



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

RICARDO APARECIDO DA CRUZ

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE
SOLIDIFICAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DA LIGA Cu-8,5%Sn**

São Paulo

2018

RICARDO APARECIDO DA CRUZ

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE
SOLIDIFICAÇÃO NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DA LIGA Cu-8,5%Sn**

Dissertação apresentada ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, como requisito parcial para a obtenção de título de mestre em engenharia mecânica.

Orientador:

Prof.º Dr. Givanildo Alves dos Santos

São Paulo

2018

Catalogação na fonte
Biblioteca Francisco Montojos - IFSP Campus São Paulo
Dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C955e	<p>Cruz, Ricardo Aparecido da Estudo sobre a influência das variáveis térmicas de solidificação na microestrutura e nas propriedades mecânicas da liga cu-8,5%sn / Ricardo Aparecido da Cruz. São Paulo: [s.n.], 2018. 106 f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos</p> <p>Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, 2018.</p> <p>1. Liga Cu-8,5%sn. 2. Solidificação. 3. Microestrutura. 4. Dureza. 5. Microdureza. I. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo II. Título.</p> <p>CDD 620.1</p>
-------	---

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

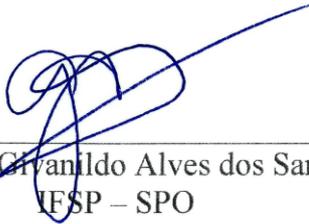
MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA MECÂNICA

“ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO
NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA LIGA Cu-8,5%Sn”

Autor: Ricardo Aparecido da Cruz

Orientador: Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou essa dissertação:



Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos
IFSP – SPO



Prof. Dr. Francisco Yastami Nakamoto
IFSP – SPO



Prof. Dr. Manuel Venceslau Canté
FATEC

São Paulo, 28 de junho de 2018

Dedico este trabalho a Deus, pois Ele é digno de toda a honra, glória e louvor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pois sem Ele e seu favor não poderia ter chegado até aqui.

Agradeço a minha esposa Conceição, a minhas duas filhas, Ana e Sara, e ao meu filho, André, por me amarem, apoiarem, compreenderem e me suportarem ao longo de todo o caminho que temos trilhado juntos.

Agradeço a meu orientador, prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos, por todo suporte, incentivo e orientação que me deu, para que todo meu esforço pudesse culminar nesta dissertação.

Agradeço aos professores, colegas de trabalho no IFSP, prof. Me. Antonio Tadeu Rogério Franco, prof. Me. Maurício Silva Nascimento, prof. Gustavo Takehara Silva, prof. Me. Gustavo Neves Margarido, prof. Me. Gilberto Fernandes, prof. Rogério Teram, prof. Me. Pedro Fernando Poveda e prof. Me. Wagner de Campos Sabor por toda ajuda prestada ao longo do meu mestrado e pelas valiosas sugestões dadas por eles.

Agradeço ao *staff* do setor de pesquisa e desenvolvimento da Termomecanica que colaborou nas análises e testes necessários para a confecção deste trabalho, em particular aos professores Me. Vinícius Torres dos Santos e Me. Márcio Rodrigues da Silva, bem como a seus estagiários que tanto me ajudaram nesta conquista.

Agradeço ao prof. Dr. Pedro Roberto Goulart pelas sugestões e recomendações dadas em conversas esporádicas que tivemos ao longo desses dois anos de mestrado.

Agradeço aos técnicos da área de Mecânica e de Química do IFSP *campus* São Paulo por suas valiosas ajudas.

Agradeço à Termomecanica pela doação da matéria prima de estudo e por ceder seus laboratórios e equipe para as análises e testes necessários.

Agradeço por fim ao IFSP Campus São Paulo por permitir a utilização de seus laboratórios, oficinas e equipamentos para a elaboração deste estudo.

*“Denn ich habe dich wider dies Volk zur festen **ehernen** Mauer gemacht; ob sie wider dich streiten, sollen sie dir doch nichts anhaben; denn ich bin bei dir, daß ich dir helfe und dich errette, spricht der HERR”.*

Jeremia 15:20

“E eu te porei contra este povo como forte muro de **bronze**; e pelearão contra ti, mas não prevalecerão contra ti; porque eu sou contigo para te guardar, para te livrar deles, diz o Senhor”.

Jeremias 15:20

RESUMO

A liga Cu-8,5%Sn (%p) apresenta um grande intervalo de solidificação bem como uma extensa microsegregação, a qual se traduz na formação de uma mistura eutetoide de alta dureza e grande fragilidade. Um estudo sobre a influência das variáveis térmicas de solidificação na microestrutura, na dureza e na microdureza dessa liga é abordado no presente trabalho. Utilizou-se para tal estudo a técnica de solidificação unidirecional ascendente para a coleta de dados térmicos e a de análise metalográfica com o uso de microscopia óptica para a caracterização microestrutural do material, bem como para a medição dos espaçamentos dendríticos primários e secundários. Foram realizadas medições de dureza e microdureza em amostras retiradas da região colunar de um lingote da liga tema deste trabalho, seja na direção transversal como na longitudinal. Um modelo matemático semi-analítico foi proposto para fornecer uma estimativa da fração volumétrica de mistura eutetoide formada em função do número de Fourier. Os resultados mostraram que a dureza e microdureza do material tendem a decrescer com o aumento dos espaçamentos dendríticos e com a diminuição da taxa de resfriamento, tanto nas amostras transversais como nas longitudinais. Também foi constatado, pela análise dos dados experimentais, que a fração volumétrica de mistura eutetoide é maior em sítios da zona colunar, nos quais a taxa de resfriamento é menor e o número de Fourier é maior. O modelo matemático proposto forneceu valores de fração volumétrica de mistura eutetoide da mesma ordem de grandeza dos valores experimentais, entretanto o comportamento do modelo frente a mudanças no número de Fourier diverge do comportamento dos dados experimentais.

Palavras-chave: Liga Cu-8,5%Sn, Solidificação, Microestrutura, Dureza, Microdureza

ABSTRACT

The Cu-8.5wt % Sn alloy presents a large solidification interval and consequently an extensive microsegregation, which results in the formation of a eutectoid mixture of high hardness and great brittleness. A study on the influence of the solidification thermal variables on the microstructure, hardness and microhardness of that alloy is presented in this work. The unidirectional solidification technique was used for the acquisition of thermal data and a metallographic analysis was performed with the use of optical microscopy to characterize the microstructure of the material as well as to measure primary and secondary dendritic arm spacing. Measurements of hardness and microhardness were performed in samples taken from a solidified ingot of the alloy, both in the transverse and longitudinal directions. A semi-analytical mathematical model was proposed to estimate the volume fraction of eutectoid mixture as a function of the Fourier number. Results showed that the hardness and microhardness of the material tend to decrease with increasing dendrite arm spacing in both transverse and longitudinal samples. The data analysis showed that there is a trend to get higher volume fraction of eutectoid mixture in sites of the columnar zone, where the cooling rate is lower and the Fourier number is greater. The proposed mathematical model provided values of volume fraction of eutectoid mixture of the same order of magnitude of the experimental values; however, its behavior against changes in the Fourier number differs from the behavior of the experimental data.

Keywords: Cu-8.5 wt% Sn alloy, Solidification, Microstructure, Hardness, Microhardness

SUMÁRIO

Página

1	INTRODUÇÃO.....	18
1.1	OBJETIVO GERAL.....	20
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
1.3	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	SOLIDIFICAÇÃO.....	22
2.2	ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	22
2.2.1	Macroestrutura de Solidificação	23
2.2.2	Microestruturas de solidificação	24
2.2.2.1	Estrutura Dendrítica	24
2.3	TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO	29
2.3.1	Solidificação Unidirecional Ascendente.....	29
2.4	SISTEMA COBRE-ESTANHO.....	30
2.4.1	Morfologia das fases de algumas ligas do sistema Cu-Sn	33
2.4.1.1	Morfologia das fases de ligas com 5 a 20(%p) de Sn	33
2.4.1.2	Morfologia das fases de ligas com mais de 20(%p) de Sn.....	35
2.5	DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA TEÓRICA DE EUTETOIDE 38	
3	CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA (MODELO PROPOSTO)	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	ETAPAS PARA A ANÁLISE DA LIGA	47
4.2	MATÉRIA PRIMA, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	48
4.2.1	Preparação da liga Cu-8,5%Sn.....	48
4.2.2	Preparação do aparato experimental	49
4.2.2.1	Cimento Refratário	49
4.2.2.2	Cadinho de fusão	49
4.2.2.3	Forno de fusão.....	50
4.2.2.4	Forno de solidificação	51
4.2.2.5	Chapa de aço ABNT 1020	52
4.2.2.6	Termopares.....	52
4.2.2.7	Lingoteira bipartida	52

4.2.2.8	Sistema de aquisição de dados	53
4.2.2.9	Cortadora metalográfica (cut-off)	53
4.2.2.10	Lixadeira e Politriz.....	54
4.2.2.11	Microscópio óptico e software de Imagens	54
4.2.2.12	Balança de precisão	54
4.2.2.13	Embutidora para corpo de prova.....	54
4.2.2.14	Durômetro e microdurômetro	54
4.2.2.15	Experimento de solidificação unidirecional vertical	54
4.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	56
4.3.1	Corte e embutimento.....	56
4.3.2	Lixamento, Polimento e Ataque químico	57
4.4	MEDIÇÃO DA DUREZA E MICRODUREZA	58
4.5	ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	59
4.6	MEDIÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS (EDP).....	59
4.7	MEDIÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS (EDS).....	60
4.8	MEDIÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE EUTETOIDE ($\alpha + \delta$)	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
5.1	MACROGRAFIA.....	62
5.2	ANÁLISE QUÍMICA	63
5.3	DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO	63
5.3.1	Correlação entre tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> e posição	65
5.3.2	Velocidade da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição.....	67
5.3.3	Correlação entre tempo de solidificação local (t_{SL}) e a posição.....	68
5.3.4	Correlação entre tempo local de solidificação <i>liquidus</i> -peritético (t_{PL}) e a posição.....	69
5.3.5	Correlação entre a taxa de resfriamento e a posição.....	70
5.3.6	Correlação entre Gradiente térmico (G_L) com a posição (P).....	72
5.4	ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS	74
5.4.1	Correlação entre EDP e posição	74
5.4.2	Correlação entre EDS e posição	75
5.5	MICROGRAFIAS.....	76
5.6	FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE MISTURA EUTETOIDE ($\alpha + \delta$).....	78
5.7	DUREZA E MICRODUREZA.....	81
5.7.1	Gráficos de dureza <i>versus</i> posição	82
5.7.2	Gráfico de microdureza <i>versus</i> posição	83

5.8	CORRELAÇÕES ENTRE EDP, EDS E VARIÁVEIS TÉRMICAS.....	84
5.8.1	Correlação entre EDP e taxa de resfriamento (\dot{T}_L).....	84
5.8.2	Correlação entre EDP e taxa de resfriamento média (R).....	85
5.8.3	Correlação entre EDP e tempo de solidificação local.....	86
5.8.4	Correlação entre EDS e taxa de resfriamento (\dot{T}_L).....	86
5.8.5	Correlação entre EDS e taxa de resfriamento média (R).....	87
5.8.6	Correlação entre EDS e tempo de solidificação local.....	88
5.8.7	Correlação entre EDP, EDS e t_{PL}	89
5.9	CORRELAÇÕES ENTRE EDP, EDS, DUREZA E MICRODUREZA.....	89
5.9.1	Correlação entre dureza medida nas amostras transversais e EDP	90
5.9.2	Correlação entre dureza medida nas amostras longitudinais e EDP	90
5.9.3	Correlação entre microdureza medida nas amostras transversais e EDP ...	91
5.9.4	Correlação entre microdureza medida nas amostras longitudinais e EDP ...	93
5.9.5	Comparação entre dureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDP.	94
5.9.6	Comparação entre microdureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDP.	94
5.9.7	Comparação entre dureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDS	96
5.9.8	Comparação entre microdureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDS	96
5.10	CORRELAÇÕES ENTRE DUREZA, MICRODUREZA E VELOCIDADE DA ISOTERMA <i>LIQUIDUS</i> (v_L)	98
5.10.1	Correlação entre dureza e velocidade da isoterma <i>liquidus</i>	98
5.10.2	Correlação entre microdureza e velocidade da isoterma <i>liquidus</i>	98
6	CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	100
6.1	CONCLUSÕES	100
6.2	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	103
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007).
.....23
- Figura 2- Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional em que (λ_1), (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários.....25
- Figura 3- Dispositivo de solidificação ascendente em corte parcial: (1) Entrada de água, (2) base de aço ABNT 1020, (3) Termopares, (4) Aquisitor de sinais, (5) computador e software de aquisição de sinais, (6) Liga fundida, (7) Lingoteira bipartida, (8) Controlador de temperatura, (9) Aquecedores elétricos (resistências elétricas), (10) Isolamento térmico29
- Figura 4 - Diagrama de Equilíbrio de fases do sistema cobre-estanho. Adaptado de (SAUNDERS e MIODOWNIK, 1990).....30
- Figura 5 - Microestrutura da seção transversal de um lingote da liga Cu-8%Sn, mostrando a mistura eutetoide ($\alpha+\delta$) azulada. Ataque químico inicial com reagente: 20mL NH₄OH, 10 mL H₂O₂. Ataque final com reagente: 500 mL Etanol, 25g FeCl₃, 15 mL HCl. Aumento 380 X. (MARTORANO, 1998).33
- Figura 6 – Figura esquemática de parte de uma dendrita, na qual estão assinaladas as posições das placas primárias, secundárias e terciárias. Adaptado de Bower (1965).34
- Figura 7 – Esquema que explica o aspecto das dendritas conforme o plano de corte. As dendritas que apresentam placas primárias, quando seccionadas por um plano transversal (1) têm sua seção semelhante a uma cruz (2). Caso as dendritas sejam seccionadas por planos (3 e 4) quase paralelos a seus eixos, suas seções mudam de formato. Adaptado de (MARTORANO e CAPOCCHI, 2000a).....34
- Figura 8 – Micrografia mostrando a microestrutura composta praticamente por fase delta (branca e prateada) de um bronze com alto teor de Sn. Reagente: FeCl₃. Aumento 1000 X. Adaptado de (SRINIVASAN e GLOVER, 2007).....35
- Figura 9 - Micrografia de MEV (microscopia eletrônica de varredura) da liga Cu₃₆Sn (%p) no modo BSE. A fase ζ é a mais escura e a fase ϵ é a mais brilhante. Adaptado de (KORNEVA *et al.*, 2016). ()36
- Figura 10 – (a) Micrografia obtida por MEV da liga Cu-50%Sn. As áreas mais claras são estanho em grãos refinados e as áreas escuras são dendritas de Cu₃Sn (fase ϵ). Reagente: 5g FeCl₃, 50 mL HCl e 100 mL de H₂O. (b) Micrografia de MET da fase Cu₃Sn finamente granulada localizada próxima às dendritas também da fase Cu₃Sn. Adaptado de (SANG, DU e YE, 2009).....36
- Figura 11 – Micrografia mostrando (a) a microestrutura dos intermetálicos existentes entre a solda e o substrato de cobre após refluxo de duas semanas, (b) uma ampliação da solda Sn-Ag na região elíptica mostrada em (a). Adaptado de (DENG *et al.*, 2004). ()37
- Figura 12 - Diagramas do sistema Cu-Sn na faixa de composição mássica entre 0 e 25,5% de Sn em três situações: (a) Diagrama de Equilíbrio, (b) Diagrama de fases

após recozimento e (c) Diagrama de fases em condições usuais de fundição: <i>sand casting</i> (fundição em areia) e <i>chill casting</i> (fundição em coquilha). Adaptado de (SCOTT, 1991).....	39
Figura 13 - Volume de controle entre braços secundários da zona pastosa. Adaptado de (VOLLER, 1999).....	44
Figura 14 - Fluxograma das etapas da pesquisa da liga Cu-8,5%Sn.....	47
Figura 15 - Bronze UNS C50700 em formato laminado, traçado para corte em guilhotina.....	48
Figura 16 - Bronze UNS C50700 cortado em quadrados de aproximadamente 55 mm de lado e empilhado junto à lingoteira.....	49
Figura 17- Cadinho de carbetto de silício logo após ser revestido com uma mão de cimento refratário.	50
Figura 18 - Forno elétrico tipo mufla acoplado a um cilindro de argônio.	50
Figura 19 – Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional ascendente. Detalhe A: região de arrefecimento da chapa onde se apoia a lingoteira. Numeração: 1 – Abertura do forno, 2 – chapa de aço ABNT 1020, 3 – Base de apoio da chapa, 4 – tubulação de saída de água, 5 – tubulação de entrada de água, 6 – Material refratário, 7- Resistências de aquecimento, 8 – Cabos de energia, sensoriamento e controle do forno.	51
Figura 20 - Termopares do tipo K utilizados no experimento de solidificação unidirecional ascendente.....	52
Figura 21 - Aquisitor de dados (módulo e chassi já acoplados) com 8 canais e saída USB da marca National Instruments.	53
Figura 22 - Lingote da liga Cu-8,5%Sn depois de rebarbado.....	56
Figura 23 - Esquema dos cortes realizados para a confecção de amostras para macrografia, micrografia, análise química e ensaio de dureza e microdureza. Cada disco de baquelite tem uma amostra transversal e uma longitudinal retiradas da mesma altura em que se encontravam no lingote.....	57
Figura 24 - Esquema da técnica de triangulação de região utilizando 18 segmentos.	60
Figura 25 - Macrografia do lingote da liga Cu-8,5%Sn obtido por solidificação unidirecional ascendente. Reagente: 52 g de FeCl ₃ , 325 mL de HCl, e H ₂ O destilada suficiente para completar 1 litro de solução. Obteve-se uma zona colunar com quase 80 mm de comprimento.....	62
Figura 26 - Curvas de resfriamento (Temperatura x tempo) dos termopares inseridos no lingote da liga Cu-8,5%Sn que sofreu solidificação unidirecional ascendente. Significado das etiquetas: T _n – enésimo termopar, TL – temperatura liquidus, TP - temperatura do ponto peritético.....	63
Figura 27 - Gráfico tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> x posição.	66
Figura 28 - Gráfico da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> versus posição.....	67
Figura 29 - Gráfico do tempo de solidificação local em função da posição da amostra em relação à base de um lingote da liga Cu-8,5%Sn que sofreu SUA.	68

Figura 30 - Tempo <i>liquidus</i> -peritético local em função da posição da amostra em relação à base de um lingote da liga Cu-8,5%Sn.....	69
Figura 31 - Gráfico da taxa de resfriamento quando a isoterma <i>liquidus</i> passa pelo termopar em função da posição do termopar.....	70
Figura 32 - Gráfico Taxa de resfriamento na ponta da dendrita <i>versus</i> posição contrastando os pontos experimentais e a equação experimental $\dot{T}_L = (A \cdot P + B)^{-2}$	71
Figura 33 – Gráfico do Gradiente térmico na ponta da dendrita <i>versus</i> posição.....	72
Figura 34 - Gráfico do gradiente térmico na ponta da dendrita <i>versus</i> posição para os pontos experimentais e para o modelo $G_L = (bP+a)^{-1}$	73
Figura 35 – EDP (λ_1) <i>versus</i> posição (P) para as amostras da liga Cu-8,5%Sn.	74
Figura 36 – EDS (λ_2) <i>versus</i> posição (P) para as amostras da liga Cu-8,5%Sn.	75
Figura 37 - Microestruturas das seções localizadas a 10, 20 e 30 mm da base de resfriamento do lingote da liga Cu-8,5%Sn. Significados das etiquetas: L10 = longitudinal a 10mm e T10 = transversal a 10mm.....	76
Figura 38 - Microestruturas das seções localizadas a 40, 55 e 70 mm da base de resfriamento do lingote da liga Cu-8,5%Sn. Significados das etiquetas: L40 = longitudinal a 40mm e T40 = transversal a 40mm.....	77
Figura 39- Gráfico fração volumétrica de eutetoide <i>versus</i> parâmetro α para os dados experimentais provenientes da SUA do lingote da liga Cu-8,5%Sn e para três modelos diferentes: Modelo do próprio autor, modelo de Scheil e modelo de Ohnaka modificado.....	79
Figura 40 - Fração volumétrica do eutetoide em função da taxa de resfriamento para os pontos experimentais e para três modelos: Modelo próprio, modelo de Scheil e modelo de Ohnaka modificado.....	81
Figura 41 - Dureza Vickers (HV10) em função da posição da seção em relação à base do lingote da liga Cu-8,5%Sn. HV10T – medida na transversal, HV10L – medida na longitudinal.	83
Figura 42 - Microdureza Vickers (HV1) em função da posição da seção em relação à base do lingote da liga Cu-8,5%Sn. HV1T – medida na transversal, HV1L – medida na longitudinal.	83
Figura 43 - Microdureza Vickers (HV01) em função da posição da seção em relação à base do lingote da liga Cu-8,5%Sn. HV01T – medida na transversal, HV01L – medida na longitudinal.	84
Figura 44 - EDP <i>versus</i> taxa de resfriamento na ponta da dendrita para lingote da liga Cu-8,5%Sn.....	85
Figura 45 - EDP <i>versus</i> Taxa de resfriamento média para a liga Cu-8,5%Sn e correlações obtidas por Martorano (1998) e Sugiyama <i>et al.</i> (1974) para a liga Cu-8%Sn.....	85
Figura 46 - Gráfico EDP <i>versus</i> tempo de solidificação local (t_{SL}) para lingote da liga Cu-8,5%Sn.....	86
Figura 47 – EDS (λ_2) <i>versus</i> taxa de resfriamento (\dot{T}_L) no momento em que a isoterma <i>liquidus</i> passa pela seção onde se encontravam os termopares.	87

Figura 48 - EDS (λ_2) x taxa de resfriamento média (R) das amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	88
Figura 49 - EDS x tempo de solidificação local (t_{SL}) das amostras retiradas do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	88
Figura 50 - Gráfico de EDP e EDS em função do tempo local entre a temperatura <i>liquidus</i> e a peritética (t_{PL}) para as amostras da liga Cu-8,5%Sn.	89
Figura 51 - Gráfico da Dureza Vickers HV10T medida na seção transversal do lingote <i>versus</i> $EDP^{-0,5}$	90
Figura 52 - Gráfico da Dureza Vickers HV10L medida na seção longitudinal do lingote <i>versus</i> $EDP^{-0,5}$	91
Figura 53 - Gráfico da microdureza Vickers HV1T das amostras transversais <i>versus</i> $EDP^{-0,5}$	92
Figura 54 - Gráfico da microdureza Vickers HV01T das amostras transversais <i>versus</i> $EDP^{-0,5}$	92
Figura 55 - Gráfico da microdureza Vickers HV1L das amostras longitudinais <i>versus</i> $EDP^{-0,5}$	93
Figura 56 - Gráfico da microdureza Vickers HV01L das amostras longitudinais <i>versus</i> $EDP^{-0,5}$	93
Figura 57 - Dureza Vickers HV10 x EDP nas seções longitudinais e transversais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	94
Figura 58 - Microdureza Vickers HV1 <i>versus</i> EDP nas seções longitudinais e transversais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	95
Figura 59 - Microdureza Vickers HV01 <i>versus</i> EDP para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	95
Figura 60 - Dureza Vickers HV10 <i>versus</i> EDS para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	96
Figura 61 - Microdureza Vickers HV1 <i>versus</i> EDS para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	97
Figura 62 - Microdureza Vickers HV01 <i>versus</i> EDS para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	97
Figura 63 - Dureza Vickers HV10 x velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> para amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	98
Figura 64 - Microdureza Vickers HV1 x velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> para amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	99
Figura 65 - Microdureza Vickers HV01 <i>versus</i> velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> para amostras transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Adj.R^2	Coeficiente de determinação ajustado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CDA	<i>Copper Development Association</i>
CFC	Cúbica de Faces Centradas
EDP	Espaçamento Dendrítico Primário
EDS	Espaçamento Dendrítico Secundário
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NI	<i>National Instruments</i>
SUA	Solidificação Unidirecional Ascendente
TCC	Tetragonal de corpo centrado
USB	<i>Universal Serial Bus</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas

C_0	Concentração nominal de soluto na liga [% p]
C_L ou w	Concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio [% p]
C_S	Concentração de soluto na fase sólida em equilíbrio [% p]
C_{Si}	Concentração de soluto na interface sólido/líquido [% p]
D	Difusividade de soluto no líquido [m^2/s]
D_0	Fator de frequência [m^2/s]
D_S	Difusividade de soluto no sólido [m^2/s]
e_{01}	Incerteza de medição da dureza HV01 [kgf/mm^2]
e_{10}	Incerteza de medição da dureza HV10 [kgf/mm^2]
e_1	Incerteza de medição da dureza HV1 [kgf/mm^2]
f_{eut}	Fração volumétrica de eutético formado [adimensional]
f_{per}	Fração volumétrica de líquido quando alcança o peritético [adimensional]
f_s	Fração volumétrica de sólido formado [adimensional]
G_L	gradiente térmico à frente da isoterma liquidus ou no líquido [K/mm]
$HV01$	Microdureza Vickers com carga de prova igual a 0,1 kgf [kgf/mm^2]
$HV1$	Dureza Vickers com carga de prova igual a 1 kgf [kgf/mm^2]
$HV10$	Dureza Vickers com carga de prova igual a 10 kgf [kgf/mm^2]
k	Coefficiente de redistribuição do soluto [adimensional]
L	Comprimento de solidificação [m]
m	Inclinação média da linha <i>liquidus</i> [$^{\circ}C/\%soluto$]
P	Posição correspondente à distância da interface metal/molde [mm]
$p_P(i)$	Fração em área de eutetoide na amostra i
Q	Energia de ativação [kJ/mol]
R	Constante Universal dos gases [$kJmol^{-1}K^{-1}$]
R	Taxa de resfriamento média [$^{\circ}C/s$] ou [K/s]
T_L	Temperatura <i>liquidus</i> [$^{\circ}C$] ou [K]

t_L	Tempo quando a isoterma liquidus alcança determinada seção [s]
T_P	Temperatura do ponto peritético [°C] ou [K]
t_{PL}	Tempo <i>liquidus</i> -peritético [s]
TR ou \dot{T}_L	Taxa de resfriamento [°C/s] ou [K/s]
t_{SL}	Tempo transcorrido entre a passagem da isoterma liquidus e solidus [s]
v_L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> [mm/s]
V_V	Fração volumétrica de mistura eutetoide [adimensional]

Letras Gregas

Δt	Intervalo de tempo [s]
α	Número de Fourier [adimensional]
β	Parâmetro de difusão [adimensional]
λ	Espaçamento celular [μm]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário (EDP) [μm]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário (EDS) [μm]
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário [μm]
σ_e	Limite de escoamento [Pa]
σ_{\max}	Tensão máxima de tração [Pa];
σ_U	Limite de resistência à tração (<i>ultimate tensile strength</i>) [Pa]

1 INTRODUÇÃO

O cobre e suas ligas, em particular o bronze, têm sido empregados em aplicações que vão desde componentes hidráulicos simples até dispositivos eletrônicos complexos. A estabilidade de propriedades tanto em altas como baixas temperaturas, a grande resistência à corrosão, a alta condutividade térmica e elétrica, as boas propriedades tribológicas, a resistência à incrustação, a boa fundibilidade e a excelente usinabilidade fazem com que o cobre e suas ligas sejam sistematicamente empregadas em setores tais como o energético, o naval-marítimo e o da indústria de eletroeletrônicos (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION, 1992; KONEČNÁ e FINTOVÁ, 2012; LI *et al.*, 2018).

A fabricação de produtos que atendam às especificações desses e outros setores começa geralmente pela fundição da liga. É desejável que em tal processo de fundição sejam obtidos produtos com formatos e propriedades o mais próximo daqueles presentes no produto final, a fim de que os custos de processamento sejam minimizados (MARTORANO, 1998). Ora, sabe-se que a microestrutura do material está diretamente relacionada com suas propriedades, sendo assim, um conhecimento científico das relações entre o processo de fundição e da microestrutura obtida, bem como das relações entre microestrutura e propriedades do fundido se faz necessário.

Diferentes macro e microestruturas podem ser obtidas, quando são alteradas as variáveis que afetam a transmissão de calor durante o processo de solidificação da liga fundida. Uma peça fundida pode apresentar zonas nas quais comparecem microestruturas denominadas dendritas, as quais são formadas durante o processo de solidificação da liga e que possuem formato semelhante ao de árvores. Essas microestruturas apresentam, por sua vez, espaçamentos característicos, tais como o espaçamento dendrítico primário (EDP) e o secundário (EDS), os quais são mensuráveis por meio de microscopia óptica. Esses espaçamentos podem ser correlacionados com as propriedades mecânicas do material em bruto.

Alguns estudos já foram desenvolvidos em ligas Cu-Sn relacionando-se variáveis térmicas com microsegregação (MARTORANO, 1998), variáveis térmicas e uso de inoculantes com controle de estrutura dendrítica, (MARTORANO e CAPOCCHI, 2000a) e diferentes técnicas de fundição com a microestrutura (MACHUTA e NOVÁ, 2015; TAŞLIÇUKUR *et al.*, 2012). Taşlıçukur *et al.* (2012)

também relacionaram o EDS com a dureza obtida para dois tipos de processos de fundição da liga Cu₁₀Sn. Aparentemente não há estudos que relacionem quantitativamente variáveis térmicas de solidificação com dureza e microdureza em ligas Cu-Sn.

A presença de uma mistura eutetoide ($\alpha+\delta$) nas ligas do sistema Cu-Sn pode afetar diretamente suas propriedades mecânicas. Por se tratar de uma mistura com alta dureza e fragilidade, sua presença pode prejudicar o desempenho de peças que utilizem esse tipo de material, uma vez que ela facilita a propagação de trincas (AFSHARI *et al.* 2016).

A liga Cu-8,5%Sn apresenta uma composição química similar à do bronze fosforoso UNS C51200, material comumente utilizado na fabricação de molas, mancais e contatos elétricos. Entretanto, esse bronze não pode ser processado mecanicamente logo após o processo de fundição, devido à presença de mistura eutetoide, prejudicial ao processo de conformação.

O estudo das correlações existentes entre microestrutura e variáveis térmicas de solidificação pode colaborar para um melhor entendimento e possivelmente para um controle mais eficaz da quantidade de eutetoide ($\alpha+\delta$) indesejável presente no produto bruto de fundição, diminuindo assim a necessidade de tratamento de homogeneização posterior e conseqüentemente diminuindo também os custos de processamento da liga Cu-8,5%Sn. Além disso, o melhor entendimento do tema pode possibilitar uma economia de energia e tempo ao longo do processamento da liga. É necessário, porém, que a dureza e microdureza do material sejam também incluídas nesse estudo, pois elas estão diretamente associadas à tensão limite de escoamento, a qual é uma propriedade importante para o cálculo da resiliência de materiais utilizados em molas.

O presente trabalho visa contribuir para o estudo das ligas Cu-Sn, investigando as correlações existentes entre microestrutura, variáveis térmicas de solidificação, e resistência mecânica (dureza e microdureza) da liga Cu-8,5%Sn.

O material para elaboração dessa liga foi doado pela indústria Termomecânica, e as medições de composição química e de dureza de amostras retiradas de lingotes da liga foram feitas nos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento dessa mesma indústria. O IFSP *Campus* São Paulo cedeu seus laboratórios, equipamentos, aparelhagem, energia, água e materiais de consumo laboratorial, para que o estudo da influência das variáveis térmicas de solidificação na

microestrutura e na dureza da liga pudesse ser realizado por meio da técnica de solidificação direcional ascendente, tal técnica possibilita uma economia na quantidade de experimentos necessários para estudo, uma vez que são obtidas diferentes microestruturas para diferentes taxas de resfriamento em um mesmo lingote.

1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho é correlacionar a microestrutura de um lingote da liga Cu-8,5%Sn obtido por fundição e solidificação unidirecional ascendente (SUA) com as variáveis térmicas de solidificação, como também com sua resistência mecânica (dureza e microdureza).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Realizar ensaios de dureza e microdureza nas amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn obtida por SUA e relacionar essas grandezas com a velocidade da isoterma *liquidus* e com os espaçamentos dendríticos primário e secundário na zona colunar do lingote.
- Coletar micrografias das amostras e medir seus EDP e EDS, a fim de obter relações matemáticas entre esses espaçamentos e o tempo local de solidificação, entre eles e o tempo local para atingir a temperatura peritética, bem como entre eles e a taxa de resfriamento.
- Determinar por análise micrográfica e uso da técnica *Manual Point Count* a fração de mistura eutetoide ($\alpha+\delta$) presente na zona colunar do lingote e relacioná-la graficamente com a taxa de resfriamento no ponto em que ela é medida e com o número de Fourier.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho está organizado em 6 capítulos, cuja breve descrição é exposta a seguir.

O capítulo 2 traz um breve referencial teórico sobre solidificação, estrutura dendrítica, técnica de solidificação unidirecional ascendente, sistema cobre-estanho e determinação da fração volumétrica de mistura eutetoide presente em ligas do sistema Cu-Sn.

É proposta no capítulo 3 uma adaptação do modelo Ohnaka-Voller para cálculo da fração volumétrica de eutético, a fim de que este permita o cálculo da fração volumétrica de mistura eutetoide, levando-se em consideração a curvatura das linhas *solidus* e *liquidus*.

No capítulo 4 são apresentados os materiais, equipamentos, métodos e técnicas utilizados para o estudo das correlações entre as variáveis térmicas de solidificação, microestrutura, dureza e microdureza presentes na liga Cu-8,5%Sn.

O capítulo 5 é dedicado para a apresentação dos resultados e sua discussão. A macrografia do lingote e análise química das amostras são os primeiros tópicos do capítulo, seguidos pela determinação das variáveis térmicas de solidificação e dos espaçamentos dendríticos. Há um tópico para a apresentação das micrografias, um para fração volumétrica de mistura eutetoide e um para os resultados de dureza, microdureza. Por último várias correlações e comparações entre variáveis térmicas, espaçamentos dendríticos e (micro)dureza são abordadas nos tópicos subsequentes.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento do trabalho e propostas de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLIDIFICAÇÃO

A microestrutura de um metal e de suas ligas é determinada por sua composição química, pelo processo de solidificação e por tratamentos termomecânicos, pelos quais esse metal ou liga venha a passar (LOUTHAN JR., 1998).

Logo após a liga ser fundida e ser vazada no molde, o fenômeno de solidificação começa a acontecer. Ele influenciará diretamente no tamanho dos grãos, no espaçamento dendrítico, no espaçamento lamelar, nas heterogeneidades de composição química, no tamanho, forma e distribuição das inclusões e nas porosidades que estarão presentes no material da peça. Toda essa microestrutura tem relação direta com as características mecânicas do produto obtido (GARCIA, 2007).

A solidificação tem início com a nucleação, que é a formação da fase sólida a partir da líquida. Essa formação ocorre em posições específicas e é caracterizada por contornos bem definidos que separam a nova fase (sólida) da que a gerou (líquida).

A nucleação pode ser homogênea (cuja taxa de nucleação depende dentre outras variáveis da magnitude do super-resfriamento), heterogênea (conseguida por meio de agentes nucleantes) ou dinâmica (resultante da agitação/vibração mecânica).

Quanto mais nucleação houver mais grãos poderão ser formados no material, o que geralmente é desejável, uma vez que quanto menor for o tamanho dos grãos, maior será a resistência mecânica do material e haverá uma maior tendência de formação de grãos equiaxiais, o que levaria a uma isotropia do material.

2.2 ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Pode-se observar dois níveis de estrutura no material sólido: uma macroestrutura e uma microestrutura. Seguindo-se os procedimentos adequados para a obtenção de macrografias e micrografias, a macroestrutura pode ser observada a olho nu, ou com instrumentos ópticos que apresentam um aumento de no máximo 10 vezes, ao passo que a microestrutura só pode ser observada com instrumentos de aumento óptico superior a 10 vezes.

2.2.1 Macroestrutura de Solidificação

A macroestrutura de um lingote fundido pode apresentar três zonas distintas: zona coquilhada, zona colunar e zona equiaxial. A Figura 1 apresenta um esquema dessas três zonas.

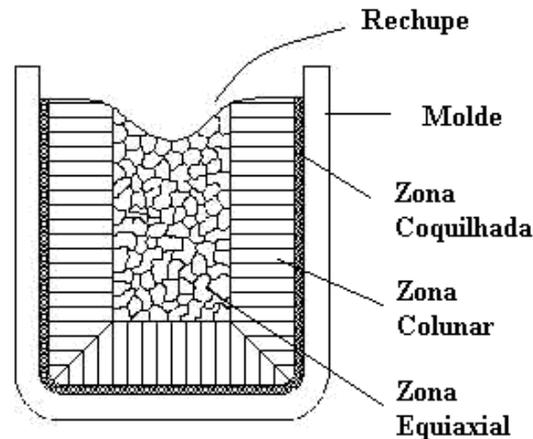


Figura 1- Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007).

A zona coquilhada consiste em uma pequena faixa de grãos orientados de forma aleatória na superfície de contato com a lingoteira, trata-se da primeira zona a se formar na solidificação. A zona colunar apresenta grãos alongados que cresceram no sentido inverso ao de extração de calor, e por esse motivo apresenta propriedades anisotrópicas. A zona equiaxial se forma após a zona colunar, normalmente localizada na região central do lingote. Essa zona possui novos grãos, orientados aleatoriamente e que apresentam propriedades isotrópicas.

Dentre os fatores que influenciam na formação de um determinado tipo de zona, na sua extensão e no tamanho dos grãos formados pode-se citar: as propriedades termofísicas do molde, o grau de superaquecimento do líquido, o pré-aquecimento do molde, a taxa e a direção de resfriamento, a presença ou não de inoculantes (refinadores de grão), a agitação ou a vibração forçada durante a solidificação e o parâmetro de super-resfriamento constitucional do sistema binário ligado à composição da liga, o qual leva em conta a inclinação da linha *liquidus*, o coeficiente de distribuição do soluto e a concentração nominal de soluto da liga (GARCIA, 2007).

2.2.2 Microestruturas de solidificação

O tipo de microestrutura de solidificação que estará presente em uma liga depende do seu grau de super-resfriamento constitucional, o qual por sua vez pode ser avaliado por meio de um critério que leva em conta o gradiente térmico (G_L) à frente da interface sólido/líquido (S/L), a velocidade da interface (v), a concentração de soluto (C_0), a difusividade do soluto no líquido (D), o coeficiente de distribuição do soluto (k), e da inclinação (m) da linha *liquidus* dessa liga.

Para que não ocorra super-resfriamento constitucional e, portanto, para que se tenha uma interface S/L plana e estável durante a solidificação, faz-se necessário que o gradiente térmico do líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperaturas *liquidus* nessa interface. Supondo que a mistura de soluto no líquido ocorra somente por difusão, essa condição de estabilidade da interface S/L pode ser traduzida por meio da expressão (GARCIA, 2007):

$$G_L \geq -\frac{mvC_0(1-k)}{Dk} \quad (2.1)$$

Quando o super-resfriamento constitucional é suficiente para provocar a instabilização da interface S/L, esta pode assumir outras morfologias, como por exemplo a estrutura dendrítica.

2.2.2.1 Estrutura Dendrítica

A microestrutura dendrítica é comumente observada por meio das micrografias de ligas fundidas. A Figura 2 mostra um esquema das estruturas dendríticas típicas e seus espaçamentos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3). O termo **dendrítica** vem da palavra dendrita que se deriva do termo grego *δένδρον* (déndron), cujo significado é árvore.

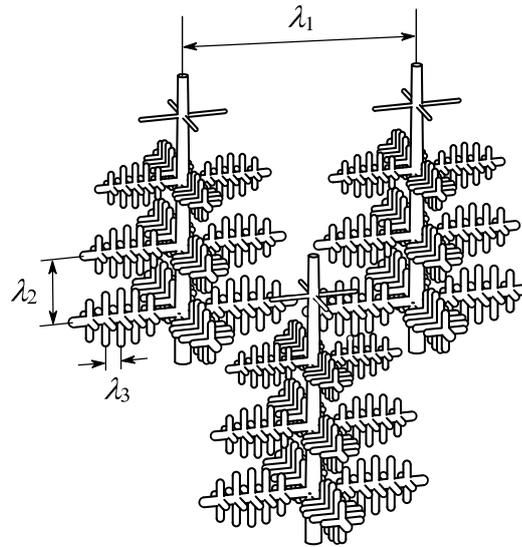


Figura 2- Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional em que (λ_1) , (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários.

Os espaçamentos dendríticos primários (EDP ou λ_1), dendríticos secundários (EDS ou λ_2) e outros de maior ordem podem ser correlacionados com as variáveis térmicas de solidificação e com as propriedades mecânicas da liga em seu estado bruto de solidificação. Para ligas de vários sistemas foram obtidas relações empíricas do tipo:

$$\lambda_1, \lambda_2 = B\dot{T}^{-n} = K(Gv_L)^{-n} \quad (2.2)$$

em que \dot{T} é a taxa de resfriamento na ponta da dendrita, G é o gradiente de temperatura na ponta da dendrita, v_L é a velocidade da isoterma *liquidus*, K e B são constantes e n é um expoente que está entre 0,17 e 0,46 para espaçamentos dendríticos secundários e entre 0,39 e 0,59 para espaçamentos primários (BOUCHARD e KIRKALDY, 1997).

Sugiyama et al. (1974) apresentaram as seguintes equações, obtidas a partir de medidas de λ_1 e λ_2 em grãos colunares presentes em ligas Cu-Sn:

$$\lambda_1 = 1,10 \sqrt{\frac{C_0}{R}} \quad (2.3)$$

$$\log \lambda_2 = -0,26 \log R - 0,02 \log C_0 + 2,4 \quad (2.4)$$

nas quais R ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) é a taxa de resfriamento média no intervalo de solidificação e C_0 (%) é a porcentagem nominal de Sn na liga.

Alguns trabalhos experimentais envolvendo ligas dos sistemas Al-Cu e Al-Si-Cu, Al-Ni solidificadas unidirecionalmente em molde de aço carbono revelaram uma dependência de σ_U (limite de resistência à tração) e σ_e (limite de escoamento) com o espaçamento dendrítico primário e secundário (λ_1 e λ_2) (QUARESMA, SANTOS e GARCIA, 2000; CANTÉ *et al.*, 2010; NASCIMENTO *et al.*, 2017; SANTOS, G. A. *et al.*, 2017), conforme as seguintes relações:

$$\sigma_e, \sigma_U = A + B(\lambda_1)^{-0.5} \quad (2.5)$$

$$\sigma_e, \sigma_U = C + D(\lambda_2)^{-0.5} \quad (2.6)$$

nas quais A , B , C e D são constantes positivas. As equações (2.5) e (2.6) nada mais são do que a equação de Hall-Petch adaptada, com λ_1 e λ_2 no lugar de d (tamanho médio de grão).

Entretanto ensaios de tração de ligas solidificadas podem apresentar resultados inconsistentes e com um indesejável espalhamento devido à resistência à tração ser fortemente dependente da qualidade da superfície do corpo de prova (KAYA *et al.*, 2009). Esse inconveniente pode ser contornado por meio da medição das propriedades mecânicas dureza e microdureza, as quais apresentam correlação direta com a resistência à tração e não necessitam de confecção de corpos de prova muito elaborados com alta qualidade superficial.

A dureza medida por macro ou microindentação na escala Vickers pode ser correlacionada com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (v) ou com o espaçamento celular (λ) por meio das seguintes expressões (KAYA *et al.*, 2009):

$$HV = H_0 + k_1 v^b \quad (2.7)$$

$$HV = H_0 + k_2 \lambda^{-d} \quad (2.8)$$

A equação (2.8) pode ser adaptada para o caso de crescimento dendrítico com o uso do espaçamento dendrítico primário ou secundário no lugar do espaçamento celular, gerando dessa forma duas novas equações:

$$HV = H_{01} + k_{21}\lambda_1^{-d_1} \quad (2.9)$$

$$HV = H_{02} + k_{22}\lambda_2^{-d_2} \quad (2.10)$$

As constantes ($H_0, H_{01}, H_{02}, k_{21}, k_{22}, k$) presentes nas equações (2.7), (2.9) e (2.10) podem ser determinadas por meio do experimento de solidificação unidirecional ascendente com o devido tratamento estatístico dos dados.

A validade da equação de Hall-Petch tem sido questionada ao longo de sua existência. O valor clássico dos expoentes d_1 e d_2 comumente utilizado nas equações (2.9) e (2.10) é 0,5, entretanto há autores que afirmam que os dados experimentais não sustentam esse valor (DUNSTAN e BUSHBY, 2014), bem como há outros pesquisadores que têm sugerido valores diferentes de 0,5 (CORDERO et al., 2016). Segundo Meyers e Chawla (2009) a equação de Hall-Petch não deveria ser considerada como uma lei universal, mas como uma aproximação válida dentro de uma faixa de valores de tamanho de grão, ou mais especificamente, dentro de uma faixa de valores de espaçamento dendrítico.

Seguindo a sugestão de Kaya *et al.* (2009), e aplicando-a na solidificação de ligas do sistema Cu-Sn, pode-se correlacionar a dureza Vickers por macro e microindentação com os espaçamentos dendríticos primários ou secundários e com a velocidade de crescimento por meio das seguintes expressões:

$$HV = k_3 v^b \quad (2.11)$$

$$HV = k_{41}\lambda_1^{-d_1} \quad (2.12)$$

$$HV = k_{42}\lambda_2^{-d_2} \quad (2.13)$$

Os valores de k_3, k_{41}, k_{42}, d_1 e d_2 presentes nas equações (2.9), (2.10), (2.11), (2.12) e (2.13) são determinados estatisticamente por meio de dados provenientes do experimento de solidificação unidirecional ascendente e do ensaio de dureza nas amostras retiradas.

Kaya *et al.* (2009) mediram a dureza de três ligas de alumínio solidificadas em fornos do tipo Bridgman tanto em seções transversais quanto em longitudinais das

amostras. A análise de seus dados mostra que os valores médios de microdureza obtidos em seções longitudinais das amostras foram sempre inferiores aos valores médios obtidos nas correspondentes seções transversais (diferença em geral inferior a 3%). Apesar de pequena, essa diferença é sistemática e não foi explicada por Kaya *et al.* (2009), talvez as condições de solidificação unidirecional ascendente possam justificar a diferença de microdureza nas duas direções, mas aparentemente não há relatos de pesquisadores que esclareçam o motivo de uma ser menor do que a outra.

A dureza e microdureza de ligas fundidas são influenciadas, entre outros fatores, pela presença de (micro)porosidades, de compostos intermetálicos (IMC – *intermetallic compound*) ou de outras fases que possam surgir durante a solidificação, bem como por seu formato, quantidade e distribuição espacial ao longo da microestrutura.

Geralmente espera-se que para pequenos espaçamentos celulares, dendríticos ou interfásicos a (micro)dureza seja maior, entretanto há contraexemplos. Silva *et al.* (2017) estudaram os efeitos da quantidade de eutético e de um IMC ($\gamma\text{-Cu}_5\text{Zn}_8$) na dureza de uma liga ternária de solda (Sn-Zn-Cu) em função do espaçamento existente entre fases do eutético. Silva e seus colaboradores propuseram uma equação experimental do tipo Hall-Petch relacionando a dureza Vickers (HV) e o espaçamento entre fases (λ), medido em micrometros, por meio de uma função quadrática ($HV = 39 - 51,2(\lambda)^{-\frac{1}{2}} + 28((\lambda)^{-\frac{1}{2}})^2$). Essa função apresenta valores de dureza maiores para espaçamentos maiores dentro do intervalo estudado por esses pesquisadores. Brito *et al.* (2015) obtiveram uma função quadrática com concavidade voltada para baixo, ao relacionarem a microdureza Vickers com o EDS da liga Al-3%Mg, e obtiveram uma função do tipo Hall-Petch com inclinação negativa para a liga Al-3%Mg-1%Si. Ambas as ligas foram solidificadas unidirecionalmente e apresentavam maiores valores de microdureza para EDS maiores. Vasconcelos *et al.* (2014) relacionaram o espaçamento dendrítico primário da liga de Al-5,5%Sn solidificada direcionalmente com sua microdureza e obtiveram uma equação de Hall-Petch com inclinação negativa, indicando que para valores maiores de EDP, a dureza também crescia.

2.3 TÉCNICA DE SOLIDIFICAÇÃO

2.3.1 Solidificação Unidirecional Ascendente

A solidificação unidirecional ascendente consiste em resfriar e solidificar um metal de baixo para cima. Isso é alcançado por meio de um resfriamento da superfície inferior do molde, evitando-se ao mesmo tempo a extração de calor pelas paredes laterais do molde.

Essa técnica de solidificação permite minimizar os efeitos de convecção no metal líquido (GARCIA, 2007) e diminuir a possibilidade de nucleação de cristais nas paredes laterais do molde e à frente da interface de crescimento, quando a densidade da fase sólida for maior que a da fase líquida. Além disso, a técnica possibilita uma melhor troca de calor pela base, uma vez que mesmo havendo contração do material na solidificação esse tende a ficar encostado na base pela ação gravitacional.

Nascimento *et al.* (2017) utilizaram um dispositivo que promove a solidificação unidirecional ascendente para o estudo de ligas de alumínio, conforme mostra a Figura 3.

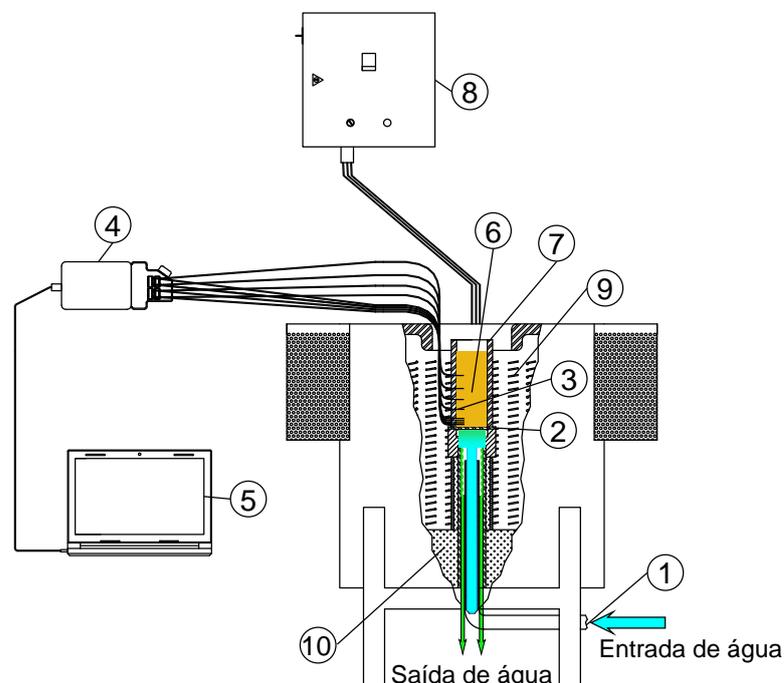


Figura 3- Dispositivo de solidificação ascendente em corte parcial: (1) Entrada de água, (2) base de aço ABNT 1020, (3) Termopares, (4) Aquisitor de sinais, (5) computador e software de aquisição de sinais, (6) Liga fundida, (7) Lingoteira bipartida, (8) Controlador de temperatura, (9) Aquecedores elétricos (resistências elétricas), (10) Isolamento térmico

Observando-se a Figura 3, percebe-se que o dispositivo consiste em uma lingoteira de aço inoxidável (7), em que o metal líquido é vazado. Na base dessa lingoteira está posicionada uma chapa de aço ABNT 1020 (2), que possui na face oposta ao contato com o metal líquido uma superfície que será resfriada por um fluxo de água (1) acionado no início do processo de solidificação. A lingoteira fica posicionada dentro de um forno com resistências elétricas (9) que mantêm a temperatura do metal líquido constante por meio de um controlador lógico programável (CLP) (8), evitando o resfriamento e a formação de cristais na superfície lateral da lingoteira. Quando o fluxo de água é acionado, o forno é imediatamente desligado. O monitoramento das temperaturas no processo de solidificação é realizado por termopares (3) fixados na lateral da lingoteira, que são conectados a um sistema de aquisição de dados (4,5), permitindo a visualização e armazenagem dos valores de temperatura no computador (5). Esses dados são analisados posteriormente permitindo avaliar variáveis térmicas como a taxa de resfriamento, o gradiente térmico e a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

O mesmo dispositivo foi utilizado para a solidificação unidirecional ascendente da liga Cu-8,5%Sn, a qual é tema do presente trabalho.

2.4 SISTEMA COBRE-ESTANHO

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema cobre-estanho encontra-se representado na Figura 4.

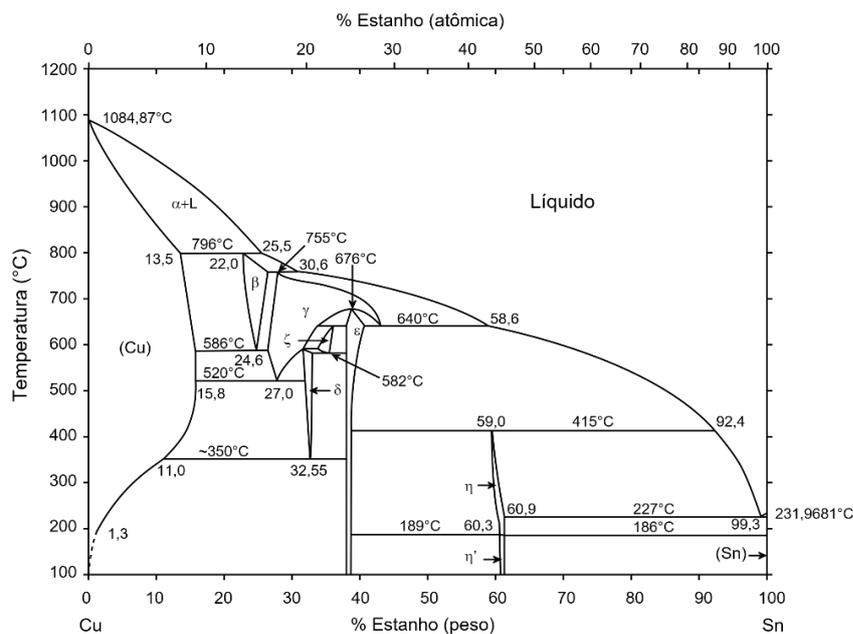


Figura 4 - Diagrama de Equilíbrio de fases do sistema cobre-estanho. Adaptado de (SAUNDERS e MIODOWNIK, 1990).

O cobre puro apresenta uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) ao passo que o estanho puro se organiza em uma estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC). Quando os dois formam uma liga, é possível encontrar em sua microestrutura diferentes fases, conforme a composição química da liga e a temperatura em que ela se encontra.

O sistema Cu-Sn apresenta dez fases sólidas estáveis (α , β , γ , δ , ε , ζ , η , η' , βSn e αSn), três reações peritéticas, duas peritetoídes, uma eutética, quatro eutetoídes, uma metatética e uma congruente (SAUNDERS e MIODOWNIK, 1990).

Conforme o diagrama de equilíbrio Cu-Sn mostra, ligas desse sistema com até 20% de Sn deveriam apresentar na temperatura ambiente duas fases: α (solução sólida de estanho no cobre) e ε (Cu_3Sn), o que não se verifica na prática. As ligas com até 5% de Sn são homogêneas e apresentam na temperatura ambiente somente a fase α , ao passo que a microestrutura das ligas que apresentam de 5 a 20 (%p) de Sn é composta pela fase α e pela mistura eutetoíde ($\alpha + \delta$), sendo a fase δ ($\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$) um composto intermetálico frágil e duro. A fase ε não comparece na microestrutura dessas ligas porque os átomos de estanho apresentam uma baixa difusibilidade em temperaturas inferiores a 350 °C (KONEČNÁ e FINTOVÁ, 2012).

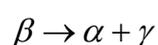
A liga tema desse trabalho, Cu-8,5%Sn, apresenta uma temperatura *liquidus* (T_L) de 1026 °C e uma temperatura *solidus* (T_S) de 882 °C, o que faz com que ela se inclua no grupo das ligas com grande intervalo de solidificação ($110\text{ °C} \leq \Delta T_{SL} \leq 170\text{ °C}$), conforme classificação usada por Konečná e Fintová (2012).

A presença da mistura eutetoíde ($\alpha + \delta$) na liga Cu-8,5%Sn pode ser explicada por uma série de reações que ocorrem devido a seu grande intervalo de solidificação e ao rápido resfriamento da liga.

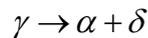
Durante o resfriamento, a liga sofre segregação de soluto, a qual enriquece a última porção líquida a se solidificar com estanho suficiente para que ocorra a seguinte reação peritética a 796 °C:



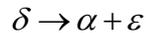
Com o decaimento da temperatura, a fase β ($\text{Cu}_{17}\text{Sn}_3$) sofre uma reação eutetoíde a 586 °C, produzindo as fases α e γ (Cu_3Sn , com $a = 6,1176\text{ \AA}$), conforme indicado pela reação abaixo (FÜRSTAUER *et al.*, 2013):



A 520 °C a fase γ sofre a reação eutetoide (FÜRSTAUER *et al.*, 2013):



A reação final que ocorreria nesse resfriamento seria a transformação eutetoide:



Essa reação, porém, ocorre com velocidade extremamente lenta e só pode ser acelerada por meio de tratamento térmico prolongado em baixa temperatura (COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION, 1992).

A extensa segregação que ocorre nesse sistema pode ser explicada por seu coeficiente de redistribuição de soluto (k), o qual pode ser calculado pela expressão:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.14)$$

na qual C_S é a concentração de soluto no sólido e C_L é a concentração de soluto no líquido durante o processo de solidificação.

O coeficiente de redistribuição do sistema Cu-Sn à 796 °C terá o seguinte valor:

$$k = \frac{13,5}{25,5} = 0,53$$

Esse coeficiente inferior a unidade ($k = 0,53 < 1$) explica por que durante a solidificação da liga Cu-8,5%Sn o soluto vai sendo segregado para o líquido remanescente.

A inclinação média da linha *liquidus* no trecho que vai de 0 a 25,5% de Sn pode ser calculada pela expressão:

$$m = \frac{\Delta T_L}{\Delta C} \quad (2.15)$$

na qual ΔT_L é a variação da temperatura *liquidus* no trecho e ΔC é a variação de concentração de soluto no mesmo trecho.

Usando os dados do diagrama de fases de equilíbrio (Figura 4), obtém-se o valor médio da inclinação da linha *liquidus*:

$$m = \frac{798 - 1084,87}{25,5 - 0} = -11,2 \frac{^\circ\text{C}}{\% \text{Sn}}$$

2.4.1 Morfologia das fases de algumas ligas do sistema Cu-Sn

2.4.1.1 Morfologia das fases de ligas com 5 a 20(%p) de Sn

Geralmente nessas ligas comparecem a fase α e a fase δ . A fase α se encontra em forma de dendritas, quando a liga é solidificada por processos comuns de fundição, e a mistura eutetoide ($\alpha+\delta$) se encontra na região interdendrítica ou nos contornos de grão. A mistura eutetoide apresenta uma coloração azul clara, quando examinada ao microscópio óptico após a amostra ter passado por ataque químico adequado. Essa mistura mostra-se com um aspecto serrilhado junto aos contornos de grão (TAŞLIÇUKUR *et al.*, 2012; MARTORANO, 1998). A Figura 5 apresenta uma micrografia com a presença da mistura eutetoide na região interdendrítica da liga Cu-8%Sn.

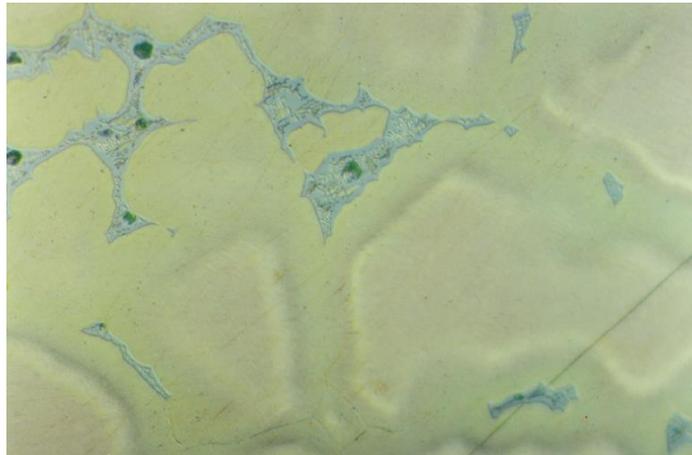


Figura 5 - Microestrutura da seção transversal de um lingote da liga Cu-8%Sn, mostrando a mistura eutetoide ($\alpha+\delta$) azulada. Ataque químico inicial com reagente: 20mL NH_4OH , 10 mL H_2O_2 . Ataque final com reagente: 500 mL Etanol, 25g FeCl_3 , 15 mL HCl . Aumento 380 X. (MARTORANO, 1998).

Em seu estudo sobre o controle da estrutura dendrítica do bronze Cu8Sn, Matorano e Capocchi (2000a) obtiveram por meio de solidificação unidirecional dendritas de fase α que apresentavam placas formadas por coalescência de braços secundários adjacentes. A presença dessas placas ficou mais evidente na região onde a macroestrutura era equiaxial, o que de certa forma justifica a maior coalescência de braços secundários e terciários, uma vez que o tempo local de solidificação nessa região é maior (MARTORANO e CAPOCCHI, 2000a). A Figura 6 traz um esquema dessas placas e sua classificação segundo Bower (1965).

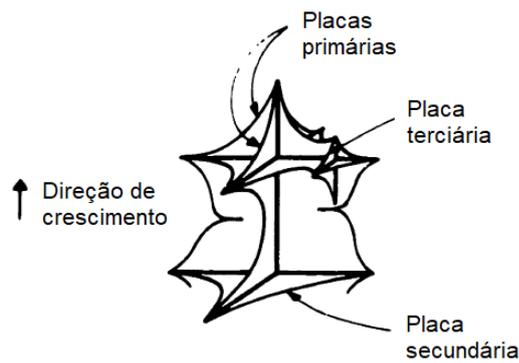


Figura 6 – Figura esquemática de parte de uma dendrita, na qual estão assinaladas as posições das placas primárias, secundárias e terciárias. Adaptado de Bower (1965).

As placas primárias podem ser formadas pelo coalescimento de braços secundários paralelos provenientes do mesmo braço primário de dendrita, ou como Bower (1965) sugere, elas podem surgir nos primeiros estágios da solidificação sem que braços secundários bem desenvolvidos venham a ser formados.

A presença de placas primárias na microestrutura dendrítica dessas ligas explica porque nas micrografias de seções longitudinais de lingotes solidificados unidirecionalmente aparecem dendritas com um aspecto em forma de X.

As placas primárias fazem com que a dendrita assuma um formato parecido com o de uma viga com seção transversal em forma de cruz. Caso se faça uma seção por um plano quase paralelo aos braços primários dessas dendritas, como mostra a Figura 7, surgirão na correspondente micrografia da seção estruturas em forma de X, dando a impressão de se ter dendritas em formato quiástico.

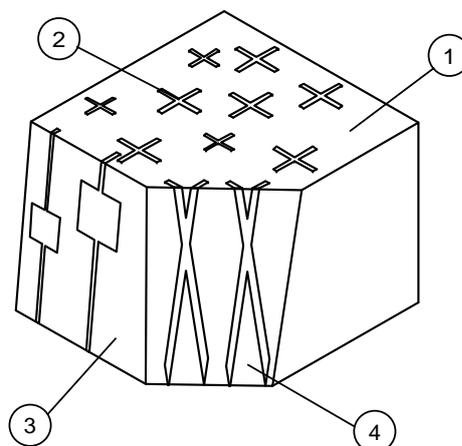


Figura 7 – Esquema que explica o aspecto das dendritas conforme o plano de corte. As dendritas que apresentam placas primárias, quando seccionadas por um plano transversal (1) têm sua seção semelhante a uma cruz (2). Caso as dendritas sejam seccionadas por planos (3 e 4) quase paralelos a seus eixos, suas seções mudam de formato. Adaptado de (MARTORANO e CAPOCCHI, 2000a).

2.4.1.2 Morfologia das fases de ligas com mais de 20(%p) de Sn

Srinivasan e Glover (2007) analisaram um bronze, cuja dureza era de 480 VPN, usado para fazer espelhos na vila de Aranmula em Kerala na Índia e constataram que sua composição tinha aproximadamente 32,5(%p) de Sn e sua microestrutura era praticamente formada de fase δ , conforme mostra a Figura 8.

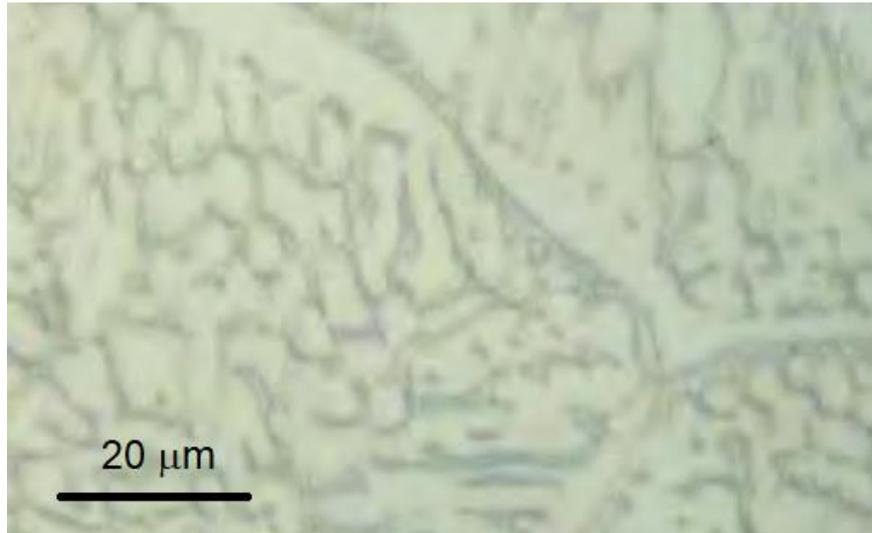


Figura 8 – Micrografia mostrando a microestrutura composta praticamente por fase delta (branca e prateada) de um bronze com alto teor de Sn. Reagente: FeCl_3 . Aumento 1000 X. Adaptado de (SRINIVASAN e GLOVER, 2007).

Pela Figura 8 pode-se perceber que a fase delta (branca e prateada) praticamente manteve-se íntegra diante do ataque químico do reagente FeCl_3 , ao passo que este atacou mais a mistura eutetoide que se apresenta como uma malha azul na foto.

Korneva *et al.* (2016) estudaram o refinamento de grão de compostos intermetálicos do sistema Cu-Sn, utilizando a liga Cu-36%Sn, a qual foi fundida a vácuo em um forno de indução. A microestrutura do produto bruto de fusão consistia em lâminas brilhantes e escuras alternadas de 50 a 100 μm de espessura, conforme mostra a Figura 9.

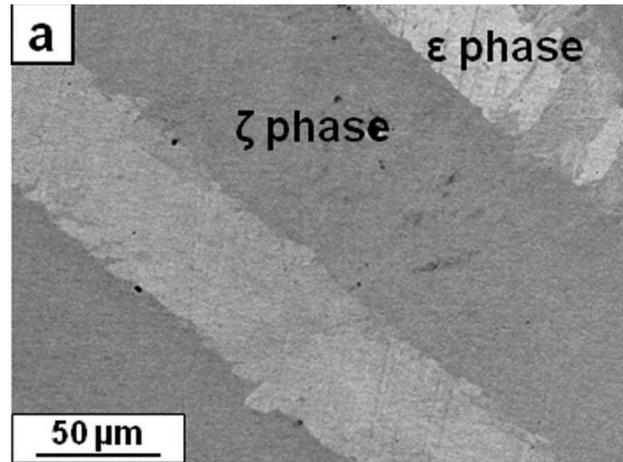


Figura 9 - Micrografia de MEV (microscopia eletrônica de varredura) da liga Cu₃₆Sn (%p) no modo BSE. A fase ζ é a mais escura e a fase ε é a mais brilhante. Adaptado de (KORNEVA *et al.*, 2016).

O mesmo estudo revelou que as lâminas de fase ζ tinham a mesma orientação e eram quase um único cristal. A fase ε também era composta de lâminas paralelas com mesma orientação, entretanto, dentro dessas lâminas alguns grãos menores e subgrãos puderam ser detectados. A nanodureza das duas fases intermetálicas foi medida no estado bruto de fundição, obtendo-se os seguintes valores: (5,4±0,1) GPa e (4,6±0,3) GPa, para as fases ζ e ε respectivamente (KORNEVA *et al.*, 2016).

Sang, Du e Ye (2009) observaram a microestrutura da fase ε por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). A fase estava presente em uma liga do sistema Cu-Sn com 50% de Sn, a qual foi fundida em forno de fusão de arco (*arc-melting*) com atmosfera de argônio. A Figura 10a apresenta a micrografia obtida por MEV da liga Cu-50%Sn.

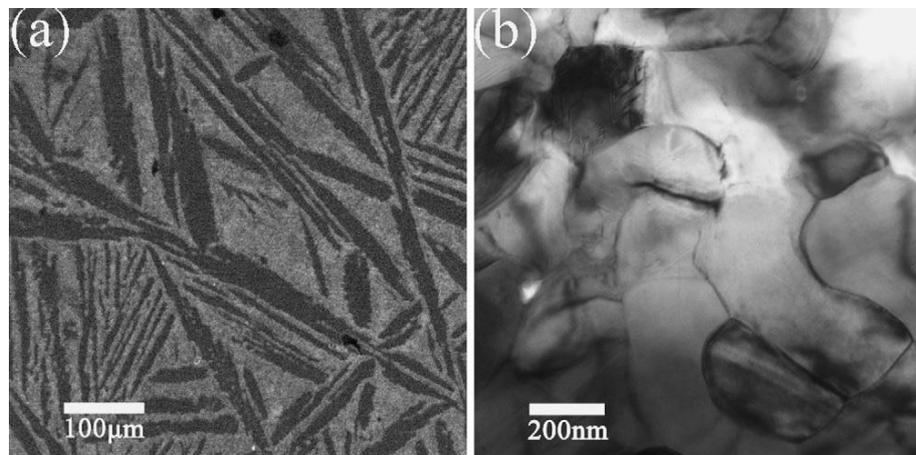


Figura 10 – (a) Micrografia obtida por MEV da liga Cu-50%Sn. As áreas mais claras são estanho em grãos refinados e as áreas escuras são dendritas de Cu₃Sn (fase ε). Reagente: 5g FeCl₃, 50 mL HCl e 100 mL de H₂O. (b) Micrografia de MET da fase Cu₃Sn finamente granulada localizada próxima às dendritas também da fase Cu₃Sn. Adaptado de (SANG, DU e YE, 2009).

As dendritas mostradas na Figura 10a apresentam um comprimento de algumas centenas de micrometros e uma largura de algumas dezenas de micrometros.

A investigação mais profunda com MET revelou que essas dendritas de fase ε possuíam uma superestrutura do tipo célula ortorrômbica de Cu_3Ti e que na região entre as dendritas e os grãos de Sn havia uma outra fase Cu_3Sn . Essa fase ε mais refinada apresentava um tamanho de grão da ordem de algumas centenas de nanômetros, como mostra a Figura 10b.

Chromik *et al.* (2003) determinaram a nanodureza das fases Cu_6Sn_5 (η) e Cu_3Sn (ε) usando soldas de composição próxima a eutética do sistema ternário Sn-Ag-Cu. Para a fase Cu_6Sn_5 o valor de nanodureza encontrado foi de $(6,5 \pm 0,3)$ GPa e para a fase Cu_3Sn foi de $(6,2 \pm 0,4)$ GPa. Deng *et al.* (2004) mediram também a dureza dessas duas fases usando para sua composição juntas de solda (Sn-3,5Ag/Cu) entre duas folhas de placas de cobre (diâmetro de 9,5 mm e 3 mm de espessura) numa placa de aquecimento. Os valores de nanodureza obtidos foram: $(6,38 \pm 0,21)$ GPa e $(6,12 \pm 0,17)$ GPa para as fases Cu_6Sn_5 e Cu_3Sn , respectivamente.

A micrografia obtida por Deng *et al.* (2004) após refluxo de duas semanas sobre uma das juntas de solda revelou uma fase η com morfologia nodular e uma fase ε com morfologia aproximadamente planar, conforme mostra a Figura 11.

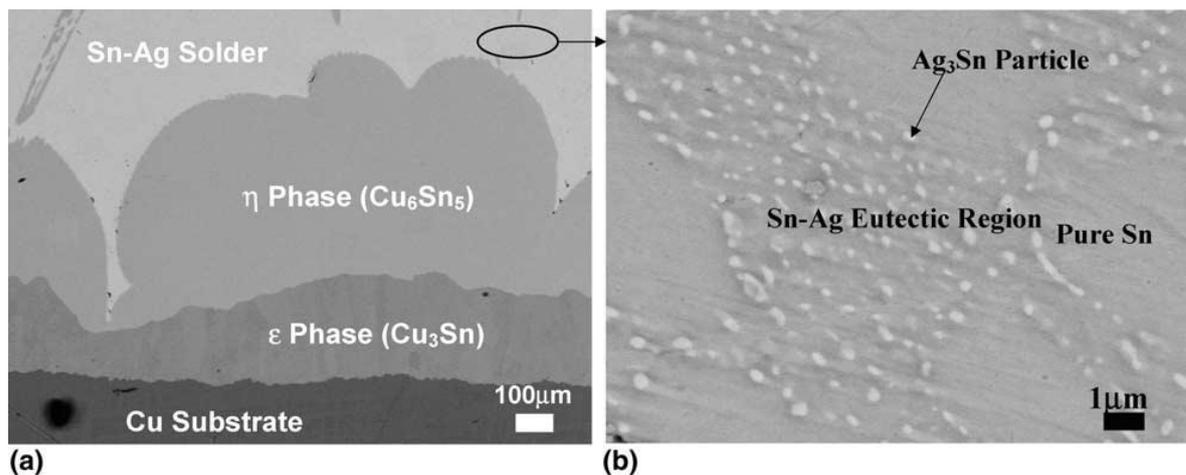


Figura 11 – Micrografia mostrando (a) a microestrutura dos intermetálicos existentes entre a solda e o substrato de cobre após refluxo de duas semanas, (b) uma ampliação da solda Sn-Ag na região elíptica mostrada em (a). Adaptado de (DENG *et al.*, 2004).

2.5 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA TEÓRICA DE EUTETOIDE

É interessante ter-se um padrão de comparação teórico para a fração volumétrica de eutetoide ($\alpha + \delta$), uma vez que essa quantidade pode afetar a dureza e ductilidade das ligas do sistema Cu-Sn.

A fração volumétrica de eutetoide ($V_{v \text{ eutetoide}}$) presente na liga tema deste trabalho deve ser igual à fração volumétrica de líquido remanescente no momento em que o processo de solidificação atinge a temperatura peritética (796 °C), supondo-se que todo o líquido se solidifique até antes de 755 °C: A fase líquida reagirá com a fase α da liga e se transformará em fase β , a qual por sua vez dará origem, juntamente com o restante do líquido, à mistura eutetoide ($\alpha + \delta$), conforme foi visto no item 2.4.

Durante a solidificação da liga Cu-8,5%Sn, a partir de sua temperatura *liquidus*, o estanho presente é segregado para a fase líquida. Essa fase com cada vez mais estanho e menos volume pode chegar à temperatura de 796 °C com uma composição mássica de estanho de 25,5%, conforme indica a linha *liquidus* no diagrama de fases em equilíbrio mostrado na figura 4. Isso significa que na temperatura *solidus* da liga (882 °C) e até mesmo abaixo dela pode ainda existir líquido no sistema. Essa ideia é corroborada pelo exame do diagrama de fases prático do sistema Cu-Sn, confeccionado em situações nas quais ligas são submetidas a condições usuais de resfriamento em coquilha ou areia, conforme apresentado na Figura 12c (SCOTT, 1991).

A linha vermelha tracejada presente no diagrama da direita (Figura 12c) indica que para um teor de 8,5% em massa de estanho a temperatura *liquidus* praticamente não muda em relação ao diagrama de equilíbrio (Figura 12a), ao passo que a temperatura de solidificação passa a ser a temperatura do ponto peritético, cerca de 86 °C a menos que a temperatura *solidus* da liga em equilíbrio.

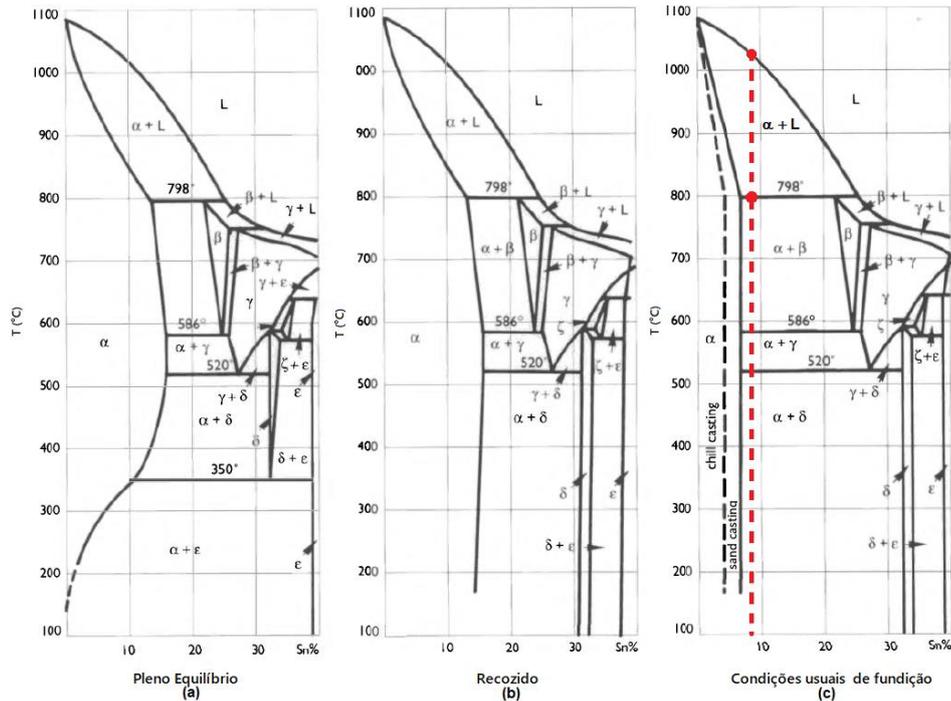


Figura 12 - Diagramas do sistema Cu-Sn na faixa de composição mássica entre 0 e 25,5% de Sn em três situações: (a) Diagrama de Equilíbrio, (b) Diagrama de fases após recozimento e (c) Diagrama de fases em condições usuais de fundição: *sand casting* (fundição em areia) e *chill casting* (fundição em coquilha). Adaptado de (SCOTT, 1991).

A suposição de que todo líquido se solidifique antes de 755 °C parece ser razoável, uma vez que, segundo Martorano (1998), simulações com seu modelo numérico para o cálculo da severidade de microsegregação na liga Cu-8%Sn indicaram que havia não mais que 12% (em volume) de líquido no momento em que a temperatura do sistema atingiu a temperatura peritética (796°C), como também indicaram que 10 °C abaixo dessa temperatura todo o sistema já se encontrava no estado sólido.

A equação clássica de Scheil pode ser utilizada para determinar a quantidade máxima teórica de eutetoide ($V_{\text{eutetoide}}^{\text{Scheil}}$), supondo que não haja difusão no sólido, que as linhas *liquidus* e *solidus* possam ser aproximadas por retas e que a solidificação ocorra em condições de mistura completa de soluto no líquido. Essa quantidade máxima teórica é igual à fração volumétrica de líquido existente na temperatura peritética (f_L^{Scheil}) e pode ser calculada por:

$$V_{\text{eutetoide}}^{\text{Scheil}} = f_L^{\text{Scheil}} = 1 - f_S^{\text{Scheil}} = \left(\frac{C_L}{C_0} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (2.16)$$

na qual C_L é a concentração mássica de soluto no líquido ainda presente (0,255), C_0 é a concentração mássica nominal de soluto na liga e k é o coeficiente de redistribuição médio no intervalo de solidificação.

A equação de Ohnaka modificada por Voller (1999) permite o cálculo da fração volumétrica teórica máxima de eutético ($V_{V\text{ eut}}^{\text{OhnakaMod}}$) numa liga binária, e pode ser expressa matematicamente por meio da seguinte expressão:

$$V_{V\text{ eut}}^{\text{OhnakaMod}} = f_L^{\text{OhnakaMod}} = 1 - f_S^{\text{OhnakaMod}} = 1 - \frac{1}{1 - \beta k} \left(1 - \left(\frac{C_L}{C_0} \right)^{\frac{(1-\beta k)}{k-1}} \right) \quad (2.17)$$

na qual $f_L^{\text{OhnakaMod}}$ é a fração volumétrica de líquido presente no momento em que a solidificação atinge a temperatura eutética e β é um parâmetro de difusão.

O valor de β pode ser calculado por meio da seguinte expressão:

$$\beta = \frac{2\alpha}{(1 - f_{\text{eut}})^2 + 2\alpha} \quad (2.18)$$

na qual f_{eut} é a fração volumétrica de eutético formado durante a solidificação e α é o número de Fourier.

O número de Fourier (α) é definido pela seguinte expressão:

$$\alpha = \frac{D_s t_{SL}}{L^2} \quad (2.19)$$

na qual D_s é o coeficiente de difusão do soluto no sólido e t_{SL} é o tempo para que o sistema saia da temperatura *liquidus* e chegue à temperatura *solidus*.

Voller (1999) chegou à expressão (2.17), assumindo as seguintes hipóteses:

- Há mistura completa de soluto no líquido;
- A taxa de variação temporal da concentração mássica de soluto no líquido é constante;
- Só existe difusão no sólido;
- As linhas *liquidus* e *solidus* podem ser aproximadas por retas;
- Não há engrossamento dos braços dendríticos secundários;
- O comprimento característico de difusão (L) é metade do EDS;

- g. A cada instante de tempo a distribuição de soluto no comprimento característico de difusão pode ser aproximada por uma função quadrática do tipo $C_S = kC_L + c[x^2 - (f_S L)^2]$, na qual c é uma constante, f_S é a fração volumétrica de sólido, C_S é a concentração mássica de soluto na posição x da fase sólida, medida a partir do eixo de simetria do braço dendrítico secundário e $0 \leq x \leq f_S L$.

A equação de Ohnaka modificada (2.17) pode ser adaptada tal que permita o cálculo da fração de mistura eutetoide presente na liga Cu-8,5%Sn. Nenhuma das sete hipóteses precisa ser modificada para se fazer tal adaptação, basta apenas trocar-se o termo eutético por eutetoide na equação (2.17), para que ela assuma a forma:

$$V_{\text{eutetoide}}^{\text{OhnakaMod}} = f_L^{\text{OhnakaMod}} = 1 - f_S^{\text{OhnakaMod}} = 1 - \frac{1}{1 - \beta k} \left(1 - \left(\frac{C_L}{C_0} \right)^{\frac{(1-\beta k)}{k-1}} \right) \quad (2.20)$$

na qual $C_L = 0,255$.

Embora a equação (2.20) pareça ser idêntica à (2.17), o valor do parâmetro β agora é calculado por:

$$\beta = \frac{2\alpha}{(1 - f_{\text{eutetoide}})^2 + 2\alpha} \quad (2.21)$$

Como já foi salientado a fração volumétrica de eutetoide ($f_{\text{eutetoide}}$) deve ser igual à fração volumétrica de líquido presente no momento em que a solidificação atinge a temperatura peritética (796 °C), por essa razão é que $V_{\text{eutetoide}}^{\text{OhnakaMod}}$ é igual a $f_L^{\text{OhnakaMod}}$ na equação (2.20).

O cálculo do número de Fourier (α) por meio da equação (2.19) apresenta dois problemas: O tempo real de solidificação local não é exatamente igual a t_{SL} e o coeficiente de difusão (D_S) não é constante ao longo da solidificação.

O primeiro problema pode ser solucionado, utilizando-se no lugar de t_{SL} o tempo que determinado ponto do sistema leva para sair da temperatura *liquidus* e chegar à temperatura de reação peritética (t_{PL}), uma vez que há líquido suficiente para a formação da fase β , a qual dará origem, juntamente com o líquido remanescente, à mistura eutetoide ($\alpha+\delta$) em um momento posterior.

O segundo problema pode ser contornado, utilizando-se no lugar de D_s o valor do coeficiente de difusão médio do soluto na fase sólida (D_{Sm}) durante o intervalo de solidificação.

A difusividade de soluto na fase sólida pode ser calculada por meio da seguinte fórmula:

$$D_s = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.22)$$

na qual D_0 (m²/s) é o fator de frequência, Q (kJ/mol) é a energia de ativação e R (kJ/mol K) é a constante universal dos gases. Os valores de D_0 e Q podem ser escolhidos ou interpolados a partir dos dados da Tabela 1 (HOSHINO *et al.*, 1980).

Tabela 1 - Fator de frequência e energia de ativação em ligas Cu-Sn. Adaptado de (HOSHINO *et al.*, 1980).

Composição (%at Sn)	D_0 (10 ⁻⁴ m ² /s)	Q (kJ/mol)
0	0,486*	183*
1	0,295	177
2	0,240	173
3	0,313	173
4	0,265	169
5	0,666	174
6	1,02	175

* Estimado por extrapolação

Dessa forma, uma relação mais adequada para o cálculo do parâmetro α seria a seguinte:

$$\alpha = \frac{D_{Sm} t_{PL}}{L^2} \quad (2.23)$$

na qual L é supostamente igual à metade do espaçamento dendrítico secundário, e D_{Sm} é o valor médio de D_s no intervalo de solidificação (D_{Sm} , calculado pela média entre a temperatura *liquidus* e a temperatura da reação peritética).

3 CÁLCULO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA (MODELO PROPOSTO)

Neste capítulo é proposto um modelo matemático semi-analítico simples para o cálculo da fração volumétrica de mistura eutetoide presente na liga Cu-8,5%Sn. O modelo se baseia na adaptação feita por Voller (1999) no modelo de Ohnaka, mas incorpora parcialmente a curvatura das linhas *solidus* e *liquidus*.

As grandezas físicas envolvidas nos fenômenos de microsegregação e de difusão de soluto do líquido para o sólido, que ocorrem durante a solidificação, estão listadas abaixo juntamente com seus respectivos símbolos:

- w – Concentração mássica de soluto na fase líquida (ou C_L);
- C_{Si} – Concentração mássica de soluto no sólido na interface sólido/líquido;
- f_S – Fração volumétrica de sólido formado;
- f_{eut} – Fração volumétrica de eutético formado;
- D_S – Coeficiente de difusão do Sn no sólido (fase α) em determinada temperatura;
- D_{Sm} – Coeficiente de difusão médio do Sn no sólido (fase α) no intervalo de solidificação;
- v – Velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido;
- L – Comprimento de solidificação;
- t_{SL} – Tempo de solidificação local;
- k – Coeficiente de redistribuição médio no intervalo de solidificação;

O diagrama adaptado de Saunders e Miodownik (1990) mostrado na Figura 4 do item 2.4 foi utilizado na determinação da concentração mássica de soluto na linha *solidus* em função da concentração mássica de soluto na linha *liquidus* no trecho compreendido entre as temperaturas de 796 °C (Peritético) e 1084,87 °C.

Utilizando-se três temperaturas distintas, foram localizados cinco pontos nas linhas *liquidus* e *solidus*. O primeiro ponto à 1084,87 °C é o ponto em que a concentração mássica de soluto na linha *solidus* é nula, bem como na linha *liquidus*. Há dois outros pontos à 796 °C em que a concentração mássica na linha *solidus* é 0,135 (13,5%) e na *liquidus* é 0,255 (25,5%). Por último, numa temperatura um pouco acima de 900 °C, há mais dois pontos em que as concentrações são 0,0669 (6,69%) e 0,17 (17%) respectivamente.

Com esses pontos, (0;0), (0,17; 0,0669), (0,255; 0,135) foi possível relacionar-se a concentração mássica de soluto na interface S/L do sólido (C_{Si}) com a de soluto na fase líquida (w), por meio da seguinte função quadrática:

$$C_{Si} = 1,5986w^2 + 0,1218w \quad (3.1)$$

A expressão (3.1) é válida no intervalo [0;0,255].

Vale lembrar que o modelo de Ohnaka adaptado por Voller (1999) foi originalmente utilizado para calcular a fração volumétrica de eutético presente em uma liga binária e que ele leva em consideração a difusão de soluto no sólido, mas não o engrossamento dos braços dendríticos secundários.

A Figura 13 mostra um volume de controle entre os braços secundários de dendrita utilizado no modelamento (VOLLER, 1999).

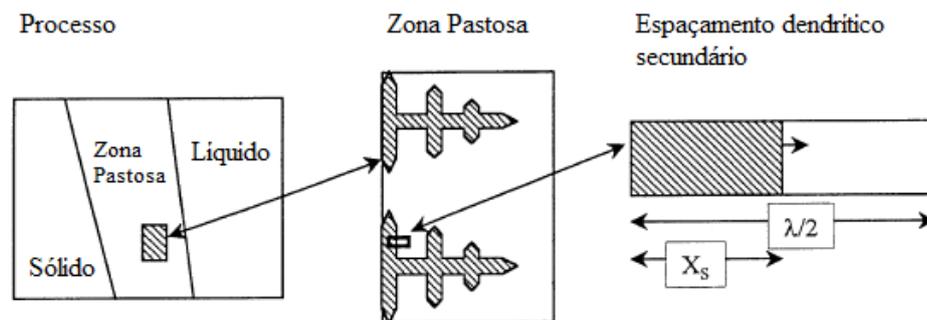


Figura 13 - Volume de controle entre braços secundários da zona pastosa. Adaptado de (VOLLER, 1999).

A equação da conservação das massas entre os braços secundários de dendrita pode ser expressa como:

$$\frac{1}{L} \int_0^{f_s L} C_s dx + (1 - f_s) C_L = C_0 \quad (3.2)$$

Se a equação (3.2) for diferenciada em relação ao tempo obtém-se:

$$\frac{df_s}{dt} C_{Si} - \frac{df_s}{dt} C_L + \frac{1}{L} \int_0^{f_s L} \frac{\partial C_s}{\partial t} dx + (1 - f_s) \frac{dC_L}{dt} = 0 \quad (3.3)$$

O terceiro termo do lado esquerdo da equação (3.3) representa a difusão de soluto do líquido para o sólido.

Se forem mudadas as variáveis para $\tau = \frac{t}{t_{SL}}$ e $\xi = \frac{x}{L}$, e for utilizada a 2ª lei de Fick na interface sólido-líquido, a equação (3.3) assumirá a forma:

$$\frac{df_s}{d\tau} C_{Si} - \frac{df_s}{d\tau} w + \alpha \left. \frac{\partial C_s}{\partial \xi} \right|_i + (1 - f_s) \frac{dw}{d\tau} = 0 \quad (3.4)$$

na qual α é definido pela equação (2.19) e w é o mesmo que C_L .

Segundo Voller (1999), caso se adote o seguinte parâmetro de difusão β definido pela expressão (2.18) e se assuma que $\frac{dw}{d\tau}$ seja constante, o terceiro termo da equação (3.4) poderá ser aproximado por:

$$\alpha \left. \frac{\partial C_s}{\partial \xi} \right|_i = \beta k \frac{dw}{d\tau} f_s \quad (3.5)$$

Com a substituição das equações (3.1) e (3.5) na equação (3.4) e a resolução da equação diferencial de variáveis separáveis no intervalo $0,085 \leq w \leq 0,255$, obtém-se:

$$f_s = \frac{1}{1 - \beta k} \left(1 - \left(\frac{5,465 w}{0,5494 - w} \right)^{\frac{(1 - \beta k)}{0,8782}} \right), \quad w \in [0,085; 0,255] \quad (3.6)$$

Para que a equação diferencial pudesse ser resolvida, assumiu-se que β e k permanecessem constantes ao longo do intervalo de integração.

Pelas razões expostas no item 2.5, o cálculo da fração volumétrica de fase sólida presente na liga Cu-8,5%Sn será mais correto, caso sejam utilizadas as expressões (2.21) e (2.23) para a determinação dos valores de β e α respectivamente.

Note que a função derivada $C_{Si}'(w) = 3,1972w + 0,1228$, proveniente da equação (3.1), apresenta um valor médio de aproximadamente 0,53 no intervalo $[0; 0,255]$, o qual é por definição o valor de k , quando se aproxima a linha *solidus* e a linha *liquidus* por duas retas.

Dessa forma tem-se:

$$k = C_{Si}'(\bar{w}) \approx 0,53 \quad (3.7)$$

na qual \bar{w} é o ponto médio do intervalo $[0; 0,255]$.

A fração volumétrica de mistura eutetoide estimada pelo modelo proposto pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$V_{v(\alpha+\delta)}^{est} = 1 - f_s(w) = 1 - \frac{1}{1 - \beta k} \left(1 - \left(\frac{5,465w}{0,5494 - w} \right)^{\frac{(1-\beta k)}{0,8782}} \right) \quad (3.8)$$

na qual $w = 0,255$.

A expressão (3.8) é válida para $f_s(0,255) \leq 1$, caso aconteça de $f_s(0,255)$ ser superior a 1 (100%), isso significa que o líquido remanescente não chegará a alcançar uma concentração de 0,255 (25,5% de Sn), ou seja todo sólido formado consistirá apenas de fase alfa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo está dividido em 8 seções: etapas para a análise da liga; matéria prima, materiais e equipamentos; preparação das amostras; medição da dureza e microdureza; análise química das amostras, medição dos EDP, medição dos EDS, medição da fração volumétrica de mistura eutetoide.

4.1 ETAPAS PARA A ANÁLISE DA LIGA

O fluxograma representado na Figura 14 apresenta as etapas que foram seguidas para a análise da liga Cu-8,5%Sn e divulgação de seus resultados.

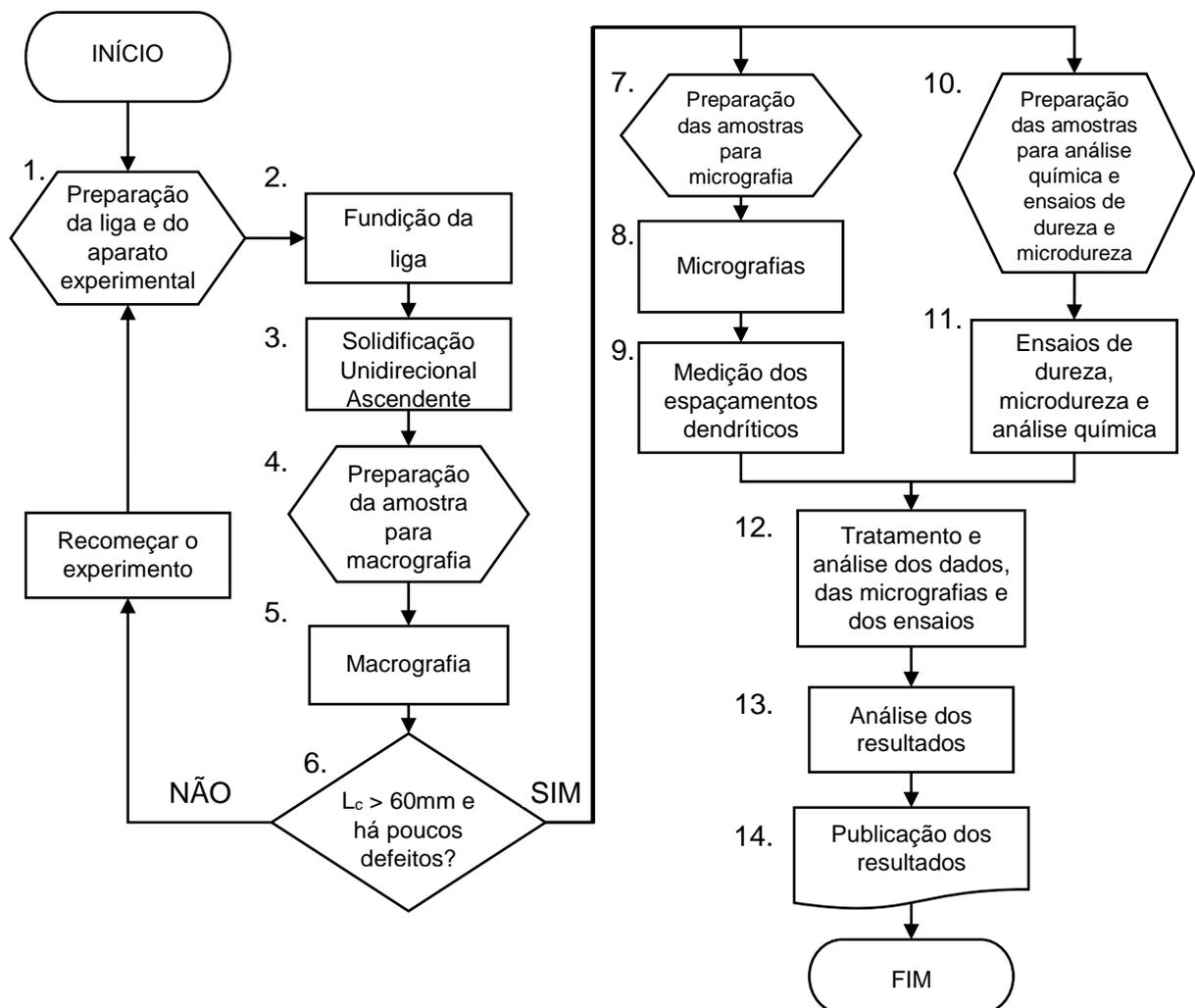


Figura 14 - Fluxograma das etapas da pesquisa da liga Cu-8,5%Sn.

4.2 MATÉRIA PRIMA, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.2.1 Preparação da liga Cu-8,5%Sn

A liga Cu-8,5%Sn foi preparada utilizando-se estanho comercialmente puro e bronze UNS C50700 em formato laminado, cedido pela empresa Termomecanica, cuja composição química está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição Química (%p) da liga UNS C50700

	Cu ⁽¹⁾	Pb	Sn	Fe	P
Mín. %			1,5		
Máx. %	Restante	0,05	2,0	0,10	0,30

(1) %Cu + Soma das porcentagens dos demais elementos = 99,5% mín.

As lâminas de bronze foram traçadas para corte em guilhotina, conforme mostra a Figura 15, de maneira a obterem-se pedaços de formato quadrado com aproximadamente 55 mm de lado.



Figura 15 - Bronze UNS C50700 em formato laminado, traçado para corte em guilhotina.

A Figura 16 mostra o bronze já cortado junto à lingoteira que seria utilizada no experimento de solidificação unidirecional.



Figura 16 - Bronze UNS C50700 cortado em quadrados de aproximadamente 55 mm de lado e empilhado junto à lingoteira.

4.2.2 Preparação do aparato experimental

4.2.2.1 Cimento Refratário

O Cimento refratário (QF-180 da marca Unifrax) à base de fibra cerâmica silico-aluminosa foi utilizado para revestimento e vedação de alguns equipamentos utilizados. Sua composição química está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição Química Típica a seco do cimento refratário QF-180

Composto	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Traços inorgânicos
%p	37,2	59,1	0,7	0,3	0,7	1,4	0,6

4.2.2.2 Cadinho de fusão

Um cadinho de carbetto de silício tipo A/F 6 da marca CORONA foi utilizado para conter o material que foi fundido. Com uma capacidade de suportar até 8,5 kg de Cu, o cadinho foi revestido internamente com cimento refratário, conforme mostra a Figura 17, e foi lixado após ficar seco com lixa 220 *mesh*.



Figura 17- Cadinho de carbetto de silício logo após ser revestido com uma mão de cimento refratário.

4.2.2.3 Forno de fusão

Um forno elétrico tipo Mufla modelo MAC 1700/80 da marca FORTLAB foi utilizado para a fusão da liga. Veja a Figura 18. Sua potência nominal é de 18 kW e sua capacidade interna é de 180 litros. Acoplou-se a esse forno uma tubulação proveniente de um cilindro de argônio para que fosse insuflado esse gás para dentro do forno durante a fusão da liga.



Figura 18 - Forno elétrico tipo mufla acoplado a um cilindro de argônio.

4.2.2.4 Forno de solidificação

O forno de solidificação desenvolvido pelos pesquisadores do IFSP Campus São Paulo foi fabricado pela empresa DJ Fornos com uma potência nominal de 12 kW, e com uma capacidade de suportar até 1200°C.

O forno possui um aspecto cilíndrico com uma abertura superior para a introdução de uma lingoteira munida com termopares e para o vazamento do material fundido, conforme mostra a Figura 19. Sua estrutura é metálica, porém isolada internamente com material refratário. As resistências de aquecimento encontram-se embutidas no material refratário que está disposto cilíndricamente nas laterais internas do forno.

A parte inferior do forno apresenta um orifício por onde entra a tubulação de arrefecimento. Essa tubulação corre por dentro de um tubo isolado termicamente, o qual tem em sua extremidade uma base de apoio que serve como suporte para a chapa de aço ABNT 1020. Em cima dessa chapa fica apoiada a lingoteira bipartida. O fluxo de água proveniente da tubulação de arrefecimento atinge por baixo a chapa de aço ABNT 1020, resfriando tanto a chapa quanto o material fundido que se encontra no interior da lingoteira. A água aquecida pelo contato com a chapa desce por entre os espaços existentes entre a tubulação de arrefecimento e o tubo isolado termicamente, para finalmente sair pela parte inferior do forno.

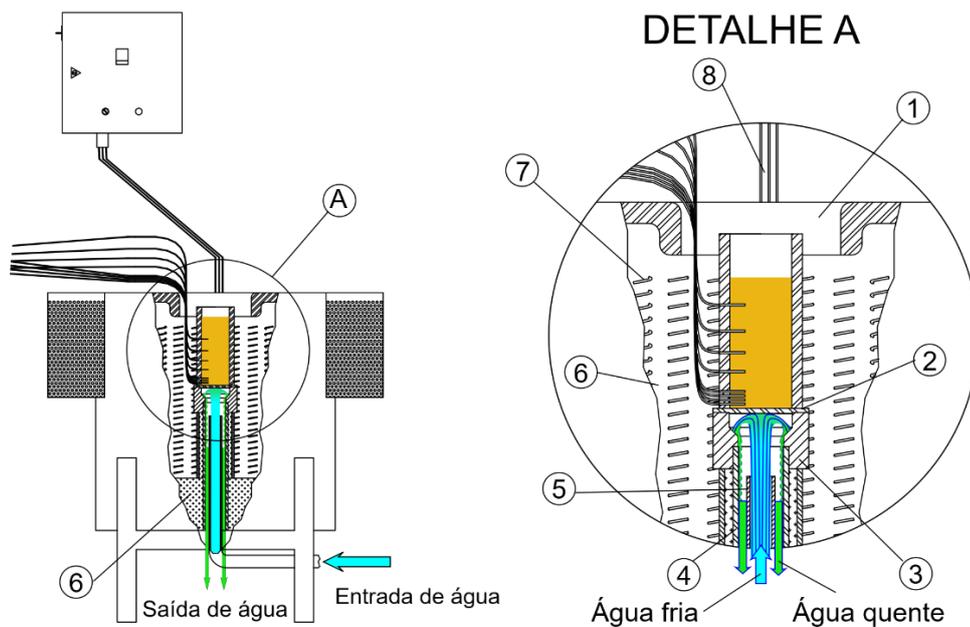


Figura 19 – Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional ascendente. Detalhe A: região de arrefecimento da chapa onde se apoia a lingoteira. Numeração: 1 – Abertura do forno, 2 – chapa de aço ABNT 1020, 3 – Base de apoio da chapa, 4 – tubulação de saída de água, 5 – tubulação de entrada de água, 6 – Material refratário, 7- Resistências de aquecimento, 8 – Cabos de energia, sensoriamento e controle do forno.

4.2.2.5 Chapa de aço ABNT 1020

Chapa sobre a qual a lingoteira bipartida se apoia e que serve para conduzir o calor do metal fundido para a água. A espessura da região de troca de calor é de aproximadamente 4 mm e o diâmetro da chapa é de 90 mm. O material da chapa é capaz de suportar as altas temperaturas do metal fundido (~1200 °C) sem comprometer sua integridade física. Além disso o aço ABNT 1020 foi escolhido por apresentar menor custo e por possuir um coeficiente de condutividade superior ao do aço inoxidável.

Efetuuou-se o lixamento da superfície superior da chapa com lixas 220, 320, 400, 600 e 800 *mesh*. Aplicou-se 5 mãos de cimento refratário sobre a superfície lixada e lixou-se a superfície com lixa 1200 *mesh*, até que a espessura do cimento refratário ficasse com cerca de 0,4 mm.

4.2.2.6 Termopares

Foram utilizados termopares convencionais do tipo K com fio sólido isolado com fibra cerâmica para as medições de temperatura no interior do fundido. Esse tipo de termopar pode trabalhar na faixa que vai de -200 a 1250°C.

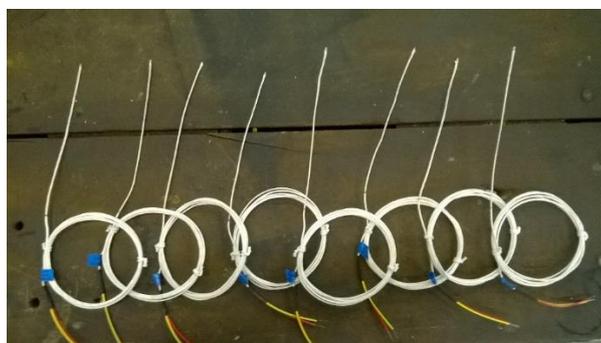


Figura 20 - Termopares do tipo K utilizados no experimento de solidificação unidirecional ascendente.

4.2.2.7 Lingoteira bipartida

A lingoteira bipartida utilizada no experimento é feita de aço inoxidável AISI 304 e possui diâmetro externo de 76 mm, interno de 60 mm e uma altura de 160 mm. Quando montada suas duas partes, ela apresenta 8 orifícios de 2 mm de diâmetro ao longo da junção, a fim de permitir a passagem dos 8 termopares para seu interior. As distâncias dos furos até a extremidade na qual ela se apoia sobre a chapa de troca de calor são de 4, 8, 12, 16, 35, 73 e 98 mm.

Apesar de possuir 6 furos com rosca para a fixação de suas metades por meio de parafusos, optou-se por fazer a fixação das duas partes por meio de duas braçadeiras de aço.

As lingoteiras foram revestidas internamente com cimento refratário e lixadas com lixa 220 *mesh*. Os termopares foram acoplados à lingoteira e as braçadeiras foram afixadas ao conjunto. A lingoteira foi posta em cima da chapa de aço e os vãos das junções foram vedados com cimento refratário.

4.2.2.8 Sistema de aquisição de dados

Os dados de tempo e temperatura do experimento foram coletados por meio de um sistema de aquisição que é composto pelo módulo NI 9212 da empresa National Instruments (o qual possui 8 canais de comunicação com os termopares) e um chassi NI cDAQ 9171 da mesma empresa que permite a transmissão dos dados em formato digital para um computador via cabo USB. Veja a Figura 21.

No computador estava instalado o software de aquisição de dados NI LabView Signal Express, que permite a leitura em tempo real dos dados e possibilita sua gravação em forma de planilha.



Figura 21 - Aquisitor de dados (módulo e chassi já acoplados) com 8 canais e saída USB da marca National Instruments.

4.2.2.9 Cortadora metalográfica (cut-off)

Para fazer o corte das amostras para macrografia, micrografia e ensaio de dureza foi utilizada uma cortadora metalográfica CM100 da marca TECLAGO, na qual estava instalada um disco para corte de material não metálico de 2 mm de espessura, 305 mm de diâmetro externo e 32 mm de diâmetro de furo.

4.2.2.10 Lixadeira e Politriz

A lixadeira e politriz modelo PVV-300 da empresa TECLAGO foi utilizada para a preparação das amostras destinadas a micrografia e ensaio de dureza.

4.2.2.11 Microscópio óptico e software de Imagens

As micrografias das amostras foram feitas por meio do microscópio óptico modelo Zeiss Axiovert A1 de platina invertida. As imagens foram enviadas para um computador no qual estava instalado o software AxioVision LE, o qual possibilita o processamento, análise e documentação dessas imagens. Também foi utilizado o *software* livre *Image J* para análise de algumas imagens.

4.2.2.12 Balança de precisão

Utilizou-se uma balança de precisão da marca KNWAAGEN modelo KN2200/2 com capacidade de 2200 g e resolução de 0,01 g nas medições das massas necessárias para a composição da liga estudada.

4.2.2.13 Embutidora para corpo de prova

A embutidora utilizada para envolver as amostras com baquelite era da marca Fortel, modelo EFD 40.

4.2.2.14 Durômetro e microdurômetro

Os ensaios de dureza e microdureza foram realizados nos laboratórios de pesquisa e desenvolvimento da empresa Termomecanica, utilizando-se de um durômetro da marca Wolpert fabricado pelo Wolpert Group e um microdurômetro Shimadzu, cujo fabricante é a empresa Shimadzu.

4.2.2.15 Experimento de solidificação unidirecional vertical

O cadinho do experimento foi recoberto com cimento refratário e lixado com lixa 220 *mesh*, para poder ser utilizado como recipiente do bronze a ser fundido. O bronze, que fora retalhado em pedaços quadrados, foi inserido dentro do cadinho e este foi colocado dentro do forno de fusão pré-aquecido a 800 °C.

O forno de fusão foi programado para atingir uma temperatura de 1250 °C e enquanto aquecia o material, gás argônio era insuflado para o interior do forno a uma vazão de 1 L/min.

Durante o aquecimento do bronze, a lingoteira foi assentada dentro do forno de solidificação ainda desligado. A lingoteira, recoberta internamente com cimento refratário, já estava montada sobre a chapa de troca de calor, fechada por braçadeiras, com os termopares instalados, e com suas junções vedadas com cimento refratário.

O forno de solidificação foi acionado e programado para atingir uma temperatura de 1150 °C e para mantê-la neste valor até que fosse acionado o arrefecimento. Uma vez iniciado o arrefecimento, o forno de solidificação seria desligado e tampado.

Uma vez que o bronze atingiu a temperatura de 1250 °C dentro do forno de fusão, o cadinho foi retirado, estanho foi adicionado e misturado ao metal líquido com uma espátula revestida com cimento refratário. Assim que o estanho se misturou ao bronze fundido, o cadinho foi devolvido ao forno de fusão, até que o forno voltasse a alcançar a temperatura de 1250 °C. A vazão de argônio insuflado foi aumentada para 5 L/min.

Os termopares da lingoteira foram conectados ao aquisitor de sinais, o qual por sua vez foi conectado ao computador. O software de aquisição de dados foi iniciado e configurado para começar a fazer o registro das temperaturas de cada termopar ao longo do tempo.

Quando o forno de fusão atingiu os 1250°C e manteve-se nessa temperatura por 15 min, o cadinho foi retirado do forno, a escória sobrenadante foi removida e o conteúdo do cadinho foi despejado para dentro da lingoteira.

Uma vez que todos termopares atingiram uma temperatura próxima a 1115 °C o arrefecimento foi ligado e o forno de solidificação foi desligado e tampado com tijolos refratários.

A aquisição dos sinais prosseguiu até que a temperatura do termopar mais distante da base alcançasse 240°C. Uma planilha com os dados de tempo e temperatura de cada termopar foi gerada e o arquivo foi gravado para posterior análise.

Os termopares foram desconectados do aquisitor de sinais e a lingoteira, uma vez retirada do forno de solidificação, foi colocada em baixo de um fluxo de água proveniente de uma torneira instalada em um tanque próximo ao equipamento de solidificação unidirecional.

Após o resfriamento da lingoteira foi feito o desmonte do conjunto: os termopares foram cortados junto à lingoteira, as braçadeiras foram afrouxadas, a lingoteira foi aberta e o fundido com a base foi retirado. A base estava tão presa ao fundido que foi necessário usiná-la em um torno para se poder ter acesso à superfície inferior do material fundido. Obteve-se um lingote de aproximadamente 115 mm de altura após ter sido rebarbado, conforme mostra a Figura 22.



Figura 22 - Lingote da liga Cu-8,5%Sn depois de rebarbado.

4.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Corte e embutimento

O lingote obtido na solidificação sofreu uma série de cortes feitos na cortadora metalográfica (*cut-off*), a fim de se obterem as amostras para macrografia, micrografia, análise química e ensaio de dureza e microdureza. A Figura 23 mostra um esquema dos cortes realizados.

O primeiro corte longitudinal dividiu o lingote aproximadamente ao meio: a parte menor (P1), que ainda continha resquícios dos termopares utilizados, serviu para a confecção da macrografia, enquanto que a parte maior (P2) passou ainda por outros cortes.

Um outro corte longitudinal paralelo ao primeiro foi feito na P2 de modo a obter-se uma lâmina de aproximadamente 10 mm de espessura. Essa lâmina foi dividida em 4 colunas, de modo que a seção transversal das colunas centrais tivesse um formato quadrado com aproximadamente 10 mm de lado.

Nas duas colunas destinadas a amostras transversais, os cortes foram feitos a 10, 20, 30, 40, 55 e 70 mm de altura em relação à base do lingote, nas outras duas eles foram realizados a 5, 15, 25, 35, 45, 60 e 75 mm. Esse procedimento visou assegurar que o ponto central da face de cada amostra longitudinal estivesse originalmente na mesma altura que a face de cada amostra transversal.

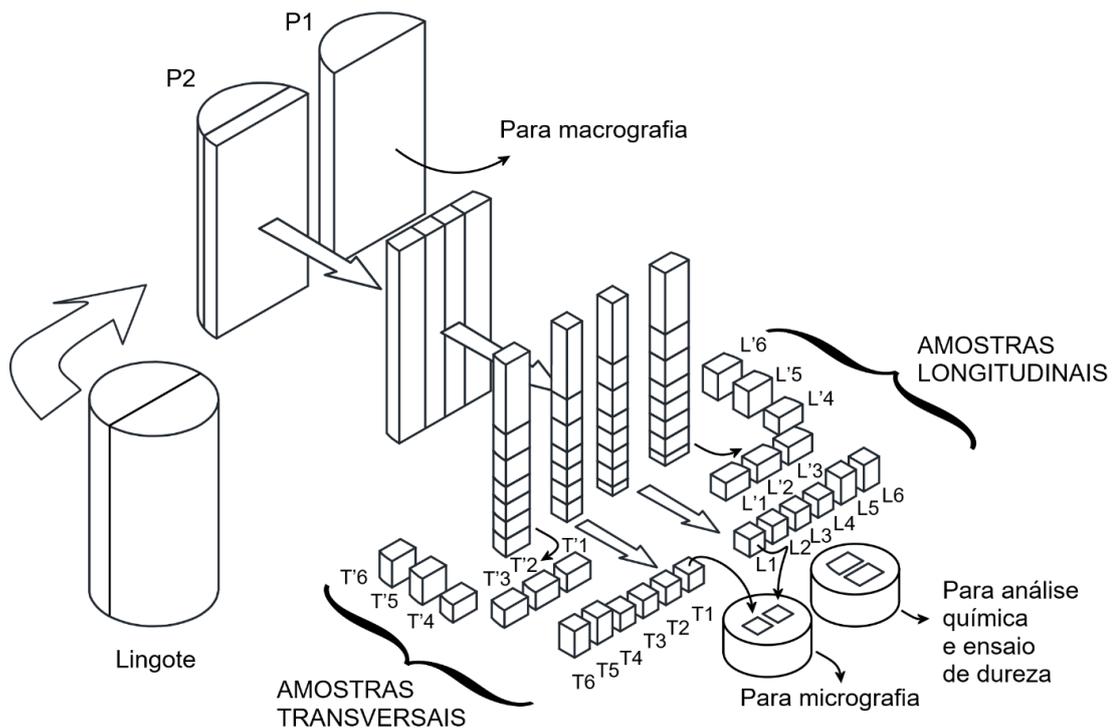


Figura 23 - Esquema dos cortes realizados para a confecção de amostras para macrografia, micrografia, análise química e ensaio de dureza e microdureza. Cada disco de baquelite tem uma amostra transversal e uma longitudinal retiradas da mesma altura em que se encontravam no lingote.

As amostras transversais (T1 a T6 e T'1 a T'6) e as longitudinais (L1 a L6 e L'1 a L'6), indicadas na Figura 23, foram embutidas aos pares, T1 com L1, T2 com L2 e assim sucessivamente, gerando 6 discos de baquelite com amostras para micrografia (provenientes das duas colunas centrais) e 6 outros discos com amostras para análise química e ensaio de dureza e microdureza (retiradas das duas colunas mais externas).

4.3.2 Lixamento, Polimento e Ataque químico

O meio lingote (P1) destinado a macrografia sofreu lixamento (lixas 100, 220, 320, 400, 600 e 800 *mesh*) e em seguida foi atacado com o reagente adequado (52 g de FeCl_3 , 325 mL de HCl, e H_2O destilada suficiente para completar 1 litro de solução) por meio de esfregação com mecha de algodão. Quando a macroestrutura

começou a se tornar evidente, a amostra foi lavada com água corrente, depois com álcool etílico (70%) e finalmente foi seca com soprador térmico.

As amostras destinadas a micrografia passaram por lixamento (220, 320, 400, 600, 800 e 1200 *mesh*) e por polimento com alumina em suspensão (1,0 μm). Depois do polimento as amostras foram atacadas com o reagente adequado (40 mL NH_4OH , 40 mL de H_2O destilada, 20 mL de H_2O_2 a 3%) (VANDER VOORT, 1984) por meio da deposição (via pipeta) de quantidade de reagente suficiente para cobrir a amostra. Esperou-se cerca de 20 s para se fazer a lavagem com água corrente e em seguida com álcool etílico (70%). No final as amostras foram secas com soprador térmico.

As amostras destinadas a análise química, ensaio de dureza e de microdureza também passaram por lixamento (220, 320, 400, 600, 800 e 1200 *mesh*) e por polimento com alumina em suspensão (1,0 μm).

4.4 MEDIÇÃO DA DUREZA E MICRODUREZA

As amostras destinadas à medição de dureza e microdureza foram ensaiadas no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Termomecânica.

O ensaio de dureza HV10 foi realizado em cinco pontos de cada amostra transversal e longitudinal, ao passo que os ensaios de microdureza HV1 e HV01 foram realizados em três pontos de cada amostra transversal e longitudinal.

Nos ensaios HV10, HV1 e HV01 as respectivas incertezas de medição (e_{10} , e_1 e e_{01}), foram calculadas por meio das expressões (4.1), (4.2) e (4.3):

$$e_{10} = \max\{0,5\% HV10, s_{amostral}\} \quad (4.1)$$

$$e_1 = \max\{1,0\% HV1, s_{amostral}\} \quad (4.2)$$

$$e_{01} = \max\{2,5\% HV01, s_{amostral}\} \quad (4.3)$$

nas quais $s_{amostral}$ é o desvio padrão amostral da série de medidas feitas numa mesma seção.

A carga e os tempos de aplicação da carga em cada tipo de ensaio estão especificados no Quadro 1.

Quadro 1 - Carga e Tempo de aplicação dos ensaios de dureza (HV10) e microdureza (HV1 e HV01).

Ensaio	Máquina	Carga (kgf)	Tempo de aplicação (s)
HV10	Wolpert	10	9 a 11
HV1(*)	Shimadzu	1	7 a 9
HV01(*)	Shimadzu	0,1	5 a 7

(*) – Microdureza

4.5 ANÁLISE QUÍMICA DAS AMOSTRAS

As mesmas amostras que passaram pelos ensaios de dureza e microdureza também foram analisadas quimicamente no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Termomecânica.

A técnica de análise empregada foi a Espectroscopia de Emissão Óptica, a qual necessita de uma amostra padrão para fazer a quantificação da composição química de outras amostras.

4.6 MEDIÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS (EDP)

Os espaçamentos dendríticos primários foram medidos nas micrografias tiradas das amostras transversais. Usou-se para isso o microscópio Zeiss Axiovert A1 de platina invertida em conjunto com o software AxioVision LE. O software permite fazer marcações de segmentos retos em cima da micrografia obtida. À medida que os segmentos vão sendo desenhados, o seu comprimento vai sendo armazenado em uma planilha que pode ser gravada e utilizada posteriormente para se fazer os cálculos estatísticos necessários.

Os segmentos foram gerados, ligando-se os eixos centrais de dendritas adjacentes de tal forma que se formasse uma região completamente triangulada (GÜNDÜZ e ÇARDILI, 2002), como mostra a Figura 24.

Desenhou-se um total de 50 segmentos por micrografia, sendo que todos juntos poderiam formar uma ou mais regiões trianguladas dentro da mesma micrografia.

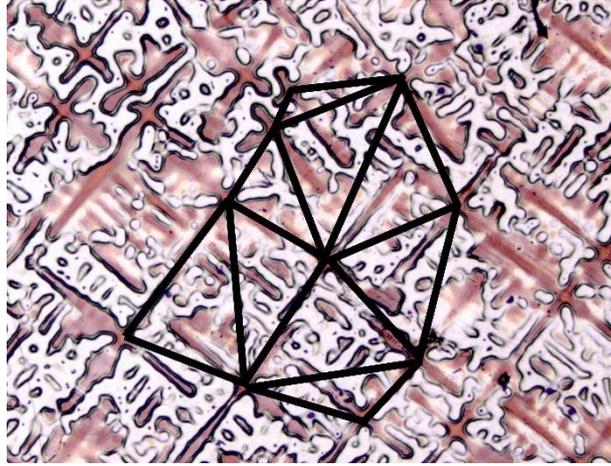


Figura 24 - Esquema da técnica de triangulação de região utilizando 18 segmentos.

4.7 MEDIÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS (EDS)

Os espaçamentos dendríticos secundários foram medidos nas micrografias tiradas das amostras longitudinais por meio do microscópio Zeiss Axiovert A1 de platina invertida. Com o auxílio do *software Image J*, foram feitos 15 segmentos retos em cima de cada micrografia obtida. Os segmentos foram gerados de tal forma que cada um deles ficasse paralelo ao braço primário de alguma dendrita e que seu comprimento compreendesse um número inteiro de espaçamentos dendríticos secundários. Esse número foi armazenado em uma planilha juntamente com o comprimento do respectivo segmento. Dessa forma o EDS médio de cada segmento pôde ser calculado, dividindo-se o comprimento do segmento pelo número de espaçamentos dendríticos secundários que ele compreendia. Foi calculada posteriormente uma média dos 15 valores médios obtidos e seu respectivo desvio padrão amostral.

4.8 MEDIÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE EUTETOIDE ($\alpha + \delta$)

A fração volumétrica de mistura eutetoide (V_V) em cada amostra foi determinada por meio do seguinte procedimento: Foram tiradas 60 micrografias com aumento de 1000X de cada amostra. Nas amostras transversais as micrografias foram tomadas, seguindo-se uma linha reta: a cada foto a mesa do microscópio era avançada o suficiente para se visualizar uma região adjacente à anterior. Nas amostras longitudinais as micrografias foram feitas seguindo-se um caminho retangular, 15 fotos avançando a mesa do microscópio, 15, fazendo-a andar para a esquerda, 15, aproximando-a, e mais 15 fazendo a mesa andar para a direita.

Em cada micrografia gerou-se uma malha de 432 cruces (18 X 24) por meio do *software Image J*. Fez-se a contagem do número de cruces que caíam na região onde havia a mistura eutetoide ($\alpha + \delta$). Dividiu-se esse número por 432 e obteve-se a porcentagem de mistura eutetoide (em área) de cada amostra ($p_p(i)$).

O cálculo estatístico da fração volumétrica com seu respectivo intervalo de confiança (95%CI) foi feito por meio das seguintes fórmulas:

$$\bar{p}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n p_p(i), \quad (4.4)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n [p_p(i) - \bar{p}_p]^2}, \quad (4.5)$$

$$95\%CI = t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}, \quad (4.6)$$

$$V_v = \bar{p}_p \pm 95\%CI, \quad (4.7)$$

Nas quais n é o número de campos, que corresponde ao número de fotos por amostra (60), \bar{p}_p é o valor médio da fração volumétrica, s é o desvio-padrão amostral e t é o multiplicador da distribuição t -Student ($n - 1$ graus de liberdade, 95%CI, bicaudal).

O procedimento descrito nesse item foi elaborado com bases na norma E562-11 da ASTM (ASTM, 2011). Apesar de ser um procedimento que leva em conta medidas tomadas na área superficial da amostra, seu resultado reflete corretamente o valor da fração volumétrica de fases ou misturas presentes na amostra (CREPEAU, GOKHALE e MEYERS, 1989), e já foi utilizada por outros pesquisadores (MARTORANO e CAPOCCHI, 2000b; KUMOTO, ALHADEFF e MARTORANO, 2002; AVAZKONANDEH-GHARAVOL, HADDAD-SABZEVAR e FREDRIKSSON, 2014).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em 10 seções: macrografia, análise química, determinação das variáveis térmicas de solidificação, espaçamento dendríticos primários e secundários, micrografias, fração volumétrica de mistura eutetoide, dureza e microdureza, correlações entre espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas, correlações entre espaçamentos dendríticos e (micro)dureza.

Nas situações em que houve necessidade, o método dos mínimos quadrados foi utilizado para o cálculo das curvas experimentais que melhor se ajustam ao conjunto de dados experimentais em questão.

5.1 MACROGRAFIA

A macrografia do lingote obtido apresentou o aspecto mostrado na Figura 25. Pode-se observar uma zona colunar de aproximadamente 80 mm de comprimento. Na região próxima ao último termopar os grãos cresceram radialmente em torno dele.



Figura 25 - Macrografia do lingote da liga Cu-8,5%Sn obtido por solidificação unidirecional ascendente. Reagente: 52 g de FeCl_3 , 325 mL de HCl, e H_2O destilada suficiente para completar 1 litro de solução. Obteve-se uma zona colunar com quase 80 mm de comprimento.

5.2 ANÁLISE QUÍMICA

Por meio da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica, tratada no item 4.5, foram obtidas as composições químicas de cada amostra em função de sua altura, medida a partir da base do lingote. Os resultados são apresentados na Tabela 4, a qual inclui a composição da amostra padrão.

Tabela 4 - Composição química (%p) da liga Cu-8,5%Sn para 6 amostras retiradas de diferentes posições (medidas a partir da base do lingote). Dados obtidos por meio da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica.

Amostra	Pos. (mm)	Zn	Pb	Sn	Fe	Ni	As	Sb	S	Cu	Al	Si, Mg, Bi, Co, Be, P
Padrão	-	0,004	0,009	8,571	0,02	0,014	0,003	0,012	0,005	91,357	0,004	0,001 (cada)
1	10	0,004	0,009	8,515	0,011	0,014	0,003	0,012	0,005	91,422	0,004	0,001 (cada)
2	20	0,004	0,009	8,556	0,012	0,014	0,003	0,012	0,005	91,381	0,004	0,001 (cada)
3	30	0,004	0,009	8,546	0,013	0,014	0,003	0,012	0,005	91,388	0,004	0,001 (cada)
4	40	0,004	0,009	8,556	0,012	0,014	0,003	0,012	0,005	91,38	0,004	0,001 (cada)
5	55	0,004	0,009	8,648	0,013	0,014	0,003	0,012	0,005	91,287	0,004	0,001 (cada)
6	70	0,003	0,009	8,517	0,012	0,014	0,003	0,011	0,005	91,42	0,004	0,001 (cada)

5.3 DETERMINAÇÃO DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

A partir da planilha gerada pelo sistema de aquisição de dados de tempo e temperatura do experimento de solidificação unidirecional ascendente, criou-se a curva de resfriamento representada na Figura 26.

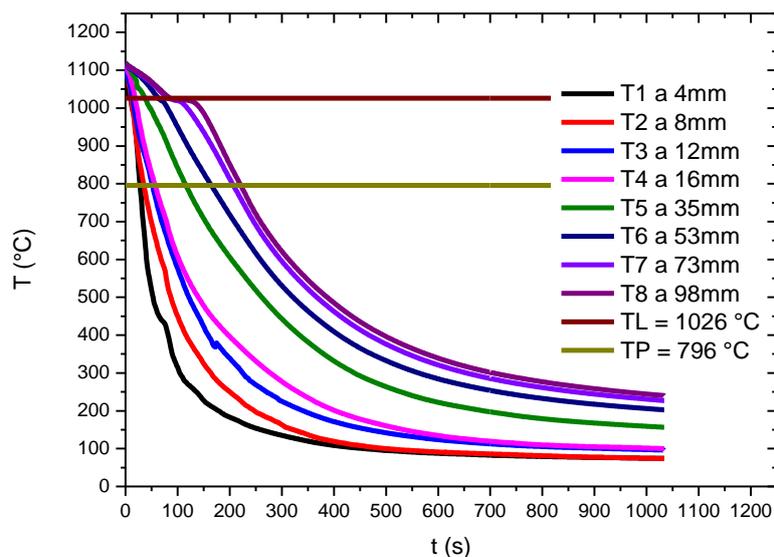


Figura 26 - Curvas de resfriamento (Temperatura x tempo) dos termopares inseridos no lingote da liga Cu-8,5%Sn que sofreu solidificação unidirecional ascendente. Significado das etiquetas: T_n – enésimo termopar, TL – temperatura líquida, TP - temperatura do ponto peritético.

O resfriamento da base da lingoteira com água teve início quando a temperatura dos termopares chegou a 1116 °C, o que corresponde a um superaquecimento de aproximadamente 90 °C.

Por não se conseguir minimizar a perda de calor pela abertura superior do forno de resfriamento, mesmo usando tijolos refratários, foram descartados os dados do termopar 8, que se encontrava na extremidade do lingote próxima à abertura do forno. Acrescente-se a esse motivo o fato de o EDP ser significativo para a correlação apenas na zona colunar, a qual tem aproximadamente 80 mm, conforme mostra a Figura 25 do item 5.1, ficando, portanto, o termopar 8 fora dessa região, uma vez que ele está a 98 mm da base.

A taxa de resfriamento (\dot{T}_L) no instante de tempo (t) em que a isoterma *liquidus* passou por uma determinada seção do lingote foi calculada numericamente, utilizando-se dois instantes consecutivos (t_1 e $t_1 + h$) registrados pelo sistema de aquisição de dados: um imediatamente antes de a temperatura local atingir o valor da temperatura *liquidus* da liga (T_L) e outro imediatamente após a temperatura local atingir o valor de T_L . O cálculo matemático foi efetuado por meio da seguinte expressão:

$$\dot{T}_L(t) \approx \frac{T(t_1 + h) - T(t_1)}{h}; \text{ para } t_1 \leq t \leq t_1 + h \quad (5.1)$$

na qual $T(t)$ é a temperatura no instante t em que a isoterma *liquidus* passa por determinada seção e $h = 1$ s, uma vez que a coleta de dados foi feita a uma frequência de 1 Hz.

A taxa de resfriamento média em determinada seção do lingote foi calculada numericamente, dividindo-se a variação de temperatura da seção entre a passagem da isoterma *liquidus* e a da isoterma *solidus* pelo tempo local de solidificação, o qual é igual à diferença entre os instantes de passagem de cada uma dessas isotermas. O cálculo matemático foi efetuado por meio da seguinte expressão:

$$R = \frac{\Delta T}{t_{SL}} = \frac{T_L - T_S}{t_S - t_L} \quad (5.2)$$

na qual T_L é a temperatura *liquidus*, T_S é a temperatura *solidus*, t_L é o instante em que a temperatura da seção atingiu T_L e t_S é o instante em que a temperatura da seção atingiu T_S .

O gradiente térmico no instante em que a isoterma liquidus alcança a posição P pode ser calculado pela expressão:

$$G = \frac{\dot{T}_L}{v_L} \quad (5.3)$$

na qual v_L é a velocidade da isoterma liquidus ao passar pela posição P.

O tempo local de solidificação *liquidus*-peritético foi calculado por meio da seguinte expressão:

$$t_{PL} = t_P - t_L \quad (5.4)$$

na qual t_P é o instante em que a seção atingiu a temperatura peritética e t_L é o instante em que a seção atingiu a temperatura *liquidus*.

5.3.1 Correlação entre tempo de passagem da isoterma *liquidus* e posição

Conforme se pode perceber pela Figura 26, o cruzamento da reta horizontal T_L com as curvas de resfriamento fornece o valor do tempo (t_L), que é o tempo que a isoterma *liquidus* leva para passar pela posição de cada termopar.

Geralmente se correlaciona a posição (P) com o tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) por meio de uma função do tipo:

$$P = C(t_L)^n \quad (5.5)$$

Esse modelo, entretanto, tem o inconveniente de não satisfazer as condições térmicas do processo na posição $P = 0$ mm, pois é impossível que um líquido a 1115°C em cima de uma base de aço recoberta com cimento refratário resfrie instantaneamente a 1026°C ($t_L = 0$ s).

Uma equação experimental que se ajusta melhor aos dados é apresentada a seguir:

$$P = A\sqrt{t} - B \quad (5.6)$$

A função (5.6), também chamada de equação de Fondersmith, já foi utilizada em situações de solidificação com interface S/L plana (CLYNE e GARCIA, 1980). Nada impede, porém, que seja também utilizada para localizar a posição da isoterma *liquidus* em função do tempo t_L . Nesse caso, a equação (5.6) assume a forma:

$$P = A\sqrt{t_L} - B \quad (5.7)$$

Segundo Davey (1993) o parâmetro B da equação (5.7) depende da resistência térmica inicial entre o molde e o fundido e do valor do superaquecimento.

A base do molde utilizado no presente trabalho recebeu uma camada de cimento refratário de aproximadamente 0,4 mm, com o propósito de se evitar a carbonização da base, a qual prejudica em muito a superfície de troca de calor entre o material fundido e a base. Apesar de o cimento refratário melhorar a aderência entre o fundido e a base e evitar sua carbonização, a presença desse cimento acaba por aumentar a resistência térmica inicial entre o molde e o fundido na área de troca de calor. Esse aumento da resistência térmica tende a aumentar o valor do parâmetro B . Além disso, o vazamento da liga no molde ocorreu com um superaquecimento de aproximadamente 90°C, o qual também tende a aumentar o valor do parâmetro B .

A inversa da equação (5.7) pode ser expressa pela seguinte relação:

$$t_L = \left(\frac{P + B}{A} \right)^2 \quad (5.8)$$

na qual A e B são parâmetros que podem ser determinados pelo método dos mínimos quadrados.

O gráfico apresentado na Figura 27 mostra os dados experimentais e a curva que relaciona o tempo de passagem da isoterma *liquidus* com a posição do termopar.

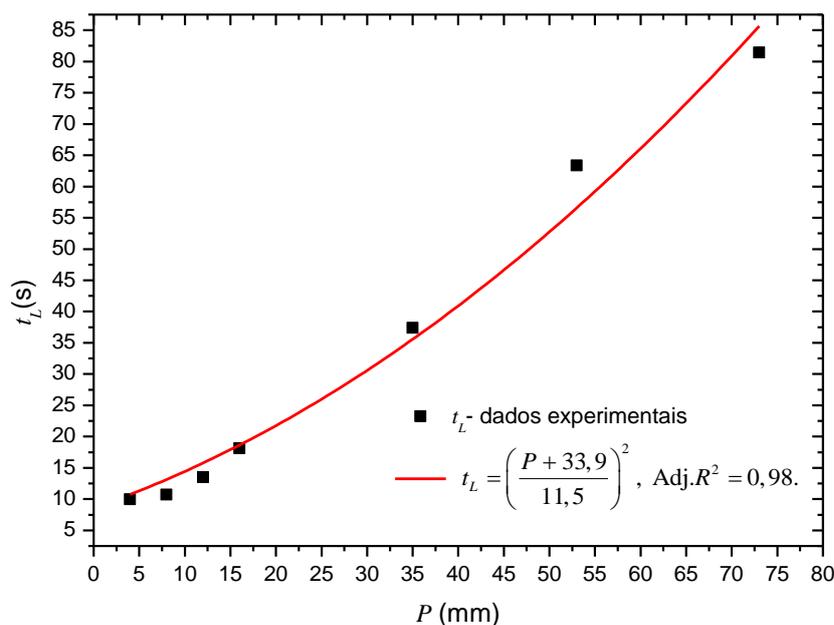


Figura 27 - Gráfico tempo de passagem da isoterma *liquidus* x posição.

Utilizando a equação (5.8) e o método dos mínimos quadrados, é possível determinar a relação entre t_L e P , a qual pode ser expressa matematicamente por:

$$t_L = \left(\frac{P + 33,87}{11,55} \right)^2 \quad (5.9)$$

5.3.2 Velocidade da isoterma *liquidus* em função da posição

Para que seja determinada a velocidade da isoterma *liquidus* em função da posição deriva-se a expressão (5.8) em relação a t_L :

$$\frac{d}{dt_L}(t_L) = \frac{d}{dt_L} \left[\left(\frac{P + 33,87}{11,55} \right)^2 \right] \Rightarrow 1 = 2 \cdot \left(\frac{P + 33,87}{11,55} \right) \cdot \frac{v_L}{11,55} \Rightarrow$$

$$v_L = \frac{66,70}{P + 33,87} \quad (5.10)$$

A função (5.10) está representada no gráfico da Figura 28.

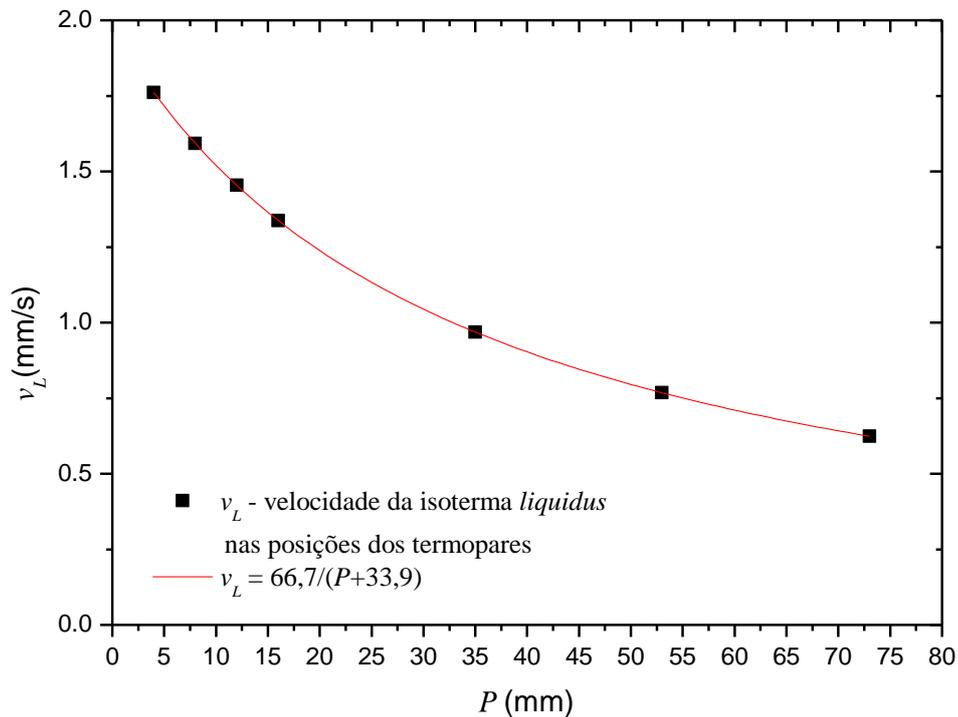


Figura 28 - Gráfico da velocidade da isoterma *liquidus* versus posição.

A Tabela 5 apresenta os valores de v_L quando a isoterma *liquidus* passa pelas posições dos termopares e dos cortes das amostras transversais.

Tabela 5 - Velocidade da isoterma *liquidus* quando passa pelas posições dos termopares e dos cortes das amostras transversais.

P (mm)	v_L (mm/s)
4	1,76
8	1,59
10	1,52
12	1,45
16	1,34
20	1,24
30	1,04
35	0,97
40	0,90
53	0,77
55	0,75
70	0,64
73	0,62

5.3.3 Correlação entre tempo de solidificação local (t_{SL}) e a posição

Os dados provenientes das amostras da liga Cu-8,5%Sn mostram que o tempo de solidificação local é praticamente uma função linear da posição, conforme mostra a Figura 29.

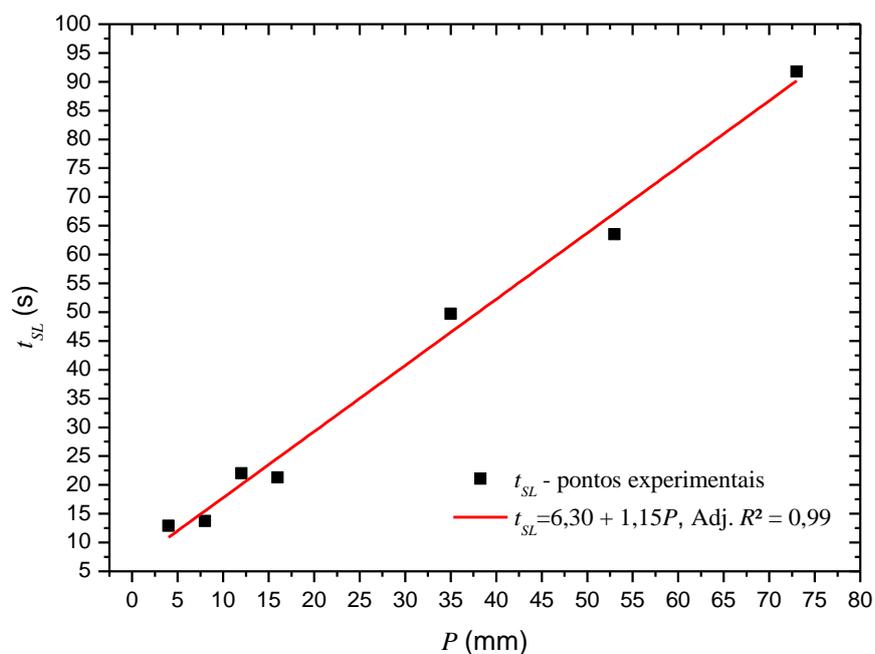


Figura 29 - Gráfico do tempo de solidificação local em função da posição da amostra em relação à base de um lingote da liga Cu-8,5%Sn que sofreu SUA.

O tempo de solidificação local pode ser posto como uma função da posição por meio da seguinte equação:

$$t_{SL} = 6,30 + 1,15P \quad (5.11)$$

na qual t_{SL} é expresso em segundos e P em milímetros.

5.3.4 Correlação entre tempo local de solidificação *liquidus*-peritético (t_{PL}) e a posição

Os dados provenientes das amostras da liga Cu-8,5%Sn mostram que o tempo *liquidus*-peritético local é praticamente uma função linear da posição, conforme mostra a Figura 30.

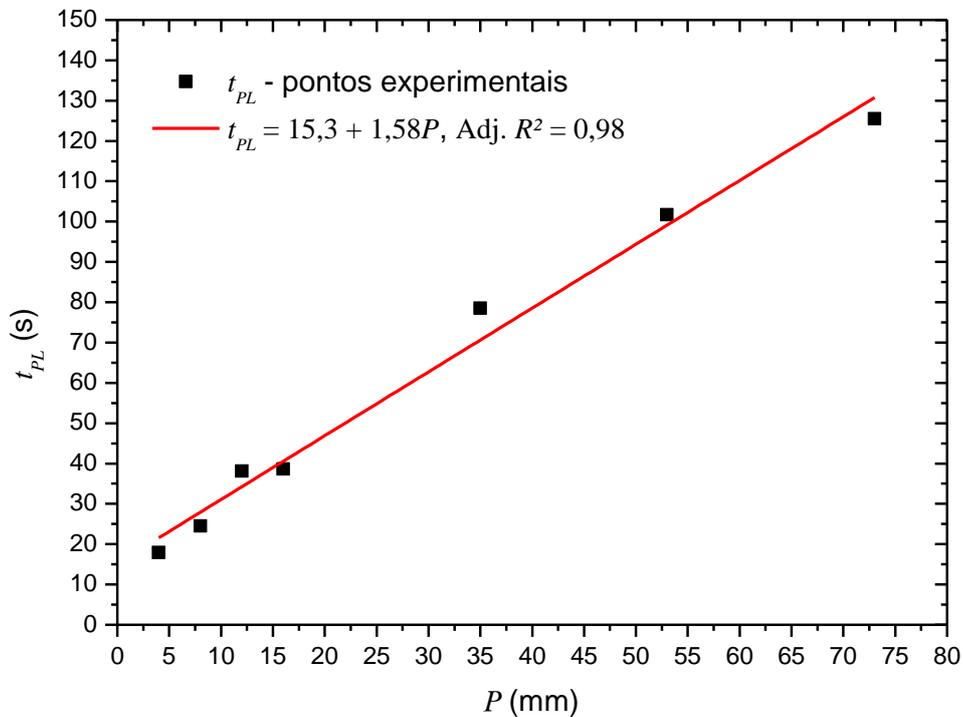


Figura 30 - Tempo *liquidus*-peritético local em função da posição da amostra em relação à base de um lingote da liga Cu-8,5%Sn.

O tempo local de solidificação *liquidus*-peritético (t_{PL}) se relaciona com a posição por meio da seguinte equação:

$$t_{PL} = 15,3 + 1,58P \quad (5.12)$$

na qual t_{PL} é expresso em segundos e P em milímetros.

5.3.5 Correlação entre a taxa de resfriamento e a posição

Pode-se correlacionar a taxa de resfriamento no instante em que a isoterma *liquidus* passa posição P por meio da equação experimental:

$$\dot{T}_L = A \cdot P^b \quad (5.13)$$

O gráfico representado na Figura 31 compara os dados experimentais com a curva gerada pela equação (5.13).

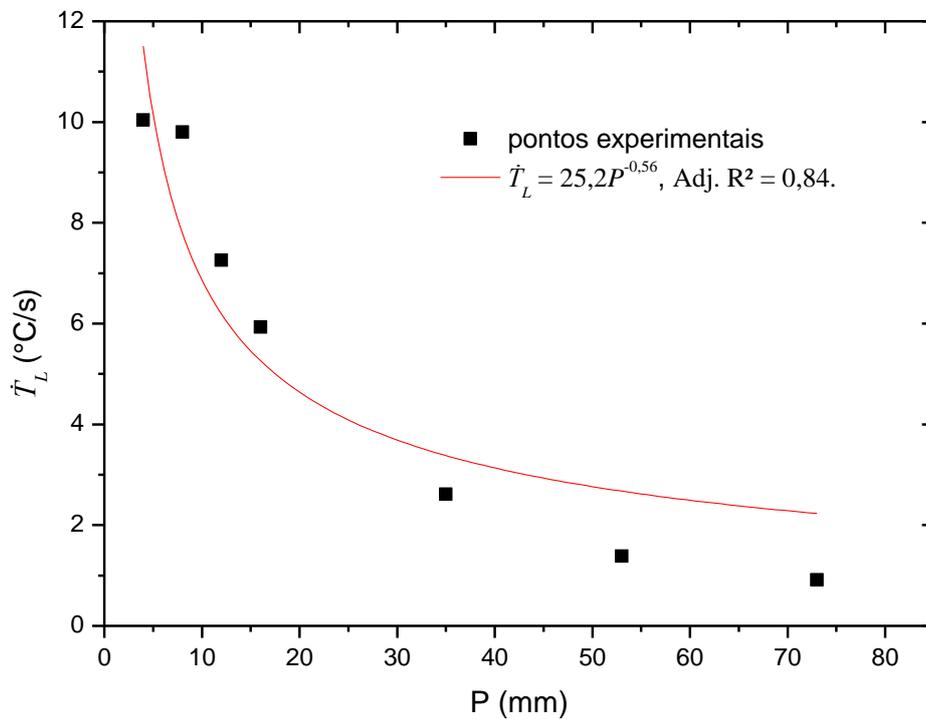


Figura 31 - Gráfico da taxa de resfriamento quando a isoterma *liquidus* passa pelo termopar em função da posição do termopar.

Uma equação experimental, que relaciona melhor a taxa de resfriamento (\dot{T}_L) com a posição P no momento em que a isoterma *liquidus* passa por essa posição, é dada pela expressão:

$$\dot{T}_L = \frac{1}{(A \cdot P + B)^2} \quad (5.14)$$

Essa equação experimental foi utilizada para ajustar a curva da taxa de resfriamento em função da posição por meio do método dos mínimos quadrados. O resultado encontra-se representado na Figura 32.

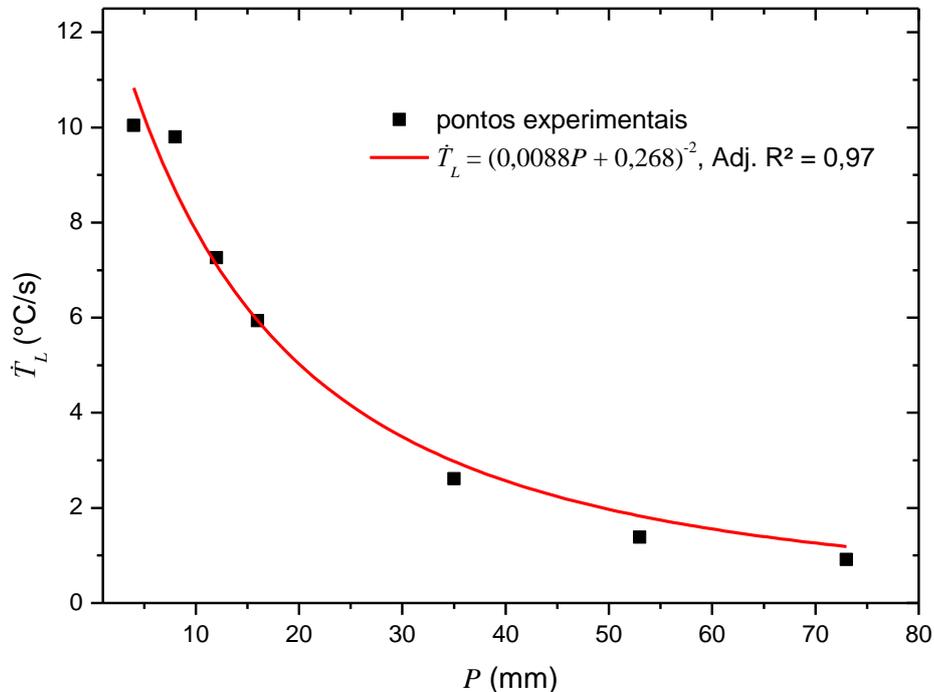


Figura 32 - Gráfico Taxa de resfriamento na ponta da dendrita *versus* posição contrastando os pontos experimentais e a equação experimental $\dot{T}_L = (A \cdot P + B)^{-2}$.

Substituindo os valores de A e B na equação (5.14), essa assumirá a seguinte forma:

$$\dot{T}_L = \frac{1}{(0,0088P + 0,268)^2} \quad (5.15)$$

na qual \dot{T}_L é medido em °C/s e P em mm.

Comparando-se os gráficos das figuras 31 e 32, pode-se perceber que o modelo da equação (5.14) se adapta melhor aos dados do que o modelo dado pela equação (5.13), uma vez que seu coeficiente de determinação ajustado (Adj.R²) é maior que o do outro.

Os sítios mais próximos da base do lingote apresentam maiores taxas de resfriamento, como mostra a Figura 32. Para distâncias inferiores a 10 mm, Santos, V. T. D. *et al.* (2017) obtiveram taxas de resfriamento maiores do que as obtidas no presente trabalho. Sua função potência era $\dot{T}_L = 123,14P^{-1,18}$. Santos, V. T. D. *et al.*

(2017) usaram o mesmo dispositivo que foi empregado no presente estudo, mas eles solidificaram um bronze níquel alumínio por meio de uma base sem uma camada de cimento refratário. A menor resistência térmica entre o metal fundido e a base explica por que os valores de sua taxa de resfriamento são maiores que os obtidos neste estudo, pelo menos para distâncias inferiores a 10 mm da base.

5.3.6 Correlação entre Gradiente térmico (G_L) com a posição (P)

Pode-se correlacionar o gradiente térmico no instante em que a isoterma *liquidus* alcança a posição P por meio da seguinte equação:

$$G_L = a \cdot P^b \quad (5.16)$$

O gráfico representado na Figura 33 mostra os dados experimentais obtidos dividindo-se a taxa de resfriamento pelo respectivo valor de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, bem como a função que melhor se ajusta aos dados experimentais dada pela equação (5.16).

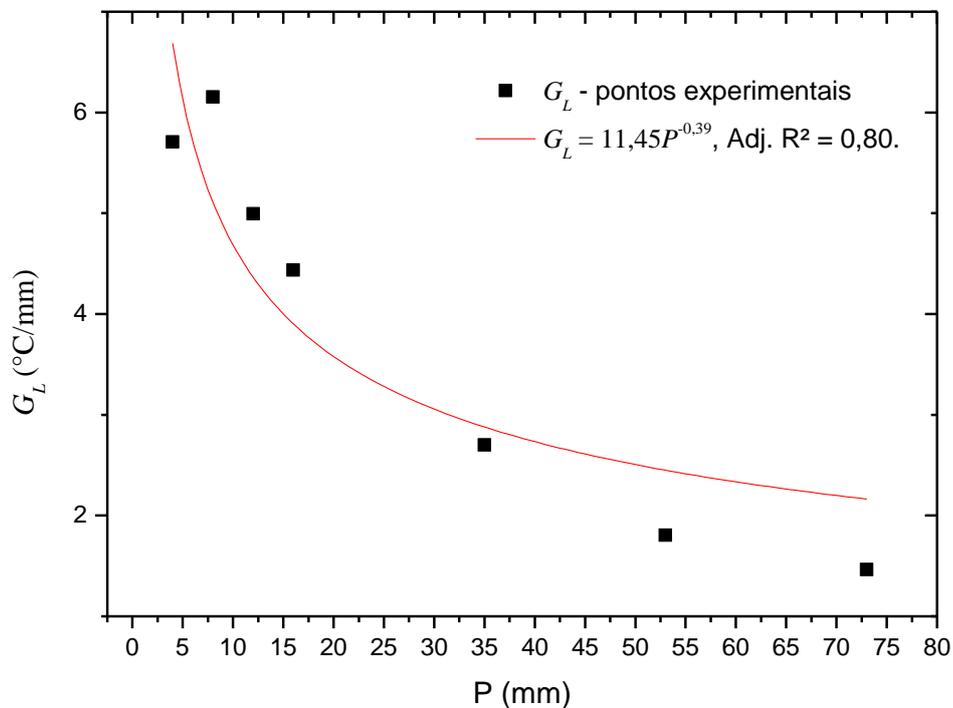


Figura 33 – Gráfico do Gradiente térmico na ponta da dendrita *versus* posição.

A equação a seguir fornece outro modelo de função que se ajusta melhor aos pontos experimentais resultantes do pareamento entre o gradiente de temperatura na ponta da dendrita (G_L) com a posição da isoterma *liquidus* (P):

$$G_L = \frac{1}{(b \cdot P + a)} \quad (5.17)$$

A equação experimental (5.17) foi utilizada para ajustar a curva do gradiente térmico em função da posição por meio do método dos mínimos quadrados e o resultado se encontra na Figura 34.

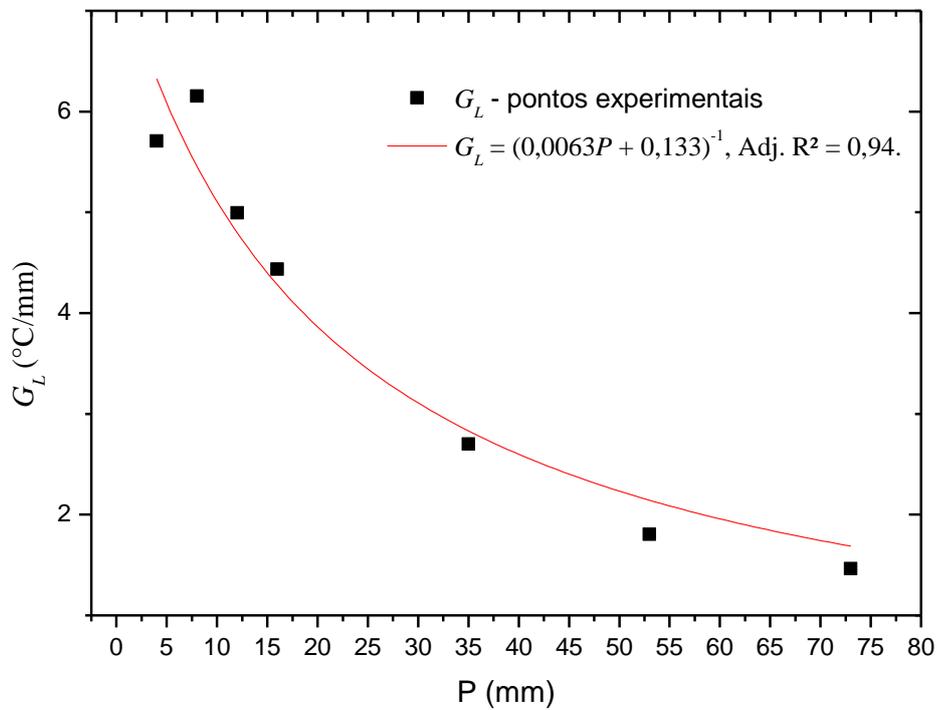


Figura 34 - Gráfico do gradiente térmico na ponta da dendrita *versus* posição para os pontos experimentais e para o modelo $G_L = (bP+a)^{-1}$.

5.4 ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS E SECUNDÁRIOS

A Tabela 6 apresenta os resultados das medições dos EDP e EDS, seguindo a metodologia apresentada nos itens 4.6 e 4.7.

Tabela 6 - Espaçamento dendrítico primário das amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn obtido por solidificação unidirecional vertical.

Amostra	P (mm)	EDP (μm)	EDS (μm)
1	10	111 \pm 30	22,0 \pm 2,7
2	20	152 \pm 46	24,3 \pm 1,9
3	30	178 \pm 69	27,1 \pm 2,4
4	40	186 \pm 56	29,9 \pm 2,5
5	55	230 \pm 79	32,3 \pm 3,3
6	70	278 \pm 126	34,4 \pm 4,4

5.4.1 Correlação entre EDP e posição

Os dados da Tabela 6 que relaciona o EDP com a posição foram organizados em formato gráfico conforme mostra a Figura 35.

O EDP pode ser correlacionado com a posição por meio da seguinte função potência:

$$\lambda_1 = 41,5P^{0,43} \quad (5.18)$$

na qual λ_1 é medido em μm e P , em mm.

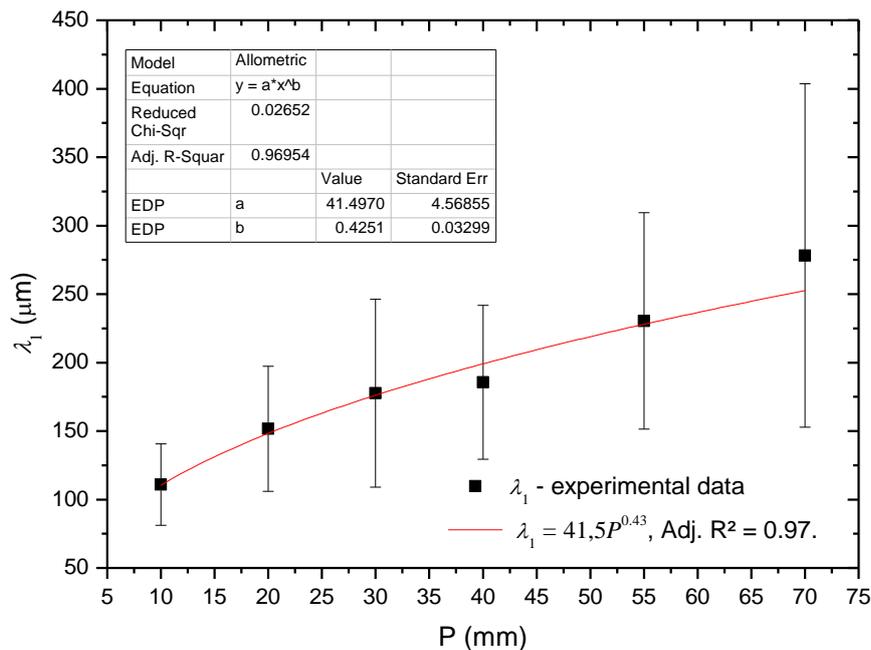


Figura 35 – EDP (λ_1) versus posição (P) para as amostras da liga Cu-8,5%Sn.

As barras de erro que aparecem na figura 35 representam um intervalo de incerteza com amplitude igual a um desvio padrão amostral.

5.4.2 Correlação entre EDS e posição

Os dados da Tabela 6 que relaciona o EDS com a posição foram organizados em formato gráfico conforme mostra a Figura 36.

O EDP pode ser correlacionado com a posição por meio da seguinte função potência:

$$\lambda_2 = 11,8P^{0,25} \quad (5.19)$$

na qual λ_2 é medido em μm e P , em mm.

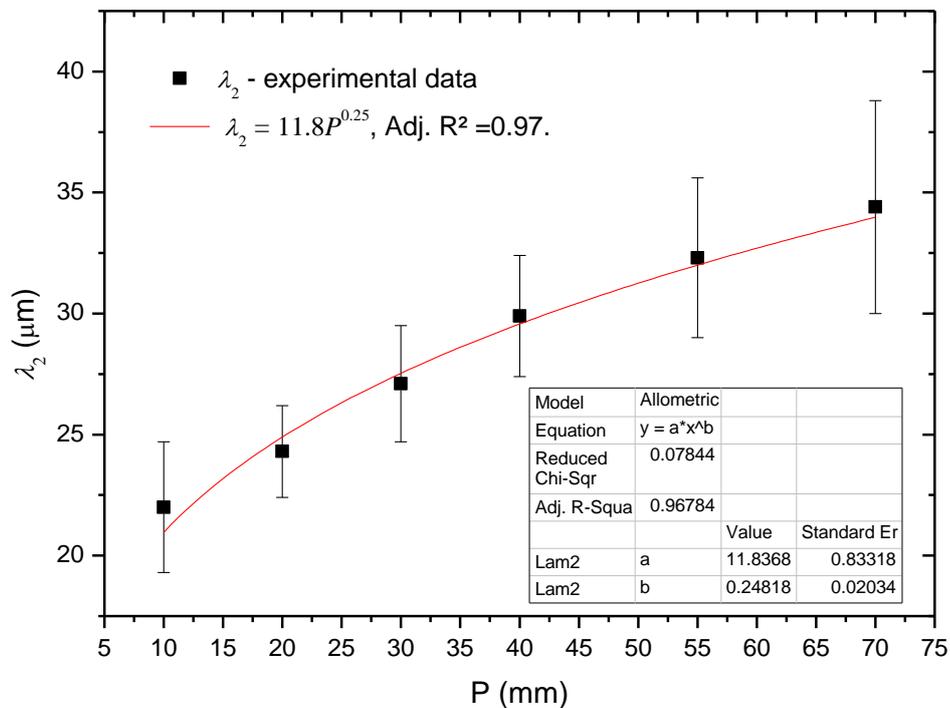


Figura 36 – EDS (λ_2) versus posição (P) para as amostras da liga Cu-8,5%Sn.

As barras de erro que aparecem na figura 36 representam um intervalo de incerteza com amplitude igual a um desvio padrão amostral.

5.5 MICROGRAFIAS

As micrografias mostradas nas figuras 37 e 38 foram obtidas por meio de microscopia óptica seguindo a preparação mencionada no item 4.3.2. As variáveis térmicas prevalentes durante a solidificação e os espaçamentos dendríticos das amostras estão indicados na legenda de cada figura. As variáveis térmicas e os espaçamentos dendríticos foram calculados pelas equações (5.2), (5.10), (5.11), (5.12), (5.15), (5.18) e (5.19).

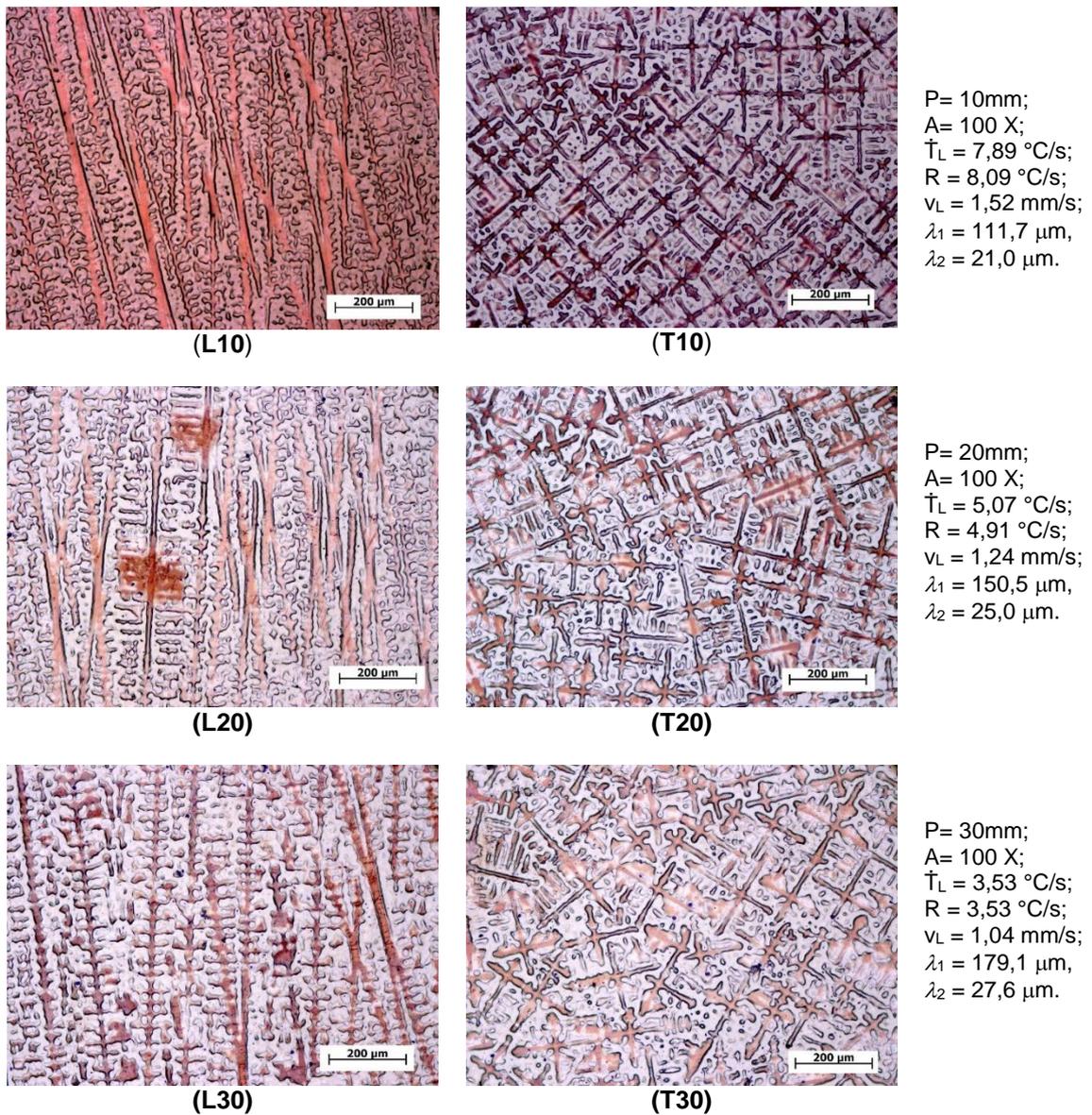
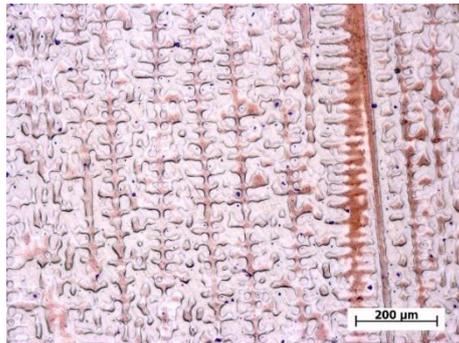


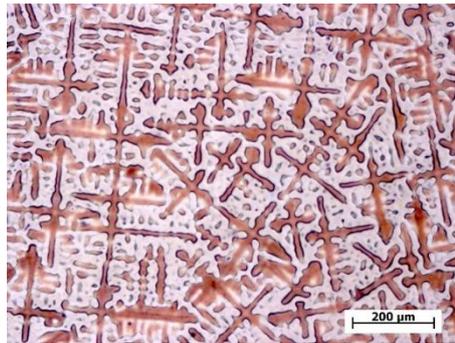
Figura 37 - Microestruturas das seções localizadas a 10, 20 e 30 mm da base de resfriamento do lingote da liga Cu-8,5%Sn. Significados das etiquetas: L10 = longitudinal a 10mm e T10 = transversal a 10mm.

As micrografias L10, L20, L30, L40, e L70 das figuras 37 e 38 apresentam microestruturas com o formato quiástico, o que indica que as dendritas presentes devam apresentar placas primárias em sua estrutura.

As regiões mais escuras das micrografias apresentadas nas figuras 37 e 38 são mais pobres em estanho, ao passo que as mais claras são mais ricas nesse elemento.

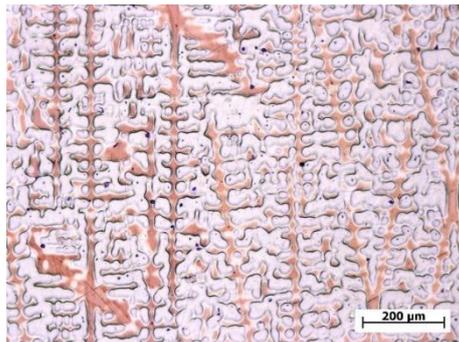


(L40)

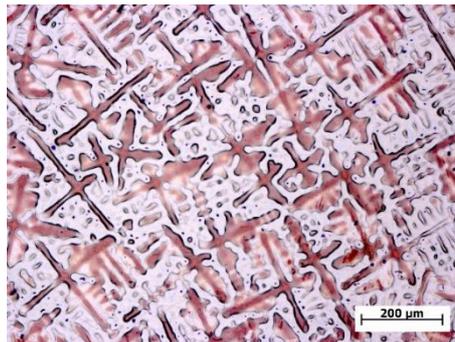


(T40)

P= 40 mm;
A= 100 X;
 $\dot{T}_L = 2,60 \text{ }^\circ\text{C/s}$;
R = 2,75 $^\circ\text{C/s}$;
 $v_L = 0,90 \text{ mm/s}$;
 $\lambda_1 = 202,7 \text{ } \mu\text{m}$,
 $\lambda_2 = 29,7 \text{ } \mu\text{m}$.

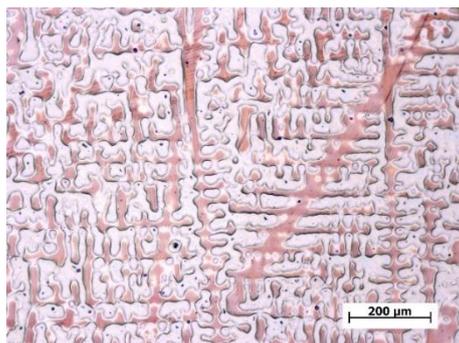


(L55)

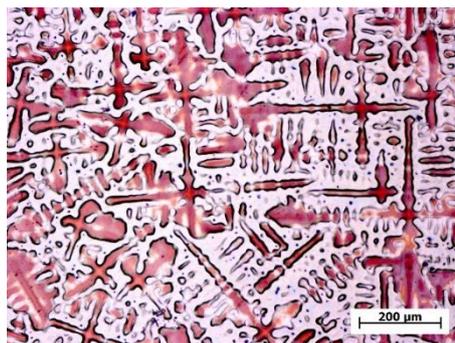


(T55)

P= 55 mm;
A= 100 X;
 $\dot{T}_L = 1,77 \text{ }^\circ\text{C/s}$;
R = 2,07 $^\circ\text{C/s}$;
 $v_L = 0,75 \text{ mm/s}$;
 $\lambda_1 = 232,5 \text{ } \mu\text{m}$,
 $\lambda_2 = 32,1 \text{ } \mu\text{m}$.



(L70)



(T70)

P= 70 mm;
A= 100 X;
 $\dot{T}_L = 1,28 \text{ }^\circ\text{C/s}$;
R = 1,66 $^\circ\text{C/s}$;
 $v_L = 0,64 \text{ mm/s}$;
 $\lambda_1 = 257,9 \text{ } \mu\text{m}$,
 $\lambda_2 = 34,1 \text{ } \mu\text{m}$.

Figura 38 - Microestruturas das seções localizadas a 40, 55 e 70 mm da base de resfriamento do lingote da liga Cu-8,5%Sn. Significados das etiquetas: L40 = longitudinal a 40mm e T40 = transversal a 40mm.

5.6 FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE MISTURA EUTETOIDE ($\alpha + \delta$)

A Tabela 7 apresenta os resultados da fração volumétrica das amostras transversais e longitudinais, obtidos conforme metodologia apresentada no item 4.8, bem como a fração volumétrica teórica estimada conforme modelo apresentado no item 3. O valor de D_{sm} utilizado foi $1,25 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ obtido por interpolação dos valores calculados por meio dos dados da Tabela 1 a uma temperatura média de 1184 K.

Tabela 7 - Fração volumétrica da mistura eutetoide nas amostras transversais e longitudinais e seu valor estimado usando-se as equações (3.8), (2.21) e (2.23).

Nº amostra	P (mm)	EDS (μm)	V_{VT} (%)	V_{VL} (%)	$V_{v(\alpha+\delta)}^{est}$ (%)
1	10	22,0	$0,87 \pm 0,16$	$1,33 \pm 0,17$	4,2
2	20	24,3	$1,34 \pm 0,22$	$1,62 \pm 0,23$	2,5
3	30	27,1	$1,55 \pm 0,31$	$1,44 \pm 0,17$	2,0
4	40	29,9	$1,33 \pm 0,25$	$1,07 \pm 0,25$	1,8
5	55	32,3	$1,32 \pm 0,27$	$1,02 \pm 0,18$	1,0
6	70	34,4	$2,57 \pm 0,51$	$2,26 \pm 0,27$	0,4

A Tabela 8 mostra uma comparação entre as estimativas dadas pelos modelos de Scheil (item 2.5), de Ohnaka modificado por Voller (item 2.5) e pelo proposto neste trabalho (capítulo 3), com os dados experimentais de fração volumétrica de mistura eutetoide provenientes das amostras transversais.

Tabela 8 - Comparação entre as frações de eutetoide experimental e as estimativas calculadas pelo modelo proposto neste trabalho, pela equação de Scheil e pela equação de Ohnaka modificada.

Nº amostra	TR ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)	α	V_{VT} (%)	$V_{v(\alpha+\delta)}^{est}$ (%)	V_{Voller}^{Scheil} (%)	$V_{Voller}^{OhnakaMod}$ (%)
1	7,88	0,32	$0,87 \pm 0,16$	4,2	9,7	0
2	5,07	0,40	$1,34 \pm 0,22$	2,5	9,7	0
3	3,53	0,43	$1,55 \pm 0,31$	2,0	9,7	0
4	2,60	0,44	$1,33 \pm 0,25$	1,8	9,7	0
5	1,77	0,49	$1,32 \pm 0,27$	1,0	9,7	0
6	1,28	0,53	$2,57 \pm 0,51$	0,4	9,7	0

Em sua tese de doutorado Martorano (1998) relata ter obtido uma fração volumétrica de mistura eutetoide de $10,8 \pm 1,5\%$ em uma de suas amostras de seus lingotes da liga Cu-8%Sn que sofreu solidificação unidirecional ascendente e que

continha inoculantes (a amostra acusava praticamente 8,5% de Sn), se esse dado estiver correto a equação clássica de Scheil, que prevê o máximo de fração volumétrica de eutetoide, deve estar incorreta, uma vez que o valor experimental de 10,8% é superior aos 9,7% previstos (sem difusão e sem engrossamento). Provavelmente a aproximação das linhas *solidus* e *liquidus* por retas deve ser a razão por trás dessa discrepância.

A equação de Ohnaka modificada falha de ponta a ponta, como mostra a Tabela 8, indicando a formação de nenhuma mistura eutetoide em todas as amostras.

Embora o modelo proposto neste trabalho consiga prever valores de fração eutetoide com aproximadamente a mesma ordem de grandeza dos medidos, ainda assim ele não consegue prever o comportamento dos valores experimentais, os quais apresentam um pequeno crescimento no início, seguido de certa estabilização e um posterior crescimento, como mostra a Figura 39. As barras de erro presentes nessa mesma figura representam um intervalo de confiança de 95%.

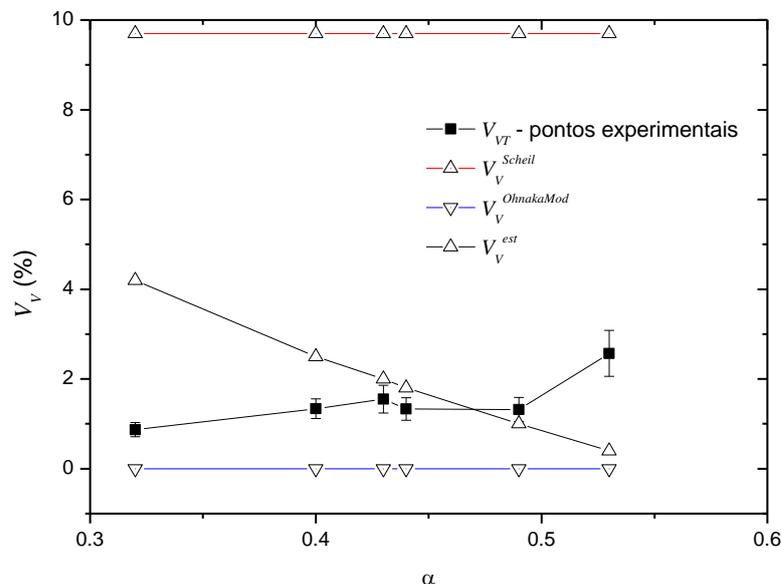


Figura 39- Gráfico fração volumétrica de eutetoide *versus* parâmetro α para os dados experimentais provenientes da SUA do lingote da liga Cu-8,5%Sn e para três modelos diferentes: Modelo do próprio autor, modelo de Scheil e modelo de Ohnaka modificado.

O fenômeno é paradoxal, uma vez que maiores valores do número de Fourier significariam uma maior retrodifusão, a qual por sua vez atenuaria o fenômeno da microsegregação, diminuindo assim a quantidade de mistura eutetoide.

É possível que o paradoxo possa ser solucionado, caso se adote uma outra distância média de difusão diferente da metade do EDS. Visto que o fenômeno de

microsegregação e difusão é tridimensional, é possível que a distância de difusão seja uma fração do EDP e não do EDS. Supondo que essa distância fosse, por exemplo, um décimo do EDP, o valor do número de Fourier local decresceria com a posição e não aumentaria, como acontece. O gráfico dos pontos experimentais seria decrescente e o do modelo proposto também, o que significaria que o paradoxo de se obter maior fração volumétrica para números de Fourier maiores não existiria mais. É necessário, porém, que o fenômeno seja estudado com mais cuidado, para ver se é possível e razoável que se adote essa ou outra fração do EDP como comprimento médio de difusão.

Caso a solução do paradoxo não seja a exposta no parágrafo anterior, é provável que não se possa adotar uma única distância de difusão para a amostra como um todo. Um estudo estatístico das distâncias interdendríticas pode revelar que há várias distâncias de difusão numa mesma amostra e que para cada uma delas há uma fração volumétrica de mistura eutetoide diferente. O cálculo da média desses valores de fração volumétrica poderia fornecer o valor da fração volumétrica de mistura eutetoide da seção por completo. Isso significaria que a seção não teria mais um número de Fourier característico, mas, sim, cada sítio da seção teria sua própria distância de difusão e seu próprio número de Fourier.

Uma terceira possibilidade de resolução do paradoxo pode vir por meio da investigação da influência de outras variáveis que não foram utilizadas no modelo proposto. É possível que haja outras variáveis que sejam preponderantes no fenômeno e que não foram consideradas no modelo, bem como é possível que os fenômenos de engrossamento e de coalescimento dos braços dendríticos (os quais foram desconsiderados) tenham uma influência significativa no comportamento do modelo.

A Figura 40 mostra a variação da fração volumétrica de mistura eutetoide para as amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn em função da taxa de resfriamento. As barras de erro que aparecem nessa figura representam um intervalo de confiança de 95%. Pode-se perceber a tendência de haver menor fração volumétrica de mistura eutetoide em regiões nas quais a taxa de resfriamento é maior, fenômeno também constatado por Martorano e Capocchi (2000b).

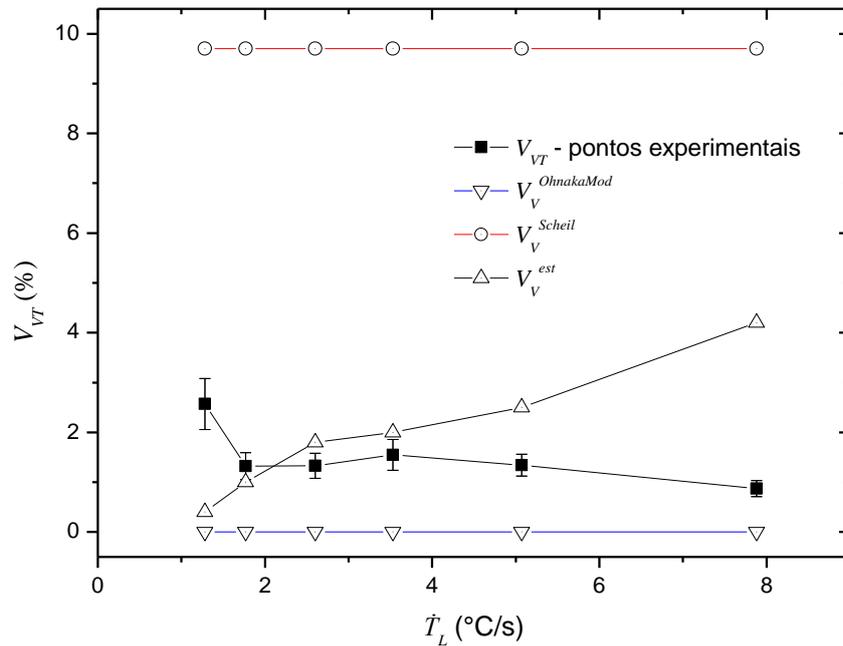


Figura 40 - Fração volumétrica do eutetoide em função da taxa de resfriamento para os pontos experimentais e para três modelos: Modelo próprio, modelo de Scheil e modelo de Ohnaka modificado.

Os três modelos divergem do comportamento dos dados experimentais, como se pode perceber pelas linhas mostradas nas figuras 39 e 40.

5.7 DUREZA E MICRODUREZA

As tabelas 9 e 10 fornecem os valores de dureza e microdureza das amostras transversais e longitudinais em função de sua altura, conforme os procedimentos mencionados no item 4.4.

Tabela 9 - Resultados do ensaio de dureza (HV10T) e microdureza (HV1T e HV01T) Vickers para 6 amostras transversais retiradas do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

Amostra	P (mm)	HV10T (kgf/mm ²)	HV1T ⁽¹⁾ (kgf/mm ²)	HV01T ⁽²⁾ (kgf/mm ²)
1	10	97,3 ± 2,0	94,1 ± 1,9	111,3 ± 4,2
2	20	94,8 ± 0,6	92,7 ± 1,0	101,3 ± 3,8
3	30	93,3 ± 1,2	91,1 ± 2,1	99,7 ± 2,5
4	40	92,5 ± 2,1	90,2 ± 2,7	97,2 ± 2,5
5	55	92,0 ± 0,7	88,2 ± 1,8	96,3 ± 2,5
6	70	89,3 ± 1,8	84,7 ± 1,5	95,3 ± 2,5

(1) – Valores de microdureza para uma carga de 1 kgf;

(2) – Valores de microdureza para uma carga de 0,1 kgf.

Pode-se observar pelos dados das tabelas 9 e 10 que os valores de dureza e microdureza decrescem com o aumento da distância entre a posição de onde a amostra foi retirada e a base de aço recoberta com cimento refratário.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de dureza (HV10T) e microdureza (HV1T e HV01T) Vickers para 6 amostras longitudinais retiradas do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

Amostra	P (mm)	HV10L (kgf/mm ²)	HV1L ⁽¹⁾ (kgf/mm ²)	HV01L ⁽²⁾ (kgf/mm ²)
1	10	99,1 ± 0,6	97,7 ± 1,5	109,3 ± 6,0
2	20	98,3 ± 1,7	96,0 ± 3,0	107,7 ± 5,1
3	30	98,1 ± 0,6	95,7 ± 3,8	106,7 ± 8,7
4	40	97,5 ± 1,6	95,0 ± 2,6	104,0 ± 2,5
5	55	96,9 ± 2,1	93,7 ± 1,2	103,3 ± 4,0
6	70	96,3 ± 2,6	92,7 ± 1,5	101,6 ± 2,5

(1) – Valores de microdureza para uma carga de 1 kgf;

(2) – Valores de microdureza para uma carga de 0,1 kgf.

A diferença entre os valores de dureza para as amostras transversais e longitudinais pode ser produto da presença de dendritas orientadas na região colunar do lingote da liga Cu8,5Sn. As dendritas orientadas podem fazer com que esse material apresente um comportamento anisotrópico semelhante ao de um material compósito com fibras orientadas. Essa anisotropia se estenderia aos valores de dureza medidos em amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote. Entretanto, apenas estudos mais aprofundados podem esclarecer essa questão.

5.7.1 Gráficos de dureza *versus* posição

A Figura 41 mostra graficamente que os valores de dureza HV10 na transversal e na longitudinal diminuem com a distância da base de resfriamento do lingote. Pode-se perceber ainda que há uma menor variação nos valores de dureza medidos nas seções longitudinais e que seus valores são em média superiores aos das seções transversais.

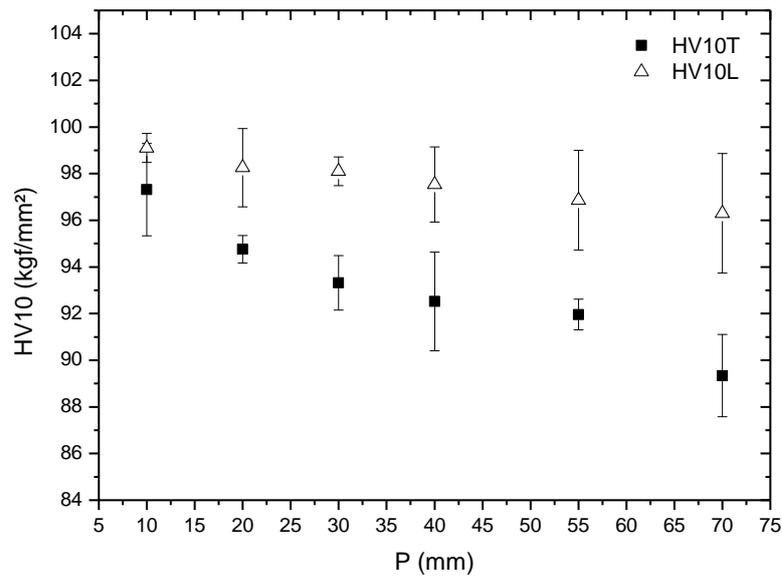


Figura 41 - Dureza Vickers (HV10) em função da posição da seção em relação à base do lingote da liga Cu-8,5%Sn. HV10T – medida na transversal, HV10L – medida na longitudinal.

5.7.2 Gráfico de microdureza *versus* posição

A Figura 42 mostra que os valores de microdureza HV1 na transversal e na longitudinal em função da posição da amostra em relação à base de resfriamento apresentam o mesmo comportamento dos valores de HV10 da Figura 41.

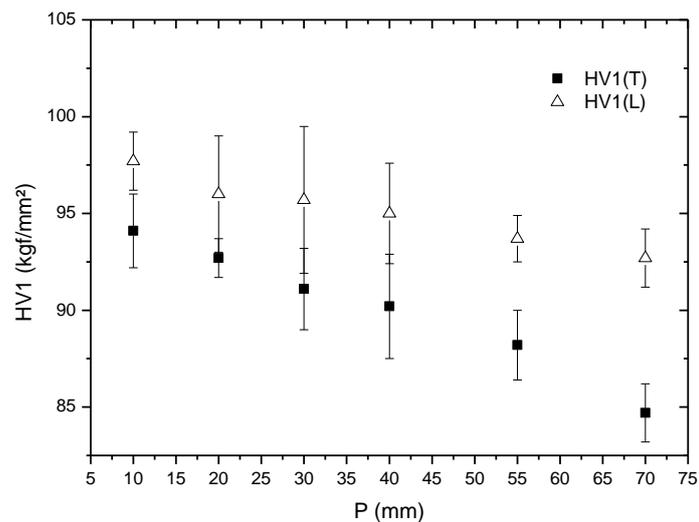


Figura 42 - Microdureza Vickers (HV1) em função da posição da seção em relação à base do lingote da liga Cu-8,5%Sn. HV1T – medida na transversal, HV1L – medida na longitudinal.

A Figura 43 mostra que a microdureza HV01, medida em amostras transversais e longitudinais, apresenta um comportamento similar ao da dureza HV10 e da microdureza HV1.

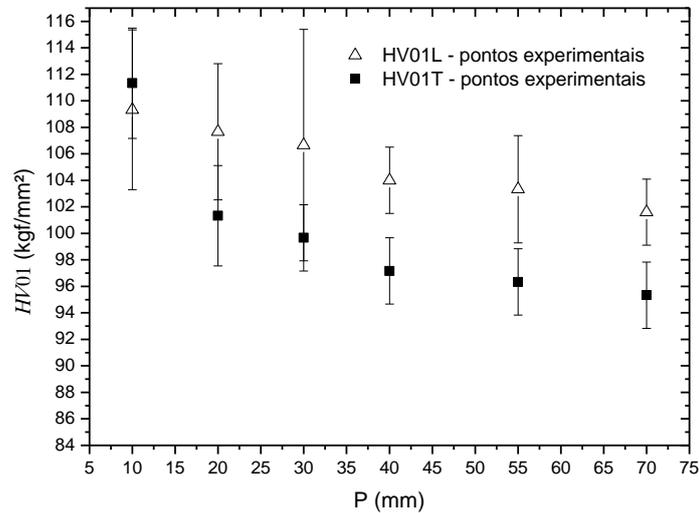


Figura 43 - Microdureza Vickers (HV01) em função da posição da seção em relação à base do lingote da liga Cu-8,5%Sn. HV01T – medida na transversal, HV01L – medida na longitudinal.

5.8 CORRELAÇÕES ENTRE EDP, EDS E VARIÁVEIS TÉRMICAS

Nessa seção são geradas relações matemáticas entre algum tipo espaçamento dendrítico e alguma variável térmica.

As barras de erro presentes nos gráficos representam um intervalo de incerteza de amplitude igual a um desvio padrão amostral.

5.8.1 Correlação entre EDP e taxa de resfriamento (\dot{T}_L)

A Figura 44 apresenta o gráfico do EDP *versus* taxa de resfriamento para os pontos experimentais, bem como a curva da correlação obtida pelo método dos mínimos quadrados entre as duas grandezas. Percebe-se que quanto maior a taxa de resfriamento, menor foi o EDP obtido, o que está de acordo com os relatos provenientes da literatura sobre o tema de solidificação unidirecional.

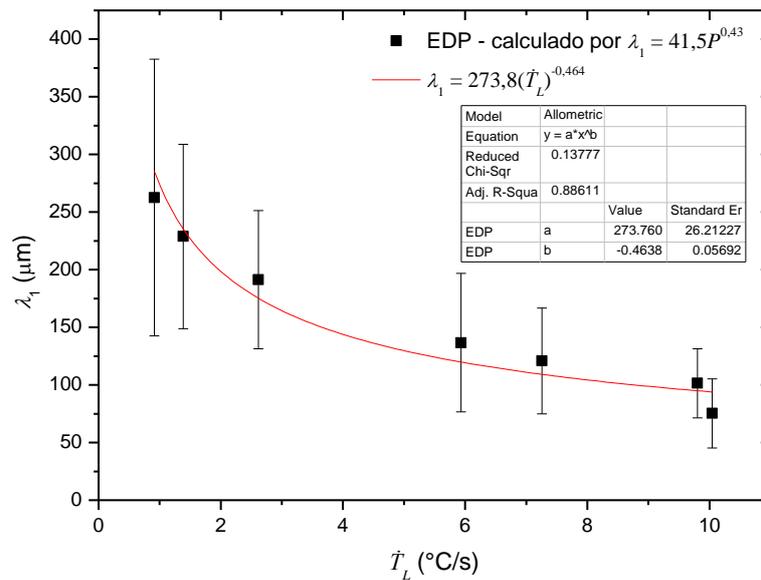


Figura 44 - EDP *versus* taxa de resfriamento na ponta da dendrita para lingote da liga Cu-8,5%Sn.

5.8.2 Correlação entre EDP e taxa de resfriamento média (R)

A Figura 45 apresenta o gráfico do EDP *versus* taxa de resfriamento média para os pontos experimentais, bem como a correlação obtida pelo método dos mínimos quadrados e as correlações obtidas por Martorano (1998) e Sugiyama *et al.* (1974) para a liga Cu-8%Sn. Vale lembrar que esses pesquisadores correlacionaram o EDP com a taxa de resfriamento média entre a passagem da isoterma *liquidus* e a da *solidus*, medindo-a em °C/min e não em °C/s, como foi feito no presente trabalho.

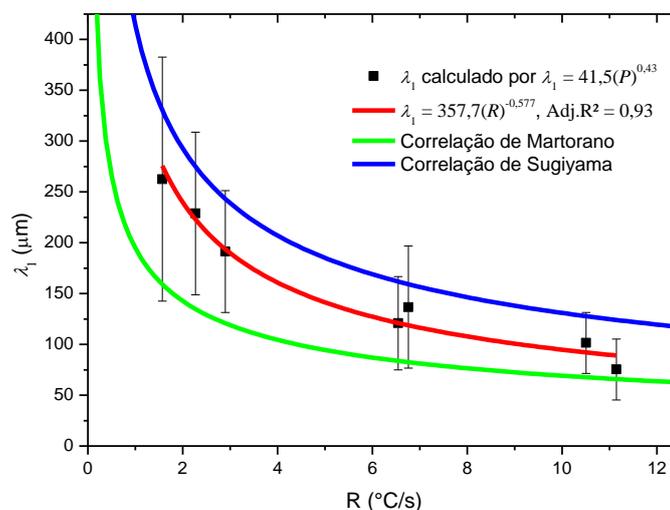


Figura 45 - EDP *versus* Taxa de resfriamento média para a liga Cu-8,5%Sn e correlações obtidas por Martorano (1998) e Sugiyama *et al.* (1974) para a liga Cu-8%Sn.

5.8.3 Correlação entre EDP e tempo de solidificação local

Apesar de o EDP não ser uma função do tempo de solidificação local (t_{SL}), é possível correlacioná-lo com o tempo local que determinada seção do lingote leva para abaixar sua temperatura da linha *liquidus* para a linha *solidus*.

A figura 46 apresenta os dados amostrais bem como a curva experimental obtida pelo método dos mínimos quadrados, a qual relaciona o EDP com o tempo de solidificação local. O comportamento mostrado pelo gráfico indica que para valores cada vez maiores de t_{SL} os valores de EDP serão respectivamente cada vez maiores.

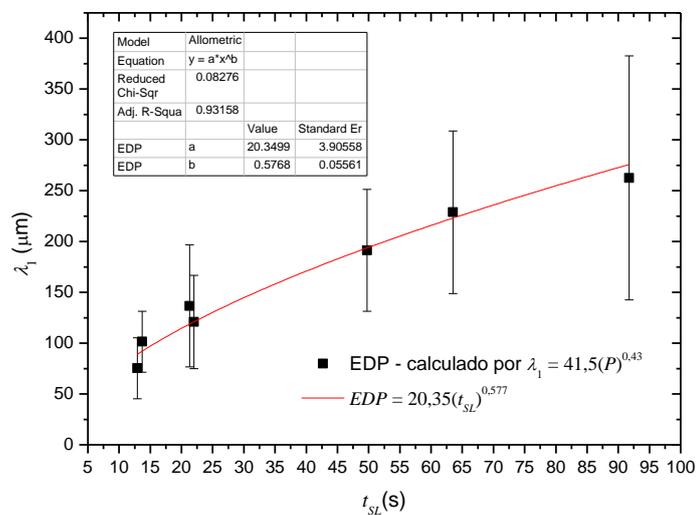


Figura 46 - Gráfico EDP versus tempo de solidificação local (t_{SL}) para lingote da liga Cu-8,5%Sn.

5.8.4 Correlação entre EDS e taxa de resfriamento (\dot{T}_L)

O espaçamento dendrítico secundário pode ser correlacionado com a taxa de resfriamento no momento em que a isoterma *liquidus* passa por determinada seção do lingote por meio de uma função potência.

A figura 47 apresenta os dados amostrais fazendo-se o pareamento entre os valores de EDS e \dot{T}_L , bem como a curva experimental, cuja equação foi determinada pelo método dos mínimos quadrados.

A curva experimental indica que para taxas de resfriamento maiores, os valores de EDS tendem a ser menores.

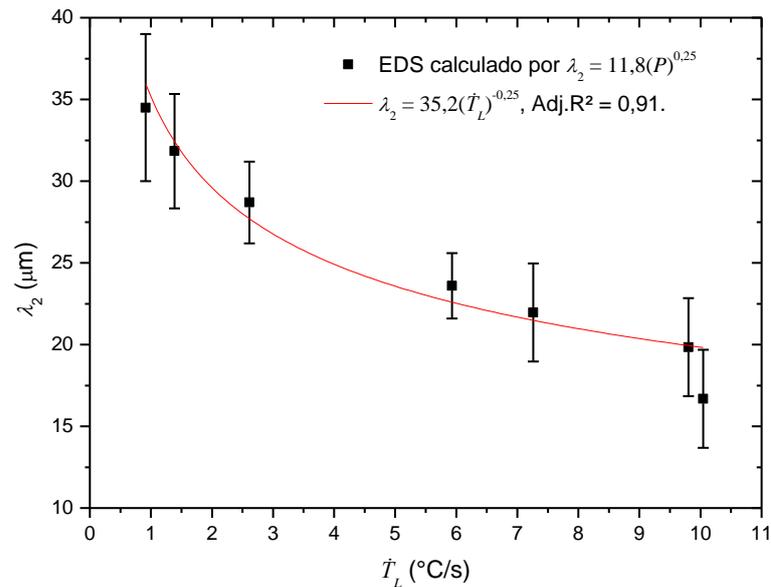


Figura 47 – EDS (λ_2) versus taxa de resfriamento (\dot{T}_L) no momento em que a isoterma liquidus passa pela seção onde se encontravam os termopares.

5.8.5 Correlação entre EDS e taxa de resfriamento média (R)

O espaçamento dendrítico secundário pode ser correlacionado com a taxa de resfriamento média de determinada seção do lingote por meio de uma função potência.

A figura 48 apresenta os dados amostrais fazendo-se o pareamento entre os valores de EDS e R , bem como a curva experimental, cuja equação foi determinada pelo método dos mínimos quadrados.

A curva experimental indica que para taxas de resfriamento maiores, os valores de EDS tendem a ser menores.

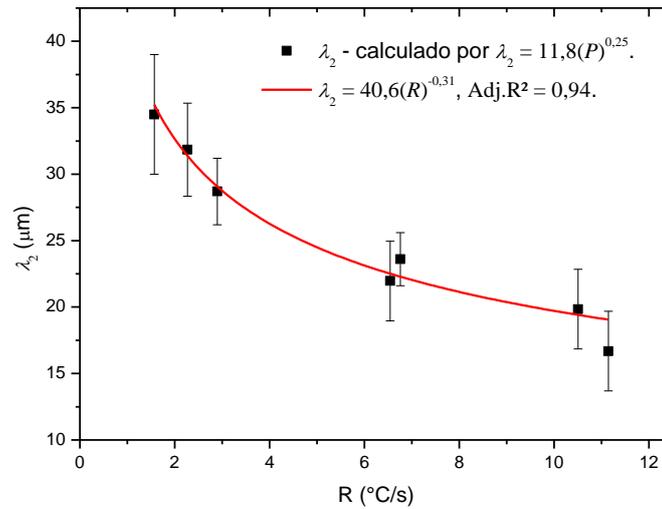


Figura 48 - EDS (λ_2) x taxa de resfriamento média (R) das amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

5.8.6 Correlação entre EDS e tempo de solidificação local

O espaçamento dendrítico secundário é uma função do tempo de solidificação local (t_{SL}), uma vez que pode ocorrer ao longo da solidificação o fenômeno de engrossamento (*coarsening*) desses braços.

A figura 49 apresenta os dados amostrais bem como a curva experimental obtida pelo método dos mínimos quadrados, a qual relaciona o EDS com o tempo de solidificação local.

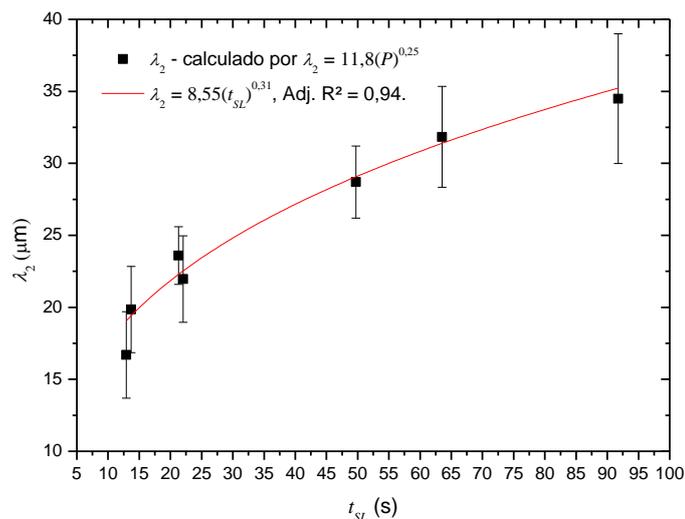


Figura 49 - EDS x tempo de solidificação local (t_{SL}) das amostras retiradas do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

O comportamento mostrado pelo gráfico da figura 49 indica que o EDS cresce com o tempo de solidificação local, conforme uma função potência cujo expoente é igual a 0,31. Percebe-se que o expoente da função potência (0,31) é exatamente oposto ao da função potência que relaciona o EDS com o R (-0,31), uma vez que R é inversamente proporcional a t_{SL} .

5.8.7 Correlação entre EDP, EDS e t_{PL}

Os valores de EDP e EDS podem ser correlacionados com o tempo *liquidus*-peritético (t_{PL}) por meio de funções potência, utilizando para isso o método dos mínimos quadrados para a determinação estatística de seus parâmetros.

O gráfico da figura 50 mostra os dados amostrais e as curvas experimentais obtidas para as correlações entre EDP, EDS e t_{PL} . Pode-se notar que tanto EDP quanto EDS assumem valores crescentes conforme o valor de t_{PL} aumenta.

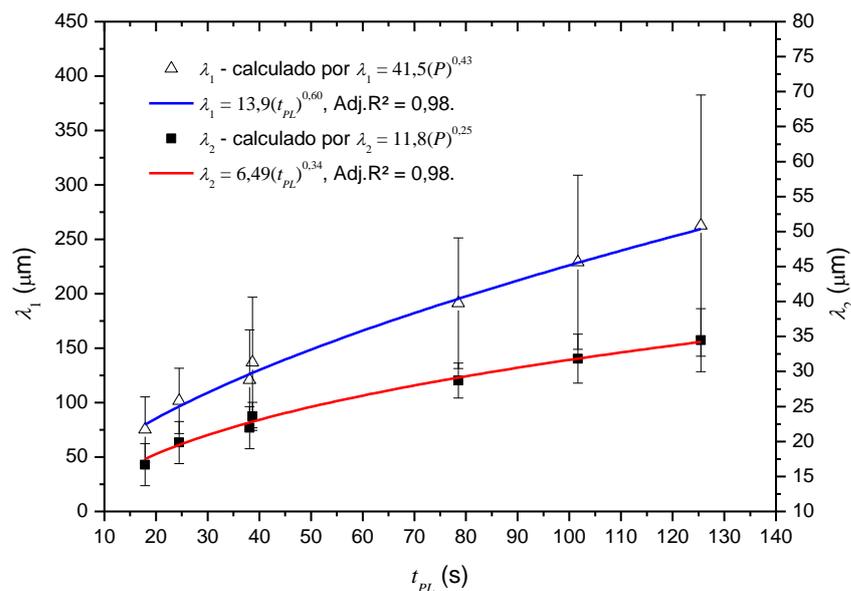


Figura 50 - Gráfico de EDP e EDS em função do tempo local entre a temperatura *liquidus* e a peritética (t_{PL}) para as amostras da liga Cu-8,5%Sn.

5.9 CORRELAÇÕES ENTRE EDP, EDS, DUREZA E MICRODUREZA

Nesta seção são geradas relações matemáticas entre algum tipo de espaçamento dendrítico e a dureza ou microdureza a ele associada.

Nos gráficos desta seção, as barras de erro dos espaçamentos dendríticos representam um intervalo de incerteza com amplitude igual ao desvio padrão

amostral, ao passo que as barras de erro associadas à dureza e à microdureza representam medidas de incerteza determinadas pelos critérios apresentados no item 4.4.

5.9.1 Correlação entre dureza medida nas amostras transversais e EDP

Os valores de dureza HV10T medidos nas amostras transversais do lingote foram correlacionadas com o EDP na mesma seção. Os pontos experimentais estão representados na figura 51.

Foi utilizado o método dos mínimos quadrados para a determinação da equação experimental da curva que correlaciona a dureza HV10T com o EDP, conforme as equações (2.9) e (2.10) e adotando-se $d_1 = d_2 = 0,5$.

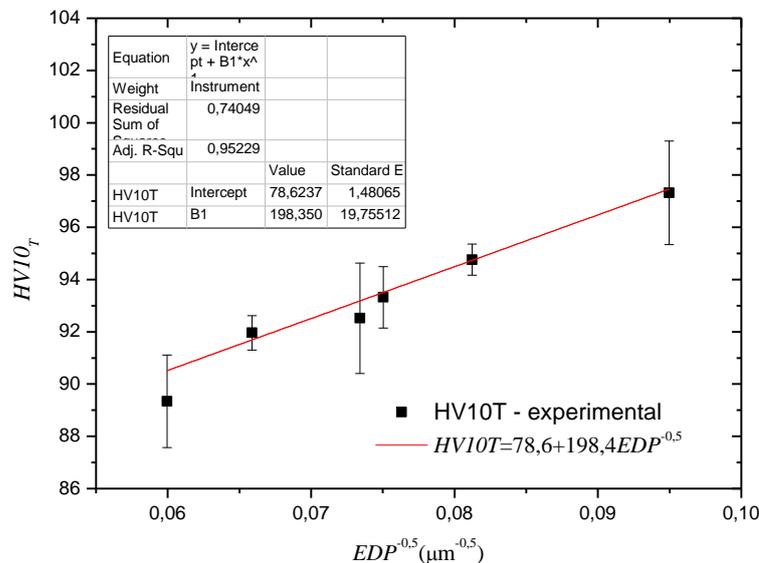


Figura 51 - Gráfico da Dureza Vickers HV10T medida na seção transversal do lingote versus $EDP^{0,5}$.

O comportamento da curva correspondeu ao que normalmente é esperado para uma equação do tipo Hall-Petch, uma vez que para escalas menores de microestrutura (ou seja, menor EDP), os valores de dureza tendem a ser maiores.

5.9.2 Correlação entre dureza medida nas amostras longitudinais e EDP

Os valores de dureza HV10T medidos nas amostras longitudinais do lingote foram correlacionadas com o EDP medido na respectiva amostra. Os pontos experimentais estão representados na figura 52.

A equação da curva experimental que correlaciona HV10L com o EDP foi gerada pelo método dos mínimos quadrados, conforme as equações (2.9) e (2.10) e adotando-se $d_1 = d_2 = 0,5$.

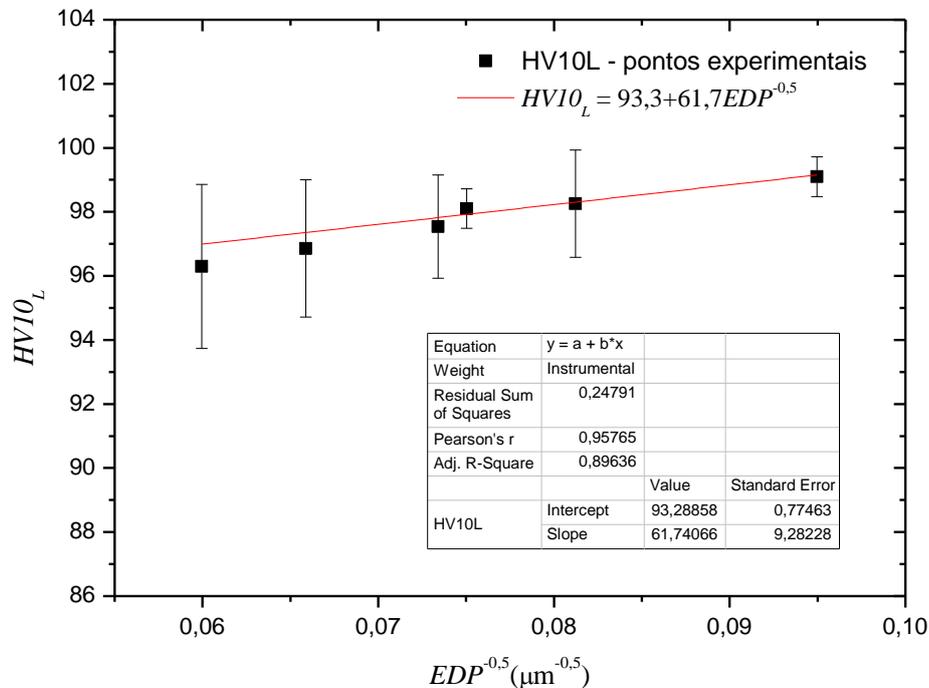


Figura 52 - Gráfico da Dureza Vickers HV10L medida na seção longitudinal do lingote *versus* $EDP^{-0,5}$.

Os pontos experimentais seguiram o comportamento de uma típica equação de Hall-Petch, uma vez que para escalas menores de microestrutura (ou seja, menor EDP), os valores de dureza obtidos tendem a ser maiores.

5.9.3 Correlação entre microdureza medida nas amostras transversais e EDP

Os valores de microdureza Vickers das amostras transversais medidos para uma carga de 1 kgf (HV1T) e de 0,1 kgf (HV01T) foram correlacionados com o EDP médio da amostra. Os pontos experimentais e as curvas de correlação de HV1T e de HV01T com o EDP estão representados nas figuras 53 e 54 respectivamente.

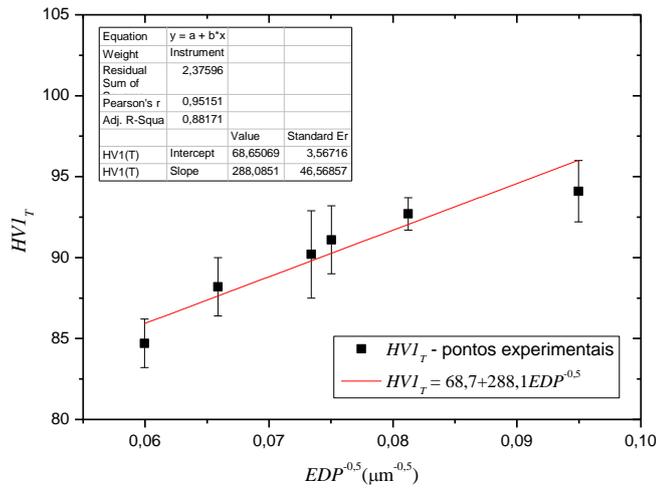


Figura 53 - Gráfico da microdureza Vickers HV1T das amostras transversais versus $EDP^{-0,5}$.

Pelo gráfico da figura 53, pode-se notar que os pontos experimentais de microdureza HV1T apresentam uma tendência de crescimento para valores menores de EDP.

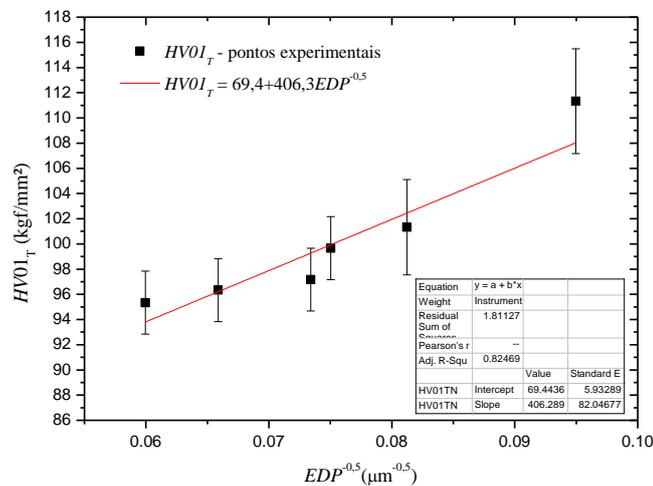


Figura 54 - Gráfico da microdureza Vickers HV01T das amostras transversais versus $EDP^{-0,5}$.

Pode-se notar também que a microdureza HV01T segue também o comportamento da dureza HV10T e da microdureza HV1T: para valores cada vez menores de EDP, os valores de dureza ficam cada vez maiores.

5.9.4 Correlação entre microdureza medida nas amostras longitudinais e EDP

Os valores de microdureza Vickers das amostras longitudinais medidos para uma carga de 1 kgf (HV1L) e de 0,1 kgf (HV01L) foram correlacionados com o EDP médio da amostra. Os pontos experimentais e as curvas de correlação de HV1L e de HV01L com o EDP estão representados nas figuras 55 e 56 respectivamente.

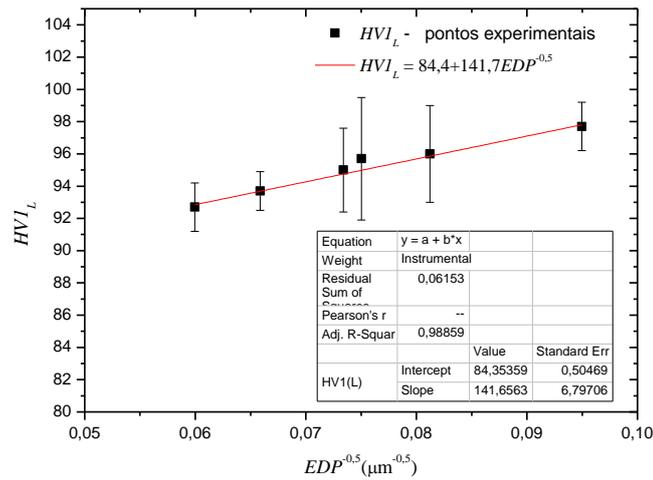


Figura 55 - Gráfico da microdureza Vickers HV1L das amostras longitudinais versus $EDP^{-0,5}$.

Os valores de microdureza HV1L apresentam uma tendência de crescimento menor do que os valores de HV1T em relação a $EDP^{-0,5}$.

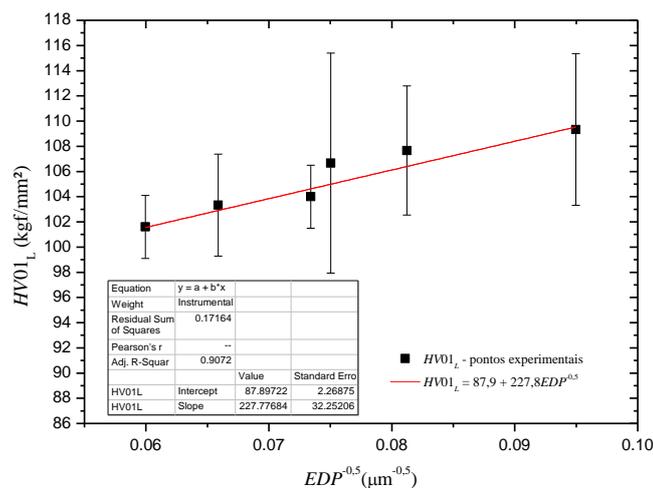


Figura 56 - Gráfico da microdureza Vickers HV01L das amostras longitudinais versus $EDP^{-0,5}$.

Pode-se notar que a microdureza na longitudinal segue também o comportamento da dureza na longitudinal: para valores cada vez menores de EDP, os valores de dureza tendem a ficar cada vez maiores.

5.9.5 Comparação entre dureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDP.

Os valores experimentais de dureza em função do EDP seguem o relato de pesquisadores (NASCIMENTO *et al.*, 2017; SANTOS, G. A. *et al.*, 2017; CRUZ *et al.*, 2010; KAYA *et al.*, 2009) que verificaram que para espaçamentos dendríticos menores, a dureza ou resistência à tração do material é geralmente maior.

O gráfico da Figura 57 mostra a dureza HV10 tanto na transversal quanto na longitudinal em função do EDP. O ajuste foi feito com uma função do tipo potência.

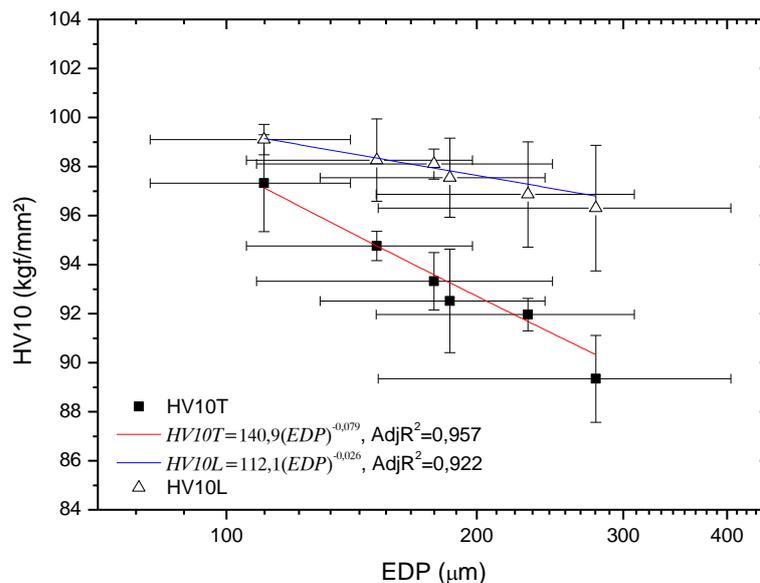


Figura 57 - Dureza Vickers HV10 x EDP nas seções longitudinais e transversais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

5.9.6 Comparação entre microdureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDP.

O gráfico da Figura 58 mostra a microdureza HV1 tanto na transversal quanto na longitudinal em função do EDP. A curva experimental foi gerada com uma função do tipo potência, utilizando-se o método dos mínimos quadrados nos dados amostrais.

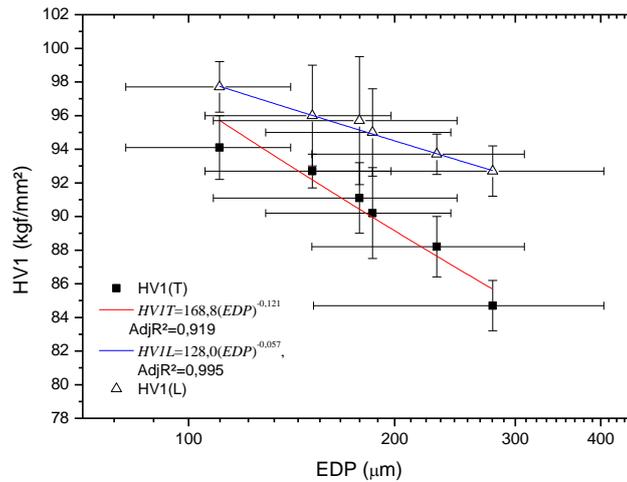


Figura 58 - Microdureza Vickers HV1 *versus* EDP nas seções longitudinais e transversais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

Pode-se notar pela figura 58 que os valores de HV1 nas amostras longitudinais são superiores aos correspondentes nas amostras transversais e que HV1L apresenta menor variação do que HV1T em função do EDP.

O gráfico da Figura 59 mostra a microdureza HV01 tanto na transversal quanto na longitudinal em função do EDP. As curvas experimentais foram geradas com funções do tipo potência.

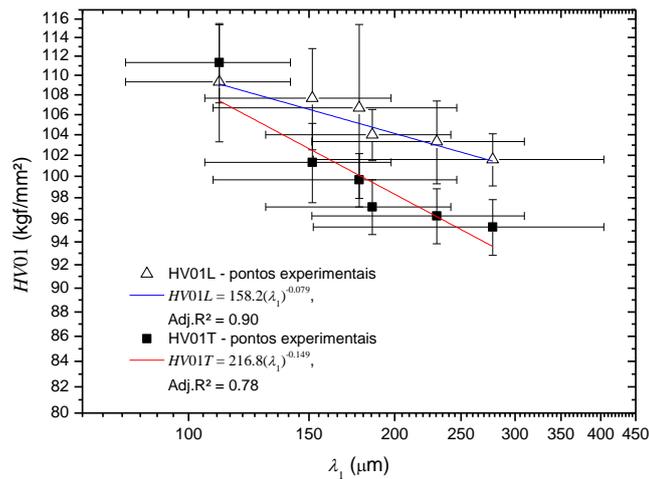


Figura 59 - Microdureza Vickers HV01 *versus* EDP para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

5.9.7 Comparação entre dureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDS

A Figura 60 mostra os dados experimentais de dureza HV10 em função do EDS, bem como as curvas experimentais do tipo função potência.

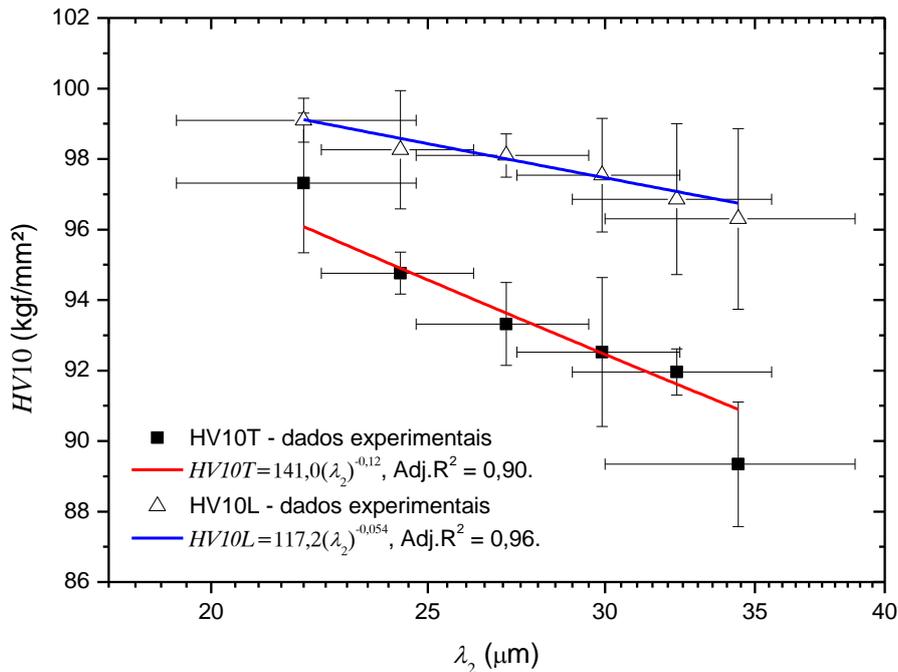


Figura 60 - Dureza Vickers HV10 versus EDS para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

Os dados experimentais mostram que há uma tendência de se obter maiores valores de dureza para menores valores de EDS, como ocorreu para HV10 em função do EDP.

5.9.8 Comparação entre microdureza Vickers na transversal e na longitudinal em função do EDS

A Figura 61 mostra os dados experimentais de microdureza HV1 em função do EDS e as curvas experimentais do tipo função potência.

Os dados experimentais mostram que há uma tendência de se obter maiores valores de microdureza para menores valores de EDS, como ocorreu com o gráfico de dureza HV10 em função de EDS.

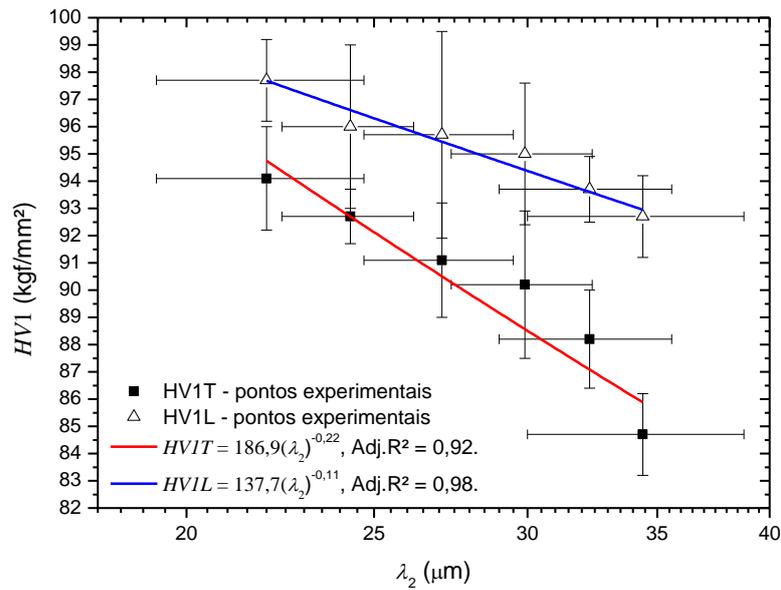


Figura 61 - Microdureza Vickers HV1 versus EDS para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

A Figura 62 mostra os dados experimentais de microdureza HV01 em função do EDS e as curvas experimentais do tipo função potência obtidas.

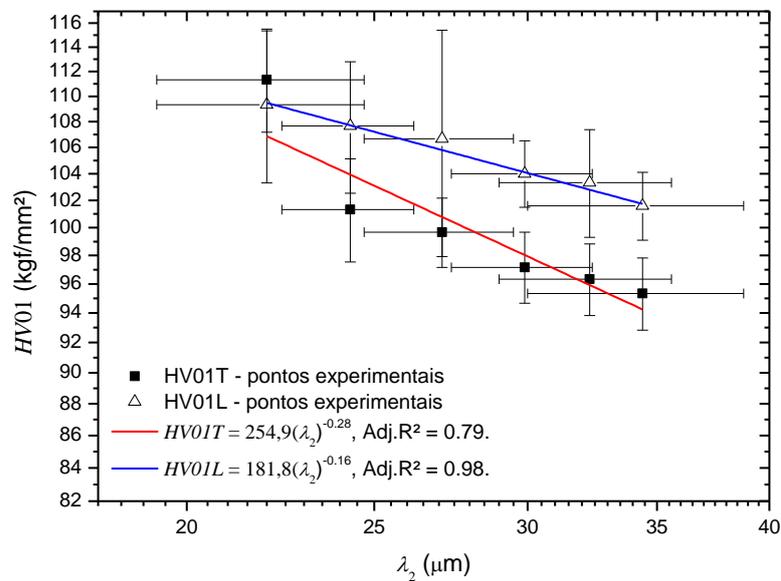


Figura 62 - Microdureza Vickers HV01 versus EDS para amostras retiradas de seções transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

A microdureza HV01 segue um comportamento semelhante aos da microdureza HV1 e da dureza HV10 frente ao EDS.

5.10 CORRELAÇÕES ENTRE DUREZA, MICRODUREZA E VELOCIDADE DA ISOTERMA *LIQUIDUS* (v_L)

5.10.1 Correlação entre dureza e velocidade da isoterma *liquidus*

A Figura 63 apresenta o comportamento da dureza HV10 frente a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em forma gráfica. Pode-se perceber que a dureza HV10, medida tanto nas amostras transversais quanto nas longitudinais, tem a tendência de apresentar maiores valores nas amostras em que a velocidade da isoterma *liquidus* é maior.

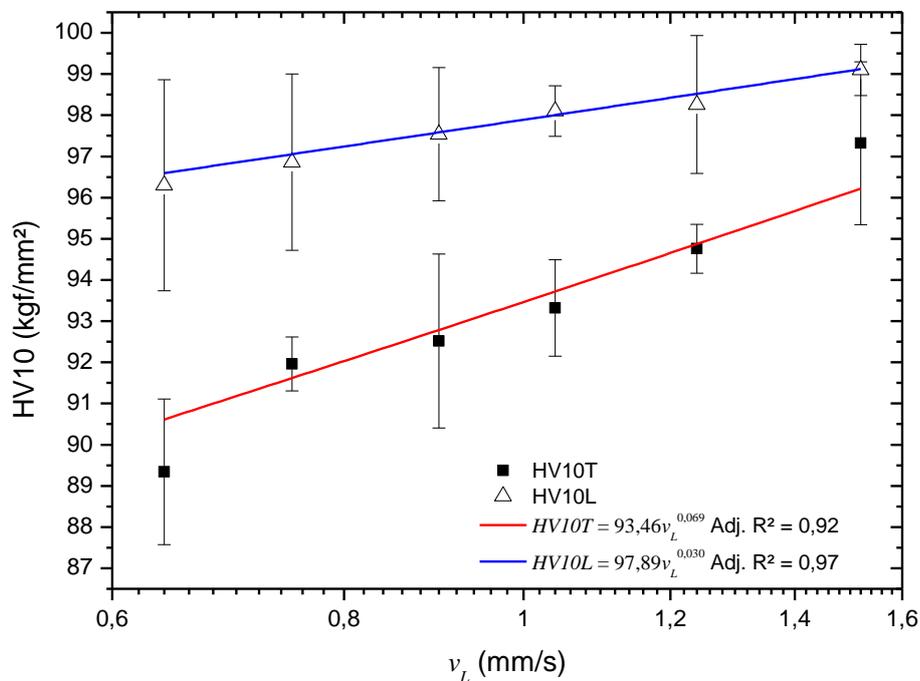


Figura 63 - Dureza Vickers HV10 x velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

5.10.2 Correlação entre microdureza e velocidade da isoterma *liquidus*

A Figura 64 apresenta o comportamento da microdureza HV1 frente a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em forma gráfica. Pode-se perceber que a microdureza HV1 tanto na transversal quanto na longitudinal apresenta maiores valores, nas amostras em que essa velocidade é maior.

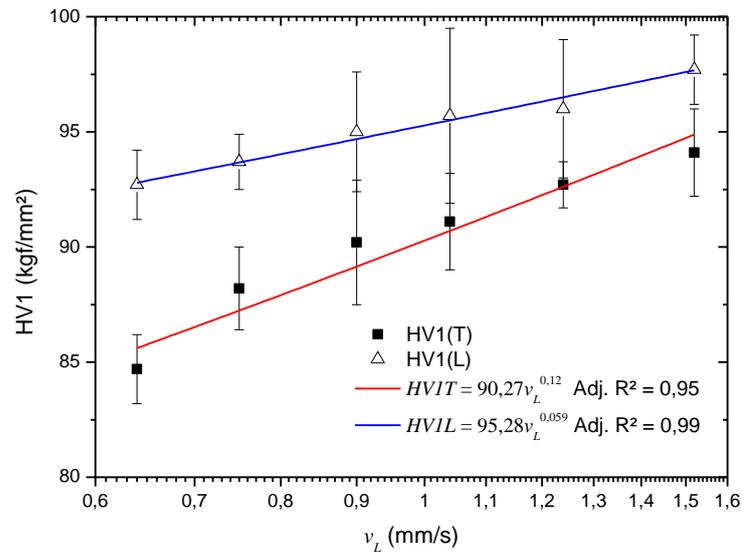


Figura 64 - Microdureza Vickers HV1 x velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para amostras do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

A Figura 65 apresenta o comportamento da microdureza HV01 em função da velocidade deslocamento da isoterma *liquidus*. Pode-se perceber que a microdureza HV01 tanto na transversal quanto na longitudinal tende a apresentar maiores valores, nas amostras em que essa velocidade é maior e que há uma maior tendência de crescimento nas amostras transversais.

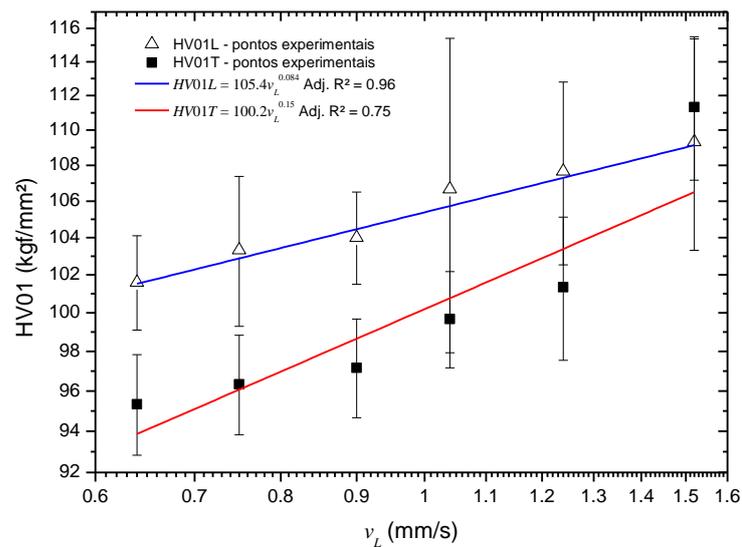


Figura 65 - Microdureza Vickers HV01 versus velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para amostras transversais e longitudinais do lingote da liga Cu-8,5%Sn.

6 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

6.1 CONCLUSÕES

A dureza e microdureza variam com a velocidade da isoterma *liquidus* conforme as equações:

$$HV10T = 93,5v_L^{0,069} \quad (6.1)$$

$$HV10L = 97,9v_L^{0,030} \quad (6.2)$$

$$HV1T = 90,3v_L^{0,12} \quad (6.3)$$

$$HV1L = 95,3v_L^{0,059} \quad (6.4)$$

$$HV01T = 100,2v_L^{0,15} \quad (6.5)$$

$$HV01L = 105,4v_L^{0,084} \quad (6.6)$$

Todas as equações desde a (6.1) até a (6.6) indicam que para maiores velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus*, a dureza e a microdureza assumem valores maiores.

A dureza (HV10) e microdureza (HV1 e HV01) medidas em amostras transversais e longitudinais variam com o espaçamento dendrítico primário na zona colunar do lingote, conforme as equações do tipo Hall-Petch:

$$HV10T = 78,6 + 198,4EDP^{-0,5} \quad (6.7)$$

$$HV10L = 93,3 + 61,7EDP^{-0,5} \quad (6.8)$$

$$HV1T = 68,7 + 288,1EDP^{-0,5} \quad (6.9)$$

$$HV1L = 84,4 + 141,7EDP^{-0,5} \quad (6.10)$$

$$HV01T = 69,4 + 406,3EDP^{-0,5} \quad (6.11)$$

$$HV01L = 87,9 + 227,8EDP^{-0,5} \quad (6.12)$$

Todas as equações desde a (6.7) até a (6.12) indicam que a dureza aumenta com a diminuição do espaçamento dendrítico primário.

Seguindo, porém, a sugestão de Kaya *et al.* (2009), pode-se relacionar-se matematicamente a dureza e a microdureza com a velocidade da isoterma *liquidus*, a taxa de resfriamento e os espaçamentos dendríticos por meio de funções potência do tipo $HV = aw^b$, na qual w é uma variável e a e b são constantes.

A Tabela 11 apresenta os valores de (a, b) . Os valores absolutos de b são sempre maiores nas amostras transversais do que nas longitudinais, para uma mesma variável w . Isso mostra que a dureza medida na transversal apresenta maior variação do que na longitudinal para uma mesma variação na variável em questão. Para $b > 0$, a (micro)dureza apresenta uma tendência de crescimento e para $b < 0$ a (micro)dureza apresenta o comportamento inverso.

Tabela 11- Valores das constantes a e b em forma de par ordenado (a, b) para cada função potência do tipo $HV = aw^b$, na qual w é uma variável. Por exemplo: $(93,5; 0,069) \rightarrow HV\ 10T = 93,5(v_L)^{0,069}$.

Variável w	HV10T (kgf/mm ²)	HV10L (kgf/mm ²)	HV1T (kgf/mm ²)	HV1L (kgf/mm ²)	HV01T (kgf/mm ²)	HV01L (kgf/mm ²)
v_L (mm/s)	(93,5; 0,069)	(97,9; 0,030)	(90,3; 0,12)	(95,3; 0,059)	(100,2; 0,15)	(105,4; 0,084)
λ_1 (μ m)	(140,9; -0,079)	(112,1; -0,026)	(168,8; -0,12)	(128,0; -0,057)	(216,8; -0,15)	(158,2; -0,079)
λ_2 (μ m)	(141,0; -0,12)	(117,2; -0,054)	(186,9; -0,22)	(137,7; -0,11)	(254,9; -0,28)	(181,8; -0,16)

É possível que a anisotropia da dureza possa ser explicada pela orientação preferencial das dendritas na zona colunar. Isso faria com que o material tivesse um comportamento anisotrópico semelhante ao de um material compósito com fibras orientadas. A concepção de um modelo que possa prever a dureza do material a partir dos valores de dureza na dendrita e na região interdendrítica, em diferentes direções de solicitação de esforço, pode contribuir para o esclarecimento do tema. Aparentemente não há na literatura trabalhos nesse sentido.

O EDP e o EDS se correlacionam com o tempo local de solidificação, por meio das seguintes equações:

$$EDP = 20,4t_{SL}^{0,577} \quad (6.13)$$

$$EDS = 8,55t_{SL}^{0,31} \quad (6.14)$$

O EDP e o EDS podem ser expressos em função do tempo local para atingir a temperatura peritética a partir da temperatura *liquidus*, por meio as seguintes equações:

$$EDP = 13,9t_{PL}^{0,604} \quad (6.15)$$

$$EDS = 6,49t_{PL}^{0,34} \quad (6.16)$$

Também é possível correlacionar o EDP e o EDS com a taxa de resfriamento, por meio das seguintes equações:

$$EDP = 273,8(\dot{T}_L)^{-0,464} \quad (6.17)$$

$$EDS = 35,2(\dot{T}_L)^{-0,25} \quad (6.18)$$

Quanto maior for a taxa de resfriamento, menores serão os valores de EDP e EDS.

A fração volumétrica de mistura eutetoide ($\alpha + \delta$) presente na zona colunar do lingote da liga Cu-8,5%Sn parece não se relacionar diretamente com a taxa de resfriamento, mas, sim, com o número de Fourier ($\alpha = \frac{D_{Sn}t_{PL}}{L^2}$), o qual é um parâmetro fundamental no fenômeno de difusão.

O modelo de Ohnaka modificado por Voller e que desconsidera o engrossamento dos braços dendríticos secundários não prevê adequadamente a fração volumétrica de mistura eutetoide da liga Cu-8,5%Sn solidificada unidirecionalmente, indicando que não haveria nenhuma formação de mistura eutetoide. O modelo proposto neste trabalho, que também desconsidera o engrossamento, permite calcular a fração volumétrica de mistura eutetoide com uma ordem de grandeza similar a dos dados experimentais, entretanto o comportamento do modelo frente a variações no número de Fourier diverge do comportamento dos

dados experimentais, os quais apresentam um paradoxo: há maior fração volumétrica de mistura eutetoide em seções do lingote nas quais o número de Fourier é maior.

A solução desse paradoxo pode estar na adoção de um comprimento médio de difusão que seja, por exemplo, uma fração do EDP, ou no cálculo de uma espécie de média dos valores de fração eutetoide para diferentes comprimentos de difusão presentes em determinada seção, ou, ainda, na melhoria do modelo proposto, levando-se em consideração outras variáveis que não tenham sido incluídas no modelamento, as quais também podem estar envolvidas nos fenômenos concomitantes de engrossamento e de coalescimento dos braços dendríticos.

A fração volumétrica de mistura eutetoide presente na zona colunar do lingote parece não se relacionar com a dureza medida, pelo menos no caso da liga Cu-8,5%Sn. Apesar de a mistura eutetoide ser mais dura do que a fase alfa, sua fração volumétrica crescente (de 0,9 a 2,5%) não é suficiente para aumentar a dureza do material, a qual decresce com o aumento do espaçamento dendrítico.

6.2 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho e nas discussões e conclusões apresentadas, são sugeridas as seguintes propostas de trabalhos futuros:

- Estender a análise feita nesse trabalho para duas outras ligas do sistema Cu-Sn (com menos de 20% de Sn) e comparar os resultados.
- Aperfeiçoar o modelo proposto para cálculo de fração volumétrica de mistura eutetoide de tal forma que possa incorporar os efeitos de engrossamento e coalescência dos braços dendríticos.
- Aplicar o modelo proposto para cálculo de fração volumétrica em diferentes distâncias de difusão, geradas a partir de um *diagrama de Voronoi*¹ em determinada região da seção transversal e usar cada fração calculada para determinar a fração volumétrica média de mistura eutetoide da seção.
- Propor um modelo físico-matemático que possa explicar a diferença entre as durezas medidas em amostras transversais e longitudinais da região colunar.

¹ **Diagrama de Voronoi:** É uma decomposição do espaço em regiões, as quais são determinadas por um conjunto de objetos no espaço denominados sítios ou geradores. Cada sítio está associado a uma célula de Voronoi, que é um conjunto de pontos do espaço, no qual a distância de cada um desses pontos ao sítio não é maior que sua distância para outros sítios (AURENHAMMER, 1991).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFSHARI, E.; GHAMBARI, M.; FARHANGI, H. Effect of microstructure on the breakage of tin bronze machining chips during pulverization via jet milling. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 23, n. 11, p. 1323-1332, November 2016.
- ASTM. **E562-11: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. [S.I.]. 2011.
- AURENHAMMER, F. Voronoi Diagrams - A Survey of a Fundamental Geometric Data Structure. **ACM Computing Surveys**, v. 23, n. 3, p. 345-405, September 1991.
- AVAZKONANDEH-GHARAVOL, M. H.; HADDAD-SABZEVAR, M.; FREDRIKSSON, H. On the microsegregation of Al - Mg alloys by thermal analysis and numerical modeling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 610, p. 462-471, October 2014.
- 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, p. 651-663, August 1997.
- BOWER, T. F. **Dendrite Morphology**. 1965. Thesis (Doctor of Science). Department of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology. [S.I.]. 1965.
- BRITO, C. et al. Characterization of Dendritic Microstructure, Intermetallic Phases, and Hardness of Directionally Solidified Al-Mg and Al-Mg-Si alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46A, p. 3342-3355, August 2015.
- CANTÉ, M. V. et al. The Correlation Between Dendritic Microstructure and Mechanical Properties of Directionally Solidified Hypoeutectic Al-Ni Alloys. **Metals and Materials International**, v. 16, n. 1, p. 39-49, February 2010.
- CHROMIK, R. R. et al. Measuring the Mechanical Properties of Pb-Free Solder and Sn-Based Intermetallics by Nanoindentation. **JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, p. 66-69, June 2003.
- CLYNE, T. W.; GARCIA, A. Assessment of a new model for heat flow during unidirectional solidification of metals. **International Journal of Heat Mass Transfer**, v. 23, p. 773-782, 1980.
- COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION. **Equilibrium Diagrams - Selected copper alloy diagram illustrating the major types of phase transformation**. [S.I.]: CDA Publication n° 94, 1992.
- CORDERO, Z. C.; KNIGHT, B. E.; SCHUH, C. A. Six decades of the Hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. **International Materials Reviews**, v. 61, n. 8, p. 495–512, July 2016.
- CREPEAU, P. N.; GOKHALE, A. M.; MEYERS, C. W. Quantitative analysis of Cast Microstructures. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**, p. 16-21, February 1989.
- CRUZ, K. S. et al. Dendritic Arm Spacing Affecting Mechanical Properties and Wear Behavior of Al-Sn and Al-Si Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, v. 41A, p. 972-984, April 2010.

- DAVEY, K. An analytical solution for the unidirectional solidification problem. **Appl. Math. Modelling**, v. 17, p. 659-663, December 1993.
- DENG, X. et al. Deformation behavior of (Cu, Ag)–Sn intermetallics by nanoindentation. **Acta Materialia**, n. 52, p. 4291-4303, May 2004.
- DUNSTAN, D. J.; BUSHBY, A. J. Grain size dependence of the strength of metals: The Hall–Petch effect does not scale as the inverse square root of grain size. **International Journal of Plasticity**, v. 53, p. 56–65, 2014.
- FÜRSTAUER, S. et al. The Cu - Sn phase diagram, Part I: New experimental results. **Intermetallics**, v. 34, p. 142-147, 2013.
- GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. 2^a. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007.
- GÜNDÜZ, M.; ÇARDILI, E. Directional solidification of aluminium–copper alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 327, p. 167–185, 2002.
- HOSHINO, K.; IJIMA, Y.; HIRANO, K.-I. Interdiffusion and Kirkendall Effect in Cu-Sn alloys. **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 21, n. 10, p. 674-682, 1980.
- KAYA, H. et al. Dependency of microindentation hardness on solidification processing parameters and cellular spacing in the directionally solidified Al based alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, p. 281–286, 2009.
- KONEČNÁ, R.; FINTOVÁ, S. Copper and copper alloys: casting, classification and characteristic microstructures. In: COLLINI, L. **Copper Alloys – Early Applications and Current Performance – Enhancing Processes**. Rijeka: Intech, 2012. Cap. 1, p. 3-30.
- KORNEVA, A. et al. Grain refinement of intermetallic compounds in the Cu–Sn system under high pressure torsion. **Material Letters**, n. 179, p. 12-15, 9 May 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.059>>.
- KUMOTO, E. A.; ALHADEFF, R. O.; MARTORANO, M. A. Microsegregation and dendrite arm coarsening in tin bronze. **Materials Science and Technology**, v. 18, p. 1001-1006, September 2002.
- LI, Y. et al. Microstructure and Properties of Semi-solid ZCuSn10P1 Alloy Processed with an Enclosed Cooling Slope Channel. **Metals**, v. 8, n. 275, p. 1-11, April 2018.
- LOUTHAN JR., M. R. Optical Metallography. In: ASM **ASM Handbook, Volume 10, Materials Characterization**. 9 th. ed. [S.l.]: [s.n.], v. 10, 1998. p. 1310.
- MACHUTA, J.; NOVÁ, I. MONITORING OF COPPER ALLOYS STRUCTURES DURING SOLIDIFICATION AND COOLING OF CASTINGS. **Metal**, Jun 2015.
- MARTORANO, M. D. A. **Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8%Sn**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Escola Politécnica de Engenharia, USP. São Paulo. 1998.
- MARTORANO, M. D. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Dendrite structure control in directionally solidified bronze castings (Cu-8%Sn). **International Journal of Cast Metals Research**, n. 13, p. 49-57, Dec 2000a. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/279893766>>.

MARTORANO, M. D. A.; CAPOCCHI, J. D. T. Effects of Processing Variables on the Microsegregation of Directionally Cast Samples. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 3137-3148, December 2000b.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. New York: Cambridge University Press, 2009.

NASCIMENTO, M. S. et al. Correlação entre variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e resistência mecânica da liga Al-10%Si-2%Cu. **Revista Matéria**, v. 22, n. 1, 2017.

QUARESMA, J. M. V.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Correlation between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings, and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 31A, p. 3167-3178, December 2000.

SANG, X.; DU, K.; YE, H. An ordered structure of Cu₃Sn in Cu-Sn alloy investigated by transmission electron microscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 469, p. 129-136, 2009.

SANTOS, G. A. et al. Primary Dendrite Arm Spacing Effects upon Mechanical Properties of an Al-3wt%Cu-1wt%Li Alloy. In: ANDREAS ÖCHSNER, H. P. A. **Properties and Characterization of Modern Materials. Advanced structured materials**. [S.l.]: Springer, v. 33, 2017.

SANTOS, V. T. D. et al. **Influence of Solidification Thermal Variables on Microstructure and Hardness of Nickel Aluminum Bronze alloy CuAl10Ni5Fe**. 9th Brazilian Congress of Engineering and Manufacturing. Joinville: [s.n.]. 2017.

SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A. P. The Cu-Sn (copper-tin) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 11, p. 278-287, 1990.

SCOTT, D. A. **Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals**. Marina Del Rey, CA: The Getty Conservation Institute in Association with Archetype Books, 1991.

SILVA, B. L. et al. Dendritic Growth, Eutectic Features and Their Effects on hardness of a Ternary Sn-Zn-Cu Solder Alloy. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 30, n. 6, p. 528-540, March 2017.

SRINIVASAN, S.; GLOVER, I. Skilled mirror craft of intermetallic delta high-tin bronze (Cu₃₁Sn₈, 32,6% tin) from Aranmula, Kerala. **Current Science**, v. 93, n. 1, p. 35-40, 10 July 2007.

SUGIYAMA, M.; UMEDA, T.; KODAMA, H. Study on the columnar of Cu-Sn alloy. **Imono**, v. 46, p. 116-123, 1974.

TAŞLIÇUKUR, Z. et al. A Microstructural Study on CuSn₁₀ Bronze produced by sand and Investment Casting Techniques. **Metal**, Brno, 2012.

VANDER VOORT, G. F. **Metallography, principles and practice**. New York: McGraw-Hill, 1984.

VASCONCELOS, A. D. J. et al. Influence of thermal parameters on the dendritic arm spacing and the microhardness of Al-5.5wt.%Sn alloy directionally solidified. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 67, n. 2, p. 173-179, apr. jun. 2014.

VOLLER, V. R. A semi-analytical model of microsegregation in a binary alloy. **Journal of Crystal Growth**, v. 197, p. 325-332, 1999.