizada para o ataque químico

3.2. Experimento 8

Para o experimento, foram utilizadas ligas de Pb-Sn em 6 diferentes composições, conforme figura 3.

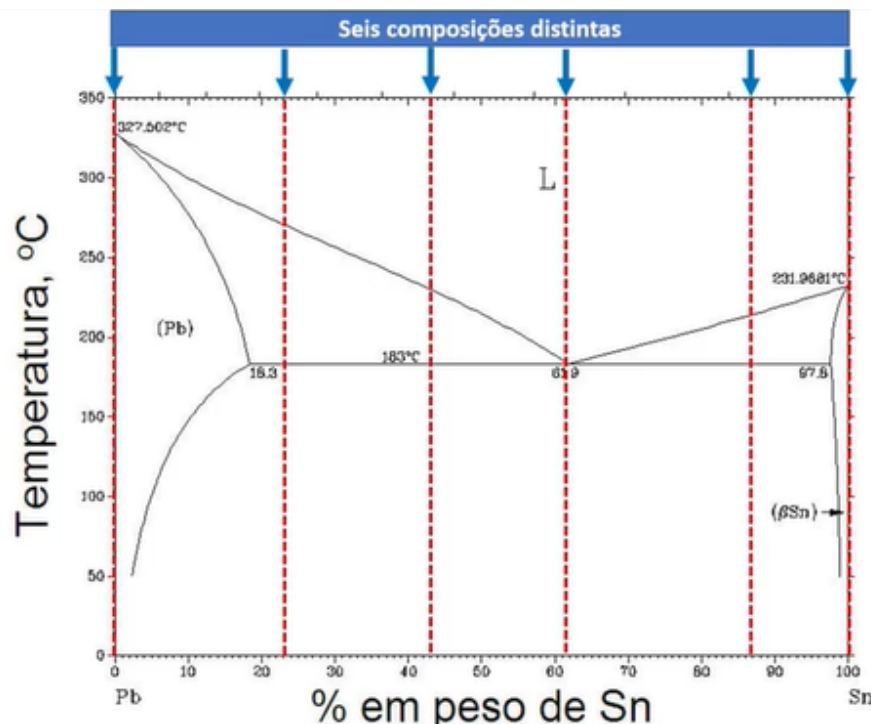


Figura 3. Composição das ligas do experimento (Adaptado de ASM HANDBOOK)

Cada ligada foi levada ao forno e aquecida acima da temperatura *liquidus*, apresentada no diagrama de fases. Então, as amostras foram retiradas do forno para que a solidificação ocorra. Durante o processo de resfriamento, um termopar é inserido na amostra, registrando a temperatura ao longo do tempo em um *software*.

4. Resultados e discussões

4.1. Experimento 3

Os lingotes apresentados na tabela 2 podem ser observados na figura 4, onde vemos que cada um apresenta uma macroestrutura diferente própria de seus parâmetros.



Figura 4. Lingotes obtidos no experimento, onde a) é o lingote padrão, b) é o lingote L1, c) é o lingote L2, d) é o lingote L3 e e) é o lingote L4.

O lingote padrão, mostrado na figura 3a, apresenta as três regiões de solidificação. Primeiramente, a zona coquilhada se forma no início do processo, a partir do contato do metal com o molde, com a formação de grãos pequenos com direção cristalográfica aleatória, ou seja, grãos refinados. Seguindo o processo de solidificação, inicia-se o crescimento de grãos colunares, a chamada zona colunar, a partir de grãos, formado na fase anterior, que possuíam a direção cristalográfica de máxima extração de calor, com crescimento no sentido contrário a ela (GARCIA, 2007). Por fim, no centro da peça, ocorre a nucleação dos grãos equiaxiais, com direção cristalográfica aleatória, que se aproximam do formato de esferas. Além disso, pode notar-se a formação de um defeito, que aparece no topo da peça, chamado

de rechupe, que decorre devido a diferença de volume entre líquido e sólido, de acordo com a taxa de solidificação.

O lingote L1 tem um de seus parâmetros de processo alterados em relação ao lingote padrão, o tipo de molde que antes era a coquilha e agora é o molde refratário, como observado na figura 1. A principal mudança para a macroestrutura está na taxa de extração de calor que, nesse caso, é inferior ao lingote padrão, assim, não há uma direção preferencial de extração de calor, fazendo com que os grãos colunares não se formem, apresentando uma macroestrutura equiaxial ao longo de todo o lingote. Além disso, temos o desfavorecimento à formação do rechupe, porém ocorre o aparecimento de vazios de contração, um defeito que consiste na falta de material para preenchimento em regiões que já se solidificaram.

Com o lingote L2 vemos outra maneira de se refinar a macroestrutura através da adição de refinador de grão, que insere um corpo estranho ao alumínio líquido que servirá como sítios de nucleação, ou agentes nucleantes, funcionando como vários micro substratos para a nucleação do alumínio primário, inseridos no metal líquido levando a uma estrutura granular fina e uniforme. O refinador leva ao aumento do número de núcleos da estrutura, que ocorre na fase de crescimento das dendritas, onde seus braços são quebrados e continuam a crescer como novos núcleos, reduzindo o tamanho das dendritas e refinando a microestrutura.

O super aquecimento promovido no lingote L3 através do aumento da temperatura de vazamento para 750°C, que leva a uma maior temperatura prévia à difusão. Assim, há o favorecimento da zona colunar, devido a um maior gradiente de temperatura, que também leva ao desaparecimento da zona coquilhada, visto que este aporte térmico superior prévio à difusão é suficiente para refundir a zona coquilhada.

O aumento da altura de vazamento para 50 cm, para o lingote L4, provoca o refinamento de grãos através da formação de um fluxo turbulento no processo que quebra fisicamente os grãos colunares que estavam crescendo e que iriam servir como novos substratos para a nucleação e, consequentemente, para o crescimento de grãos. Porém, o fluxo turbulento carrega consigo gases que possuem grande solubilidade no líquido, mas quase nula no sólido, assim, com a solidificação do lingote, temos a formação de bolhas devido a expulsão desse gás. Em casos reais, quando a bolha é formada devido a turbulência, para evitar sua formação, a solução passa por melhorias no sistema de canais de preenchimento da cavidade do molde. Mesmo que as bolhas de ar preso escapem, a sua movimentação pelo metal líquido pode resultar em uma trilha de óxidos que permanecem na

peça fundida como uma descontinuidade com formato de tubo, com as paredes oxidadas (PRETI et al., 2020).

Quanto à microestrutura, podemos ver os lingotes padrão, L1, L2, L3 e L4 na figura 5 após sofrerem os ataques químicos com a água régia.

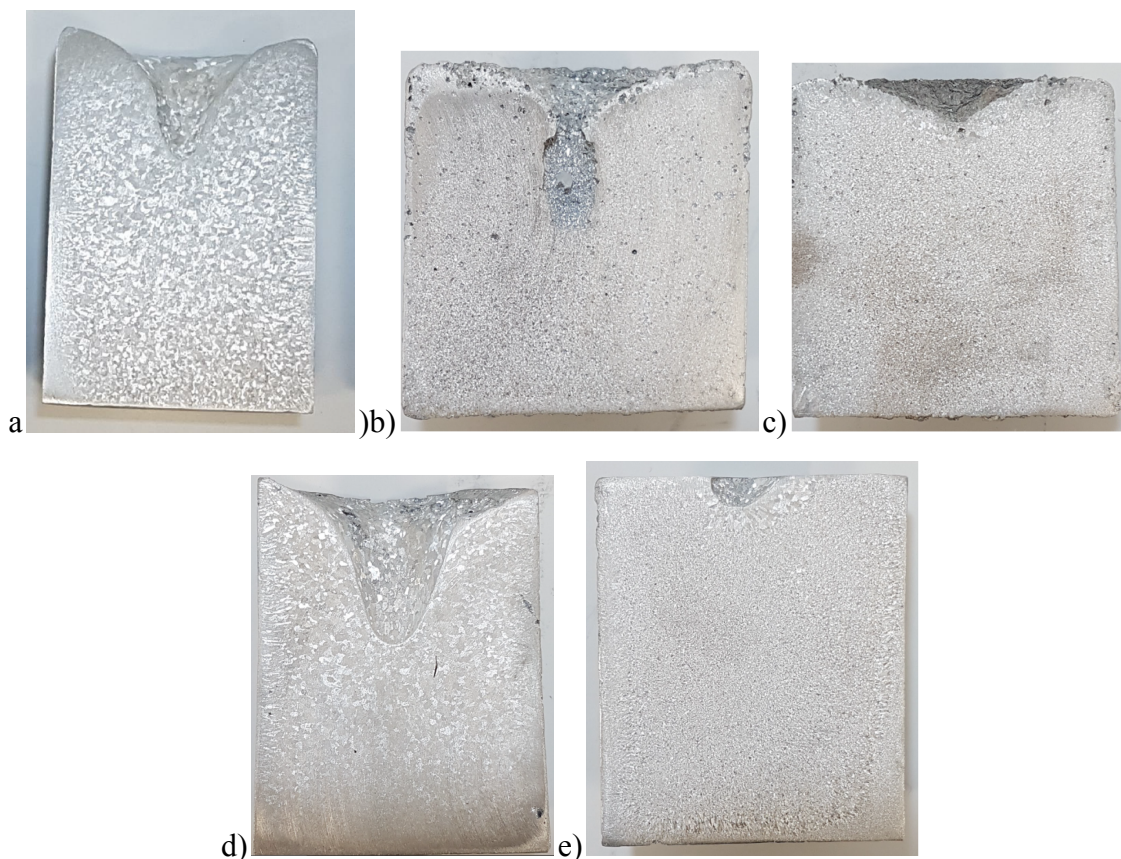


Figura 5. Lingotes após ataque de água régia, onde a) é o lingote padrão, b) é o L1, c) é o L2, d) é o L3, e e) é o L4.

Através da figura 4 é possível observar que os lingotes padrão e L3 apresentam um microestrutura de grãos muito mais grosseiros do que o restante, também é possível enxergar que o lingote L1 apresenta vazios de contração bem evidentes, mas os lingotes L1, L2 e L4 apresentam uma estrutura bem refinada de grãos. Além de que na estrutura do lingote padrão é possível observar as três zonas de solidificação, o que não é observável em L3.

O refinamento de grãos de alumínio traz um grande número de vantagens técnicas e econômicas à peça dentro da indústria do alumínio, tais como: redução de trincamento do lingote, redução da suscetibilidade ao trincamento a quente, melhor homogeneidade do lingote e melhoria das propriedades mecânicas (limite de escoamento e resistência) e também

das condições de alimentação, como sanidade e estanqueidade. Uma estrutura de finos grãos equiaxiais conduz a diversos benefícios, tais como a distribuição uniforme de segundas fases e da microporosidade, o aumento da tensão de escoamento, da tenacidade, da usinabilidade e da estampagem profunda (ALMEIDA, 2009).

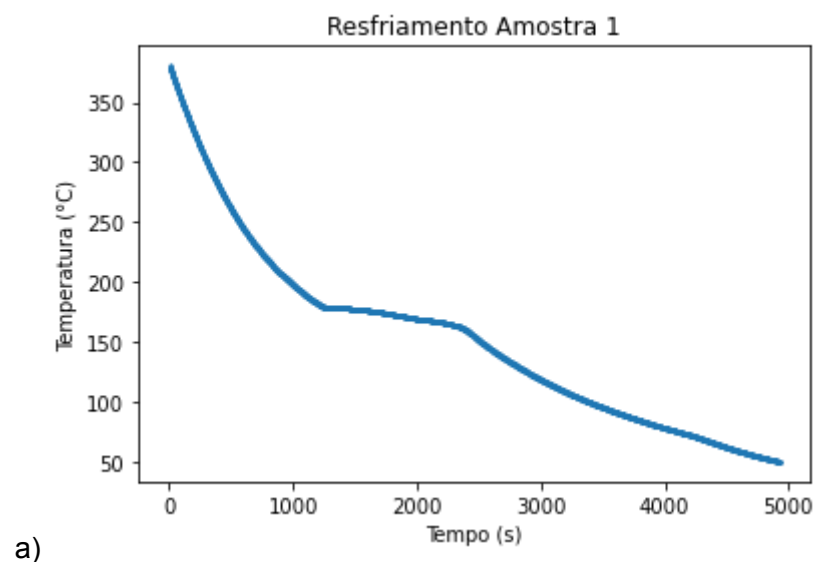
4.2. Experimento 8

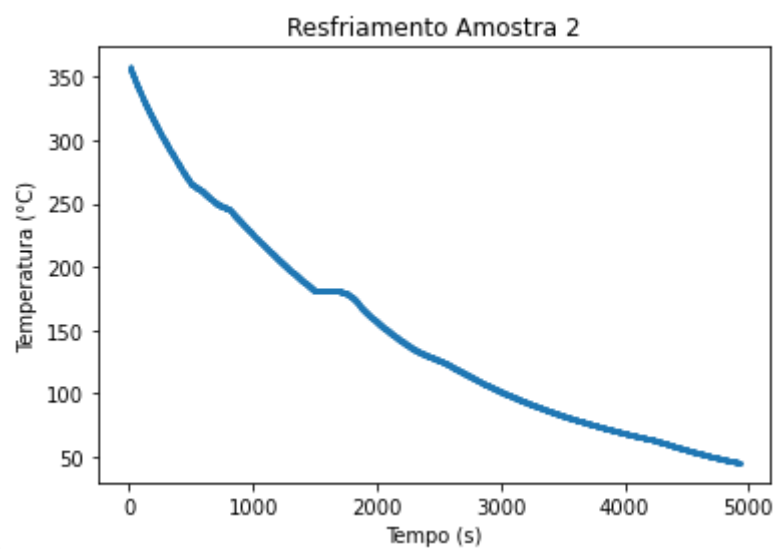
Para o experimento de diagrama de fases Pb-Sn foi obtido o seguinte conjunto de dados apresentado, apenas nos 5 primeiros segundos, na tabela 3, onde temos 6 amostras com diferentes composições.

Tabela 3. Porção dos dados experimentais das 6 amostras (Temperatura de cada amostra em °C)

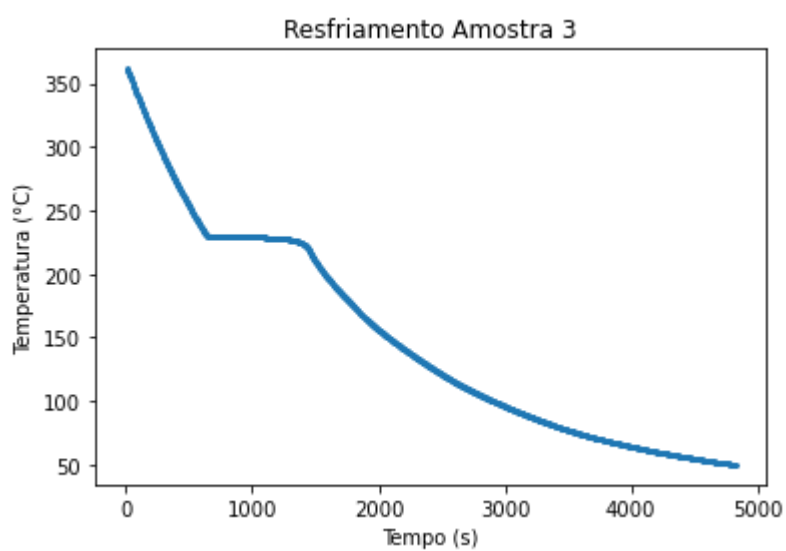
Tempo (s)	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6
1	380.7	358.1	361.5	386.9	357.3	390.4
2	380.4	357.9	361.4	388.1	356.9	389.4
3	380.1	357.6	361.3	388.5	356.8	389.1
4	379.8	357.4	361.3	388.5	356.7	389.0
5	379.5	357.1	361.3	388.2	356.4	389.5

A curva de resfriamento contínuo de cada amostra está apresentada na figura 6.

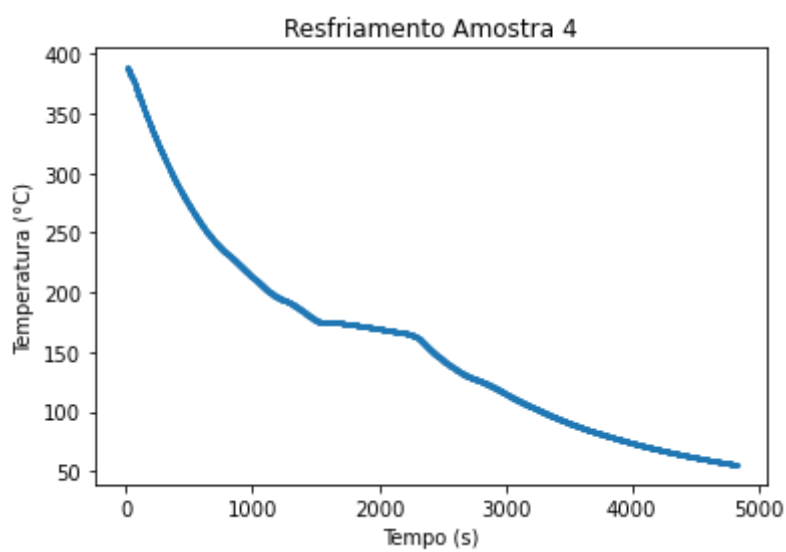




b)



c)



d)

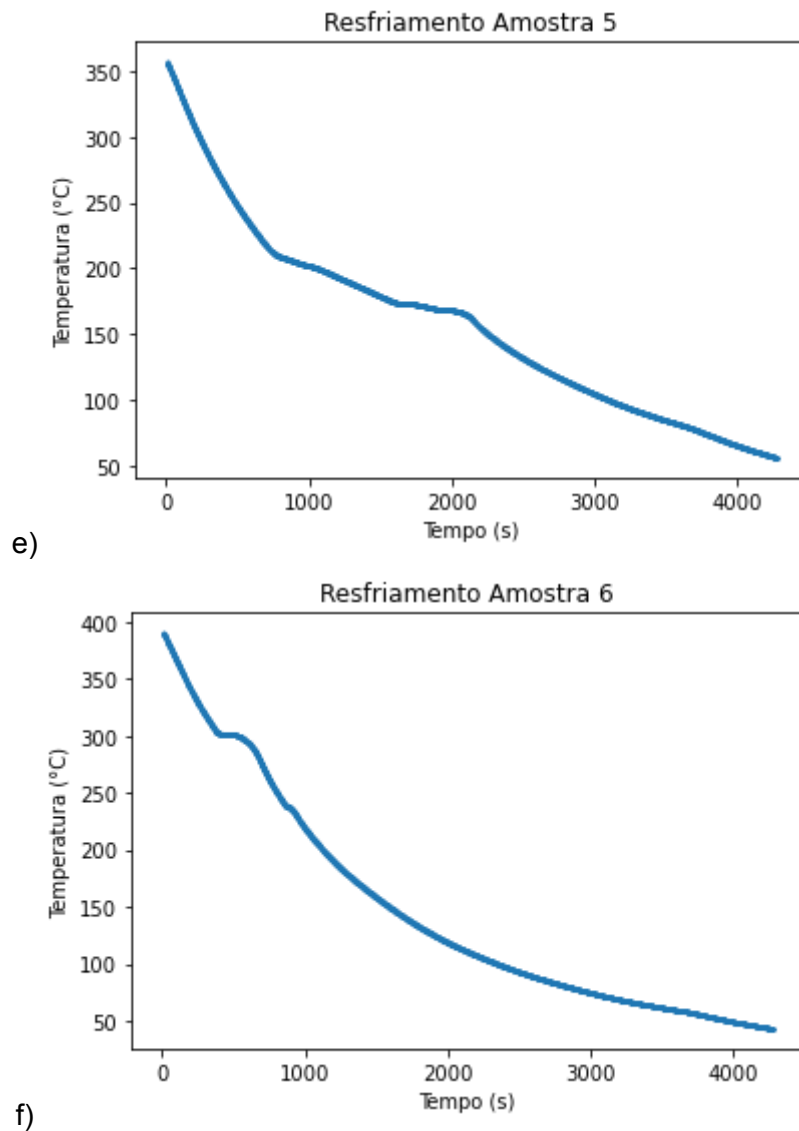


Figura 6. *Curvas de resfriamento contínuo para as seis amostras.*

Previamente ao início da análise das curvas de temperatura, com base no conhecimento das ligas solidificadas, podemos esperar os seguintes comportamentos:

- **Ligas 100% Pb e 100% Sn:** a solidificação destas duas ligas corresponderá ao comportamento de solidificação de um material puro, passando do estado líquido para sua estrutura sólida e mantendo temperatura constante durante esse intervalo. Será possível diferenciar as ligas pela temperatura em que ocorre a mudança de fase.

- **Liga eutética Sn-Pb:** ao passar pela solidificação, uma liga eutética passa diretamente do estado líquido para o estado sólido bifásico (neste caso), também apresentando temperatura constante durante a mudança de fase.
- **Ligas Pb X% Sn:** ao passarem pelo, tais ligas apresentaram 2 mudanças de fase. Primeiro, ao atingir a linha liquidus, formação de fase alpha (sólida) + líquido (a qual não ocorre a temperatura constante) e posteriormente, ao atingir a linha solidus ou eutética, a transformação da fase alpha (sólida) em alpha + beta (sólida) por conta da liberação de soluto.

Foi realizada a seguinte análise das ligas:

- **Liga 1 (figura 6a):** podemos perceber uma única mudança de fase, o que nos indica tratar-se de uma liga pura ou eutética. A temperatura da mudança, entre cerca de 178°C e 163°C, nos permite concluir tratar-se da liga eutética (Pb 61,9%Sn, ou algo muito próximo a isso, já que a mudança de fase não ocorreu a temperatura exatamente constante. Os resultados encontrados para a proporção dos metais em cada liga é ilustrado no diagrama de fases da figura 7). O fato da mudança de fase não ter ocorrido a temperatura pode também ser explicado pela possível presença de outros elementos (mesmo que em pequena quantidade) em meio à liga.
- **Liga 2 (figura 6b):** ao passar pelo processo a liga apresentou uma mudança de fase entre cerca de 248°C e 244°C, então continuou perdendo calor e passou por uma outra mudança à 180°C. Tal comportamento indica a passagem pela linha liquidus, a formação das fases alpha (sólida) + líquido (primeira mudança de fase) e posteriormente passagem pelo limite de saturação (segunda mudança de fase), dando origem às fases alpha + beta. A análise das temperaturas nas quais as mudanças de fase ocorrem nos permite concluir tratar-se de uma liga próxima a Pb 34 %Sn.
- **Liga 3 (figura 6c):** observamos facilmente uma única mudança de fase a temperatura constante de cerca de 230°C, o que nos permite concluir tratar-se de uma liga próxima de 100% Sn.

- **Liga 4 (figura 6d):** podemos observar duas mudanças de fase, uma em seguida da outra, indicando que estamos próximos do ponto eutético. A primeira mudança, entre 195°C e 175°C, indica a passagem pela linha liquidus, seguida pela formação das fases alpha + líquido. Chegando a cerca de 165°C temos a passagem pela linha eutética, onde dá-se a segunda mudança de fase e o aparecimento das fases alpha + beta. Neste caso, a análise das temperaturas de mudanças de fases, associadas ao diagrama de fases da liga nos fornece duas possíveis combinações, Pb 58%Sn (à esquerda do ponto eutético) ou Pb 72%Sn (à direita do ponto eutético). Para determinar qual das duas ligas temos em mãos, seria necessário realizar uma metalografia.
- **Liga 5 (figura 6e):** observamos novamente duas mudanças de fase seguidas uma da outra, a primeira entre 208°C e 173°C (passagem pela linha liquidus e formação de alpha + líquido) e a segunda entre 173°C e 163°C (passagem pela linha eutética). Novamente a análise das temperaturas das mudanças de fase nos fornecem duas possíveis combinações, uma a cada lado do ponto eutético, são elas: Pb 52%Sn e Pb 83%Sn. Para determinar qual das duas ligas temos em mãos, seria necessário realizar uma metalografia.
- **Liga 6 (figura 6f):** observamos 2 mudanças de fase, separadas por um grande intervalo de perda de calor, indicando passagem pelas linhas liquidus (a 301°C), formação de alpha + líquido, passagem pela linha sólidos, formação de alpha (sólido), passagem pelo limite de saturação (a 245°C) e formação bifásica (alpha + beta). Segundo o diagrama de fases, uma liga que passe pela linha sólidos a 301°C, passaria pelo limite de saturação a 275°C, apresentando uma porcentagem de cerca de 10% de Sn em peso. Entretanto, nossa liga apresentou sua segunda mudança de fase apenas em 245°C, o que, pelo diagrama de fases, seria o comportamento de uma liga Pb 14% Sn em peso. Tal comportamento pode ser devido à presença de outros elementos em meio a liga, alterando seu comportamento. Além disso, percebemos que para as outras ligas as transformações de fase referentes à linha eutética também continuaram a ocorrer a uma temperatura menor que esperada de acordo com o diagrama de fases, o que também pode ser explicado pela presença de outros elementos, mesmo que em pequenas quantidades. Finalmente, podemos dizer que a amostra número 6 é algo entre Pb 10% Sn e Pb 14% Sn.

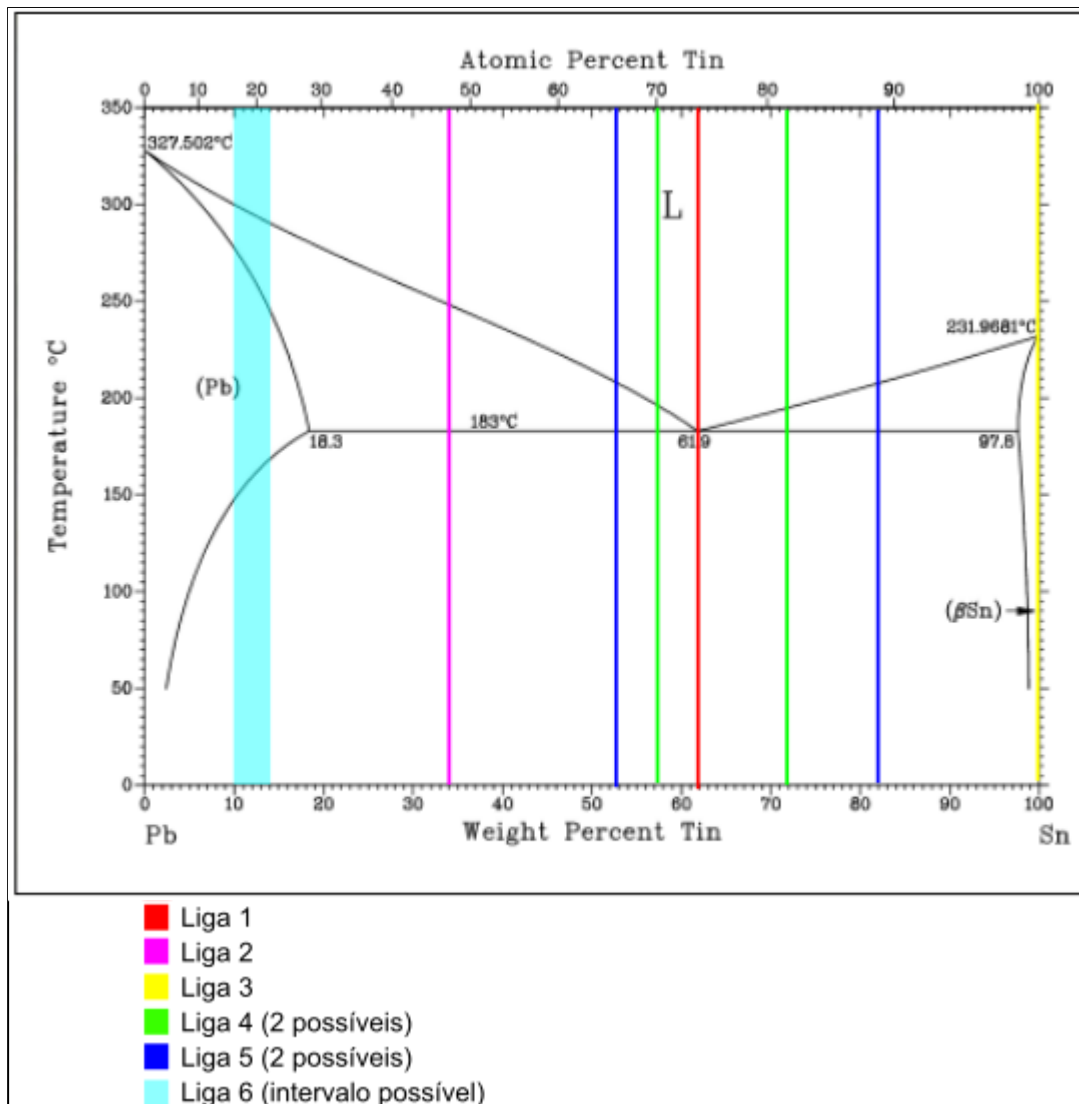


Figura 7. Ilustração do diagrama de fases Pb-Sn com posicionamento das ligas encontradas no diagrama de fases.

Ao final, foi traçado também um esboço do diagrama de fases da liga Pb-Sn com base nos resultados do experimento e no conhecimento prévio de diagramas de fases. O resultado pode ser visto na figura 8. Os pontos pretos são as temperaturas para as quais notamos mudanças de fases. As concentrações são mostradas como X + o número da amostra (exceto para a liga eutética e puro estanho, para as quais seria possível saber as concentrações sem conhecimento do diagrama de fases como um todo). As ligas 4 e 5 apresentam (como já dito anteriormente) duas possíveis concentrações, as quais são ilustradas à direita e à esquerda do ponto eutético. Como podemos ver, chegamos a um valor diferente para a temperatura de fusão do chumbo,

o que se deve, provavelmente, a uma leve curvatura da linha liquidus ao se aproximar da liga 100% Pb.

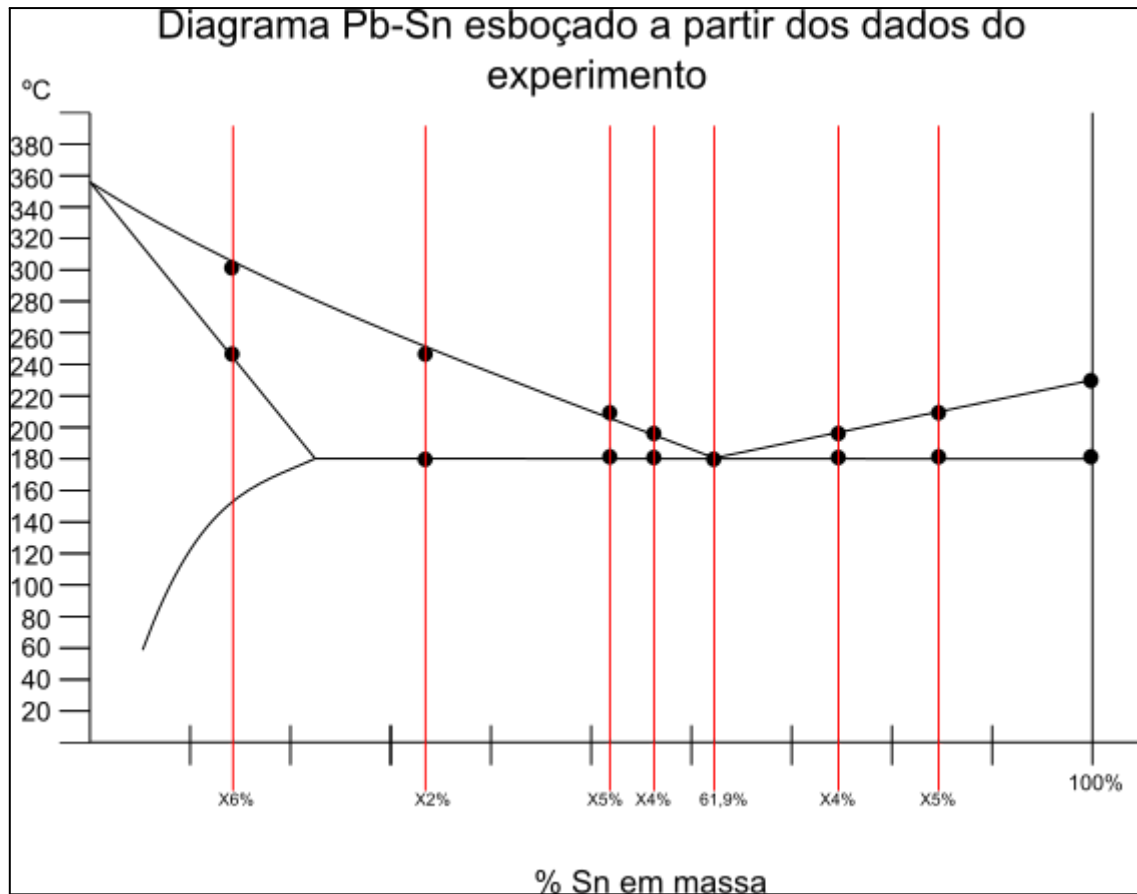


Figura 8. Diagrama esboçado para as ligas Pb-Sn

5. Conclusões

Na primeira parte do experimento, estudaram-se os efeitos da variação de parâmetros de processamento como altura de vazamento, material do molde, refinador de grão e temperatura de vazamento durante a fundição de Alumínio Puro e foi possível observar o impacto dos parâmetros de processamento iniciais no resultado final da macroestrutura e das propriedades mecânicas do lingote. Para o molde refratário (cerâmico), o fluxo de calor é menor quando comparado com o molde coquilhado (aço 1020), devido à baixa condutibilidade térmica do material. Assim, a solidificação é mais lenta e resulta em uma macroestrutura com grãos mais uniformes. Além disso, pode-se observar que o rechupe é menor, já que a transição do metal líquido para o sólido é menos abrupta. A altura de vazamento, por sua vez, influencia diretamente o regime de escoamento do líquido : para

alturas maiores o escoamento é turbulento, o que desestabiliza a estrutura, estimula a nucleação de novos grãos e, conseqüentemente, ocasiona uma diminuição da zona colunar e um aumento da zona equiaxial e do número de grãos. A temperatura de vazamento de 750 °C (superaquecimento) causou um rechupe maior devido à contração mais abrupta decorrente do processo de resfriamento. Pode-se dizer que a elevação da temperatura de vazamento em 50 °C estimulou o crescimento da zona colunar e a diminuição das zonas equiaxial e coquilhadas. Por fim, a adição de refinadores de grão foi determinante para a obtenção de uma estrutura granular mais fina e uniforme, em consequência da adição de agentes nucleantes.

Por outro lado, na segunda parte do experimento, analisou-se o processo de resfriamento de ligas de Pb-Sn em 6 composições distintas e correlacionou-se cada uma das amostras com as suas respectivas composições, sendo as amostras, de 1 a 6, respectivamente : Pb-61.9%Sn - ponto eutético, Pb-34%Sn, Sn-100%, Pb-58% Sn ou Pb-72% Sn (fazer metalografia), Pb-52% Sn ou Pb-83% Sn (fazer metalografia) e algo entre Pb-10%Sn e Pb-14%Sn. A partir dos valores obtidos realizou-se o esboço do diagrama de fases chumbo-estanho. Pode-se dizer que o esboço obtido é satisfatório e coerente com a literatura.

6. Referências bibliográficas

ASM HANDBOOK Volume 3 – Alloy Phase Diagrams.

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

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

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

PRETI, O.; RIBEIRO, A. G.; DUARTE, I. R. Desenvolvimento comparativo entre sistemas de enchimento na formação e incorporação de defeitos em fundidos de alumínio. Matéria (Rio J.), Rio de Janeiro , v. 25, n. 2, e-12638, 2020.

ALMEIDA, G. F. C. Estudo da liga Al-Si hipoeutética fundida em moldes de areia verde: efeito da adição de refinadores e modificadores de grão nas propriedades mecânicas. Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2009.