ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR ANTONIO CARLOS PIRES
DIAS
PELA COMISSÃO JULGADORA EM .20 1 07 1 2009
lucus and
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Solidificação de Ligas Eutéticas Livres de Pb para Soldagem: Parâmetros Térmicos e Microestrutura

Autor: Orientador: Co-orientador: Antonio Carlos Pires Dias Prof. Dr. Amauri Garcia Dr. Noé Cheung

1008/2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Solidificação de Ligas Eutéticas Livres de Pb para Soldagem: Parâmetros Térmicos e Microestrutura

Autor:Antonio Carlos Pires DiasOrientador:Prof. Dr. Amauri GarciaCo-orientador:Dr. Noé Cheung

Curso: Engenharia Mecânica Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2009 SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Dias, Antonio Carlos Pires
Solidificação de ligas eutéticas livres de Pb para soldagem: parâmetros térmicos e microestrutura / Antonio Carlos Pires Dias. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.
Orientadores: Amauri Garcia, Noé Cheung. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Chumbo. 4. Soldagem. 5. Metais - Processos de solidificação rapida. I. Garcia, Amauri. II. Cheung, Noé. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Solidification of lead free eutectic solder alloys: thermal parameters and microstructure Palavras-chave em Inglês: Solidification, Microstructure, Lead, Welding, Rapid solidiifcation processing of metals

Área de concentração: Matreriais e Processos

Titulação: Mestrado em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Carlos de Moura Neto, Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 28/07/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

"Solidificação de Ligas Eutéticas Livres de Pb para Soldagem: Parâmetros Térmicos e Microestrutura"

Autor: Orientador: Co-orientador: Antonio Carlos Pires Dias Prof. Dr. Amauri Garcia Dr. Noé Cheung

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

MUC

Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Profª. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Prof. Dr. Carlos de Moura Neto Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial-Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA/CTA

Campinas, 28 de julho de 2009.

DEDICATÓRIA

A todos que mesmo apenas por uma fração de segundos tenham colaborado na minha trajetória.

Aos meus pais, Carlos e Helena, a quem devo nada menos que tudo.

Aos meus avós, que por muitos momentos foram muito mais do que pais: Antônio e Noemia; Antônio e Joaquina.

Aos meus outros pais: Anibal e Inês; Ângelo e Carmem.

Aos meus irmãos: Luciana, David e Mariana.

Aos outros irmãos: Helena, Fernanda, Carlão, Sarah, Alexandre e Juliana.

- A minha amada: Thalita
- E a quem está chegando, mais que amada, a minha eterna herança, Julia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por quem sou, pelas oportunidades que me propôs, e pelas pessoas que colocou em meu caminho.

Ao prof. Dr. Amauri Garcia, pela oportunidade, paciência e compreensão.

Especialmente ao Dr. Noé Cheung, muito mais que mestre, foi a mão que me conduziu e a luz que me iluminou o caminho.

Ao Prof. e doutorando Givanildo, por acreditar nas minhas intenções e potencial. Ao Dr. José Eduardo Spinelli, pelas coincidências da vida, ao Dr. Kleber Augustin Sabat da Cruz pela paciência, alegria, comprometimento e amizade, a Prof.ª e doutoranda Elisangela dos Santos Meza, por ter sido muito mais que uma amiga, quase uma mãe.

A todos do nosso grupo de estudos, pela convivência, descontração, alegrias, apoio e contribuições para o meu desenvolvimento.

As empresas em que trabalhei e que acreditaram em mim e investiram no meu desenvolvimento: Synventive e Yudo.

Aos meus pais e a toda minha família e amigos.

A Thalita, pela compreensão e apoio em todos os momentos.

"Não se preocupe em entender. Viver ultrapassa todo entendimento. Mergulhe no que você não conhece." (Clarice Lispector em Uma Aprendizagem ou O Livro dos Prazeres. Francisco Alves editora, 18 edição. Rio de Janeiro. 1994)

> O mundo é grande e cabe nesta janela sobre o mar. O mar é grande e cabe na cama e no colchão de amar. O amor é grande e cabe no breve espaço de beijar. (*Carlos Drummond de Andrade em Amar se Aprende Amando*)

Resumo

Dias, Antonio Carlos Pires, Solidificação de Ligas Eutéticas livres de Pb para Soldagem: Parâmetros Térmicos e Microestrutura.. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 127 p. (Mestrado).

As ligas de solda à base de estanho apresentam excelente fluidez e temperaturas de trabalho ideais para a união de componentes eletrônicos. A solda com ligas do sistema estanhochumbo é a mais comum para soldas em eletrônica. Entretanto, há muitas preocupações com o uso do chumbo, devido aos diversos efeitos adversos na saúde humana e contaminação do meio ambiente. Por essas razões, na maioria dos países o chumbo já é condenado e proibido de ser incorporado em diversos produtos. Neste sentido, a indústria eletrônica está de olho em soldas livres de chumbo que possam substituir a clássica solda estanho-chumbo. É objetivo deste trabalho analisar a solidificação de ligas eutéticas dos sistemas Sn-Ag e Sn-Cu, que são duas ligas com potencial de substituição. Foram desenvolvidos experimentos para determinar a influência do acabamento superficial da chapa molde nos parâmetros térmicos de solidificação durante a solidificação direcional ascendente em regime transitório de extração de calor de ligas eutéticas Sn-Pb, Sn-Cu e Sn-Ag. Foram utilizados dois tipos de acabamentos superficiais na chapa molde: lixado e ranhurado, para investigar as condições de afinidade metal/substrato. Foi desenvolvida uma abordagem teórico-experimental para determinar quantitativamente as variáveis térmicas, tais como: coeficiente de transferência de calor global (h_s) e velocidade de deslocamento da frente de solidificação. As micro estruturas de solidificação foram caracterizadas e os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) foram medidos na direção longitudinal dos lingotes, e correlacionados com as variáveis térmicas que atuaram durante a solidificação.

Palavras Chave:

Solidificação Unidirecional Transitória, Microestrutura, Parâmetros Térmicos de Solidificação, Ligas para Soldagem

Abstract

Dias, Antonio Carlos Pires, *Solidification of lead free eutectic solder alloys: thermal parameters and microstructure*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 127 p. (Master of Science).

Tin based alloys for welding applications have excellent fluidity and adequate temperature working range to join electronic components. The most used tin alloys for welding is the eutectic Sn-Pb alloy. However, there are some concerns about lead, due to hazardous effects to health and to environment. Due to theses reasons, many countries condemn and prohibit the use of lead in several products. In this sense, the electronic industries are looking for lead-free solder alloys with a view to replace the traditional Sn-Pb eutectic alloy. The aim of this work is to analyze the solidification of Sn-Ag and Sn-Cu eutectic alloys which are potential alloys candidates to replace the eutectic Sn-Pb alloy. Experiments were conducted to determine the influence of the mold wall roughness on the thermal solidification parameters during the upward unsteady-state directional solidification of eutectic Sn-Pb, Sn-Cu and Sn-Ag alloys. Two different kinds of surface mold finishing, sanded and grooved, were used in order to analyze metal/substrate affinity. A combined theoretical and experimental approach has been used to quantitatively determine such thermal variables, i.e., transient global heat transfer coefficient (hg) and solidification growth rates. The microstructures have been characterized and the secondary (λ_2) dendrite arm spacings were measured along the castings length and correlated to transient solidification thermal variables.

Key words: Unsteady-State Unidirectional Solidification, Microstructure, Solidification Thermal Parameters, Solder Alloys

Índice

Índicex
Lista de figuras xiii
Lista de Tabelasxix
Nomenclaturaxx
Letras latinasxx
Letras gregasxxi
Subscritos xxii
Abreviações xxiii
Siglas xxiii
Capítulo 1
Introdução1
1.1 – Considerações iniciais1
1.2 - Objetivos
Capítulo 2
Variáveis térmicas de solidificação, microestruturas e coeficiente de transferência de calor metal
/ Substrato5
2.1 – Variáveis térmicas da solidificação5
2.1.1 – Análise experimental da solidificação unidirecional em condições transitórias7
2.1.2- Análise numérica da solidificação9
2.2 - Macroestrutura
2.2.1 - Zona coquilhada15
2.2.2 - Zona colunar
2.2.3 - Zona equiaxial15
2.3 – Microestrutura na solidificação transitória16

2.3.1 – Estruturas celular e dendrítica18
2.4 Coeficientes de transferência de calor molde/ambiente e metal/molde22
2.4.1 Definições das resistências térmicas na solidificação22
2.4.2 Formação do "gap" de ar na interface metal/molde
2.4.3 Determinação de h _i por meio da cinética de solidificação unidirecional
2.4.4 Determinação de h _i por meio de medidas dos espaçamentos dendríticos secundários.
2.4.5 Determinação de h _i pelo método inverso de análise da condução de calor
2.4.6. Desenvolvimento de uma expressão analítica para caracterizar a variação temporal de
h _i
Capítulo 344
Materiais e Métodos4
3.1 – Equipamentos e materiais utilizados48
3.2 – Metodologia experimental
3.2.1 - Procedimento experimental para obtenção do hg=C.t ⁻ⁿ
3.2.2 - Metodologia para obtenção das relações funcionais entre variáveis térmicas e
distância da fonte extratora de calor
3.2.3 - Caracterização e obtenção dos parâmetros da estrutura de solidificação6
Capítulo 4
Resultados e discussões63
4.1 – Curvas de resfriamento das ligas65
4.1 – A rugosidade na interface metal / molde6
4.2 – Determinação do coeficiente global de transferência de calor metal/molde (hg)72
4.3 – Velocidades das frentes de solidificação
4.4 – Estruturas de solidificação: macroestruturas e microestruturas82
4.4.1 – Imagens macrográficas82
4.4.2 – Caracterização da microestrutura de solidificação84
Capítulo 5
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros100
5.1. Conclusões
5.2. Sugestões para trabalhos futuros108
Bibliografia
Anexos

Anexo 1 – Desenho de uma lateral da nova lingoteira	121
Anexo 2 – Desenho do suporte da chapa molde intercambiável	
Anexo 3 – Desenho da chapa molde intercambiável.	

Lista de figuras

Figura 2.1 – Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal [Garcia, 2001]6
Figura 2.2 – Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde [Garcia, 2001]9
Figura 2.3 – Funcionamento do Método de Dusimbèrre para o fenômeno da solidificação. [Garcia, 2001]
Figura 2.4 – (a) Representação esquemática de macroestruturas de solidificação [Goulart, 2005]. (b) Transição colunar-equiaxial em um lingote de Al-9%Si [Peres, 2004]14
Figura 2.5 – Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação [Garcia, 2001]
Figura 0.6 – Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ ₁), secundárias (λ ₂) e terciárias (λ ₃) [Rosa, 2007]
 Figura 2.7 – Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (A) crescimento celular regular em baixas velocidades; (B) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (C) transição celular/dendrítica; (D) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidade laterais. [Flemings, 1974; Garcia, 2001]
Figura 2.8 – Esquema representativo de uma estrutura celular – dendrítica e micrografia da estrutura celular/dendrítica [Rosa, 2007]
Figura 2.9 – Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2001]

Figura 2.18 – Representação da resistência térmica global	41
Figura 3.1 – Diagramas de equilíbrio de fases (A) Sn-Pb ;(B) Sn-Ag; (Fonte CD-ROM A International)	ASM 49
Figura 3.1 – Diagrama de fase (C) Sn-Cu. (Fonte CD-ROM ASM International)	50
Figura 3.2 – Imagem gerada por software de CAD 3D da montagem da mova lingoteira	52

- Figura 3.3 Imagem gerada por software de CAD 3D da explosão da montagem da nova lingoteira.52
- Figura 3.4 Imagem da montagem dos termopares na nova lingoteira......53

Figura	3.6 –	Chapa	molde	intercambiável	com	acabamento	superficial	rugoso,	ranhuras	de 0,1	mm de
		profu	ndidad	e (depois de real	lizado	o o ensaio)					55

- Figura 3.9 Metodologia para obtenção de variáveis térmicas de solidificação: (A) intersecção da isoterma eutética com os perfis térmicos; (B) metodologia para cálculo das taxas de resfriamento; (C) cálculo da velocidade da isoterma eutética......60
- Figura 3.10 Medidas dos espaçamentos dendríticos secundários [McCartney & Hunt 1981].62
- Figura 4.1 Curvas de resfriamento da Liga Sn 38% do ensaio com a chapa molde lixada.64
- Figura 4.2 Curvas de resfriamento da Liga Sn-38% Pb do ensaio com a chapa molde ranhurada......64
- Figura 4.3 Curvas de resfriamento da Liga Sn-0,7% Cu do ensaio com a chapa molde lixada......65
- Figura 4.4 Curvas de resfriamento da Liga Sn-0,7% Cu do ensaio com a chapa molde ranhurada.65
- Figura 4.6 Curvas de resfriamento da Liga Sn-3,5% Ag do ensaio com a chapa molde ranhurada.66

Figura 4.9 –	- Sobreposição das	curvas de	resfriamento	para a liga	a Sn-Ag	dos ensaios	com a chap	a molde
	lixada e com a c	chapa mole	le ranhurada.					68

Figura 4.10 – Ampl	iação da sobreposição das	curvas de resfriamento	para a liga Sn-Pb c	los ensaios com a
chap	a molde lixada e com a ch	apa molde ranhurada		70

Figura 4.11 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Cu dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada......70

Figura 4.19 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnCu para a chapa molde com superfície ranhurada......75

Figura 4.12 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Ag dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada......70

Figura 4.16 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnPb para a chapa molde com superfície lixada......74

Figura 4.17 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnPb para a chapa molde com superfície ranhurada......74

Figura 4.20 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnAg para a chapa molde com superfície lixada
Figura 4.21 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnAg para a chapa molde com superfície ranhurada
Figura 4.22 – Confronto das curvas de h _g para chapas moldes, com superfícies lixada e ranhurada para a liga eutética SnPb77
Figura 4.23 – Confronto das curvas de h _g para chapas moldes, com superfícies lixada e ranhurada para a liga eutética SnCu
Figura 4.24 – Confronto das curvas de h _g para chapas moldes, com superfícies lixada e ranhurada para a liga eutética SnAg78
Figura 4.25 – Aspecto da superfície do lingote resultante do contato com: a) chapa molde lixada b) chapa molde ranhurada
Figura 4.26 – Pontos experimentais e curvas simuladas da velocidade da frente de solidificação, em função da posição para a liga SnPb
Figura 4.27 – Pontos experimentais e curvas simuladas da velocidade da frente de solidificação, em função da posição para a liga SnCu
Figura 4.28 – Pontos experimentais e curvas simuladas da velocidade da frente de solidificação, em função da posição para a liga SnAg
Figura 4.29 – Macrografias: (A) SnPb; (B) SnCu e (C) Sn Ag. As dimensões externas de cada um dos lingotes são de 43 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento
Figura 4.30 – Posições das amostras no lingote retiradas para análise da microestrutura
Figura 4.31 – Imagens da posição 7 (98,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag
Figura 4.32 – Imagens da posição 6 (83,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag88
Figura 4.33 – Imagens da posição 5 (68,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag
Figura 4.34 – Imagens da posição 4 (52,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag90

Figura 4.35 – Imagens da posição 3 (37,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag91
Figura 4.36 – Imagens da posição 2 (21,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag92
Figura 4.37 – Imagens da posição 1 (7,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag – Base do lingote.
Figura 4.38 – Imagens da posição 7 (98,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu94
Figura 4.39 – Imagens da posição 6 (83,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu95
Figura 4.40 – Imagens da posição 5 (68,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu96
Figura 4.41 – Imagens da posição 4 (52,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu97
Figura 4.42 – Imagens da posição 3 (37,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu98
Figura 4.43 – Imagens da posição 2 (21,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu99
Figura 4.44 – Imagens da posição 1 (7,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu100
Figura 4.45 – Gráfico da dispersão das medicões de espaçamento dendrítico secundário em cada uma das
posições, para a liga de Sn-3,5%Ag103
Figura 4.46 - Gráfico da dispersão das medicões de espaçamento dendrítico secundário em cada uma das
posições, para a liga de Sn-0,7%Cu103

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Composição química da matéria-prima usada nos experimentos
Tabela 4.1 – Propriedades termofísicas das ligas eutéticas dos sistemas Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Pb estudadas [Garcia, 2001, Chellaih, 2007]73
Tabela 4.2 – Coeficientes da expressão $h_g = at^{-m}$ obtidos no confronto das curvas teóricas e práticas78
Tabela 4.3- Posição do centro de cada amostra (AM) em relação a base do lingote
Tabela 4.4- Espaçamento dendrítico secundário medido na região central do lingote da liga Sn-0,7Cu101
Tabela 4.5- Espaçamento dendrítico secundário medido na região central do lingote da liga Sn-3,5Ag. 101

Nomenclatura

LETRAS LATINAS

a= difusividade	$[m.s^{-1}]$
A_T = área de troca de térmica	[m ²].
c = calor específico	[J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]
C_0 = concentração nominal da liga (soluto)	[%]
G_L = gradiente de temperatura no líquido	[K.m ⁻¹]
h_c = coeficiente de convecção do gás	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h_g = coeficiente global de transferência de calor na interface metal/molde	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h_i = coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h_R = coeficiente radiativo	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
k = coeficiente de condutibilidade térmica	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
L= calor latente de fusão	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
T = temperatura	[K]
\dot{T} = taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]

t = tempo	[s]
T_0 = temperatura ambiente ou inicial do molde	[K]
T_E = temperatura eutética	[K]
T_{EM} = temperatura da superfície externa do molde	[K]
T _F = temperatura de fusão	[K]
T_L = temperatura <i>liquidus</i>	[K]
T_M = temperatura da superfície do molde	[K]
$T_S = temperatura solidus$	[K]
T_V = temperatura de vazamento	[K]
T_V = temperatura de vazamento	[K]
V_L = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	$[m.s^{-1}]$
V_{S} = velocidade de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	$[m.s^{-1}]$

LETRAS GREGAS

$\rho = massa específica$	[kg.m ⁻³]
$\rho_{\rm S}$ = massa específica do metal sólido	[kg.m ⁻³]
$\lambda =$ espaçamento interfásico	[µm]
$\lambda_{\rm C}$ = espaçamentos celulares	[µm]
λ_1 = espaçamento dendrítico primário	[µm]

λ_2 = espaçamento dendrítico secundário	[µm]
λ_3 = espaçamento dendrítico terciário	[µm]
σ = constante de Stefan-Boltzman [=5,672 x 10 ⁻⁸ W/m ² .K ⁴];	[W.m ⁻² .K ⁻⁴]
ε = emissividade do material do molde	
η = viscosidade dinâmica do fluido de refrigeração	[kg.m ⁻¹ .s ⁻¹]
$\rho_{gás}$ = massa específica do fluido de refrigeração	[kg.m ⁻³]
k = condutividade do fluido de refrigeração	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
χ = dimensão característica da superfície, referente ao percurso feito pelo fluido de refrigeração ao passar pela superfície do corpo	[m]
γ = coeficiente de expansão térmica volumétrica do fluido de refrigeração, para gases pode ser aproximado por (γ = 1 / T ₀)	[K ⁻¹]

SUBSCRITOS

L	Líquido
Е	Eutético
máx	máximo

- S Sólido
- SL Sólido / Líquido

V Vazamento

ABREVIAÇÕES

- LPM Litros por minuto
- SRC Super-resfriamento constitucional
- EDS Espaçamento dendrítico secundário

SIGLAS

- AISI American Iron and Steel Institute
- ASTM American Society for Testing and Materials
- RoHS Restriction of Certain Hazardous Substances

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Considerações Iniciais

A inércia no desenvolvimento tecnológico tem vários tipos de motivações. De certa forma podem ser enquadrados ou interpretados de três pontos de vista básicos, o primeiro e clássico é a motivação econômica, onde usualmente o setor industrial age para suprir a necessidade de um nicho de mercado, ou simplesmente, para aumentar sua competitividade e maximizar os lucros; o segundo, a motivação acadêmica, onde se desenvolvem tecnologias para o bem estar geral da humanidade ou para desenvolvimento das ciências e/ou do domínio sobre ela; e o terceiro são os anseios do mercado, necessidades reais ou estipuladas pelo mercado consumidor.

A União Européia trabalhando na vanguarda da defesa do meio ambiente, por intermédio do Parlamento Europeu estabeleceu em 27/01/2003, a diretiva 2002/95/EC, na qual estabelece restrição na utilização de certas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos. (*Directive 2002/95/EC of The European Parliament and of The Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.*), conhecida como Rohs. O parágrafo 1º do artigo 4º diz:

"Estados membros devem assegurar que, a partir de 1 de julho de 2006, novos equipamentos elétricos e eletrônicos colocados no mercado não contenham chumbo, mercúrio, cádmio, cromo hexavalente, bifenilos polibromados (PBB) e ésteres difenílicos polibromados (PBDE). As medidas nacionais que restringem ou proíbem a utilização dessas substâncias nos equipamentos elétricos e eletrônicos que foram adotadas em conformidade com a legislação da Comunidade antes da adoção da presente diretiva podem ser mantidas até 1 de julho de 2006."

Assim, de uma necessidade criada pela comunidade, para o bem comum e prevenção da contaminação ambiental, surge a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para atingir as metas estabelecidas.

É comprovado que o chumbo é uma das seis substâncias mais tóxicas, todavia, mesmo tendo ciência do potencial tóxico, as indústrias, principalmente a de eletro-eletrônicos, utilizam mais de 65.000 toneladas de chumbo em soldas anualmente (Lqes, 2009). A situação se complica cada vez mais quando se verifica que mais de 40% do chumbo utilizado, encontrado nos centros de tratamento de resíduos, provêm de equipamento eletrônico ou elétrico. Esse mesmo resíduo de chumbo ameaça não apenas as pessoas responsáveis pela reciclagem, mas também o próprio meio ambiente, que cerca os lugares de estocagem inicial antes de seu retratamento. Não se leva em conta a porção que não é encaminhada para os centros de tratamento de resíduos e acabam contaminando o meio ambiente do local ao qual é destinado.

Atualmente, toda Comunidade Européia é obrigada a cumprir tal diretiva e o mundo se encaminha para cumprir tais metas. A liga de solda clássica utilizada na indústria de eletroeletrônicos é o eutético estanho – chumbo (Sn- 38,1%Pb) ou próximo à composição eutética. Ligas substitutas diversas foram adotadas no caráter de eliminar o chumbo do processo de produção dessa indústria, todavia, nenhuma liga é difundida como única opção, há sempre diversos fatores observados, e os principais são o baixo ponto de fusão e o custo. Dentre os elementos mais utilizados para compor estas novas ligas de solda estão o cobre e a prata, ou seja, as ligas eutéticas Sn-0,7%Cu, Sn-3,5%Ag e Sn-3,5%Ag-0,9%Cu¹. O ponto de fusão das três ligas consecutivamente são: 227°C, 221°C e 217°C. Segundo Kester, 2009 o custo comparativo destas três ligas em relação a liga referência de SnPb são: SnCu – 1,5 vezes; SnAg – 3,1 vezes e SnAgCu – 3,3 vezes.

As características da união soldada, seja de circuitos eletrônicos ou de outros componentes, com essas ligas substitutas dependerão também da microestrutura que se estabelece através da solidificação. Uma busca na literatura especializada permite verificar que são praticamente inexistentes estudos sobre a formação micro estrutural desses eutéticos, particularmente sob as taxas de resfriamento que se desenvolvem os processos de soldagem. Um dos parâmetros térmicos aos quais se vincula a microestrutura de pequenos volumes é o coeficiente de transferência de calor metal/ substrato. Esse parâmetro também está associado à molhabilidade da liga de soldagem ao substrato. Com certeza é um dos fatores para seleção de ligas apropriadas ao processo de soldagem. Certamente, uma maior compreensão dos vínculos entre aspectos térmicos do processo de soldagem e a correspondente microestrutura traria contribuições adicionais para a escolha de ligas substitutas do clássico eutético Sn-Pb.

1.2 - Objetivos

Considerando a necessidades estabelecidas pela Rohs e as soluções adotadas no mercado, este trabalho foi planejado com o objetivo de analisar variáveis térmicas e microestruturas de solidificação das duas potenciais ligas binárias substitutas (Sn-0,7%Cu e Sn-3,5%Ag) à liga clássica de soldagem SnPb. Para alcançar esse objetivo foram planejadas as seguintes metas:

 Realizar uma revisão atualizada da literatura no que diz respeito às variáveis térmicas de solidificação, à formação da microestrutura;

¹ Composição eutética da Liga Ternária Sn-Ag-Cu adotada pela NIST – *National Institute of Standards and Technology of United States*

- 2- Realizar experimentos necessários de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor com a liga eutética clássica Sn-Pb e com ligas binárias eutéticas dos sistemas Sn-Cu e Sn-Ag, para permitir comparar o comportamento de variável térmica de solidificação associada à molhabilidade e avaliar a influência da rugosidade do substrato;
- 3- Determinar o coeficiente de transferência de calor global por meio das curvas experimentais obtidas e do Método Inverso de Análise da Condução de Calor;
- 4- Determinar as variáveis térmicas de solidificação a partir dos registros térmicos experimentais e a comparação com as previsões teóricas de um modelo matemático fundamentado em um método numérico que analise a evolução da solidificação transitória;
- 5- Caracterizar experimentalmente as macroestruturas e microestruturas resultantes e a quantificação dos parâmetros microestruturais para as ligas Sn-Cu e Sn-Ag analisadas, por meio de técnicas metalográficas adequadas a cada sistema de ligas;
- 6- Correlacionar os parâmetros microestruturais experimentais com as variáveis térmicas de solidificação para as ligas analisadas e a determinação de equações experimentais de crescimento;
- 7- Investigar a influência da rugosidade da superfície do substrato no processo de solidificação;
- 8- Analisar comparativamente os resultados obtidos no sentido de se estabelecer o potencial das ligas analisadas quanto à sua característica, em comparação a liga clássica Sn-Pb.

Capítulo 2

VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO, MICROESTRUTURAS E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR METAL / SUBSTRATO

2.1 - Variáveis Térmicas da Solidificação

O processo de solidificação de materiais pode ser considerado como um processo de transferência de calor e de massa. Dependendo principalmente das variáveis, ou melhor, das condições de contorno a que estão submetidas esse processo, obtêm-se estruturas distintas das quais dependem as propriedades mecânicas do material. O fluxograma da figura 2.1 apresenta uma seqüência dos principais eventos e fatores que influenciam no processo de transformação líquido/sólido de um metal, desde o estado líquido até o metal solidificado. Este processo de transformação consiste principalmente por liberação de energia térmica com uma fronteira móvel que separa as duas fases de estados de agregação distintos. [Garcia, 2001].

A análise da transferência de calor no processo de solidificação consiste na determinação da distribuição de temperatura no sistema metal/molde, e da cinética de solidificação. Diversas variáveis influenciam na transferência de calor, como: temperatura de vazamento (T_v), gradientes de temperatura (G_L), velocidades de evolução das isotermas de transformação *liquidus* e *solidus*

 $(V_L e V_S)$ e taxas de resfriamento (†). Essas variáveis de controle determinam tanto a morfologia quanto o nível de refino da estrutura bruta de solidificação, nas escalas macroestrutural e microestrutural. As estruturas de solidificação influenciam significativamente as propriedades mecânicas, em produtos fundidos e em produtos tratados termicamente. Portanto, torna-se de grande utilidade o conhecimento da influência que as variáveis térmicas possuem sobre a formação da estrutura de solidificação



Figura 2.1 – Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal [Garcia, 2001].

No desenvolvimento de estudos visando a avaliação da estrutura obtida no processo de solidificação, o fenômeno da solidificação pode ser adequadamente analisado pela solidificação

unidirecional, ou seja, a extração de calor ocorre apenas em uma das superfícies do molde, enquanto todas as outras estão termicamente isoladas.. No aspecto experimental, essa técnica tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de macro e microestrutura e de análise da segregação [**Rosa, 2007; Rocha, Siqueira e Garcia, 2003A/B/C**]. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. No caso estacionário, G_L e V_L são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos processos que utilizam a técnica Bridgman/Stockbarger. Essa é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente [**Garcia, 2001**].

A segunda categoria, que trata da solidificação em condições transitória de fluxo de calor, tanto o gradiente de temperatura, G_L , quanto a velocidade de solidificação, V_L , variam livremente em relação ao tempo e à posição dentro do metal. Esse tipo de fluxo de calor é o mais amplamente encontrado nos processos industriais de solidificação, tornando-se de fundamental importância a compreensão teórica e experimental das condições de contorno que envolvem este processo de solidificação para que pelo controle desses parâmetros, possa-se controlar as macro e microestruturas.

2.1.1 – Análise experimental da solidificação unidirecional em condições transitórias

No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde; porém, à medida que o processo avança, há contrações e forma-se um espaço físico (*gap*) separando o metal e o molde, o que cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i). A determinação desse coeficiente pode ser realizada por diversos métodos: *i*.) cinética de solidificação unidirecional controlada; *ii*.) confronto de perfis térmicos teóricos/experimentais; *iii*.) medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados; e *iv*.) medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação [**Garcia, 2001**]. O fenômeno da solidificação pode ser analisado experimentalmente em função da direção através da qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação. Com objetivo de avaliar a influência de fatores, como a convecção natural devido a fatores térmicos e composicionais, na formação e nos parâmetros quantificadores das estruturas de solidificação, experimentos de solidificação unidirecional transitória têm permitido a obtenção de muitas informações relevantes sobre a evolução da cinética do processo de solidificação e sobre a redistribuição de soluto (macrossegregação e microssegregação) de ligas de sistemas metálicos **[Rosa, 2006, Spinelli, 2004, Osório, 2003; Siqueira, 2003; Rocha, 2003 A e B**].

A solidificação unidirecional vertical, em condições transitórias, pode ser estudada ao considerar o fluxo de calor extraído na direção vertical, onde o sentido de avanço da frente de solidificação pode ser ascendente ou descendente. Em condições de avanço ascendente, o soluto é rejeitado na frente de solidificação e, dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Em tais condições, a refrigeração do metal ocorre na porção inferior, produzindo um perfil de temperaturas crescentes no líquido em direção ao topo do lingote, forçando o líquido mais denso a localizar-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando assim as correntes convectivas, tanto por diferenças de temperatura quanto por diferenças de concentração. Isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos do conhecido complicador que é a convecção natural, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidirecional.

Nos casos em que a fronteira de solidificação avança no sentido descendente, ocorre, no mesmo sentido, a ação da força da gravidade, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada. Isso proporciona mais precocemente no processo uma situação de maior resistência térmica na interface metal/molde, consequentemente aumentando o h_i e influenciando na cinética do processo de solidificação. Outra diferença essencial é a presença do movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote, que é isolada termicamente, o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de

maior massa específica do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo provocado por diferenças de concentração. Spinelli e colaboradores.[**Spinelli, 2005**] pesquisou a influência da convecção natural na formação estrutural de ligas do sistema Sn-Pb e constatou que as correntes convectivas influenciam nas variáveis térmicas e na formação tanto da macroestrutura quanto da microestrutura. Na Figura 2.2, são apresentados os modos de transferência de calor atuantes na solidificação unidirecional.



Figura 2.2 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde [Garcia, 2001]

2.1.2- Análise numérica da solidificação

O modelo numérico usado para simular a solidificação das ligas utilizadas neste trabalho simula a solidificação em uma cavidade cilíndrica resfriada por uma chapa molde localizada em sua base, de maneira que a solidificação ocorra no sentido vertical ascendente. O modelo fornece, como dados de saída, os perfis teóricos das velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* e as taxas de resfriamento. A obtenção das variáveis térmicas de solidificação é dependente da

determinação prévia do coeficiente de transferência de calor global metal/fluido de refrigeração (h_g), que leva em conta as resistências térmicas da interface metal/molde, da chapa molde e da água de refrigeração. Inicialmente, a liga é considerada no estado líquido e uniformemente misturada, com temperatura excedendo a temperatura eutética. As paredes laterais são consideradas barreiras completamente isoladas termicamente, o que favorece a extração da energia do sistema apenas a partir da base refrigerada do dispositivo utilizado. O sistema de fundição em análise é modelado baseando-se em equações diferenciais cuja solução é aproximada pelo método das diferenças finitas.

A equação básica de todos os modelos de solidificação é a Equação Geral da Condução de Calor: [**Incropera, 1990**]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(x) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k(y) \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k(z) \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \dot{q}$$
(2.1)

onde

k = Condutividade térmica; [W/m.K] c = Calor específico; [J/kg K] ρ = Massa específica; [kg /m³]

- \dot{q} = Taxa de geração de calor;
- T = Temperatura; [K]
- t = Tempo; [s]
- x, y, z = Coordenadas cartesianas; [m]

Para o caso unidimensional, a Equação (2.1) reduz-se a:

$$\rho.c.\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(x) \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \dot{q} , \qquad (2.2)$$

No método das diferenças finitas, o meio físico é acoplado por uma malha formada por elementos discretos de lados Δx , e o tempo é dividido em intervalos Δt . De acordo com esse método, cada elemento possui uma temperatura uniforme em seu interior. A equação diferencial da condução de calor é substituída por outra equivalente, porém aproximada, que pode ser obtida por meio da Série de Taylor ou do balanço de energia. Dependendo da maneira em que os termos de diferenças finitas são derivados, diferentes formas de equações de diferenças finitas são obtidas. Em todos os casos, o objetivo da formulação das diferenças finitas é o mesmo: a partir do conhecimento das temperaturas de todos os elementos, calculam-se novas temperaturas no próximo intervalo de tempo Δt . Reescrevendo a Equação (2.2), em termos de diferenças finitas no modo explícito de trabalho para um nó genérico "i", tem-se

$$T_{i}^{n+1} = Fo\left(T_{i+1}^{n} + T_{i-1}^{n}\right) + (1 - 2Fo)T_{i}^{n}, \qquad (2.3)$$

em que Fo é uma forma de diferença finita do número de Fourier:

$$Fo = \frac{a\Delta t}{(\Delta x)^2},$$
(2.4)

em que *a* é a difusividade térmica do material:

$$a = \frac{k}{\rho.c}, \qquad (2.5)$$

A liberação de calor latente durante a solidificação é levada em conta por uma constante (λ) , proposta pelo método de Dusimberre [**Rudle, 1957**], que controla o avanço da interface sólido/líquido. Esta constante é dada por

$$\lambda = \frac{L}{c} \qquad , \qquad (2.6)$$

em que L= calor latente [J/kg], e

c= calor específico [J/kg.K].

Fisicamente, (λ) significa a variação de temperatura do material equivalente ao calor latente liberado. Nos cálculos, para cada avanço de incremento de tempo (Δt), a temperatura do material (T^{n+1}) atinge um valor abaixo da temperatura eutética (T_E). Computacionalmente, a diferença entre (T_E) e (T^{n+1}) é armazenada numa variável auxiliar de cálculo. Para cada (Δt) decorrido, acrescenta-se a esta variável a diferença entre (T_E) e (T^{n+1}) até que a variável atinja um valor superior ou igual ao valor de (λ). Enquanto esta condição não ocorrer, o elemento da malha permanece na temperatura eutética. Satisfazendo-se à condição, ocorre a solidificação do elemento em análise e o procedimento de cálculo de resfriamento do elemento prossegue normalmente. A mesma sequência de cálculos para o elemento seguinte em solidificação é feita
até que se complete a solidificação do volume considerado. A Figura (2.3) esquematicamente mostra como funciona o método.



Figura 2.3 - Funcionamento do Método de Dusimberre para o fenômeno da solidificação. [Garcia, 2001]

2.2 - Macroestrutura

A solidificação se processa a partir da formação no líquido de núcleos sólidos que em condições termodinâmicas favoráveis crescem dando origem aos grãos cristalinos que definirão a

macroestrutura da peça. A macroestrutura de um metal solidificado será então caracterizada pelos seus grãos cristalinos, ou seja, suas dimensões, orientação, forma e distribuição.

De maneira geral, podem-se identificar três regiões macroestruturais distintas, conforme apresentado na Figura 2.4 (a).



Figura 2.4 – (a) Representação esquemática de macroestruturas de solidificação [Goulart, 2005]. (b) Transição colunar-equiaxial em um lingote de Al-9%Si [Peres, 2004]

2.2.1 - Zona Coquilhada

Como resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio no vazamento, há a formação de uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias e normalmente de pequenas dimensões, que estão localizados junto às paredes do molde. A esta estrutura ou região dá-se o nome de Zona Coquilhada. O grande gradiente térmico da região provoca altas taxas de resfriamento o que favorece uma nucleação intensa de grãos. O decréscimo de temperatura ocasiona um super-resfriamento térmico; com isso, os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver de forma e tamanho pequenos, quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada de grãos de crescimento aleatório junto às paredes do molde. Vários autores apresentam teorias para explicar detalhes e mecanismos de formação da zona coquilhada. **[Bower e Flemings, 1967]; [Chalmers, 1968]; [Biloni e Morando, 1968] e [Ohno, 1976].**

2.2.2 - Zona Colunar

A zona colunar é constituída por grãos cristalinos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor. O início da zona colunar se deve ao crescimento de grãos oriundos do rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação (zona coquilhada), que apresentam direção cristalográfica favorável alinhada (paralela) à direção de extração de calor. Esses núcleos tendem a crescer mais rapidamente que os outros, bloqueando o crescimento dos demais grãos coquilhados. Os grãos assim formados são alongados e de dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas. Vários autores apresentam teorias para explicar mais detalhadamente o mecanismo de formação da zona colunar. **[Walton e Chalmers, 1959]; [Chalmers, 1968]** e **[Biloni e Morando, 1968]**.

2.2.3 - Zona Equiaxial

A zona macroestrutural equiaxial apresenta grãos cristalinos sem orientação preferencial, e são relativamente grandes se comparados com os grãos da zona coquilhada. De uma forma distinta do crescimento orientado dos grãos na zona colunar, a zona equiaxial é caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias. Vários autores desenvolveram estudos do mecanismos de formação da zona equiaxial: [Chalmers e Winegard, 1954]; [Chalmers, 1968]; [Jackson *et al.*, 1966]; [Southin, 1968]; [Ohno, 1976]; [Flood e Hunt, 1987A e 1987B].

2.3 – Microestrutura na Solidificação Transitória

A solidificação em condições transitórias de fluxo de calor consiste na variação livre do gradiente de temperatura, G_{L_i} e da velocidade de solidificação, V_{L_i} , tanto em relação ao tempo quanto a posição dentro do metal.

Os materiais metálicos de um modo geral contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação, são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que depende da posição relativa da liga no respectivo diagrama de fases. Em conseqüência, há um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana, quando se tratar de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isotermas *solidus* e *liquidus*, quando se tratar da solidificação de ligas metálicas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma através das quais os solutos e impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação [Garcia, 2001].

A natural rejeição do soluto ou do solvente é a origem do Super-Resfriamento Constitucional (SRC). Quando o gradiente de temperatura no líquido à frente da fronteira de solidificação é ligeiramente inferior ao gradiente térmico do perfil de temperaturas *liquidus* é gerada, uma zona super-resfriada constitucionalmente (SRC). Dependendo do grau desse superresfriamento constitucional cria-se uma instabilidade na frente de solidificação, o que pode dar origem a distintas morfologias microestruturais. Por ordem crescente do SRC as morfologias obtidas são: planar, celular e dendrítica. Na Figura 2.5 é mostrado um esquema da influência de cada um dos fatores (variáveis de solidificação) na formação morfológica na solidificação: concentração de soluto (C_o), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (v_L), SRC e o gradiente térmico (G_L).

A diminuição do gradiente térmico na frente de solidificação ou os aumentos de velocidade de solidificação e de concentração de soluto da liga favorecem o aumento do super-resfriamento constitucional -SRC, o que faz com que haja um crescimento na instabilidade da frente de solidificação, que pode conduzir a formação de braços secundários, caracterizando a rede dendrítica. As distâncias entre o centro de células ou de ramificações dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, os que são utilizados para caracterizar a microestrutura formada. São apresentadas na Figura 2.6 as principais formas de medição dos espaçamentos interdendríticos.



Figura 2.5 – Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação [Garcia, 2001].



Figura 0.6 – Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) [Rosa, 2007].

2.3.1 – Estruturas celular e dendrítica

Com a diminuição do valor de G_L/V_L devido à redução do gradiente de temperatura no líquido ou pelo acréscimo da velocidade, a região superesfriada constitucionalmente é estendida e a célula começa a se desviar da forma circular original e passa a apresentar uma configuração denominada de cruz de malta, conforme mostra o esquema na Figura 2.7. Nesse instante, as condições de solidificação são tais que fatores cristalográficos passam a exercer elevada influência e o crescimento da estrutura passa a ser desviado para a direção cristalográfica preferencial [Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz/Fisher, 1984/1992; Garcia, 2001; Ding e Tewari, 2002].

A transição entre células e dendritas é difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando a direção preferencial de crescimento é atingida [**Ding e Tewari, 2002; Ding e colaboradores, 1996/1997; Yu e colaboradores, 1999**] e os braços dendríticos secundários já estejam perfeitamente definidos. Nessa faixa de transição, costuma definir-se a estrutura como celular/dendrítica, embora essa situação só ocorra para estreitas faixas de valores de gradiente e de velocidade de deslocamento da interface. As Figuras 2.7 (c) e 2.8 apresentam esquemas representativos e um exemplo de uma liga Pb-Sb dessa estrutura. A estabilidade de uma interface plana, ou a passagem para condição de celular, celular/dendrítica e dendrítica, depende das variáveis que compõem o critério do super-resfriamento constitucional, na forma apresentada qualitativamente na Figura 2.9.

Na Figura 2.9 é mostrada a influência da razão G_L/V_L na instabilização da interface planar. Supondo que para uma liga de composição C_0 , constituída por uma estrutura planar, a mudança de estrutura para celular ou dendrítica pode ser conseguida pela imposição de um aumento gradativo da velocidade de solidificação resultando na diminuição da razão G_L/V_L .



Figura 2.7 – Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (A) crescimento celular regular em baixas velocidades; (B) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (C) transição celular/dendrítica; (D) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidade laterais. [Flemings, 1974; Garcia, 2001]



Figura 2.8 – Esquema representativo de uma estrutura celular – dendrítica e micrografia da estrutura celular/dendrítica [Rosa, 2007]



Figura 2.9 – Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2001]

Para melhor entendimento das medições dos espaçamentos intercelulares e interdendríticos a Figura 2.10 apresenta três micrografias e a representação esquemática de como são medidos os espaçamentos. Estes espaçamentos são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação, notadamente as variáveis térmicas de solidificação sobre a microestrutura formada.



Figura 2.10 – Representação esquemática dos parâmetros microestruturais (A) Espaçamento celular (λ_C); (B) Espaçamento dendrítico primário (λ₁); (C) Espaçamento dendrítico secundário(λ₂). [Cruz, 2008]

2.4 Coeficientes de Transferência de Calor Molde/Ambiente e Metal/Molde

2.4.1 Definições das Resistências Térmicas na Solidificação

Uma das principais dificuldades encontradas na aplicação de modelos matemáticos para a simulação da transferência de calor nos processos de fundição de metais é o tratamento das interfaces. Entretanto, é conveniente que se caracterize a transferência de calor ao longo de um sistema de solidificação, como o visto na Figura 2.11, onde a transferência de calor pode ser caracterizada por resistências térmicas: resistência térmica da interface molde/ambiente ($R_{M/A} = R_C + R_R$), resistência térmica da parede do molde (R_M), resistência térmica da interface metal/molde (R_i), resistência térmica da camada solidificada (R_S) e resistência térmica da camada líquida (R_L) para melhor compreensão dos parâmetros termofísicos envolvidos, conforme a representação matemática da Equação (2.7) [Cheung, 1999; Santos, 1997; Spim, 1996]

$$R_{\rm T} = R_{\rm M/A} + R_{\rm M} + R_{\rm i} + R_{\rm S} + R_{\rm L}.$$
(2.7)

O valor da resistência térmica na interface molde/ambiente é dada por:

$$R_{M/A} = \frac{1}{(h_R + h_C)A_T} , \qquad (2.8)$$

em que

 h_R = coeficiente radiativo [W/m².K];

 h_c = coeficiente de convecção do gás [W/m².K]; e

$$A_T$$
 = área de troca de térmica $[m^2]$.

O cálculo do coeficiente radiativo é feito pela equação:

$$h_R = \sigma.\varepsilon(T_{EM} + T_0)(T_{EM}^2 + T_0^2)$$
, (2.9)

em que:

$$\sigma$$
 = constante de Stefan-Boltzman [=5,672 x 10⁻⁸ W/m².K⁴];

- ε = emissividade do material do molde;
- T_{EM} = temperatura da superfície externa do molde[K]; e
- T_0 = temperatura ambiente[K].

O cálculo do coeficiente de convecção é feito pela equação:

$$h_{\rm C} = \frac{k_{\rm gás} N_{\rm u}}{\chi} \quad , \tag{2.10}$$



Figura 2.11 – Esquema ilustrando (A) o sistema metal/molde e as formas de transferência de calor e (B) o perfil térmico ao longo do elemento de estudo associado às formas de transferência de calor em cada caso. [Garcia, 2001]

em que::

$$N_u = C (G_R * P_R)^n$$
, Número de Nusselt (2.11)

$$G_{\rm R} = \frac{g.\gamma.\chi^3(T_{\rm EM} - T_0)}{\eta_{g\acute{a}s}^2} \rho_{g\acute{a}s}^2 , \qquad \text{N\'umero de Grashof} \qquad (2.12)$$

$$P_{R} = \left[\frac{\eta}{k}.c\right]_{gás} , \qquad Número de Prandtl \qquad (2.13)$$

em que:

- η = viscosidade dinâmica do fluido de refrigeração [kg/m.s];
- c = calor específico do fluido de refrigeração [J/kg.K];

 ρ_{gas} = massa específica do fluido de refrigeração [kg/m³];

- k = condutividade do fluido de refrigeração [W/m.K];
- χ = dimensão característica da superfície, referente ao percurso feito pelo fluido de refrigeração ao passar pela superfície do corpo [m];
- γ = coeficiente de expansão térmica volumétrica do fluido de refrigeração[para gases pode ser aproximado por ($\gamma = 1 / T_0$)[K⁻¹]]; e
- g = aceleração da gravidade (= $9,81 \text{ [m/s^2]}$).

Para um estudo onde o fluxo de fluido pode ser considerado laminar e a superfície do corpo na posição vertical, o valor do produto [G_R*P_R] deverá variar no intervalo [10^4 a 10^9]. Para cálculo do Número de Nusselt consideram-se C = 0,59 e n = 0,25. Por outro lado, as propriedades do fluido de refrigeração, como o ar, variam com a temperatura [**Bejan,1993**; **Poirier,1994**].

A resistência térmica da parede do molde pode ser tratada sob dois aspectos: (i) para moldes de paredes espessas pode ser tratada por condução. Neste caso só são avaliados (h_c , h_R e h_i); (ii) tratando-se de molde de paredes delgadas, pode ser feita a seguinte aproximação para a obtenção de R_M :

$$R_{M} = \frac{1}{h_{M}A_{T}} = \frac{X_{M}}{k_{M}A_{T}} , \qquad (2.14)$$

em que:

 h_M = coeficiente de transferência de calor do molde [W/m².K];

X_M = espessura da parede do molde [m]; e

 k_{M} = condutividade térmica no material da parede do molde [W/m.K].

A resistência térmica da interface metal/molde é dada por:

$$R_{i} = \frac{1}{h_{i}A_{T}} = \frac{X_{gap}}{k_{gás}A_{T}} , \qquad (2.15)$$

em que:

 h_i = coeficiente de transferência de calor da interface metal/molde [W/m².K];

 X_{gap} = espessura do *gap* de ar [m]; e

 k_{gas} = condutividade térmica do gás do gap[W/m.K].

A resistência térmica da camada solidificada é dada por:

$$R_{S} = \frac{1}{h_{S}A_{T}} = \frac{X_{S}}{k_{S}A_{T}} , \qquad (2.16)$$

em que:

 h_s = coeficiente da transferência de calor da camada solidificada [W/m².K];

- X_S = espessura da camada solidificada [m]; e
- k_s = condutividade térmica do metal sólido [W/m.K].

A resistência térmica da camada de líquido tem como componentes uma parcela devido à condução térmica associada e outra devido à convecção, como pode ser visto na Figura (2.10a), é representada pela equação:

$$R_{L} = \frac{1}{(h_{L} + h_{C})A_{T}} \quad .$$
 (2.17)

Desta forma, reescreve-se a Equação (2.7) utilizando-se dos elementos do sistema térmico na forma da Equação 2.18, que permite conceituar as Resistências Térmicas como o inverso dos Coeficientes de Transferência de Calor (h) em cada interface considerada:

$$R_{T} = \frac{1}{A_{T}} \left[\frac{1}{(h_{R} + h_{C})} + \frac{1}{h_{i}} + \frac{1}{h_{M}} + \frac{1}{h_{S}} + \frac{1}{(h_{L} + h_{C})} \right] .$$
(2.18)

As Equações 2.14 e 2.16 permitem a análise de situações limites no circuito térmico completo do sistema de solidificação.

No caso de moldes refratários, os baixos valores da condutividade térmica implicam R_M >>> R_i ;

No caso de peças de grande porte, por exemplo lingotes de aço de várias toneladas, o valor de X_S na Equação 2.16 é tão significativo que implica $R_S >>> R_i$. Nos dois casos, a resistência térmica metal/molde pode ser desprezada.

Por outro lado, à medida que cresce a difusividade térmica do metal e diminui a espessura da peça, cresce também a importância da resistência térmica metal/molde até que sejam atingidas novas condições limites em que a solidificação é praticamente controlada por essa resistência térmica ($R_i >>> R_S$; R_M). Nestas condições, na análise de peças de espessuras médias ou finas de ligas de cobre ou ligas de alumínio, é fundamental que se tenham condições de caracterizar o melhor possível essa resistência interfacial.

Embora h_c , h_R , h_M , h_S e h_L possam ser calculados a partir das temperaturas desenvolvidas durante a solidificação e das propriedades termofísicas do molde e do metal, h_i deve ser objeto de determinação experimental. Por este motivo, a determinação correta de h_i , tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores [Garcia, 1983; Nishida, 1986; Sharma, 1991]. A confiabilidade ou precisão dos resultados quando da utilização de qualquer método de solução do problema do fluxo de calor no sistema metal/molde, por mais elaborado que tenha sido o método adotado, depende fundamentalmente de como é considerada a resistência térmica nestas interfaces, visto que em determinadas situações, elas podem exercer um controle efetivo das condições de resfriamento. Conseqüentemente, podem definir a forma e o tamanho na estrutura do fundido, parâmetros que contribuem fortemente para as futuras propriedades desses materiais.

2.4.2 Formação do *Gap* de Ar na Interface Metal / Molde

A transferência de calor na interface metal/molde, por causa de sua importante influência na velocidade de solidificação e nas taxas de resfriamento de fundidos, tem sido alvo de inúmeras pesquisas. Vários trabalhos foram desenvolvidos objetivando caracterizar o mecanismo físico da transferência de calor entre as superfícies de contato.

Em geral, no início do processo de solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde. À medida que o processo avança, um espaço (*gap*) interfacial separando o metal e o molde, semelhante ao visto na Figura (2.12), pode desenvolver - se, apoiado em mecanismos que estão associados a **[Ho, 1984; Prabhu, 1992; Wu, 1992]**:

- interação do metal com o molde em função das diferentes naturezas físico-químicas; e

- contração do metal e expansão do molde.



Figura 2.12 – Esquema ilustrativo da evolução da formação do *gap* de ar, durante o processo de solidificação, entre o metal e o molde.

Interação do metal com o molde - Com a formação do *gap* de ar nessa interface, o coeficiente de transferência de calor nessa região pode decrescer rapidamente, dificultando a retirada de calor na mesma e desacelerando o processo de solidificação. Baseados em trabalhos com ligas de alumínio e moldes permanentes, Prates e Biloni [Prates, 1972] propuseram um mecanismo para explicar a formação do *gap*, segundo o qual a parede do molde, por mais lisa que seja, apresenta pequenas saliências, mesmo que a nível microscópico. Quando o metal líquido se aproxima da superfície interna do molde, o primeiro contato acontece nos picos dessas saliências, que estão a uma temperatura bem abaixo do metal líquido, causando a formação de pequenos núcleos de solidificação nesses locais. Ao mesmo tempo, a tensão superficial do metal líquido poderá impedir que o restante do metal que se solidifica, alcance os vales das asperezas superficiais, onde são armazenados os gases liberados inerentes ao processo de fundição.

Contração do metal / Expansão do molde- No início do processo, o contato entre o molde e o metal líquido pode ser considerado muito bom, por depender da pressão metalostática e da fluidez do metal líquido, o que acarreta um coeficiente de transferência de calor alto (h_i alto). À medida que o processo progride, uma fina camada de metal solidifica-se em contato com a parede do molde, e favorecido pela pressão metalostática exercida pelo metal líquido, causa uma redução no fluxo de calor. Com o avanço da solidificação, o contato entre o molde e a camada de metal solidificada é gradativamente dificultado, pois de um lado o molde aquece e

expande e do outro o metal solidificado contrai, provocando uma separação entre eles. O *gap* (h decresce), dificultando a retirada de calor nesta região [**Prates,1972; Ho,1984**].

Esse *gap* entre as superfícies internas do molde e da camada de metal solidificada comporta-se como uma resistência térmica à retirada de calor. Sua influência, como foi visto anteriormente, pode ser traduzida pelo inverso da condutância térmica metal/molde multiplicada pela área de passagem de fluxo.

A disponibilidade de valores de h_i na literatura é escassa, e as características de alta diversidade dos sistemas metal/molde implicam na necessidade do desenvolvimento de metodologias para sua determinação experimental. A disponibilidade de um banco de dados com valores h_i seria fundamental na modelagem matemática do processo de solidificação, seja para simular operações de fundição, seja para otimizar o processo por meio de modificações operacionais. No entanto, são poucos os valores de h_i ou h_g disponíveis na literatura especializada. O confronto dos resultados teóricos / experimentais permitirá o levantamento de valores de h_i que poderão ser extremamente úteis em futuras análises de problemas de solidificação, tanto em nível acadêmico, quanto em aplicações na indústria de fundição.

Podem ser mencionadas três metodologias de determinação de h_i, que individualmente estão apoiadas em diferentes análises do processo básico da solidificação tanto de metais como de ligas metálicas binárias:

- Cinética de Solidificação Unidirecional Controlada;
- Medidas de Espaçamento Dendrítico Secundário;
- Método Inverso de Análise da Condução de Calor.

2.4.3 Determinação de h_i por Meio da Cinética de Solidificação Unidirecional.

Esta primeira abordagem está apoiada em uma proposta de Garcia [Garcia, 1978] para casos em que o processo de solidificação de metais com interface sólido/líquido plana ocorre sem superaquecimento.

O balanço térmico obtido com o auxílio da Figura (2.13) permite escrever a equação da cinética de solidificação nos instantes iniciais. O metal em contato com o parede fria do molde forma quase instantaneamente um filme de sólido à temperatura de fusão T_F . Nessas circunstâncias, o fluxo de calor decorrente da liberação de calor latente devido à transformação sólido/líquido deve ser igualado ao fluxo que chega ao molde através da interface metal/molde, conforme quantificado pela Equação (2.19).

Vê-se pela Equação (2.20) que, se os valores experimentais da cinética de solidificação forem colocados graficamente na forma t/S contra S, a extrapolação para os instantes iniciais do processo permitirá a determinação de β . Como este parâmetro é dependente de h_i e de propriedades e temperaturas do sistema metal/molde que são conhecidas, a determinação de h_i é direta. Para condições de solidificação unidirecional, a variação de t/S contra S dá-se por uma reta, o que torna a extrapolação mais precisa. A Figura (2.14) mostra um esquema ilustrativo do método.



Figura 2.13 – Esquema ilustrativo dos instantes iniciais da solidificação. $\Delta T = 0$; t = 0.





Figura 2.14 – Esquema ilustrativo para determinação experimentalde h_i: (A) posição dos termopares em relação ao molde. (B) perfis térmicos relativos às posições dos termopares, ΔT = 0. (C) representação gráfica da média dos valores de t/S em função de S.

S

$$h_i (T_F - T_0) = L \rho_S \frac{dS}{dt}$$
, (2.19)

ou na forma

$$\frac{t}{S} = \frac{L\rho_S}{h_i(T_F - T_0)} = \beta \quad ,$$
(2.20)

em que:

T_{F}	= temperatura de fusão do metal [K];						
T_0	= temperatura ambiente ou inicial do molde [K];						

- L = calor latente de fusão [J/kg K];
- $\rho_{\rm S}$ = massa específica do metal sólido [kg/m³]; e
- dS = espessura infinitesimal de sólido formada [m];

t = tempo [s].

A condutância térmica da interface metal/molde (h_i) assim determinada é aquela que ocorre fisicamente nos instantes iniciais do processo de solidificação.

Em seus trabalhos Garcia, Prates e Clyne [Garcia, 1978; Garcia, 1979] obtiveram h_i =4.200 W/m².K para o par metal/molde chumbo / molde de aço polido) e h_i = 750 W/m².K para chumbo / molde de aço pintado; para o par metal/molde estanho / molde refrigerado polido obtiveram h_i = 3.600 W/m².K e h_i =1.200 W/m².K para estanho / molde refrigerado pintado. Todos os trabalhos referem-se a sistemas de solidificação unidirecional vertical ascendente, onde o contato térmico metal/molde apresenta pouca variação durante o processo. Isso ocorre pois a contração volumétrica que acompanha a transformação liquido/sólido provoca um descolamento da peça das paredes laterais isoladas do molde, enquanto o peso próprio do fundido ajuda a

manter o contato térmico com a parede do molde responsável pelo resfriamento. Situações que podem ser simuladas em laboratório com resultados semelhantes aos vistos na Figura (2.14 c), cuja distribuição linear dos pontos, é indicativa de que h_i permanece essencialmente constante.

Esse método foi também utilizado de forma aproximada para a determinação de valores de h_i na solidificação unidirecional de ligas Al-4,5%Cu e Al-15%Cu [Garcia,1983].

2.4.4 Determinação de h_i por meio de Medidas dos Espaçamentos Dendríticos Secundários.

Uma maneira indireta de determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde consiste no levantamento metalográfico dos espaçamentos dendríticos secundários a partir da superfície da peça, e sua correlação com parâmetros térmicos da solidificação e leis de crescimento dendrítico. A literatura apresenta uma série de modelos de crescimento dendrítico na forma:

$$\lambda_2 = C.t_{SL}^n , \qquad (2.21)$$

em que:

C e n = são constantes que dependem da liga considerada;

t_{SL} = tempo local de solidificação [s]; e

 λ_2 = espaçamento dendrítico secundário (EDS) [µm].

O tempo local de solidificação, já definido como a diferença entre o tempo de passagem da isoterma *solidus* e o tempo de passagem da isoterma *liquidus* por um determinado ponto da peça em solidificação, ou quando os parâmetros térmicos do processo de solidificação são obtidos

através da consideração de frente sólido/liquido plana, pode-se definir t_{SL} a partir da Equação (2.22):

$$t_{\rm SL} = \frac{\Delta T_{\rm SL}}{\dot{T}} , \qquad (2.22)$$

em que:

 $\Delta T_{SL} = T_L - T_S = intervalo de solidificação [K];$

 $\dot{\mathbf{T}}$ = taxa de resfriamento do sólido junto à interface sólido/líquido [K/s].

A taxa de resfriamento pode ser definida com o auxílio da Equação (2.42):

$$\overset{*}{T} = \frac{dT}{dt} \bigg|_{X=S} = \frac{dT}{dx} \bigg|_{X=S} \frac{dx}{dt} \bigg|_{X=S} = GV \quad .$$
 (2.23)

Entretanto, na ausência de superaquecimento no metal líquido, tem-se o gradiente térmico expresso na forma mostrada a seguir a partir da Equação (2.24):

$$\mathbf{k}_{\mathbf{S}}\mathbf{G} = \mathbf{L}\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{S}}\mathbf{V} \quad , \tag{2.24}$$

que, combinada com a Equação (2.23), permite obter a equação para a taxa de resfriamento, dada pela Equação (2.25):

$${}^*_{\rm T} = \frac{L\rho_{\rm S}V^2}{k_{\rm S}} \quad . \tag{2.25}$$

A partir de medidas experimentais de λ_2 , modelos de crescimento dendrítico do tipo da Equação (2.21) permitem a determinação de valores de t_{SL}, que por sua vez permitem que h_i seja determinado pela utilização de modelos analíticos ou numéricos de solidificação, de acordo com a seqüência esquemática mostrada na Figura (2.15).



Figura 2.15 – Esquema da determinação experimental de h_i a partir de valores de λ_2 : (A) metalografia e medidas de λ_2 por microscopia óptica; (B) variação de λ_2 da superfície ao centro da peça; (C) variação de t_{SL} da superfície ao centro da peça; e (D) determinação de h_i a partir de valores de t_{SL} , utilizando-se modelos matemáticos de solidificação.

A literatura mostra um exemplo de aplicação desse tipo de método na solidificação da liga Al-4,5%Cu em uma lingoteira de aço carbono. Os resultados indicam um valor inicial de hi = $2500 \text{ W/m}^2\text{K}$ e que, após a completa formação do *gap*, cai para cerca de $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$ [Caram,1995].

2.4.5 Determinação de h_i pelo Método Inverso de Análise da Condução de Calor.

Não é possível realizar diretamente a determinação de h_i . Segundo a Equação (2.45) hi pode ser determinado se forem conhecidas as temperaturas da superfície do lingote (T_L) em solidificação e da superfície do molde (T_M) [Krishnan, 1996]:

$$q = h_i A_s (T_L - T_M)$$
 (2.26)

em que:

 A_s = área da superfície; e

q = fluxo de calor que atravessa a interface metal/molde.

Entretanto, Krishnan e Sharma [Krishnan, 1996] e Loulou e colaboradores [Loulou, 1999] afirmam que apesar de existirem diversos métodos de se medir a temperatura superficial, a precisão da medida é afetada pela perturbação gerada pelos próprios sensores. Métodos indiretos são os mais adequados e o mais conhecido é o Método Inverso de Análise da Condução de Calor.

Essencialmente, técnicas inversas estimam parâmetros ou propriedades pela extrapolação a partir de condições definidas. A Figura (2.15) ilustra um exemplo que mostra a diferença entre o método direto e inverso na determinação de parâmetros. Considerando-se uma situação de regime permanente, mostrada na Figura (2.16a), o problema direto está em encontrar a distribuição de temperaturas entre duas condições de fronteira conhecidas: $T_1 e T_2$. O problema inverso de condução de calor na Figura (2.16b) está em determinar uma condição de fronteira (fluxo de calor) que é complexa ou impossível de se medir diretamente. Medidas de temperatura a partir da fronteira desconhecida são necessárias para o cálculo do fluxo de calor neste caso **[Goudie, 1995]**.



Figura 2.16 - Exemplo esquemático mostrado a diferença entre o Método Direto e o Indireto

A precisão do parâmetro inversamente determinado está vinculada à precisão dos sensores de medição, principalmente em processos de regime transitório que apresentam alta dinâmica de mudança. Os problemas inversos em condução de calor usuais são a determinação de fluxo de calor e temperatura. Entretanto, existe uma outra classe que se concentra na determinação inversa do coeficiente de transferência de calor. Existem duas abordagens nesta técnica. A primeira consiste em se estimar o valor deste coeficiente até que o perfil térmico gerado coincida visualmente com o medido experimentalmente. A segunda abordagem está na utilização de um

critério matemático, o Método dos Mínimos Quadrados, para o ajuste do coeficiente de modo que as temperaturas geradas pela simulação apresentem o menor desvio possível em relação às medidas experimentais. O procedimento proposto por Beck [Beck, 1970] está em minimizar o valor de (S):

$$S = \sum_{i=1}^{p} (Y_{M+i} - T_{M+i})^{2}$$
(2.27)

em que:

 Y_{M+i} = temperatura medida;

 T_{M+i} = temperatura calculada;

i = instante inicial; e

p = instante final.

A literatura mostra vários trabalhos que aplicam o método de Beck na determinação de coeficiente de transferência de calor h em sistemas de fundição. Kim e Lee [Kim, 1997] determinaram h na solidificação de tubos cilíndricos de alumínio puro e liga Al-Si e alimentaram seu modelo baseado no método de Beck com medições de temperatura tanto no molde quanto no metal em solidificação. De forma semelhante, Ho e Pehlke [Ho, 1985] e Lau e colaboradores [Lau, 1998] instrumentaram seus sistemas de fundição e obtiveram (h) pelo Método de Beck.

Para a situação de moldes refrigerados em lingotamento estático e contínuo, a análise da transferência de calor no molde deve levar em conta todas as resistências térmicas envolvidas na passagem do fluxo de calor, desde o interior do lingote até a água de refrigeração. A Figura (2.17) ilustra as resistências térmicas envolvidas no processo de lingotamento.



Figura 2.17 – Resistências térmicas do sistema lingote/molde no processo de lingotamento contínuo.

em que:

 R_a = resistência térmica da i água de refrigeração [m²/W];

 R_M = resistência térmica da parede do molde [m²/W];

 R_i = resistência térmica da interface metal/molde (*gap*) [m²/W];

 R_{lb} = resistência térmica da camada de lubrificante [m²/W];

 R_s = resistência térmica da casca sólida [m²/W];

 R_L = resistência térmica do aço líquido [m²/W].

Como a determinação da resistência térmica na interface metal/molde é comprometida pela instrumentação para a medição das temperaturas das superfícies do lingote e do molde, uma forma de contornar esta dificuldade consiste em se trabalhar com uma resistência térmica global que traduz todas as resistências existentes a partir da superfície do lingote até o a água de refrigeração. Essa resistência térmica global é uma resistência equivalente em série, sendo dada por **[Krishnan, 1996; Siqueira 2002]**:

$$R_g = \Sigma R = R_a + R_M + R_i + R_{lb}$$
(2.28)

e ilustrada na Figura (2.18)



Figura 2.18 – Representação da resistência térmica global

2.4.6. Desenvolvimento de uma expressão analítica para caracterizar a variação temporal de h_i.

A expressão analítica para a caracterizar a variação temporal de (h_i) foi desenvolvida recentemente por Cheung e colaboradores [Cheung, 2009a]. O desenvolvimento matemático parte do balanço de energia realizado na interface molde/água ou na interface metal/molde em sistema de moldes refrigerados a água:

$$-K\frac{\partial T}{\partial x_i} = h.\Delta T$$
(2.29)

em que:

$\Delta T = T_{\text{molde}} - T_{\infty},$	se considerada interface molde/água;
T _{molde}	é a temperatura do molde;
T_{∞}	é a temperatura da água de refrigeração; e
$\Delta T = T_{metal} - T_{molde}$	se considerada interface metal/molde.

Usando a Equação (2.29) para o caso da interface molde/água, obtém-se:

$$-K\frac{\partial T_{\text{molde}}}{\partial x_{i}} = h(T_{\text{molde}} - T_{\infty})$$
(2.30)

A integração da Equação (2.30) no espaço resulta em:

$$T_{molde} = T_{\infty} + (T_{ms} - T_{\infty})e^{-\frac{h}{K}(x_i - x_{ms})}$$
(2.31)

em que:

$$T_{ms}$$
 = temperatura na superfície do molde; e

 x_{ms} = posição na superfície do molde.

Portanto, quando "x" assume o valor da posição na interface molde/água (superfície do molde), a temperatura T_{molde} representa a temperatura desta interface. Derivando a Equação (2.31) com respeito à coordenada "x" e substituindo na equação fundamental da condução de calor, chega-se a:

$$\rho c \frac{dT_{ms}}{dt} = K \left(T_{ms} - T_{\infty} \right) \frac{h^2}{K^2} e^{-\frac{h}{K} (x_i - x_{ms})}$$
(2.32)

Rearranjando a Equação (2.32) tem-se:

$$dT_{ms} = \frac{h^2}{(\rho cK)_{molde}} (T_{ms} - T_{\infty}) e^{-\frac{h}{K} (x_i - x_{ms})} dt$$
(2.33)

Considerando $x_i=x_{ms}$ e integrando a Equação (2.33) com relação ao tempo:

$$\ln\left(\frac{T_{\rm ms} - T_{\infty}}{T_{\rm ms \ t=0} - T_{\infty}}\right) = \frac{h^2}{\left(\rho c K\right)_{\rm molde}} t$$
(2.34)

Isolando "h" obtêm-se:

$$h = \left[\left(\rho c K \right)_{\text{molde}} \ln \left(\frac{T_{\text{ms}} - T_{\infty}}{T_{\text{ms } t=0} - T_{\infty}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}}$$
(2.35)

em que: T_{ms t=0}= temperatura inicial da superfície do molde

Semelhantemente, para o caso da interface metal/molde a expressão é:

$$h = \left[\left(\rho c K \right)_{\text{metal}} \ln \left(\frac{T_{\text{mes}} - T_{\infty}}{T_{\text{mes } t=0} - T_{\infty}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} t^{-\frac{1}{2}}$$
(2.36)

em que: T_{mes}= temperatura da superfície do lingote

As Equações (2.35) e (2.36) sugerem que a equação que descreve (h) é da forma:

$$h = at^{-m} \tag{2.37}$$

em que: "a" e "m" são constantes

Utilizando a Equação (2.33) para o caso da interface metal/molde:

$$\frac{dT_{mes}}{T_{mes} - T_{ms}} = \frac{a^2 t^{-2m}}{(\rho cK)_{metal}} e^{-\frac{at^{-m}}{K}(x_i - x_{mes})} dt$$
(2.38)

em que:

 x_{mes} = posição na superfície do lingote

Na interface metal/mode para ($x=x_{mes}$), tem-se:

$$\frac{dT_{mes}}{T_{mes} - T_{ms}} = \frac{a^2 t^{-2m}}{(\rho cK)_{metal}} dt$$
(2.39)

Integrando a Equação (2.39), obtem-se:

$$\ln\left(\frac{T_{\text{mes}} - T_{\text{ms}}}{T_{\text{mes t=0}} - T_{\text{ms}}}\right) = \frac{a^2}{(-2m+1)(\rho c K)_{\text{metal}}} t^{-2m+1}$$
(2.40)

Logo, a temperatura na superfície do lingote em função do tempo é dado por:

$$T_{mes} = T_{ms} + \left(T_{mes\ t=0} - T_{ms}\right) e^{\frac{a^2}{(-2m+1)(\rho cK)}_{metal}t^{-2m+1}}$$
(2.41)

Se $T_{mef t=0} > T_{mf}$ e m<0.5, a temperatura do lingote irá diminuir do seu valor inicial até a temperatura da superfície do molde (tempo tendendo a infinito). Entretanto, se $T_{mef t=0} > T_{mf}$ e m>0.5, a temperatura para a superfície do lingote não será igual ao seu valor inicial mesmo quanto t=0. Portanto, isto sugere que somente valores m<0.5 são permitidos.

Logo, o comportamento do coeficiente de transferência de calor global (inverso de R_g) é traduzido como uma curva em decaimento exponencial ao longo do tempo (t) (Equação 2.37) comportamento influenciado pela evolução da formação do gap conforme mostrado na Figura (2.15). A expressão do decaimento exponencial para "h" tem sido determinada

experimentalmente para o caso de lingotamento estático em diversos trabalhos [Santos, 2001; Siqueira, 2002, Canté, 2008; Cruz, 2008; Goulart, 2009, Cheung, 2009b]:

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os objetivos do presente estudo demandaram um trabalho experimental que envolveu: (1) solidificação unidirecional de ligas eutéticas dos sistemas Sn-Cu (Sn-0,7%Cu), Sn-Ag (Sn-3,5% Ag), Sn-Pb (Sn-38,1%Pb); (2) caracterização da estrutura de solidificação dessas ligas.

A sequência experimental consistiu nas seguintes etapas:

- 1. Corte dos metais puros que compõem a liga;
- Cálculo das massas e procedimento de pesagem dos metais puros para a composição da liga;
- 3. Fusão dos metais e homogeneização da liga;
- Vazamento monitorado na lingoteira do dispositivo de solidificação direcional ascendente e solidificação natural da liga;
- Refusão da liga no dispositivo de solidificação unidirecional ascendente vertical, igualmente monitorada;
- 6. Realização do experimento de solidificação direcional, com a refrigeração da chapa molde por um jato de água e com monitorização das temperaturas em diversos pontos ao longo do comprimento do lingote. Para cada sistema de liga foram

utilizadas duas chapas molde com rugosidades diferentes. Portanto, foram dois experimentos de solidificação por liga;

- 7. Análise da composição da liga via fluorescência de raios X;
- 8. Corte longitudinal do lingote para análise metalográfica;
- 9. Medição do espaçamento dendrítico secundário (λ_2).

3.1 – Equipamentos e Materiais Utilizados

A seguir, por ordem de utilização, são descritos de forma sucinta os materiais e equipamentos utilizados.

A – Metais Puros: foram utilizados metais com pureza comercial para a realização dos experimentos. A confirmação é apresentada pelos resultados da análise química na Tabela 3.1. A composição dos elementos puros foi confirmada por análises químicas quantitativas e qualitativas realizadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. O equipamento, utilizado é de modelo Rigaku RIX3100.

Metal	Composição Química % (em peso)											
	Cu	Ag	Fe	Ni	Si	Р	Ti	Sn	Cr	Pb	Zn	
Ag	0,0001	balanço	0,0004	0,0001	-	-	_	_			0,0004	
Cu	balanço	_	_	_	0,09	_	_	-	0,27	0,002	_	
Pb	-	-	0,0020	0.0030	-	-	-	-	-	balanço	0,003	
Sn	_	-	0,0025	0,0006	-	0,0037	0,0022	balanço	-	-	_	

Tabela 3.1 - Composição química da matéria-prima usada nos experimentos
As ligas eutéticas estudadas são do sistema: Sn-Pb, Sn-Cu, Sn-Ag. As Figuras 3.1 A B e C apresentam os diagramas de equilíbrio dos sistemas binários Sn-Pb, Sn-Ag e Sn-Cu, respectivamente.







Figura 3.1 – Diagramas de fases (A) Sn-Pb ;(B) Sn-Ag; (Fonte CD-ROM ASM International)



Figura 3.1 – Diagrama de fase (C) Sn-Cu. (Fonte CD-ROM ASM International)

As composições químicas das ligas foram também verificadas por espectrometria de fluorescência de raios X, permitindo uma aferição mais precisa da composição final das ligas produzidas.

B – Serra de fita: fabricada pela Franho, modelo FM-50, com refrigeração, basicamente para corte do Estanho e do lingote após o ensaio. A refrigeração é de extrema importância para a retirada de cavaco durante o corte.

C - Balança eletrônica de precisão: fabricada pela Marte, modelo AS 5000, com carga máxima 5000g e carga mínima 0,25 g e resolução e sensibilidade de 0,1 g, utilizada para a pesagem dos materiais puros para a composição das ligas.

D - Cadinho de carbeto de Silício: fabricado pela Carbosil, modelo AS 6, revestido internamente com camada consistente de tinta refratária da Carborundum modelo QF – 320, para evitar contaminação do metal líquido, além de contribuir para o aumento da sua vida.

E - Forno tipo mufla: fabricado pela Brasimet, com temperatura máxima 1300 °C, interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.

F–Lingoteira: foram desenvolvida uma série de desenhos para a concepção dessa nova lingoteira e foi fabricado o mais viável do ponto de vista técnico de fabricação, de facilidade de manuseio, eficiência e custo foi fabricado. Para atingir o objetivo de não haver fuga de calor pelas paredes laterais durante os ensaios, trabalhou-se em dois sentidos. Primeiramente, procurou-se em dificultar a saída de calor utilizando um material com condutibilidade térmica inferior ao das lingoteiras até então desenvolvidas (aço carbono) ou seja, foi utilizado uma liga de aço inoxidável AISI 310, cuja condutibilidade térmica é cerca de 72,6 % inferior ao aço carbono AISI 1020. O segundo aspecto alterado para obtenção de uma menor perda de calor lateral foi o aumento de massa das paredes laterais da lingoteira e, consequentemente, o aumento da sua inércia térmica, assim o início da perda de calor lateralmente pelo lingote só terá início posteriormente à solidificação do lingote, não influenciando na estrutura do lingote solidificado.

Para melhor entendimento da nova lingoteira, a mesma está apresentada nas Figuras 3.2 e 3.3. Na Figura 3.3 é possível visualizar a concretização de outro objetivo do projeto da nova lingoteira que é a simplicidade da chapa molde intercambiável, reduzindo o tempo de processo na sua fabricação e, consequentemente, o custo. A Figura (3.4) mostra a lingoteira montada juntamente com o conjunto de termopares.



Figura 3.2 – Imagem gerada por software de CAD 3D da montagem da mova lingoteira.



Figura 3.3 - Imagem gerada por software de CAD 3D da explosão da montagem da nova lingoteira.



Figura 3.4 – Imagem da montagem dos termopares na nova lingoteira.

O material utilizado na confecção da chapa molde foi o aço carbono AISI 1020, já que a função desse componente é realmente facilitar a troca térmica. Então, além da espessura ser fina

(3,00 mm) a condutividade térmica é cerca de 3,6 vezes superior ao restante do material utilizado na lingoteira.

No Anexos 1, 2 e 3 estão apresentados os desenhos completos de cada um dos componentes da nova lingoteira.

A chapa molde intercambiável A 3) tornou-se de fundamental importância para avaliação do efeito da rugosidade superficial na resistência térmica da interface metal / molde. Para tanto, foram feitos alguns testes e padronizados os trabalhos com duas rugosidades muito diferentes. A primeira rugosidade especificada seria a simulação de uma superfície lisa (lixada) simulando uma placa de circuito, ou então a superfície acabada de um molde metálico. A grana utilizada para a obtenção desse acabamento padronizado foi de 220 (Figura 3.5). Nesse processo de lixamento foi obtida uma rugosidade média de 0,33 μ m (Ra). A segunda rugosidade especificada seria uma rugosidade considerada alta para qualquer processo de acabamento. Para a obtenção dessa rugosidade foram feito sulcos concêntricos de 0,1 mm de profundidade em toda a superfície (Figura 3.6), chegando-se a uma rugosidade média de 41,97 μ m, ou seja, 127 vezes maior do que a lixada.



(a)

(b)

Figura 3.5 – Chapa molde intercambiável com acabamento superficial liso, lixada com lixa de grana 220: (a) após utilização no ensaio, e (b) antes da realização do ensaio.



Figura 3.6 – Chapa molde intercambiável com acabamento superficial rugoso, ranhuras de 0,1 mm de profundidade. Depois de realizado o ensaio.

G – **Dispositivo (forno) de solidificação unidirecional ascendente:** esse dispositivo é projetado com o objetivo de permitir a realização de um processo de solidificação unidirecional vertical no sentido ascendente. O processo possibilita a obtenção de uma faixa significativa de taxas de resfriamento, que produz também uma faixa significativa de espaçamentos dendríticos, em um mesmo lingote. Essa faixa torna possível a obtenção das relações funcionais, que descrevem a correlação entre espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas. O dispositivo é um tipo de forno, com uma carcaça externa de aço no formato cilíndrico. Internamente, tem-se um revestimento de refratários, servindo como suporte e delimitando um espaço, no qual se alojam os filamentos helicoidais nus de resistências elétricas, que têm sua potência controlada em uma zona de aquecimento, através de sensores digitais de temperatura. No espaço interno coloca-se a lingoteira, que servirá para comportar o metal fundido. O sistema de refrigeração do dispositivo é formado por um duto, que se localiza na parte inferior central do alojamento onde fica a lingoteira, possibilitando ao fluido de refrigeração atingir a lingoteira na porção inferior, ou seja, diretamente na superfície da chapa molde intercambiável, e promovendo a solidificação unidirecional vertical ascendente.



Figura 3.7 – (A) Conjunto formado pelo dispositivo de solidificação unidirecional e o controlador da potência; (B) Parte interna do dispositivo.

Vários estudos de solidificação unidirecional ascendente já utilizaram anteriormente esse aparato [**Rocha, 2003 A e B, Rosa, 2006; Siqueira, 2002**]. O experimento é monitorado por oito termopares do *tipo* J posicionados em pontos específicos ao longo da lingoteira, como mostra o Anexo (1). Esses termopares são conectados a um retificador e amplificador de sinais analógicos modelo AD1000, que por sua vez se conecta a uma placa de conversão PCI analógico / digital modelo 12/32, instalada em um microcomputador preparado com o programa AQ Dados versão 5.0, todos fabricados pela Lynx Tecnologia, através do qual se fez a leitura, a compensação e o registro das leituras obtidas nos termopares, e assim construir-se o perfil térmico concernente à solidificação das ligas.

O metal líquido é monitorizado termicamente, padronizando-se o acionamento do sistema de refrigeração a água. Quando se atinge o superaquecimento de 10% em relação à temperatura eutética das ligas estudadas a refrigeração é acionada. A fonte extratora de calor é uma chapa

circular de aço carbono 1020 com 3mm de espessura, colocada na base da lingoteira para servir de meio material para separar a liga metálica do fluido de refrigeração. Na Figura 3.8 tem-se a representação esquemática do aparato.



Figura 3.8 – Representação esquemática do dispositivo experimental utilizado para a solidificação dos sistemas de ligas: (1) Computador com placa PCI de conversão A/D e software de aquisição de dados; (2) Camada cerâmica isolante; (3) Resistências elétricas; (4) Lingoteira; (5) Termopares; (6) Condicionador de sinais; (7) Base extratora de calor;(8) Rotâmetro; (9) Controlador de potência; (10) Metal líquido.

H – **Rotâmetro analógico:** fabricado pela Key Instruments em acrílico e com quilha flutuadora de aço inoxidável 304, com faixa de medição de 4 a 36 LPM, é utilizado para o controle do fluxo de água que escoa através da câmara de refrigeração atingindo a chapa molde intercambiável. A exatidão é de \pm 2% em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas limites da ordem de 70°C.

I – Termopares: fabricados tanto pela Ecil quanto pela Salcas, com bainha em aço inox 304 de 1 m de comprimento e diâmetro de 1,6mm. Utiliza-se o termopar do tipo J com junta isolada. **J – Condicionador de sinais:** fabricado pela Lynx Tecnologia, de modelo AD1000 com 32 canais, é responsável pela retificação, filtragem e ganho (amplificação) dos sinais analógicos gerados pelos termopares.

H – Placa de aquisição: fabricada pela Lynx Tecnologias, sob o modelo CAD12/32 PCI, é uma placa PCI para instalação em microcomputador para conversão analógica / digital, ou seja, ela converte o sinal analógico ampliado pela placa condicionadora de sinais em sinais digitais para leitura e registro pelo software.

J – **Software de aquisição e registro:** desenvolvido pela Lynx Tecnologias, o software AQ Dados versão 5.0 faz a leitura, correção e registro dos sinais de leitura obtidos nos termopares durante os ensaios.

3.2 – Metodologia experimental

A metodologia experimental utilizada neste estudo teve como intuito o mapeamento térmico e a caracterização estrutural das ligas eutéticas dos sistemas Sn-Pb, Sn-Cu e Sn-Ag. A descrição detalhada das etapas experimentais é feita nesta seção.

3.2.1 - Procedimento experimental para obtenção do hg=C.tⁿ

Foram monitoradas temperaturas em oito posições, a 3, 6, 10, 15, 20, 35, 50 e 80 mm, respectivamente a partir da interface metal/molde. Após o término da solidificação, os resultados térmicos experimentais foram utilizados para a determinação do coeficiente global de transferência de calor metal/molde (hg) apoiando-se no Método Inverso de Análise da Condução de Calor, descrito na seção 2.4.5.

O modelo matemático baseia-se no método de diferenças finitas que simula as condições de solidificação unidirecional. Esse modelo foi introduzido inicialmente por Spim e Garcia [**2000**] e posteriormente, melhorado. Esta versão foi utilizada recentemente por Canté [2008] e Cheung [2009]. Nesse modelo, o perfil de h_g é obtido de forma automática pelo Método Inverso de

Análise da Condução de Calor. O perfil determinado de h_g é ajustado a uma função tipo potência $-h_g=a.t^{-m}$, conforme representado pela Equação (2.56).

3.2.2 - Metodologia para obtenção das relações funcionais entre variáveis térmicas e distância da fonte extratora de calor

As variáveis térmicas do processo são determinadas experimentalmente após a obtenção dos perfis de temperaturas, de acordo com o seguinte procedimento:

(i) Com base no Método Inverso de Análise da Condução de Calor, os coeficientes transitórios de transferência de calor (h_g) são determinados para todas as composições analisadas, como descritos na seção 3.2.1;

(ii) Partindo dos perfis térmicos provenientes das leituras dos termopares, primeiramente localiza-se a temperatura eutética da liga. Após esta etapa, traça-se uma horizontal a partir de T_E, que intercepta os perfis provenientes dos cinco termopares posicionados no metal líquido. Projetando o ponto de intersecção entre T_E e o perfil no eixo dos tempos, obtêm-se pares ordenados (P, t), definindo o instante exato em que a isoterma eutética atinge um determinado termopar (Figura 3.9 A). Os pares ordenados podem ser representados obedecendo a uma lei experimental do tipo potência (P_E=C.t⁻ⁿ), que é posteriormente derivada (V_E = $\frac{dP}{dt}$), para obter a lei que correlaciona a velocidade com o tempo (V_E=C.t⁻ⁿ). Com o conhecimento das leis P_E=f(t) e V_E=f(t), obtêm-se a equação da velocidade em função da distância da interface metal/molde, que descreve a evolução da velocidade de deslocamento da isoterma T_E ao longo do lingote solidificado (Figura 3.9 C).



Figura 3.9 – Metodologia para obtenção de variáveis térmicas de solidificação: (A) Intersecção da isoterma eutética com os perfis térmicos; (B) Metodologia para cálculo das taxas de resfriamento; (C) Cálculo da velocidade da isoterma eutética.

As taxas de resfriamento (T) para cada posição monitorada pelos termopares, para todas as composições analisadas, são obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura eutética (T_E) com os perfis térmicos obtidos de cada termopar, pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da T_E e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$, conforme procedimento também utilizado por Okamoto - Kishitake [1975] (Figura 3.9 B).

3.2.3 - Caracterização e obtenção dos parâmetros da estrutura de solidificação

A partir do lingote solidificado procedeu-se à preparação para as caracterizações macro e microestruturais das ligas solidificadas, submetendo-as a técnicas metalográficas apropriadas, descritas na sequência:

(i) Primeiramente, fez-se a desmoldagem para a obtenção dos lingotes. Eles foram seccionados em um plano longitudinal médio com a serra de fita já descrita (item B da seção 3.1). Uma metade ficou reservada para o ensaio metalográfico de microestrutura e a segunda metade, para a macroestrutura. Primeiramente, fresou-se a face de uma forma bem lenta e refrigerada com álcool para não ocorrer recristalização superficial; após a regularização da superfície através deste processo de usinagem, a superfície foi lixada com lixas de granulometria de 220 a 600 em banho de água e álcool, para manter-se a integridade estrutural. O ataque utilizado para o exame macrográfico desta superfície foi uma composição de 100 m*l* de H₂O, 2,0 m*l* de HCl e 10 g de FeCl₃.

(ii) Da metade destinada à análise de microestrutura, foi extraída uma tira central e longitudinal com 10 mm de largura 5 m de profundidade. Esta tira foi seccionada em amostras com 15 mm de comprimento respeitando e identificando-se as posições originais no lingote (Figura 4.5), e embutidas a frio em resina epóxi (termofixo) para a preparação dos ensaios micrográficos. O ensaio foi executado priorizando representar da melhor maneira possível a evolução da microestrutura ao longo do lingote. As amostras foram lixadas (de 100 a 1200 mesh) e polidas com pasta de diamante de 6μm e 1μm. O ataque químico para revelar a microestrutura

foi feito com reagente de 10 m*l* HCl com 15 m*l* de glicerina e mais 5 m*l* de HNO₃, para obtenção das imagens utilizadas na medição dos espaçamentos dendríticos secundários.

O mapeamento dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS ou λ_2) foi realizado nas microestruturas obtidas, utilizando as técnicas de medições encontradas na literatura, que é o procedimento proposto por McCartney e Hunt (1981) para os valores de λ_2 . Os valores de λ_2 são obtidos na seção longitudinal. Foram realizadas 20 medições por posição de λ_2 .





Figura 3.10 - Medidas dos espaçamentos dendríticos secundários [McCartney & Hunt 1981].

Capítulo 4

RESULTADOS E **D**ISCUSSÕES

4.1 - Curvas de Resfriamento das Ligas

Nas Figuras 4.1 a 4.6 são apresentadas as curvas de resfriamento referentes a oito posições ao longo do comprimento do lingote a partir da superfície refrigerada para as três ligas eutéticas dos sistemas estudados: SnPb, SnCu e SnAg. Foram realizados dois experimentos para cada liga, correspondendo um experimento para cada tipo de acabamento (lixado ou ranhurado) da chapa molde. As curvas foram obtidas através do processo de solidificação direcional vertical ascendente, utilizando os equipamentos e procedimentos descritos no capítulo 3.

Quando se observam esses gráficos, tem-se que levar em conta que se tratam de dados experimentais e que apresentam certos limites físicos. O principal que se deve levar em conta é o fato que o termopar, por menor que seja, tem uma massa e uma dimensão; portanto, quando neste trabalho se afirma que o termopar está localizado a uma certa distância da interface metal/molde, na realidade a linha central do termopar está posicionada naquela cota. Devido ao fato do termopar ter 1,6 mm de diâmetro de bainha, o termopar começa a 0,8 mm antes daquela posição e termina 0,8 mm após aquela posição. Apesar da sua massa, pode-se afirmar que a temperatura registrada pelo termopar é a temperatura daquela região.



Figura 4.1 – Curvas de resfriamento da Liga Sn – 38% do ensaio com a chapa molde lixada.



Figura 4.2 - Curvas de resfriamento da Liga Sn-38 Pb do ensaio com a chapa molde ranhurada.



Figura 4.3 – Curvas de resfriamento da Liga Sn-0,7% Cu do ensaio com a chapa molde lixada.



Figura 4.4 – Curvas de resfriamento da Liga Sn-0,7% Cu do ensaio com a chapa molde ranhurada.



Figura 4.5 – Curvas de resfriamento da Liga Sn-3,5% Ag do ensaio com a chapa molde lixada.



Figura 4.6 – Curvas de resfriamento da Liga Sn-3,5% Ag do ensaio com a chapa molde ranhurada.

Para evidenciar a importância dos momentos iniciais de solidificação e melhorar a qualidade dos resultados, a frequência de aquisição da temperatura pelo programa de computador foi de 10 Hz (10 aferições por segundo). Os gráficos apresentados são compostos dos pontos de leitura e das curvas sobrepostas aos pontos aferidos.

4.1 - A rugosidade na interface metal / molde

A primeira abordagem do trabalho é a avaliação da influência da rugosidade na cinética do processo de solidificação. Para tanto, foram adotados dois procedimentos; o primeiro é a comparação direta das curvas de resfriamento, e o segundo é a discussão do comportamento de h_g .

Na Figura 4.7 é apresentada a sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Pb já apresentadas separadamente nas Figuras 4.1 e 4.2.

Na Figura 4.8 é apresentada a sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Cu, já apresentadas separadamente nas Figuras 4.3 e 4.4.

Na Figura 4.9 é apresentada a sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Ag, já apresentadas separadamente nas Figuras 4.5 e 4.6.



Figura 4.7 – Sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Pb dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada.



Figura 4.8 – Sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Cu dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada.



Figura 4.9 – Sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Ag dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada.

Nota-se, nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, que existe uma discrepância entre as temperaturas iniciais, principalmente nos três termopares mais distantes da interface metal/molde. Este fato se deve à dinâmica de refusão do lingote imposta pelo banco de resistências. Só pelo fato de ser desligada um pouco antes ou um pouco depois, já altera todo o gradiente de temperaturas do metal líquido. Entretanto, como uma forma de se padronizar todos os ensaios, conforme mencionado no capítulo de metodologia experimental, o sistema de refrigeração a água somente era acionado quando se acusava um superaquecimento de 10°C em relação à temperatura eutética. Em todos os casos observou-se que o termopar mais próximo a chapa molde era o primeiro a acusar esta temperatura e, portanto, este foi o termopar de referência para o acionamento da água de refrigeração. Como se conhece a temperatura inicial de cada termopar, compôs-se um perfil de temperaturas iniciais ajustado por um polinômio de segundo grau, utilizado como condição inicial nas simulações numéricas.

De uma forma global é possível nitidamente visualizar uma melhor extração de calor pela chapa molde ranhurada; entretanto, para os instantes iniciais, percebe-se uma taxa de resfriamento mais intensa proporcionada pela chapa com acabamento lixado.

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam as curvas de resfriamento do metal ainda líquido, respectivamente, uma ampliação das Figuras 4.7, 4.8 e 4.9. Para evidenciar os primeiros termopares, que estão mais próximos da interface metal/molde, as mesmas figuras foram ampliadas, sendo apresentadas, respectivamente, nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.



Figura 4.10 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Pb dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada.



Figura 4.11 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Cu dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada.



Figura 4.12 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Ag dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada.



Figura 4.13 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Pb dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada, evidenciando os primeiros termopares.



Figura 4.14 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Cu dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada, evidenciando os primeiros termopares.



Figura 4.15 – Ampliação da sobreposição das curvas de resfriamento para a liga Sn-Ag dos ensaios com a chapa molde lixada e com a chapa molde ranhurada, evidenciando os primeiros termopares.

4.2 – Determinação do coeficiente global de transferência de calor metal/molde (h_g)

Para a determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_g) utilizou-se o Método Inverso de Análise da Condução de Calor, com as previsões teóricas fornecidas por um modelo de diferenças finitas que simula as condições de solidificação. Como descrito no capítulo 2, tal modelo foi desenvolvido anteriormente por membros do GPS [Santos, 2001; Siqueira, 2003, Canté, 2008; Cruz, 2008; Goulart, 2009, Cheung, 2009b].

A Tabela 4.1 mostra as propriedades termo físicas utilizadas nas simulações do modelo matemático.

Propriedades	Sn-0 7% Cu	Sn-35% Ag	Sn-38 1%Ph
Tropricuates	Sh o, / / Cu	on olo / ng	511 50,1 701 5
Condutividade térmica do sólido	67,0	56,0	54,7
Condutividade térmica do líquido	33.0	56.0	31.7
Conduitvidade termica do irquido	55,0	50,0	51,7
K _L [W/m.K]			
Calar aspecífica do sólido	257.0	227.0	186.2
Calor especifico do sondo	257,0	227,0	100,2
c _S [J/kg.K]			
	2(7.0	207.0	212.0
Calor especifico do líquido	267,0	227,0	212,9
c _L [J/kg.K]			
	7166	7500	9940
Massa específica do solido	/100	/300	8840
$\rho_{\rm S} [{\rm kg/m}^3]$			
	(00)	=====	0.400
Massa específica do líquido	6986	7500	8400
$\rho_L [kg/m^3]$			
Calor Latente	60700	44000	47560
L (J / kg)			
Temperatura eutética	227	221	183

Tabela 4.1 – Propriedades termofísicas das ligas eutéticas dos sistemas Sn-Cu, Sn-Ag, Sn-Pb estudadas [Garcia, 2001, Chellaih, 2007].

As Figuras 4.16 a 4.21apresentam os gráficos comparativos entre as curvas de resfriamento simuladas com os pontos experimentais para as ligas eutéticas SnPb, SnSg e SnCu, para os casos de ensaio em chapa molde com superfícies lixada e ranhurada.



Figura 4.16 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnPb para a chapa molde com superfície lixada.



Figura 4.17 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnPb para a chapa molde com superfície ranhurada.



Figura 4.18 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnCu para a chapa molde com superfície lixada.



Figura 4.19 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnCu para a chapa molde com superfície ranhurada.



Figura 4.20 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnAg para a chapa molde com superfície lixada.



Figura 4.21 – Confronto das curvas de resfriamento simuladas com pontos experimentais para a liga eutética SnAg para a chapa molde com superfície ranhurada.

Confrontando as curvas de h_g para cada liga para as duas situações de chapa molde com superfícies (lixada e ranhurada), obtêm-se as Figuras 4.22 a 4.24.



Figura 4.22 – Confronto das curvas de h_g para chapas moldes, com superfícies lixada e ranhurada para a liga eutética SnPb.



Figura 4.23 – Confronto das curvas de h_g para chapas moldes, com superfícies lixada e ranhurada para a liga eutética SnCu.



Figura 4.24 – Confronto das curvas de h_g para chapas moldes, com superfícies lixada e ranhurada para a liga eutética SnAg.

Como desenvolvido no capítulo 2, h_g é analiticamente definido por uma função do tempo na forma: $h_g = a t^{-m}$, e que é comprovado experimentalmente no presente trabalho. A síntese dos resultados obtidos é apresentada na Tabela 4.2 através dos coeficientes *a* e *m*.

Tabela 4.2 – Coeficientes da expressão $h_g = a t^{-m}$ obtidos no confronto das curvas teóricas e práticas.

Liga eutética e acabamento da chapa molde	а	m
SnPb – Lixada	6800	0,16
SnPb – Ranhurada	5500	0,04
SnCu – Lixada	4900	0,21
SnCu – Ranhurada	4800	0,03
SnAg – Lixada	4600	0,22
SnAg – Ranhurada	3500	0,12

Comparando os gráficos dos coeficientes de transferência de calor h_g para os casos de solidificação usando chapas molde com superfícies lixada e ranhurada (Figuras 4.22 a 4.24), nota-se, nos três sistemas de ligas, que para os instantes iniciais do processo de solidificação a chapa molde com a superfície lixada proporciona melhor transferência de calor. Posteriormente, após o cruzamento das curvas, a chapa molde com superfície ranhurada é que extrai melhor o calor. Neste sentido a parcela de transferência newtoniana de calor pode ser separada em duas fases: antes do cruzamento e depois do cruzamento das curvas de h_g.

1- Antes do cruzamento das curvas de h_g, conforme descrito na seção 2.4.2., o principal fator influente é a molhabilidade do metal líquido, regida pela tensão superficial, sobre a superfície do molde. Como a chapa molde com superfície ranhurada possui picos e vales mais pronunciados do que a chapa molde com superfície lixada, a tensão superficial do líquido não permite que a superfície ranhurada seja completamente molhada pelo metal líquido. Portanto, nos instantes iniciais, a chapa molde com superfície lixada possui melhor molhabilidade e assim, garante uma extração de calor mais eficiente;

2- Depois do cruzamento das curvas de h_g, já existe uma casca de metal sólido. Portanto, o mecanismo que rege a transferência de calor não é mais controlada pela molhabilidade do metal líquido sobre a superfície do molde, e sim pela relação de contração da casca sólida e a chapa molde. Para o caso da solidificação usando a chapa molde com superfície lixada, o *gap* de ar formado se dá principalmente pelo movimento de afastamento da face do lingote em relação à chapa molde na direção longitudinal do lingote. Para o caso da solidificação usando a chapa molde com superfície ranhurada, tal movimento de afastamento na direção longitudinal também ocorre; entretanto, também existe um componente na direção transversal com efeito mais relevante. Primeiramente, a superfície ranhurada da chapa molde impõe também a geração de uma superfície ranhurada no lingote, formando uma espécie de encaixe "macho-fêmea". Como se tem em questão diferentes materiais (aço e ligas de estanho), existe localmente uma diferença entre comportamentos de contração. Portanto, o contato entre as faces das ranhuras aço/liga de Sn é melhorado e desta forma, cada ranhura acaba funcionando como se fosse uma aleta. Assim, o movimento longitudinal afasta, por exemplo o pico de uma ranhura da chapa molde em relação

ao vale de uma ranhura da superfície do lingote. A Figura 4.25 mostra o aspecto da superfície do lingote resultante obtido pelo contato com as chapas molde com superfície lixada e ranhurada.



(a)



(b)

Figura 4.25 – Aspecto da superfície do lingote resultante do contato com: a) chapa molde lixada b) chapa molde ranhurada.

Levando à realidade da indústria eletrônica, as soldas possuem uma pequena massa se comparada com a massa do lingote estudado. Portanto, a solidificação se dá em tempos muito curtos, podendo-se dizer que está dentro do tempo transcorrido antes de ocorrer o cruzamento entre as curvas de h_g . Assim, é mais interessante para a indústria eletrônica que as placas de circuito tenham a menor rugosidade superficial possível para que a solidificação se concretize no menor tempo possível.

Comparando-se os perfis de h_g da liga clássica utilizada em solda (eutético Sn-Pb) em relação às outras (eutéticos Sn-Cu e Sn-Ag), tanto para o caso usando chapa molde com acabamento lixado quanto ranhurado, o perfil de h_g da liga eutética Sn-Pb é sempre mais alto, o que justifica, apesar dos problemas ambientais, o uso preferencial dessa liga em soldas.

4.3 - Velocidades das frentes de solidificação

A velocidade experimental de deslocamento da isoterma eutética (V_E) de cada liga foi determinada por meio da derivada da função P = f (t) obtida experimentalmente, isto é, $V_E = dP/dt$, como explanado nos capítulos 2 e 3. Observa-se nas Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 que, nos instantes iniciais, a frente de solidificação é mais veloz para a chapa molde lixada, comportamento mais pronunciado nas ligas SnPb e SnCu; mas, depois dos 10 mm iniciais a velocidade passa a ser maior nos casos onde a chapa molde é ranhurada. O cruzamento entre as curvas de velocidade é também reflexo do comportamento das curvas de h_g.



Figura 4.26 – Pontos experimentais e curvas simuladas da velocidade da frente de solidificação, em função da posição para a liga SnPb.



Figura 4.27 – Pontos experimentais e curvas simuladas da velocidade da frente de solidificação, em função da posição para a liga SnCu.



Figura 4.28 – Pontos experimentais e curvas simuladas da velocidade da frente de solidificação, em função da posição para a liga SnAg.

4.4 – Estruturas de solidificação: macroestrutura e microestrutura

4.4.1 – Imagens macrográficas

Os cuidados observados no projeto e desenvolvimento da nova lingoteira valeram pela qualidade da direcionalidade das estruturas solidificadas, pois não houve influência alguma de fuga de calor lateral, conforme evidenciam as macroestruturas na Figura 4.29. As macroestruturas também refletem os elevados valores do coeficiente global de transferência de calor encontrados, já que uma eficiente extração de calor por parte do molde favorece a predominância da zona colunar. Em nenhum dos casos é observada a existência de grãos equiaxiais na parte superior do lingote.



Figura 4.29 – Macrografias: (A) SnPb; (B) SnCu e (C) Sn Ag. As dimensões externas de cada um dos lingotes são de 43 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento.

4.4.2 - Caracterização da microestrutura de solidificação

Para elaboração das imagens micrográficas e posterior controle das posições e distâncias, foi utilizado o esquema do posicionamento das amostras conforme apresentado na Figura 4.30. A Tabela 4.3 mostra a cota do centro de cada amostra em relação à base do lingote.

	AM ₁	AM ₂	AM ₃	AM ₄	AM ₅	AM ₆	AM ₇
COTA EM RELAÇÃO A BASE DO LINGOTE (MM)	70,0	21,5	37,0	52,5	68,0	83,5	98,0

Tabela 4.3- Posição do centro de cada amostra (AM) em relação a base do l	ingote.
---	---------


Base do lingote (interface metal/molde)

Figura 4.30 - Posições das amostras no lingote retiradas para análise da microestrutura

As imagens das Figuras 4.31 a 4.37 foram extraídas de amostras da liga SnAg de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.30. Em cada figura há algumas imagens referentes à mesma posição na amostra. As imagens das Figuras 4.38 a 4.44 foram extraídas de amostras da liga SnCu. Em ambos os caso, apesar de se tratar de ligas de composição eutética, as condições de solidificação fora do equilíbrio não favorecem o crescimento de morfologias regulares que decorrem de um estrito crescimento cooperativo, por exemplo, o crescimento lamelar. Consegue-

se, em alguns casos, até a visualização de ilhas de colônias eutéticas, mas o crescimento é mesmo predominantemente dendrítico (fase matriz). Analisando a evolução do crescimento dendrítico desde a base até o topo do lingote, observa-se que os ramos dendríticos partem refinados da base do lingote e vão engrossando até o topo do lingote. A extração de calor mais eficiente no início da solidificação (valores de h_g mais elevados) proporciona o refino da microestrutura; mas a evolução do *gap* (diminuição dos valores de h_g), juntamente com a evolução da camada solidificada (que aumenta gradativamente a resistência térmica), torna a extração de calor menos intensa favorecendo o aparecimento de dendritas mais grosseiras.



Figura 4.31 – Imagens da posição 7 (98,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag.



Figura 4.32 – Imagens da posição 6 (83,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag.



Figura 4.33 – Imagens da posição 5 (68,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag.



Figura 4.34 – Imagens da posição 4 (52,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag.



Figura 4.35 – Imagens da posição 3 (37,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag.



Figura 4.36 – Imagens da posição 2 (21,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag.



Figura 4.37 – Imagens da posição 1 (7,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-3,5Ag – Base do lingote.



Figura 4.38 – Imagens da posição 7 (98,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu.



Figura 4.39 – Imagens da posição 6 (83,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu.



Figura 4.40 – Imagens da posição 5 (68,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu.



Figura 4.41 – Imagens da posição 4 (52,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu.



Figura 4.42 – Imagens da posição 3 (37,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu.



Figura 4.43 – Imagens da posição 2 (21,5 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu.



Figura 4.44 – Imagens da posição 1 (7,0 mm da base) das amostras no lingote Sn-0,7Cu.

As microestruturas reveladas no plano longitudinal ao fluxo de calor possibilitam caracterizar as ramificações dendríticas secundárias e medir os espaçamentos entre essas ramificações. Neste trabalho, os espaçamentos secundários das ligas eutéticas Sn-Cu e Sn-Ag foram medidos utilizando a técnica descrita na seção de metodologia experimental. Posteriormente, foram correlacionados com a velocidade da frente de solidificação. As medições foram realizadas com o auxílio de um programa computacional denominado Image Tool for Windows, versão 3.00, desenvolvido pela *University of Texas Health Science Center - San Antonio*.

Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são mostradas, respectivamente para as ligas eutéticas Sn-Cu e Sn-Ag, os valores do espaçamento dendrítico secundário em cada uma das posições referenciadas na Figura 4.30. Os dados mostrados são resultados de quatro medições executadas em cada uma das cinco imagens de cada uma das posições, ou seja, cada medida de λ_2 é a média aritmética de 20 medições em cada uma das posições. A Tabela 4.4 também apresenta os valores máximos e mínimos de cada posição, assim como o desvio padrão e a distância até a base refrigerada.

Medições dos Espaçamentos λ_2 x Posição								
Posição	Tamanho da amostra	λ_2	Máx	Mín	Desvio Padrão			
	[mm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]			
1	14,0	8,7	10,9	7,4	1,1			
2	15,0	12,7	15,5	10,2	1,8			
3	16,0	15,9	19,4	11,3	2,0			
4	15,0	22,0	29,8	18,9	2,4			
5	16,0	26,3	33,6	19,9	4,0			
6	15,0	28,2	36,2	21,0	3,9			
7	14,0	37,6	71,8	27,6	12,2			

Tabela 4.4- Espaçamento dendrítico secundário medido na região central do lingote da liga Sn-0,7% Cu.

Tabela 4.5– Espaçamento dendrítico secundário medido na região central do lingote da liga Sn-3,5% Ag.

Medições dos Espaçamentos λ_2 x Posição								
Posição	Tamanho da amostra	λ_2	Máx	Mín	Desvio Padrão			
	[mm]	[µm]	[µm]	[µm]	[µm]			
1	14,0	11,1	14,4	8,1	2,0			
2	15,0	14,3	17,3	11,3	1,8			
3	16,0	20,0	23,4	15,6	2,3			
4	15,0	26,9	31,6	22,6	3,1			
5	16,0	24,7	30,9	19,5	3,0			
6	15,0	23,9	28,0	19,3	2,4			
7	14,0	32,6	53,5	20,2	8,7			

De posse das dimensões de λ_2 , pode-se avaliar a influência da velocidade da frente de solidificação na formação da microestrutura de cada liga. A Figura 4.45 mostra o gráfico do espaçamento dendrídico secundário em função da posição para a liga SnAg. A Figura 4.46, mostra o gráfico do espaçamento dendrídico secundário em função da posição para a liga SnCu. No gráfico da Figura 4.45 observa-se um decréscimo do valor do espaçamento dendrítico secundário para as duas últimas posições do gráfico (P₅= 68,0 mm e P₆=83,5 mm) resultante do aumento da velocidade de deslocamento da isoterma de temperatura eutética (T_E) devido à progressiva redução do superaquecimento do líquido à frente da isoterma (T_E) assim como à progressiva redução de liberação de calor latente. Isto significa que a tendência inicial de diminuição da velocidade de deslocamento da isoterma (T_E) sofrerá uma reversão passando para uma situação de crescimento em direção ao final do sistema. Os efeitos dessa aceleração refletiu na microestrutura de solidificação, reduzindo o espaçamento dendrítico secundário nas posições P₅ e P₆ da liga eutética Sn-Ag. Este efeito de reversão microestrutural não ocorre na liga eutética Sn-Cu, conforme pode-se observar na Figura (4.46), o que pode ser atribuído a uma condutibilidade térmica no líquido pior em relação a liga eutética Sn-Ag (Tabela 4.1). Portanto, o superaquecimento no líquido se dissipa de forma mais difícil. Adicionalmente, o calor latente da liga eutética Sn-Cu é maior do que o da Sn-Ag.



Figura 4.45 – Gráfico da dispersão das medicões de espaçamento dendrítico secundário em cada uma das posições, para a liga de Sn-3,5% Ag.



Figura 4.46 – Gráfico da dispersão das medicões de espaçamento dendrítico secundário em cada uma das posições, para a liga de Sn-0,7% Cu.

Avaliando esses mesmos espaçamentos dendríticos em função da velocidade obtém-se a Figura 4.47 para as ligas eutéticas do sistema SnAg e SnCu. Os dois últimos pontos da Figura (4.45) (posições P₅ e P₆) pelo fato de sofrerem influência do efeito terminal (reversão da velocidade), não estão incluídos no gráfico da liga Sn-Ag da Figura (4.47). Pode-se observar nos gráficos da Figura 4.47, para ambas as ligas, uma função com expoente igual a –0,9 caracteriza melhor a variação experimental do espaçamento dendrítico secundário com a velocidade de deslocamento da frente de solidificação. Classicamente, a literatura [**Kirkaldy, 1997**] reporta o expoente como -2/3, isto é, λ_2 =f (V_L)^{-2/3}, em que V_L se refere a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus. Entretanto, as ligas em estudo, tratam-se do crescimento de um eutético. Se fosse crescimento regular (como lamelas) ou mesmo sendo irregular com duas fases distintas (como em ligas Al-Si onde às vezes se mede distâncias entre partículas de Si como espaçamento interfásico deveria obedecer a uma lei do tipo λ^2 V =CTE, ou λ = CTE V^{-1/2} [**Garcia, 2001**]. As microestruturas mostradas nas Figuras (4.31 a 4.44) referem-se a um eutético de não-equilíbrio com morfologia irregular e com a fase matriz crescendo dendriticamente. Assim a lei λ_2 =f(V_L^{-2/3}) não se aplica já que a velocidade é da frente eutética e não da isoterma *liquidus*.



Figura 4.47 – Curvas de espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade simulada da frente de solidificação, para as ligas eutéticas do sistema Sn-Ag e Sn-Cu

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1. Conclusões

A análise dos resultados experimentais obtidos, as correlações e comparações realizadas permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

1. O método utilizado para a determinação do coeficiente de transferência de calor global em função do tempo, que emprega o do Método Inverso de Análise da Condução de Calor juntamente com os resultados experimentais de temperatura, demonstra-se confiável e extremamente versátil. Os resultados da análise conduzem a expressões experimentais do tipo $h_g = at^{-m}$ [W/m²K], confirmando o desenvolvimento analítico apresentado. Os coeficientes determinados são:

Liga eutética e acabamento da chapa molde	а	m
SnPb - Lixada	6800	0,16
SnPb - Ranhurada	5500	0,04
SnCu - Lixada	4900	0,21
SnCu – Ranhurada	4800	0,03
SnAg - Lixada	4600	0,22
SnAg - Ranhurada	3500	0,12

2. Quando mantidas condições de solidificação similares, nos casos da solidificação utilizando chapas molde com superfície lixada e ranhurada, os coeficientes globais de transferência de calor (h_g), determinados para as ligas eutéticas Sn-Pb, Sn-Ag e Sn-Cu analisadas, apresentam valores mais elevados nos instantes iniciais para o caso de solidificação em chapa molde lixada devido à melhor molhabilidade para a superfície com acabamento de menor rugosidade. Posteriormente, após a formação de uma casca solidificada, devido a diferentes comportamentos de contração entre o encaixe tipo macho-fêmea entre as superfícies do lingote e da chapa molde ranhurada, há um melhor contato entre as superfícies. Portanto, a eficiência na transferência de calor na interface metal/molde passa a ser superior em relação à chapa molde lixada. Levando à realidade da indústria eletrônica, como a solidificação se dá em tempos muito curtos, é mais interessante que as placas de circuito tenham a menor rugosidade superficial possível para que a solidificação se concretize no menor tempo possível.

3. Tanto para o caso das solidificações usando chapa molde com acabamento lixado quanto ranhurado, o perfil de h_g da liga eutética Sn-Pb é sempre mais alto, o que se justifica em termos de sua maior molhabilidade e menor temperatura de fusão, apesar dos problemas ambientais, o uso preferencial dessa liga em soldas.

4. Comparando-se o comportamento da velocidade de deslocamento da isoterma de temperatura eutética para os casos de solidificação nas chapas molde com superfície lixada e

ranhurada, observa-se que segue o comportamento das respectivas curvas de h_g . Isto é, nos instantes iniciais a frente de solidificação é mais veloz para a chapa molde lixada e, posteriormente, a velocidade passa a ser maior no caso onde a chapa molde é ranhurada.

5. A microestrutura apresentada pelas ligas eutéticas Sn-Cu e Sn-Ag estudadas são de eutético de não-equilíbrio com morfologia irregular e com a fase matriz crescendo dendriticamente. A variação dos espaçamentos dendríticos secundários, em função da velocidade de deslocamento da isoterma da temperatura eutética, pode ser representada por uma lei exponencial caracterizada pelo expoente experimental de -0,9, ou seja:

- Liga eutética Sn-Ag: $\lambda_2 = 8.V^{-0.9}$;

- Liga eutética Sn-Cu: $\lambda_2 = 7.V^{-0.9}$,

em que: λ_2 [µm] e V [mm.s⁻¹]

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Com base nas análises teóricas e experimentais desenvolvidas nesse trabalho, são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Estender a análise desenvolvida neste trabalho a outras ligas de interesse na soldagem de componentes eletrônicos, por exemplo, a liga ternária Sn-Ag-Cu;

 Avaliar o efeito da corrosão (impedância e polarização) em ligas eutéticas do sistema Sn-Cu e Sn-Ag;

3. Realizar medições de condutividade elétrica comparativas entre as ligas eutéticas Sn-Pb, Sn-Cu, Sn-Ag.

Bibliografia

- ASM International, "Binary Alloy Phase Diagrams", CD-ROM, Second Edition, 1995
- Beck, J. V. Nonlinear estimation applied to the nonlinear inverse heat conduction problem, International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 13, pp. 703-716, 1970.
- Bejan, A. Heat Transfer, John Wiley & Sons., New York, 1993.
- Billia B.; Jamgotchian H. Ad Capella L., Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys, Acta Metallurgica, v. 29, pp. 1785-1789, 1981
- Biloni, H., Morando, R. On the nature of the chill zone in ingot solidification. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 242, p. 1121. 1968.

- Bouchard D.; Kirkaldy, J. S., Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally binary alloys, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 28B, pp. 651-663, 1997.
- Bower, T. F., Flemings, M. C. *Formation of chill zone in ingot solidification*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 239, p. 216, 1967.
- Burden M. H.; Hunt J. D., Cellular and dendritic growth I. *Journal of Crystal Growth*, v. 22, pp. 99-108, 1974.
- Canté, M. V. ; Spinelli, J. E. ; Ferreira, I. L. ; Cheung, N. ; Garcia, A. . Microstructural Development in Al-Ni Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions. Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science, v. 39, p. 1712-1726, 2008.
- Canté, M. V., Spinelli, J. E., Ferreira, I., Cheung, N., Garcia, A., *Microstructural Development in Al-Ni Alloys Directionally Solidified under unsteady-state conditions*, Metallurgical and Materials Transactions a, 1712- 1726, 2009.
- Caram, R & Garcia, A.; The Use of Dendritic Microstructure Growth to Evaluate the Metal-Mold Heat Transfer Coefficient in the Foundry Process; 1 MechE Conference Transactions, The Institution of Mechanical Engineers, London, V. 2, p 555-559, 1995.
- Çardili E.; Gündüz M., The directional solidification of Pb-Sn alloys, *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.
- Chalmers, B. The structure of ingots. *The Journal of the Australian Institute of Metals*, v. 8, p 255, 1968.
- Chalmers, B., Winegard, W. C. Supercooling and dendritic freezing in alloys. *Transactions of the ASM*, v. 46, pp.1214, 1954.
- Chellaih, T.; Kumar, G.; Prabhu, N.; *Effect of thermal contact heat transfer on solidification of Pb–Sn and Pb-free solders*. Materials & Design, 28, pp. 1006-1011, 2007.

- Chen M.; Kattamis T. Z., *Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys*, Materials Science and Engineering A, v. 247, pp. 239-247, 1998.
- Cheung, N., Interação entre uma Base de Conhecimento e um Modelo Matemático de Solidificação na Análise da Qualidade no Lingotamento Contínuo de Aços, Dissertação de Mestrado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 1999.
- Cheung, N. ; Ferreira, I. L. ; Pariona, M. M. ; Quaresma, J. M. V. ; Garcia, A. . Melt characteristics and solidification growth direction with respect to gravity affecting the interfacial heat transfer coefficient of chill castings. Materials and Design, v. 30, p. 3592-3601, 2009b.
- Cheung, N., Santos, N.S., Quaresma, J.M.V., Dulikravich, G.S.; Garcia, A. Interfacial heat transfer coefficients and solidification of an aluminum alloy in a rotary continuous caster, International Journal of Heat and Mass Transfer v.52, pp. 451–459, 2009a.
- Couthard J. O.; Elliot R., *The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions*, Journal of the Institute of Metals, v. 95, pp. 21-23, 1967.
- Cruz, K. A. S. ; Spinelli, J. E. ; Ferreira, I. L. ; Cheung, N. ; Garcia, A. . Microstructural development in Al Sn alloys directionally solidified under transient heat flow conditions. Materials Chemistry and Physics, v. 109, pp. 87-98, 2008.
- Cruz, K. A. S. Microestrutura de Solidificação, Resistências Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008, Tese de Doutorado.
- Ding G. L.; Tewari S. N.. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic, Journal of Crystal Growth, v. 236, pp. 420-428, 2002.
- Ding G.; Huang W. D.; Huang X.; Lin X.; Zhou Y., On primary dendritic spacing during unidirectional solidification, Acta Materialia, v. 44, n. 9, pp. 3705-3709, 1996.

- Drevet B.; Nguyen Thi, H.; Ccamel D.;Billia B.; Dupouy M. D., Solidification of aluminumlithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection, *Journal of Crystal Growth*, v. 218, pp. 419-433, 2000
- Edvanderson T.; Frediksson H.; Svensson I., A study of the solidification process in low-carbon manganese steels, Metals Science, pp. 298-306, 1976
- Feng J.; Huang W. D.; Lin X.; Pan Q. Y.; Li T.; Zhou Y. H., Primary cellular/dendrite spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification, Journal of Crystal Growth, v. 197, pp. 393-395, 1999.
- Flemings, M.C., Solidification processing, Nova York: McGraw Hill, 1974.
- Flood, S. C., Hunt, J. D. Columnar and equiaxed growth I. A model of a columnar front with a temperature dependent velocity. Journal of Crystal Growth, v. 82, pp. 543-551, 1987A.
- Flood, S. C., Hunt, J. D. Columnar and equiaxed growth II. Equiaxed growth ahead of a columnar front. Journal of Crystal Growth, v. 82, pp. 552-560, 1987B.
- Garcia A., "Solidificação: Fundamentos e Aplicações", Editora da Unicamp, São Paulo, Brasil, 2001.
- Garcia, A & Clyne, T.W.; A Versatile Technique for Characterization of Metal-Mold Heat Transfer and Correlation with Thermal and Structural Effects. Solidification Technology in the Foundry and Casthouse; The Metals Society; pp 33-39, 1983.
- Garcia, A. & Prates, M. Mathematical Model for the Unidiretional Solification of Metals I: Cooled Molds, Metallurgical Transactions, v.98, pp.449-453, 1978.
- Garcia, A. Clyne, T.W. & Prates, M. *Mathematical Model for the Unidiretional Solidification of Metals II: Massive Molds*, Metallurgical Transactions, v.108, pp.85-92, 1979.
- Goudie, N. J. & Argyropoulos, S. A. "Technique for the Estimation of Thermal Resistance at Sold Metal Interfaces Formed During Solidification and Melting" Canadian Metallurgical Quartely, v. 34, pp. 73-84, (1995)

- Goulart, P ; Cruz, K ; Spinelli, J ; Ferreira, I ; Cheung, N ; Garcia, A . Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al-Fe alloys. Journal of Alloys and Compounds, v. 470, p. 589-599, 2009.
- Günduz, M; Çardili E., *Directional solidification of aluminium–copper alloys*, Materials Science and Engineering A, v. 327 (2), pp. 167–185, 2002.
- HO, K. & Pehlke, R. D., *Metal-mold interfacial heat transfer*, Metallurgical Transactions B, v. 16B, pp. 585- 594, 1985.
- HO, K. & Pehlke, R.D. *Mechanisms of Heat Transfer at a Metal/Mold Interface*, Transactions of the American Foundry Society, v.92, pp.587, 1984.
- Horwath J. A.; Mondolfo L. F., *Dendrite growth*, Acta Metallurgica, v. 10, pp.1037-1042. 1962.
- Hunt J. D., *Keynote address: Cellular and primary dendrite spacings*, International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979
- Hunt J. D.; Lu S. Z., *Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, pp. 611-623, 1996.
- Incropera, F. P. & Dewitt, D. P.; *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* 3. ed., John Wiley & Sons, 1990.
- Jackson, K. A., Hunt, J. D., Uhlmann, D. R. *On origin of equiaxed zone in castings*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 236 (2): 149-&, 1966.
- Kester "Lead Free Alloys". Disponível em: <u>http://www.kester.com/en-US/leadfree/alloys.aspx</u> Acessado em: 05/2009.
- Kim, T. & Lee, Z. *Time varying heat transfer coefficients between tube-shaped casting and metal mold*, International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 40, n. 15, pp. 3513-3525, 1997.
- Kirkaldy J. S.; Liu L. X; Kroupa A., Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites-i. Experiments, Acta Metallurgica Materiallia, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.

- Krishnan, M. & Sharma, D. G. R. Determination of the interfacial heat transfer coefficient h in unidirectional heat flow by Beck's nonlinear estimation procedure~International Communications in Heat Mass Transfer", v. 23, n. 2, pp. 203-214, 1996.
- Kurz W. & Fisher D. J., *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications. Switzerland, 1984/86/89/92.
- Lapin J.; Klimova A.; Velisek R.; Kursa., *Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy*, Scripta Materialia, v. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.
- Lau, F.; Lee, W.B.; Xiong, S. M. & Liu, B. C.; A study of the interfacial heat transfer between na iron casting and a metallic mould, Journal of Materials Processing Technology, v. 79, pp. 25-29, (1998)
- Lee S. M.; O'Reilly K. A. Q.; Cantor B.; Hong C. P., *Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting*, Materials Science and Engineering A, v. 249, pp.233-240, 1998.
- Li J.; Yang G.; Zhou Y., *Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts*, Materials Research Bulletin, v. 33, n. 1, pp. 141-148, 1998.
- Li M.; Mori T.; Iwasaki H., Effect of solute convection on the primary arm spacing of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification, Materials Science Engineering A, v. 265, pp. 217-223, 1999.
- Li Q.; Beckermann C., *Evolution of the siderbranch structure in free dendritic growth*, Acta Materialia, v. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.
- Lima M. S. F.; Goldenstein H., *Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy*, Journal of Crystal Growth, v. 208, pp. 709-716, 2000.
- Loulou, T.; Artyukhin, E.A.; Bardon, J. P.; *Estimation of thermal contract resistance during the first stages of metal solidification process: II experimental setup and results*; International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 42, pp. 2129-2142, (1999)

- Lqes "Mudanças no universo das soldas!". Disponível em: <u>http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2004/l</u> <u>qes_news_novidades_409.html</u> Acessado em: 05/2009.
- McCartney D. G.; Hunt J. D., *Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys*, Acta Metallurgica, v. 29, pp. 1851-1863, 1981
- Nishida, Y.; Droste, W. & Engler, S.; The Air-Gap Formation Process at the Casting-Mold Interface and the Heat Transfer Mechanism through the Gap; Metallurgical Transactions B, v. 17B, pp. 833-844, 1986.
- O'Dell S. P.; Ding G. I; Tewari S. N., *Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 30A, pp. 2159-2165, 1999.
- Ohno, A. Formation mechanism of the equiaxed chill zone in ingots. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 10, p. 459, 1976.
- Okamoto T.; Kishitake K., *Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys*, Journal of Crystal Growth, v. 129, pp. 137-146, 1975
- Osório W. R.; Garcia A., *Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition*, Materials Science and Engineering A, v. 325, pp. 103-111, 2002.
- Osório, W.R., Santos, C.A., Quaresma. J.M.V., Garcia, A., *Mechanical properties as function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings*, Journal of Materials Processing Technology, v. 143, pp. 703-709, 2003.
- 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, pp. 168-181, 2004.

- Poirier, D.R. & Poirier, E.J. *Heat Transfer Fundamentals for Metals Casting*, The Minerals, Metals and Materials Society, 1994.
- Prabhu, K.N.; Madheswaran, D.; Kumar, T.S.P & Venkataraman, N., Computer Modeling of Heat Flow and Microstruture Fineness in Chill-Cast Aluminum Alloy LM-24, AFS Transactions, v.92, pp.661-677, 1992.
- Prates, M.; & Biloni, H., *Variable Affecting the Nature of the Chill Zone*, Metallurgical Transactions, v.3, pp.1501-1510, 1972.
- Quaresma, J.M.V., Santos, C.A., Garcia, A., Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties of Al-Cu alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 31A, pp. 3167-3178. 2000.
- Rios C. T.; Caram R., Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in na Al-Si-Cu, Journal of Crystal Growth, v. 174, pp. 65-69, 1997
- Rocha O. F. L., Siqueira C. A.; Garcia A. Análise teórico-experimental dos espaçamentos celulares na solidificação unidirecional da liga Sn-1%Pb, Anais do CBECIMAT/2000 (CD-ROM), Águas de São Pedro-Sp, pp. 31301-31312, 2000.
- Rocha O. F. L., Siqueira C. A.; Garcia A.. Teoretical-experimental analysis of the cellular/dendrite transition during unidirectional solidification of Sn-Pb alloys, Materials Research, v. 5, n. 3, pp. 391-397, 2002.
- Rocha, O. F. L., Siqueira, C. A., Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys, *Materials Science and Engineering A*, v. 347, pp. 59-69. 2003A.
- Rocha, O. F. 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, pp. 995-1006, 2003B.

- 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, pp. 111 - 118, 2003C.
- Rosa, D. M. Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007, Tese de Doutorado.
- Rosa, D.M., Spinelli, J. E., Ferreira, I.L., Garcia, A., Cellular growth during transient directional solidification Pb-Sb alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 422, pp.227-238, 2006.
- Ruddle, R. W.; "The Solidification of Casting", 2. ed. Institute of Metals Series, No. 7 1975.
- Santos, C. A. ; Quaresma, J. M. V. ; Garcia, A. . Determination of Trasient Interfacial Heat Tranfer Coefficients in Chill Mold Castings. Journal of Alloys and Compounds, v. 319, n. 1-2, p. 174-186, 2001.
- Santos, C.A. Influências das Taxas Direcionais de Resfriamento na Evolução da Solidificação em Sistemas Metal/Molde, Dissertação de Mestrado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas(SP), 1997.
- Sharma, D. G. R. & Krishnan, M. Simulation of Heat Transfer at Casting Metal-Mold Interface, AFS Transaction, v.91, pp. 429-38, 1991.
- 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, pp. 126-134, (2002)
- Southin, R. T. Discussion of Influence of mechanical stirring on columnar to equiaxed transition in aluminum-copper alloys, *Transactions of the Metallurgical of Society AIME*, vol 242 (10), pp. 2240-&, 1968.

- Spim Jr., J. A. Aplicação da Modelagem Matemática na Definição Integral da Solidificação para Projeto ou Reprogramação de Sistemas de Fundição, Tese de Doutorado, UNICAMP/FEM/DEMA, 1996.
- Spinelli J. E; Ferreira I. L.; Garcia A., Influence of melt convection on the columnar to equiaxed transition and microstructure of downward unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 384, pp. 217-226, 2004.
- Spinelli, J.E., Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo, 2005
- Spittle J. A.; Lloyd D. M., Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions, Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals, pp. 15-20, 1979
- Tiedje N.; Hansen P. N.; Pedersen A. S., *Modeling of primary and secondary dendrites in a Cu-6 wt pct Sn alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, pp. 4084-4093, 1996.
- Trivedi R., *Interdendritic spacings. A comparison of theory and experiment*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.
- Trivedi R.; Liu S.; Mazumber P.; Simsek E., *Microstructure development in the directionally* solidified Al-4.owt% Cu alloy system, Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, pp. 309-320, 2001.
- Tunca N.; Smith R. W., Variation of dendrite arm spacing in Al-rich Zn-Al off-eutectic alloys, Journal of Materials Science, v. 23, pp. 111-120, 1988.
- Walton, D., Chalmers, B. *The origin of the preferred orientation in the columnar zone of ingots*.Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 215, p. 447, 1959.
- Wan X.; Han Q.; Hunt J. D., Different growth regimes during directional dendritic growth, Acta Materiallia, v. 45, n. 10, pp. 3975-3979, 1997.

- Wu, M. H.; Wang, Y.X.; Guo, T. & Zhang, Q.X. Computer-Aided Chill Design for Steel Casting, ASF Transactions, v.92, pp.27-35, 1992.
- Yang S.; Huang W.; Lin X.; Su Y.; Zhou Y., On cellular spacing selection of Cu-Mn alloy under ultra-high temperature gradient and rapid solidification condition, Scripta Materiallia, v. 42, pp. 543-548, 2000.
- Young K. P.; Kirkwood D. H., *The dendrite arm spacing of aluminium-cooper alloys solidified under steady-state conditions*, Metallurgical Transactions, v.98, pp. 871-878, 1975.
- Yu L.; Ding G. L.; Reye J.; Ojha S. N.; Tewari S. N., Cellular/dendritic array morphology during directional solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 30A, pp. 2463-2471, 1999.

Anexos
Anexo 1 – Desenho de uma lateral da nova lingoteira.



Anexo 2 – Desenho do suporte da chapa molde intercambiável.



Anexo 3 – Desenho do chapa molde intercambiável.

