

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
PMT 596 – Trabalho de Formatura 2000



**Ataques metalográficos e análise de
Crescimento de grãos em microestrutura de
duas fases na liga 60%Sn– 40%Pb.**

Demetrios Christofidis Jr. Nusp. 125524
Orientador. Prof. Dr. Ivan Gilberto Sandoval Falleiros

São Paulo, 01 de dezembro de 2000

Sumário:

1. Objetivo	2
2. Introdução	3
O sistema Pb - Sn e o campo de aplicação de suas ligas	3
Crescimento de grão	5
Cinética de Crescimento de grão	8
Crescimento de grão em ligas de duas fases	9
3. Materiais e Métodos	10
Material	10
Método Experimental	10
Preparação Metalográfica	10
Ataque Metalográfico	10
Tratamento Térmico	11
Metalografia Quantitativa	11
4. Resultados e Discussão dos Resultados	14
Ataques /Metalográficos para revelação de fases	14
Nital	14
Ácido Nítrico, Ácido Acético e Glicerina	16
Ataques /Metalográficos para revelação de Contorno de Grão	17
Ácido Clorídrico diluído em Álcool	17
Revelação de contorno de grão por oxidação	19
Crescimento de Grão	21
5. Conclusões	25
6. Bibliografia	26

Lista de Figuras:

Figura 2.1: Diagrama de fases Pb – Sn [4]	3
Figura 2.2: Ângulos entre contornos de ligas monofásicas [9]	6
Figura 2.3: Ângulos entre contornos de ligas polifásicas [9]	7
Figura 4.1:Liga Sn (60) –Pb (40). Fase alfa-chumbo (37,7 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (62,3 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04%. Aumento: 500x (MO).	15
Figura 4.2:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo (39,1 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (60,9 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04%. Aumento: 500x (MO).	15
Figura 4.3:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo (38,9 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (61,1 %) mais clara. Ataque: Ácido Nítrico, Ácido Acético e Glicerina 1: 3: 8.. Aumento: 500x (MO).	16
Figura 4.4:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo (38,9 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (61,1 %) mais clara. Ataque: Ácido Nítrico, Ácido Acético e Glicerina 1: 3: 8.. Aumento: 500x (MO)	17
Figura 4.5:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo com coloração mais escura, fase beta-estanho com variadas tonalidades. Ataque: Ácido Clorídrico, Ácido Nítrico, Etanol. Aumento: 500x (MO).	18
Figura 4.6:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo com coloração mais escura, fase beta-estanho com variadas tonalidades. Ataque: Ácido Clorídrico, Ácido Nítrico, Etanol. Aumento: 1000x (MO).	18
Figura 4.7:Liga Sn (60) –Pb (40) . Micrografia do corpo de prova após 20h em estufa a 150°C, previamente polido e atacado. Aumento: 500x (MO).	19

Figura 4.8:Liga Sn (60) –Pb (40) . Micrografia do corpo de prova após 38h em estufa a 120°C, previamente polido e não atacado. Aumento: 500x (MO)._____20

Figura 4.9: Variação do tamanho de grão (em μm) com o tempo de tratamento térmico (horas) a 170°C sem distinção de grão das fases de estanho e de chumbo. _____22

Figura 4.10:Liga Sn (60) –Pb (40) após 50 horas de Tratamento térmico. Fase alfa-chumbo (37,1 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (62,9 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04% seguido de 36h em estufa a 120°C. Aumento: 500x _____24

Figura 4.11:Liga Sn (60) –Pb (40) após 100 horas de Tratamento térmico. Fase alfa-chumbo (37,7 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (62,3 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04% seguido de 36h em estufa a 120°C. Aumento: 500x. _____24

Lista de Tabelas:

Tabela 4.1: Variação do tamanho de grão (em μm) com o tempo de tratamento térmico (horas) a 170°C sem distinção de grão das fases de estanho e de chumbo. _____21

Tabela 4.2: Expressões de tamanho de grão em função do para diferentes ligas e mecanismos de difusão de átomos. [10]_____23

1. Objetivos:

Comparar os diversos ataques químicos para análise metalográfica de ligas de estanho e chumbo.

Observar e avaliar quantitativamente o efeito da fração em volume das fases sobre a cinética de crescimento de grão.

Discutir os mecanismos observados.

2. Introdução.

O SISTEMA Pb - Sn E O CAMPO DE APLICAÇÃO DE SUAS LIGAS.

O chumbo e o estanho apresentam um sistema binário eutético clássico, com soluções sólidas nos dois extremos do diagrama. De maneira geral, qualquer composição das ligas Sn-Pb são de particular importância na soldagem branda, que constitui a segunda maior utilização de estanho primário. [1]

Como mostra a **Figura 2.1**, a mistura binária de **Pb** e **Sn** forma um sistema simples, clássico e eutético. A composição eutética contém **61,9 %** de **Sn**, bastante próximo da liga a ser estudada – **60 % Sn**, e a temperatura eutética é de **183°C**. [1]

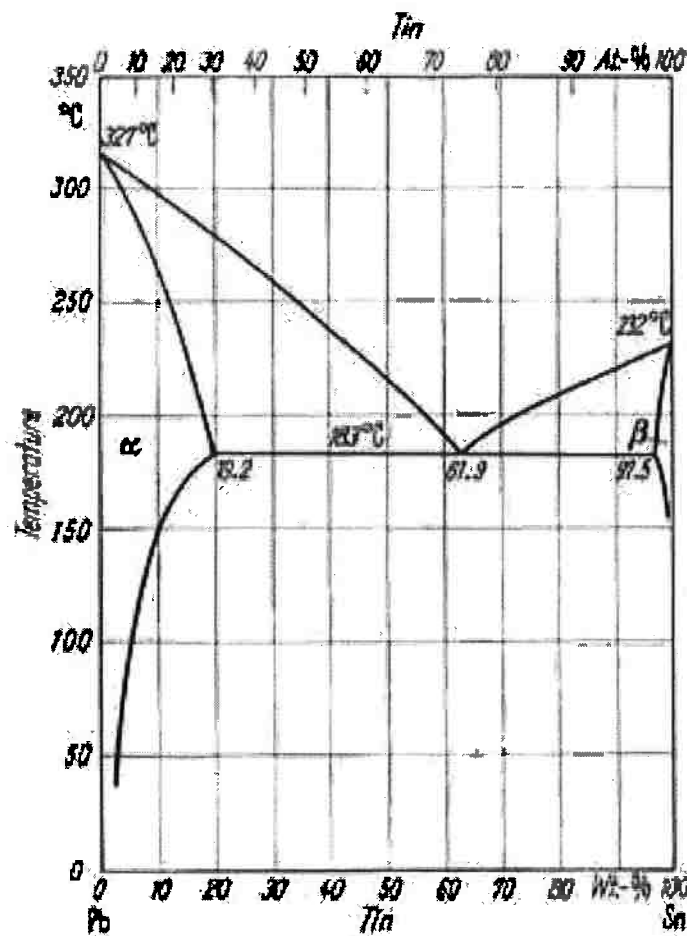


Figura 2.1: Diagrama de fases Pb – Sn [4]

A solução sólida de chumbo (fase α) apresenta estrutura cristalográfica cúbica de faces centradas (CFC) e apesar da alta solubilidade de estanho nas proximidades da temperatura eutética, à temperatura ambiente ela é de $1,3 \pm 0,5$ %. [4] O estanho (branco – fase β) possui estrutura tetragonal de corpo centrado e não apresenta solubilidade de chumbo significativa. [2]

Devido a sua baixa temperatura de fusão e seu potencial alto de molhamento, as ligas de composições próximas à eutética são utilizadas em soldagem branda, especialmente em aplicações elétricas e eletrônicas. Este campo de utilização da liga vem evoluindo, pois a indústria sofisticada de eletrônicos engloba setores como os computadores, telecomunicações e televisão. Dependendo da aplicação e das propriedades desejadas, elementos como antimônio (**Sb**) e prata (**Ag**) são acrescentados às ligas em pequenas quantidades, **7% Sb** ou **3,5% Ag**.

A facilidade e rapidez de aplicação são os maiores benefícios da utilização destas ligas na soldagem branda, além da versatilidade e diversidade de técnicas de aquecimento disponíveis. Os custos do processo são inferiores se comparados aos outros, e como as temperaturas envolvidas são baixas, não há alterações nas propriedades do metal base. [1].

Nenhum destes benefícios seriam válidos se a junção proporcionada pela liga fosse fraca, esta é, no entanto, a propriedade especial do estanho fundido. Ele é capaz de aderir-se à superfície de uma variedade grande de metais a temperaturas muito abaixo de seus pontos de fusão. A adição de chumbo consiste em abaixar ainda mais o ponto de fusão das ligas utilizadas e reduzir custos, visto que é mais abundante e de menor custo do que o estanho. [2]

CRESCIMENTO DE GRÃO.

Um material deformado e depois totalmente recristalizado pode ainda ter sua energia livre reduzida. Isto acontece porque a microestrutura proveniente da recristalização é, em princípio, meta-estável devido ao pequeno tamanho de seus grãos que proporcionam bastante energia associada a interfaces.

Com o intuito de diminuir a quantidade de contorno de grão, ou melhor, diminuir a área do contorno de grão associada ao metal, ocorre a migração dos contornos e consequentemente, o crescimento dos grãos. Há dois fenômenos de crescimento, o normal e o anormal. Durante o primeiro, que será tratado neste trabalho, a distribuição de tamanhos de grão permanece invariável, enquanto o tamanho de grão médio aumenta.

Antes de aprofundar-se na cinética de crescimento de grão, é necessário um melhor conhecimento do formato ideal dos grãos em estruturas policristalinas. Este formato está relacionado com as leis de equilíbrio da tensão superficial e de preenchimento espacial, portanto será aquele, que sob condições de equilíbrio, proporcionará uma energia livre superficial mínima.

Supondo o encontro de três ou mais grãos em um vértice, para que haja o equilíbrio das tensões entre os contornos, é necessário que eles se encontrem em ângulos dados pela equação:

$$\frac{\gamma_{g1}}{\text{sen}\alpha_1} = \frac{\gamma_{g2}}{\text{sen}\alpha_2} = \frac{\gamma_{g3}}{\text{sen}\alpha_3}$$

em que, γ_1 , γ_2 e γ_3 são as energias destes contornos e α_1 , α_2 e α_3 são os ângulos de inteseção. Em ligas monofásicas este ângulo tende a 120° (ângulo planar) como mostra a **figura 2.2**. [9]

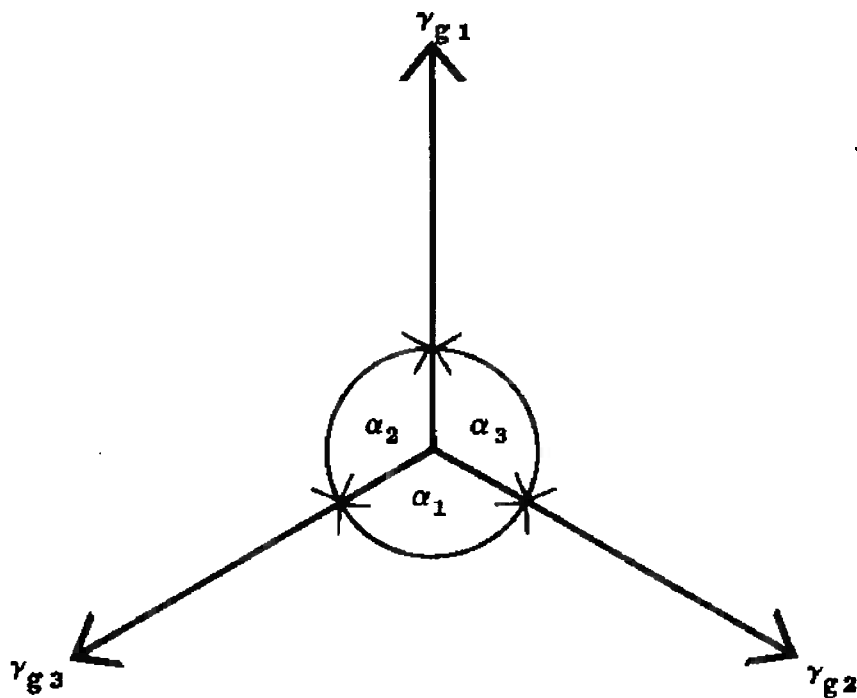


Figura 2.2: Ângulos entre contornos de ligas monofásicas [9].

Variações na interface entre os grãos acarreta energias de contornos diferentes e conseqüentemente, diferentes ângulos de intersecção e formato dos grãos. Como em uma liga monofásica as interfaces têm a mesma energia, o formato do grão é o descrito anteriormente. Para ligas bifásicas, no entanto, a relação energética e o formato do grão são diferenciados. A nova relação para os ângulos e energias do vértice mostrado da figura 2.3 entre dois grãos da fase α e um da fase β pode ser dada por:

$$\gamma_{g(AA)} = 2 \cdot \gamma_{g(AB)} \cdot \cos\left(\frac{1}{2}\beta\right)$$

em que $\gamma_{g(AA)}$ é a energia da interface alfa - alfa e $\gamma_{g(AB)}$ é a energia da interface alfa - beta e β o ângulo do grão da fase beta. [9]

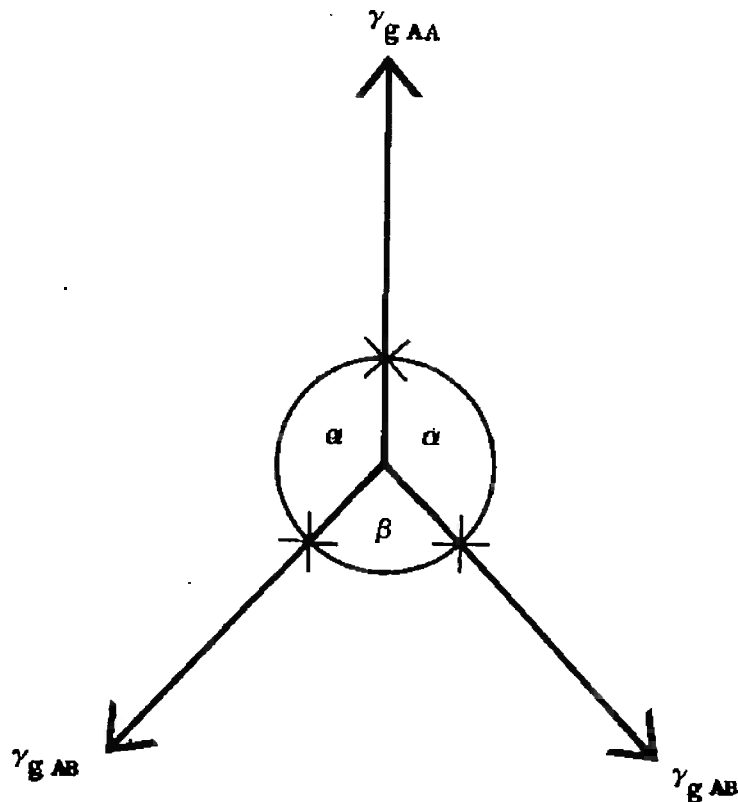


Figura 2.3: Ângulos entre contornos de ligas polifásicas [9]

Diversas conclusões metalográficas sobre o comportamento desta geometria dos grãos durante seu crescimento foram tomadas no passado e em 1952 Burke e Turnbull levantaram seis pontos principais. [9, 10]

1. O crescimento do grão ocorre através de migração de contornos de grão e não pelo coalescimento de grãos vizinhos;
2. A migração de contornos é descontínua. A taxa de migração não é constante e sua direção pode variar.
3. Um grão pode consumir um vizinho por um lado a medida que é consumido por outro lado.
4. A velocidade com que um grão desaparece aumenta a medida que o está prestes a desaparecer.
5. Um contorno de grão curvo migra geralmente no sentido de seu centro de curvatura.

6. Quando contornos de grãos formam triedros com ângulos diferentes de 120° , o grão correspondente ao ângulo mais agudo será consumido, de modo que todos os ângulos se aproximem de 120° .

Os quatro primeiros pontos revelam que, pela análise do comportamento médio, a estrutura policristalina pode ser tratada como um todo. Os dois últimos mostram como o crescimento pode ser tratado geometricamente. [10]

CINÉTICA DE CRESCIMENTO DE GRÃO.

Experimentalmente observou-se que tamanho crescente de grão durante tratamentos isotérmicos está relacionado ao tempo ("t") pela seguinte equação

$$D_g = k \cdot t^n$$

em que D_g é o tamanho (diâmetro) de grão médio, t é o tempo, k e n são constantes independentes do tamanho de grão, mas dependentes da composição da liga e temperatura do tratamento térmico. [9]

Esta relação se aplica bem quando o grão medido durante o crescimento algumas ordens de grandeza maior que o grão inicial. Para variações menores é mais preciso representá-las por:

$$D_g^{1/n} - D_{g0}^{1/n} = k' \cdot t$$

em que D_{g0} é o diâmetro inicial e k' uma constante. [9]

O valor da constante n, expoente do tempo, é sempre positivo e menor que 0,5 (valor observado apenas em metais puros tratados a temperaturas próximas das de fusão). A presença de precipitados, de interfaces de baixa energia e de impurezas nos contornos de grão reduzem a mobilidade das interfaces, ou seja, proporcionam uma menor alteração no tamanho do grão com o tempo, e portanto, valores de n inferiores a 0,5. [10]

CRESCIMENTO DE GRÃO EM LIGAS DE DUAS FASES

O processo de migração de contornos em ligas bifásicas se dá por mecanismos diferentes daqueles encontrados em ligas monofásicas, pois além de interfaces alfa - alfa, por exemplo, também existirão interfaces alfa - beta, envolvendo as duas fases.

A migração de contornos de ligas monofásicas ou entre grãos de mesma fase envolvem apenas a difusão ou migração de átomos na região do contorno de grão. No entanto, a migração de contornos envolvendo duas fases exige também difusões pelo interior do grão. Portanto, há neste caso uma maior dificuldade para o crescimento de grão. Normalmente, em uma liga de duas fases, em que ambas formam grãos de tamanhos semelhantes, a medida do tamanho de grão não diferencia os contornos existentes. O valor de n na equação que descreve o processo em ligas bifásicas será inferior àquele de ligas monofásicas.

Falleiros demonstrou que para este tipo de consideração o tamanho de grão varia de acordo com as equações apresentadas anteriormente onde o valor de n é aproximadamente 0,25. [10]

$$D_g = D_{g0} + k \cdot t^{0,25}$$

Considerando apenas o crescimento dos grãos da fase da matriz (fase de estanho - β , neste trabalho) o coeficiente n se aproxima de 1/3. [10]

3. Materiais e Métodos.

MATERIAL

A liga utilizada neste trabalho foi recebida na forma de pequenos discos de 7 mm de diâmetro e 2 mm de altura. A análise química fornecida foi 60% Sn e 40% Pb, sem informações sobre a taxa de impurezas no material.

MÉTODO EXPERIMENTAL

Preparação Metalográfica

As ligas de estanho e chumbo são bastante moles e têm temperatura de recristalização baixa, $0,8 T_f \approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto, a preparação das amostras é delicada e apresenta diversos problemas[3]. Durante o lixamento e polimento ocorrem distorções na superfície. A deformação e o aquecimento causados pela preparação da amostra são suficientes para que ocorra a recristalização, formando uma pseudoestrutura que esconde a verdadeira microestrutura do material. [6]

Para evitar tais problemas uma série de cuidados foram tomados. Para evitar seu aquecimento, as amostras foram embutidas em resina polimérica.

Durante o lixamento utilizou-se apenas as lixas de grana 600 e 1000, utilizando folhas novas, mantendo-as sempre lubrificadas com água ou álcool e evitando uma pressão excessiva. No polimento cada etapa durou aproximadamente o dobro do tempo utilizado para retirar os riscos causados pela etapa anterior. Fez-se polimento até $1\mu\text{m}$ com pasta de diamante. Dependendo da baixa dureza da liga este polimento pode ser realizado manualmente, sempre com bastante lubrificação. [3]

Ataque Metalográfico

São diversos os ataques químicos propostos para as ligas estanho e chumbo, além daqueles utilizados apenas para a revelação de contornos de grão

de cada uma das fases separadamente. Uma grande parte deste trabalho se deteve em avaliar os diferentes tipos de ataque e analisar sua eficiência para observações metalográficas.

Thwaites *et al* [3] propõem o seguinte ataque para ligas hipoeutéticas (**Sn** – primário):

- 1 parte de ácido nítrico (**HNO₃**)
- 1 parte de ácido acético
- 8 partes de glicerol

e para ligas hipereutéticas (**Pb** – primário)

- Solução de 5% de nitrato de prata (**AgNO₃**) em água.

Ambas escureceriam as fases de chumbo sem atacar o estanho.

Samuels [7] sugere

- 30% Peróxido de hidrogênio
- 70% Ácido acético.

E Modin [8],

- 1 parte de ácido nítrico (**HNO₃**) concentrado
- de 1 a 3 partes de ácido acético concentrado
- de 4 a 8 partes de glicerina

Para a revelação de contornos de grão de estanho são propostos outros dois ataques compostos com ácido clorídrico [3]:

- 2 ml de ácido clorídrico(**HCl**)
- 5 ml de ácido nítrico (**HNO₃**) concentrado
- 93 ml de água

e

- 2 ml de ácido clorídrico(**HCl**)
- 98 ml de álcool (etanol ou metanol 95%)

Um outro ataque simples para diferenciação das fases que não está presente na bibliografia foi testado neste trabalho: nital 0,04%.

Acidentalmente, observando amostras previamente polidas e expostas a atmosfera não protetora a temperaturas da faixa de 130°C, mais um método de revelação de contorno de grão de estanho foi encontrado e uma série de experimentos foram realizados para avaliar sua eficiência.

Tratamento Térmico

Os tratamentos térmicos iniciais foram realizados em estufas no Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT – EPUSP) e por último, outro tratamento foi realizado em forno refratário do Departamento de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (MM – IPEN).

Em ambos os casos, as amostras não foram expostas a atmosferas protetoras. Os tratamentos foram iniciados apenas a partir do momento em que a estufa/ forno entrou em equilíbrio, à temperatura desejada.

Metalografia Quantitativa

Utilizou-se metalografia quantitativa para a medida de tamanho de grão, através do método de intersecções, tanto por linhas de teste circulares quanto por arranjos de linhas retas formando reticulados. Toda a observação das fotos foi realizada em projeção das imagens em monitor. Para que se encontrasse um valor satisfatório do diâmetro dos grãos, linhas e/ ou reticulados de teste foram traçados de forma a obter um mínimo de 35 intersecções, garantindo assim uma precisão satisfatória.

O tamanho de grão médio (d) é dado por:

$$d = \frac{L_T}{P \cdot M}$$

onde L_T = comprimento total da linha de teste, M = aumento, P = número de intersecções com contornos de grão. [11]

Quando duas fases estão presentes, para medir o tamanho de grão de cada uma individualmente, é necessário o cálculo da fração volumétrica de cada fase. A medida da fração em volume foi feita através do método de pontos [11], convertendo as fotografias para escalas de cinza e posteriormente diferenciando uma fase com coloração preta e outra branca. A contabilização dos pontos foi efetuada por uma macro do programa mat-lab.

O cálculo de tamanho de grão de cada uma das fases é efetuado por:

$$d_{\alpha} = \frac{V_{\alpha}}{(P_L)_{\alpha\alpha} + 1/2 \cdot (P_L)_{\alpha\beta}} \cdot L_T$$

$$d_{\beta} = \frac{V_{\beta}}{(P_L)_{\beta\beta} + 1/2 \cdot (P_L)_{\alpha\beta}} \cdot L_T$$

Onde: d_{α} e d_{β} = tamanho de grão da fase α (β)

V_{α} e V_{β} = fração volumétrica de cada uma das fases

$(P_L)_{\alpha\alpha}$ [$(P_L)_{\beta\beta}$, $(P_L)_{\alpha\beta}$] = número de intersecções da linha de teste de comprimento L_T com interfaces alfa - alfa (beta - beta, alfa - beta).

Nas medidas de tamanho de grão não se calculou a propagação dos erros estatísticos e, assim as figuras apenas apresentam as estimativas da média.

4. Resultados Obtidos e Discussão

Os primeiros resultados apresentados neste trabalho serão referentes aos diversos ataques metalográficos. Na segunda parte, ao crescimento de tamanho de grão e fração volumétrica.

ATAQUES METALOGRAFICOS PARA REVELAÇÃO DE FASES

Dos ataques citados na literatura apenas um se mostrou bastante eficaz na revelação das fases da liga, o de ácido nítrico, ácido acético e glicerina na proporção de 1: 3: 8. Todos os outros atacaram demais a liga, mesmo quando aplicados ataques de pouquíssimos segundos (2 a 3s). Quando um pouco mais diluídos, não proporcionaram interfaces nítidas para observação.

O outro ataque que também possibilitou a análise da porcentagem de fases e do tamanho de grão do chumbo é o nital diluído.

A seguir serão discutidos os dois ataques considerados eficientes para revelação de fases neste trabalho, acompanhados de suas micrografias observadas em microscópio óptico.

Nital

Na primeira tentativa de se utilizar este ataque, a concentração utilizada foi de 4%, mas o ataque foi demasiadamente agressivo ao material, não o deixando em condições adequadas de observação ao microscópio.

Para tentativas futuras, foi usado nital diluído com concentração de 0,04 %. O resultado do ataque pode ser observado nas **figuras 4.1 e 4.2**. A solução atacou a fase alfa de chumbo deixando-a com coloração escura.

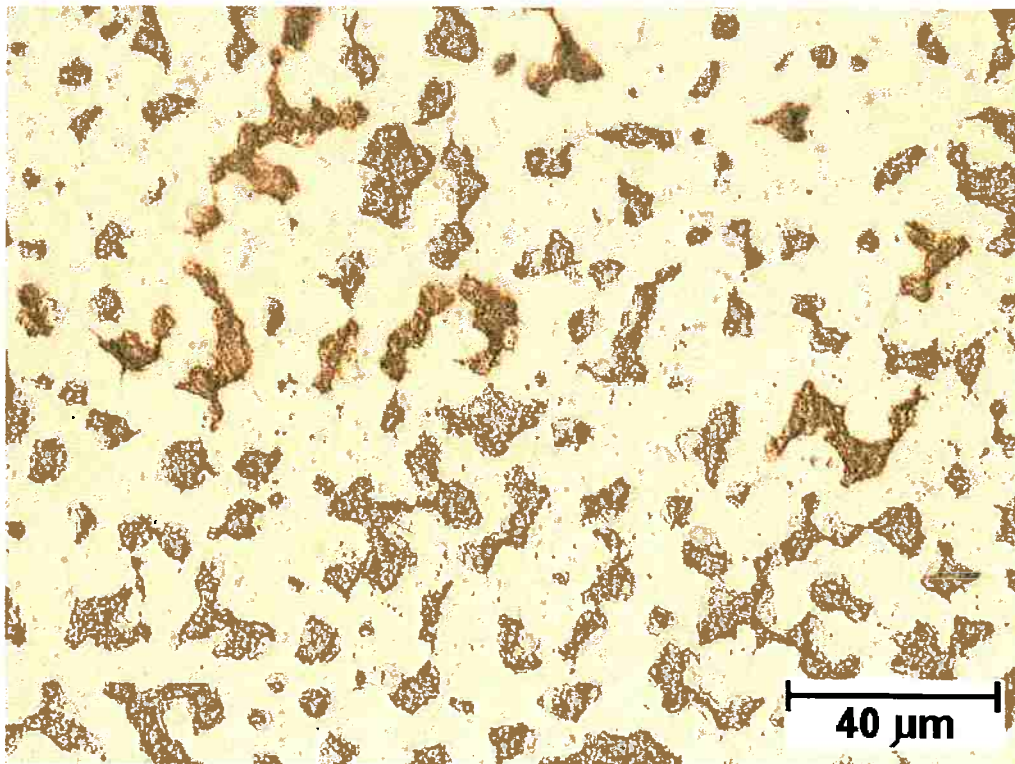


Figura 4.1:Liga Sn (60) -Pb (40). Fase alfa-chumbo (37,7 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (62,3 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04%. Aumento: 500x (MO).

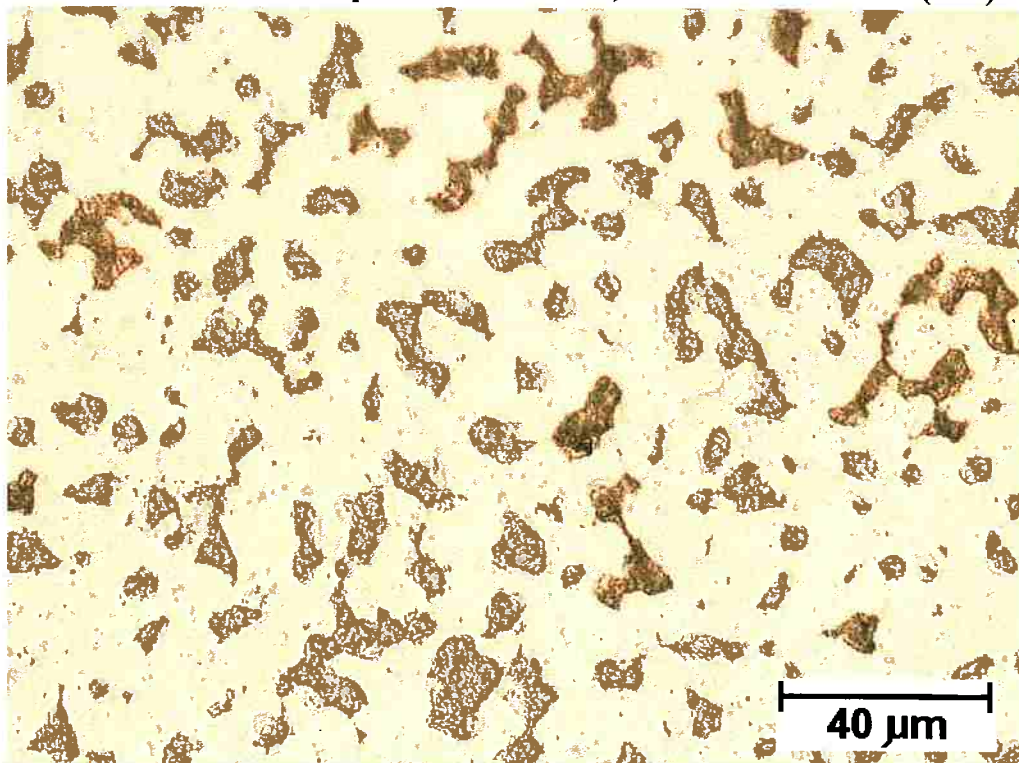


Figura 4.2:Liga Sn (60) -Pb (40) . Fase alfa-chumbo (39,1 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (60,9 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04%. Aumento: 500x (MO).

Ácido Nítrico, Ácido Acético e Glicerina.

Das várias concentrações propostas na literatura, aquela que melhor ataca a liga e revela as fases para análise metalográfica é a mais diluída em glicerina e concentração de ácido acético três vezes superior ao ácido nítrico.

A grande vantagem desde ataque com relação ao nital é a maneira como a interface chumbo – estanho fica bem definida, facilitando as observações da microestrutura e a metalografia quantitativa, principalmente a porcentagem de fases calculada com a ajuda de computador. **Figuras 4.3 e 4.4.**

Concentrações maiores de ácido não proporcionaram uma interface tão definida e atacam também a fase beta – estanho.

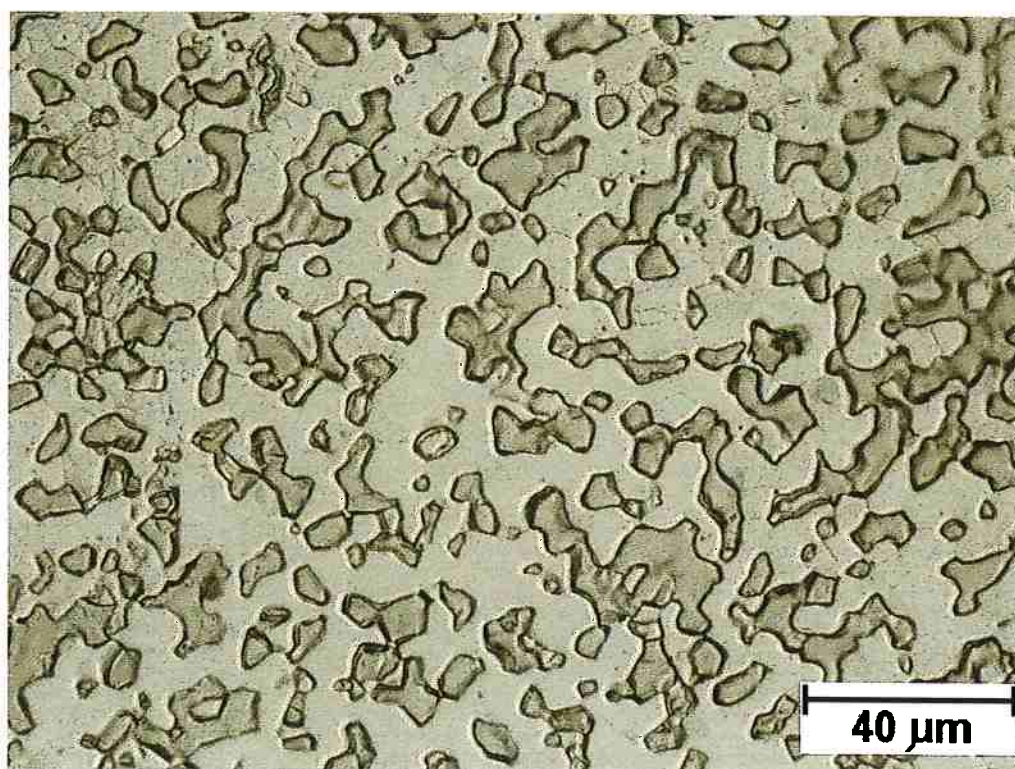


Figura 4.3:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo (38,9 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (61,1 %) mais clara. Ataque: Ácido Nítrico, Ácido Acético e Glicerina 1: 3: 8.. Aumento: 500x (MO).

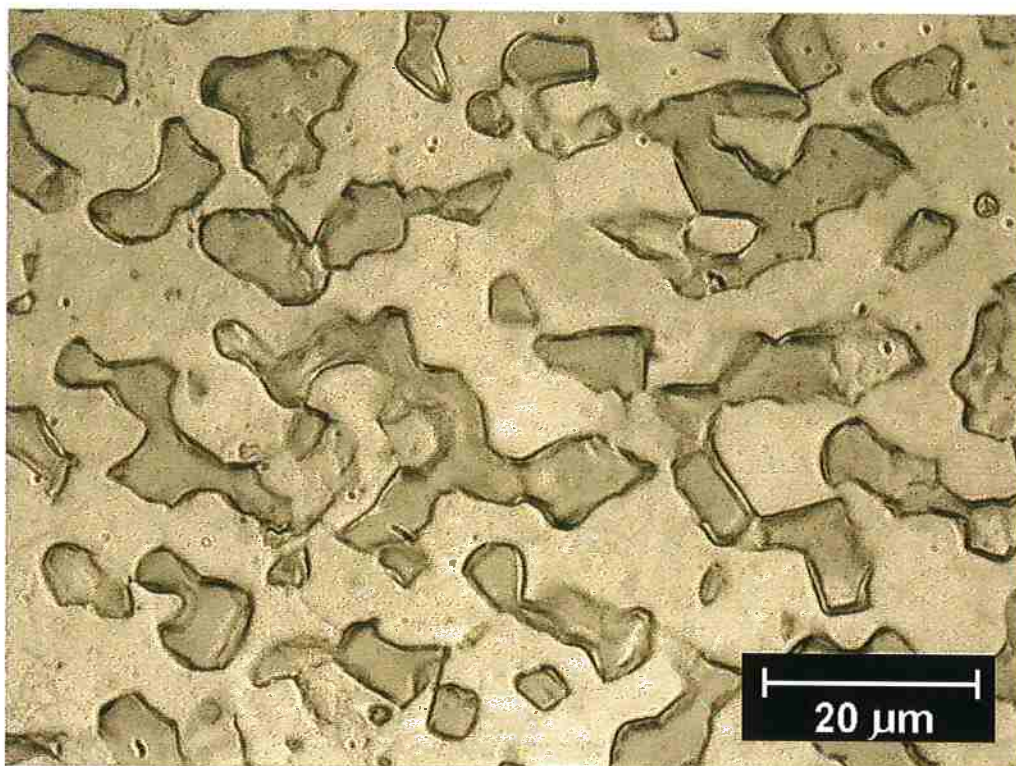


Figura 4.4: Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo (38,9 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (61,1 %) mais clara. Ataque: Ácido Nítrico, Ácido Acético e Glicerina 1: 3: 8.. Aumento: 500x (MO)

ATAQUES METALGRÁFICOS PARA REVELAÇÃO DE CONTORNO DE GRÃO

Ácido Clorídrico Diluído em Álcool

Foram utilizados dois ataques de ácido clorídrico diluído em álcool. O primeiro com 2 ml de HCl e 98 ml de álcool (etanol) e um segundo com 2 ml de HCl, 5 ml HNO₃ e 93 ml de etanol.

Os ataques a base de ácido clorídrico atacam diferencialmente os grãos, dependendo da orientação cristalográfica, deixando-os com coloração diferenciada, mas não define bem os contornos de grão.

As **Figuras 4.5 e 4.6** mostram as micrografias observadas em microscópio óptico após o ataque.



Figura 4.5:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo com coloração mais escura, fase beta-estanho com variadas tonalidades. Ataque: Ácido Clorídrico, Ácido Nítrico, Etanol. Aumento: 500x (MO).

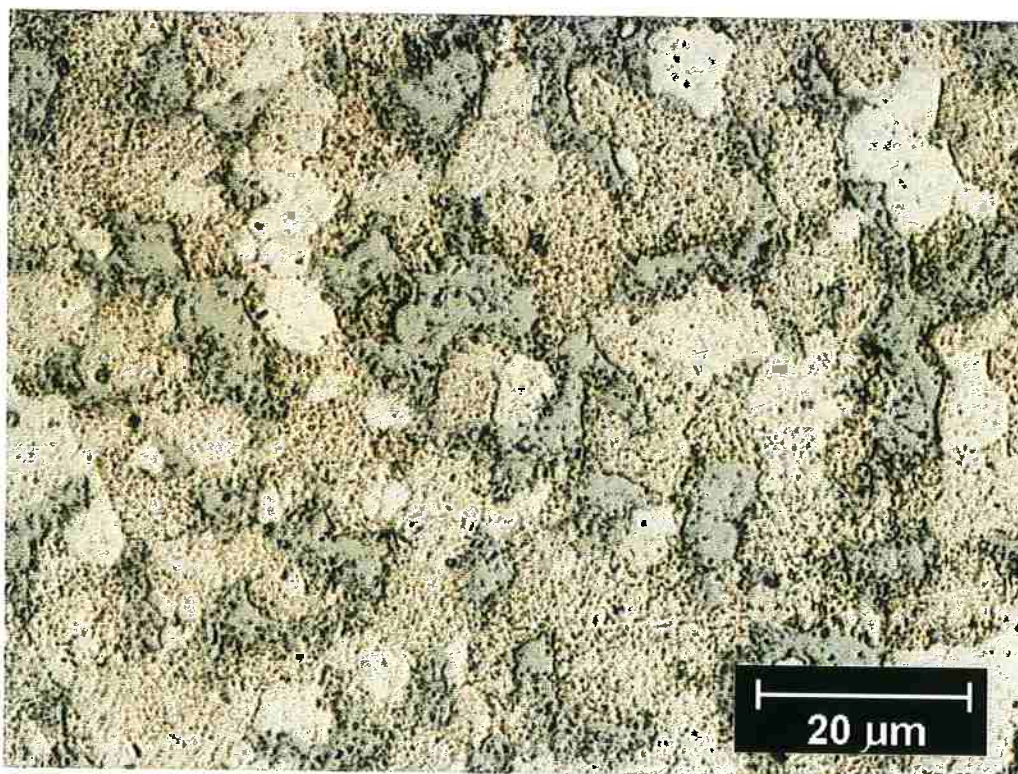


Figura 4.6:Liga Sn (60) –Pb (40) . Fase alfa-chumbo com coloração mais escura, fase beta-estanho com variadas tonalidades. Ataque: Ácido Clorídrico, Ácido Nítrico, Etanol. Aumento: 1000x (MO).

Revelação de Contorno de Grão por Oxidação

Durante o primeiro tratamento térmico realizado com a liga, foi colocado na estufa um corpo de prova previamente polido e atacado. Quando o material foi levado diretamente ao microscópio óptico para análise de crescimento de grão foi observada a microestrutura da **Figura 4.7**, em que os contornos de grão foram revelados por oxidação, ficando claramente definidos.

A figura apresenta regiões fora de foco devido a distorções volumétricas da resina polimérica.

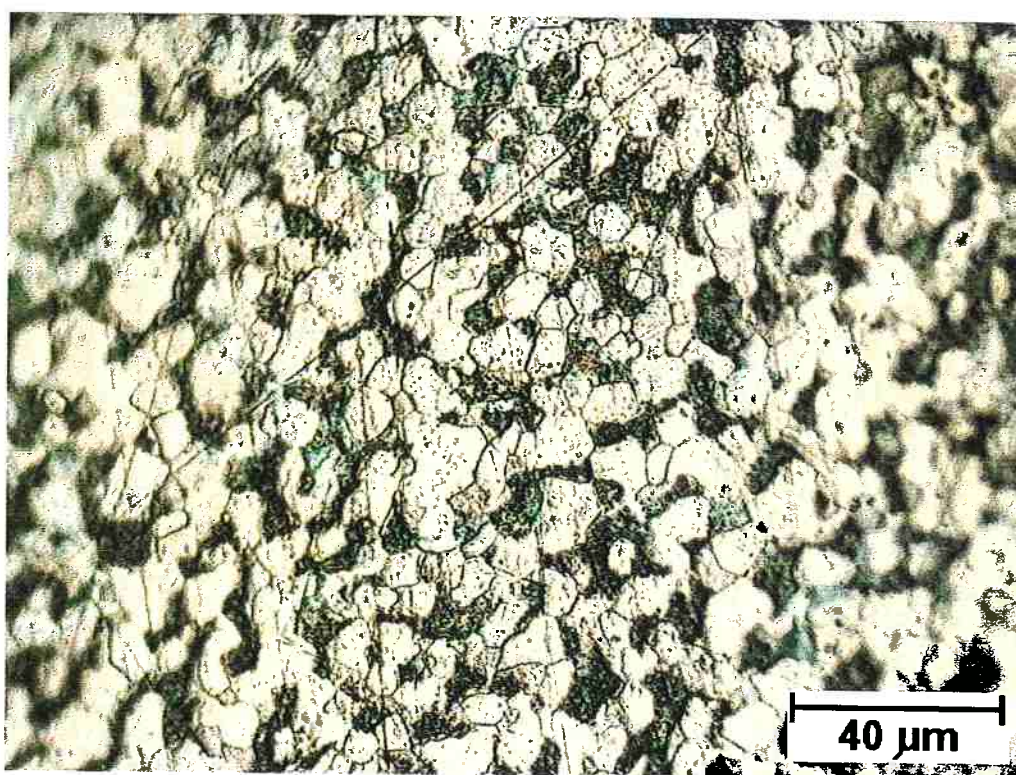


Figura 4.7:Liga Sn (60) –Pb (40) . Micrografia do corpo de prova após 20h em estufa a 150°C, previamente polido e atacado. Aumento: 500x (MO).

Devido a eficiência deste processo na revelação de contornos de grão, uma série de experimentos foram realizados com o intuito de definir o melhor procedimento para a revelação destes contornos.

O primeiro aspecto a ser verificado, foi a temperatura a que o corpo de prova estaria exposto. Para que não houvesse recristalização nem crescimento de grão, a estufa não poderia estar a 150°C como neste primeiro ensaio. Definiu-se uma temperatura ótima entre 100 e 125°C.

O corpo de prova estaria exposto a condições normais de concentração de gases atmosférica.

O tempo necessário para revelação do contorno foi definido empiricamente. Como a temperatura nos ensaios posteriores foi inferior a 150°C, o tempo necessário para revelação do contorno foi superior às 20h do primeiro ensaio. Um período adequado para permanência da liga na estufa é de 36h à 120°C. Outro aspecto observado foi a realização ou não de um ataque prévio para revelação das fases. A oxidação, apesar de realçar os contornos, não diferencia as fases claramente, dificultando sua identificação, como pode ser observado na **Figura 4.8**.

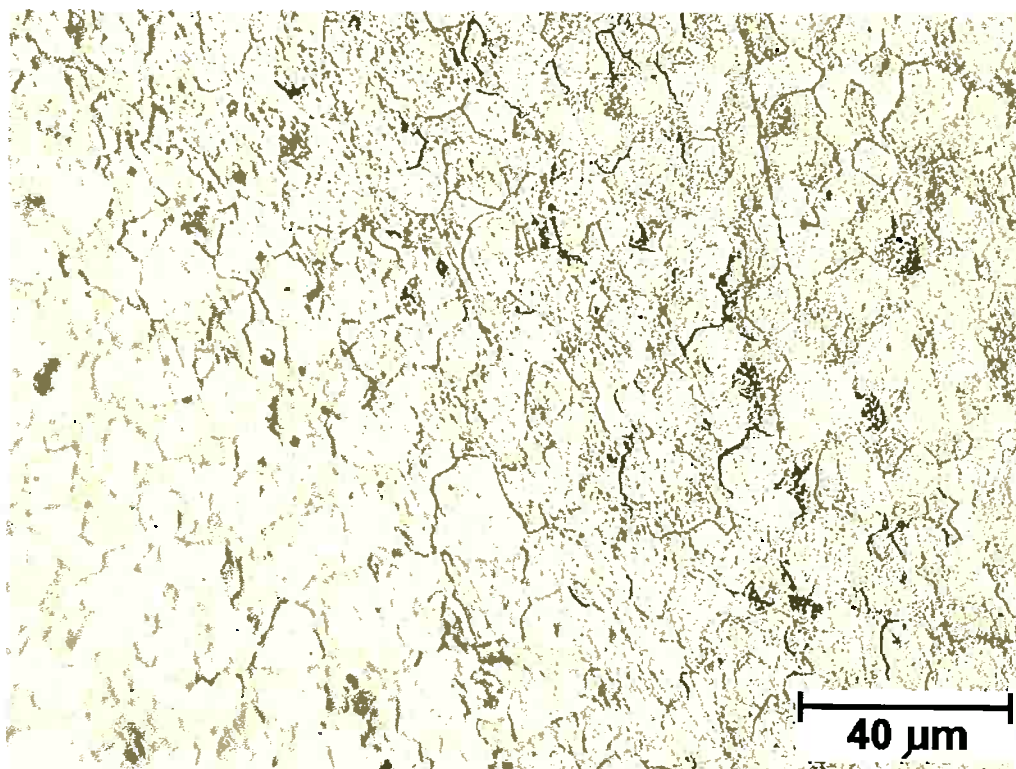


Figura 4.8:Liga Sn (60) –Pb (40) . Micrografia do corpo de prova após 38h em estufa a 120°C, previamente polido e não atacado. Aumento: 500x (MO).

CRESCIMENTO DE GRÃO

Foram realizados quatro experimentos para estudo do tamanho de grão neste trabalho. Os dois primeiros realizados em uma estufa* a temperaturas entre 150 e 160°C não apresentaram crescimento de grão significativo.

O dois últimos realizados no Instituto Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)* em forno refratário, de menor volume e menor variação de temperatura, a aproximadamente 175°C. Na primeira tentativa, houve um variação brusca de temperatura, superando os 182°C e fundindo as amostras. Na segunda, o ensaio foi realizado com sucesso e foram retiradas amostras após 27, 50 e 100 horas.

A intenção inicial deste trabalho era realizar o ensaio em banho de silicone ou óleo com melhor controle da temperatura, mas devido a alguns problemas não foi possível. Registra-se, no entanto, a sugestão de utilizar este equipamento em trabalhos futuros.

Como descrito anteriormente, medidas de tamanho de grão em ligas de duas fases considera-se o material como uma fase única. Os diâmetros calculados são apresentados abaixo na **Tabela 4.1**.

Tempo (horas)	0	27	50	100
Diâmetro (μm)	7,21	9,94	10,44	10,98

Tabela 4.1: Variação do tamanho de grão (em μm) com o tempo de tratamento térmico (horas) a 170°C sem distinção de grão das fases de estanho e de chumbo.

* A estufa foi gentilmente cedida pela Prof. Dra. Neusa Falleiros do Laboratório de Corrosão do Departamento de Engenharia de Metalurgia e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP) e o laboratório e forno do Instituto Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) cedidos por Clarice Kunioshy e pelo técnico Olandir do Departamento de Metalurgia. O autor registra os seus agradecimentos.

O gráfico da **Figura 4.9** mostra a evolução destes diâmetros com o tempo sem distinção das fases. Observou-se que o tamanho de grão varia linearmente com o logaritmo do tempo e que o coeficiente angular da reta correspondente é aproximadamente **0,25**, o que corresponde a uma relação:

$$D_g = D_{g0} + k \cdot t^{0,25}$$

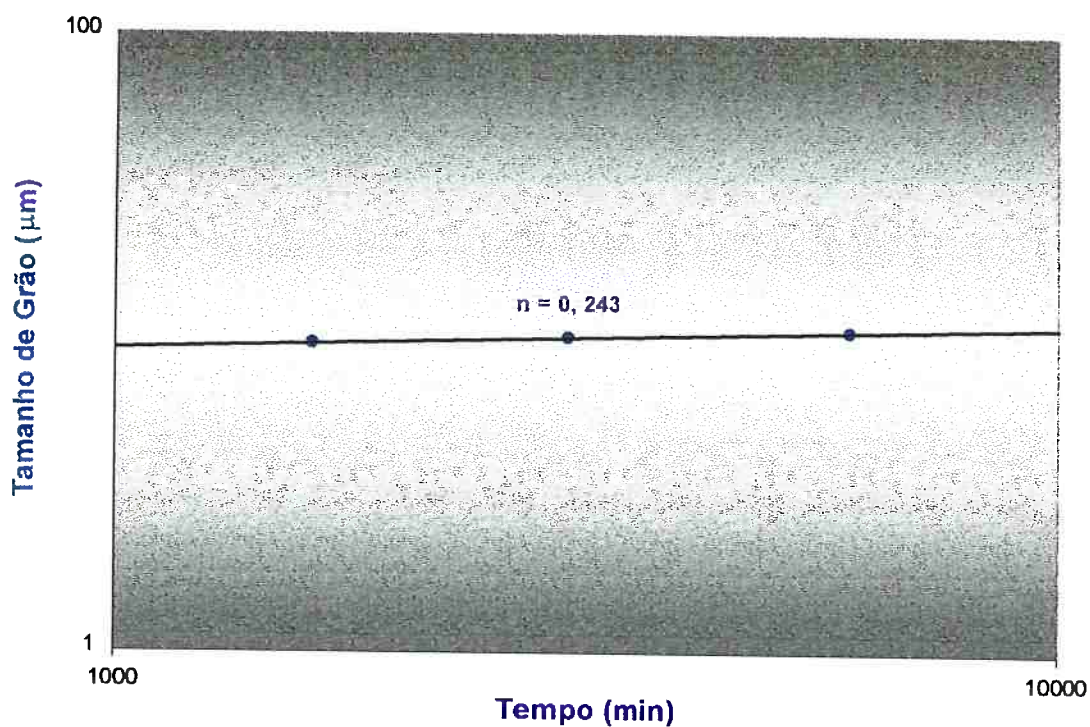


Figura 4.9: Variação do tamanho de grão (em μm) com o tempo de tratamento térmico (horas) a 170°C sem distinção de grão das fases de estanho e de chumbo.

A observação experimental de que o diâmetro de grão é proporcional a $t^{0,25}$ e outras leis de crescimento de grão podem ser previstas teoricamente a partir da variação de energia livre da interface. A **tabela 4.2** mostra algumas destas leis e as relaciona com o mecanismo de difusão.

Mecanismo	Expressão de $D = F(t)$
Crescimento de grão em ligas monofásicas	$D_g = D_{g0} + k \cdot t^{0,5}$
Crescimento de grão em ligas bifásicas (duplex) com difusão pelo volume do cristal.	$D_g = D_{g0} + k' \cdot t^{0,33}$
Crescimento de grão em ligas bifásicas (duplex) com difusão pelo contorno de grão.	$D_g = D_{g0} + k'' \cdot t^{0,25}$
D_{g0} é o tamanho inicial ou tamanho médio de grão para $t = 0$, k , k' , k'' são constantes.	

Tabela 4.2: Expressões de tamanho de grão em função do tempo para diferentes ligas e mecanismos de difusão de átomos. [10]

As **figuras 4.10 e 4.11** mostram as micrografias das amostras após 50 e 100 horas de tratamento térmico respectivamente.

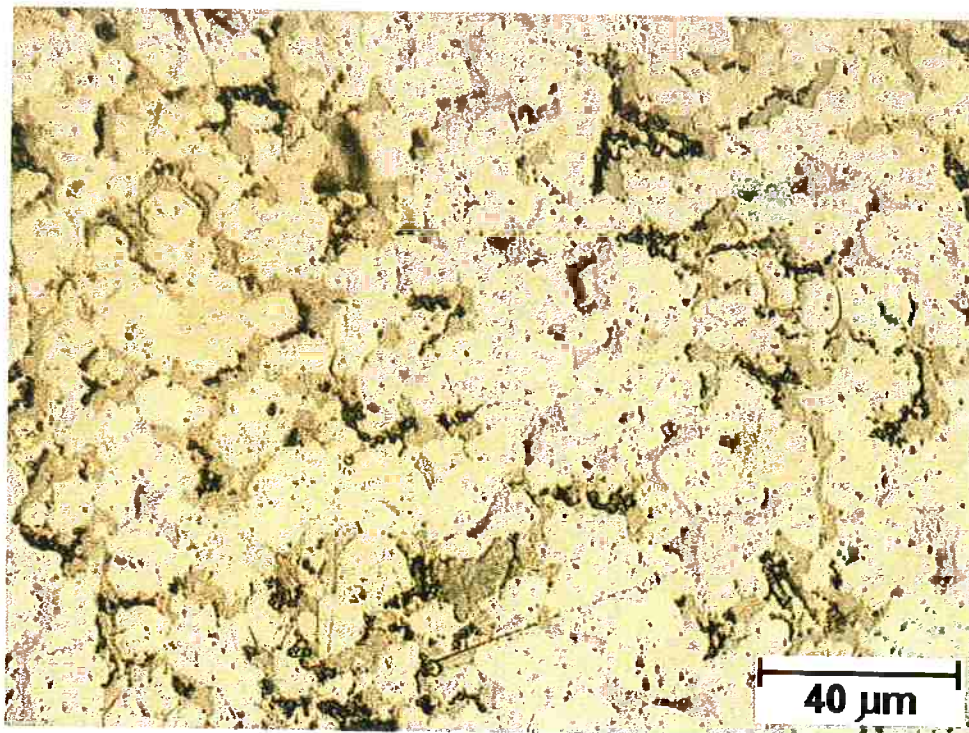


Figura 4.10:Liga Sn (60) –Pb (40) após 50 horas de Tratamento térmico. Fase alfa-chumbo (37,1 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (62,9 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04% seguido de 36h em estufa a 120°C. Aumento: 500x

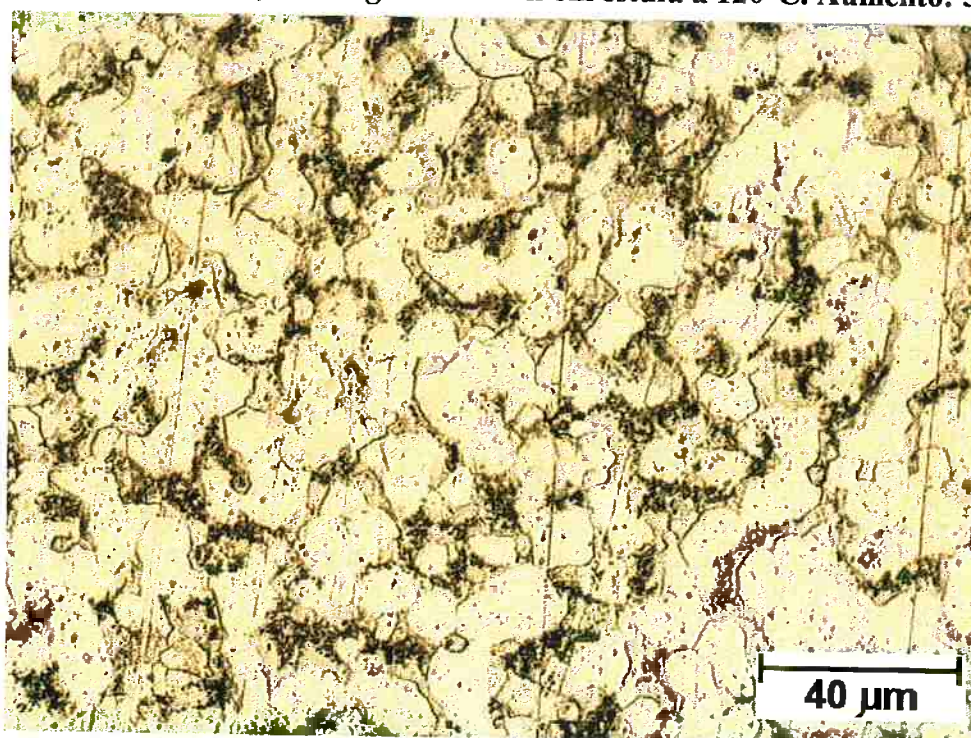


Figura 4.11:Liga Sn (60) –Pb (40) após 100 horas de Tratamento térmico. Fase alfa-chumbo (37,7 %) com coloração mais escura na micrografia, fase beta-estanho (62,3 %) mais clara. Ataque: Nital diluído 0,04% seguido de 36h em estufa a 120°C. Aumento: 500x.

5. Conclusões.

- I. O ataque químico composto de, uma parte de ácido nítrico, três de ácido acético e oito de glicerina, proporciona melhor diferenciação das fases da liga Sn 60 – Pb 40 e melhor revelação dos contornos alfa – beta da microestrutura.
- II. Um ataque químico para distinção das fases seguido de oxidação da liga é bastante eficiente para a revelação dos contornos de grão do estanho puro, fase beta da liga.

Se não houver distinção das fases para cálculo:

- III. O crescimento de grão em ligas bifásicas (duplex) obedece alei do tipo $D_g = D_{g0} + k \cdot t^{0,25}$ em que D_g é o tamanho de grão médio, D_{g0} o tamanho de grão inicial, t o tempo de recozimento e k uma constante.
- IV. A cinética de crescimentos de grão nas ligas bifásicas (duplex), pode ser explicada por um mecanismo de difusão de átomos ao longo dos contornos de grão

6. Bibliografia.

1. BARRY, B. T. K.; THWAITES, C. J., **Tin and its Alloys and Compounds**, Ellis Horwoos Limited, Inglaterra, 1983.
2. HEDGES, E. S. E OUTROS, **Tin and Its Alloys**, Edward Arnold Ltd, Londres, Inglaterra, 1960.
3. THWAITES, C.J.; WARWICK, M.E.; SCOTT, B., Tin and Tin Alloys, In: **Metals Handbook**, Volume: "Metallographic Techniques and Microstructures", p.449 – 457.
4. HOFMANN, W., **Lead and Lead Alloys – Properties and Technology**, Springer-Verlag, Berlim, 1970.
5. OHNO, A., **Solidificação dos Metais**, Tradução PONTES, P. S.; CUPINI, N. L., Livr. Ciência e Tecnologia, São Paulo, 1988.
6. DIMARTINI, C., Lead and Lead Alloys, In: **Metals Handbook**, Volume: "Metallographic Techniques and Microstructures", p.415 - 417.
7. SAMUELS, L.E., **Metallographic Polishing by Mechanical Methods**, Sir Isaan Pitman & Sons, Austrália, 1971, p. 178 – 179.
8. MODIN, H.; MODIN, S., **Metallurgical Microscopy**, p. 386 e 395.
9. COTERILL, P.; MOULD, P.R., **Recrystallization and Grain Growth in Metals**, Surrey University Press, Londres, Inglaterra, 1976. p. 266 a 276
10. FALLEIROS, I.G.S., **Microestruturas de um Latão Alfa-Beta Resultantes de Encruamento e Recozimento**, Tese de Livre Docência, E.P.U.S.P., São Paulo, 1982.
11. PADILHA, A.F., **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**, Hemus, São Paulo, 1997.