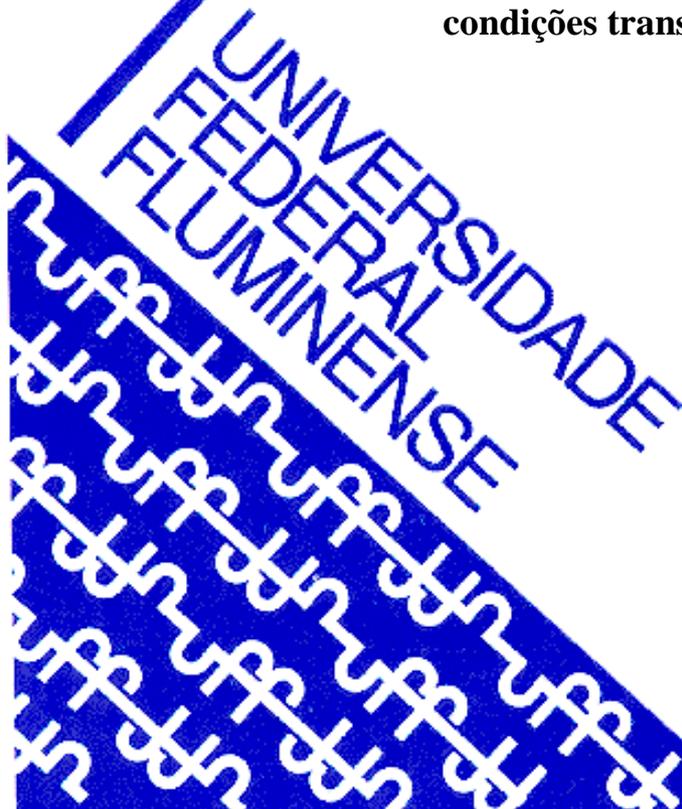


**Universidade Federal Fluminense
Polo Universitário de Volta Redonda
Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica**

TESE DE DOUTORADO

KÉSSIA GOMES PARADELA

**“Estudo experimental e numérico das variáveis de
processo na solidificação ascendente das ligas Cu-Sn em
condições transientes de extração de calor”.**



**Volta Redonda
2021**

KÉSSIA GOMES PARADELA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA
SOLIDIFICAÇÃO ASCENDENTE DAS LIGAS Cu-Sn EM CONDIÇÕES TRANSIENTES
DE EXTRAÇÃO DE CALOR**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: **Prof. Dr. Alexandre Furtado Ferreira**

Área de Concentração: **Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos**

Volta Redonda

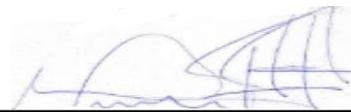
2021

KÉSSIA GOMES PARADELA

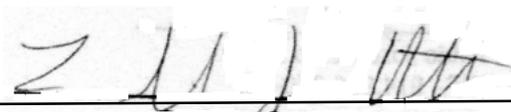
**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA
SOLIDIFICAÇÃO ASCENDENTE DAS LIGAS Cu-Sn EM CONDIÇÕES
TRANSIENTES DE EXTRAÇÃO DE CALOR**

Aprovada em 9 de junho de 2021.

Banca Examinadora:

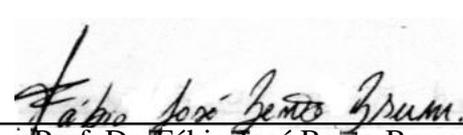


Prof. Dr. Alexandre Furtado Ferreira - Orientador
EEIMVR-UFF – Universidade Federal Fluminense



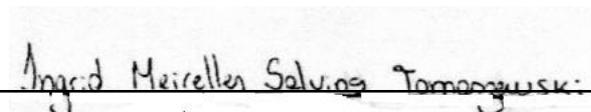
Prof. Dr. Luís Antônio de Souza Baptista

EEIMVR-UFF – Universidade Federal Fluminense

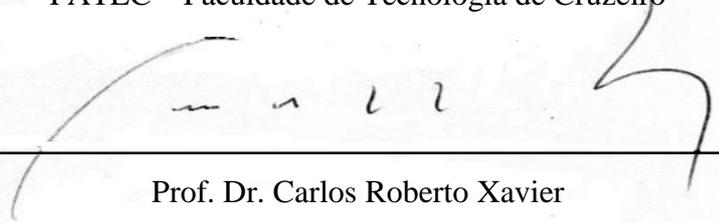


Prof. Dr. Fábio José Bento Brum

EEIMVR-UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dra. Ingrid Meirelles Salvino Tomaszewski
FATEC – Faculdade de Tecnologia de Cruzeiro



Prof. Dr. Carlos Roberto Xavier

UniFOA – Centro Universitário de Volta Redonda

Volta Redonda

2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

P222e Paradela, Késsia Gomes
Estudo experimental e numérico das variáveis de processo na solidificação ascendente das ligas Cu-Sn em condições transientes de extração de calor / Késsia Gomes Paradela ; Alexandre Furtado Ferreira, orientador. Volta Redonda, 2021. 130 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.d.09851420735>

1. Microsegregação em ligas binárias. 2. Modelamento do processo de solidificação e formação de microestrutura pelo método do campo de fase. 3. Produção intelectual. I. Ferreira, Alexandre Furtado, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD -

Dedico este trabalho aos meus pais, que foram meus primeiros mestres da vida, pois sem a formação que obtive, não teria chegado até aqui.

.

AGRADECIMENTOS

À Deus,

A meus pais e meu irmão por todo amor e incentivo,

Ao meu esposo Kleiton pelo amor, apoio e compreensão,

Ao Prof. Alexandre Furtado Ferreira pela orientação, amizade e transferência de conhecimento,

A toda equipe do laboratório de Solidificação Controlada da UFF,

A todos os colegas e amigos que ajudaram de alguma forma para que eu chegasse até aqui,

Ao IME, Instituto Militar de Engenharia, através da seção de Engenharia Mecânica e de Materiais,

A concessão da bolsa de doutorado, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001;

Muito obrigada.

RESUMO

Nesta tese é estudado a solidificação vertical ascendente das ligas Cu-15%Sn e Cu-20% Sn, sob regime transiente de extração de calor. Neste tipo de sistema, a configuração ascendente, confere ao metal a solidificação no sentido contrário a ação da gravidade, o que favorece o contato com a base do molde, implicando em valores aproximadamente constante do coeficiente de transferência de calor metal/molde. Buscou-se estudar as ligas do sistema cobre estanho, conhecidas como bronze, devido possuírem características como boa resistência a corrosão, elevada resistência mecânica, tenacidade e está presente em diversos segmentos industriais: automobilísticas, indústria química e eletrônica. Inicialmente o trabalho é experimental, onde é investigado os parâmetros térmicos, pois é de conhecimento que na fundição, parte das propriedades físicas e mecânicas são adquiridas e ou preservadas a partir das condições impostas no processo de solidificação. Neste contexto, a morfologia das microestruturas geradas no processo e os efeitos das condições de solidificação são apresentados e discutidos. A dureza Vickers foi a propriedade física investigada e correlacionada com a posição em que os termopares foram inseridos no metal. O perfil de concentração do soluto foi medido experimentalmente com auxílio do EDS acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) e comparado com a equação analítica de Scheil, a qual permite quantificar o perfil de concentração de soluto no sólido formado, em casos de mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido. Além do comparativo entre os dados experimentais, neste trabalho visou modelar computacionalmente com o uso do modelo de Campo de Fase, para investigar a previsibilidade dos parâmetros: velocidade de avanço da interface, concentração do soluto e morfologia dendrítica. Os perfis de concentração foram discutidos, e no comparativo entre modelagem, modelo analítico e experimental, os resultados utilizando o coeficiente de redistribuição de soluto efetivo (k_{ef}) apresentaram mais aderência aos resultados experimentais. Entretanto, na modelagem analítica foi preciso propor uma nova equação baseada em ajustes para descrever o comportamento dos dados experimentais.

PALAVRA - CHAVE: Parâmetros térmicos, Microssegregação, Dureza e Campo de fase.

ABSTRACT

In this thesis, the ascending vertical solidification of the Cu-15% Sn and Cu-20% Sn alloys is studied, a transient heat extraction regime. In this type of system, the upward configuration gives the metal a solidification in the opposite direction of gravity, which favors contact with the base of the mold, implying approximately constant values of the metal/mold heat transfer coefficient. We sought to study the alloys of the copper-tin system, known as bronze because they have characteristics such as good corrosion resistance, high mechanical resistance, toughness and are present in several industrial segments: automotive, chemical and electronic industry. Initially, the work is experimental, where the thermal parameters are investigated, as it is known that in the foundry, part of the physical and mechanical properties are acquired and or preserved from the conditions imposed in the solidification process. In this context, the morphology of the microstructures generated in the process and the effects of the conditions of solidification are presented. The Vickers hardness was the physical property investigated and correlated with the position in which the thermocouples were inserted into the metal. The profile and concentration of the solute were measured experimentally with the aid of the EDS coupled to the scanning electron microscope (SEM) and compared with the analytical equation of Scheil, which allows quantifying the profile of solute concentration in the formed solid, in cases of complete mixing in the liquid and absence of diffusion in the solid. In addition to comparing the experimental data, this work aimed to model computationally using the Phase Field model, to investigate the predictability of the parameters: interface advance speed, solute concentration and dendritic morphology. The concentration profiles were discussed, and in the comparison between modeling, analytical and experimental models, the results using the effective solute redistribution coefficient (k_{ef}) showed more adherence to the experimental results. However, in the analytical modeling it was necessary to propose a new equation based on fits to describe the behavior of the experimental data.

KEY WORDS: Thermal parameters, Microsegregation, Hardness and Phase Field.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma dos processos que ocorrerem na solidificação (Beskow, 2008).	20
Figura 2 - Diagrama de fase da liga Cu-Sn (ASM - Handbbook, 1998).	27
Figura 3 - Perfil de Concentração de soluto na fase sólida (Stefanescu, 2009).	28
Figura 4 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das microestruturas de solidificação: G_L – Gradiente térmico frente à interface; V_L – Velocidade de avanço da interface; e C_0 – Concentração de soluto (Rosa, 2007).	29
Figura 5 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas (Rosa e colaboradores, 2006).	30
Figura 6 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas (Rosa e colaboradores, 2006).	31
Figura 7 - Macroestrutura de solidificação (Goulart, 2010).	33
Figura 8 - Esquema de formação positiva e negativa de segregação quando há variação de velocidade (Stefanescu, 2009).	37
Figura 9 - Esquema de crescimento dendrítico apontando as direções do movimento de soluto (Garcia, 2007).	39
Figura 10 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (Moutinho, 2018).	44
Figura 11 - (A) Interface abrupta e (B) Interface difusa (Ferreira, 2005 - Adaptado).	48
Figura 12 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.	60
Figura 13 - Cadinho de carboneto de silício contendo Cu eletrolítico e Sn.	60
Figura 14 - Cadinho de carboneto de silício contendo Cu e Sn eletrolítico.	61
Figura 15 - Lingoteira com os termopares fixados.	61
Figura 16 - Metal líquido vazado na lingoteira dentro forno de solidificação vertical.	62
Figura 17 - Representação do aparato de solidificação (Ferreira e colaboradores, 2019).	63
Figura 18 - Esquema representativo para o cálculo de V_i (Gouveia, 2019).	65
Figura 19 - Serra fita (Franho) à esquerda e serra de precisão (Buheler) à direita.	67
Figura 20 - Representação das superfícies para amostragem.	68
Figura 21 - Micrografia apresentando o método de medição dos espaçamentos terciários.	69
Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura de marca JEOL.	70
Figura 23 - Representação esquemática das medições de concentração.	71
Figura 24 - Representação da Análise de EDS para o valor pontual na posição de 20% f_s	71
Figura 25 - Durômetro da marca VEB	73
Figura 26 - Macrografias dos lingotes: liga Cu- 20%Sn (esquerda) e Cu-15%Sn (direita).	76

Figura 27 - Microestruturas dendríticas da liga Cu-20%Sn com seus respectivos dados.	78
Figura 28 - Microestruturas dendríticas da liga Cu- 15%Sn com seus respectivos dados.	80
Figura 29 - Espaçamento dendríticos terciário (λ_3) da liga Cu-20%Sn para cada posição (P).	81
Figura 30 - Espaçamento dendríticos terciário (λ_3) da liga Cu-15%Sn para cada posição (P).	82
Figura 31 - Perfis de temperatura na solidificação da liga Cu-20%Sn.....	83
Figura 32 - Perfis de temperatura na solidificação da liga Cu-15%Sn.....	84
Figura 33 - Super-resfriamento (ΔT) versus Posição (P), Cu-20%Sn.....	85
Figura 34 - Super-resfriamento (ΔT) versus Posição (P), Cu-15%Sn.....	85
Figura 35 - Liga Cu-20%Sn: Posição (P) e Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).	86
Figura 36 - Liga Cu-15% Sn : Posição (P) e Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).	86
Figura 37 - Taxa de resfriamento (T) em função da Posição (P).	87
Figura 38 - Taxa de resfriamento (T) em função da Posição (P).	88
Figura 39 - Gradiente térmico (G_L) da liga Cu-20%Sn.....	89
Figura 40 - Gradiente térmico (G_L) da liga Cu-15%Sn.....	89
Figura 41 - Perfil de dureza Vickers na liga Cu -20 %Sn.	90
Figura 42 - Perfil de dureza Vickers na liga Cu -15 %Sn.	91
Figura 43 - Dureza Vickers versus Posição da liga Cu -20%Sn.	92
Figura 44 - Dureza Vickers versus Posição da liga Cu -15%Sn.	92
Figura 45 - Concentração média (C_m) versus fração solidificada (f_s).	93
Figura 46 - Concentração média (C_m) versus fração solidificada (f_s).	94
Figura 47 - Coeficiente de redistribuição efetivo (k_{ef}) para liga Cu-20%Sn em função da velocidade de avanço da interface (V_i).	95
Figura 48 - Coeficiente de redistribuição efetivo (k_{ef}) liga Cu-15%Sn em função da velocidade de avanço da interface (V_i).	95
Figura 49 - Concentração média (C_m) da liga Cu-20% Sn versus fração solidificada (f_s).	96
Figura 50 - Concentração média (C_m) da liga Cu-15% Sn versus fração solidificada (f_s).	96
Figura 51 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental para P =5, 20 e 60mm da liga Cu-20%Sn.....	98
Figura 52 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental para P=10, 15, 35 e 45mm da liga Cu-20%Sn.....	98

Figura 53 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental para P =5, 20 e 60mm da liga Cu-15%Sn.....	99
Figura 54 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental P=10, 15, 35 e 45mm da liga Cu-15%Sn.....	99
Figura 55 - Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).	101
Figura 56 - Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).	102
Figura 57 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 2,5 mm.	104
Figura 58 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 5,0 mm.	104
Figura 59 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 7,5 mm.	105
Figura 60 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 10 mm.	105
Figura 61 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 2,5mm.	106
Figura 62 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 5.0 mm.	107
Figura 63 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 7,5 mm.	107
Figura 64 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 10 mm.	108
Figura 65 - Simulação da liga Cu-20%Sn, P =5 mm e $\Delta T=139$ °C.	109
Figura 66 - Simulação da liga Cu-20%Sn, P =10 mm e $\Delta T=75$ °C.	110
Figura 67 - Simulação da liga Cu-20%Sn, P =15 mm e $\Delta T = 17$ °C.	110
Figura 68 - Simulação da liga Cu-15%Sn, P = 5 mm e $\Delta T= 150$ °C.	111
Figura 69 - Simulação da liga Cu-15%Sn, P =10 mm e $\Delta T = 86$ °C.	111
Figura 70 - Simulação da liga Cu-15%Sn, P =15 mm e $\Delta T= 22,4$ °C	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do cobre e estanho	56
Tabela 2 - Posição dos termopares no lingote.	62
Tabela 3 - Resultado da análise das amostras.....	64
Tabela 4 - Procedimentos metalográficos para análise estrutural.	68
Tabela 5: Propriedades Físicas da liga (Kumoto e colaboradores, 2002)	73
Tabela 6: Parâmetros computacionais da liga	74

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas Maiúsculas

C_L^e - Concentração no líquido em condição de equilíbrio [% molar];

C_S^e - Concentração no sólido em condição de equilíbrio [% molar];

D_s - Coeficiente de difusão de soluto no sólido [m^2/s];

C_0 - Composição inicial da liga [% molar];

C_L - Concentração no líquido [% molar];

C_{max} - Concentração máxima de soluto [% molar];

C_{min} - Concentração mínima de soluto [% molar];

C_S - Concentração no sólido [% molar];

D - Média das diagonais da penetração;

$D(\phi)$ - Difusividade de soluto no sólido ou no líquido [m^2/s];

D_L - coeficiente de difusão de soluto no líquido [m/s];

F - Energia livre total do sistema [J];

G_L - Gradiente térmico [$^{\circ}C$];

I_m - Índice de microsegregação [adimensional];

k - Coeficiente de redistribuição de soluto ou partição no equilíbrio [adimensional];

k_{ef} - Coeficiente de redistribuição de soluto efetivo ou partição fora do equilíbrio [adimensional];

L - Comprimento do elemento [mm];

M - Mobilidade da interface [$m^3/s J$];

T - Temperatura inicial do metal [K];

T_L - Temperatura “liquidus” [K];

T_m - Temperatura de fusão da liga [$^{\circ}C$]

T_m - Temperatura de fusão da liga [K];

T_R - Taxa de resfriamento [$^{\circ}C/s$];

T_S - Temperatura “solidus” [K];

V_i - Velocidade de avanço da interface sólido/líquido [mm/s];

W - Fator da energia livre de excesso [J/m^3];

Letras Latinas Minúsculas

a - Amplitude do ruído [adimensional];

f^s - Densidade de energia livre da fase sólida [J/kg];

f_{ϕ} - Densidade de energia livre em função da variável do campo de fase ϕ [J/Kg];

f^L - Densidade de energia livre da fase líquida [J/kg];

f_s - Fração solidificada [%];

$g(\phi)$ - Função que modela a energia livre na interface [adimensional];

$h(\phi)$ - Função suavizante da variável do campo de fase [adimensional];

p - Número aleatório entre -1 e +1 e

t_{SL} - Tempo de solidificação local [s];

Letras Gregas

δ_{ε} - Força de anisotropia [adimensional];

μ^L - Potencial químico na fase líquida [J/mol];

μ^S - Potencial químico na fase sólida [J/mol];

λ_2 - Espaçamento dendrítico secundário [μm];

λ_3 - Espaçamento dendrítico terciário [μm];

λ_C - Espaçamento celular [μm];

δ - Espessura da camada limite de difusão [m];

ε_0 - Parâmetro do método do campo de fase que correlaciona à espessura da interface [J/m]^{1/2};

α - Constante adotada por Brody-Flemings [adimensional];

α' - Constante adotada por Clyne-Kurz [adimensional];

α'' - Constante adotada por Ohnaka [adimensional];

ε - Parâmetro de correção de gradiente de energia [adimensional];

θ - Ângulo formado entre o vetor normal à interface e o eixo x [rad];

λ - Espessura da interface sólido/líquido [μm];

σ - Tensão superficial [J/m²];

ψ - Ruído [adimensional];

ϕ - Variável do campo de fase [adimensional];

Abreviações

CET - Transição colunar - equiaxial;

CSN - Companhia Siderúrgica Nacional;

EDS - Espectroscopia por dispersão de Energia;

Eq. - Equação;

MEV - Microscópio eletrônico de varredura;

SRC - Super resfriamento constitucional;

Siglas

Al_2O_3 - Óxido de Alumínio ou Alumina;

ASTM -American Society for testing Materials;

Cu - elemento químico Cobre;

FeCl_3 - Cloreto de Ferro III;

H_2O_2 - Peróxido de Hidrogênio;

HCl - Ácido Clorídrico;

NH_4OH - Hidróxido de Amônio;

Sn - Elemento químico Estanho.

Sumário

CAPITULO I	19
1. INTRODUÇÃO	19
CAPITULO II	24
2. OBJETIVOS	24
CAPITULO III	26
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1. ASPECTOS TEÓRICOS DA SOLIDIFICAÇÃO	26
3.2. SEGREGAÇÃO	36
3.2.1 Macro e Microsegregação	36
3.2.2 Caracterização da Microsegregação	39
3.2.3 Medida da Microsegregação	40
3.2.4 Modelos analíticos de Microsegregação	40
3.3 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR	43
3.4 SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL	45
3.4.1 Solidificação Unidirecional Ascendente	46
3.4.2 Solidificação Unidirecional Descendente	46
3.4.3 Solidificação Unidirecional Horizontal	47
3.5 MODELO MATEMÁTICO	47
3.5.1 Método de Campo de Fase	48
3.5.2 Método do Campo Fase para Ligas Binárias	49
CAPITULO VI	56
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 MATERIAIS	56
4.1.1 Equipamentos e Utensílios	57
4.2 MÉTODOS	59
4.2.1 Procedimento Experimental	59

4.2.2	Preparação e Solidificação da liga Cu – Sn.....	60
4.4.3	Processo Experimental de Solidificação Ascendente.....	62
4.4.4	Análise Química.....	64
4.4.5	Determinação dos parâmetros térmicos durante a solidificação	64
4.4.6	Macro e Micrografia.....	67
4.4.7	Medida de Espaçamento Dendrítico	69
4.4.8	Medida de Microsegregação.....	70
4.4.9	Medida de Dureza Vickers.....	72
4.4.10	Simulação computacional	73
CAPITULO V		75
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO		75
5.1	EXPERIMENTAL	75
5.1.1	Macroestrutura	75
5.1.2	Micrografia e Espaçamento Dendrítico Terciário (λ_3)	76
5.1.3	Variáveis Térmicas de Solidificação	82
5.1.4	Dureza Vickers (HV)	90
5.1.5	Microsegregação.....	93
5.2	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	100
5.2.1	Velocidade de avanço da interface pelo método do Campo de Fase....	101
5.2.2	Microsegregação pelo método campo de fase.....	103
5.2.3	Evolução microestrutural através do método Campo de Fase.....	109
CAPITULO VI.....		114
6. CONCLUSÃO		114
CAPITULO VII.....		117
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS		117
CAPITULO VIII		118
8. REFERÊNCIA BIBILOGRÁFICA		118

CAPITULO IX.....	123
9. APÊNDICES.....	124
9.1 TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE:.....	124
9.2 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES	125

CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO

A solidificação de metais e ligas é caracterizada por uma transformação de fase com mudança de estado, em que a fase líquida se transforma em uma fase sólida, quando as condições termodinâmicas são tais que o sólido apresenta menor energia livre, pois ocorre a liberação de calor latente, tornando-se mais estável (Santos, 2006). Os processos de obtenção de materiais metálicos por intermédio da fusão e solidificação estão presentes nos mais diversos produtos que estão ao nosso redor, sendo esse um dos métodos de fabricação mais antigos (Beskow, 2008). Os bronzes, ligas cobre-estanho, são as ligas metálicas utilizadas há mais tempo pela humanidade, pois a chamada Idade do Bronze antecede a Idade do Ferro. Embora não seja uma liga de baixo custo, em determinados tipos de aplicação, continuam sendo os materiais mais adequados, o que garantiu ao longo dos anos sua permanência no grupo dos materiais de engenharia mais utilizados na indústria (www.infomet.com). A estabilidade de propriedades tanto em altas como em baixas temperaturas, a grande resistência à corrosão, a alta condutividade térmica e elétrica, as boas propriedades tribológicas, resistência à incrustação, a boa fundibilidade e a excelente usinabilidade, fazem com que o cobre e suas ligas sejam sistematicamente empregados em diversos setores da indústria (Cipriano, 2020).

O interesse pela solidificação, vem sendo amplamente estudado por outras ciências, além da engenharia de materiais e metalúrgica, devido ao conhecimento da teoria agregar fundamentos de mecânica, química, física, eletrônica e matemática, por exemplo. A solidificação de metais pode ser realizada em regime estacionário ou transitório de fluxo de calor (Faria e colaboradores, 2015), sendo que a estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determina as propriedades do produto final. Na maioria dos processos industriais, a solidificação ocorre em condições transitórias de fluxo de calor, onde as variáveis térmicas de solidificação variam com o tempo e a posição dentro do metal, mas de forma interdependente (Bouchard e Kirkaldy, 1997). Diversos estudos tem demonstrado que o controle das variáveis térmicas como: a velocidade de avanço da interface solidificação (VL), gradiente térmico à

frente da interface sólido/líquido (GL), taxa de resfriamento (\dot{T}) são significativas para o controle da solidificação e que impactam diretamente nas características do produto final, pois afeta a microestrutura obtida que pode ser avaliada com o uso de técnicas metalográficas (Goulart, 2005; Garcia, 2007; Goulart, 2010; Filho e colaboradores., 2015; Arango, 2016 e Ferreira e colaboradores, 2017). Na figura 1 é mostrado um diagrama do processo de solidificação para um metal puro e os principais parâmetros de influência na formação da estrutura bruta do material sólido.

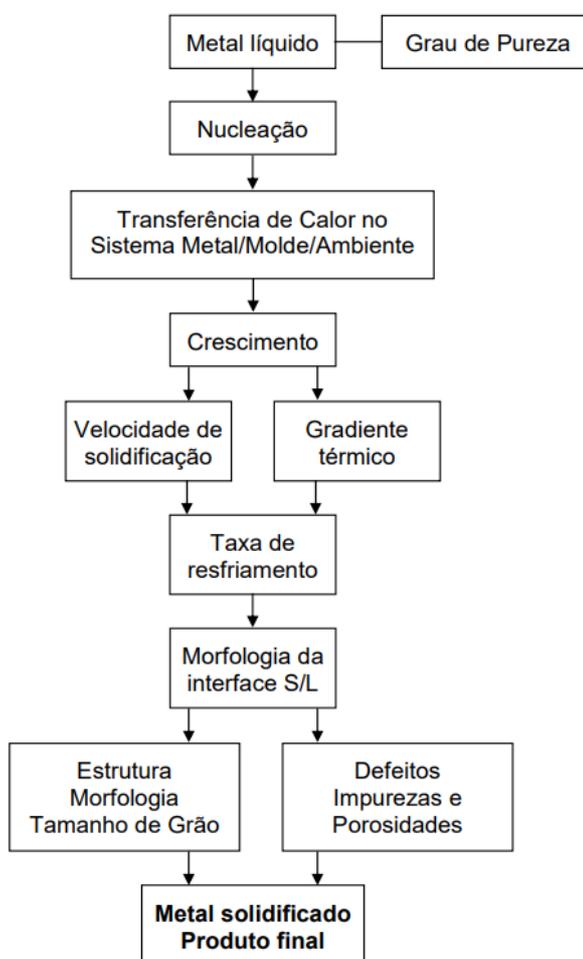


Figura 1 – Fluxograma dos processos que ocorrerem na solidificação (Beskow, 2008).

A temperatura em que o metal líquido se encontra e o grau de pureza são as primeiras variáveis de influência, juntamente com a intensidade das correntes convectivas dentro do molde. O molde, por sua vez, possui a finalidade de extrair calor do metal líquido e dar forma final. Em casos de solidificação unidirecional, a absorção de calor pelo molde se dá em uma única direção, sendo transferida essencialmente por condução térmica unidirecional, o que permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos de convecção natural (Dantas, 2014). A capacidade de absorção de calor pelo molde, influencia para que o processo se

desenvolva com maior ou menor velocidade com interferência direta na taxa de resfriamento. A termodinâmica do processo irá impor uma rejeição de impurezas que dependerão do grau de pureza do metal líquido, tendo como consequência o movimento das espécies associado à transferência de calor. Essa conjugação de transferência de massa e calor irá impor condições que determinarão a morfologia de crescimento e arranjo da estrutura (Garcia, 2001). As ligas de Cu-Sn, são muito susceptíveis à segregação durante a solidificação, pois possuem amplo intervalo entre as temperaturas *liquidus* e *solidus* e, possuam importância, são poucos trabalhos encontrados na literatura com esse foco no processo. Dentre os estudos desenvolvidos e disponíveis na comunidade científica sobre as ligas de bronze destacam-se os seguintes trabalhos:

Arango e colaboradores, (2015), estudaram o refino de grão da estrutura bruta de solidificação da liga Cu-8%Sn com adição de inoculante (Zr), utilizando análise térmica e metalografia quantitativa. Os autores constataram um aumento de 90% da diminuição do tamanho de grão, o desaparecimento da recalcência e redução do super resfriamento em seus experimentos.

Em 2009, Kohler e colaboradores (2009) estudaram a microestrutura de competição a baixas velocidades em solidificação de ligas peritéticas Cu-Sn, utilizando um gradiente térmico alto e com forno tipo Bridgman. No estudo constataram que as lamelas de uma fase sólida (alfa e beta) são contínuas e se originam de um único núcleo.

Kang e colaboradores (2002) analisaram a solidificação isotérmica de pares de difusão Cu-Sn, para formar juntas de solda fina, consistindo na formação dos intermetálicos da liga. Observaram que durante os estágios iniciais, as fases Cu₆Sn₅ e Cu₃Sn cresceram, embora a primeira seja a dominante. Após o consumo de todo o Sn disponível, a fase Cu₃Sn cresceu relativamente às custas do Cu e Cu₆Sn₅. Finalmente, obtiveram juntas de solda que consistiam apenas em Cu₃Sn. Medições de tenacidade à fratura por indentação mostram que Cu₃Sn é superior ao Cu₆Sn₅. Além disso, as indentações do Cu₃Sn exibiram a presença de bandas de cisalhamento, que não são observadas no Cu₆Sn₅, o que implica que o primeiro é mais dúctil do que o último. As juntas de base intermetálica dúctil formadas por solidificação isotérmica são candidatos promissores para formar juntas de solda finas (tão finas quanto 5–10 µm ou menos), pois são térmicas e termodinamicamente estáveis em comparação com as juntas de solda convencionais.

Utilizando o mesmo tipo de aparato que neste estudo, na literatura é encontrado muitos trabalhos para ligas de alumínio, como Ferreira e colaboradores (2019), Sales e colaboradores (2018), Baptista colaboradores (2018), Meza e colaboradores (2012), Sá e colaboradores

(2012), Rosa e colaboradores (2008) Rocha e colaboradores (2003), entretanto para a liga de bronze é encontrado um estudo de Martorano (1998), que investigou os efeitos de algumas variáveis no processo de microsegregação da liga Cu-8%Sn. Em seu trabalho, foi estudado dois tipos de sistema de extração de calor, um utilizando uma base de cobre refrigerada a água, outro uma base maciça de cobre revestida superficialmente com uma tinta isolante térmica, além do uso de inoculante Cu-50%Zr. Como resultado foi observado que a estrutura dendrítica colunar apresentou um menor nível de microsegregação do que a estrutura dendrítica equiaxial, o que pareceu estar relacionado com a maior facilidade de homogeneização da estrutura colunar durante a solidificação. Além disso, foi possível modelar matematicamente a transferência de calor no sistema sem a consideração detalhada de efeitos macro e microestruturais.

Com o avanço computacional, a simulação tem sido um recurso muito utilizado para os estudos no campo da metalurgia, sobretudo na área de solidificação, devido à importância que ela exerce sobre as estruturas formadas e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas apresentadas. Na década de 80, um modelo matemático, conhecido como campo de fase, foi proposto a partir dos trabalhos de Fix (1983), Langer (1986), Collins E Levine (1985), citados em Mauri (2012) e tem sido até hoje uma ferramenta eficaz para simular o processo de solidificação e suas estruturas resultantes. Com o modelo campo de fase é possível simular microestrutura de solidificação para diferentes condições e composições, sendo eficaz no trato de modelagem do processo de solidificação com interfaces complexas, principalmente, porque não faz o acompanhamento direto da interface sólido/ líquido. Para isso, o modelo trabalha com uma variável dependente da posição e do tempo, ϕ , denominada variável do campo de fase. Com ela é possível descrever se o material está líquido ou sólido (Boettinger e colaboradores, 2002).

Na literatura, encontram-se trabalhos como (Mushongera, 2018) que usaram o modelo de Campo de fase para simular a evolução morfológica da perlita do aço Fe-C-Mn detalhando a difusão complexa de multicomponentes e o mecanismo de divergência perlítica. Outros como (Ferreira, 2017) usaram o Campo de fase para simular a cinética da solidificação da liga Al-Cu e a morfologia dendrítica. Entretanto para a liga Cu-Sn, encontram-se trabalhos voltados para área da soldagem como (Park, Gibbons and Arro 2013) que usaram o campo de fase para investigar a evolução de camadas de compostos intermetálicos no sistema Cu -Sn sob condições de eletromigração.

Assim, visando preencher essa lacuna de estudos de solidificação das ligas Cu-Sn, propõe-se a estudar a influência das variáveis térmicas da solidificação e correlacioná-las com a morfologia formada e comparando com as simulações do modelo de campo de fase.

A originalidade deste estudo resulta da necessidade de estudar a influência de variáveis térmicas, para as ligas Cu-15% Sn e 20% Sn. Para tanto, foram obtidos lingotes solidificados em condições transientes de extração de calor, permitindo que as variáveis térmicas tais como: velocidade de avanço da interface, taxa de resfriamento, super-resfriamento e gradiente térmico fossem determinadas experimentalmente. Após os experimentos de solidificação, foram realizadas amostras ao longo do lingote de forma a caracterizar as microestruturas, realizando medições de espaçamento dendrítico, microsegregação e de dureza. Foi analisado a velocidade de avanço da interface e o perfil de microsegregação obtidos empiricamente com o simulado pelo método do campo de fase. Também foi usada a simulação para gerar estruturas dendríticas no início da solidificação com os dados (k_{ef} , \dot{T} e ΔT) obtidos nos experimentos.

Vale destacar, que neste trabalho a investigação da microsegregação resultou em uma equação experimental para descrever o comportamento da microsegregação da liga de bronze, e o modelo de campo de fase, demonstrou eficácia para previsão do perfil de concentração ao longo da solidificação em condições de não equilíbrio.

CAPITULO II

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar variáveis de processo na solidificação ascendente das ligas em condições transientes de extração de calor, e comparar os resultados experimentais da solidificação da liga Cu-15 e 20%Sn com a simulação computacional utilizando o modelo de Campo de fase.

Como objetivos específicos têm-se:

1. Preparar as ligas peritéticas do sistema Cu-15 e 20%Sn e realizar experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor a fim de determinar as curvas de resfriamento;
2. Medir dos perfis térmicos de temperatura em diferentes posições do lingote durante o experimento de solidificação;
3. Determinar e analisar as variáveis térmicas como: velocidade de avanço da interface de solidificação, taxa de resfriamento e gradiente térmico.
4. Preparar e analisar as amostras obtidas nos experimentos, através da caracterização macro/microestrutural e quantificar os espaçamentos dendríticos;
5. Realizar análises de perfis de microsegregação das ligas binárias Cu-Sn e investigar os efeitos das variáveis térmicas;
6. Realizar análises de microdureza Vickers e correlacionar com as variáveis térmicas;
7. Analisar o perfil de concentração de soluto das amostras e comparar com o modelo analítico de Scheil, utilizando o coeficiente de redistribuição do soluto em equilíbrio e o efetivo;
8. Simular a velocidade de avanço da interface com o uso modelo de campo de fase, utilizando os dados da liga solidificada e comparar com os resultados obtidos experimentalmente;

9. Simular o perfil de concentração utilizando o modelo de campo de fase, utilizando os dados (k_{ef} , \dot{T} e ΔT) do experimento e compara-los os resultados do modelo analítico e experimentais;
10. Simular a microestrutura dendrítica com o uso modelo de campo de fase.

CAPITULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ASPECTOS TEÓRICOS DA SOLIDIFICAÇÃO

Nas situações práticas de solidificação ao invés de substâncias puras, são utilizadas misturas de duas ou mais substâncias na forma de liga, o que permite ampliar o espectro de características físicas e mecânicas.

A solidificação de ligas metálicas se divide em duas etapas: nucleação e crescimento. As condições que favorecem a ocorrência da nucleação dependem dos aspectos termodinâmicos e das condições cinéticas da transformação. Dentre esses aspectos, a temperatura de fusão para metais puros e a temperatura *liquidus* para ligas binárias representam esses aspectos (Garcia, 2007).

Os diagramas de fases mostram que um sólido e um líquido em equilíbrio a uma determinada temperatura geralmente têm composições diferentes, como mostra a Figura 2 para o sistema Cu-Sn. Em diferentes temperaturas, as composições de equilíbrio tanto do sólido (C_s) como do líquido (C_L) mudam. Define-se, então, o coeficiente de redistribuição de soluto no equilíbrio (k) entre o sólido e o líquido em uma dada temperatura (Garcia, 2007) como:

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad (\text{Eq.01})$$

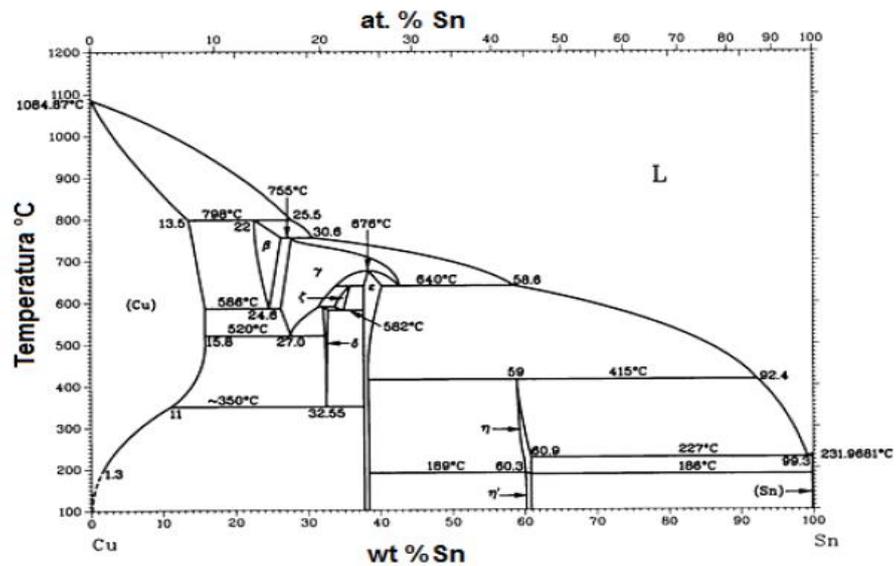


Figura 2 - Diagrama de fase da liga Cu-Sn (ASM - Handbbook, 1998).

Em muitas ligas metálicas, há uma concentração máxima de átomos de soluto, que podem ser dissolvidos em um metal (solvente) formando uma solução sólida, a essa concentração dá-se o nome de limite de solubilidade, e que dependerá da temperatura a qual esses elementos são submetidos (Santos, 2016). Se, no estado sólido, os átomos do soluto e do solvente se arranjam no espaço, formando uma rede cristalina, eles constituem uma solução sólida, que caracteriza uma fase. Se essa solução sólida for baseada na rede cristalina de um dos componentes, estando os outros elementos dissolvidos nesta rede, ela é denominada solução sólida primária. Se, no entanto, os átomos do soluto e do solvente se arranjam em uma rede cristalina distinta, a solução obtida é denominada solução sólida secundária e constitui uma fase intermediária (Santos, 2006).

Quando uma liga binária é resfriada lentamente, o processo de solidificação ocorre próximo as condições de equilíbrio termodinâmico, isto é, seguindo o diagrama de fases, à medida que a temperatura diminui o soluto tem tempo suficiente para se difundir as composições de soluto em ambas as fases se reajustam continuamente (Trigueiro, 2013).

O valor de k é calculado para uma condição de solidificação muito lenta, o que nem sempre acontece na prática. Contudo, a fim de se atingir melhores resultados, (Burton e colaboradores, 1953) propôs a inclusão da velocidade de deslocamento da interface no coeficiente de distribuição, então chamado de efetivo, (k_{ef}) conforme Eq.02, que representa melhor a relação de C_S e C_L em diferentes momentos durante o processo de solidificação. O coeficiente de redistribuição de soluto sugerido por Burton e colaboradores (1953) foi proposto para substituição de k nos modelos analíticos de microsegregação, sobretudo na equação de

Scheil. Assim, pode-se considera-lo como coeficiente de redistribuição mais representativo, visto que as concentrações em fases sólidas e líquidas variam ao longo do processo, é representado por:

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1 - k) \exp\left(-V_i \frac{\delta}{D_L}\right)} \quad (\text{Eq.02})$$

Onde:

V_i – velocidade de avanço da interface [m/s];

δ – espessura da camada limite de difusão [m];

k – coeficiente de partição de equilíbrio [adimensional];

D_L – coeficiente de difusão do soluto no líquido [m^2/s^{-1}].

Para uma liga hipotética de composição C_0 , durante o processo de solidificação de não equilíbrio, o primeiro sólido formado será de composição kC_0 , onde k é o coeficiente de partição ou redistribuição de soluto, haverá um enriquecimento local do líquido para $k < 1$, em torno deste núcleo sólido. Sendo assim, sob condições de não equilíbrio, a próxima camada de sólido formado neste local terá uma composição um pouco mais enriquecida de soluto e assim sucessivamente para as novas camadas de sólido que irá sendo formadas durante todo o processo (GARCIA, 2007), como mostra a Figura 3.

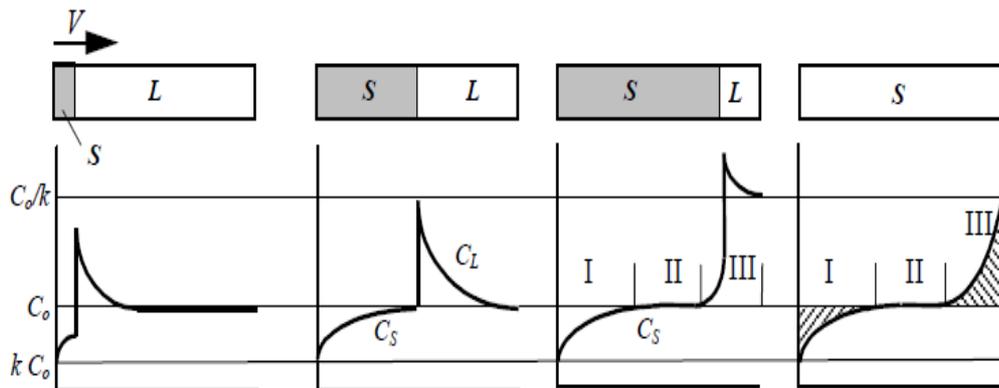


Figura 3 - Perfil de Concentração de soluto na fase sólida (Stefanescu, 2009).

Na Figura 3, é visto que em: O transiente inicial (I), entre T_L e T_S ; O estado estacionário em T_S (II); e O transiente final (III). Depois de solidificado, as áreas hachuradas devem

permanecer iguais, de modo que haja conservação de massa e a composição média do sólido formado permaneça C_0 .

O tipo de instabilidade que ocorre na frente a interface de solidificação depende do super resfriamento constitucional (SRC). O Super resfriamento constitucional é definido como gradiente térmico formado frente a interface, que decorre pela diferença de solubilidade da fase sólida e líquida. Isto faz com que ocorra um gradiente de concentração de soluto da interface sólido-líquido para o metal líquido. Esta variação de concentração provoca uma diminuição da temperatura liquidus, facilitando a solidificação. Essas instabilidades, por ordem crescente do SRC, são denominadas: planar, celular e dendrítica (GARCIA, 2007).

Esquematicamente, pode-se observar na figura 4, a influência dos fatores: concentração de soluto (C_0), velocidade de avanço da interface (V_L), e o gradiente térmico (G_L), na instabilidade da interface S/L e, conseqüentemente, para a formação das microestruturas.

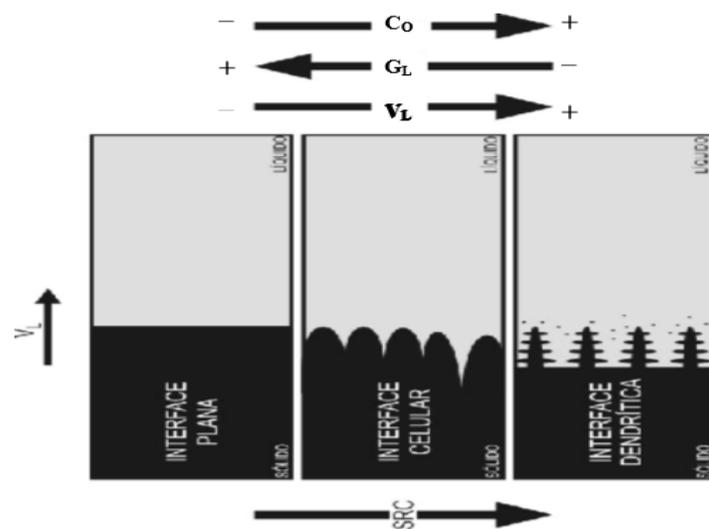


Figura 4 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das microestruturas de solidificação: G_L – Gradiente térmico frente à interface; V_L – Velocidade de avanço da interface; e C_0 – Concentração de soluto (Rosa, 2007).

O aumento do grau de super-resfriamento induz instabilidades com surgimento de condições propícias para se desenvolver e criar ramificações, as quais crescem semelhante a uma árvore, conhecidas como estruturas dendríticas, segundo Prates (1978).

Uma estrutura dendrítica totalmente desenvolvida possui três níveis de ramificações. O braço primário, correspondente a espinha dorsal da estrutura dendrítica, os braços secundários que são ortogonais ao braço primário e os braços terciários que crescem paralelos ao braço primário (Ferreira, 2005).

As distâncias entre as ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos interdendríticos, que são muito utilizados para caracterizar quantitativamente a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 5.

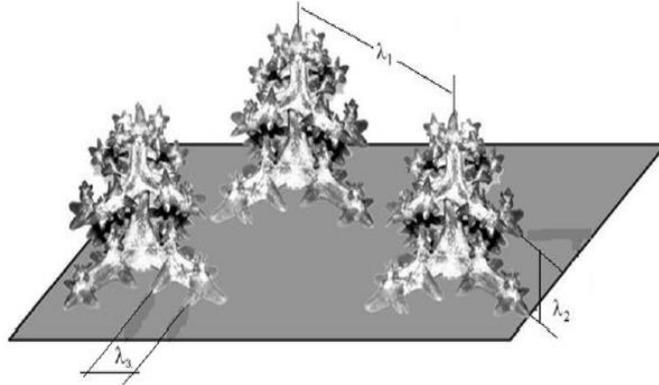


Figura 5 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas (Rosa e colaboradores, 2006).

Uma medida dos efeitos das condições de solidificação sobre a estrutura dendrítica é o espaçamento entre os braços dendríticos. Em velocidades de crescimento elevadas, podem ocorrer somente braços primários, mas à medida que a velocidade decresce, desenvolvem-se ramificações laterais (Garcia, 2007).

Os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação, já que espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico (Peixoto, 2009). Nesse sentido, é fundamental a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação. A Figura 6, mostra a representação esquemática de uma microestrutura com os elementos resultantes da solidificação.

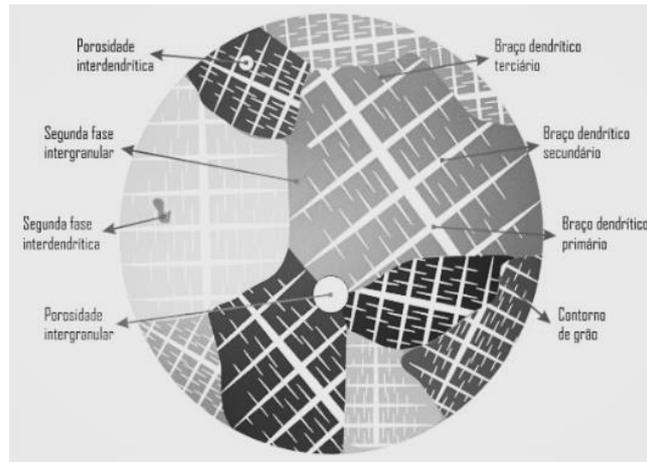


Figura 6 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas (Rosa e colaboradores, 2006).

Segundo Garcia (2007), a macroestrutura bruta de um metal solidificado pode ser dividida em três distintas zonas: zona coquilhada, formada a partir da parede do molde por grãos cristalinos dispersos; zona colunar, formada por grãos alongados que crescem na direção da extração de calor; e zona equiaxial, formada por grãos arredondados na parte central do molde, que são maiores que o da zona coquilhada. A Figura 7 mostra a representação destas zonas.

A zona coquilhada é composta por diversos grãos dendríticos que cresce em direções aleatórias, na literatura são quatro mecanismos principais apresentados para explicar a formação da zona coquilhada. São eles:

- Mecanismo de Henzel (também conhecida como nucleação Copiosa) – A zona coquilhada surge em função de uma nucleação copiosa em uma camada de líquido super-resfriado existente junto às paredes do molde, como consequência de gradientes térmicos e composicionais. A nucleação ocorre sobre substratos que podem ser substâncias presentes ou introduzidas no líquido bem como as paredes do molde (Santos, 2006);
- Mecanismo de Bower e Flemings (também conhecida como multiplicação cristalina) – A formação da zona se deve à separação de ramos dendríticos dos cristais provocada pela presença de convecção no líquido. Segundo os autores na ausência de convecção no líquido não ocorre a formação da zona coquilhada (Moutinho, 2011).
- Mecanismo de Biloni e Morando – Nesse mecanismo os autores consideram que tanto a nucleação copiosa quanto a multiplicação cristalina pode ser responsável pela formação da zona coquilhada e que a participação de cada um depende das

condições de extração de calor pelo molde. Assim em sistemas de alta extração de calor predomina o mecanismo da nucleação copiosa enquanto que com a diminuição da taxa de extração de calor o mecanismo da multiplicação cristalina passa a ser o mais importante (Moutinho, 2011).

A interface entre a zona colunar e a fase líquida pode ser plana, celular ou dendrítica, dependendo da composição química da liga e da taxa de solidificação (Ohno, 1988). A zona colunar é constituída de grãos alongados segundo a direção do fluxo de calor extraído do líquido e direções cristalográficas fortemente orientadas. São dois os principais mecanismos apresentados para explicar a formação da zona colunar:

- Mecanismo de Chalmers e Walton (Também conhecido como Crescimento Seletivo) – Nesse mecanismo considera-se que os grãos colunares são formados a partir de um crescimento seletivo, conforme a direção preferencial do fluxo de calor, de determinados grãos da zona coquilhada. Deste modo, os grãos coquilhados nucleados nas paredes do molde possuem uma direção preferencial de crescimento relacionada em geral com os planos cristalográficos mais compactos. Nos instantes iniciais da solidificação, os cristais crescem com maior velocidade lateralmente uma vez que as paredes do molde e regiões adjacentes são as áreas de menor temperatura. Como estas áreas encontram-se preenchidas por grãos coquilhados, o sólido passa a crescer em direção ao líquido. Neste instante, os cristais que apresentarem a direção preferencial segundo o fluxo de calor crescerão mais rapidamente que cristais vizinhos com orientações desfavoráveis chegando após um determinado tempo a suprimi-los.
- Mecanismo de Chalmers e Biloni – Estes autores ao observarem a presença de grãos equiaxiais no interior da zona colunar sugerem que nem todos os grãos desta zona estrutural seriam necessariamente originados a partir de grãos coquilhados formados diretamente nas paredes do molde. Os grãos colunares poderiam também ser nucleados a partir de grãos coquilhados formados na superfície do lingote e que decantariam para o interior do líquido (Moutinho, 2011).

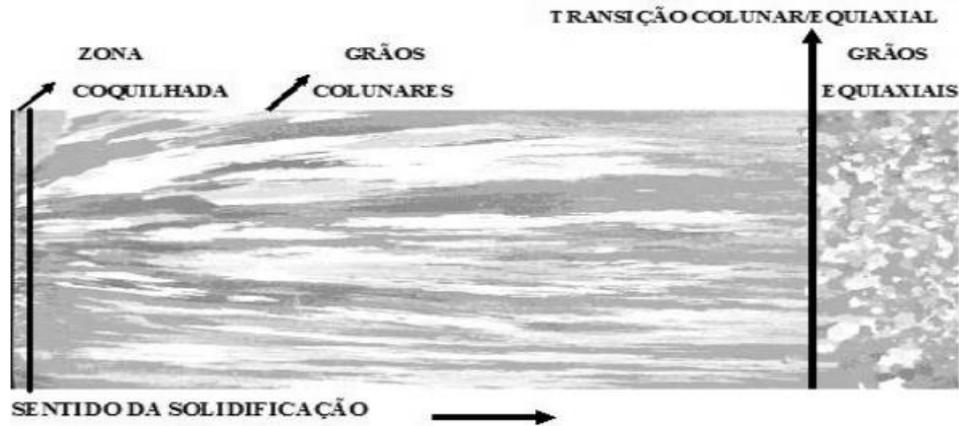


Figura 7 - Macroestrutura de solidificação (Goulart, 2010).

Os grãos colunares crescem até em determinado momento onde ocorre o bloqueio em função da nucleação e crescimento de grãos equiaxiais a frente da interface zona colunar/líquido, tal transição é conhecida como: TCE (Transição Colunar-Equiaxial). O bloqueio da transição colunar-equiaxial pode advir de duas maneiras: bloqueio mecânico de grãos colunares e bloqueio devido à interação entre os campos de concentração de soluto (Tomaszewski, 2015).

Alguns dos principais fatores que influenciam na transição colunar equiaxial são:

- Superaquecimentos crescentes: quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar/equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. O aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;
- A capacidade de extração de calor na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor (h_i), influi retardando a transição para valores de h_i mais elevados;
- Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar;
- O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de antecipar a transição, à medida que é aumentado até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar; porém, podem ocorrer exceções, como é o caso do teor de carbono nos aços;
- Fluxo de fluido natural ou forçado: à medida que tem sua intensidade aumentada favorece a diminuição da zona colunar.

A zona equiaxial é caracterizada pela presença de grãos que crescem em direções cristalográficas aleatórias, com dimensões maiores que os grãos da zona coquilhada, localizando-se na região central do lingote. Pode ser formada por nucleação direta à frente da zona colunar em crescimento, a partir da ruptura da própria zona colunar ou por crescimento de cristais originados em outras regiões do líquido que seriam arrastados até o centro do lingote

onde cresceriam. Na literatura, são seis principais teorias propostas para explicar a sua formação, sendo elas:

- Mecanismo de Chalmers e Winegard (Super-resfriamento Constitucional) – Ao observar a ausência de zona equiaxial em metais puros e que o aumento do teor de soluto no líquido favorece a presença de grãos equiaxiais, os autores propõem que esses grãos são nucleados diretamente no líquido diante da zona colunar em crescimento. A rejeição de soluto à frente da interface de crescimento colunar possibilita o super-resfriamento constitucional do líquido nesta região tornando viável a nucleação admitindo-se como possível a ocorrência local de alto teor de soluto, baixa taxa de difusão de soluto no líquido e gradientes térmicos adequados. Surgem então grãos formados com orientações cristalográficas aleatórias e morfologia dendrítica uma vez que a solidificação ocorre na presença de super-resfriamento constitucional (Moutinho, 2011).
- Mecanismo de Chalmers e Biloni – Núcleos coquilhados, formados durante o vazamento nas paredes do molde e/ou em regiões de líquido adjacentes às mesmas, são transportados para o centro do lingote e mantidos em uma zona de líquido super-resfriada constitucionalmente. Tais núcleos continuam crescendo equiaxialmente pois não se encontram em contato com qualquer frente de solidificação. Os grãos equiaxiais são mantidos no líquido até que o seu crescimento bloqueie a zona colunar (Moutinho, 2011).
- Mecanismo de Jackson e colaboradores (Multiplicação Cristalina) – Os autores observaram um terceiro mecanismo atuando na formação de grãos equiaxiais originados a partir de grãos colunares onde parte de suas ramificações dendríticas secundárias são quebradas devido a ação de correntes de convecção no líquido, sendo então liberadas para a região localizada à frente da interface sólido/líquido. Os ramos dendríticos separados da zona colunar devem encontrar condições de crescimento no líquido à frente da interface de solidificação a fim de constituírem a zona equiaxial.
- Mecanismo de Southin (Decantação) – Os grãos equiaxiais são formados a partir de dendritas ou parte de dendritas precipitadas da superfície livre para o interior do líquido, onde crescem constituindo a zona equiaxial. Southin admite que pequenas vibrações na superfície livre do líquido, o próprio peso do sólido formado ou ainda a ruptura intergranular dessa camada sólida por imposição da

retração para a formação do rechupe, possibilitam a precipitação de dendritas ou parte destas para o interior do líquido à frente da zona colunar em crescimento. Essas dendritas, em contato com o sólido já formado, têm o seu calor rapidamente retirado por condução e tendem a crescer na direção do fluxo de calor não havendo necessidade, portanto, de super- resfriamento do líquido à frente da interface de crescimento.

- Mecanismo de Ohno e Motegi (Separação) – Os grãos equiaxiais são formados por meio do crescimento de grãos coquilhados nas paredes do molde de onde são separados e conduzidos para o interior do líquido por correntes de convecção. De acordo com o explicado anteriormente, para a formação da zona coquilhada, os cristais nucleados em contato com as paredes do molde ao crescerem desenvolvem estrição por efeito da rejeição de soluto possibilitando sua fácil remoção das paredes. Para a atuação do mecanismo são necessárias, portanto, condições de nucleação de grãos coquilhados, teor de soluto suficiente para produzir estrição, rápida separação destes cristais iniciais e condições térmicas no líquido para a sobrevivência dos cristais separados.
- Mecanismo da Nucleação Extensiva – Neste mecanismo ocorre quando potentes substratos de nucleação são inoculados no líquido. A nucleação sobre substratos eficientes requer condições energéticas pouco severas podendo ocorrer extensivamente, ou seja, em todo o volume do líquido ao mesmo tempo desde que haja super-resfriamento suficiente. Assim, núcleos sólidos surgem em todo o volume líquido crescendo de maneira equiaxial e simultaneamente, suprimindo a possibilidade do crescimento colunar. A nucleação extensiva pode ocorrer também via coquilhamento em lingotes de pequenas dimensões, isto é, a estrutura pode se apresentar totalmente equiaxial devido o forte coquilhamento nos estágios iniciais da solidificação não ocorrendo, portanto, distinção entre a zona equiaxial e a zona coquilhada.

3.2. SEGREGAÇÃO

A segregação pode ser entendida como qualquer diferença de concentração produzida em relação a uma distribuição uniforme de elementos químicos. A segregação na solidificação se manifesta em uma liga ou componente impuro como resultado da rejeição de soluto na fronteira sólido/líquido, seguida por redistribuição durante a evolução do processo através de mecanismo de transporte de massa (Dantas, 2014).

O líquido enriquecido de soluto pode movimentar-se por diferentes efeitos, tais como: movimento do líquido durante o preenchimento do molde; convecção causada por diferenças de densidade provocadas pela presença de diferenças de temperatura; convecção causada por diferenças de densidade decorrente de diferenças de composição no líquido; flutuação ou decantação de cristais em crescimento no líquido e movimento de líquido provocado por contrações térmicas ou volumétricas que acompanham a transformação sólido/líquido (Garcia, 2007).

3.2.1 Macro e Microsegregação

A macrossegregação é definida como segregação de longo alcance, que provoca uma composição química que difere da composição média do material, sendo causada pelo movimento de líquido ou de sólido que, através de mecanismos específicos, determina uma distribuição da composição de soluto ao longo do componente. Quando se observa uma distribuição heterogênea de soluto ao longo de uma peça solidificada, como exemplo entre a superfície e o centro das peças fundidas ou lingotadas, tem-se macrossegregação. Difusão e convecção de soluto, estão entre as causas da macrossegregação (Paradela, 2015). Assim, a heterogeneidade química em nível macroscópico dificilmente pode ser removida, pois suas distâncias normalmente variam da superfície ao centro da peça fundida, que dependendo do tamanho da peça, inviabiliza qualquer tipo de tratamento térmico de homogeneização (Moutinho, 2012). De acordo com Garcia (2007), as forças motrizes deste tipo de segregação são: contração do volume específico do metal durante a solidificação; as diferenças de massa específica causada pela formação de uma fase sólida ou por diferenças de composição; forças de origem externa ao sistema metal/molde, como por exemplo, a ação de forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos, deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou de pressão e a formação de bolhas de gás. A macrossegregação pode ser avaliada pela relação apresentada por:

$$\Delta C = C_s - C_0 \quad (\text{Eq.03})$$

Onde:

C_s - é a composição média em determinado ponto após a solidificação; e

C_0 - a composição inicial da liga.

Um outro formato de quantificação da macrossegregação, é pela medição do grau de segregação, conforme mostra a Eq.04.

$$i = \frac{C_s}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.04})$$

Nesse formato, é possível quantificar se a macrossegregação é positiva, quando $C_s > C_0$ ou negativa quando $C_0 < C_s$, (Gomes, 2012).

Para Stefanescu (2009), a maioria dos processos de solidificação não acontece em velocidade constante, e se a velocidade ou o acúmulo de soluto na camada limite varia periodicamente, então periódicas mudanças de composição são produzidas, ou seja, segregações. A Figura 8 mostra essa relação entre a velocidade e as variações de composição.

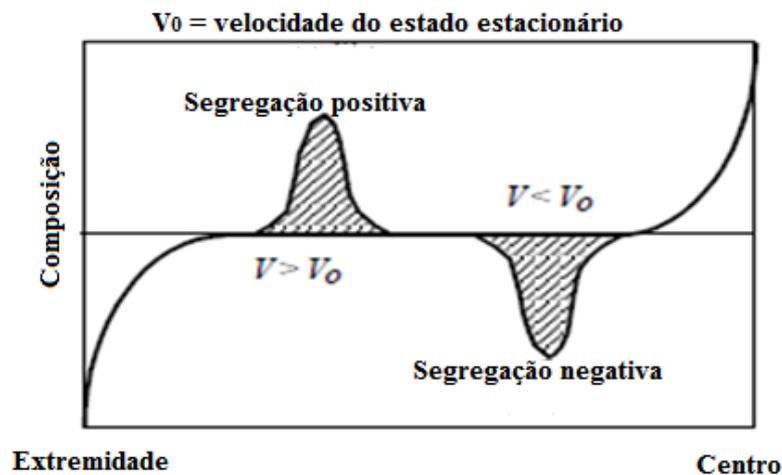


Figura 8 - Esquema de formação positiva e negativa de segregação quando há variação de velocidade (Stefanescu, 2009).

Na Figura 8, observa-se que se a velocidade da solidificação (V) é aumentada ($V > V_0$), então um maior valor de coeficiente de redistribuição de soluto (k) passa a controlar a rejeição

de soluto, o que resulta numa concentração maior do que a média, ou seja, ocorre uma segregação positiva, pois decorre de uma maior velocidade de segregação.

Se a velocidade for subitamente diminuída, ocorre o contrário, tem-se a formação da segregação negativa. Em outras palavras, a segregações positiva e negativa são desvios na média da composição, onde a segregação positiva significa mais alto conteúdo de soluto na liga e a negativa significa menor concentração, em relação à composição nominal. Em condições de crescimento dendrítico, os canais interdendríticos contêm líquido rico em soluto devido à difusão lateral de soluto. Associado à contração, o líquido rico em soluto é solidificado em direção à interface livre da base do braço dendrítico, produzindo alta concentração de soluto nas regiões mais externas do lingote. As ligas Al-Cu tipicamente apresentam esse comportamento, o qual é conhecido como segregação inversa (Ferreira, 2004).

A macrossegregação pode ser dividida em três categorias: segregação normal, segregação por gravidade e segregação inversa (Spinelli, 2004).

A distribuição não uniforme de concentração a curto alcance de ligas, como entre as células, ramificações dendríticas e grãos cristalinos, é chamado de microsegregação. A microsegregação ocorre devido à diferença de solubilidade entre as fases presentes (Trigueiro, 2013). Normalmente, pode ser reduzida de maneira significativa por meio de tratamentos térmicos de homogeneização porque as distâncias desenvolvidas na microsegregação são de curto alcance, geralmente na ordem de 10 a 100 μm (Moutinho, 2012).

Conforme observado na Figura 9, o transporte de soluto longitudinal ocorre de forma paralela às ramificações ou eixos dendríticos primários provocando a macrossegregação, enquanto a rejeição lateral de soluto em direção perpendicular a esses eixos é responsável pela microsegregação.

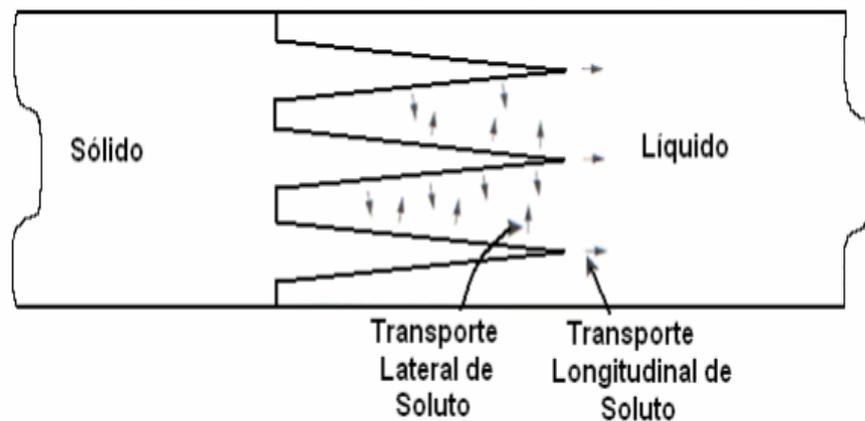


Figura 9 - Esquema de crescimento dendrítico apontando as direções do movimento de soluto (Garcia, 2007).

A microsegregação varia consideravelmente com a forma de crescimento do sólido, sendo mais intensa na estrutura equiaxial do que na estrutura colunar, e de acordo com algumas literaturas, uma forma de controle da microsegregação seria pela manipulação da transição colunar/equiaxial (Martorano, 2000).

Capocchi e Martorano (2000) estudaram diversos autores, e todos os resultados para diversas ligas, indicaram um aumento do nível de microsegregação com a diminuição do tempo de solidificação local (t_{sl}), ou aumento da taxa de resfriamento.

3.2.2 Caracterização da Microsegregação

O resultado da segregação do soluto em escala microestrutural no sólido formado, define a microsegregação. Segundo Garcia (2007) a microsegregação pode ser de três tipos:

- Microsegregação intercelular: ocorre redistribuição de soluto entre as células em função dos efeitos cumulativos de difusão no líquido em várias direções.
- Microsegregação interdendrítica: ocorre à redistribuição de soluto por todo emaranhado da rede dendrítica, por isso, é considerada mais complexa que para o caso das formações celulares.
- Microsegregação intergranular: ocorre redistribuição de soluto junto aos contornos de grão, esse tipo de segregação geralmente abriga segundas fases frágeis ou especialmente fracas a altas temperaturas, o que torna um problema sério para lingotes que serão laminados ou forjados.

Neste estudo será direcionado para a microsegregação interdendrítica, que depende entre outros, do transporte de massa que ocorre no sólido e líquido presente na zona pastosa. O

transporte de massa é afetado por: tamanho da morfologia, cinética do crescimento dendrítico e pelas propriedades de transporte de massa que dependem da temperatura (Garcia, 2007).

3.2.3 Medida da Microsegregação

A técnica mais frequentemente utilizada para se observar uma estrutura com microsegregação é o polimento metalográfico e o ataque químico com reagentes especiais. Regiões da amostra com composições diferentes reagem de forma diferente ao ataque químico, possibilitando um contraste capaz de revelar a estrutura dendrítica zonada (Capocchi e Martorano, 2000).

Análise térmica, polimento eletrolítico e posterior anodização superficial da amostra também detectam a microsegregação de uma forma indireta (Martorano, 1998).

As técnicas descritas podem, em muitos casos, indicar a presença da microsegregação, porém a quantificação deste fenômeno necessita de procedimentos mais elaborados, como:

- Medida de fração volumétrica de segunda fase: a quantificação é feita pelo produto da reação de ponto invariante que é influenciado pela intensidade da microsegregação.
- Construção de perfis de concentração: a quantificação é feita pela aplicação da microsonda eletrônica através de microanálises pontiformes ao longo de caminhos que atravessavam braços dendríticos e são construídos os perfis de concentração.

Para cálculo da microsegregação nesse trabalho, foi utilizada a construção de perfis de concentração.

3.2.4 Modelos analíticos de Microsegregação

Os modelos analíticos de microsegregação descrevem o transporte de soluto rejeitado durante a solidificação de ligas, relacionando a fração sólida formada com a concentração de soluto ou com a temperatura (Meza, 2013).

Para situações em que a difusão de retorno do soluto no sólido pode ser desprezada e a ação da convecção no metal líquido assegura a completa mistura do soluto (concentração uniforme), a equação de Scheil é a mais adequada, segundo Garcia, (Garcia, 2007). A equação da concentração de soluto no sólido é dada por:

$$C_s = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad (\text{Eq.05})$$

Em casos de existência da solução sólida intersticial, a hipótese de não haver difusão de retorno de soluto no sólido não pode ser mais assumida. Devido à elevada mobilidade atômica do soluto intersticial, é necessário quantificar as modificações do perfil de concentração de soluto em cada instante, levando-se em conta a difusão de retorno no sólido formado (Garcia, 2007).

Brody e Flemings (1966) propuseram a solução que leva em consideração a difusão no estado sólido, representada por:

$$C_s = kC_0[1 - (1 - 2\alpha k)f_s]^{\frac{k-1}{1-2\alpha k}} \quad (\text{Eq.06})$$

Onde:

$$\alpha = \frac{D_{SL}t_{SL}}{L^2} \quad (\text{Eq.07})$$

Em que D_{SL} é a difusividade do soluto no sólido, t_{SL} o tempo local de solidificação que é expresso por:

$$T_{SL} = \frac{T_L - T_S}{T_R} \quad (\text{Eq.08})$$

Neste caso, T_S é a temperatura *solidus*, T_L é a temperatura *liquidus* e T_R é a taxa de resfriamento.

Na Equação 07, L é o comprimento do elemento de volume tomado como referência para a análise da microsegregação, podendo ser $L = \begin{cases} \frac{\lambda_c}{2} (\text{celular}); \\ \frac{\lambda_2}{2} (\text{dendritico}) \end{cases}$

Onde λ_c e λ_2 são os valores dos espaçamentos celular e espaçamento dendrítico secundário, respectivamente (Kurz, 1984).

Quando α (Eq.7) tende a zero, está se aproxima da Equação de Scheil, contudo, quando a difusão no sólido é completa (α tendendo ao infinito), a composição de soluto no sólido deve se aproximar da equação de equilíbrio (Garcia, 2007). Esta observação permitiu suspeitar que a equação de Brody-Flemings possa não traduzir a realidade do soluto segregado.

Com intuito de atenuar a inconsistência física que imponham altos valores de α , Clyne e Kurz (1981) propuseram uma modificação da Solução de Brody e Flemings de modo a satisfazer toda faixa de α (0 ao infinito). Sendo as equações formuladas por Clyne e Kurz:

$$C_s = kC_0[1 - (1 - 2\beta k)f_s]^{\frac{k-1}{1-2\beta k}} \quad (\text{Eq.09})$$

Em que:

$$\beta = \alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \right] \quad (\text{Eq.10})$$

Uma outra alternativa foi proposta por Ohnaka (Ohnaka, 1986), que modifica a equação original de Brody-Flemings, a qual a solução obtida difere da análise clássica, através de um novo parâmetro, que é também função de α , dado por:

$$\omega = \frac{\alpha}{1 + 2\alpha} \quad (\text{Eq.11})$$

A substituição de α (Eq.10) e (Eq.11), amplia o espectro de aplicação destas equações até os casos de elevada movimentação atômica de soluto no sólido (Garcia, 2007).

Kobayashi (1988) desenvolveu soluções que partem das equações representativas da difusão no sólido e da conservação de massas sem simplificações, e encontrou uma solução exata para concentrações do sólido junto à interface sólido/líquido, dada por:

$$C_s = kC_0 \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n f_s^n \quad (\text{Eq.12})$$

Em que ξ_n é uma função complexa de α . A aplicação desta solução exata não é imediata, e implica na expansão de uma série que geralmente necessita de um número elevado de termos para quantificar o fenômeno sem que ocorram reflexos negativos na precisão dos resultados.

Além da solução exata, o Kobayashi desenvolveu ainda soluções aproximadas, uma delas é:

$$C_s = kC_0 \left[1 - (1 - 2\omega k) f_s \sqrt{\frac{1 + 2z}{1 + z_0}} \right]^{k-1} \quad (\text{Eq.13})$$

onde $z_0 = 1/4 \alpha$. Quando $z = z_0$, esta equação é idêntica à solução de Ohnaka.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo analítico de Scheil, pois se trata de uma liga onde o átomo de soluto é substitucional, então a possibilidade de difusão de retorno pode ser desconsiderada.

3.3 PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Durante a solidificação, o fenômeno de transformação de fases do estado líquido para o estado sólido é acompanhado de liberação de energia térmica. Essa energia térmica, é devido a liberação de calor latente, que é transferido por processos de condução, convecção, radiação e transferência newtoniana, conforme mostra a Figura 10.

Na referida figura observa-se em detalhes os modos de transferência de calor atuantes na solidificação de uma liga metálica. Assim, pode-se destacar que:

Condução é o mecanismo pelo qual o calor é transferido internamente no material submetido à solidificação e no molde. Pode ocorrer em regime permanente ou transitório, sendo o regime transitório o que prevalece na solidificação;

Convecção está relacionada com as perdas de calor da superfície externa do molde ao meio ambiente, de superfícies do material livres do contato com paredes do molde e sem proteção isolante e com a tendência de equalização da temperatura dentro do material líquido.

Radiação está associada à perda de calor para o meio ambiente e é um importante mecanismo na análise de solidificação de materiais de temperaturas de fusão mais elevadas.

Transferência newtoniana é um complexo mecanismo de transferência de calor que ocorre na interface metal/molde devido ao fato de existir uma resistência térmica de contato, com a parede interna do molde, quando o metal líquido é vazado no mesmo.

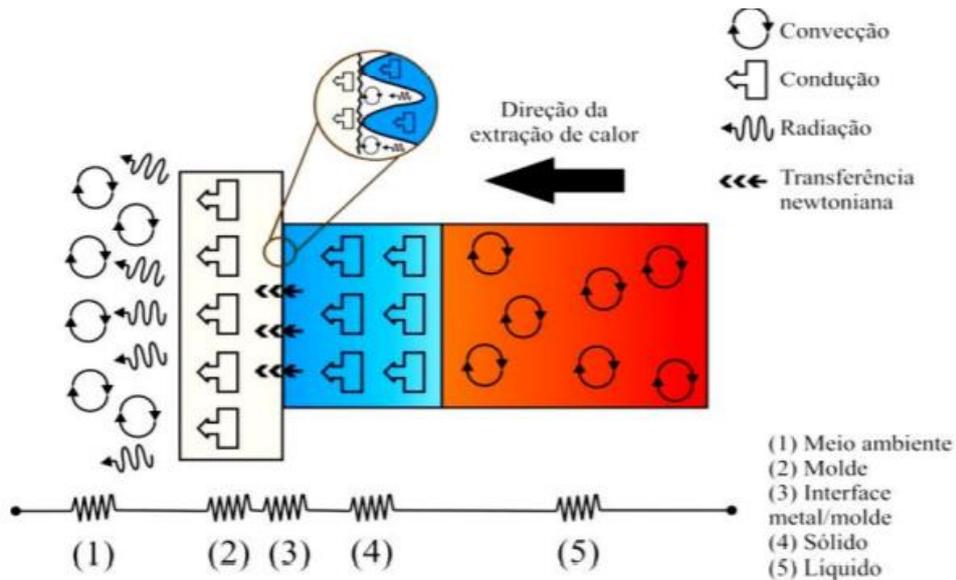


Figura 10 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (Moutinho, 2018).

No processo de solidificação em ligas metálicas, a extração de calor é em regime transiente com mudança de fase, a temperatura varia no espaço e no tempo, a mesma não muda só com a posição no interior do corpo, a mudança é com o tempo em uma mesma posição. A taxa de transferência através do corpo, como a energia interna do corpo mudam com o tempo, é como um aumento e uma diminuição de energia interna (Moutinho, 2018).

Nessas condições, a transferência de calor na interface metal/molde se dá por condução pelos pontos de contato e através dos gases aprisionados pelos espaços criados, e também por convecção e radiação entre as duas superfícies separadas (Garcia, 2007).

Do ponto de vista matemático, o tratamento formal da solidificação apresenta uma grande complexidade, causada principalmente pela contínua geração de calor latente na interface sólido/líquido e pelo movimento dessa fronteira, o que torna o problema não linear (Meza, 2013).

Assim a equação diferencial para todos os modelos de solidificação é descrita pela equação geral de condução de calor (Incropera, 2014), dada por:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x) \frac{\partial T}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[k(y) \frac{\partial T}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[k(z) \frac{\partial T}{\partial z} \right] + \bar{q} \quad (\text{Eq.14})$$

Onde:

\bar{q} – é o fluxo de calor;
 \dot{k} – a condutividade térmica;
 ρ – a massa específica;
 c – o calor específico;
 T – é a temperatura;
 t – é o tempo.

A Equação 14 trata de problemas de solidificação em casos tridimensionais. Para os casos unidimensionais, os valores das derivadas parciais de temperatura em relação à y e z são nulas e a resolução da equação é geralmente por métodos numéricos.

Segundo Santos, (Santos, 2006), a eficiência da extração de calor durante o processo de solidificação depende, basicamente, das propriedades térmicas do material, de características do molde como: material, geometria e espessura da parede e de condições da interface metal/molde e das características do meio que vai absorver o calor, sendo: água, ar etc. Os metais fundidos são principalmente afetados pelo processo de transferência de calor durante a solidificação e as variáveis mais afetadas são as velocidades e, portanto, os tempos de solidificação e os perfis térmicos no metal e molde. Os estudos desses parâmetros são de suma importância para o controle final da estrutura.

A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação (Gomes, 2012).

O fenômeno da solidificação também pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação, ou seja, a solidificação pode ser unidirecional vertical transitória ascendente, descendente ou até mesmo unidirecional horizontal.

3.4 SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL.

Uma técnica de solidificação que tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, microestrutura e de análise da segregação de soluto é a solidificação unidirecional, que pode ser dividida em duas categorias: aquelas que

tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e as que abordam a solidificação em regime transitório de fluxo de calor (Rosa, 2007).

Na primeira, o gradiente de temperatura (G_L) e a velocidade da frente de solidificação (V_i) são controlados independentes e mantidos constantes ao longo do experimento; embora seja uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, como os espaçamentos interdendríticos e as variáveis térmicas de solidificação, permitindo analisar a influência de cada variável de forma independente e mapear experimentalmente os parâmetros microestruturais, não representa o fluxo de calor da maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação (Rocha, 2003).

Na solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, tanto o gradiente de temperatura (G_L) quanto a velocidade de deslocamento de interface sólido-líquido ou velocidade de frente de solidificação (V_i) variam livremente com o tempo e a posição dentro do metal, situação que ocorre nos processos industriais e que dificulta a modelagem teórica (Garcia, 2005).

3.4.1 Solidificação Unidirecional Ascendente

Na solidificação unidirecional transitória ascendente a refrigeração do metal deve ocorrer na parte inferior da lingoteira, fazendo com que a solidificação se processe na forma vertical e de baixo para cima, ou seja, no sentido contrário da ação da gravidade, produzindo um perfil crescente de temperaturas no metal líquido em sentido ascendente, forçando o líquido mais denso a localizar-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando as correntes convectivas tanto por diferença de temperatura quanto por diferenças de concentração (Dantas, 2014).

A transferência de calor ocorre essencialmente por condução térmica unidirecional, o que permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos de convecção natural. Como o soluto é rejeitado na frente de solidificação, dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, garantindo assim, do ponto de vista de movimentação de líquido, a estabilidade do processo de solidificação (Spinelli, 2005).

3.4.2 Solidificação Unidirecional Descendente.

A solidificação unidirecional descendente é similar a unidirecional ascendente quanto à estruturação, entretanto, a câmara refrigerada é localizada no topo da lingoteira. Nestas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força gravitacional, com a força

peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada, o que irá configurar situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente (Dantas, 2014).

Outra diferença essencial consiste sempre na presença de algum movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote, que se encontra isolada termicamente, o que significa que ocorrerá convecção ocasionada pela diferença de temperatura no líquido. Se o soluto rejeitado promover um líquido interdendrítico de maior densidade do que o líquido nominal ocorrerá movimento convectivo por diferença de densidade (Spinelli, 2005).

3.4.3 Solidificação Unidirecional Horizontal

O processo normalmente pode ser realizado de duas formas distintas: 1) a partir do vazamento do metal líquido dentro do molde isolado termicamente nas laterais e com remoção de calor por apenas uma das extremidades através de um bloco maciço metálico ou 2) Uma câmara de refrigeração, ou através de sistema semelhante, porém que permita fundir o metal em seu interior até que uma determinada temperatura seja alcançada, a partir da qual a refrigeração se inicia promovendo a solidificação.

Para o caso 1, a turbulência do vazamento induz correntes de convecção forçada que levam algum tempo para se dissipar e agem com intensidades diferentes ao longo da seção do lingote. Não se pode afirmar que neste caso esteja ocorrendo rigorosamente uma solidificação unidirecional mesmo com a fonte fria determinando o transporte de calor essencialmente em sua direção.

Para o caso 2, a solidificação unidirecional é garantida devido a maior estabilidade em relação ao movimento do metal líquido, já que o metal funde no interior da lingoteira. Entretanto, é importante ressaltar que não se podem garantir as mesmas variáveis térmicas de solidificação ao longo de diferentes seções horizontais da base ao topo do lingote, já que instabilidades térmicas e diferenças de densidade no líquido irão induzir correntes convectivas que serão diferentes ao longo destas seções (Spinelli, 2005).

3.5 MODELO MATEMÁTICO

O modelo de campo de fase é conhecido por ser uma ferramenta capaz de descrever a evolução da interface líquida e sólida no estado de não-equilíbrio. O modelo foi originalmente proposto para simular a solidificação de materiais puros e então estendido para a solidificação

de ligas (Ferreira, 2005). O modelamento matemático pelo método de Campo de Fase, para solidificação de metais puros, consiste na solução simultânea das equações de energia e de fase. Entretanto para o caso de solidificação de ligas, o modelamento consiste na solução da equação de energia, equação de concentração e equação de fase. Neste estudo, o enfoque será dado para descrição de modelamento para ligas, pois será utilizado para ligas do sistema Cu-Sn.

3.5.1 Método de Campo de Fase

Para Bhadeshia (Bhadeshia 2000), no modelamento, admite-se o crescimento de um núcleo isolado do meio líquido por uma interface, admitindo-se a hipótese de que existem três distintas regiões a serem consideradas: o núcleo solidificado, o meio líquido e a interface.

Segundo Ferreira (Ferreira, 2005) as interfaces no modelo matemático podem ser lidas como abrupta ou difusa, sendo descritas na faixa de mudança entre sólido e líquido. A Figura 11 mostra um esquema representativo das interfaces.

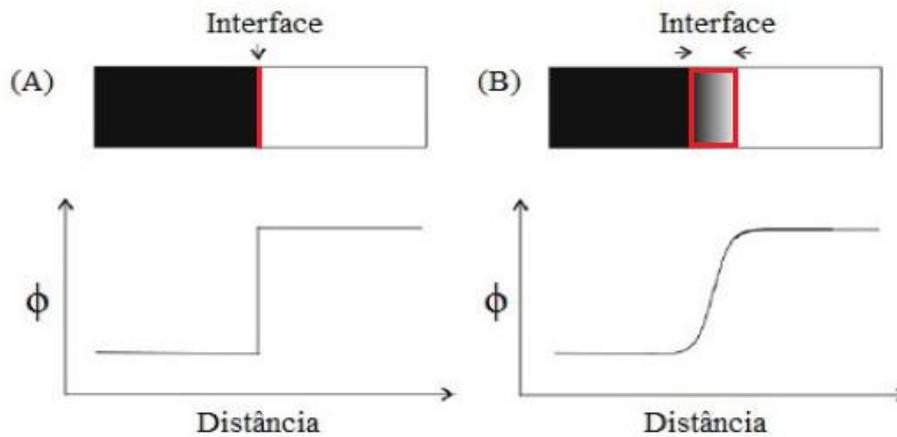


Figura 11 - (A) Interface abrupta e (B) Interface difusa (Ferreira, 2005 - Adaptado).

Nota-se que na Figura 11 (A), a espessura da interface seria nula e na (B) a faixa seria a espessura da interface. No método do Campo de Fase, a espessura da interface é uma questão importante, pois para espessuras muito delgadas o esforço computacional é muito grande, o que torna a simulação muito demorada. Contudo para espessuras da interface mais espessas o método é bastante eficaz, fornecendo como resultado muitas características do crescimento dendrítico durante a solidificação de um sistema super-resfriado (Tomaszewski, 2015). Sendo o super-resfriamento responsável por afetar a velocidade da frente de solidificação.

3.5.2 Método do Campo Fase para Ligas Binárias

O desenvolvimento do método do Campo de Fase aplicado à solidificação de ligas binárias e para metais puros, é admitido que a evolução do núcleo solidificado é proporcional à variação de um funcional de energia livre com relação à variável (ϕ) (Bhadeshia, 2000). Essa relação pode ser mostrada na Equação 15.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\partial F}{\partial \phi} \quad (\text{Eq.15})$$

Onde:

M é a mobilidade da equação, e o sinal negativo garante que na transformação de líquido para sólido possua um decréscimo da densidade de energia do sistema;

F é o termo que descreve como a energia livre varia em função da variável ϕ ;

ϕ é o parâmetro do campo de fase.

O sistema (núcleo sólido, meio líquido e interface), é representado continuamente por um único parâmetro do Campo de Fase (ϕ). Por exemplo, $\phi = +1$, $\phi = 0$ e entre 0 e +1 representam o núcleo solidificado, o meio líquido e a interface, respectivamente. Por consequência a interface é a região localizada entre os valores de +1 que representa a fase sólida e 0 que representa o meio líquido.

A energia livre (F) é representado pela equação 16, e o segundo termo depende somente do gradiente de ϕ (Ruije e colaboradores, 2006) e, portanto, é diferente de zero somente na região da interface.

$$F = -\int_V \left[f_0(\phi, c) - \frac{1}{2} \varepsilon^2 (\nabla \phi)^2 \right] dV \quad (\text{Eq.16})$$

Onde:

V é todo o domínio de solidificação;

c a concentração de soluto;

$f_0(\phi, c)$ é o somatório das energias livres das fases sólidas e líquidas com diferentes composições.

No modelo proposto por Kim (1999), o somatório das energias livres das fases sólida e líquida com diferentes composições para a concentração do líquido (c_L) e para a concentração

do sólido (c_s), que também contém um termo que representa a barreira de ativação através da interface, $wg(\phi)$, como mostrado a seguir.

$$f(\phi, c) = h(\phi)f^S(c_s) + (1 - h(\phi))f^L(c_L) + wg(\phi) \quad (\text{Eq.17})$$

Onde:

$h(\phi)$ é a função suavizante para que ϕ tenha um comportamento suave dentro dos limites 0 e 1;

f^S é a fração de sólido;

f^L é a fração de líquido.

A composição do soluto (c) na região da interface é determinada através de um valor médio das composições do sólido e do líquido.

$$c = h(\phi)c_s + (1 - h(\phi))c_L \quad (\text{Eq.18})$$

Para ligas binárias no modelo desenvolvido por Kim (1999), assume-se que o potencial químico μ das fases sólida e líquida é igual em qualquer ponto dentro da região da interface.

$$\mu^S(c_s(x, t)) = \mu^L(c_L(x, t)) \quad (\text{Eq.19})$$

Onde:

Os termos subscritos S e L representam as fases sólidas e líquidas, na sequência.

O modelo do Campo de Fase para a solidificação de ligas, é similar ao de metais puros, conforme mostra a equação a seguir:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M[\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - f\phi] \quad (\text{Eq.20})$$

Onde:

$\frac{\partial \phi}{\partial t}$ representa o transiente;

M é a mobilidade da interface;
 $\varepsilon^2 \nabla \phi$ representa o termo difusivo da equação;
 $f\phi$ é a forma implícita da derivada da energia livre em relação ao parâmetro do campo de fase na região da interface.

Para a descrição da concentração de soluto, Kim e colaboradores (1999), propuseram a seguinte equação:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left(\frac{D(\phi)}{f_{cc}} \nabla f_c \right) \quad (\text{Eq.21})$$

Onde:

$D(\phi)$ - é o coeficiente de difusividade do soluto no sólido ou no líquido, obtido em função da variável (ϕ);

f_{cc} - é a derivada da energia livre em função da composição de segunda ordem;

f_c - é a derivada da energia livre em função da composição de primeira ordem.

Utilizando as equações 17, 18 e 19, as derivadas de energia livre podem ser obtidas como funções de concentração do sólido, do líquido e do parâmetro do campo de fase.

A partir da derivada da energia da Equação 21, e de acordo com Liu e colaboradores (2014) as equações que regem o modelo de Campo de Fase, são respectivamente a de concentração de soluto (Eq. 22) e a Equação de fase (Eq.23):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left\{ (D(\phi) [(1-h(\phi))c_L(1-c_L) + h(\phi)c_S(1-c_S)]) \nabla \ln \frac{c_L}{1-c_L} \right\} \quad (\text{Eq.22})$$

A equação de fase:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \frac{\partial \phi}{\partial t} = & \nabla (\varepsilon(\theta)^2 \nabla \phi) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \\ & - w g'(\phi) + \frac{RT}{V_m} h'(\phi) \ln \left(\frac{1-c_S^e}{1-c_L^e} \frac{1-c_L}{1-c_S} \right) + \psi \end{aligned} \quad (\text{Eq.23})$$

Na Equação de fase, o primeiro termo do lado esquerdo é o termo transiente, e M é a mobilidade da interface. Do lado direito: O primeiro termo da equação é o termo difusivo, segundo e o terceiro termos (as derivadas cruzadas, referente aos termos ∂x e ∂y são derivados de ϕ em relação a x e y) e representam o fator de anisotropia do crescimento dendrítico. O quarto termo representa a tensão superficial da interface, o penúltimo termo é o termo fonte, que é força motriz do processo de solidificação e o último termo ψ é uma fonte de ruídos que tem por objetivo garantir uma morfologia dendrítica assimétrica.

No modelamento de solidificação de ligas binárias, são resolvidas duas equações simultaneamente, a equação de fase e a equação de concentração de soluto.

Na Equação 23, o parâmetro M , que representa a mobilidade da equação de fase, é representado pela equação:

$$\frac{1}{M} = \frac{\varepsilon^3}{\sigma\sqrt{2W}} \left(\frac{1}{D_L} \xi(C_L^e, C_S^e) \right) \quad (\text{Eq.24})$$

Onde:

σ – é a tensão superficial da liga;

W – é o fator da energia livre de excesso;

D_L – é o coeficiente de difusão de soluto no líquido;

C_L^e – concentração no equilíbrio do líquido;

C_S^e – concentração no equilíbrio do sólido;

ε – é a espessura interfacial do modelo.

O termo $\xi(C_S^e, C_L^e)$, é expresso pela equação 25:

$$\xi(C_S^e, C_L^e) = \frac{RT}{V_m} (C_S^e, C_L^e) X \int_0^1 \frac{h(\phi)[1-h(\phi)]}{[1-h(\phi)]C_L^e(1-C_L^e) + h(\phi)C_S^e(1-C_S^e)} \frac{\partial\phi}{\phi(1-\phi)} \quad (\text{Eq.25})$$

Onde:

V_m – é o volume molar da liga;

R – é a constante dos gases;

T – é a temperatura;

As concentrações em equilíbrio podem ser obtidas através do diagrama de fases, através das correlações abaixo:

$$C_L^e = \frac{T_m - T}{M_e} \quad (\text{Eq.26})$$

$$C_S^e = (T_m - T) \frac{k}{M_e} \quad (\text{Eq.27})$$

Onde:

T_m – é a temperatura *liquidus* da liga;

M_e – a inclinação da linha *liquidus* no diagrama de equilíbrio de fases.

Tomaszewski (2015) cita em seu trabalho, que a função suavizante $h(\phi)$ e a função $g(\phi)$ modela a energia livre na interface, expressas por:

$$h(\phi) = \phi^3(6\phi^2 - 15\phi + 10) \quad (\text{Eq.28})$$

$$g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2 \quad (\text{Eq.29})$$

Essas equações (Eq.28 e 29) são diferentes de zero na região da interface sólido/líquido, ou seja, quando $0 < \phi < 1$, desde que esteja presente as fases líquida e sólida concomitantemente.

As Equações 30 e 31 são inseridas na equação de fase com o propósito de inserir a anisotropia e o ruído respectivamente, (Ruijie e colaboradores, 2006).

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon_0 [1 + \delta_e \cos(j)(\theta - \theta_0)] \quad (\text{Eq.30})$$

$$\psi = 16ar\phi(1 - \phi)^2 \quad (\text{Eq.31})$$

A anisotropia tem uma importância crucial na morfologia da interface obtida durante o processo de solidificação e a geração de ruídos tem como objetivo representar as perturbações ocorridas na interface durante o processo de solidificação, tais como: vibrações no molde, presença de elementos estranhos no meio líquido entre outros (Ferreira, 2005).

Na equação 30, $\varepsilon(\theta)$ é o parâmetro responsável pelo controle da interface difusa, e θ_0 a orientação da interface com máxima anisotropia, (j) o modo de anisotropia, que é responsável pelo número de pontas da dendrita que crescerão a partir do núcleo solidificado e δ_e é uma constante de anisotropia.

Na Equação 31, r é um número aleatório entre -1 e +1, e a é o fator de amplitude do ruído. Segundo Warren e Boettinger (1995), o ruído terá seu valor máximo quando a variável do Campo de Fase atingir valor igual a 0,5 e valores nulos quando esta atinge os valores 0 ou 1, de modo que os ruídos serão gerados na interface.

As equações auxiliares são os parâmetros computacionais relacionados com as propriedades do material por (Ode e colaboradores, 2000) e são mostrados nas equações por:

$$\sigma = \frac{\varepsilon\sqrt{W}}{3\sqrt{2}} \quad (\text{Eq.32})$$

$$2\lambda = \alpha\sqrt{2} \frac{\varepsilon}{\sqrt{W}} \quad (\text{Eq.33})$$

Onde:

σ - é a tensão superficial referente a liga;

λ - é a espessura da interface referente a liga;

α - é a constante que depende da espessura da interface do modelo (neste trabalho foi adotado em 2.2 para ϕ entre 0 e 1).

A equação de energia do modelo do Campo de fase empregado para o processo de solidificação de ligas binárias (Tomaszewski, 2015) é descrita como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D\nabla^2 T + \frac{L}{c_p} h'(\phi) \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (\text{Eq.34})$$

Onde:

D - é a difusividade térmica;

c_p - é o calor específico do soluto;

L - representa o calor latente liberado na região da interface.

O primeiro termo do lado esquerdo representa o termo transiente da equação de energia, e o primeiro termo do lado direito representa o termo difusivo. O segundo termo do lado direito, representa o termo fonte, o qual é acoplado na equação de a equação de fase (Eq.23). Neste trabalho a equação de energia, foi substituída por uma equação linear de temperatura, onde a taxa de resfriamento é considerada, conforme mostra a Equação 35.

$$T(z,t) = T_L - (\dot{T})t \quad (\text{Eq.35})$$

Onde:

T_L - é a temperatura liquidus;

\dot{T} - é a taxa de resfriamento;

t - é o tempo.

As equações utilizadas para este estudo, foram resolvidas numericamente pelo método de diferenças finitas, com exceção da equação de energia, com um esquema explícito para as equações de campo de fases e do soluto. Em todas as simulações realizadas neste trabalho admite-se um núcleo sólido estável adicionado previamente ao domínio líquido.

CAPITULO VI

4.MATERIAIS E MÉTODOS

Esse tópico será dividido em duas partes, Materiais: sobre os materiais utilizados, bem como os equipamentos para elaboração das ligas estudadas; Métodos: está vinculada com o procedimento para obtenção das ligas, dos registros dos parâmetros térmicos, das análises realizadas e também da simulação computacional, utilizando o método campo de fase.

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados nos experimentos foram o cobre comercialmente puro (solvente) com 99,97% que foi adquirido na Empresa TED Importação Comércio e Representação de Metais Ltda e de estanho, adquiridas pela empresa Cesbra Química S/A, com 99,90% de pureza. As amostras obtidas após os experimentos de solidificação unidirecionais vertical ascendente, são de ligas (Cu-Sn), com as seguintes composições Cu-Sn, de 15% e 20% em peso. A Tabela 1 apresenta a composição química nominal do cobre e de estanho.

Tabela 1 - Composição química do cobre e estanho

Cobre Metálico em fio						
Elementos	Cu	Fe	Ag	O	Sn	S

Porcentagem	99.79%	0.09%	0.06%	0.04%	0.01%	0.01%
Estanho Metálico						
Elementos	Sn	Pb	Cu	Fe	Al	Zn
Porcentagem	99.90%	0.033	0.015	0.04	0.01	0.01

A obtenção dos lingotes com as composições desejadas ocorreu a partir metais de elevada pureza. As análises químicas realizadas nas amostras obtidas após os experimentos de solidificação, foram determinadas, através de análise espectrometria de fluorescência de raios-X no laboratório da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

4.1.1 Equipamentos e Utensílios

Nos experimentos foram utilizados os seguintes materiais e utensílios:

- **Serra fita FM 500**, da marca Franho, com velocidade de 30,55 e 80 m/min, com motor Weg W22 Plus, utilizada para os cortes longitudinais dos lingotes solidificados;
- **Balança de precisão Shimadzu UW6200H**, carga máxima 5.000g e carga mínima 0,25g, utilizada para a pesagem dos materiais utilizados na elaboração das ligas;
- **Cadinho de Carboneto de Silício**, modelo AS 6 da Carbosil, revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação cimento à base de fibra cerâmica silício-aluminosa massa QF-180 UNIFRAX, COD. 400 000 442, fabricante Thermofrax Isolantes Termoacústicos Carborundum modelo QF – 180, para evitar contaminação do banho de metal líquido, utilizado para armazenar as ligas no processo da fundição;
- **Forno tipo mufla da marca JUNG**, modelo 7018, 6Kw, 28 amperes, duas fases, da linha laboratorial N1200, 1300°C, 220v, peso 250 Kg, utilizado na fundição das ligas deste trabalho;
- **Termopares** foram utilizados para auxiliar no registro das temperaturas pelo sistema de aquisição de dados. As especificações dos termopares utilizados são: tipo K com isolamento mineral com pote tipo K simples montagem reta bainha inox 310 bainha Ø 6 mm pote em aço inox pote 9,5 mm mola de acabamento cabo "K"- 24 AWG, com capacidade de temperatura até 1200 °C;
- **Tinta térmica**, utilizada na parte metálica dos termopares para proteção e aumento da vida útil. Foi uma camada da 100Holcote Rose, seguido de uma camada da Dycote 11, ambas da empresa Foseco;

- **Lingoteira Bipartida**, molde utilizado no dispositivo de solidificação que dá origem ao lingote. É feita em aço inoxidável, com diâmetro interno de 60 mm, altura de 157 mm e espessura de parede de 5 mm, e a base, chapa molde, em aço ao carbono com espessura de 3 mm. A lingoteira tem na sua lateral oito furos de 1,6 mm de diâmetro para a passagem dos termopares utilizados para registro da evolução das temperaturas no metal a ser solidificado. A extração de calor do metal líquido é realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água, pela bomba D`água Eletroplas motobomba, modelo ICS-50B, potência 0.5 HP-monofásica;
- **Dispositivo de Solidificação Vertical Ascendente**, projetado com o objetivo de permitir a realização do processo de solidificação unidirecional vertical no sentido ascendente, possibilitando a obtenção de uma faixa de taxas de resfriamento e espaçamentos microestruturais em um mesmo lingote. O equipamento é um forno, com uma carcaça externa em aço no formato cilíndrico, e possui uma camada interna de massa refratária seguida de suportes refratários para as resistências elétricas. As resistências têm sua potência controlada em duas zonas de aquecimento, através de sensores digitais de temperatura. No espaço interno aos suportes das resistências, coloca-se a lingoteira para vazamento do metal fundido. O sistema de refrigeração do dispositivo é formado por um duto, que se localiza na parte inferior do espaço onde fica a lingoteira, possibilitando ao fluido de refrigeração atingir a lingoteira na parte inferior, promovendo a extração de calor unidirecional e a solidificação;
- **Equipamento de Aquisição de Dados**, as variações de temperatura no metal desde o enchimento do molde até o final da solidificação foram registradas em um sistema de aquisição de dados, fabricação Lynx de 12 bits de resolução, acoplado a um microcomputador. O sistema de aquisição possui duas placas, uma para 16 termopares tipo K e outra para 16 termopares tipo J, sendo o primeiro canal da placa K reservado para medir a temperatura do ambiente (junta fria). O equipamento foi programado para a obtenção de 100 leituras de temperatura por segundo;
- **Serra de precisão Buehler IsoMet**, utilizada na realização cortes transversais milimétricos das amostras, com um disco diamantado, *Diamond Wafering Blades*, no embutimento a frio de amostras usamos a Resina acrílica RPI Arotec para realização da micrografia;
- **Lixadeira e Politriz Arotec Aropol W**, com potência em 600 RPM, utilizada no lixamento com lixas d`água *waterproof carborundum 07F*, com granularidade 80-2000 e polimento das amostras com pasta de diamante de 3 e 1 μm , de modo a se obter uma superfície

espelhada e para realização nos ataques químicos para a revelação das macros e microestruturas, foi utilizado o reagente químico composto por Etanol, FeCl_3 e HCl ;

- **Notebook Dell XPS**, utilizado no processamento dos dados experimentais, com a configuração, Core i7 2720QM (2,2 GHz), com 8 GB de RAM, placa de vídeo Nvidia Geforce GT 540M (2 GB de RAM) com tela Full HD (1920 x 1080), disco rígido de 750 GB;
- **Durômetro, (HV) VEB**, utilizado nos ensaios mecânicos de dureza impressão Vickers nas amostras;
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**, modelo JSM 5800 LV do fabricante JEOL acoplado com EDS Noran, com filamento LaB6, utilizado nas medições das microsegregações das amostras, operado no modo de elétrons retroespalhados e secundários e tensão de aceleração 15 kV.

4.2 MÉTODOS

Os métodos aplicados para o desenvolvimento deste trabalho, foram separados em experimental e simulação computacional.

4.2.1 Procedimento Experimental

As etapas experimentais deste trabalho, consistiram em: (a) Elaboração de ligas do sistema Cu-Sn; (b) Obtenção dos lingotes solidificados direcionalmente; (c) Registro das curvas de resfriamento das ligas; (d) Determinação do tempo de passagem das isoterms liquidus por posições específicas; (e) Análise da macroestrutura; (f) Análise da microestrutura e medição dos espaçamentos dendríticos terciários; (g) Determinação da microsegregação através da medida da concentração média de soluto em diferentes posições ao longo do lingote; (h) Determinação das variáveis térmicas experimentais de solidificação: Super-resfriamento, velocidade de avanço da interface, taxa de resfriamento e gradiente térmico.

Para melhor entendimento, é apresentado um fluxograma das etapas experimentais na Figura 12.

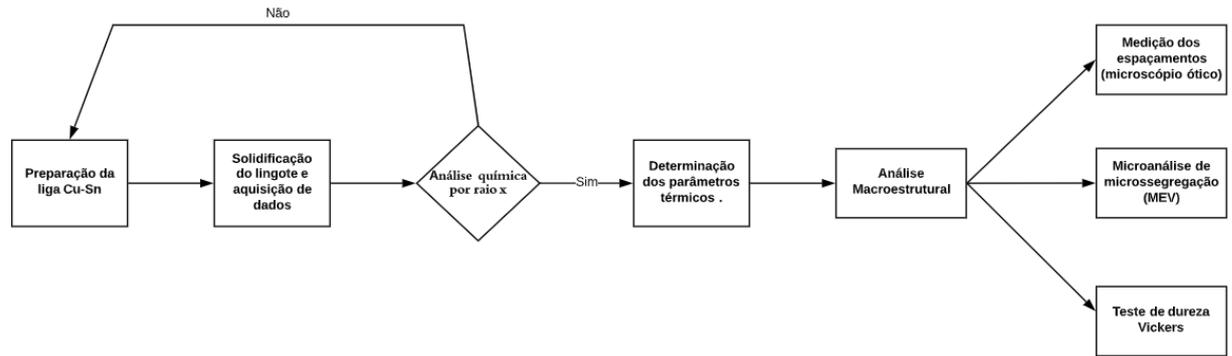


Figura 12 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

4.2.2 Preparação e Solidificação da liga Cu – Sn

O procedimento experimental para obtenção do lingote neste estudo, trata-se de preparo, fusão e solidificação unidirecional ascendente das ligas binárias de Cu-Sn, onde todos os procedimentos foram realizados no laboratório de solidificação controlada, da Universidade Federal Fluminense (UFF), campus Volta Redonda.

Inicialmente, a liga com composição pré-definida (Cu-15% Sn e Cu-20% Sn) é preparada com auxílio de uma balança de precisão digital, utilizando cobre e estanho eletrolítico, com 99% de pureza e inseridos num cadinho de carboneto de silício, conforme mostra a Figura 13.



Figura 13 - Cadinho de carboneto de silício contendo Cu eletrolítico e Sn.

O cadinho contendo os elementos é inserido dentro de um forno elétrico tipo mufla da marca Jung, com temperatura de 1300°C para liga de Cu-15% Sn e de 1200°C para a liga de Cu-20%Sn, onde ocorre a fusão da liga, conforme a Figura 14.



Figura 14 - Cadinho de carboneto de silício contendo Cu e Sn eletrolítico.

O cadinho é retirado do forno após 40 minutos e com auxílio de um bastão de vidro é feita a homogeneização. Para contribuir com a formação de uma atmosfera redutora, é inserida uma cobertura de carvão vegetal desidratado e novamente o cadinho é inserido ao forno.

O cadinho é retirado do forno, após 30 minutos e com auxílio de uma espátula de aço inox é retirado às impurezas (escória) do bronze. O metal líquido é então vazado à temperatura de aproximadamente 1100°C (Cu-15%Sn) e 1000°C (Cu-15%Sn) dentro de uma lingoteira, a qual é revestida de material refratário sílico-aluminoso ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nas laterais, para que durante o resfriamento, a solidificação seja unidirecional. Para supervisão e registro térmico são inseridos antes do vazamento, um conjunto de termopares tipo K, com 1,6mm de diâmetro e posicionados na lingoteira, conforme Figura 15, a partir da base refrigerada nos seguintes locais: 5, 10, 15, 20, 35, 45 e 60 mm, conforme Tabela 2. Esses termopares são protegidos por duas camadas de tinta refratária, inicialmente com a tinta Holcote 100 Rose, seguida de uma camada da Dycote 11, ambas produzidas pela Foseco.



Figura 15 - Lingoteira com os termopares fixados.

Tabela 2 - Posição dos termopares no lingote.

Termopar	Posição [mm]
1	5
2	10
3	15
4	20
5	35
6	45
7	60

A lingoteira fica posicionada no interior do forno de solidificação vertical, na qual se encontra pré-aquecida através das resistências elétricas do próprio forno de solidificação, como mostrado na Figura 16.

O banho líquido é vazado na lingoteira acima da temperatura liquidus da liga (15% Sn - $T_L = 938\text{ }^\circ\text{C}$, 20% Sn - $T_L = 869\text{ }^\circ\text{C}$). O metal líquido é mantido na lingoteira pré-aquecida até que sua temperatura esteja estabilizada.

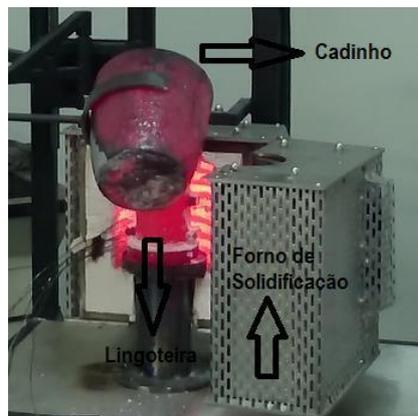


Figura 16 - Metal líquido vazado na lingoteira dentro forno de solidificação vertical.

O início da solidificação ocorre quando é acionado o resfriamento de água na parte inferior da lingoteira.

4.4.3 Processo Experimental de Solidificação Ascendente

A solidificação do metal ocorreu devido a refrigeração do metal na parte inferior da lingoteira, fazendo com que a solidificação se processe na forma vertical e de baixo para cima, ou seja, no sentido contrário da ação da gravidade.

A escolha pelo tipo de solidificação em condições transitória de calor se deu para que ocorresse um perfil crescente de temperaturas no metal líquido em sentido ascendente, forçando o líquido mais denso a localizar-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido,

minimizando as correntes convectivas tanto por diferença de temperatura quanto por diferenças de concentração. Segundo Spinelli (Spinelli, 2005) o soluto é rejeitado na frente de solidificação, dependendo do par soluto/solvente, e pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, garantindo assim, do ponto de vista de movimentação de líquido, a estabilidade do processo de solidificação.

Durante a solidificação, os termopares já conectados a um aquisitor de dados (ADS500 - marca Lynx) e interfaceados a um microcomputador, armazenam os dados de temperatura e serem registrados com auxílio do software Aqdados, conforme mostra a Figura 17.

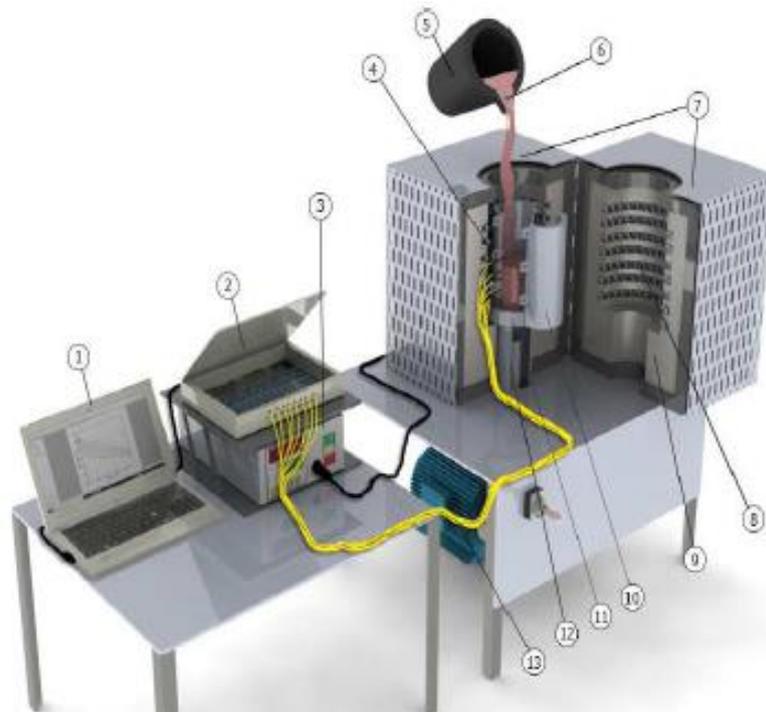


Figura 17 - Representação do aparato de solidificação (Ferreira e colaboradores, 2019).

O aparato de solidificação, possui os seguintes itens: (1) microcomputador com software de aquisição de dados; (2) equipamento de aquisição de dados; (3) controlador de temperatura; (4) termopares; (5) cadinho; (6) metal líquido; (7) forno de solidificação unidirecional vertical; (8) resistência elétrica; (9) refratário; (10) molde de aço; (11) chapa de aço; (12) condutor de refrigeração para a água; e (13) bomba de água. Após a solidificação, o lingote produzido é cortado para retirada de amostra para análise de confirmação do teor de soluto, como será descrito no próximo item.

O fato de a solidificação ocorrer no sentido contrário à ação da gravidade favorece o contato entre o metal e a base do molde, implicando em valores de coeficiente de transferência de calor (h_i) maiores e aproximadamente constante durante toda a solidificação (Dantas, 2014).

4.4.4 Análise Química

Na literatura encontra-se várias metodologias para a confirmação do teor de soluto da liga, como Junior (2019), que utiliza a comparação das temperaturas *liquidus* e *solidus* monitorando as curvas de resfriamento das ligas do sistema Al-Si, através de um registrador de dados. Outros como Canté (Canté, 2009), utiliza a análise térmica e a análise química para aferição da composição da liga.

Neste trabalho, foi adotado análise química para verificação das composições finais da liga Cu-Sn. A técnica utilizada para análise química foi a espectrometria de fluorescência de raios X, realizado em parceria com o laboratório de pesquisa da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN).

Uma vez confirmados, conforme mostra a Tabela 3 os resultados dentro da composição pré-estabelecida (Cu- 20% Sn e Cu-15% Sn), é realizado a determinação dos parâmetros térmicos como descrito no próximo item.

Tabela 3 - Resultado da análise das amostras.

Resultados de análise semi-quantitativa (Raio X)						
Elementos	Cu % p	Sn % p	Fe %p	O %p	P %p	Ag %p
Cu-20% Sn	80.01	19.86	0.05	0.05	0.02	0.01
Cu-15%Sn	84.82	15.01	0.06	0.06	0.03	0.02

4.4.5 Determinação dos parâmetros térmicos durante a solidificação

Os parâmetros térmicos da solidificação como velocidade de avanço da interface (V_i), gradiente térmico no metal líquido (G_L) e a Taxa de resfriamento (T_R) exercem fortemente influência na macro e microestrutura, que estão correlacionadas com as propriedades dos materiais (Junior, 2019).

A determinação desses parâmetros é comumente utilizada por métodos experimentais, pois os métodos numéricos são consideravelmente complexos, devido à contínua geração de calor latente na interface sólido/líquido, e pelo movimento dessa fronteira, o que torna o problema não linear (Sá et.al, 2004).

Neste trabalho todos os parâmetros térmicos são determinados pelo mapeamento de temperaturas em diferentes pontos, conforme tabela 2, durante o processo de solidificação, por conseguinte serão usados para aferir o modelo matemático de modo a representar mais

fielmente a realidade, sendo utilizado o coeficiente de redistribuição efetivo, taxa de resfriamento e super resfriamento.

- **Velocidade de avanço da interface (V_i)**

A velocidade de avanço da interface é descrita como o deslocamento da interface sólido-líquido em relação ao tempo.

Para obter a função experimental $P = f(t)$, são extraídos os resultados dos pares ordenados, (tempo e posição) ao traçar a temperatura *liquidus* (T_{liq}) da liga paralela ao eixo dos tempos no gráfico. Esses tempos são definidos como sendo os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada pelo termopar.

As intersecções da reta com as respectivas curvas de resfriamento, em cada uma das posições dos termopares (P), obtêm-se os tempos correspondentes. Os pares ordenados extraídos, é gerado o gráfico $P(t)$, onde se determina a lei experimental do tipo potência $P = e \cdot t^f$, que é posteriormente derivada para a obtenção da velocidade em função do tempo. A Figura 18 demonstra um esquema do cálculo experimental.

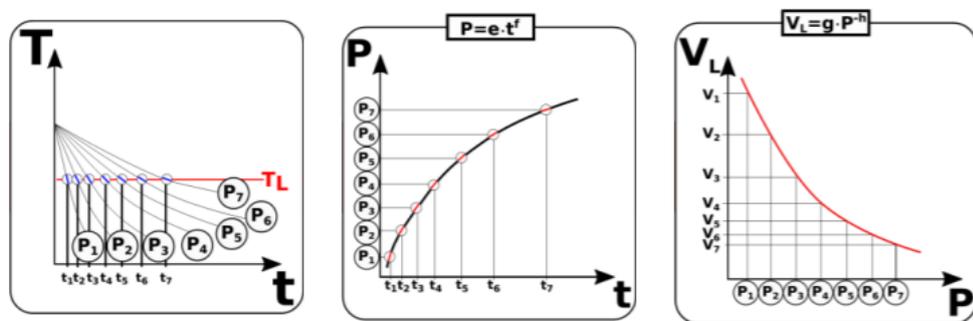


Figura 18 - Esquema representativo para o cálculo de V_i (Gouveia, 2019).

A determinação da velocidade de solidificação (Eq. 36) é obtida pela derivada da função $P = f(t)$, o mesmo procedimento foi utilizado por Ogata e colaboradores (2019).

$$V_i = \frac{dP}{dt} \tag{Eq.36}$$

Onde:

V_i = velocidade de avanço da interface [mm/s];

dP = deslocamento (posição) da frente da solidificação [mm];

dt = intervalo de tempo em que a interface sólido-líquido se deslocou [s].

- **Taxa de Resfriamento (\dot{T})**

A taxa de resfriamento refere-se à diminuição da temperatura em função do tempo, isto é, quanto calor está sendo extraído da peça em um determinado instante do processo de solidificação.

Para cálculo da taxa de resfriamento (Eq. 37), é usado o mesmo procedimento de Okamoto e Kishitake (1975) e Baptista (2018), no qual consiste na leitura direta do quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da $T_{líq}$ e dos seus tempos correspondentes.

$$\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{Eq.37})$$

Onde:

\dot{T} = taxa de resfriamento [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$];

ΔT = variação da temperatura antes e depois da $T_{líq}$ [$^{\circ}\text{C}$];

Δt = variação do tempo correspondente às temperaturas [s].

- **Gradiente Térmico (G_L)**

O gradiente térmico na solidificação é a diferença de temperatura que existe entre a interface já solidificada e o metal líquido logo a frente dessa interface. Sua determinação (Eq.38) pode ser feita pelo quociente da taxa de resfriamento e velocidade (Meza, 2012).

$$G_L = \frac{\dot{T}}{V_L} \quad (\text{Eq.38})$$

Onde:

G_L = é o gradiente térmico local [$^{\circ}\text{C}/\text{mm}$].

Em processos de solidificação unidirecional a existência de elevados gradientes térmicos favorece a formação de grãos colunares (Garcia, 2007).

Após a determinação dos parâmetros térmicos, é dada sequência nos procedimentos experimentais para caracterização das estruturas de solidificação, conforme descrito no próximo item.

4.4.6 Macro e Micrografia

Com auxílio de uma serra de fita da marca Franho, o lingote é cortado longitudinalmente, paralelo a posição dos termopares para caracterização macroestrutural, conforme Figura 19, à esquerda.

A amostra de macrografia é preparada no laboratório de macroscopia e preparação de amostra da UFF. O objetivo da análise macroestrutural é verificar a existência da região colunar e quantificar sua extensão, obtida no lingote durante a solidificação direcional ascendente.



Figura 19 - Serra fita (Franho) à esquerda e serra de precisão (Buheler) à direita.

Para caracterização microestrutural, as amostras são retiradas da parte central, tipo tarugo, com as dimensões 90x10mm e seccionado transversalmente nas posições correspondente as dos termopares. Para isso, utilizou-se uma serra de precisão com disco de diamante, marca Buehler, conforme Figura 19 à direita.

Durante o corte, em ambos os casos, foi utilizado baixa velocidade (300 rpm) de avanço e refrigeração contínua para evitar quaisquer mudanças de estrutura devido ao aquecimento.

Para cada posicionamento dos termopares (1 a 7), são retiradas amostras para análise microestrutural, conforme Figura 20 as quais são embutidas a quente utilizando resina sintética.

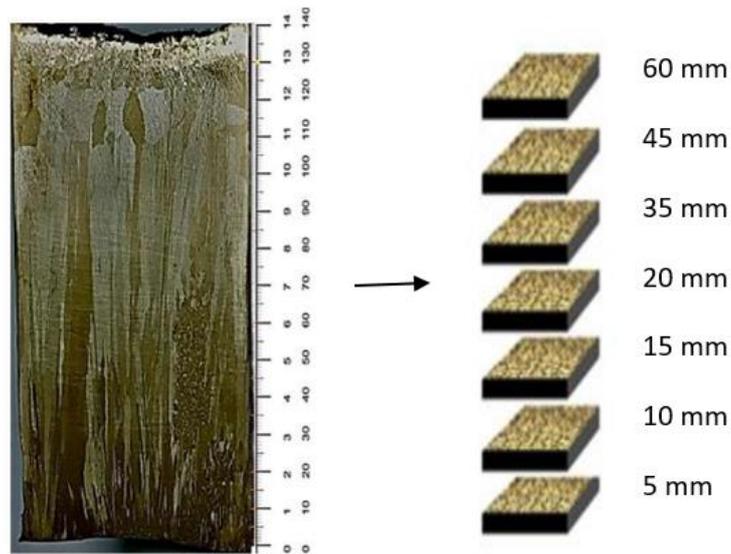


Figura 20 - Representação das superfícies para amostragem.

As superfícies das amostras são preparadas através de polimento e ataque químico de acordo com Arango (2016) e também descrito em Vander Voot (1984). A Tabela 4 descreve os procedimentos utilizados para preparação das amostras.

Tabela 4 - Procedimentos metalográficos para análise estrutural.

Tipo de Análise	Polimento	Ataque Químico	Procedimento
Macroestrutural	Lixas: 120; 220; 400; 600; 800; 1000 e 1500 Pasta de diamante: 6 μ m	(1) Etanol 500ml, FeCl ₃ 25 g e HCl 15 ml	Imersão da amostra por 15 s, ou até obter o contraste desejado. Lavagem com água corrente durante 2min.
Microestrutural	Lixas: 120; 220; 400; 600; 800; 1000 e 1500 Pasta de diamante: 6 e 1 μ m Sílica Coloidal: 0,05 μ m	(2) NH ₄ OH 20ml, H ₂ O ₂ 10ml + (1) Etanol 500ml, FeCl ₃ 25 g e HCl 15 ml	Ataque inicial com reagente (2) durante 5s. Ataque final com reagente (1) por 3 s. Após cada ataque, lavagem com água corrente durante 1 min.

As amostras após ataque químico, são observadas através do microscópio óptico, da marca Nikon, com aumento de 100X e 200X.

4.4.7 Medida de Espaçamento Dendrítico

O espaçamento dendrítico é medido através da distância entre os centros dos braços de dendríticos ou ramificações. É um parâmetro importante, pois através dele é possível determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada.

Segundo Garcia (2007), quando se encontram presentes espaçamentos dendríticos na estrutura bruta de solidificação, recomenda-se que as propriedades tenham que ser relacionadas com o espaçamento de maior grau. Neste trabalho, foi observado a formação de dendritas terciárias, sendo assim o maior grau foi 3, ou seja, foi analisado os espaçamentos dendríticos terciários.

O método para quantificar os valores desses espaçamentos é o mesmo utilizado por Sales e colaboradores (2018), Baptista e colaboradores (2018), Rosa e colaboradores (2008), Sá e colaboradores (2004), e McCartney e Hunt (2001). Onde o cálculo do valor de λ_3 é feito pela razão das dimensões ao longo do comprimento “L”, com número de distâncias centro a centro percorridas (n). A Figura 21 representa, esquematicamente, a metodologia em questão.

$$\lambda_3 = \frac{L}{n-1} \quad (\text{Eq.39})$$

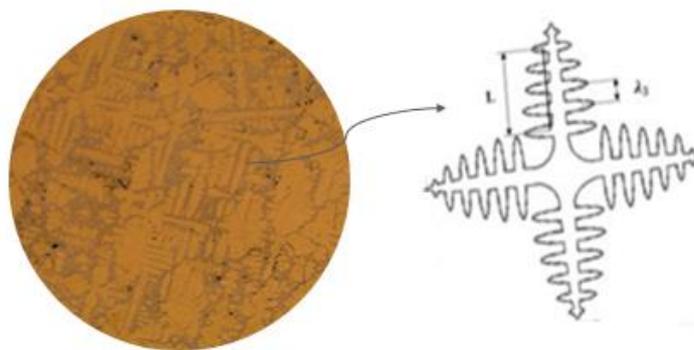


Figura 21 - Micrografia apresentando o método de medição dos espaçamentos terciários.

As medições do espaçamento dendrítico terciário (λ_3), foram realizadas com auxílio do software Image J, sendo que para cada medição, foram escolhidos oito campos representativos em cada amostra e fotografados com magnitude de 200 X, gerando 112 imagens no total, sendo 56 para cada liga. Ao final foram feitas médias aritméticas dos valores, desse modo, o

espaçamento expressa a razão entre a dimensão total e o número de distâncias centro a centro percorridas.

4.4.8 Medida de Microsegregação

A medida de microsegregação, foi realizada através de microanálises nas composições das ligas, em caminhos selecionados dentro de grãos cristalinos, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV), através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). O MEV utilizado é o da marca Jeol, equipado com EDS Noran, conforme Figura 22, do Instituto Militar de Engenharia (IME).

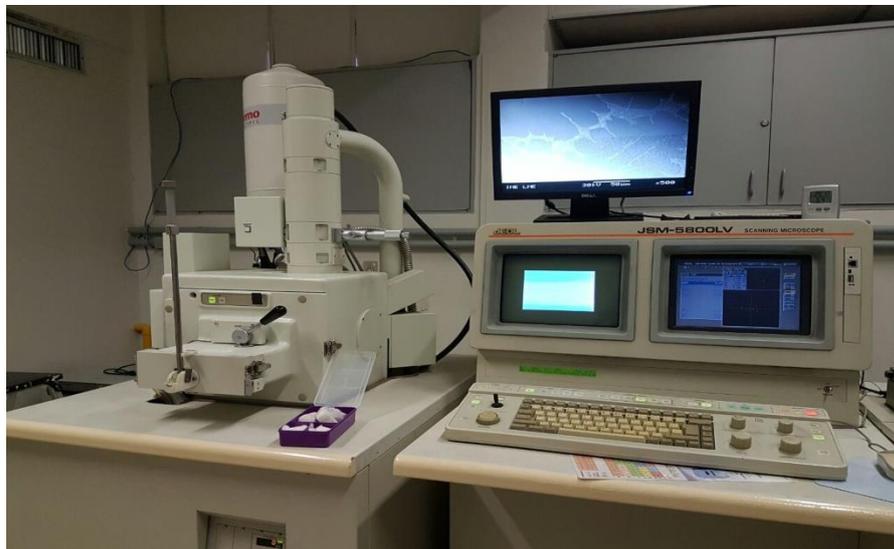


Figura 22 - Microscópio Eletrônico de Varredura de marca JEOL.

Os tipos de caminhos “X” “T” “+ -” são utilizados para medir os perfis de concentração de soluto ao longo de regiões específicas da estrutura dendrítica (Kattamis e colaboradores, 1965) e (Martorano, 2000).

Para cada amostra, o caminho adotado foi T, o mesmo método utilizado por Baptista e colaboradores (2018), o qual percorre o centro de dois braços dendríticos adjacentes. Neste trabalho procurou fazer medições em estruturas dendríticas adjacentes com aproximadamente as mesmas dimensões. O software de análise é executado de forma a gerar 11 medições ao longo da linha de varredura, equivalente 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% da fração sólida. O ponto 1 coincide com o centro e o ponto 6 corresponde à borda da dendrita, conforme a Figura 23.

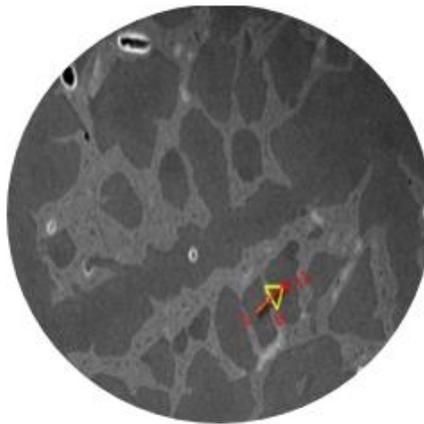


Figura 23 - Representação esquemática das medições de concentração.

A Figura 24 mostra uma análise típica de EDS num caminho escolhido usando a técnica de “line scan”, mostrando a linha de varredura escolhida e a medida pontual para 20% de fração sólida (f_s).

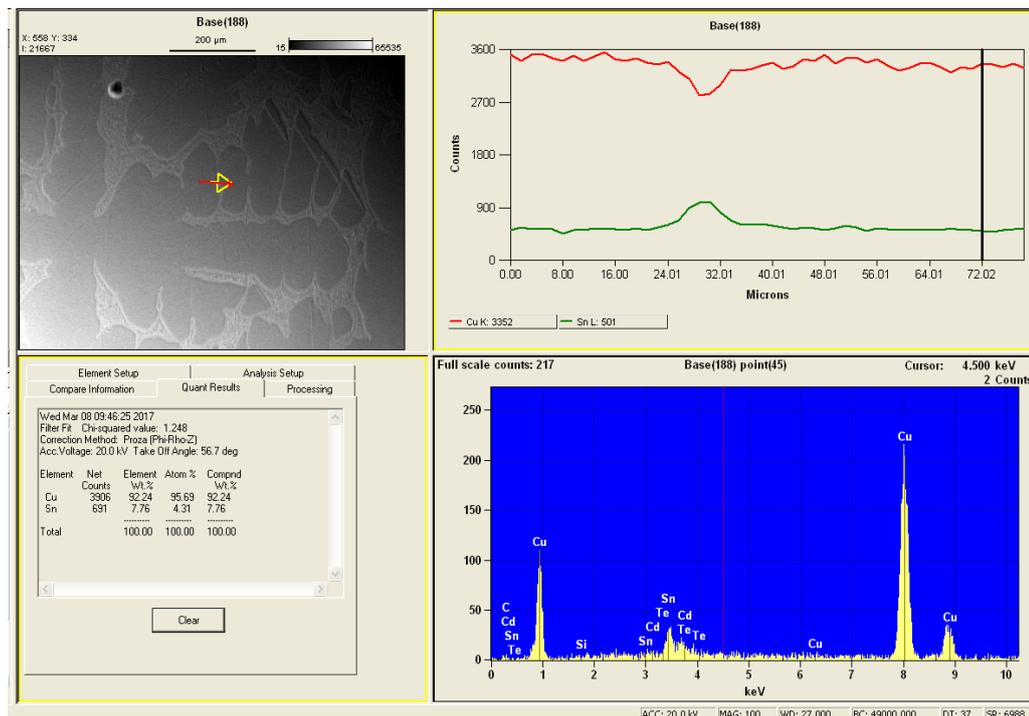


Figura 24 - Representação da Análise de EDS para o valor pontual na posição de 20% f_s .

Para cada posição são medidos dez caminhos escolhidos aleatoriamente. Com os valores das composições para cada fração sólida, é feita a média aritmética das respectivas concentrações de soluto obtendo perfis de concentração.

4.4.9 Medida de Dureza Vickers

Posteriormente aos ensaios metalográficos, as amostras foram lixadas e polidas conforme a Tabela 4 (item microestruturas), e submetidas ao ensaio de dureza Vickers.

As medidas de dureza constituem um método não-destrutivo bastante útil para se testar a resistência de um material à deformação, sendo quanto menor for o entalhe feito sob essas condições, maior será a dureza do material.

O teste de dureza consiste na aplicação de carga a uma superfície através do penetrador, que tem geometria e propriedades conhecidas, o qual é medido a resistência à deformação plástica (Chiaverini, 1986). A dureza Vickers, consiste na aplicação de um endentador de diamante com formato piramidal de base quadrada e ângulo entre faces de 136° (Sakaguchi e Powers, 2012). Esse ensaio pode ser realizado para macro ou microdureza, variando a carga de 1 a 120 Kgf (Chiaverini, 1986).

A Equação 40 representa a relação utilizada para a determinação da dureza Vickers:

$$HV = 1,8544P_a/d \quad (\text{Eq.40})$$

Onde:

HV – dureza Vickers;

P_a – carga aplicada;

d – Média das diagonais da penetração.

Entretanto, é mais conveniente o uso das tabelas de conversão, e alguns equipamentos já possuem mostradores digitais que apresentam diretamente o resultado das medições. Neste trabalho foi utilizado as tabelas de conversão e os testes foram realizados seguindo a norma NBR 6672 da ABNT, no durômetro de marca VEB, modelo 308/43 com escala de força de 49N (5 kp), conforme mostra a Figura 25.



Figura 25 - Durômetro da marca VEB

Para cada amostra foram feitas quinze medições, de modo aleatório, mas que preservasse a distância de no mínimo 3 vezes a distância entre uma medição com a outra e usado a média aritmética dos resultados. Para confiabilidade das medições, foi analisado utilizando conceitos estatísticos de amostragem garantindo sua representatividade.

4.4.10 Simulação computacional

O método computacional utilizado na simulação foi pelo o campo de fase, implementado em linguagem Fortran90®, compiladas no software Visual Studio 2008 e visualizadas no software TECPLOT 360 EX 2014. Alguns parâmetros experimentais (k_{ef} , \dot{T} e ΔT) foram inseridos no programa para simular as mesmas condições e posteriormente, os resultados foram comparados com os experimentais.

As propriedades físicas da liga Cu-Sn utilizada nesse trabalho são apresentadas na Tabela 5. Os parâmetros utilizados no método do Campo de Fase relacionados com as propriedades físicas do material, aplicado à solidificação da liga (Cu- 15 e 20% Sn), foram calculados através das equações (Eq.24), (Eq.32) e (Eq.33).

Tabela 5: Propriedades Físicas da liga (Kumoto e colaboradores, 2002)

Propriedades Físicas	Cu-20%Sn	Cu- 15%Sn
Concentração molar - (C_m) M	11.82×10^{-2}	8.63×10^{-2}
Coefficiente de partição equilíbrio- (k_{eq})	0.34*	0.25*
Difusibilidade no sólido- (D_s) m^2/s	4.47×10^{-13}	4.47×10^{-13}
Difusibilidade no líquido - (D_l) m^2/s	3.23×10^{-9}	3.23×10^{-9}
Energia de interface - (σ) J/m^2	1.29	1.29
Inclinação líquidus - (m_e) K/mol	1129*	1129*
Espessura da camada limite de Sn - (δ) m	1×10^{-6}	1×10^{-6}

*Obtido através do diagrama de fase gerado pelo software Thermo-calc.

Tabela 6: Parâmetros computacionais da liga

Parâmetros computacionais	Cu-Sn
Mobilidade da interface - M (m^3/sJ)	1.9×10^{-3}
Espessura da interface ϵ_0 - (J/m) ^{1/2}	2.06×10^{-3}
Tensão superficial - w (J/m^3)	2.82×10^6
Espaçamento da malha - dx = dy (m)	1.5×10^{-7}
Passos no tempo - Δt (s)	1.87×10^{-7}

CAPITULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item os resultados são divididos em experimental e numérico (simulação). Na parte experimental, é caracterizado as estruturas de solidificação (macro e microestruturas), espaçamento dendrítico, parâmetros térmicos, microsegregação e dureza. Já a parte numérica, é apresentado uma estimativa para previsão da velocidade de avanço da interface e o perfil de concentração do soluto (microsegregação) utilizando o método de campo de fase.

5.1 EXPERIMENTAL

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados experimentais de macroestrutura, micrografia e espaçamento dendrítico terciário, variáveis térmicas da solidificação, dureza Vickers e microsegregação.

5.1.1 Macroestrutura

A macroestrutura das ligas Cu -20%Sn e Cu-15%Sn solidificadas unidirecionalmente na sentindo vertical ascendente são apresentadas na Figura 26.



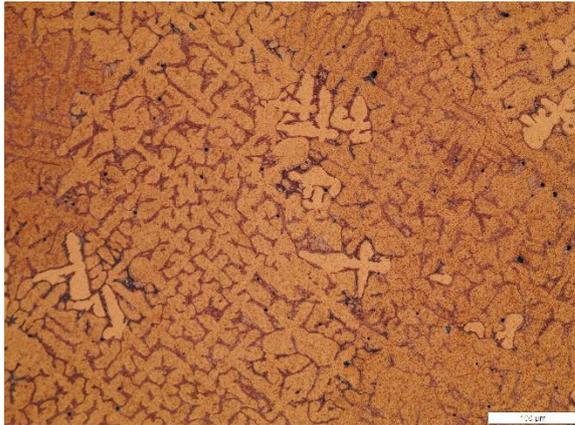
Figura 26 - Macrografias dos lingotes: liga Cu- 20%Sn (esquerda) e Cu-15%Sn (direita).

Observa-se na Figura 26, unidirecionalidade no sentido de extração de calor e a predominância do crescimento colunar ao longo dos dois lingotes. De acordo com Garcia, (Garcia, 2007), elevadas taxas de resfriamento prevalecem a formação de dendritas colunares. Na referida figura, também é observado o surgimento de dendritas equiaxiais no final do lingote, indicando a ocorrência da TCE, que é favorecida com diminuição das variáveis térmicas como velocidade de avanço da interface (V_i), gradiente térmico (G_L) e a taxa de resfriamento (\dot{T}), todos os quais variam com o tempo e posição durante a solidificação (Rocha, 2015). A estrutura colunar neste estudo prevaleceu devido ao superaquecimento inicial da liga, e seguida de refrigeração bombeada à água, prevalecendo um elevado gradiente térmico. A predominância macroestrutural colunar, potencializa as propriedades mecânicas da liga, pois em muitos casos, os grãos colunares são preferidos em utilizações específicas, como para lâminas de turbinas de avião, por exemplo.

5.1.2 Micrografia e Espaçamento Dendrítico Terciário (λ_3)

As microestruturas das ligas Cu-20%Sn e Cu-15%Sn são apresentadas nas Figuras 27 e 28, respectivamente. É observado a predominância da morfologia dendrítica ao longo das seções transversais. Ao lado das respectivas microestruturas tem-se a posição da qual foi retirada a amostra transversal e as variáveis térmicas. Para cada liga, resultou-se em sete imagens diferentes, que corresponde a cada posição do termopar no lingote, que foram visualizadas no microscópio óptico, com aumento de 100X.

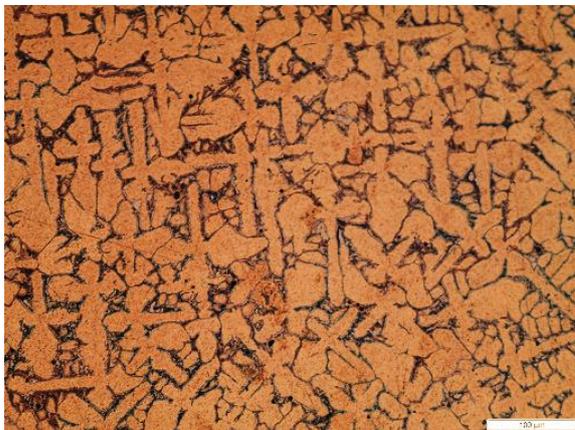
Cu-20%Sn



$P = 5 \text{ mm}$
 $V_i = 0.46 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 11.36^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 9.95 \mu\text{m}$



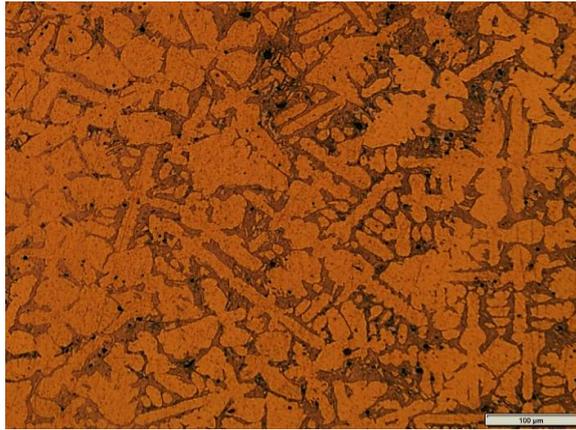
$P = 10 \text{ mm}$
 $V_i = 0.40 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 6.05^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 11.92 \mu\text{m}$



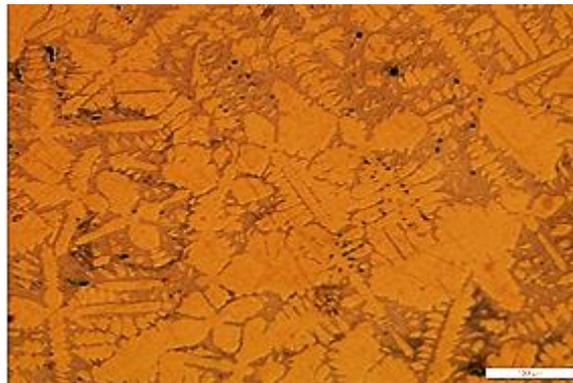
$P = 15 \text{ mm}$
 $V_i = 0.34 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 4.01^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 15.47 \mu\text{m}$



$P = 20 \text{ mm}$
 $V_i = 0.31 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 3.35^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 18.59 \mu\text{m}$



$P = 35 \text{ mm}$
 $V_i = 0.23 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 0.87 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 25.85 \mu\text{m}$



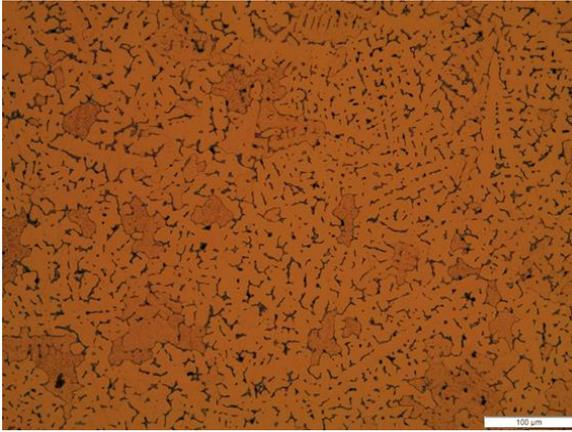
$P = 45 \text{ mm}$
 $V_i = 0.21 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 0.77 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 27.47 \mu\text{m}$



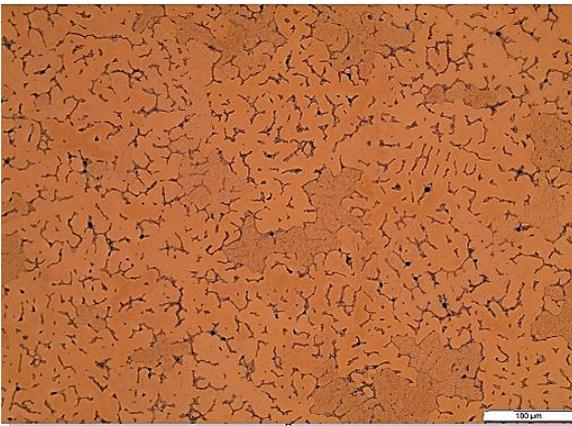
$P = 60 \text{ mm}$
 $V_i = 0.19 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 0.66 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 31.05 \mu\text{m}$

Figura 27 - Microestruturas dendríticas da liga Cu-20%Sn com seus respectivos dados.

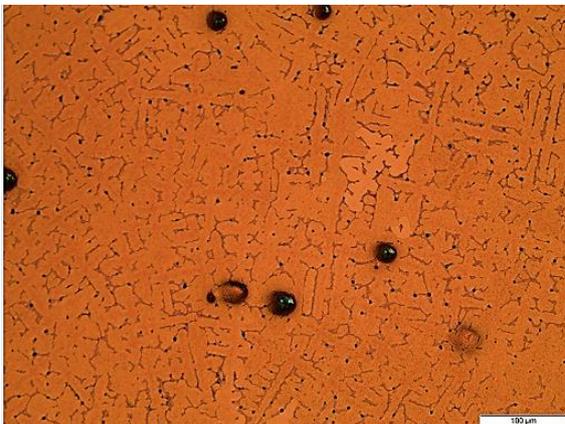
Cu-15% Sn



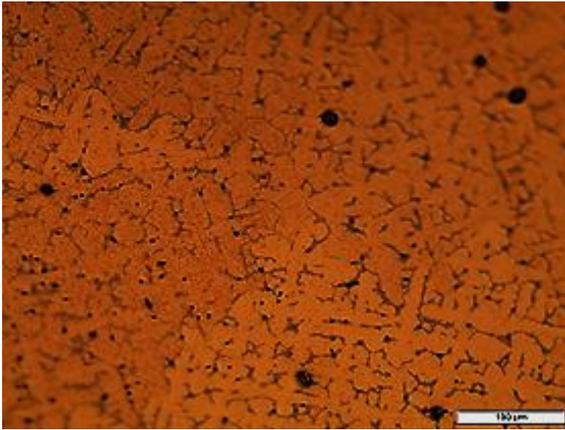
$P = 5 \text{ mm}$
 $V_i = 0.48 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 21.56 \text{ °C/s}$
 $\lambda_3 = 8.83 \mu\text{m}$



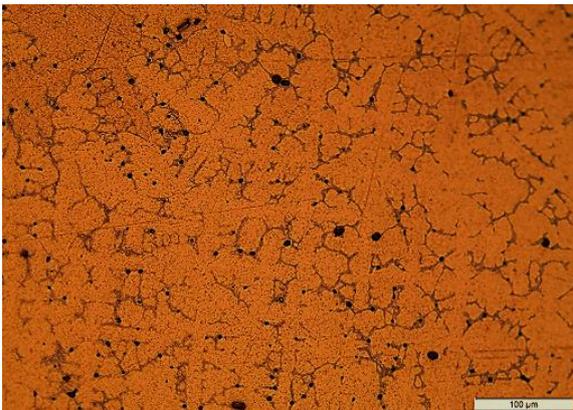
$P = 10 \text{ mm}$
 $V_i = 0.44 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 13.48 \text{ °C/s}$
 $\lambda_3 = 9.99 \mu\text{m}$



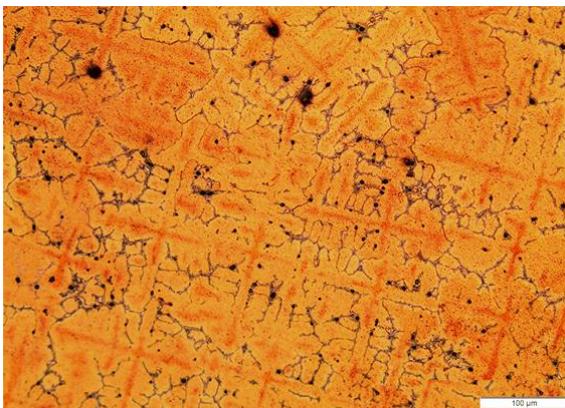
$P = 15 \text{ mm}$
 $V_i = 0.43 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 8.52 \text{ °C/s}$
 $\lambda_3 = 11.09 \mu\text{m}$



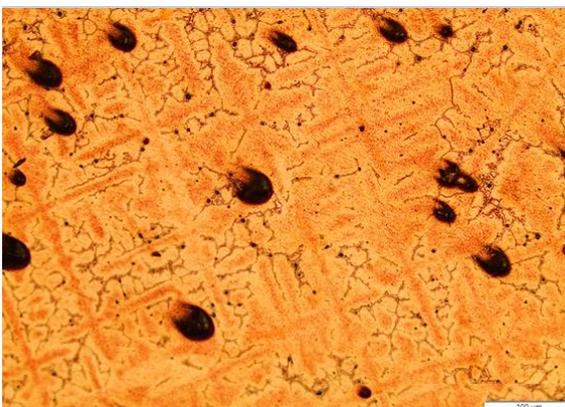
$P = 20 \text{ mm}$
 $V_i = 0.38 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 3.67 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 13.34 \text{ } \mu\text{m}$



$P = 35 \text{ mm}$
 $V_i = 0.33 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 1.45 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 15.0 \text{ } \mu\text{m}$



$P = 45 \text{ mm}$
 $V_i = 0.32 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 1.10 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 17.48 \text{ } \mu\text{m}$



$P = 60 \text{ mm}$
 $V_i = 0.29 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 0.80 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $\lambda_3 = 22.51 \text{ } \mu\text{m}$

Figura 28 - Microestruturas dendríticas da liga Cu- 15%Sn com seus respectivos dados.

Os resultados observados em ambas as ligas (20 e 15% Sn), possuem dendritas primárias, secundárias e terciárias. Nota-se que os espaçamentos dendríticos aumentaram à medida que a posição se afasta da interface resfriada, o que nos permite avaliar a influência das variáveis térmicas para ambos os experimentos. As condições que determinam esse aumento são dadas pelos parâmetros térmicos como velocidade de avanço da interface e taxa de resfriamento. Observa-se que com \dot{T} mais intensas a microestrutura apresenta grãos mais refinados. O espaçamento dendrítico terciário (λ_3), no início da solidificação é de 9.95 μm para a liga Cu-20%Sn, enquanto para a liga de Cu-15%Sn é de 8.83 μm , ou seja, houve um refinamento de cerca de 10% para a liga de menor concentração. Esse refinamento se mantém ao longo de toda as amostras, conforme observa-se nas Figuras 27 e 28.

Nas micrografias também são notadas o aparecimento de defeitos volumétricos, os poros, nas regiões escuras e caldeados em alguns casos.

Nas Figuras 29 e 30 é mostrado graficamente o comportamento do espaçamento dendrítico terciário ao longo do lingote para as ligas Cu.20%Sn e Cu-15%Sn, respectivamente.

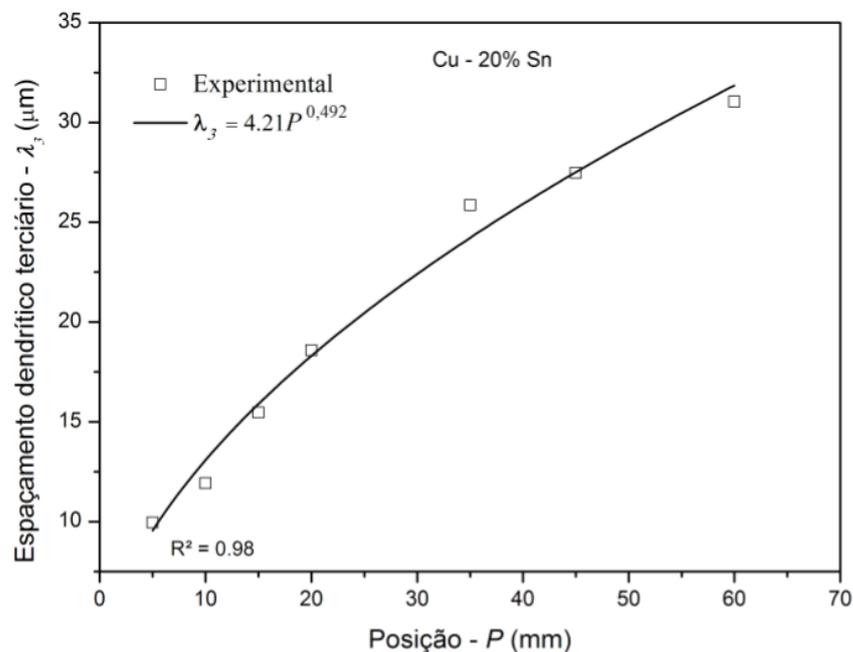


Figura 29 - Espaçamento dendríticos terciário (λ_3) da liga Cu-20%Sn para cada posição (P).

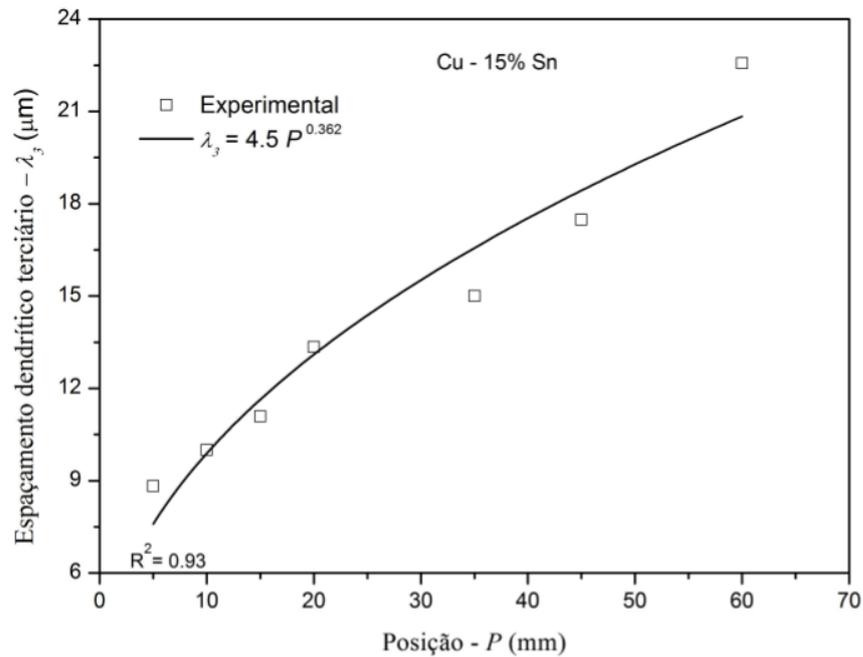


Figura 30 - Espaçamento dendrítico terciário (λ_3) da liga Cu-15%Sn para cada posição (P).

Comparando-se os gráficos das Figuras 29 e 30, das ligas estudadas, nota-se que a liga Cu-20%Sn, teve um espaçamento interdendrítico terciário maior, que o da liga Cu-15% Sn. Esse comportamento, pode ser atrelado ao o efeito da taxa de resfriamento durante o crescimento dos núcleos. Quanto maior a taxa de resfriamento, mais o ambiente é favorável para o aparecimento de novos núcleos e em contrapartida, menos espaço disponível para o desenvolvimento desses, contribuindo para a um menor espaçamento e a formação de uma estrutura refinada. Assim, conforme os trabalhos de Sá e colaboradores (2004) e Ferreira e colaboradores (2019) o taxa de resfriamento influência diretamente no tamanho dos espaçamentos dendríticos.

5.1.3 Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas do processo de solidificação foram determinadas experimentalmente após a obtenção dos perfis de temperaturas monitorados durante o resfriamento das ligas do sistema Cu-Sn.

Para cada um dos pontos de medição (termopares), foi determinado o estágio inicial da solidificação, pela passagem na isoterma *liquidus* ($T_{líq}$), em função do tempo. A metodologia para medição de todos os parâmetros foi descrita previamente no item 4.4.4.

As Figuras 31 e 32 mostram os perfis de temperatura das ligas Cu-20%Sn e Cu-15% Sn, respectivamente.

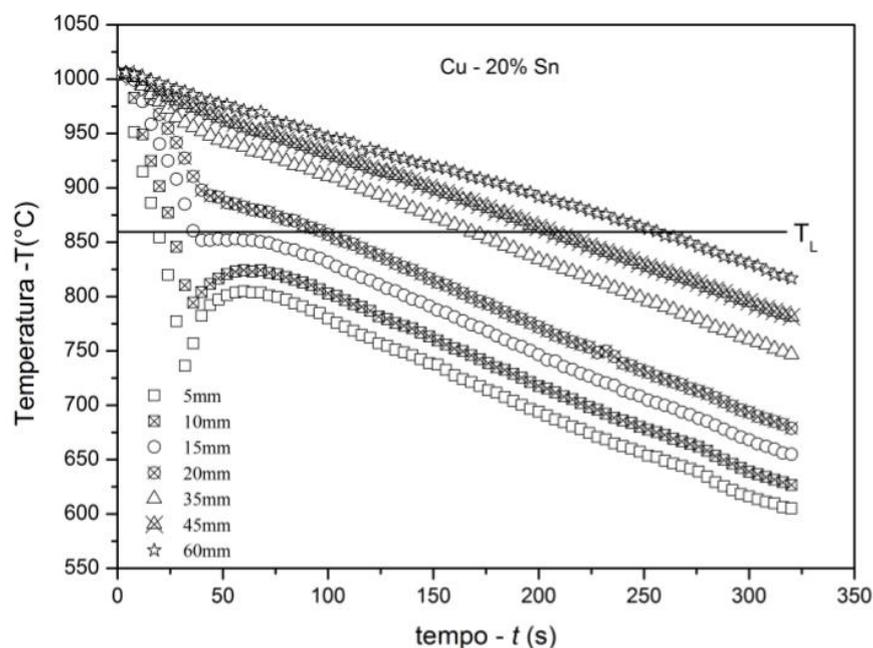


Figura 31 - Perfis de temperatura na solidificação da liga Cu-20%Sn.

A Figura 31, apresenta os resultados obtidos experimentalmente da liga Cu-20%Sn, vazada no molde metálico, com uma temperatura de vazamento em torno de 15 % acima da temperatura liquidus de ($T_L = 869^{\circ}\text{C}$), ou seja, uma temperatura de vazamento de 1002°C .

Na Figura 32, para a liga Cu-15%Sn seguiu-se a mesma premissa de vazamento em 15% acima da temperatura liquidus de ($T_L = 938^{\circ}\text{C}$), por volta de 1080°C , para tanto, foi projetado o sistema de refrigeração a água para que fosse acionado quando estivesse na referida temperatura. Essa padronização se deve ao fato de que a temperatura de vazamento poderia afetar as condições dos experimentos de solidificação, como por exemplo: velocidade de solidificação, taxa de solidificação e tempo de solidificação local.

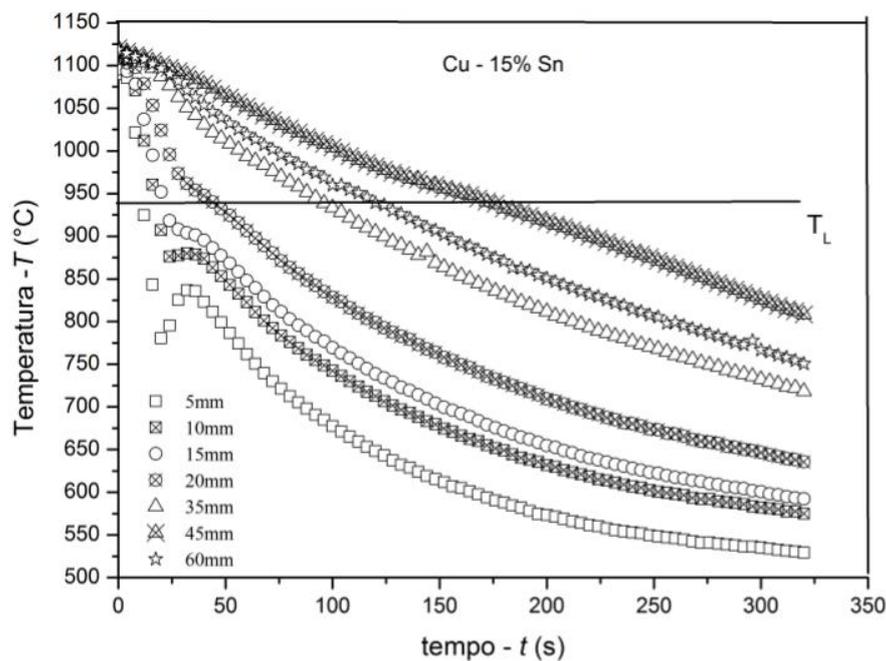


Figura 32 - Perfis de temperatura na solidificação da liga Cu-15%Sn.

Nos resultados apresentados nas Figuras 31 e 32, nota-se nas posições mais próximas a base resfriada, houve uma queda de temperatura inicial seguida de um pequeno patamar (recalescência) que indica o início da solidificação da fase primária (Cu- α). A recalescência, é definida como o aumento da temperatura observado nas curvas de resfriamento, que ocorre pela condição termodinâmica na qual o líquido remanescente atinge rapidamente a temperatura liquidus, liberando calor latente durante a transformação em sólido. Contudo, para ambas as ligas o calor latente liberado não foi o suficiente para retornar a temperatura de fusão, tendo esse aspecto de curva em declínio. Alguns autores, (Martorano,1998), (Sadayappan, 2005), (Arango, 2015), observaram que nos primeiros estágios da solidificação dendrítica, a forma da curva de resfriamento oferece informação relacionada ao tamanho de grão. Quando se adiciona o inoculante (refinador de grão), a curva de resfriamento aparece muitas vezes sem a recalescência.

O super resfriamento é analisado para as ligas estudadas, como mostra as Figuras 33 e 34, em função das posições em que acontecem o fenômeno.

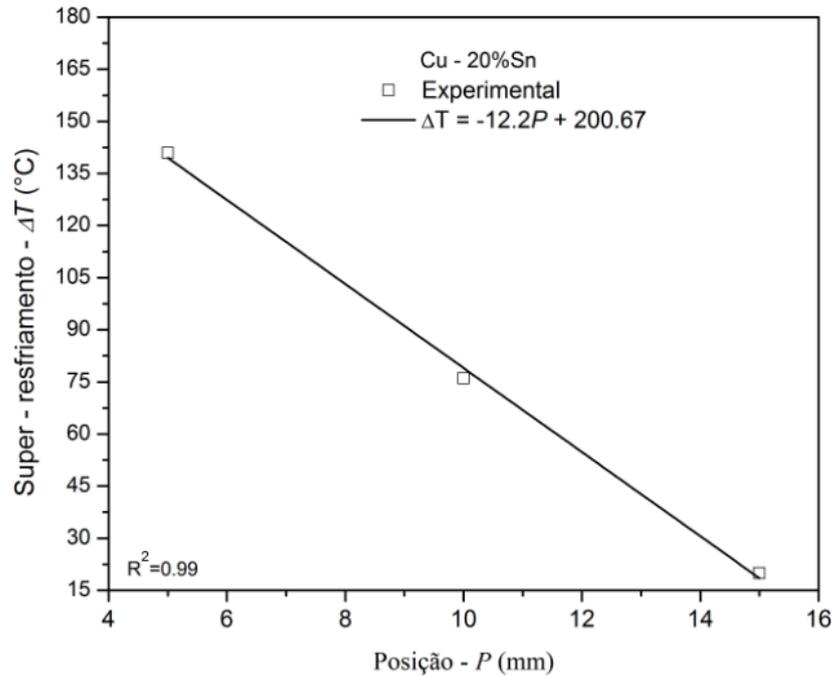


Figura 33 - Super-resfriamento (ΔT) versus Posição (P), Cu-20%Sn.

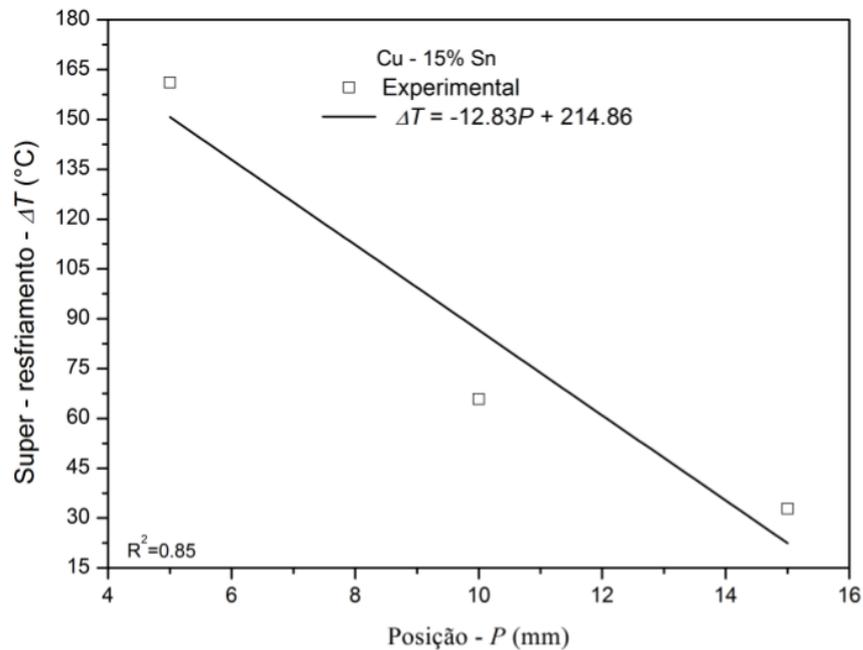


Figura 34 - Super-resfriamento (ΔT) versus Posição (P), Cu-15%Sn.

O super resfriamento para ambas as ligas, como mostra as figuras 33 e 34, tiveram um comportamento linear decrescente, pois o primeiro super resfriamento é determinado na posição de 5mm e diminui consideravelmente na posição de 15mm. Isto ocorre, pois, a quantidade de líquido super-resfriado nesses pontos específicos (5, 10 e 15mm) diminuem com o afastamento da base resfriada. Assim, quanto menos líquido super-resfriado, menor a quantidade de material solidificado e, portanto, menor o volume de calor latente liberado, contribuindo para que em posições mais afastadas observa-se um menor acréscimo de

temperatura no início da solidificação. Para a liga Cu-15% Sn, é observado um o super resfriamento maior quando comparado com a outra liga. Este resultado mostra a evidência de que a extração de calor no experimento da liga Cu-15%Sn foi superior ao da liga Cu-20%Sn.

A partir dos dados da Figura 31 para a liga Cu-20% Sn e Figura 32 para a liga Cu-15%Sn, foi determinada à curva de posição em função do tempo no instante que atinge a temperatura liquidus. A velocidade de avanço da interface é calculada pela derivada da função posição, a Figura 35 e 36 mostra esses resultados, para ambas as ligas.

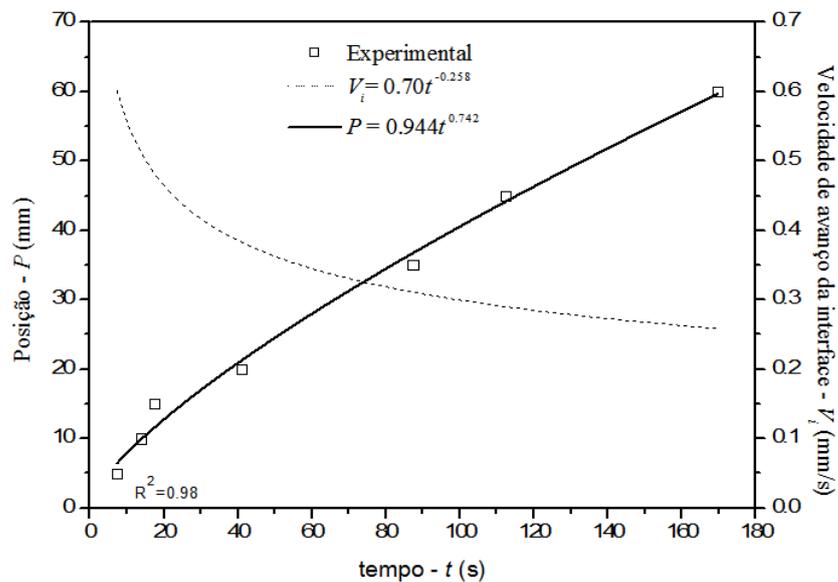


Figura 35 - Liga Cu-20%Sn: Posição (P) e Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).

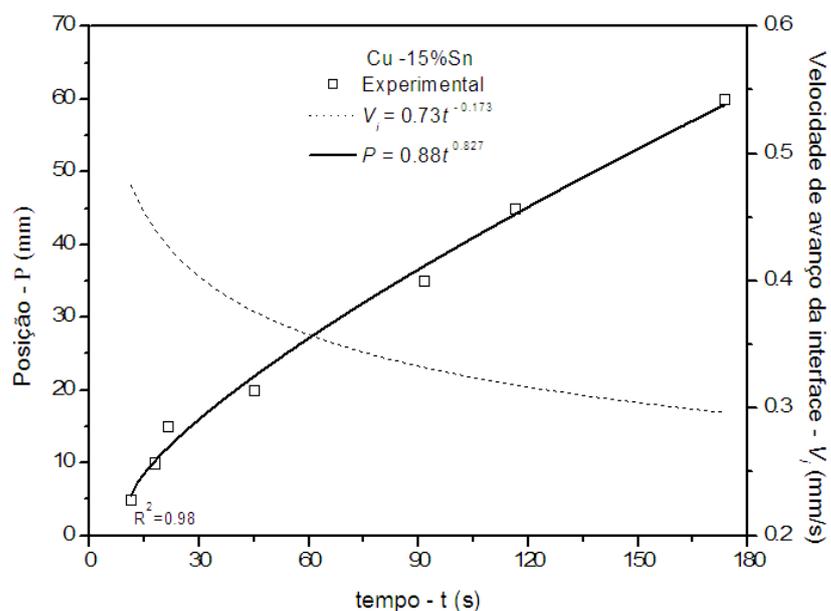


Figura 36 - Liga Cu-15% Sn : Posição (P) e Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).

A partir das equações $P = f(t)$, sendo $P=0,94t^{0,742}$ (Cu-20%Sn) e $P=0,88t^{0,827}$ (Cu-15%Sn) foi possível obter a relação de $V_i = dP/dt$, e assim uma $V_i = f(t)$. No gráfico (t, V_i) pode-se obter um novo gráfico (P, V_i) , obtendo uma equação de velocidade em função da posição do tipo potência, $V_i = aP^b$.

No resultado da Figura 35, é observado que à medida que a posição (P) aumenta, ou seja, fica mais distante da base refrigerada, a velocidade de avanço da interface diminui, um comportamento similar ocorre com a taxa de resfriamento, conforme mostra a Figura 37 e 38.

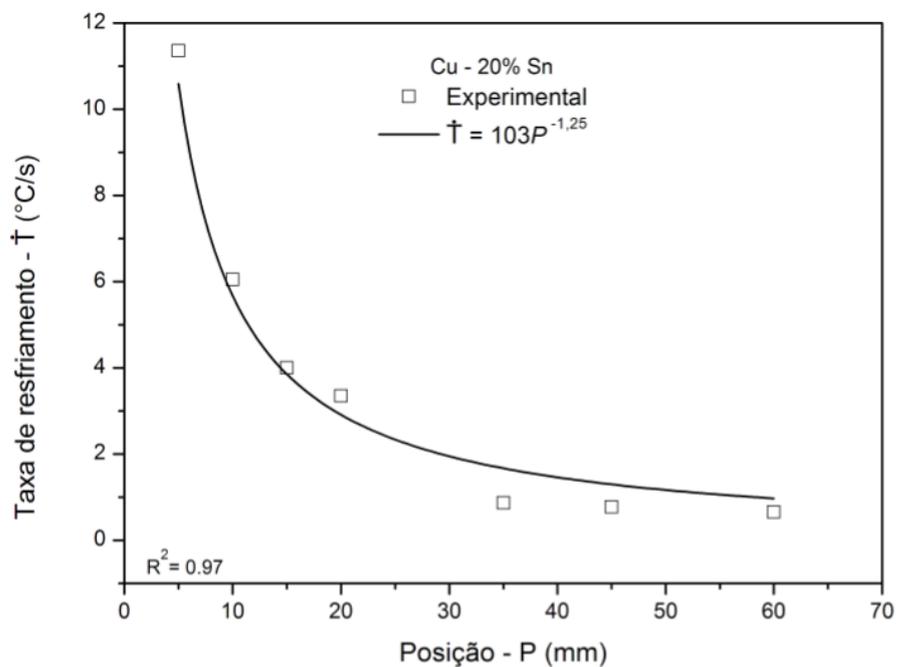


Figura 37 - Taxa de resfriamento (\dot{T}) em função da Posição (P).

Na Figura 37, apresenta a curva da taxa de resfriamento para liga Cu-20%Sn, onde o maior valor se deu para posição de 5mm ($\dot{T} = 11,36^\circ\text{C/s}$) mais próxima a base resfriada e o menor para posição de 60 mm ($\dot{T} = 0,66^\circ\text{C/s}$). Um comportamento similar, ocorre para a liga Cu-15%Sn, como mostra a Figura 38, no entanto com valores maiores aos apresentados na Figura 37.

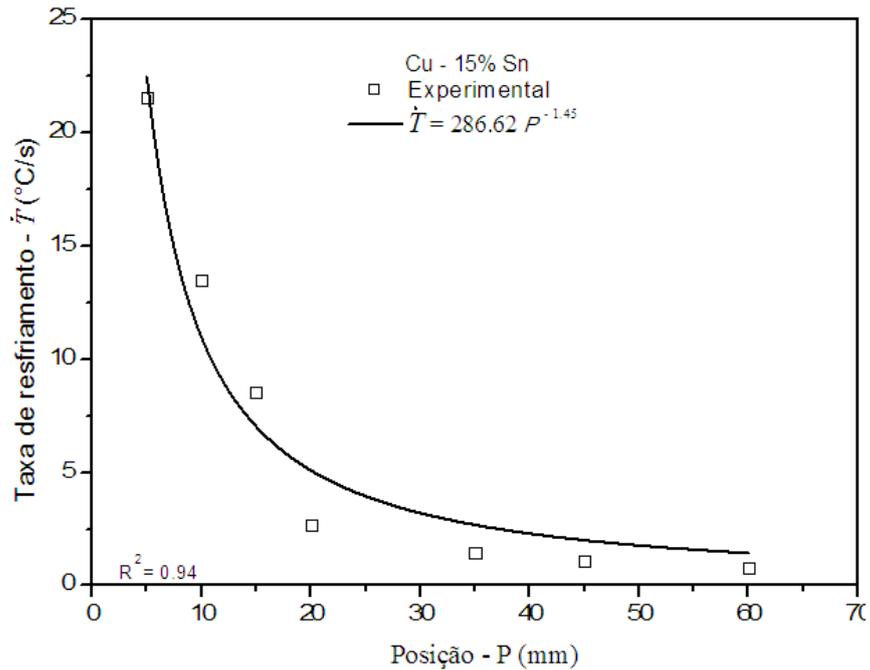


Figura 38 - Taxa de resfriamento (\dot{T}) em função da Posição (P).

Na Figura 38, para a Cu-15%Sn, a maior taxa de resfriamento acontece posição de 5mm ($\dot{T} = 11.36^\circ\text{C/s}$) e o menor para posição de 60 mm ($\dot{T} = 0,66^\circ\text{C/s}$), mais distante da base refrigerada.

O comportamento tanto da curva de V_i , quanto da \dot{T} pode ser explicado pelo o aumento da resistência térmica à extração de calor ao longo do processo, que é favorecida pelo desenvolvimento da camada sólida, segundo (Ferreira, 2019).

Importante mencionar que esses dois parâmetros térmicos (V_i e \dot{T}), tem muito efeito sobre as propriedades do material. Por exemplo, elevadas taxas de resfriamento, assim como de velocidades de avanço da interface pode afetar a macroestrutura fundida, os perfis de microsegregação, e ter influência sobre a variação do refinamento microestrutural e ainda nas propriedades mecânicas da peça fundida, como mostrado nos trabalhos de Meza e colaboradores (2013), Baptista e colaboradores (2019), Sales e colaboradores (2018) e Júnior (2019).

Outro importante parâmetro térmico para solidificação, é o gradiente térmico (G_L), que desempenha uma forte influência no crescimento da ramificação principal dendrítica (Garcia, 2007). As Figuras 39 e 40 é mostrado o gradiente térmico das ligas Cu-20%Sn e Cu-15%Sn, respectivamente. O gradiente térmico, é determinada pela diferença de temperatura a frente da interface S/L, sendo definido por $G_L = dT/dx$, ou seja, representa a distribuição das temperaturas por unidade de comprimento.

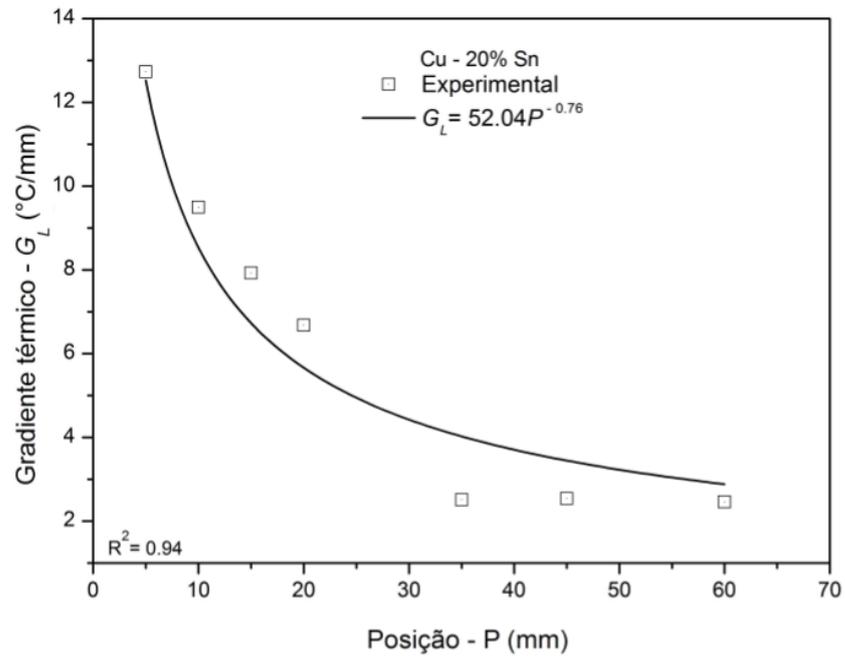


Figura 39 - Gradiente térmico (G_L) da liga Cu-20%Sn.

Na Figura 39, nota-se que o gradiente térmico da liga Cu-20%Sn, inicia com um valor alto nas posições mais próximas da interface/molde resfriada e tende a um valor aproximadamente constante à medida que se afasta, ou seja, diminui com o avanço da solidificação. Esse comportamento também é visto, para a liga Cu-15%Sn, como apresenta a Figura 40, e também observado por Junior (2019).

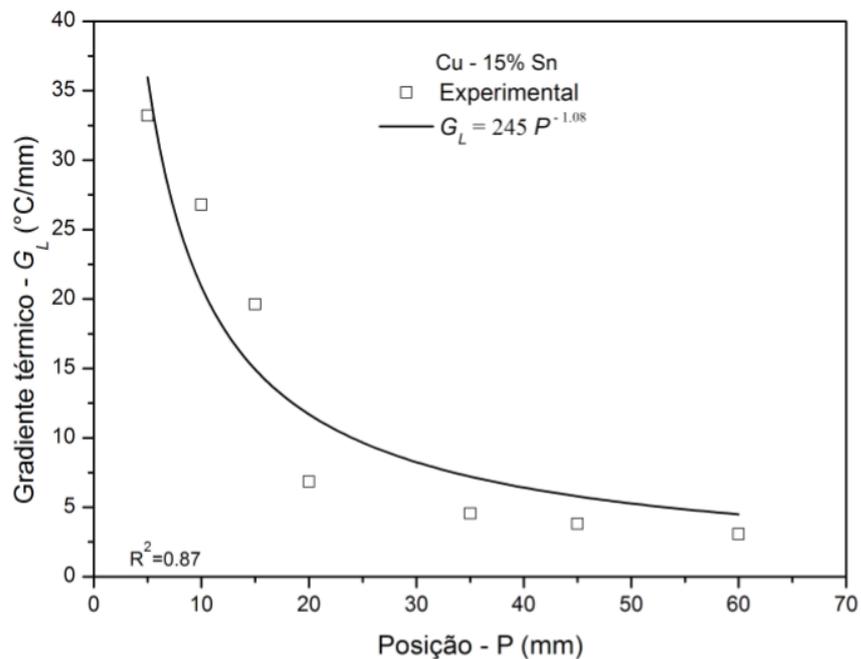


Figura 40 - Gradiente térmico (G_L) da liga Cu-15%Sn.

É notado, que em ambos os casos, o gradiente térmico é mais alto no início da solidificação e diminui ao longo do lingote, tendendo ficar mais homogênea. Essa situação decorre devido ao deslocamento da interface S/L, que caracteriza uma queda diferença de temperatura da fase sólida recém-formada e o material ainda líquido.

Em termos comparativos, o gradiente térmico para a liga Cu-20% Sn, foi inferior ao da liga 15% Sn, conforme observa-se a Figura 40.

A existência de elevados gradientes térmicos torna favorável o surgimento de grãos colunares e um conseqüente refinamento da estrutura (Quinelato, 2020). Os parâmetros térmicos em geral, exercem interferência nas propriedades dos materiais, sobretudo nas propriedades físicas e mecânicas. Nesse intuito é investigado a dureza das ligas estudadas no próximo item.

5.1.4 Dureza Vickers (HV)

A dureza Vickers foi medida em cada posição dos termopares ao longo do lingote, conforme a metodologia descrita no item 4.4.9. A Figura 41 mostra os resultados da liga Cu-20%Sn e a 42, a da liga Cu -15%Sn, bem como as durezas médias.

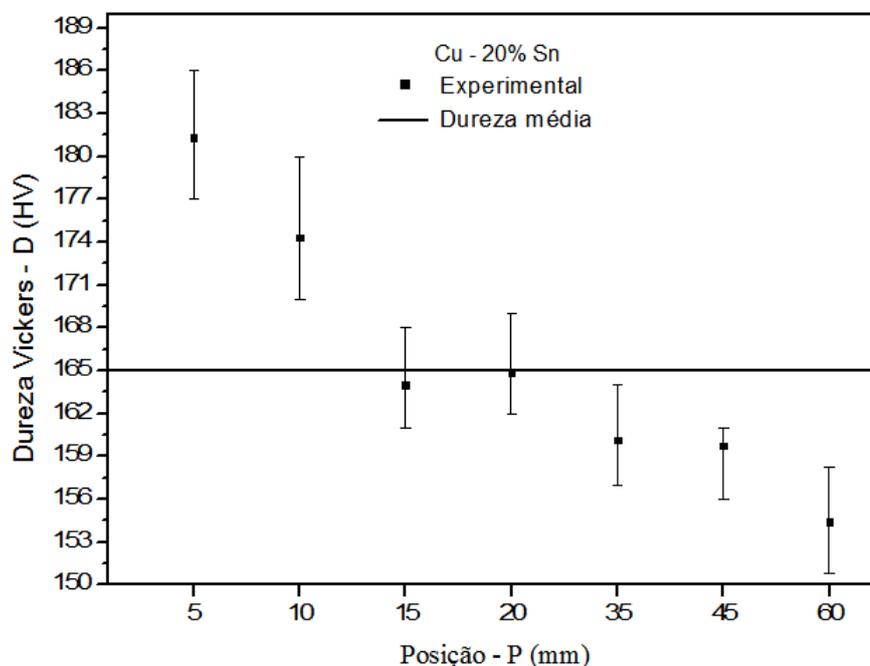


Figura 41 - Perfil de dureza Vickers na liga Cu -20 %Sn.

Na Figura 41, é apresentado os resultados da dureza média total de 165 HV para liga Cu-20%Sn e é evidenciado que há decaimento das durezas pontuais medidas ao longo do comprimento do lingote. Para a posição de 5mm, a dureza média medida foi de 181 HV

enquanto para a posição de 60mm, foi de 155 HV. Esse decaimento ocorre de maneira similar para a liga Cu-15%Sn, como mostra a Figura 42. Para essa liga, a dureza média foi de aproximadamente 120 HV, enquanto para o início do lingote 128HV e para última posição medida (60mm) cerca de 113 HV.

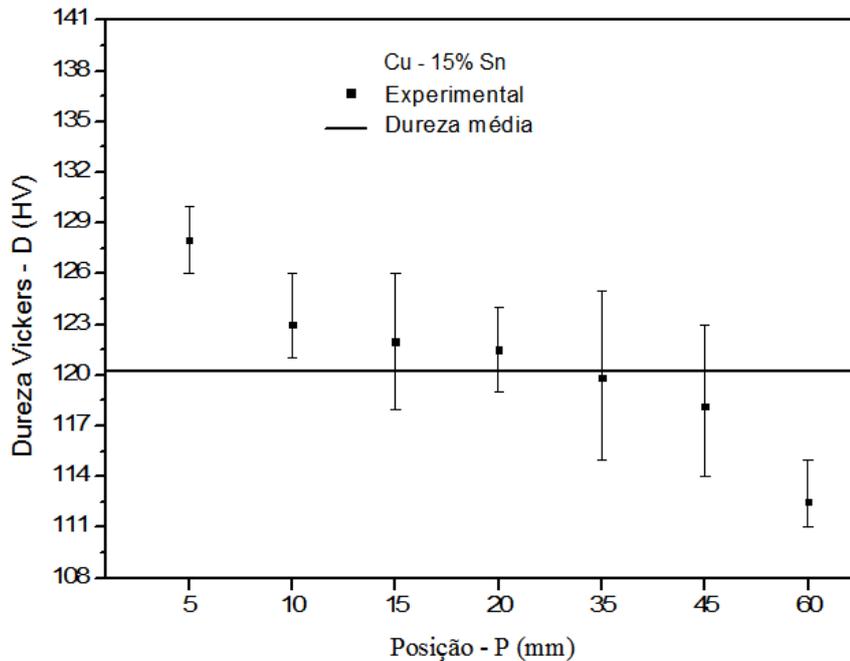


Figura 42 - Perfil de dureza Vickers na liga Cu -15 %Sn.

Os resultados apresentados de dureza Vickers, conforme mostra as Figuras 41 e 42, evidenciam que a liga de maior concentração (Cu-20%Sn), possui uma dureza mais elevada. Uma hipótese para esse comportamento, está relacionado com o grau de solubilidade da fase, que vai até cerca de 16%, conforme mostra o diagrama de fases, na Figura 2. Como a quantidade de soluto (Sn) excede ao limite de solubilidade da liga, tem se a formação de partículas de segunda fase que conferem maior resistência ao penetrador durante o ensaio de dureza.

Por outro lado, o decaimento de dureza, ao longo do lingote de cada liga é influenciado por vários fatores, desde parâmetros térmicos a efeito da segregação de soluto. Neste sentido, o perfil da dureza foi investigado para cada liga, e usado a média aritmética para cada posição afim de se obter uma correlação entre a propriedade mecânica e o local de monitoramento. As Figuras 43 e 44 mostram esses resultados, para as ligas estudadas.

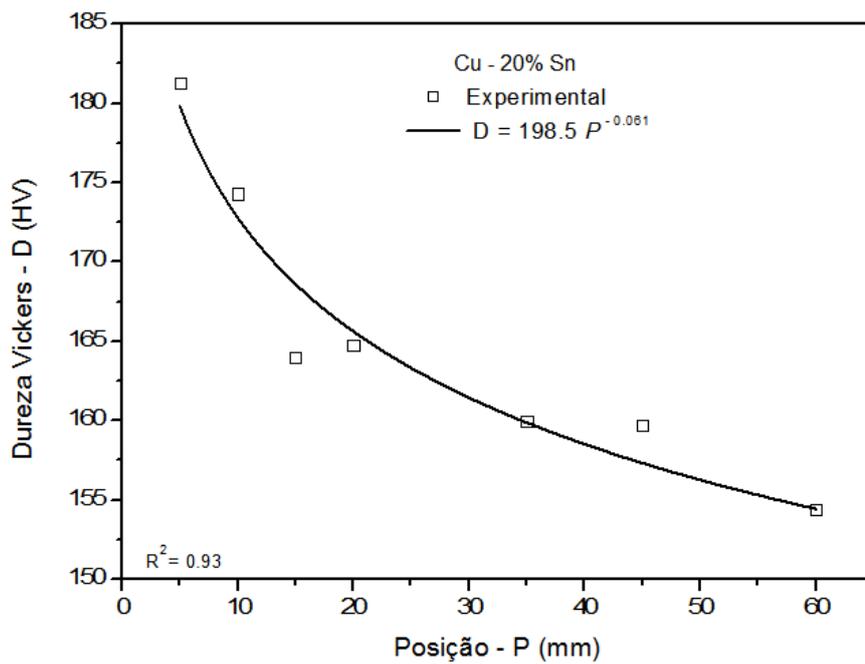


Figura 43 - Dureza Vickers versus Posição da liga Cu -20%Sn.

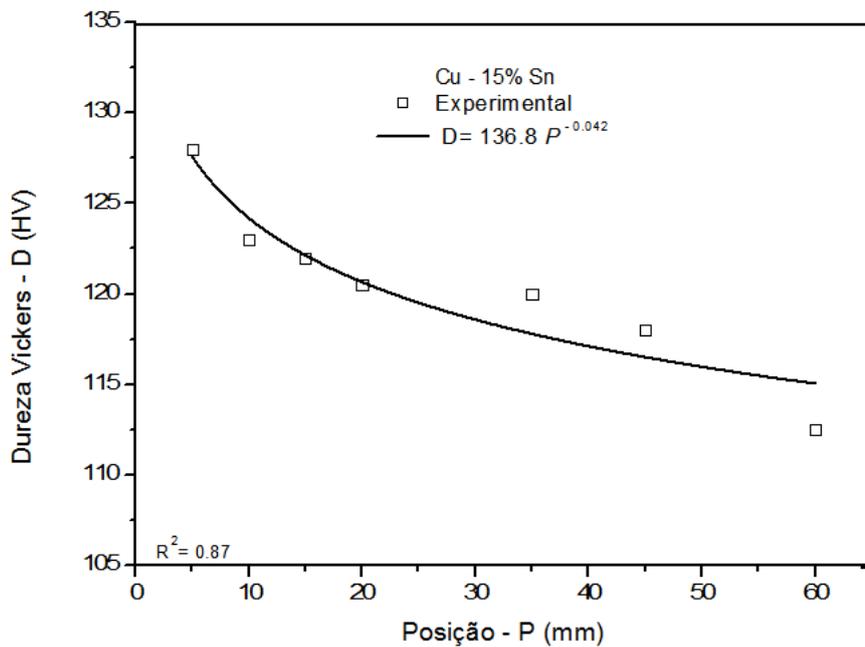


Figura 44 - Dureza Vickers versus Posição da liga Cu -15%Sn.

O estanho tem por finalidade na liga, aumentar as propriedades relacionadas com a resistência mecânica, sem queda da ductilidade, entretanto em ambos os casos pode-se notar que amostras de posições mais afastadas da base apresentaram menor dureza do que as mais próximas à base refrigerada. Por outro lado, o refinamento de grão oriundos das altas taxas de resfriamento e velocidade de avanço da interface, contribuíram com o aumento da dureza nessas

regiões. Outro fator que deve ser considerado, é a formação de precipitados na liga com 20%Sn. Quanto maiores as taxas de resfriamento, menores e maiores quantidades são formadas os precipitados, aumentando a dureza do material, sendo o endurecimento por precipitação geralmente tem efeito benéfico na ductilidade (Dieter, 1981).

No próximo item é estudado essa redistribuição de soluto em escala micro (entre os braços dendríticos), conhecida como microsegregação. Os efeitos da microsegregação também podem ser através da variação nos resultados das medidas de microdureza realizadas através de microrregiões, como foi utilizada por Brener e Kostron (1950), Finiston e Fearnough (1951) e Ward (1958) citados por Martorano (1998).

5.1.5 Microsegregação

A análise de microsegregação deste trabalho, consistiu na leitura da concentração média de soluto (Sn) em função da fração sólida, para posições específicas ao longo do lingote obtidas através dos resultados de experimentais, conforme já mencionados no item 4.4.8.

A Figura 45 mostra o resultado da microanálise para a liga Cu-20%Sn obtida experimentalmente e comparada com o modelo analítico de Scheil, utilizando o coeficiente de redistribuição de soluto em equilíbrio (k), calculado com auxílio do software Thermo-Calc.

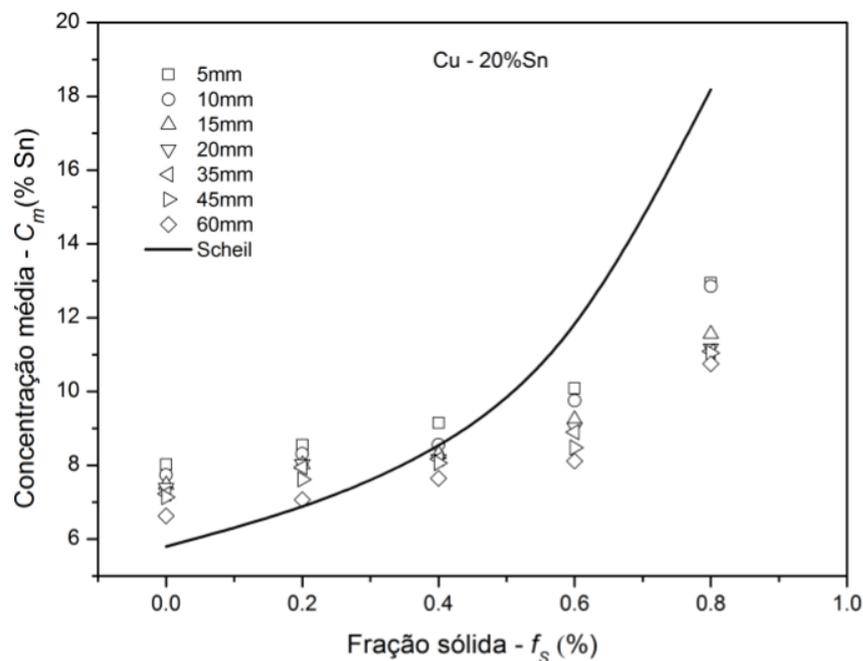


Figura 45 - Concentração média (C_m) versus fração solidificada (f_s).

Nota-se nos resultados da Figura 45, que o modelo analítico reproduz os resultados de concentrações abaixo das obtidas experimentais até a fração de 0,4 e após essa fração são

maiores, o que resulta em um modelo não satisfatório para a liga em questão. Para a liga Cu-15%Sn, o mesmo comparativo é realizado, conforme mostra a Figura 46.

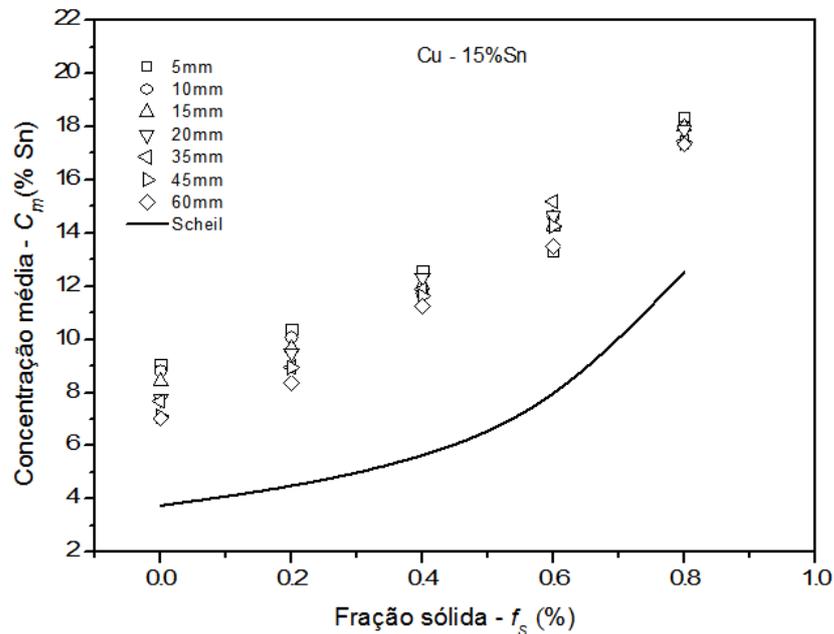


Figura 46 - Concentração média (C_m) versus fração solidificada (f_s).

Na figura 46, é observado que o modelo analítico de Scheil apresentou resultados de concentração bem abaixo do esperado, ou seja, não refletiu o experimento.

Como o modelo analítico de Scheil não considera a velocidade envolvida durante o processo de solidificação, a estimativa de concentração de soluto se mostraram fracas. Uma alternativa para contornar essa disformidade foi utilizar o coeficiente de redistribuição efetivo (k_{ef}), substituindo o coeficiente de redistribuição do soluto no equilíbrio (k). Para tanto, foi feita uma correlação entre o coeficiente de redistribuição efetivo (k_{ef}) e a velocidade de avanço da interface (V_i), para as ligas Cu-20%Sn e Cu-15%Sn, Figuras 47 e 48.

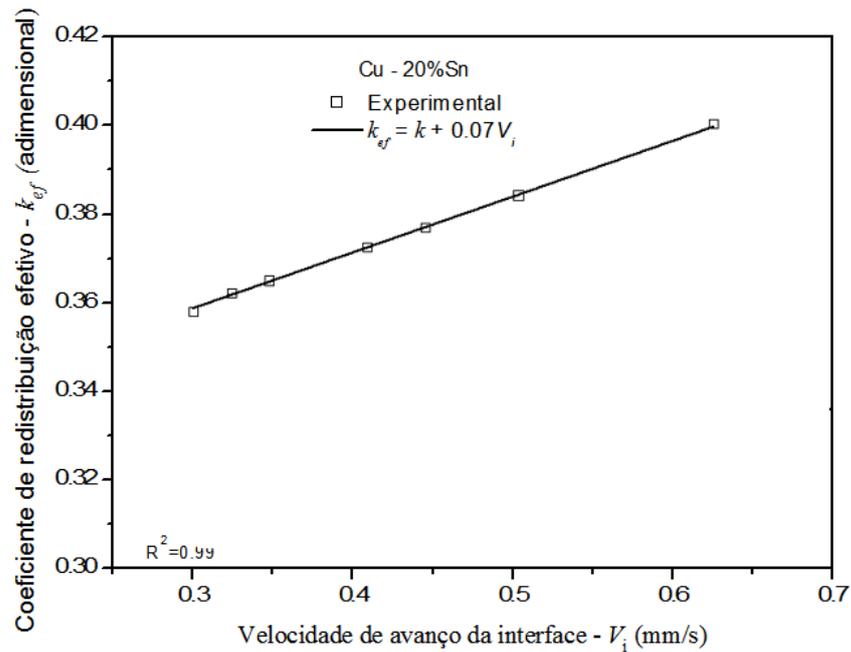


Figura 47 - Coeficiente de redistribuição efetivo (k_{ef}) para liga Cu-20%Sn em função da velocidade de avanço da interface (V_i).

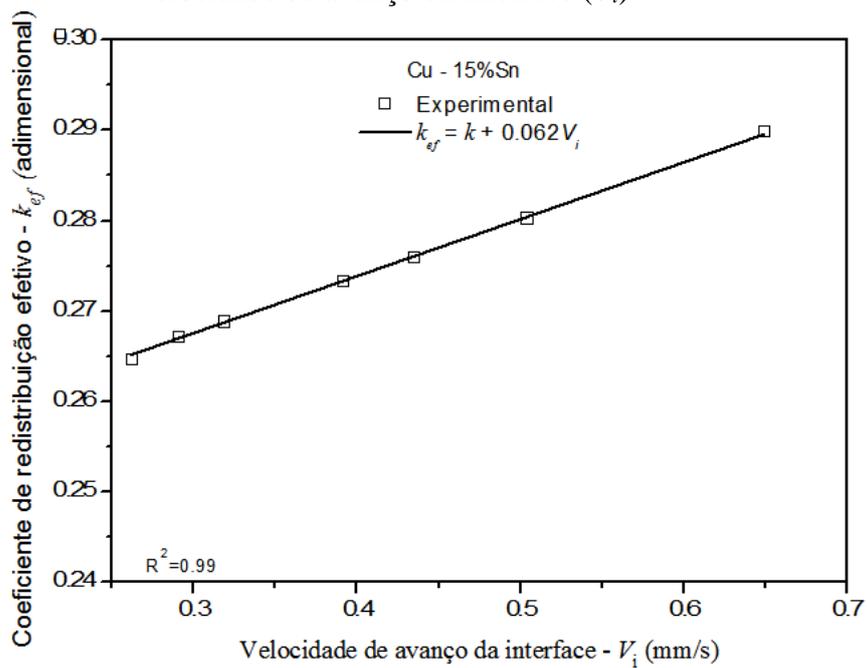


Figura 48 - Coeficiente de redistribuição efetivo (k_{ef}) liga Cu-15%Sn em função da velocidade de avanço da interface (V_i).

De acordo com a equação obtida pela correlação, é possível calcular o valor de k_{ef} para quaisquer valores de V_i .

A substituição do coeficiente de redistribuição no equilíbrio (k) pelo efetivo (k_{ef}) no modelo analítico de Scheil para estimativa da concentração de soluto, resultou nas Figuras 49

e 50 para as ligas Cu-20%Sn e Cu-15%Sn, nesta ordem. As estimativas foram feitas para as posições de 5mm, que é a região mais próxima da base resfriada, a posição de 20mm, que seria uma região mais mediana e por fim em 60mm, que seria umas das últimas partes a serem solidificadas.

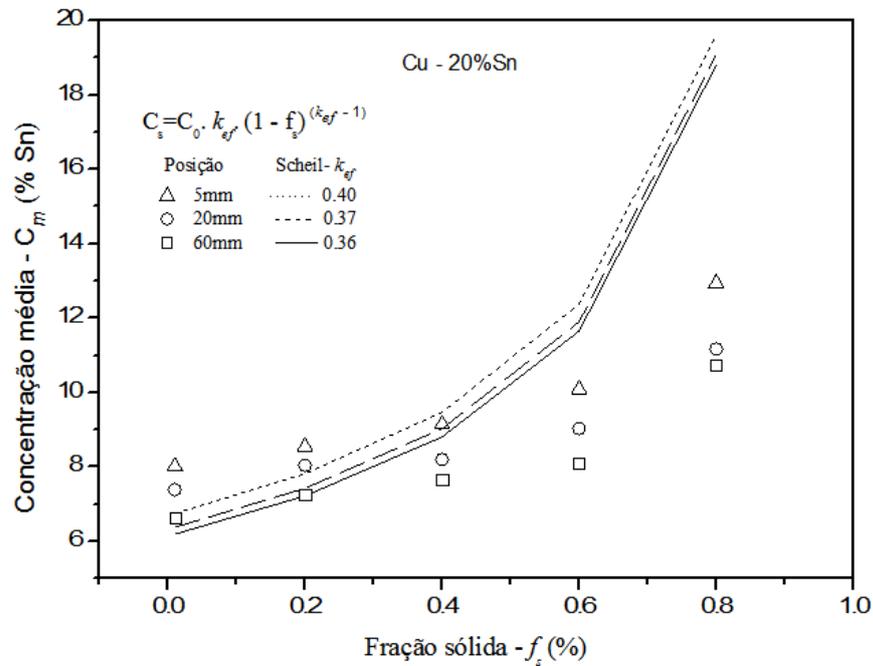


Figura 49 - Concentração média (C_m) da liga Cu-20% Sn versus fração solidificada (f_s).

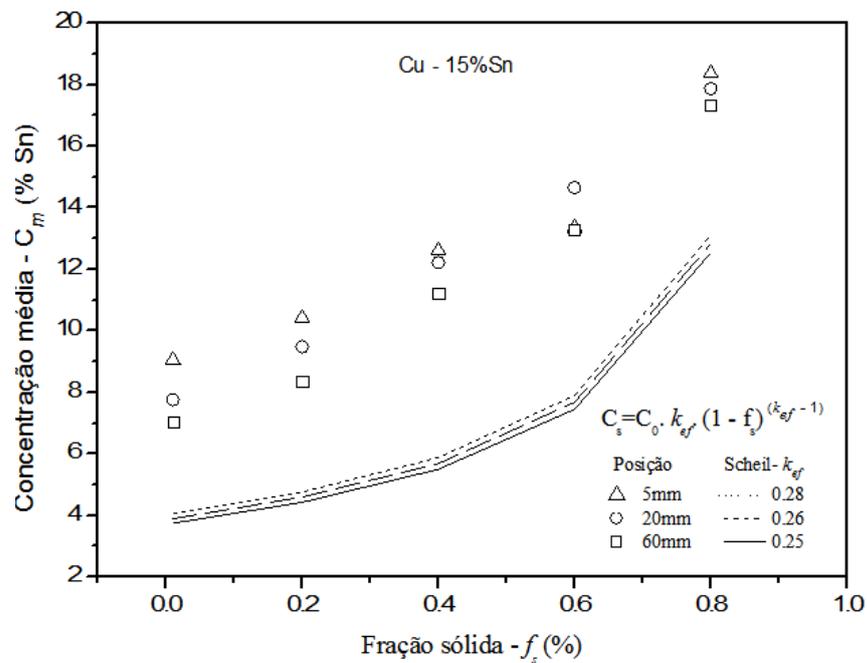


Figura 50 - Concentração média (C_m) da liga Cu-15% Sn versus fração solidificada (f_s).

Embora tenha incorporado uma variável (k_{ef}) no modelo de Scheil, tal condição não refletiu em melhoras significativas, como observado nas Figuras 49 e 50. A hipótese para

explicar essa divergência, se deve a equação de Scheil considera a homogeneização total do líquido e prevê um teor de soluto menor que o obtido em condições de resfriamento rápido.

Na curva com o modelo de Scheil, os valores de concentração são mais altos após a faixa de 0,4 solidificada, tanto com k quanto k_{ef} , isso demonstra que ao se afastar da região resfriada, o que resulta numa redução de V_i , os valores de k se aproximam de k_{ef} .

Para as ligas estudadas, fica caracterizado que o modelo não descreve adequadamente o fenômeno da microsegregação, pois os valores de concentração ficaram muito divergentes do experimental.

Entretanto, na tentativa de diminuir essas discrepâncias, é proposta uma equação experimental, baseada no trabalho de Meza (2013) que se apoia na curva de melhor ajuste aos perfis de microsegregação experimental. A equação é fundamentada na conservação de massa e em função da fração sólida, descrita por:

$$C_s = C_0 \cdot k_{ef} + a \cdot e^{b \cdot f_s} \quad (\text{Eq.41})$$

Onde:

a e b são valores experimentais (constantes);

C_s = concentração final de soluto;

C_0 = concentração inicial de soluto;

k_{ef} = coeficiente de redistribuição de soluto efetivo;

f_s = fração solidificada.

Os resultados obtidos de concentração de soluto (C_s) a partir da Equação 41 é então comparado com os valores médios obtidos experimentalmente das ligas binárias Cu-20%Sn e Cu-15%Sn, como mostrado nas Figuras 51, 52, 53 e 41 nesta ordem.

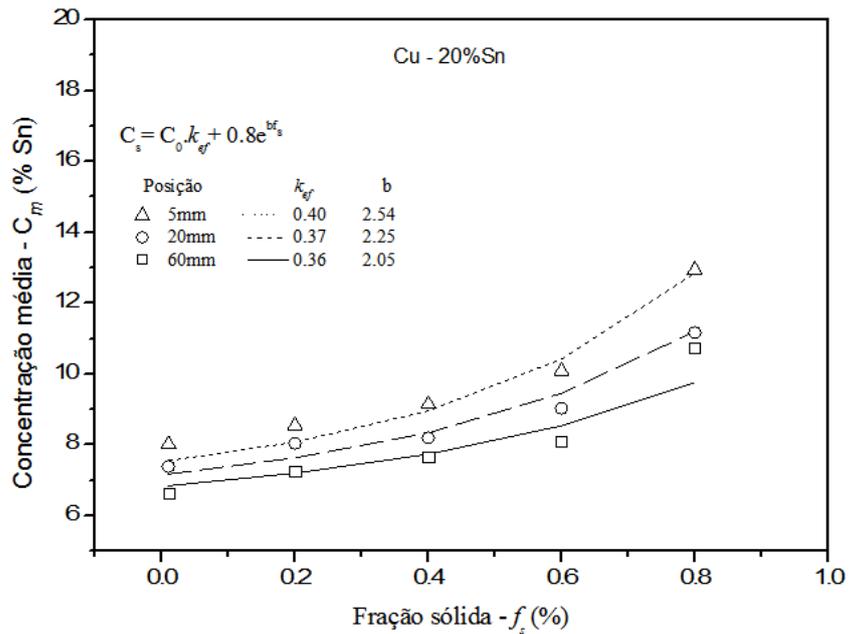


Figura 51 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental para P = 5, 20 e 60mm da liga Cu-20%Sn.

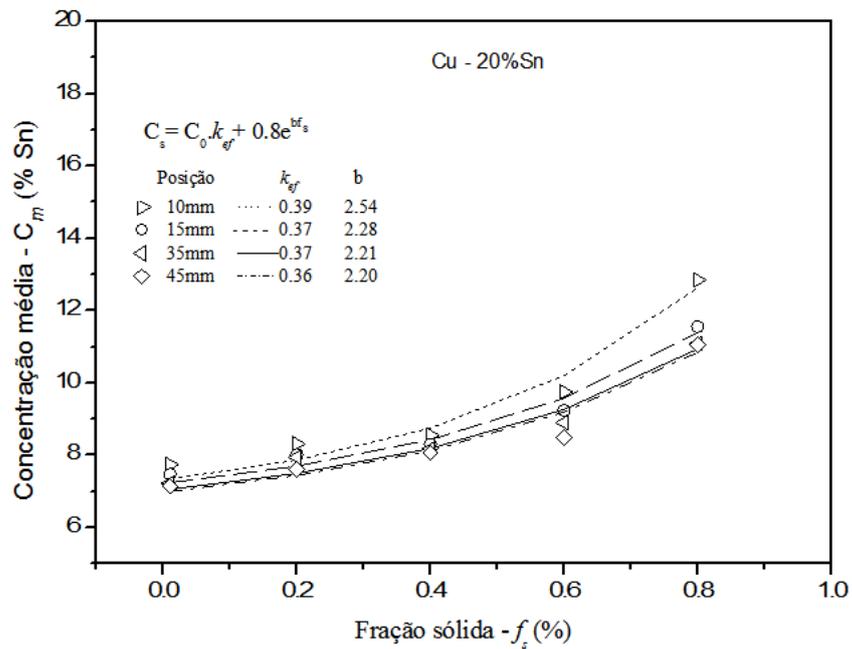


Figura 52 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental para P=10, 15, 35 e 45mm da liga Cu-20%Sn.

Observa-se nas Figuras 51 e 52, que os valores obtidos pela equação proposta convergiram com os dados experimentais, descrevendo o comportamento da microsegregação para a liga Cu-20%Sn. Para as posições, 35, 45 e 60 mm, a partir da fração sólida 60% teve um modesto distanciamento entre as curvas, entretanto a equação mostrou ser assertiva para previsões de microsegregação para essa composição.

O valor da constante b, conforme é mostrado nas Figuras 51 e 52 varia de acordo com a posição, pois é influenciado pela velocidade de avanço da interface, que varia para cada posição. Para a Liga Cu-15%Sn, utilizando a equação e variando os valores das 'a' e 'b', foi realizado o confronto dos resultados, que pode ser visto nas Figuras 53 e 54.

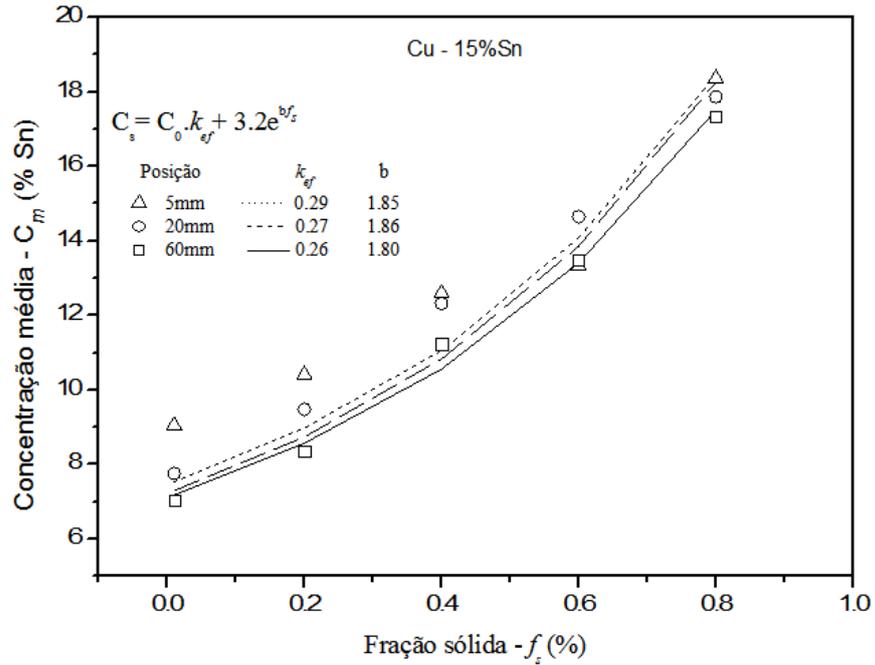


Figura 53 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental para P =5, 20 e 60mm da liga Cu-15%Sn.

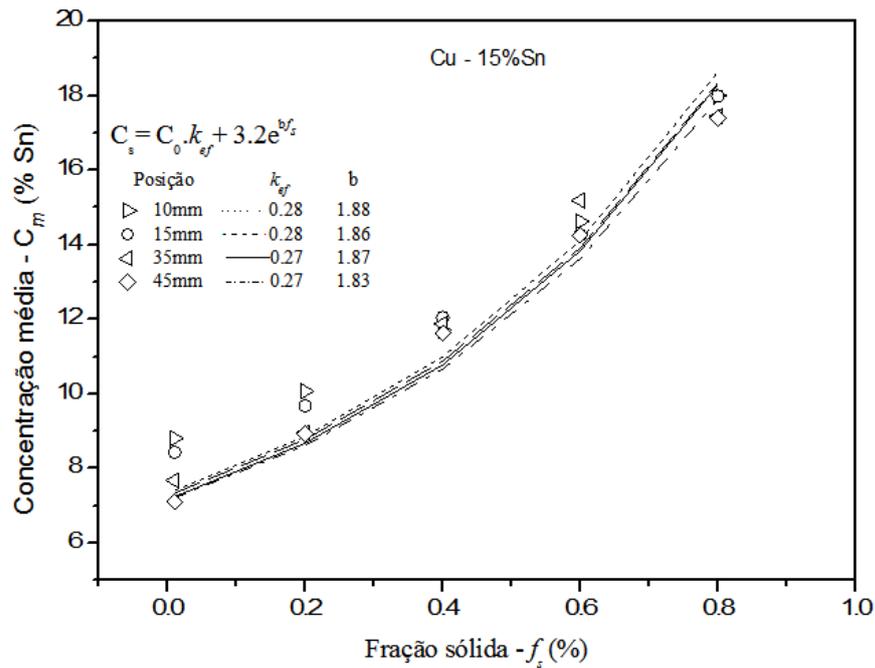


Figura 54 - Comparativo entre a equação proposta versus a experimental P=10, 15, 35 e 45mm da liga Cu-15%Sn.

Observa-se que em ambas as ligas, a nova equação descreveu melhor os resultados, embora ainda se teve discrepâncias. Na liga Cu-15%Sn, onde se teve maiores concentrações nas posições 5, 10 e 15 mm, conforme mostra a Figura 53 e 54, a equação proposta previu valores mais baixos que os reais, gerando um ponto de atenção e se ajustando ao longo das demais posições.

A equação proposta trata-se de uma alternativa quando os modelos analíticos tradicionais não descreverem o comportamento da concentração do soluto, podendo ser usada em ligas de Al-Si e Al-Fe, como descrito no trabalho de Meza (2013) e para ligas de Cu-Sn, conforme mostra esse trabalho.

Nota-se que as evidências experimentais apresentadas no presente trabalho, mostram que é possível utilizar a velocidade de solidificação para controlar os perfis de concentração nas camadas solidificadas. Contudo, é também notado que esta variável deve ser significativamente alterada para modificar sensivelmente os perfis de concentração das camadas de sólidos formados durante o processo de solidificação.

Uma outra possibilidade na previsão do comportamento das concentrações bem como, de uma das variáveis importantes da solidificação, V_i , foi o uso do modelo numérico utilizando o campo de fase, conforme descrito no próximo item.

5.2 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

O objetivo desse item é mostrar que o uso do método campo de fase, pode ser utilizado para estimativa de concentração e velocidade de avanço da interface da liga Cu-Sn. Ademais é estudado de uma forma qualitativa a evolução microestrutural para as distintas concentrações aqui verificadas (15% e 20 % Sn) e a influência do super resfriamento sobre a morfologia dendrítica.

Para o estudo da microsegregação, no item 5.2.2, os dados foram obtidos a partir da equação dos dados experimentais, conforme discutidos no item 5.1.3 (variáveis térmicas). Para este estudo, são consideradas as posições 2,5, 5, 7,5 e 10 mm, devido a restrição do modelo. O modelo de campo de fase, é restritivo para baixos super resfriamento $< 15^\circ\text{C}$, pois a energia superficial (teórica) prevalece e a interface não avança.

Para simulação da evolução microestrutural dendrítica, foi usado as posições 5, 10 e 15mm. Assim, para a simulação o menor super resfriamento, ocorreu para posição de 15mm,

$\Delta T=17^{\circ}\text{C}$, e o maior para a posição de 5mm, $\Delta T= 150^{\circ}\text{C}$. O super resfriamento corresponde a força motriz da simulação da solidificação através do modelo do campo de fase, pois se a temperatura estivesse acima da temperatura de fusão a interface sólido/líquido (Eq.23) não avançaria para dentro da região líquida.

5.2.1 Velocidade de avanço da interface pelo método do Campo de Fase

A partir dos dados experimentais das ligas discutidos anteriormente, foi realizada a simulação computacional com o método campo de fase, para estimativa de velocidade de avanço da interface, e das duas concentrações mássicas de Estanho da liga de Cobre (Cu-20 e 15% Sn). Para tanto, além dos dados de concentração foram inseridos os dados experimentais objetivando uma melhor previsão do modelo, como: taxa de resfriamento, super resfriamento e coeficiente de redistribuição efetivo. Foi utilizado uma malha computacional de 200 pontos, para fazer o cálculo da velocidade do avanço da interface.

Os dados simulados de velocidade do avanço da interface foram comparados com a equação gerada a partir dados obtidos experimentalmente durante a solidificação direcional ascendente.

Na Figura 55, é mostrado a conferência entre os dados experimentais e os simulados, pelo método de campo de fase para a liga Cu-20%Sn e na 56 para a liga Cu-15%Sn.

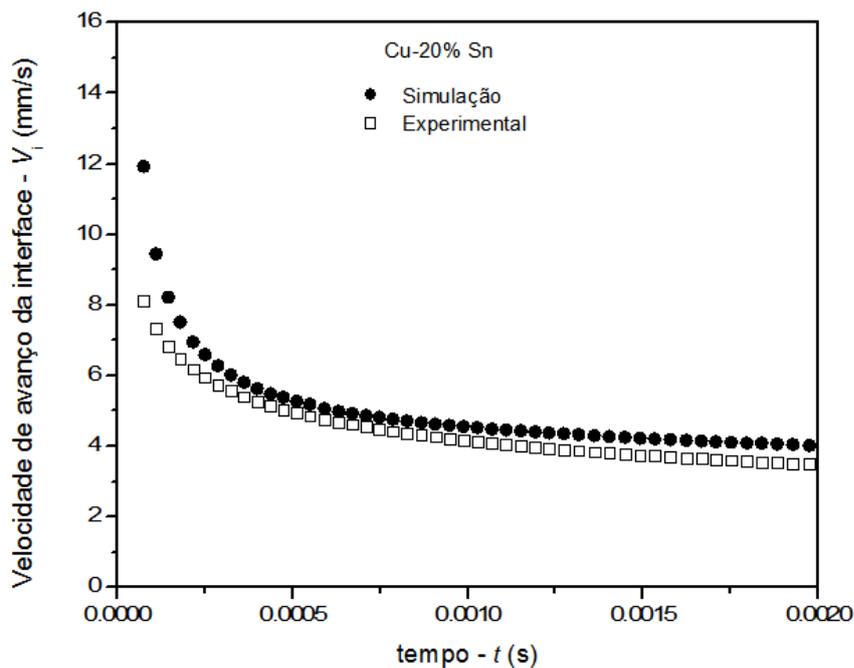


Figura 55 - Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).

A Figura 55, apresenta o resultado de V_i simulada, onde assim como a curva experimental, possui comportamento decrescente em função do tempo, ocasionado pelo aumento da resistência térmica das regiões solidificadas, evidenciando que modelo de campo de fase é capaz de descrever bem esse parâmetro térmico.

Ao analisar a referida figura, percebe-se que no início da solidificação o valor obtido pela simulação é discretamente maior que o experimental e depois segue em boa concordância no período avaliado.

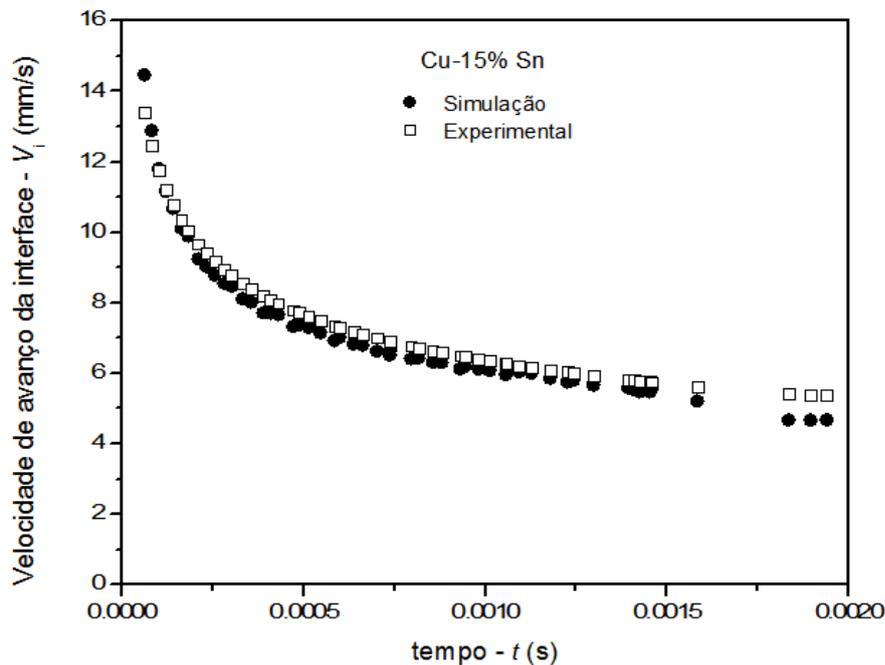


Figura 56 - Velocidade de avanço da interface (V_i) versus tempo (t).

Na Figura 56, observa-se que a V_i simulada descreve bem o comportamento da experimental da liga Cu-15%Sn. Em ambas Figuras 55 e 56 são observadas excelentes concordâncias entre as velocidades, e assim como esperado, os perfis não são lineares e diminuem com o tempo. Para descrever o comportamento experimental foi inserido no modelo o coeficiente de redistribuição de soluto efetivo, o qual leva em consideração a espessura da camada limite de difusão e a difusão do soluto no líquido. Também foi inserido no modelo os parâmetros térmicos de super resfriamento e taxa de resfriamento empíricos.

Ademais, conforme mostra as Figuras 55 e 56, a velocidade de avanço da interface diminui rapidamente com o tempo de solidificação, experimentalmente isso ocorre devido a aumento da resistência térmica à extração de calor, como descrito no item 5.1, e para a simulação, isso ocorre devido a equação de mobilidade (Eq.24) (Ferreira, Silva, e Castro 2006).

No método do campo de fase, a mobilidade é reduzida em consequência do acúmulo de soluto (Sn) que ocorre à frente da interface de solidificação, tendendo ao comportamento quase linear para baixas velocidades. Este acúmulo de soluto frente a interface, decorre em virtude de a fase sólida ter o seu limite de solubilidade mais baixo que o da fase líquida, e o soluto excedente é segregado acumulando, visto que a difusão de soluto em meio líquido não é suficiente para dispersá-lo instantaneamente. A região com acúmulo de soluto (Sn), tem a sua temperatura liquidus diminuída e consequentemente se diminui o efeito do super-resfriamento que impulsiona o processo da solidificação.

5.2.2 Microsegregação pelo método campo de fase.

A estimativa de segregação de soluto entre as dendritas, também chamado de microsegregação, é estudado no presente trabalho através da simulação computacional, utilizando o método do campo de fase.

Para a simulação, foram inseridos os dados obtidos nos experimentos referentes as ligas e o número de pontos utilizados na malha computacional foi de 5 e 18 em X e Y, respectivamente. O coeficiente de redistribuição de soluto no equilíbrio e efetivo (fora do equilíbrio), foi usado nas simulações com intuito de identificar qual descreveria melhor o comportamento experimental. Os resultados do comparativo de microsegregação simulado versus experimental são mostrados na sequência das Figuras 57 a 60, para as posições 2,5, 5, 7,5 e 10mm, nesta ordem.

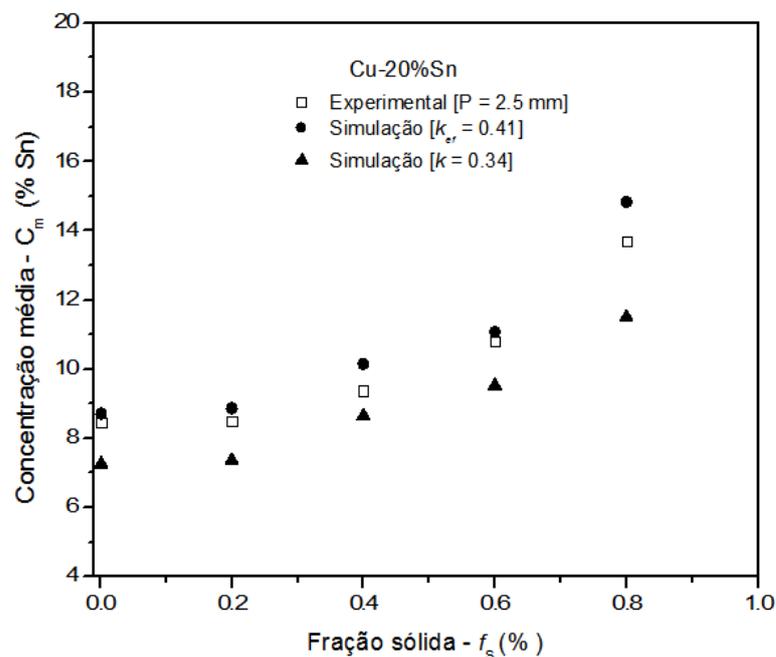


Figura 57 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 2,5 mm.

Na Figura 57, é visto que, que o modelo campo de fase, descreve bem o perfil crescente das concentrações versus a fração sólida, pois no modelo ocorre um enriquecimento da região sólida ao longo da solidificação.

Contudo, conforme mostra a Figura 57, observa-se que a simulação computacional utilizando o coeficiente de redistribuição do soluto efetivo é mais próxima do resultado experimental quando comparado com o k . Uma hipótese para justificar esse efeito, se dá pela velocidade mais alta, para posição 2,5mm, onde ocorre um afastamento das condições de equilíbrio, o que faz que ao utilizar o k_{ef} suas estimativas sejam melhores ao comparar com as estimativas do modelo usando o k .

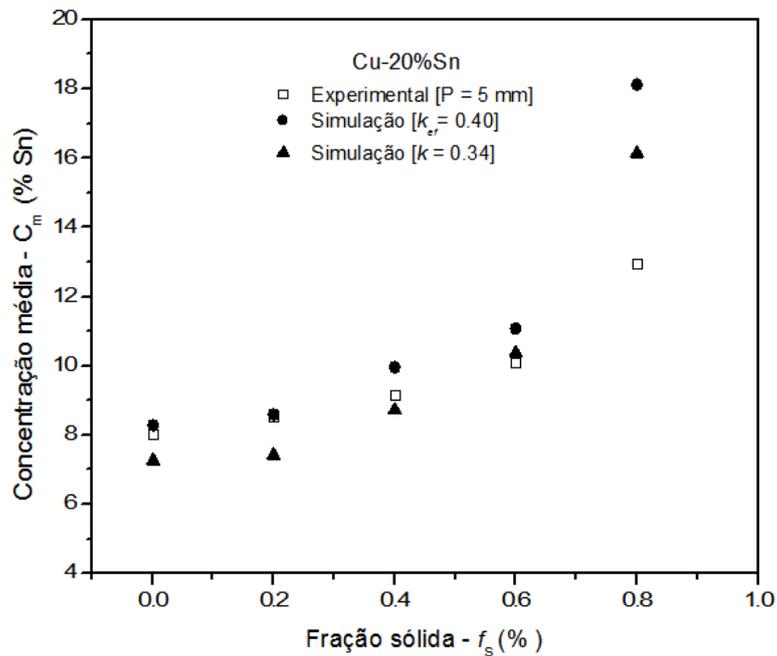


Figura 58 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 5,0 mm.

Observa-se na figura 58, que a simulação computacional utilizando o coeficiente de redistribuição do soluto efetivo se mantém mais próxima do resultado experimental, assim como na posição anterior, Figura 57. Nota-se que a incorporação do k_{ef} na simulação permite uma aproximação dos dados experimentais.

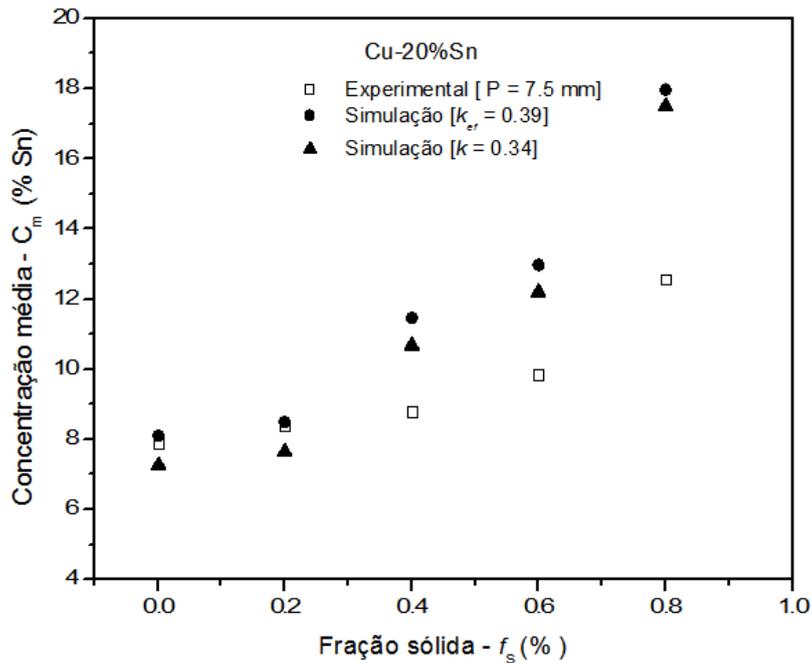


Figura 59 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 7,5 mm.

Para a posição de 7,5mm, como mostra a Figura 59, evidencia que tanto o uso do k ou do k_{ef} , no modelo se aproximam dos dados experimentais. Uma explicação para isso, é devido solidificação ocorrer de forma mais lenta, assim menos soluto é segregado para a região interdendrítica. Por outro lado, o uso do coeficiente de retribuição efetivo, no modelo permanece se aproximando mais dos dados experimentais.

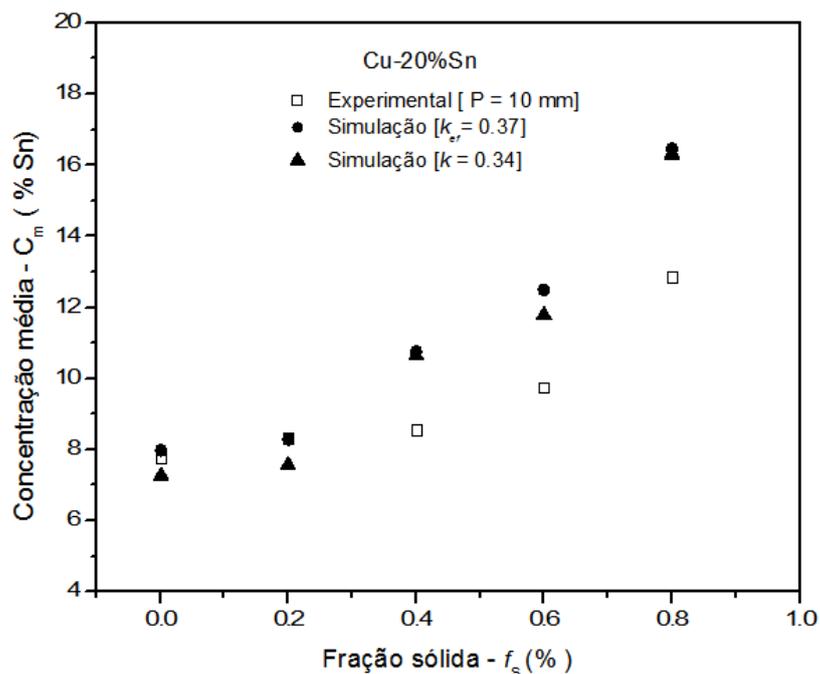


Figura 60 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-20%Sn, em P = 10 mm.

Para a última posição da liga Cu-20%Sn, as mesmas condições da posição anterior permanece, sendo o uso de k ou k_{ef} no modelo se aproximam do resultado experimental.

Boas concordâncias foram encontradas para todas as posições, demonstrando que o modelo do campo de fase é eficaz para descrever o comportamento da microsegregação. Contudo, nas posições 7,5 e 10,0 mm começaram a aparecer o afastamento entre experimental e calculado a partir da fração de 40%, isso pode ser um efeito das menores V_i nessas regiões o que faz com que o modelo superestime os valores calculados.

Também foi investigado a microsegregação da liga Cu-15%Sn, conforme mostra a sequência de Figuras 61-65.

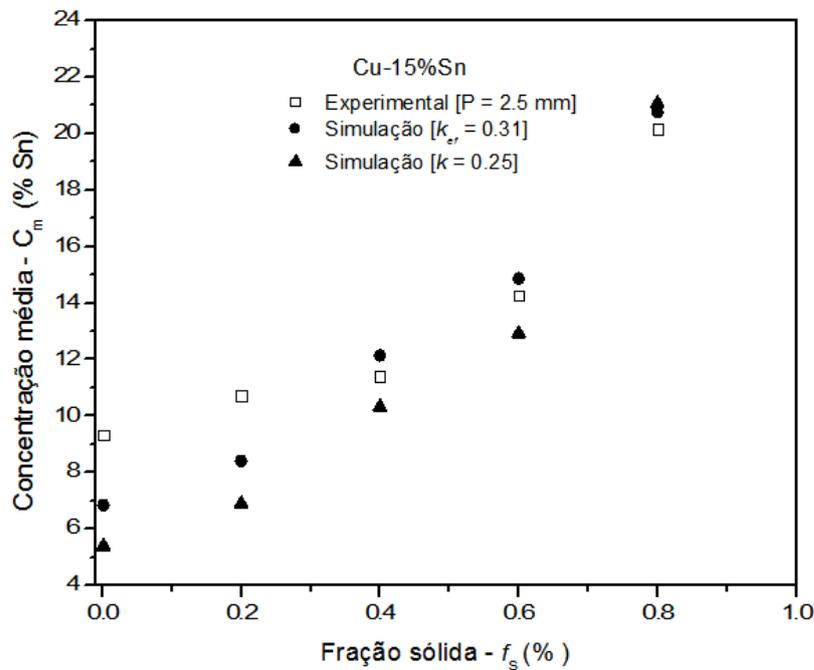


Figura 61 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 2,5mm.

Na Figura 61, observa-se que para a posição de 2,5mm o uso de k ou k_{ef} no modelo de campo de fase, obteve uma concentração de soluto inferior a experimental nas primeiras frações solidificadas. Entretanto, a partir da fração de 40%, a curva com o uso de k_{ef} ficou mais próxima dos resultados experimentais.

Para a posição de 5 mm, conforme mostra a Figura 62, as mesmas condições permanecem como descrito no item anterior, exceto no início da fração solidificada onde o valor da concentração do soluto é um pouco mais baixo que o resultado experimental, alterando a partir da fração de 60%. Contudo, o uso do coeficiente de redistribuição efetivo, continua descrevendo a curva de concentração mais próximos dos valores experimentais.

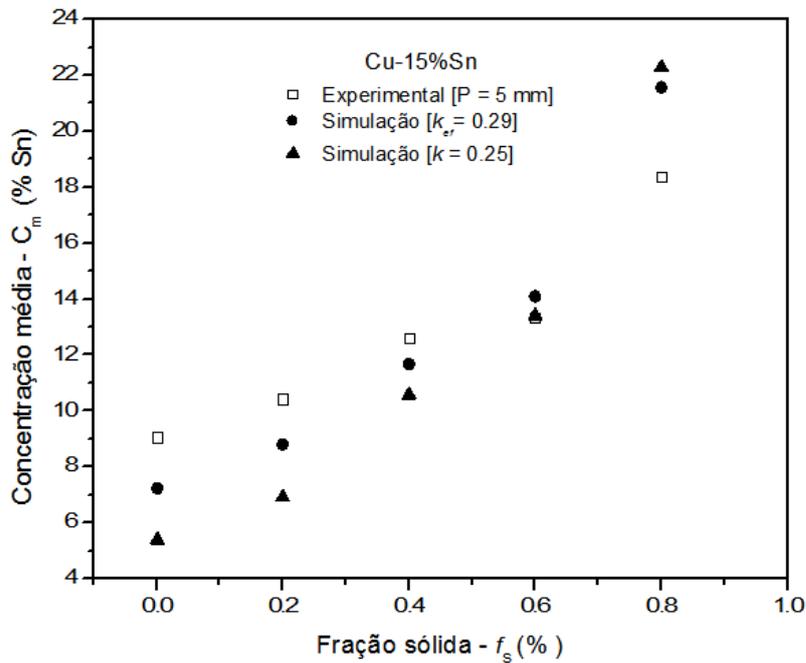


Figura 62 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 5.0 mm.

Para a posição de 7,5 mm, conforme é mostrado na Figura 63, a transição onde a concentração simulada é maior do que a experimental ocorre a partir da fração solidificada de 40% e permanece a simulação com o coeficiente de redistribuição efetivo, mais próximos dos resultados experimentais.

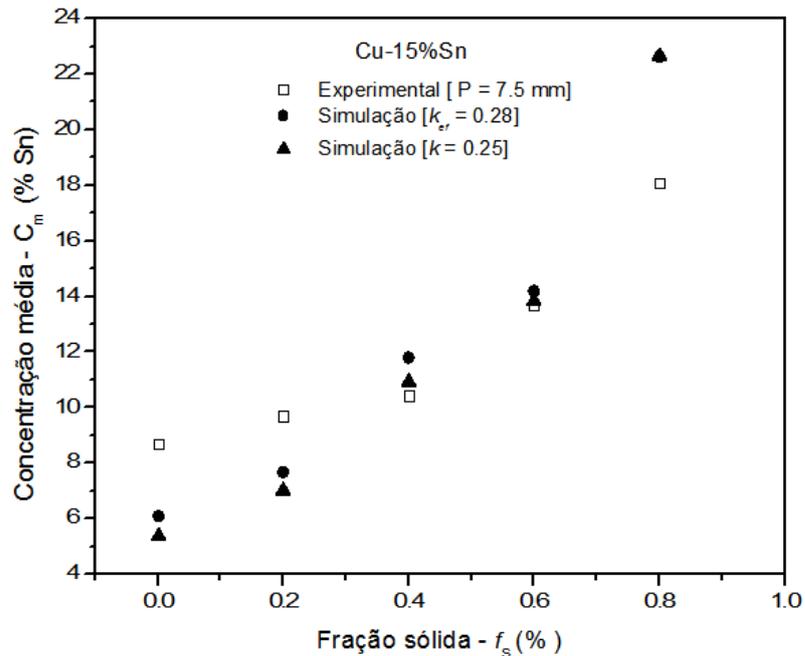


Figura 63 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 7,5 mm.

Para a posição de 10mm da liga Cu-15% Sn, Figura 64, as condições como descrito no item anterior permanecem com a transição de concentração simulada (com k_{ef}) maior que a experimental a partir da fração solidificada de 40% e a sendo uníssono a simulação com o coeficiente de redistribuição efetivo mais próximos dos resultados experimentais.

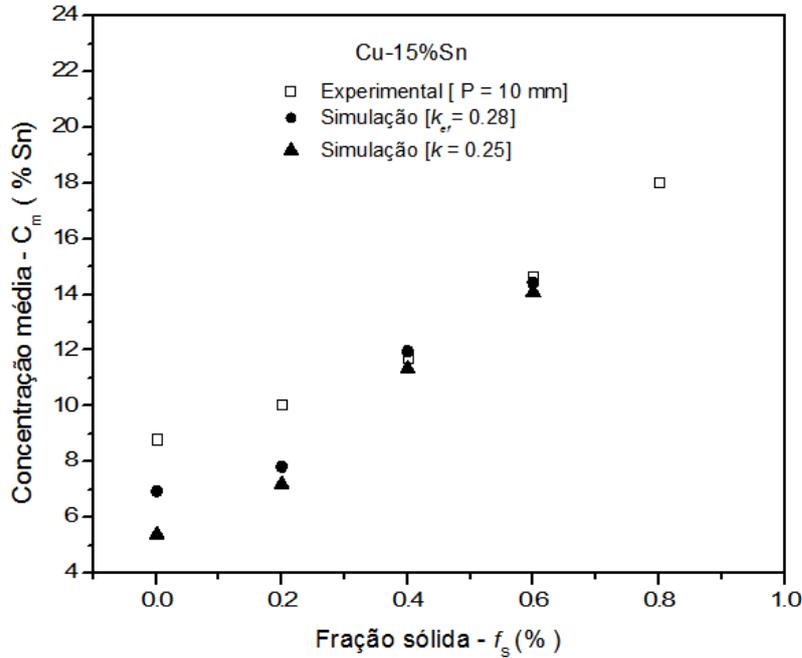


Figura 64 - Comparativo de microsegregação da liga Cu-15%Sn, em P = 10 mm.

O comparativo, para ambas as ligas, vide Figuras 61-64, evidencia que os valores simulados de microsegregação (com k_{ef}), tende a se aproximar mais dos experimentais.

Para a liga Cu-20%Sn, nas posições de 2,5 e 5mm (Figuras 61 e 62) os valores das simulações, com k_{ef} obtiveram ótimas concordâncias com o experimental. Nessas posições foram os maiores valores de coeficiente de redistribuição de soluto efetivo encontrados nos experimentos.

Por outro lado, para as posições de 7,5 e 10 mm permaneceram as concordâncias das concentrações (Sn) com o ponto de afastamento a partir da fração de 40%. Para os pontos analisados da liga Cu-15%Sn, (Figuras 61-64) os valores de concentração de soluto no início da solidificação ficaram mais afastados, alterando a partir da fração de 40% solidificada. Para esses pontos os coeficientes de redistribuição de soluto efetivo são menores, contribuindo para um afastamento dos valores experimentais.

No geral, as simulações para estimativa da concentração de soluto pelo modelo de campo de fase, demonstraram que as curvas de concentrações de soluto com k_{ef} ficaram superiores às de uso de k .

Com bases nesses resultados, pode-se afirmar que as estimativas do modelo do campo de fase são boas, mas fortemente dependentes dos valores experimentais seja de k_{ef} , do super-resfriamento ou da taxa de resfriamento.

O modelo de campo de fase têm sido uma alternativa interessante para a simulação de processos de solidificação, sobretudo para estimativa de velocidade de avanço da interface, perfil de concentração de soluto e da morfologia da estrutura fundida.

5.2.3 Evolução microestrutural através do método Campo de Fase.

Com a finalidade de simular o crescimento dendrítico das ligas estudadas, utilizando o método de campo de fase, foi introduzido um núcleo no centro do domínio computacional com os mesmos parâmetros obtidos experimentalmente (\dot{T} , ΔT e k_{ef}). A malha computacional de 1000 x 1000 pontos, sob um super-resfriamento variado $\Delta T = 139$ a 17°C , para a liga Cu-20%Sn e $\Delta T = 150$ a $22,4^\circ\text{C}$ para a liga Cu-15%Sn. Em condições sub resfriadas, a dinâmica da solidificação é favorecida e o sólido avança no interior da fase líquida. Para efeitos comparativos, foi limitado a um período de tempo de $6,04 \times 10^{-3}$ segundos em todas simulações. Cabe ressaltar que nas simulações foram acrescentadas um valor aleatório de ruído, de 0,04. Nas Figuras 65 a 70, são mostradas a simulações para as liga Cu-20 %Sn e Cu-15%Sn, na sequência.

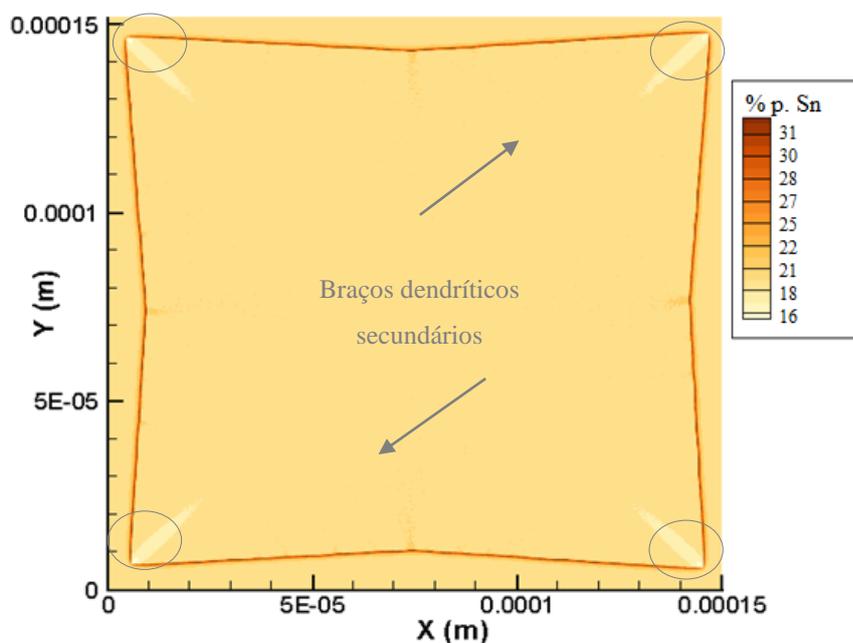


Figura 65 - Simulação da liga Cu-20%Sn, P =5 mm e $\Delta T = 139^\circ\text{C}$.

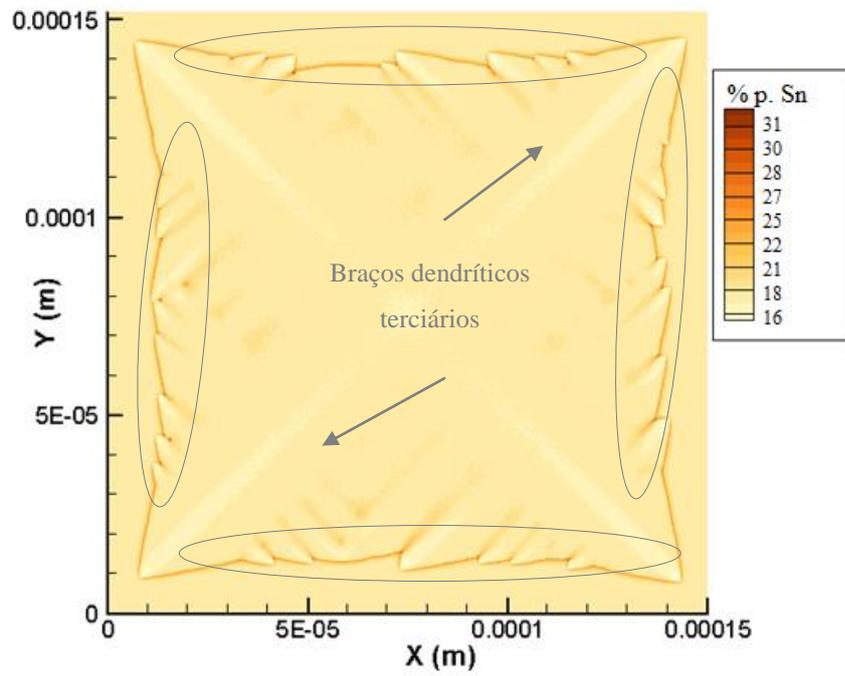


Figura 66 - Simulação da liga Cu-20%Sn, P =10 mm e $\Delta T=75^{\circ}\text{C}$.

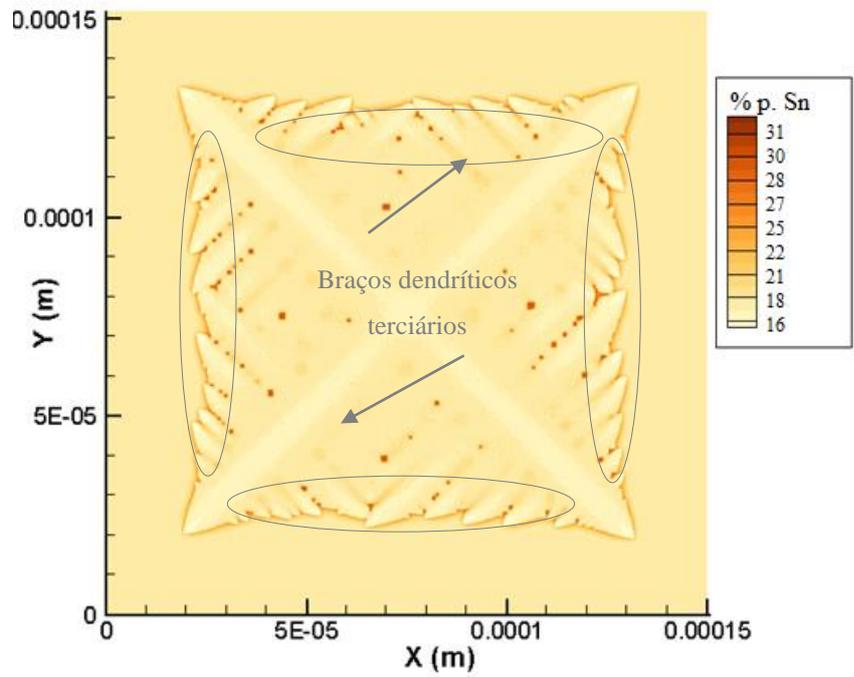


Figura 67 - Simulação da liga Cu-20%Sn, P =15 mm e $\Delta T = 17^{\circ}\text{C}$.

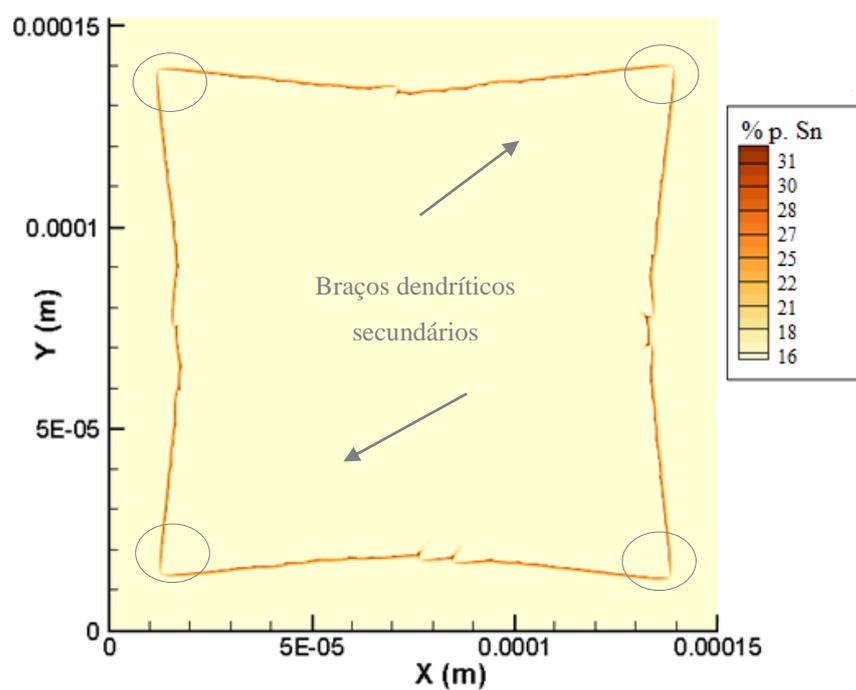


Figura 68 - Simulação da liga Cu-15%Sn, P = 5 mm e $\Delta T = 150^\circ\text{C}$.

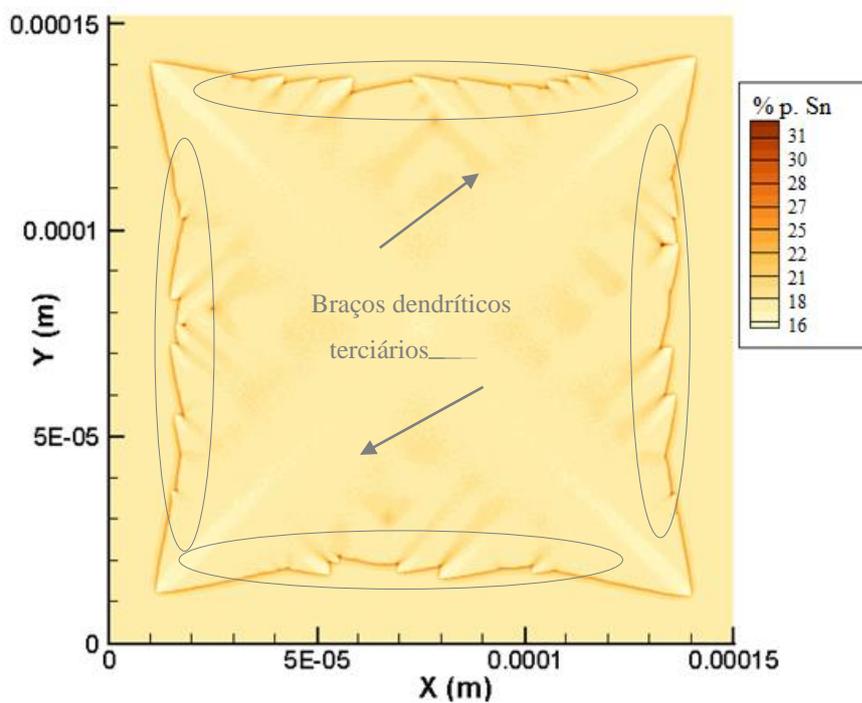


Figura 69 - Simulação da liga Cu-15%Sn, P = 10 mm e $\Delta T = 86^\circ\text{C}$.

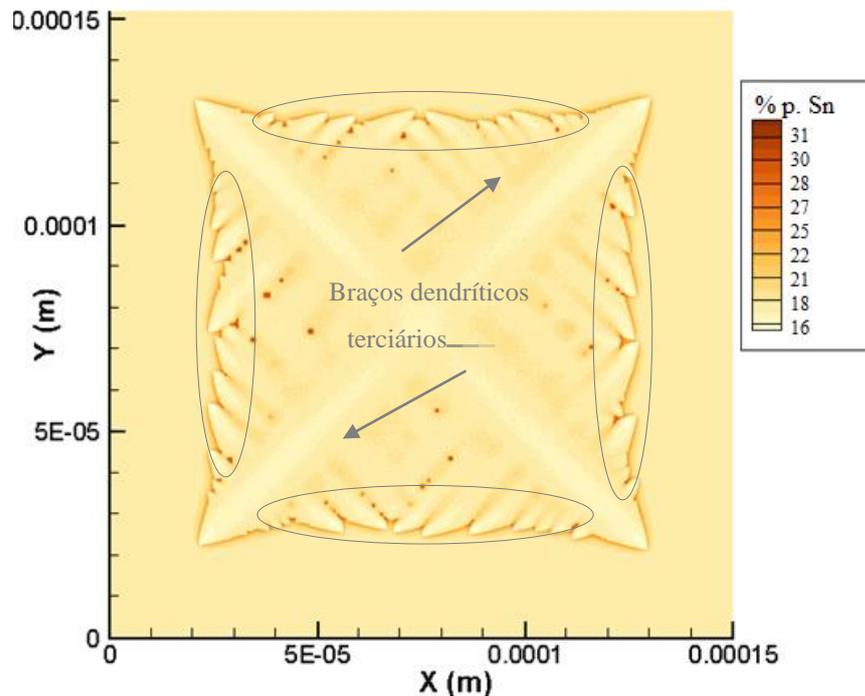


Figura 70 - Simulação da liga Cu-15%Sn, P =15 mm e $\Delta T = 22,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Analisando-se os resultados exibidos nesse tópico, vide Figuras 65-70, observa-se gradientes de concentração de soluto, sendo as regiões mais claras (cor bege claro) com menor quantidade de soluto, compreendendo o centro e ao longo das extremidades das dendritas. Na legenda ao lado das figuras, é mostrado a estimativa de concentração de Sn calculados pelo campo de fase.

Na Figura 65, apresenta o resultado da morfologia dendrítica, para a posição de 5mm, da liga com percentual mássico de 20% Sn. O valor de super resfriamento é de 139°C , e corresponde ao maior simulado para essa liga, e refletindo num crescimento de braços secundários por quase todo o campo do domínio computacional.

A medida que se avança para as posições 10 e 15mm, Figuras 66 e 67, o ΔT diminui, juntamente com a taxa de resfriamento e o coeficiente de redistribuição de soluto e provoca alterações na morfologia dendrítica. Quando o super-resfriamento diminui, o calor latente é liberado para as laterais dos braços secundários, surgindo os braços terciários e não é suficiente para elevar a temperatura nas regiões em torno da ponta, limitando o crescimento secundário.

Um comportamento similar, é visto para a liga Cu-15%Sn, conforme mostra as Figuras 68-70. Para a posição de 5mm, o valor de $\Delta T = 150^\circ\text{C}$, houve um crescimento de braços secundários por quase todo o campo do domínio computacional e o aparecimento discreto de

braços terciários. Neste caso, o efeito da composição da liga, com menor teor de soluto (15% Sn) pode ter influenciado nessa estrutura, assim como o baixo k_{ef} (0,29).

Na sequência, para as posições 10 e 15mm, o desenvolvimento dos braços terciários proporcionado pela diminuição do super resfriamento, taxa de resfriamento e k_{ef} . Na Figura 70, fica evidenciado o aparecimento de regiões de líquido remanescente, ricas em soluto (Sn) e crescimento competitivo entre os braços terciários.

Com base nesses resultados, a simulação da microestrutura mostra que é influenciada pelo teor de concentração de soluto, super resfriamento e taxa de resfriamento.

CAPITULO VI

6. CONCLUSÃO

Ligas de cobre-estanho (15 e 20%) foram realizadas para investigar o comportamento durante a solidificação vertical ascendente e a influência dos parâmetros térmicos, tanto na morfologia quanto na distribuição de soluto e na dureza. Neste estudo, além da parte experimental, foi usada a simulação computacional, utilizando o método campo de fase, para estimativa e comparação de dados. A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

- A macroestrutura apresentada foi predominante de morfologia colunar, o que sugere condições elevadas taxas de resfriamento.
- O espaçamento dendrítico terciário mostrou ser afetado pela velocidade de avanço da interface e por conseguinte, a taxa de resfriamento. O fato pode ser atrelado ao super resfriamento constitucional oriundo da velocidade de avanço da interface de fase, ou seja, quanto mais favorável o ambiente líquido para o aparecimento de novos núcleos solidificados, menor será o espaçamento interdendrítico. Nesse caso, a probabilidade de a dendrita se desenvolver é muito pequena, pois a todo instante surgem novos núcleos, que agem como barreira física para o desenvolvimento, propiciando uma estrutura mais dendritas pouco desenvolvidas.
- As curvas do estudo teórico experimental da velocidade de avanço da interface, taxa de resfriamento e gradiente térmico, demonstrou certa similaridade, o que é oriundo do aumento da camada sólida, durante a solidificação que oferece resistência térmica a extração de calor ao longo do processo.

- Tendo em vista as variações de concentração das ligas cobre-estanho analisadas, a que possui maior teor de soluto (Cu-20% Sn) apresentou discretamente uma dureza média mais elevada. Em ambas as ligas, o comportamento do perfil de dureza foi similar, decrescendo os valores a partir da posição mais próxima do início da solidificação (5mm) até o final do lingote. Para tal ocorrência, é justificado pelo refinamento de grão que ocorre nas regiões com maior taxa de resfriamento e atua como barreira para movimentação das discordâncias aumentando sua resistência. Em contrapartida a região com o grão mais grosseiro, necessita de menos energia para rompê-lo, assim é possível deformá-lo mais facilmente, oferecendo menor resistência a penetração do indentador. Também a maior dureza pode ser explicada pela presença de partícula de segunda fase, na liga 20% Sn.
- O estudo experimental do perfil de microsegregação foi analisado e revelou que a equação de Scheil, mesmo utilizando o coeficiente de redistribuição efetivo, não refletiu os perfis de microsegregação para diferentes posições ao longo dos lingotes experimentais. A equação de Scheil não contempla o efeito da cinética da solidificação, o que no estudo teórico experimental, demonstrou ser importante para investigar os comportamentos ao longo do lingote, sob as diferentes velocidades de avanço da interface. Assim foi proposto uma equação de ajuste neste trabalho, vide Equação 41, que permitia descrever o comportamento das concentrações médias de soluto para diferentes velocidades de avanço da isoterma interface, em função da fração sólida, para reproduzir os perfis de microsegregação experimental. A equação mostrou-se mais assertiva para estimar a microsegregação das ligas estudadas, desde que fosse utilizado o coeficiente de redistribuição de soluto efetivo.
- Na utilização do modelo numérico com a aplicação do método de campo de fase para estimativa e posterior comparativo com os resultados experimentais, mostrou-se boa aderência aos resultados. Contudo, a abordagem de como foi desenvolvido o algoritmo do modelo numérico, revelou-se restrito para super resfriamentos muito baixos. Foi estudado a velocidade de avanço da interface, bem no início da solidificação do lingote, utilizando a simulação em comparativo com a equação experimental, e obteve-se boa concordância com os resultados. Portanto, a simulação com o método campo de fase, mostrou ser eficaz para descrever a velocidade de avanço da interface para a liga de Cu-15 e 20% Sn, desde que obedecidas as premissas ($\Delta T > 15^\circ\text{C}$) em relação ao super resfriamento. No estudo comparativo em respostas aos resultados de microsegregação, com o uso do método campo

de fase, representou bem o espectro dos resultados experimentais, quando utilizado o coeficiente de redistribuição do soluto efetivo, ou seja, quando foi levado em consideração a velocidade do sistema. Sendo assim, num âmbito mais geral pode ser utilizado a simulação para estimativa de microsegregação dessas ligas. De uma forma mais qualitativa, buscou-se também com uso da simulação, estudar a morfologia dendrítica e pode-se concluir que o método de campo de fase é adequado para simular o processo de solidificação em condições de fluxo de calor unidirecional ascendente.

CAPITULO VII

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados gerados durante o desenvolvimento deste trabalho e dificuldades encontradas, sugere-se como proposição para trabalhos futuros, as seguintes linhas:

- Desenvolvimento de estudos experimentais complementares com outros sistemas de liga de cobre, com o intuito de abranger a aplicabilidade e delimitar as restrições para intervalos de solidificação, mapeando os parâmetros térmicos e outras propriedades físicas;
- Estudos teóricos experimentais de outras faixas de concentração da liga Cu-Sn, utilizando a equação proposta para previsão da microsegregação, com a finalidade de contribuir com as funcionalidades das constantes sugeridas.

CAPITULO VIII

8. REFERÊNCIA BIBILOGRÁFICA

ARANGO, J.M.R, MARTORANO, M.A, PADILHA A. F, Estudo do refino de grão da estrutura bruta de solidificação da liga Cu-8%Sn. 70° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia (ABM), 2015.

ARANGO, J.M.R, refino de grão das ligas Cu-Sn. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica, USP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.

ASM HANDBOOK 1998. Asm Handbook – Alloy phase diagrams. In: Asm Handbook – Alloy phase diagrams. American Society for Metals, Metals Park, OH.

BAPTISTA L. A., FERREIRA A. F., PARADELA K. G., SILVA D. M., and CASTRO J.A., Experimental investigation of ternary Al-Si-Cu alloy solidified with unsteady-state heat flow Conditions. *Materials Research*, vol. 21, N. 3, 2018.

BESKOW, A.B, Estudo da solidificação unidirecional ascendente para obtenção de estruturas colunares grosseiras. Dissertação de Mestrado em Engenharia em Engenharia e Tecnologia dos Materiais. PUCRS – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BOUCHARD, D., KIRKALDY, J.S., Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, pp. 651-663, 1997.

BRONZE: com Estanho e Fosforoso. www.infomet.com. Disponível em <https://www.infomet.com.br/site/metais-e-ligas-conteudo-ler.php?codAssunto=64>. Acesso em 23 de fevereiro de 2020.

BURTON, J. A., PRIM, R. C. e SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, p.1987-1991, 1953.

CALLISTER, W. D. J.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 5ª edição, 2002.

CHIAVERINI, V.; Tecnologia Mecânica - Processos de Fabricação e Tratamento, Vol. II, Ed. Makron Books, 2a. Edição 2. 1986.

CIPRIANO A.M, CRUZ R.A, TERAM R, NASCIMENTO M. S, SANTOS V.T, SILVA M.R, COUTO A.A, SANTOS G. A. Análise da influência do processo de solidificação unidirecional no comportamento elétrico da liga Cu-8,5%Sn. Repositório digital da produção técnico Científica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. 2020

DIETER, G.E. Metalurgia Mecânica, Editora .Editora Rio de Janeiro, p. 166, 2º Edição, 1981.

FARIA D. F, BRITO C.C, COSTA T. A.P.S, VERISSIMO N.C, SANTOS, W. L. R, FILHO, J. M. S. D, GARCIA, A. CHEUNG, N. Influência na microestrutura e na microdureza decorrente da adição de 4%Ag na liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente. Revista Matéria. Vol 20, nº 4, 2015.

FERREIRA AF, CHRISOSTIMO WB, SALES RC, GARÇÃO WJL, SOUSA NP. Effect of pouring temperature on microstructure and microsegregation of as-cast aluminum alloy. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2019

FERREIRA A.F, OLIVEIRA M.A, SILVA D.M, VALENTE M.M.V, PASSOS J. J, COSTA ARB. Simulation of the Dendritic Growth Velocity for Binary Alloy Al-Cu in the Undercooled System. 2017:1–9.

FERREIRA A.F, SILVA A.J DA, CASTRO JA DE. Simulation of the solidification of pure nickel via the phase-field method. Materials Reseach. 2006;9(4):349–356.

FERREIRA, A. F.; TOMASZEWSKI, I. M. S. ; PARADELA, K. G. ; SILVA, D. M. ;

FERREIRA, A.F. Modelamento do processo de solidificação e formação de microestrutura pelo método de campo de fase. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica – EEIMVR, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2005.

FERREIRA, A.F; CASTRO, J.A; FERREIRA, I. L. 2D Phase-Field Simulation of the directional Solidification Process. Mechanics and Materials. Vol. 704, p. 17-21, 2014.

FERREIRA, A.F; PARADELA, K.G; JUNIOR F. P; JÚNIOR, A. Z. ; GARCIA, A. Phase-Field Simulation of Microsegregation and Dendritic Growth During Solidification of Hypoeutectic Al-Cu alloys. Materials Research (São Carlos. On-line), 2017.

FERREIRA, I.L., SANTOS, C.A., VOLLER, V.R., GARCIA, A. Analytical, numerical, and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 35, n. 2, pp. 285-297, April, 2004.

FLEMINGS,M.C.and Y.SHIOARA,Solidificacion of undercooled metals. Materials Science and Engineering. 65(1): p.157-170, 1984.

GARCIA, A. Solidificação – Fundamentos e aplicações, Editora: UNICAMP, 1ª Edição, 2007.

GOULART, P. R. Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com as propriedades mecânicas, Tese de doutorado – UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa, 8ª edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., R. J. 2014.

JUNIOR, P. F. Análise numérica e experimental dos efeitos dos solutos na macroestrutura, microestrutura e propriedades mecânicas na solidificação unidirecional de ligas binárias de Alumínio em condições transientes de extração de calor, Tese de doutorado – UFF. Universidade Federal Fluminense, 2019.

KATTAMIS, T. Z.; FLEMINGS, M. C.; Dendrite morphology, microsegregation and homogenization of low-alloy steel. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.223, p. 992-999, 1965.

KIM, S. G.; KIM, W. T.; LEE, J. S.; ODE, M.; SUZUKI, T. Large scale simulation of dendritic growth in pure undercooled melt by phase-field model. ISIJ International, vol. 39, nº4, p. 335-340, 1999.

KANG, J. S.; GAGLIANO, R. A.; GOSSH, G; FINE, M. E. Isothermal solidification of Cu/Sn diffusion couples to form thin-solder joints. Journal of Electronic Materials, p. 1238-1243, 2002.

KOHLER F., CAMPANELLA T., NAKANISHI S., RAPPAZ M., Application of single pan thermal analysis to Cu–Sn peritectic alloys. Acta Materialia, p. 1519–1528, 2008.

KUMOTO R. A., R. O. ALHADEFF e M. A. MARTORANO, Microsegregation and dendrite arm coarsening in tin bronze. Materials Science and Technology, p. 1001-1006, 2002.

KURZ, W. e FISHER, D. J., Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications, Switzerland, 1984.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Fundamentals of solidification. 3ª Edição, Trans Tech Publications. P.1-15, 1992;

LIU X, LUO J, WANG X, WANG L, XIE J, Columnar grains-covered small grains Cu–Sn alloy prepared by two-phase zone continuous casting, Progress in Natural Science: Materials International, 23(1): 94–101 2013.

MARTORANO, M. A, Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8%Sn, Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, SP, 1998.

MARTORANO, M.A; CAPOCCHI, J.D.T. Microsegregação em Ligas Metálicas Binárias. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. BT/PMP/0003, 2000.

MAURI, R. Multiphase multifluidics: The Diffuse interface model, Springer Wien New York, book, 2012.

MCCARTNEY D. G.; HUNT J. D., Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys, *Acta Metallurgica*, v. 29, p. 1851-1863, 1981.

MEZA, E. S., Modelagem Analítica e Numérica da Solidificação de Ligas Binárias: Análise de Fatores de Influência, Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2012.

MEZA, S. E; BERTELLI, B.; GOULART, P.R.; CHEUNG. N.; GARCIA, A. The effect of the growth rate on microsegregation: Experimental investigation in hypoeutectic Al-Fe and Al-Cu alloys directionally solidified. *Journal of Alloys and Compounds*. 561, p. 193-200, 2013.

MOUTINHO, A. M, Influência da convecção termossolutal na transição colunar-equiaxial de ligas Al-Si sob condições unidirecionais e transitórias de extração de calor, Dissertação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 2011.

MUSHONGERA LT, AMOS PGK, NESTLER B, ANKIT K. Phase-field simulations of pearlitic divergence in Fe-C-Mn steels. *Acta Mater*. 2018;150:78–87.

ODE, M.; KIM, S. G.; KIM, W. T.; LEE, J. S.; SUZUKI, T. Large Scale Simulation of Dendritic Growth in Pure Undercooled Melt by Phase-Field Model. *ISIJ International*, v. 39, no.4, pp. 335-340, 1999.

OHNAKA, I., Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 26(12), p. 1045-1051, 1986.

OGATA C. T., REYES R. V., GARCIA A., SPINELLI J. E.. Length Scale of the Dendritic Array Tailoring Strength of a 5052 Aluminum Alloy. *Materials Research-Ibero-american Journal of Materials*, 2019.

OHNO, M; TAKAKI, T; SHIBUTA, Y. Microsegregation in multicomponent alloy analysed by quantitative phase-field model. *Materials and Engineering Science*. Vol. 84, 2015.

PARADELA, K.G; FERREIRA, A.F; VALENTE, M. M.V; SILVA D. M. Modelagem e simulação do fenômeno de microsegregação de soluto de uma liga binária (Al- Cu) com taxa de resfriamento constante. 8º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, Salvador, Bahia, BA. 2015.

PARK MS, GIBBONS SL, ARRO R. ScienceDirect. Phase-field simulations of intermetallic compound evolution in Cu / Sn solder joints under electromigration. 2013;61:7142–7154.

PRATES, M. C. F.; JOHN G. D. Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas. Editora: LTC/EDUSP, pg. 1-123; 1978.

PEIXOTO, L.C.L, Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

SANTOS, S, R. G. Diagrama de fases. Transformações de fases em materiais metálicos. Campinas: Ed. Unicamp, 2006. Cap. 4, p. 78-116.

SANTOS, C.M.A. Estudo do efeito da variação na concentração de Al em ligas do sistema Cu-Al-Mn-Ag. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2016.

QUINELATO F. P; GARÇÃO W.F.L; PARADELA, K.G; SALES, R.C; BAPTISTA, L.A, FERREIRA, A.F. An Experimental Investigation of Continuous Casting Process: Effect of Pouring Temperatures on the Macrosegregation and Macrostructure in Steel Slab, Materials Research, vol. 23, N. 2, 2020.

ROCHA, O. 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, n.1-2, p.59 - 69, 2003.

ROCHA, O.L; GOMES, L.G; MOUTINHO,D. J.C; FERREIRA,I.L; GARCIA, A. The columnar to equiaxed transition in the directional solidification of aluminum based multicomponent alloys. Metallurgy and materials, P.85-89, 2015.

ROSA, D.M., SPINELLI, J.E., FERREIRA, I.L. Cellular/Dendritic Transition and Microstructure Evolution During Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys, Metallurgical and Materials Transactions, v.39, pp. 161-2174, Sep. 2008.

SÁ, F.A, ROCHA, O.L, SIQUEIRA, C.A, GARCIA, A. The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-State Directional Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys. Materials Science and Engineering A, v.373, pp. 131-138, May. 2004.

SAKAGUCHI, R. L., POWERS, J. M. Craig, Materiais dentários restauradores. Tradução da 13ª edição: Editora Elsevier, Rio de Janeiro – RJ, 2012.

SALES, R. C. Numerical Simulation of Microstructural Evolution via Phase-Field Model Coupled to the Solutal Interaction Mechanism. Materials Sciences and Applications (Print), v.06, p. 907-923, 2015.

SALES, R.C., JUNIOR, F.P., PARADELA, K.G., GARÇÃO, W. J. L., FERREIRA, A. F. Effect of Solidification Processing Parameters and Silicon Content on the Dendritic Spacing and Hardness in Hypoeutectic Al-Si Alloys. Materials Research, v. 21, p. 1-8, 2018.

- SANTOS, R. G. Transformação de fases em materiais metálicos. Campinas, SP: Editora da Unicamp, p. 432, 2006.
- STEFANESCU, D. M. Science and Engineering of Casting Solidification, 2ª Ed., Springer: Columbus, p. 402, 2009.
- SÜRME, Y.; GÜRTEEN, A. A.; BAYOL, E.; ERSOY, E. Systematic corrosion investigation of various Cu–Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution: dependence of alloy composition. Journal of alloys and compounds, v. 485, n. 1, p. 98-103, 2009.
- THERMO-CALC - Thermo-Calc Versão 6.0.0.8785 – Thermo-Calc Software AB – Banco de Dados: ALDEMO SOLDER Demo Database
- TOMASZEWSKI, I. M. S. Simulação e Modelagem do Processo de Solidificação de Ligas Al-Cu via Modelo do Campo de fase acoplado a Técnica de Transição Colunar-Equiaxial, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2015.
- TRIGUEIRO, P.A., Simulação Numérica do Perfil de Microsegregação na Solidificação Rápida de um Sistema Ag- Cu. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.
- VANDER VOORT, G.F. Metallography: Principles and practice, 1984.

9. APÊNDICES

9.1 TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTA TESE:

1. **PARADELA, K.G;** GARÇAO, W.J.L; BAPTISTA, A.L. S; SALES, R.C; OLIVEIRA, V.C; FERREIRA, A.F. The Effect of the Cooling Rate on the Microstructure and Microsegregation: An Experimental and Numerical Investigation of Solidification in Hypoperitectic Cu – 20 wt.% Sn Alloy. **Materials Research**, v.23 (online), p.1-7, 2020.
2. QUINELATO F. P; GARÇÃO W.F.L; **PARADELA, K.G;** SALES, R.C; BAPTISTA, L.A, FERREIRA, A.F. An Experimental Investigation of Continuous Casting Process: Effect of Pouring Temperatures on the Macrosegregation and Macrostructure in Steel Slab, *Materials Research*, vol. 23, N. 2, 2020.
3. **PARADELA, K.G;** BAPTISTA, A.L. S; SALES, R.C; JÚNIOR, P.F; FERREIRA, A.F. Investigation of Thermal Parameters Effects on the Microstructure, Microhardness and Microsegregation of Cu-Sn alloy. Directionally Solidified under Transient Heat Flow Conditions. **Materials Research**, v.4 (online), p.1-9, 2019.
4. SALES, R.C; JÚNIOR, P.F; **PARADELA, K.G;** GARÇÃO, W.J.L.G; FERREIRA, A.F. Effect of Solidification Processing Parameters and Silicon Content on the Dendritic Spacing and Hardness in Hypoeutectic Al-Si Alloys. **Materials Research**, v.4 (online), p.1-8, 2018.
5. BAPTISTA, A.L. S; **PARADELA, K.G;** FERREIRA, I.L; GARCIA, A; FERREIRA, A.F. Experimental study of the evolution of tertiary dendritic arms and microsegregation in directionally solidified Al-Si-Cu alloys castings. **Journal of Materials Research and Technology**, (online), p. 1-7, 2018.
6. BAPTISTA, A.L. S; FERREIRA, A.F; **PARADELA, K.G;** MORAES, D.S; **CASTRO, J.A.** Experimental Investigation of Ternary Al-Si-Cu Alloy Solidified with Unsteady-State Heat Flow Conditions. **Materials Research**, (online) p. 1-6, 2018.

9.2 DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES

A solução numérica das equações de estado utilizadas na simulação do processo de solidificação de metal puro é mostrada a seguir. Como mencionado anteriormente, utiliza-se a técnica de diferenças finitas no esquema explícito para equação de fase e concentração. Como condição de contorno admite-se fluxo nulo na fronteira do domínio para equação de fase, ou seja, $\left(\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0\right)$.

- Discretização da equação de fase:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} = & \nabla \cdot (\varepsilon(\theta)^2 \nabla \phi) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) - W g'(\phi) \\ & + \frac{RT}{V_m} h'(\phi) \text{Ln} \left(\frac{1 - C_S^e}{1 - C_L^e} \cdot \frac{1 - c_L}{1 - c_S} \right) + \psi \end{aligned}$$

Desenvolvendo o 1º termo do lado esquerdo, temos:

$$\frac{1}{M} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{M} \cdot \frac{\phi_p^{n+1} - \phi_p^n}{\Delta t}$$

$$\nabla[\varepsilon(\theta)^2 \nabla \phi] = \varepsilon(\theta)^2 \nabla^2 \phi = \varepsilon(\theta)^2 \frac{\partial^2 \phi^n}{\partial x^2} + \varepsilon(\theta)^2 \frac{\partial^2 \phi^n}{\partial y^2}$$

$$\nabla[\varepsilon(\theta)^2 \nabla \phi] = \frac{\varepsilon_E(\theta)^2 \phi_E^n - 2\varepsilon_P(\theta)^2 \phi_P^n + \varepsilon_W(\theta)^2 \phi_W^n}{\Delta X^2} + \frac{\varepsilon_N(\theta)^2 \phi_N^n - 2\varepsilon_P(\theta)^2 \phi_P^n + \varepsilon_S(\theta)^2 \phi_S^n}{\Delta X^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = \varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = \frac{\varepsilon_N(\theta) \varepsilon'_N(\theta) \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \right]_N - \varepsilon_S(\theta) \varepsilon'_S(\theta) \left[\frac{\partial \phi}{\partial x} \right]_S}{2\Delta y}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left[\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = \frac{\varepsilon_N(\theta) \varepsilon'_N(\theta) \left[\frac{\phi_{NE}^n - \phi_{NW}^n}{2\Delta X} \right] - \varepsilon_S(\theta) \varepsilon'_S(\theta) \left[\frac{\phi_{SE}^n - \phi_{SW}^n}{2\Delta X} \right]}{2\Delta y}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] = \frac{\varepsilon_N(\theta) \varepsilon'_N(\theta) [\phi_{NE}^n - \phi_{NW}^n] - \varepsilon_S(\theta) \varepsilon'_S(\theta) [\phi_{SE}^n - \phi_{SW}^n]}{4\Delta x 4\Delta y}$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] = \frac{-\varepsilon_E(\theta) \varepsilon'_E(\theta) [\phi_{NE}^n - \phi_{SE}^n] - \varepsilon_W(\theta) \varepsilon'_W(\theta) [\phi_{NW}^n - \phi_{SW}^n]}{4\Delta x 4\Delta y}$$

Com os termos diferenciais linearizados e executando os devidos algebrismos, a forma final da equação de fase discretizada será dada por:

$$\begin{aligned} \Phi_p^{n+1} = & \frac{z_E^n}{\Delta X^2} \cdot \Phi_E^n + \frac{z_W^n}{\Delta X^2} \cdot \Phi_W^n - \left[\frac{2z_p^n}{\Delta X^2} + \frac{2z_p^n}{\Delta Y^2} + 1 \right] \cdot \Phi_p^n + \frac{z_N^n}{\Delta Y^2} \cdot \Phi_N^n + \frac{z_S^n}{\Delta Y^2} \cdot \Phi_S^n + \left(\frac{S_N^n - S_E^n}{4\Delta X\Delta Y} \right) \cdot \Phi_{NE}^n + \\ & \left(\frac{S_W^n - S_N^n}{4\Delta X\Delta Y} \right) \cdot \Phi_{NW}^n + \left(\frac{S_E^n - S_S^n}{4\Delta X\Delta Y} \right) \cdot \Phi_{SE}^n + \left(\frac{S_S^n - S_W^n}{4\Delta X\Delta Y} \right) \cdot \Phi_{SW}^n - w g'(\Phi_p^n) + \\ & h'(\Phi_p^n) \frac{RT}{V} \cdot \ln \left[\frac{(1 - C_{Sp}^{eq}) \cdot (1 - C_{Lp})}{(1 - C_{Lp}^{eq}) \cdot (1 - C_{Sp})} \right] + \psi \end{aligned}$$

Adotando:

$$Z = M(\phi) \cdot \Delta t \cdot \varepsilon(\phi) \cdot \varepsilon(\theta)$$

$$S = M(\phi) \cdot \Delta t \cdot \varepsilon(\phi) \cdot \varepsilon'(\theta)$$

$$\psi = 16 \cdot a \cdot p \cdot \phi^2 (1 - \phi)^2$$

- Discretização da equação de concentração:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left\{ D(\phi) \left[C_L \cdot (1 - h(\phi)) \cdot (1 - C_L) + h(\phi) \cdot C_S \cdot (1 - C_S) \right] \nabla \ln \frac{C_L}{1 - C_L} \right\}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = & D(\phi) \left[C_L \cdot (1 - h(\phi)) \cdot (1 - C_L) + h(\phi) \cdot C_S \cdot (1 - C_S) \right] \cdot \nabla^2 \ln \frac{C_L}{1 - C_L} + \nabla \cdot \left[D(\phi) C_L \cdot (1 - \right. \\ & \left. h(\phi)) \cdot (1 - C_L) + D(\phi) h(\phi) \cdot C_S \cdot (1 - C_S) \right] \cdot \nabla \ln \frac{C_L}{1 - C_L} \end{aligned}$$

Considere:

$$H = D(\phi) \left[C_L \cdot (1 - h(\phi)) \cdot (1 - C_L) + h(\phi) \cdot C_S \cdot (1 - C_S) \right]$$

$$\ln J = \ln \frac{C_L}{1 - C_L}$$

$$F = C_L (1 - C_L)$$

$$G = C_S (1 - C_S)$$

Reescrevendo

$$\frac{\partial c}{\partial t} = H \cdot \nabla^2 (\ln J) + \nabla(H) \cdot \nabla(\ln J)$$

Cada termo da equação anterior pode ser reescrito como:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{c_p^{n+1} - c_p^n}{\Delta t}$$

$$H \cdot \nabla^2(\ln J) = \frac{\partial^2}{\partial X^2}(\ln J) + \frac{\partial^2}{\partial Y^2}(\ln J)$$

$$H \cdot \nabla^2(\ln J) = \frac{\ln J_E^n - 2\ln J_p^n + \ln J_W^n}{\Delta X^2} + \frac{\ln J_N^n - 2\ln J_p^n + \ln J_S^n}{\Delta Y^2}$$

$$\nabla(H) = D(\phi)[1 - h(\phi)] \cdot \nabla F + D(\phi)h(\phi) \cdot \nabla G$$

$$\nabla(H) = D(\phi_p^n) \left[1 - h(\phi_p^n) \right] \cdot \left[\frac{F_E^n - F_p^n + F_W^n}{2\Delta X} + \frac{F_N^n - F_p^n + F_S^n}{2\Delta Y} \right] + D(\phi_p^n)h(\phi_p^n) \cdot \left[\frac{G_E^n - G_p^n + G_W^n}{2\Delta X} + \frac{G_N^n - G_p^n + G_S^n}{2\Delta Y} \right]$$

$$\nabla(\ln) = \frac{\partial}{\partial X}(\ln J) + \frac{\partial}{\partial Y}(\ln J)$$

$$H \cdot \nabla^2(\ln J) = \frac{\ln J_E^n - 2\ln J_p^n + \ln J_W^n}{\Delta X^2} + \frac{\ln J_N^n - 2\ln J_p^n + \ln J_S^n}{\Delta Y^2}$$

$$\nabla(H) = D(\phi)[1 - h(\phi)] \cdot \nabla F + D(\phi)h(\phi) \cdot \nabla G$$

$$\nabla(H) = D(\phi_p^n) \left[1 - h(\phi_p^n) \right] \cdot \left[\frac{F_E^n - F_p^n + F_W^n}{2\Delta X} + \frac{F_N^n - F_p^n + F_S^n}{2\Delta Y} \right] + D(\phi_p^n)h(\phi_p^n) \cdot \left[\frac{G_E^n - G_p^n + G_W^n}{2\Delta X} + \frac{G_N^n - G_p^n + G_S^n}{2\Delta Y} \right]$$

$$\nabla(\ln) = \frac{\partial}{\partial X}(\ln J) + \frac{\partial}{\partial Y}(\ln J)$$

$$\nabla(\ln J) = \frac{\ln J_N^n - \ln J_S^n}{2\Delta X} + \frac{\ln J_E^n - \ln J_W^n}{2\Delta Y}$$

Após junção dos termos e algoritmos necessários...

$$c_p^{n+1} = \frac{\Delta t}{\Delta X^2} H_E^n \ln J_E^n - 2 \frac{\Delta t}{\Delta X^2} H_p^n \ln J_p^n + \frac{\Delta t}{\Delta X^2} H_W^n \ln J_W^n + \frac{\Delta t}{\Delta Y^2} H_N^n \ln J_N^n - 2 \frac{\Delta t}{\Delta Y^2} H_p^n \ln J_p^n + \frac{\Delta t}{\Delta X^2} H_W^n \ln J_W^n + Q \cdot U + c_p^n$$

Com Q e U dados por:

$$Q = \frac{\Delta t}{2} D(\phi_p^n) \left\{ \left[i - h(\phi_p^n) \right] \cdot \left[\frac{F_E^n - F_p^n + F_W^n}{2\Delta X} + \frac{F_N^n - F_p^n + F_S^n}{2\Delta Y} \right] + h(\phi_p^n) \cdot \left[\frac{G_E^n - G_p^n + G_W^n}{2\Delta X} + \frac{G_N^n - G_p^n + G_S^n}{2\Delta X} \right] \right\}$$

$$U = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \frac{1}{\Delta X} \ln \left(\frac{J_N^n}{J_S^n} \right) + \frac{1}{\Delta Y} \ln \left(\frac{J_E^n}{J_W^n} \right) \right\}$$