

**Universidade de São Paulo**  
**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais**

**Trabalho de Formatura**

**Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação em Ligas  
Peritéticas**

**Elio Augusto Kumoto**

Orientador: Marcelo de Aquino Martorano

Data Atual: 14 de Agosto de 2000

## Índice

<b>1- Introdução e Justificativa</b>	3
<b>2- Objetivo</b>	3
<b>3- Revisão bibliográfica</b>	4
3.1- Medida de microsegregação	4
3.2- Transporte de massa na zona pastosa	6
3.2.1- Modelo de Scheil <sup>3</sup>	8
3.2.2- Modelo de Brody e Flemings <sup>12</sup>	8
3.2.3- Modelo de Ohnaka	9
3.2.4- Modelos de microsegregação considerando coalescimento	11
<b>4- Metodologia Experimental e Resultados Preliminares</b>	13
4.1- Construção do aparato experimental	13
4.2- Obtenção das amostras	15
4.3- Preparação metalográfica da Amostras	17
4.4- Metalografia quantitativa	18
4.4.1- Medida de espaçamento entre braços secundários de dendrita ( $S_{II}$ )	18
4.4.2- Medida de distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita ( $S_{II}$ )	18
4.4.3- Medida de fração volumétrica de eutetóide	18
4.4.4- Medida de fração de vazios	19
4.5- Análise química	19
4.6- Microanálise	19
<b>5- Resultados e Discussão</b>	20
5.1- Parâmetros térmicos	20
5.2- Análises químicas	25
5.3- Microestruturas	26
5.4- Metalografia quantitativa	42
5.5- Microanálises	51
<b>6- Conclusão</b>	68
<b>7- Agradecimentos</b>	68
<b>8- Referências Bibliográficas</b>	69

## **1- Introdução e Justificativa**

As propriedades mecânicas de um material com estrutura bruta de solidificação são visivelmente influenciadas pelo seu nível de microsegregação, que afeta a quantidade de partículas de segunda fase presentes e a heterogeneidade química no interior de um grão. Um exemplo do efeito deletério da microsegregação é a ocorrência de trincas nos cordões de solda de aços inoxidáveis<sup>1</sup>.

No início da solidificação de um metal líquido formam-se os primeiros núcleos de dendritas, e o sistema permanece heterogêneo num determinado intervalo de temperatura e tempo, apresentando partículas sólidas e regiões líquidas. Partículas de segunda fase podem-se formar a partir do líquido residual, último a se solidificar. Devido às condições de não-equilíbrio há um volume de líquido residual, e portanto de partículas de segunda fase que se formaram a partir deste líquido, maior do que o indicado pelas condições de equilíbrio dadas pelo diagrama de fases. Durante a solidificação de uma liga, a composição da camada do sólido que se forma em um determinado tempo e instante é diferente da composição da camada que se forma em um instante posterior, em uma temperatura diferente. Estas composições são dadas pelo diagrama de fases para as diversas temperaturas. Entretanto, devido a um resfriamento relativamente rápido, não há tempo suficiente para ocorrer difusão dos átomos entre as camadas formadas em instantes diferentes. Conseqüentemente, a estrutura dendrítica final após o final da solidificação apresenta-se em camadas e é chamada de estrutura zonada.

Uma das variáveis de processo que têm influência sobre a microsegregação formada durante a solidificação é a taxa de resfriamento.

## **2- Objetivo**

O presente trabalho tem como principal objetivo estudar o efeito da taxa de resfriamento na microsegregação de amostras com estrutura bruta de solidificação de uma liga binária que sofre transformação peritética. A liga peritética escolhida tem composição Cu-10%Sn e será submetida à solidificação em taxas de resfriamento dentro da faixa observada em lingotes comerciais e peças fundidas. As amostras resultantes serão

posteriormente caracterizadas quanto ao seu nível de microsegregação, que será relacionado com as taxas de resfriamento correspondentes.

### **3- Revisão bibliográfica**

Desde meados de 1900 diversos pesquisadores<sup>2 3</sup> têm observado que ao solidificar uma liga, mesmo em taxas de resfriamento relativamente lentas, estas ligas apresentavam desvios com relação às condições de equilíbrio.

Alguns pesquisadores, como Portevin<sup>4</sup>, observaram a possibilidade de aparecimento de fases de não-equilíbrio quando não há tempo suficiente para que o equilíbrio seja atingido. Após Portevin, em 1913, Gulliver<sup>5</sup> apresentou um estudo realizado pelo *Iron and Steel Institute* afirmando que mesmo o mais perfeito dos metais, fabricado em condições ditas como perfeitas, quando solidificava em um molde apresentava variações de composição.

O próximo item apresentará como a microsegregação, que é uma variação de composição em escala microscópica, é observada.

#### **3.1- Medida de microsegregação**

Para se determinar quão microsegregada uma determinada amostra está em relação à outras, deve-se estabelecer uma forma de se comparar de maneira padronizada estas amostras.

Alguns pesquisadores<sup>6 7 8</sup>, na tentativa de se realizar uma medida eficaz de microsegregação, utilizaram de diversos artifícios como a microdureza em microrregiões ou a análise térmica. Porém, estes métodos não persistiram por diversas razões.

Os meios atuais de se medir a microsegregação são: medida de quantidade de segunda fase<sup>26 24 25 2</sup>, levantamento de perfis de concentração<sup>12 26 25</sup> e mapeamento de concentração<sup>13</sup>.

Para se medir a fração volumétrica de segunda fase utiliza-se o método de contagem de pontos ou método de “Monte Carlo”<sup>21</sup>. Esse método consiste no posicionamento de uma rede de pontos sobre uma micrografia, contando-se os pontos que se encontram sobre a

segunda fase e dividindo pelo número total de pontos considerados. Esta razão é uma estimativa para a fração de segunda fase.

Para se construir um perfil de concentrações, muitos pesquisadores utilizaram um método que consistia basicamente em fazer microanálises em uma determinada trajetória linear. Kattamis e Flemings<sup>9</sup> conduziram microanálises em trajetórias tipo “X”, “T” e “+”. Este método, porém, era pouco preciso e de certa forma tendencioso, pois apenas uma fração dos braços de dendrita cortados pelo plano de polimento seriam considerados. Alguns problemas ainda eram pertinentes, pois esta microanálise não seria suficiente para representar toda a população dendrítica.

Nogueira e Padilha<sup>10</sup> fizeram microanálises seguindo uma linha em regiões aleatórias de uma amostra Cu-50%Ni, com isso parte do problema estava resolvido. As regiões seriam aleatoriamente escolhidas mas a tendência de se escolher dendritas no mesmo plano de corte ainda persistia. A fim de sanar todas estas deficiências, Gungor<sup>11</sup> propôs um método de medida de microsegregação, também chamado de método de coordenadas aleatórias, que resolvia boa parte destes problemas. O método de Gungor<sup>11</sup> consiste em escolher aleatoriamente pontos sobre a amostra realizando sobre este a microanálise. Com o conjunto de microanálises pode-se construir um gráfico estatístico de fração acumulada da fração volumétrica, em que a fração é dada por  $f = (1/\text{número total de microanálises pontuais})$ . Este gráfico de concentração de soluto por fração volumétrica acumulada representa um perfil de concentração médio entre o centro de uma dendrita até o meio de um espaçamento interdendrítico secundário. Como se fosse metade de uma microanálise linear entre dois braços de dendrita com um distanciamento médio. Brody e Flemings<sup>12</sup> definiu esta distância como um volume de controle no qual se pode, admitindo uma série de considerações, modelar o comportamento da microsegregação.

Gungor<sup>11</sup> mediu cerca de 300 microanálises em uma amostra e determinou através de cálculo de erros estatísticos que o número de microanálises puntiformes necessário estaria em torno de 100.

Além de perfis de concentração, o método de coordenadas aleatórias permite construir mapas de isoconcentrações. Sugiyama et al<sup>13</sup> obtiveram estes mapas através de secções de braços primários de dendrita colunares utilizando rede de pontos<sup>21</sup>.

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

Para se determinar um parâmetro comparativo de medida de microsegregação, pode-se utilizar alguns índices como a diferença entre a concentração máxima e a mínima, razão entre a concentração máxima e a mínima, entre outros. Um destes índices é parâmetro de desvio de segregação  $\sigma_m$  (*Segregation Deviation Parameter*) que consiste basicamente em<sup>14 25</sup>:

$$\sigma_m = \frac{1}{n.C_o} \sum_{i=1}^n |C_i - C_o|$$

#### **Equação 1**

Onde  $n$  é o número total da microanálises,  $C_i$  é a medida de concentração de soluto obtida pela microanálise  $i$  e  $C_o$  é a composição média da amostra.

Com este índice, podem ser comparadas amostras de diferentes composições médias e a microsegregação fica caracterizada, posto que o índice considera a diferença média entre a medida local e a composição média.

### **3.2- Transporte de massa na zona pastosa**

A microsegregação é afetada por diversos fatores, entre tantos destacam-se os efeitos da morfologia da estrutura dendrítica e da taxa de resfriamento.

A morfologia da estrutura dendrítica pode variar em diversos aspectos. Um deles é o espaçamento entre braços secundários de dendritas ( $S_{II}$ ). Em 1954, Michael e Bever<sup>26</sup> observaram que o espaçamento entre braços secundários de dendrita diminuía com o aumento da taxa de resfriamento, mas não mudava muito com a composição.

O braço primário é aquele que, basicamente, cresce na mesma direção de extração de calor. O secundário é o que cresce a partir do primário, o terciário cresce a partir do secundário e assim sucessivamente.

Os braços de dendrita crescem segundo uma orientação cristalográfica característica de cada liga. Cada núcleo de dendrita dará origem a um grão, que tem uma orientação cristalográfica distinta de outros grãos.

A morfologia das dendritas foi insistentemente estudada por diversos pesquisadores<sup>9 15</sup> e foi observado que o espaçamento entre braços secundários de dendritas é consideravelmente afetado pelo tempo local de solidificação, e conseqüentemente pela taxa

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

de resfriamento. Kattamis et al<sup>15</sup> propôs dois modelos que explicam o aumento do espaçamento secundário durante a solidificação. Baseado no efeito de coalescimento, o primeiro modelo apresenta a possibilidade de crescimento de um braço secundário de dendrita em função de outros menores que estão ao seu lado. O segundo modelo consiste na formação de um pescoço em um braço de dendrita fazendo com que o braço se solte da estrutura dendrítica, voltando a se refundir no líquido. Com isso a concentração média no líquido diminuiria fazendo com que a microsegregação geral da amostra diminua.

Outra variável importante que afeta a microsegregação é o efeito da taxa de resfriamento. A quantidade de microsegregação é alterada pela difusão no estado sólido durante a solidificação, que é um fenômeno cinético termicamente ativado e, portanto depende da temperatura e do tempo que permanece nesta temperatura, ou seja, é diretamente afetada pela taxa de resfriamento.

### 3.2.1- Modelo de Scheil<sup>3</sup>

Scheuer<sup>2</sup> foi o primeiro a propor um modelo matemático para a compreensão do fenômeno de microsegregação.

As considerações foram as seguintes: as linhas *liquidus* e *solidus* são aproximadas por retas; não há difusão no sólido; há equilíbrio local na interface sólido-líquido e a concentração no líquido é homogênea.

Como as linhas *liquidus* e *solidus* são retas, pode-se estabelecer uma constante chamada constante de partição de soluto que é definida por:  $k = C_{\text{sólido}}/C_{\text{líquido}}$  onde  $C_{\text{sólido}}$  é a concentração do sólido e  $C_{\text{líquido}}$  é a concentração do líquido para uma dada temperatura.

Com isso determina-se a seguinte equação:

$$C_s^* = k.C_o(1 - f_s)^{(k-1)}$$

#### **Equação 2**

A equação acima ficou sendo chamada de equação de Scheil.

Scheuer<sup>2</sup> conseguiu certa concordância quando comparada com alguns experimentos, mas não conseguiu explicar certos casos onde uma boa concordância não foi observada.

### 3.2.2- Modelo de Brody e Flemings<sup>12</sup>

Em 1954, Michael e Bever<sup>26</sup> estudaram a microsegregação em ligas de Al-Cu e conseguiram induzir algumas considerações muito importantes para o entendimento do fenômeno. Em 1965, Brody e Flemings<sup>12</sup> propuseram o primeiro modelo que considerava a difusão no estado sólido, alguns aspectos da morfologia e cinética de crescimento dendrítica.

Algumas proposições foram feitas:

- Braços de dendrita foram aproximados por placas;
- Solidificação unidirecional;
- Composição média ( $C_o$ ) constante;
- Isotermas planares e perpendiculares ao fluxo extração de calor;
- O diagrama de fases é aproximado por retas.



### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

Considerando o crescimento parabólico da interface dentro do volume de controle, a equação fica sendo:

$$C_s^* = k.C_o[1 - (1 - 2\alpha k) f_s]^{(k-1)/(1-2\alpha k)}$$

#### **Equação 3**

Onde  $C_s^*$  é a composição do sólido na interface com o líquido,  $C_o$  é a composição média da amostra, e  $\alpha = D_s t_L / L^2$  (constante de Fourier), onde  $D_s$  é a constante de difusão no sólido,  $t_L$  é o tempo local de solidificação e  $L$  é o tamanho do volume de controle, igual à metade do espaçamento entre braços secundários de dendrita.

Como o modelo de Brody e Flemings não convergia para o modelo de Scheil quando  $\alpha = 0$ , então Clyde e Kurz<sup>16</sup> propuseram a seguinte correção:

$$\alpha' = \alpha \cdot \{1 - \exp(-1/\alpha)\} - 0,5 \cdot \exp\{-1/(2\alpha)\}$$

#### **Equação 4**

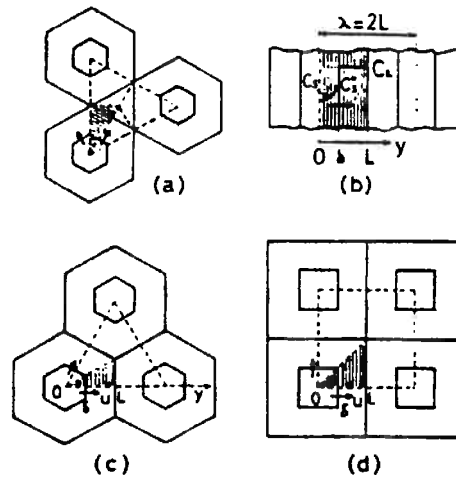
Substituindo  $\alpha$  (da *Equação 3*) pelo parâmetro acima, o modelo de Brody e Flemings<sup>12</sup> irá convergir para Scheil quando  $\alpha = 0$ .

Apesar de algumas incoerências, o modelo de Brody e Flemings foi muito importante pois aplicou de maneira pioneira o conceito de difusão no estado sólido ou difusão de retorno ("*Back-Diffusion*") no modelo de microsegregação.

### 3.2.3- Modelo de Ohnaka<sup>17</sup>

Ohnaka<sup>17</sup> considera, em seu trabalho, dendritas colunares de secção quadrada e na forma de plaquetas. Kattamis e Flemings<sup>9</sup> estudaram a homogeneização de aços considerando diferentes estruturas dendríticas. Aproveitando esta idéia, Ohnaka<sup>17</sup> relacionou o efeito da morfologia dendrítica com a microsegregação. Isto porque, no início da solidificação, tem-se braços praticamente cilíndricos e com o passar do tempo, estes cilindros transformam-se em uma placa devido ao efeito característico de coalescimento<sup>15</sup>.

As simplificações quanto a morfologia dendrítica utilizadas em diversos modelos estão representadas na figura a seguir.



**Figura 1: (a) e (c) Modelos diversos de dendrita colunar; (d) Modelo de dendrita colunar com secção quadrada; (b) Modelo de plaquetas.**

Construindo um perfil de concentrações<sup>11</sup>, Ohnaka observou que este poderia ser aproximado pela equação de segundo grau abaixo, na qual o ponto de mínimo estaria posicionado no centro da dendrita:

$$Cs = a + by + cy^2;$$

**Equação 5**

Onde  $y$  é a distância perpendicular ao eixo do braço secundário de dendrita.

Dadas as condições de contorno, observa-se que  $c$  é uma função da variação da composição da interface com o tempo, da velocidade de crescimento da dendrita dentro do volume de controle e da posição da interface no interior do volume de controle. Além disso,  $c$  foi assumido independente do tempo.

Ohnaka<sup>17</sup> resolveu uma equação de fluxo de soluto e a segunda equação de Fick dentro de duas condições: Dendritas colunares de secção quadrada e na forma de plaquetas, obtendo a seguinte integral:

$$\int_0^{Cl} \frac{dCl}{Cl} = \int_0^{fs} \frac{(1-k)dfs}{1 - \left(1 - \frac{\beta * k}{1 + \beta}\right) * fs};$$

**Equação 6**

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

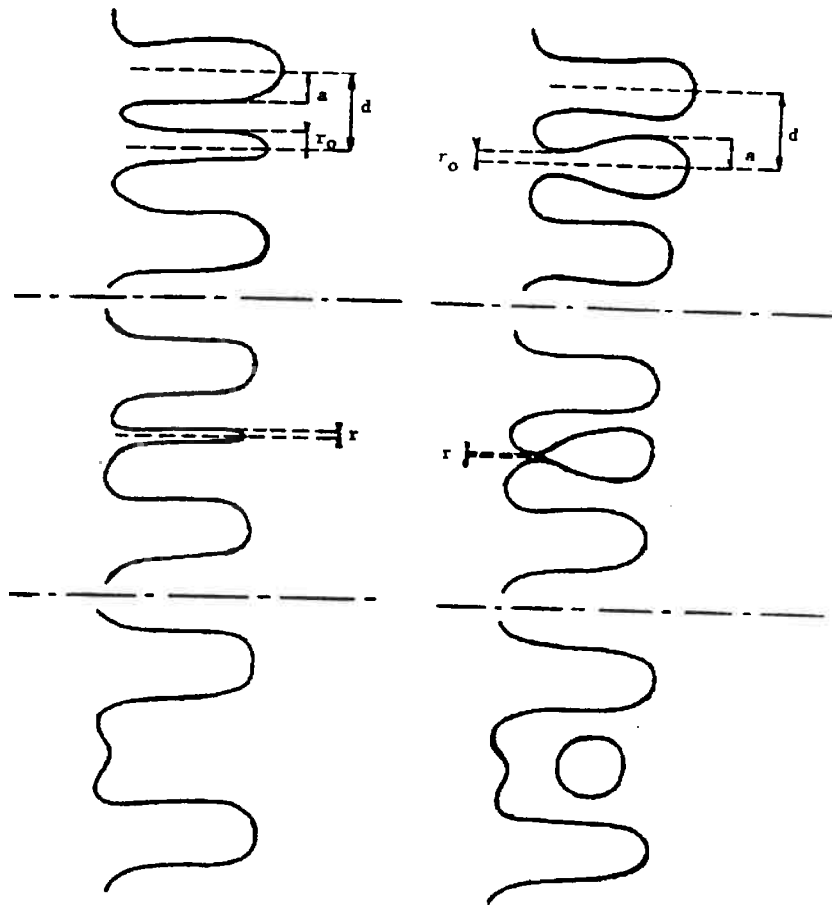
Onde  $\beta = 2 \alpha$  para dendritas na forma de plaquetas e  $\beta = 4 \alpha$  para dendritas colunares;  
e  $\alpha = 4Ds \cdot t_f / \lambda^2$ ;

Onde  $\lambda$  é o espaçamento entre braços de dendrita.

Com os resultados obtidos através da compilação do modelo, observou-se<sup>17</sup> que a equação de Brody e Flemings<sup>12</sup> não se adequou de maneira satisfatória aos resultados experimentais para um tempo de resfriamento de 960 segundos numa liga de aço C e Mn. O modelo de Ohnaka<sup>17</sup> representou de maneira muito mais satisfatória todas as condições experimentais determinadas.

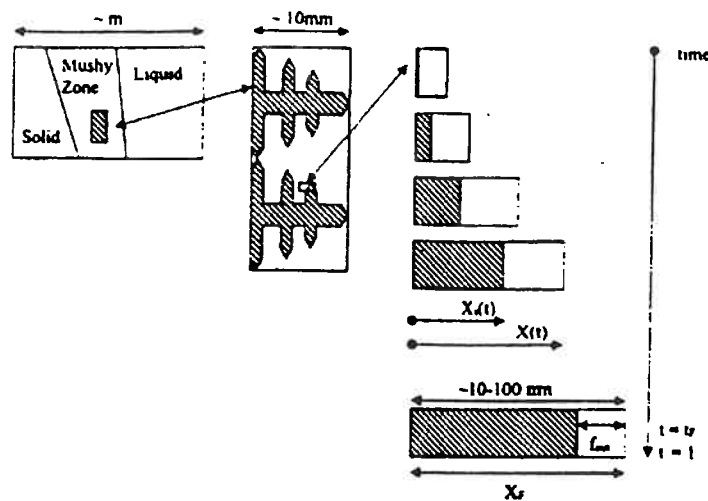
#### 3.2.4- Modelos de microsegregação considerando coalescimento

Kattamis et al<sup>15</sup> estudaram a influência do coalescimento no espaçamento entre braços secundários de dendritas em ligas Alumínio-cobre e notaram que, com o aumento da taxa de resfriamento, o espaçamento médio decrescia, o que também foi observado por Michael e Bever<sup>26</sup> dez anos antes do estudo de Kattamis et al<sup>15</sup>. Neste estudo, foram formulados dois modelos que explicam o mecanismo de coalescimento dendrítico. Como mostra a figura a seguir:



**Figura 2: Modelo 1 (direita) e modelo 2 (esquerda) de coalescimento isotérmico**

Voller e Beckermann<sup>18 19 20</sup> recentemente estudaram o efeito do coalescimento dos braços de dendrita na microsegregação e estipularam que há uma adição de líquido no volume de controle do usualmente empregados no cálculo de microsegregação, isto porque, na média, o volume de controle aumentará com o tempo. Com este efeito, observa-se que há um efeito de diluição do soluto no líquido do volume de controle estendido. Conforme mostrado na figura 3.



**Figura 3: microsegregação com coalescimento de braço de dendrita**

A constante de Fourier com correção de Clyde e Kurz<sup>16</sup> mostrada anteriormente terá um valor extra ( $\alpha^C$ ) relativo ao crescimento do volume de controle causado pelo coalescimento, como apresentado na equação abaixo:

$$\alpha^+ = \alpha' + \alpha^C$$

#### **Equação 7**

Onde  $\alpha^C$  é a adição à constante de Fourier  $\alpha'$ .

Aproximando a progressão da interface sólido-líquido dentro do volume de controle como sendo parabólica e considerando resultados semi-analíticos pode-se, através de deduções matemáticas<sup>20</sup>, dizer que  $\alpha^C$  é aproximadamente 0,1.

A equação analítica de Voller e Beckermann<sup>18</sup>, por si só, é a mesma de Ohnaka<sup>17</sup>, mas o valor da constante  $\alpha$  (Equação 6) é substituída por  $\alpha^+$  (Equação 7).

## **4- Metodologia Experimental e Resultados Preliminares**

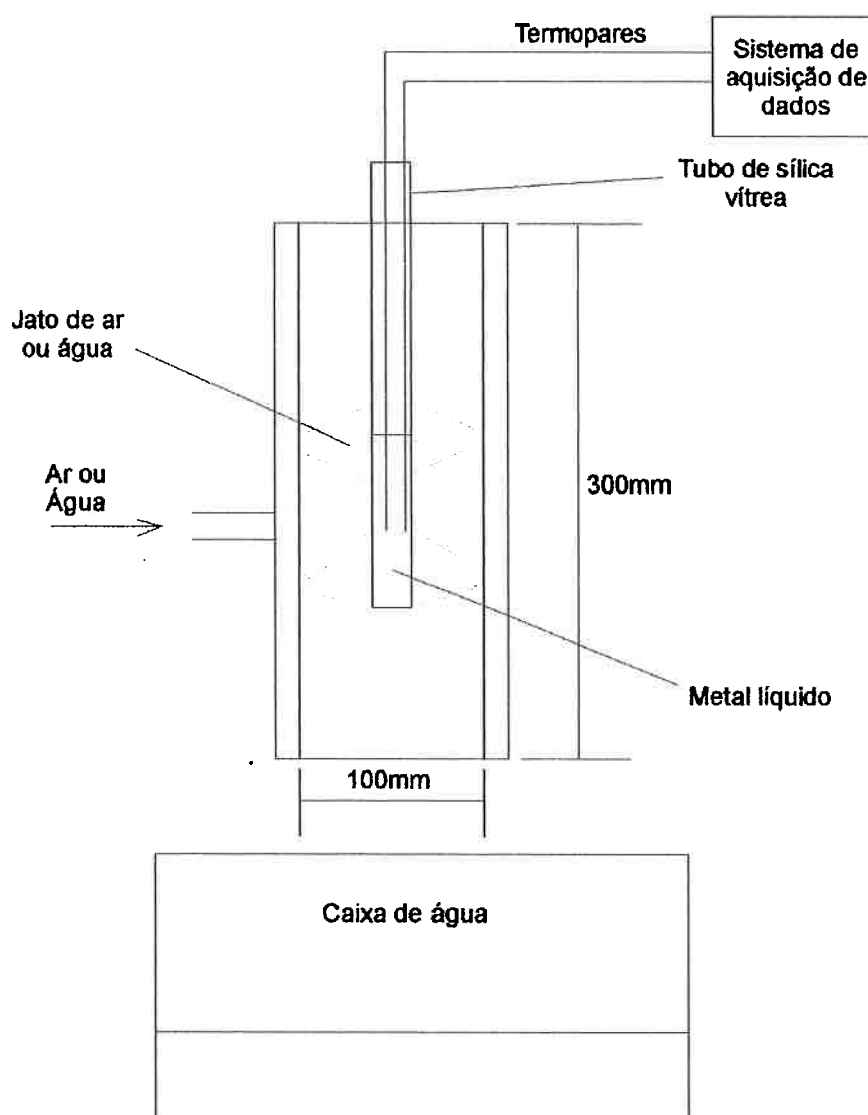
### **4.1- Construção do aparato experimental**

Construiu-se um aparato experimental para resfriamento de amostras líquidas da liga Cu-10%Sn em diversas taxas de resfriamento. Este resfriador foi construído a partir de dois tubos concêntricos, entre os quais a água circulava de forma forçada. Foram feitos furos de

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

3mm no tubo interno, formando jatos concêntricos de água ou ar comprimido, dependendo da taxa de resfriamento desejada. A circulação da água no interior do resfriador foi realizada através de um bomba hidráulica conectada a uma caixa de água de 500 l, a uma vazão de 1 l/s.

Alguns cálculos foram feitos para se maximizar a extração de calor para o resfriamento em água. Relacionando o número de furos, diâmetro do furo e a capacidade da bomba, obteve-se uma extração máxima de calor quando o furo tiver 3 mm de diâmetro e um numero aproximado de 30 furos. A figura 4 ilustra o aparato experimental de maneira esquemática.



**Figura 4: Figura esquemática do aparato experimental construído.**

#### 4.2- Obtenção das amostras

Uma quantidade de aproximadamente 160 gramas de cobre e estanho eletrolíticos, formando uma carga de composição nominal Cu-10%Sn, foi fundida em um tubo de sílica vítrea de 17 mm de diâmetro e 600 mm de comprimento, no interior de um forno de resistência do tipo Globar.

O tubo de sílica vítrea foi apoiado no interior de um cadinho de grafita para ser inserido no forno de resistências. Após a fusão, realizada à temperatura de 1170°C, adicionou-se aproximadamente 0,4g de desoxidante (Cu-15%P). Retirou-se do forno o conjunto cadinho e tubo na temperatura 1170°C e dois termopares tipo K foram inseridos no interior do tubo com o metal líquido. O conjunto foi levado ao interior do resfriador, acionou-se a bomba de água ou abriu-se a válvula de ar comprimido, o metal líquido é então resfriado pelos jatos concêntricos do fluido.

Os termopares, do tipo K com isolamento mineral, foram pintados com tinta à base de grafita e posicionados um no centro axial do tubo e outro, na região periférica, quase junto à parede de sílica vítrea. Os termopares inseridos no metal foram conectados a um sistema de aquisição de dados formado por um condicionador e amplificador de sinais, uma interface analógico/digital e um computador pessoal. A frequência de leitura do sistema foi ajustada para aproximadamente 2 hertz, permitindo a obtenção de curvas de resfriamento.

Inicialmente diversas dificuldades foram encontradas para a obtenção das amostras sem defeitos de fundição. A tabela 1 ilustra estes problemas de maneira resumida.

## *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

**Tabela 1 : Tabela resumida de experimentos preliminares.**

<b>Experiência</b>	<b>Dificuldade</b>	<b>Modificação Sugerida</b>
1	Tubo aderiu ao cadinho	Forrar o cadinho com lâ de alumina
2	Termopar muito próximo da parede do tubo	Utilizar uma guia para o termopar
3	Formação de capa sólida no topo do banho impossibilitando o posicionamento do termopar	Termopar deve ser colocado no tubo antes de ser retirado do cadinho
4	Bolhas de tamanho considerável em toda extensão do corpo de prova (inclusive próximo do termopar).	Desoxidar banho com Cu-15%P (0,4g)
5	Parte do estanho fluiu para o fundo do tubo causando macrossegregação	Diminuir massa de metal e agitar vigorosamente após adição do desoxidante
6	Rechupe no interior do corpo de prova	Direcionar a solidificação no tubo

Após os experimentos preliminares obtiveram-se amostras cilíndricas, praticamente sem bolhas e sem macrorrechupe em seu interior.

As amostras foram submetidas à cinco taxas de resfriamento, a saber, uma com jato de água, com ar comprimido em máxima vazão, com ar comprimido em vazão média, ao ar livre e no cadinho, fora do forno. Além disto, em algumas amostras foi realizado um procedimento nomeado de congelamento que consiste em resfriar bruscamente a amostra em água quando esta estiver a aproximadamente 780°C, logo abaixo da temperatura final de solidificação, produzindo a estrutura chamada “congelada”.

A tabela abaixo resume cada experimento e sua respectiva condição de resfriamento.

**Tabela 2 : Tabela explicativa de amostras obtidas e respectivas condições de solidificação**

<i>Nome da Amostra</i>	<i>Tipo de Resfriamento</i>	<i>Estrutura Congelada</i>
CAD	Cadinho	Não
AR FORTE	Ar com vazão máxima	Não
AR	Ar com vazão média	Não
ÁGUA	Água	Não
NORMAL	Fora do cadinho	Não
CAD CONG	Cadinho	Sim
AR CONG	Ar com vazão média	Sim
AR FORTE CONG	Ar com vazão máxima	Sim

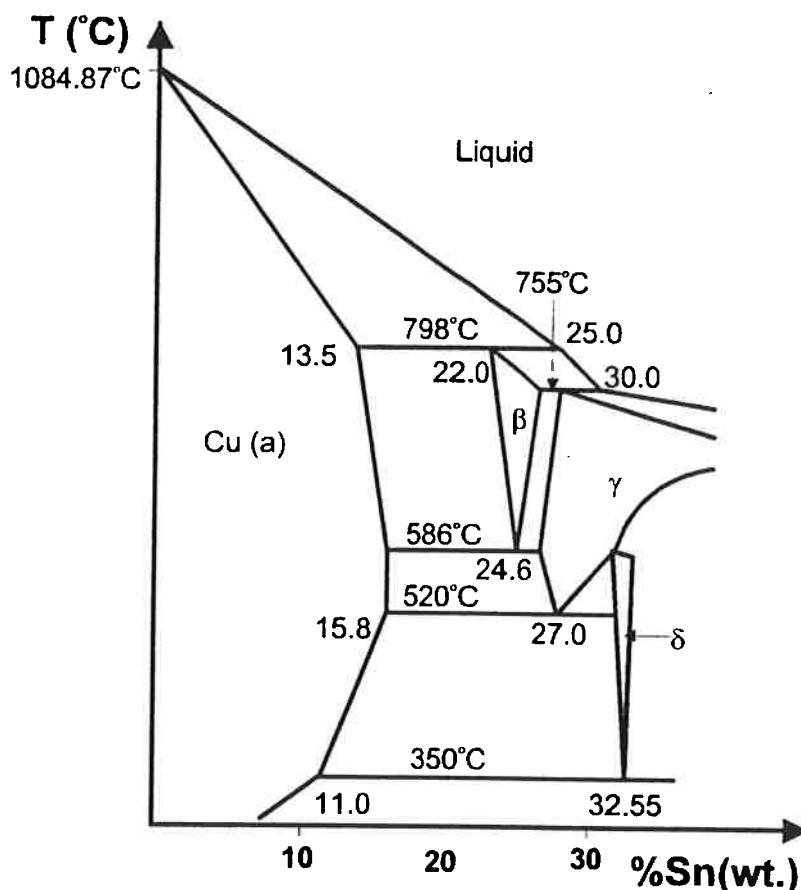


#### 4.3- Preparação metalográfica da Amostras

As amostras cilíndricas obtidas conforme descrito no item anterior foram cortadas em fatias, que foram embutidas em baquelite formando os corpos de prova. Estes foram lixados em lixas de grana 180, 220, 400 e 600 e posteriormente polidos em pasta de diamante de 6, 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

Para revelar as dendritas foi utilizado um ataque especial que consumia apenas as regiões que eram mais ricas em cobre. O ataque continha basicamente: 20ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 10ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Para revelar o eutetóide  $\alpha + \delta$  formado após a solidificação como mostra a figura a seguir, o ataque continha: 500ml de etanol, 25g de  $\text{FeCl}_3$  e 15ml de  $\text{HCl}$ .



**Figura 5: Diagrama de fase esquemático do sistema Cu-Sn e suas respectivas fases.**

#### 4.4- Metalografia quantitativa

##### 4.4.1- Medida de espaçamento entre braços secundários de dendrita ( $S_{II}$ )

Em um corpo de prova já preparado metalograficamente e atacado com o reagente para revelar os braços de dendrita, mediu-se o espaçamento médio entre braços secundários de dendrita ( $S_{II}$ ) e a sua distribuição.

Para medir  $S_{II}$  médio, foi utilizada uma técnica que consistia em sobrepor uma régua a imagem da estrutura dendrítica obtida em um microscópio óptico Olympus BX 60M com câmera acoplada Cambridge Instruments MTV – 1000CA e monitor Sony modelo PVM-1953MD. A régua foi posicionada paralelamente aos braços primários de dendrita e o número de interceptos com braços secundários permitiu o cálculo do espaçamento médio, que foi obtido para quarenta campos diferentes em cada corpo de prova.

##### 4.4.2- Medida de distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita ( $S_{II}$ )

Para medir a distribuição de  $S_{II}$ , fez-se a medida de distância entre braços secundários de dendrita em localidades aleatórias (aproximadamente 200 braços) da amostra, tomando o devido cuidado para que toda a amostra fosse coberta. Estas medidas foram utilizadas para a construção de histogramas de frequência em função de espaçamento secundário entre dendritas.

##### 4.4.3- Medida de fração volumétrica de eutetóide

Foi utilizado o método de contagem sistemática de pontos<sup>21</sup> para a medida de fração volumétrica de eutetóide. Posicionou-se um retículo de 25 pontos sobre a imagem do microscópio óptico e a fração de pontos deste retículo incidindo sobre o eutetóide foi registrada, fornecendo uma estimativa para a fração volumétrica de eutetóide.

## *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

### 4.4.4- Medida de fração de vazios

Foi utilizada a técnica de medida de fração de área através do Quantimet para determinar a quantidade de poros e microrrechupes que há em cada amostra. Nesta técnica, a fração de área de poros é utilizada como estimativa da fração volumétrica de poros.

### 4.5- Análise química

Algumas fatias obtidas a partir do seccionamento das amostras cilíndricas foram enviadas ao laboratório Falcão Bauer S.A. para análise química de Cu, Sn e Fe por titulometria.

### 4.6- Microanálise

Foram conduzidas microanálises por espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS) em uma microsonda JEOL modelo JXA 8600 operando nas seguintes condições:

Tensão de aceleração:  $20,1 \pm 0,1$  kV.

Corrente do feixe eletrônico: 20mA.

Ângulo de saída ("Take Off"): 40° de ângulo.

Cristal para linha de  $\text{CuK}\alpha$  e  $\text{FeK}\alpha$ : Fluoreto de lítio (LiF).

Cristal para linha de  $\text{SnL}\alpha$ : Penta-Eritrieol ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$  ou PET).

Cerca de 100 microanálises foram realizadas em cada corpo de prova. A posição de cada ponto de análise era determinada de forma aleatória no interior de uma região quadrada de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ . As microanálises permitiram a obtenção da distribuição de soluto na amostra e o cálculo do parâmetro de desvio de segregação,  $\sigma_m$ , cuja equação está mostrada abaixo:

$$\sigma_m = \frac{\sum_{i=1}^n | \%Sn_i - \%Sn_{Médio} |}{N * \%Sn_{Médio}}$$

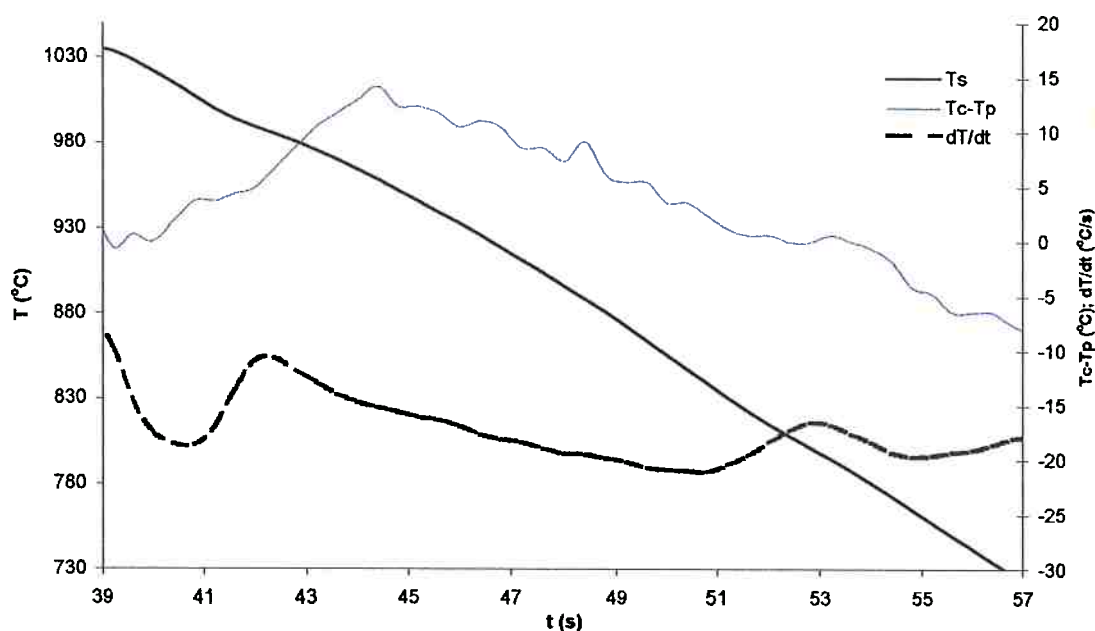
**Equação 8**

Onde  $N$  é o número de pontos considerados,  $\%Sn_{\text{médio}}$  é a concentração média das microanálises de estanho na face e  $\%Sn_i$  representa o teor de estanho em cada microanálise.

## 5- Resultados e Discussão

### 5.1- Parâmetros térmicos

Foram obtidas curvas de temperatura ( $T$ ) em função do tempo ( $t$ ) para as amostras descritas na Tabela 2. As curvas experimentais foram submetidas a um tratamento matemático de suavização ou alisamento de sua forma (“smoothing”) através da média de cada conjunto de 5 a 7 pontos experimentais. Por este tratamento matemático, reduzem-se as interferências de ruídos nas medidas da temperatura. Calcula-se, então, a inclinação em cada ponto da curva suavizada, fornecendo a taxa de resfriamento instantânea local. Além disto, foram incluídas a diferença de temperatura entre as temperaturas dos dois termopares inseridos no tubo: um termopar periférico ( $T_p$ ), ou seja próximo à parede de sílica vítrea e outro, central ( $T_c$ ). O gráfico a seguir representa a curva de resfriamento da amostra AGUA.



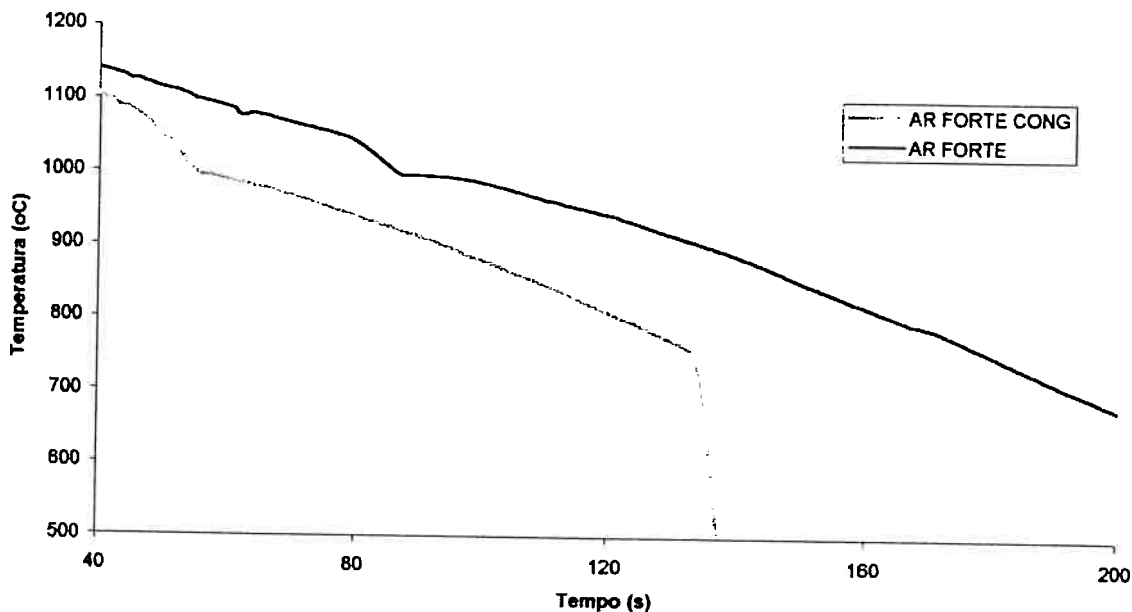
**Figura 6:** Curva de temperatura da curva alisada de  $T_c$  ( $T_s$ ), diferenças entre  $T_c$  e  $T_p$  e taxa de resfriamento ( $dT/dt$ ) calculada com base na curva alisada ( $T_s$ ) em função do tempo. Amostra ÁGUA.

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

Observa-se que, na amostra ÁGUA (figura 6), a diferença entre as temperaturas medidas do termopar periférico e do termopar central num dado instante foi muito maior do que nos outros casos, podendo chegar a mais de 10°C em uma distância de poucos milímetros. Isto porque a extração de calor foi mais intensa neste experimento do que nos demais.

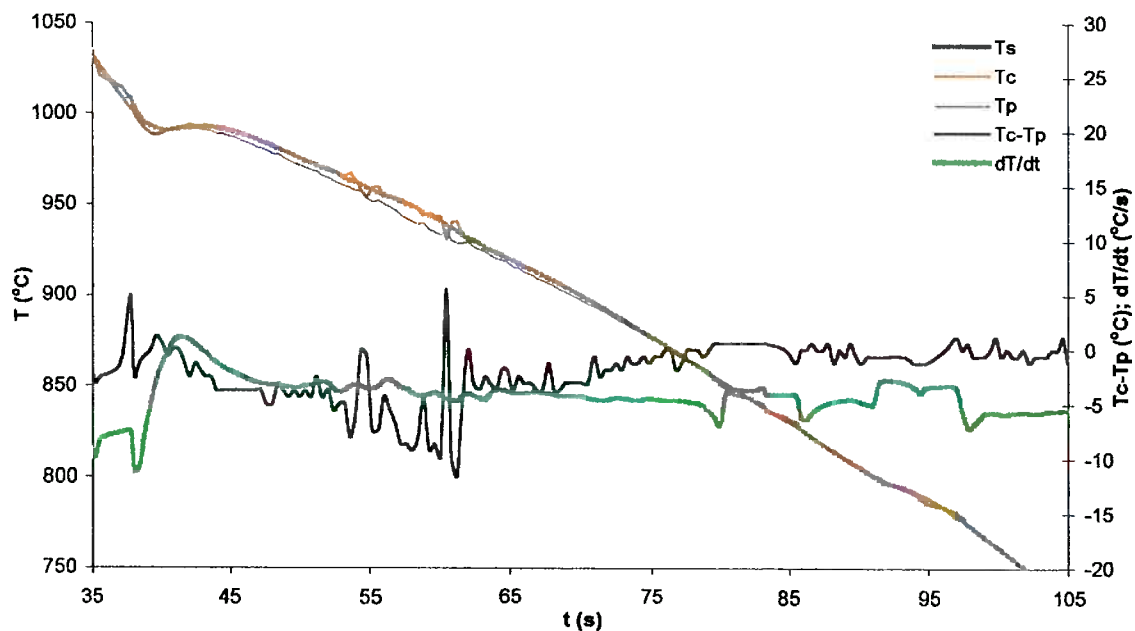
A taxa de resfriamento média ( $R$ ) foi calculada a partir das curvas de resfriamento. Utilizando os dados dos termopares centrais, mede-se o tempo ( $t_x$ ) que a amostra leva para cair de 1010 para 798°C (temperaturas *Liquidus* e do peritético), com isso calcula-se a taxa de resfriamento média durante a solidificação que é 170/tempo ( $t_x$ ).

A figura abaixo mostra as curvas de resfriamento da amostra AR FORTE e AR FORTE CONG.



**Figura 7: Curvas de resfriamento das amostras AR FORTE CONG e AR FORTE.**

A solidificação se inicia a uma temperatura medida de aproximadamente 990-995°C, que está de acordo com o diagrama de fases dado por Saunders e Miodownik <sup>22</sup>. A figura a seguir ilustra bem a temperatura de início de solidificação.



**Figura 8: Curva de resfriamento da amostra AR**

Foi detectado a formação do peritético a uma temperatura de aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$ , conforme figura 9 para o resfriamento da amostra NORMAL.

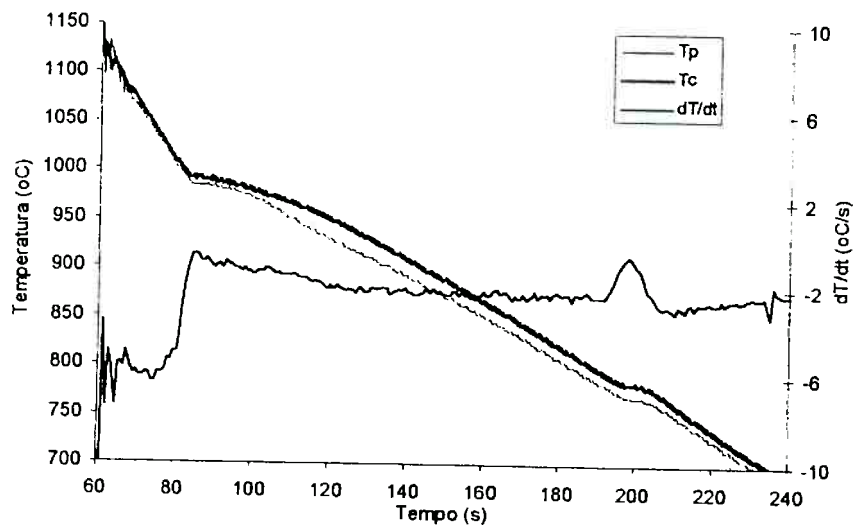
Observa-se, pela figura 6, que o primeiro pico da taxa de resfriamento instantânea ( $dT/dt$ ) se refere à liberação de calor latente dos primeiros cristais de fase primária a serem formados. Há uma diminuição da taxa de resfriamento indicando uma diminuição da velocidade com que os cristais são formados ou crescem, quando há um outro pico da taxa de resfriamento instantânea. Este segundo pico indica formação de uma fase de não equilíbrio na temperatura exata do patamar peritético ( $798^{\circ}\text{C}$ ).

Na maioria dos casos, foi observada a liberação de calor latente de formação de fase de não equilíbrio, mas em alguns (amostra CAD, figura 10) casos foi observado que o nível de ruído foi tal que afetou a sensibilidade desta análise.

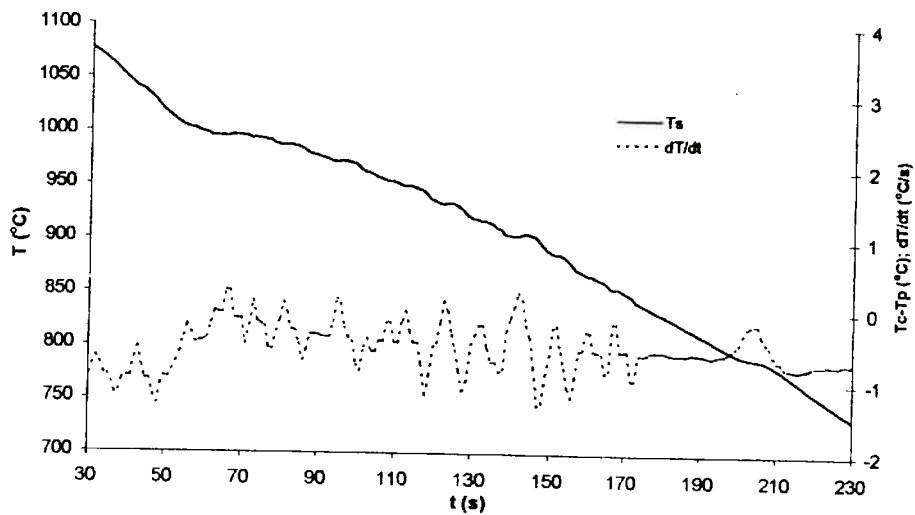
Para a amostra AR (figura 8), a recalescência<sup>23</sup> ficou nitidamente visível, ao passo que para a amostra CAD e NORMAL (figuras 9 e 10) não se observou este fenômeno de maneira clara.

Para a amostra AGUA, indicado pela figura 6, houve uma extração de calor muito mais intensa e não se observa a recalescência<sup>23</sup> característica de uma solidificação. Observa-se apenas uma mudança sutil da curva de resfriamento, tendo uma variação da taxa de resfriamento instantânea de  $-18^{\circ}\text{C/s}$  para  $-10^{\circ}\text{C/s}$ .

*Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*



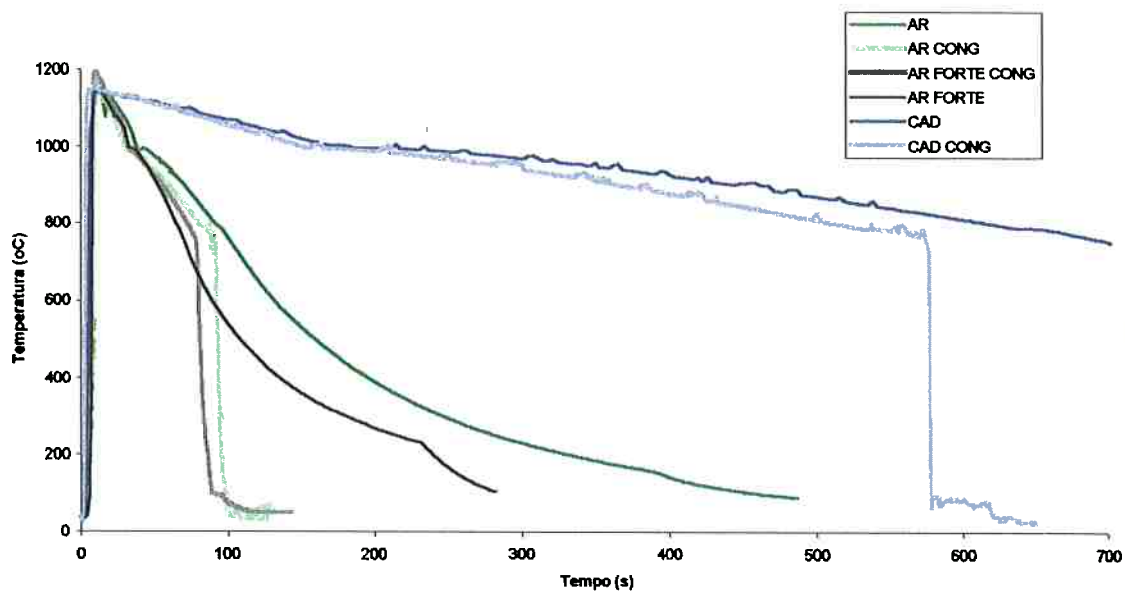
**Figura 9: Curva de resfriamento da amostra NORMAL**



**Figura 10: Curva de resfriamento da amostra CAD.**

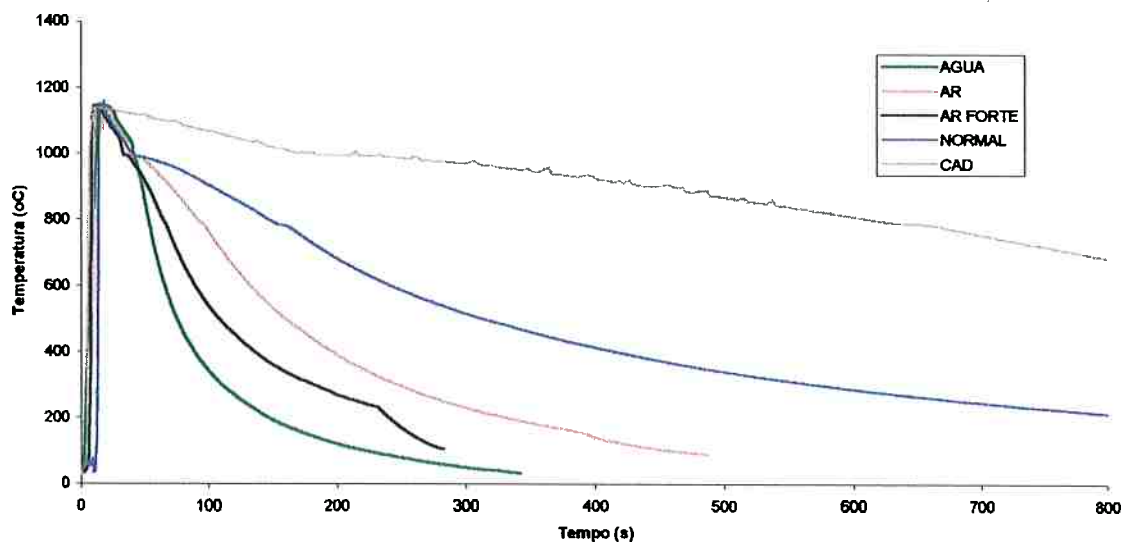
A figura 11, ilustra o efeito do “congelamento” das amostras no aspecto da curva de resfriamento.

## *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*



**Figura 11: Curva de Resfriamento de amostras congeladas e não congeladas**

A figura abaixo mostra o aspecto de todas as curvas de resfriamento, em todas as taxas de resfriamento realizadas experimentalmente.



**Figura 12: Curvas de resfriamento de amostras não congeladas**



## *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

### 5.2- Análises químicas

Os teores de estanho fornecidos pelas análises químicas das fatias retiradas das amostras cilíndricas estão mostrados na tabela abaixo.

**Tabela 3: Composições médias das fatias**

IDENTIFICAÇÃO	FATIA ACIMA [%Sn]	FATIA ABAIXO [%Sn]	COMP. MÉDIA [%Sn]
AGUA	9,69	10,2	9,95
AR FORTE	8,42	9,25	8,835
AR	10	12,6	11,3
NORMAL	9,76	10,2	9,98
CAD	9,69	10,6	10,15
AR FORTE CONG	9,82	10	9,91
AR CONG	11,4	10,5	10,95
CAD CONG	-	10,5	10,5

As amostras foram cortadas em fatias de tal maneira que, a fatia analisada na microsonda ficasse entre as fatias enviadas para análise química.

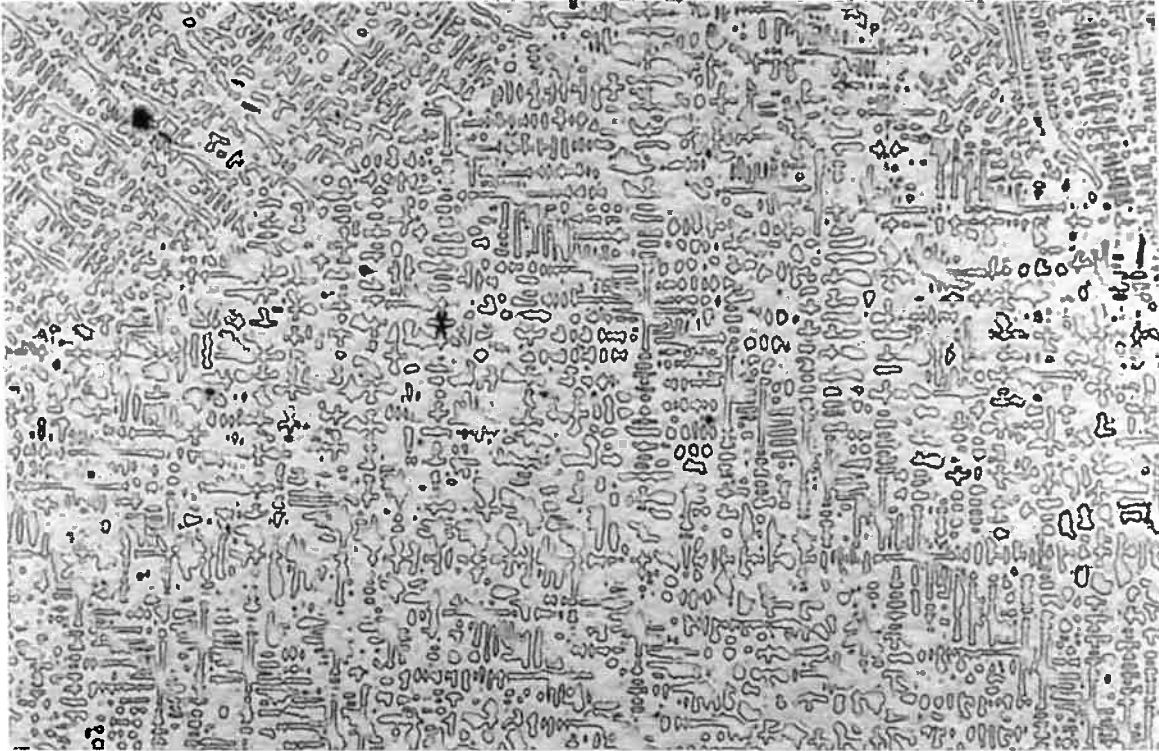
A composição ao longo da amostra cilíndrica mostrou-se heterogênea em toda a sua extensão. A macrossegregação fica evidente por esses dados, mas as análises químicas não correspondem à face analisada pela microsonda.

A composição média de todas as amostras analisadas corresponde a 10,2%Sn.

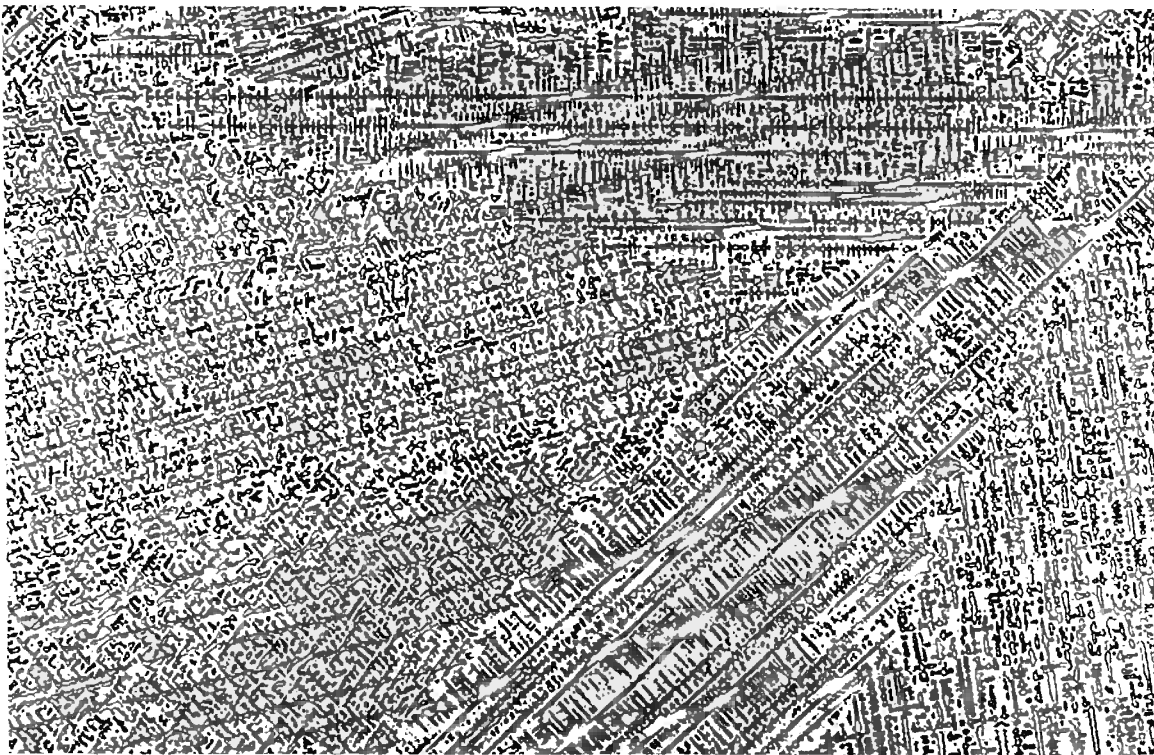
Estes resultados são muito importantes, pois a composição das amostras pode afetar diferentemente a microsegregação de maneira a sobrepor-se aos efeitos estudados.

### 5.3- Microestruturas

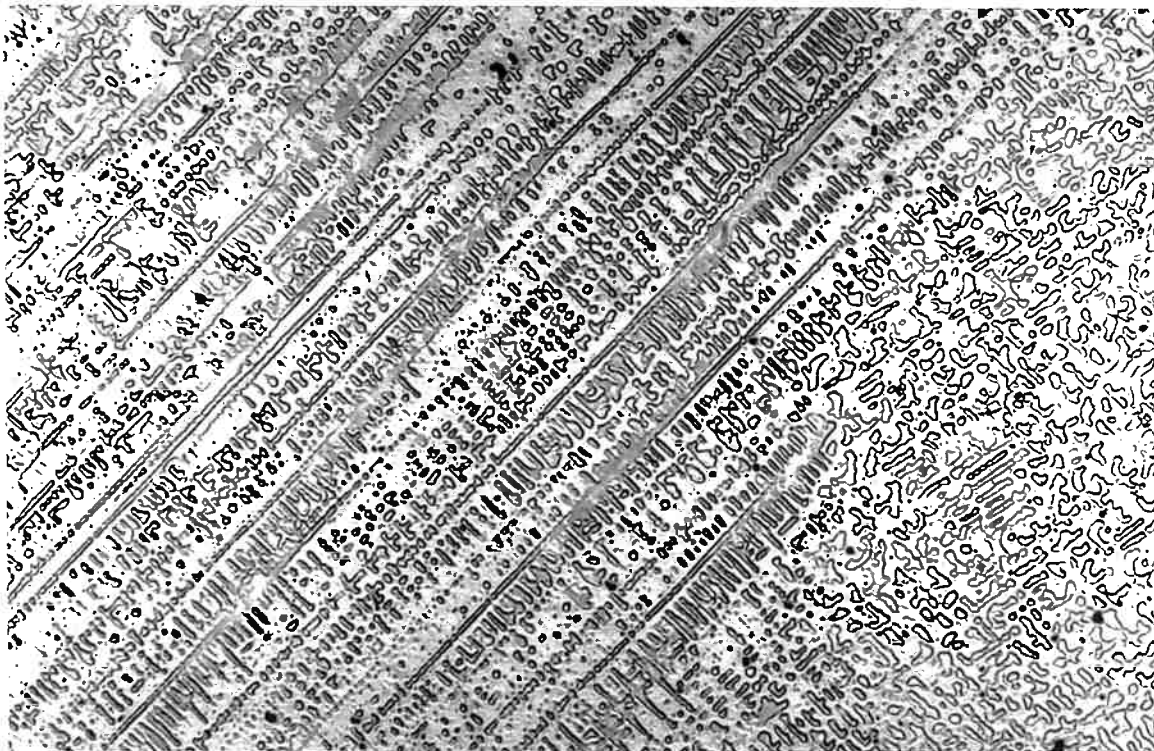
As fotografias das imagens obtidas em microscópio óptico estão mostradas nas figuras 13 a 18.



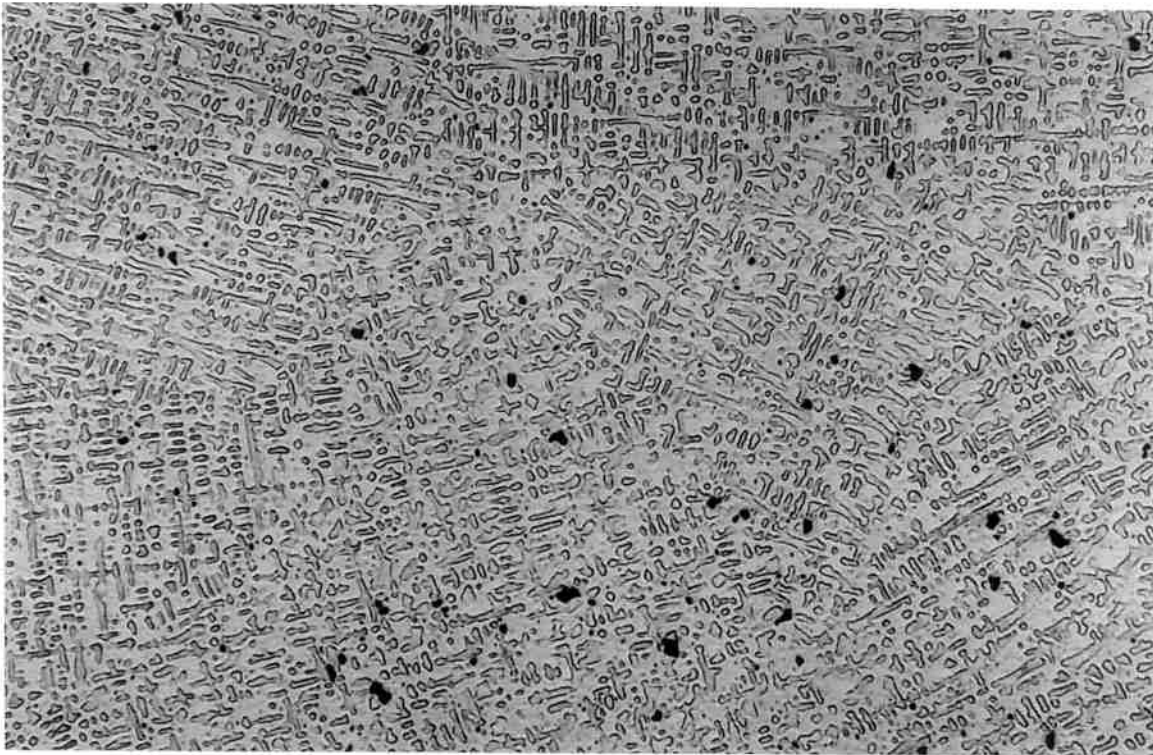
**Figura 13: Dendritas equiaxiais; amostra ÁGUA; aumento 181X; ataque 15ml  $H_2O_2$  e 20ml de  $HNO_3$**



**Figura 14 :** Contorno de grão e dendritas colunares; amostra ÁGUA; aumento 58X; ataque 15ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 20ml de  $\text{HNO}_3$

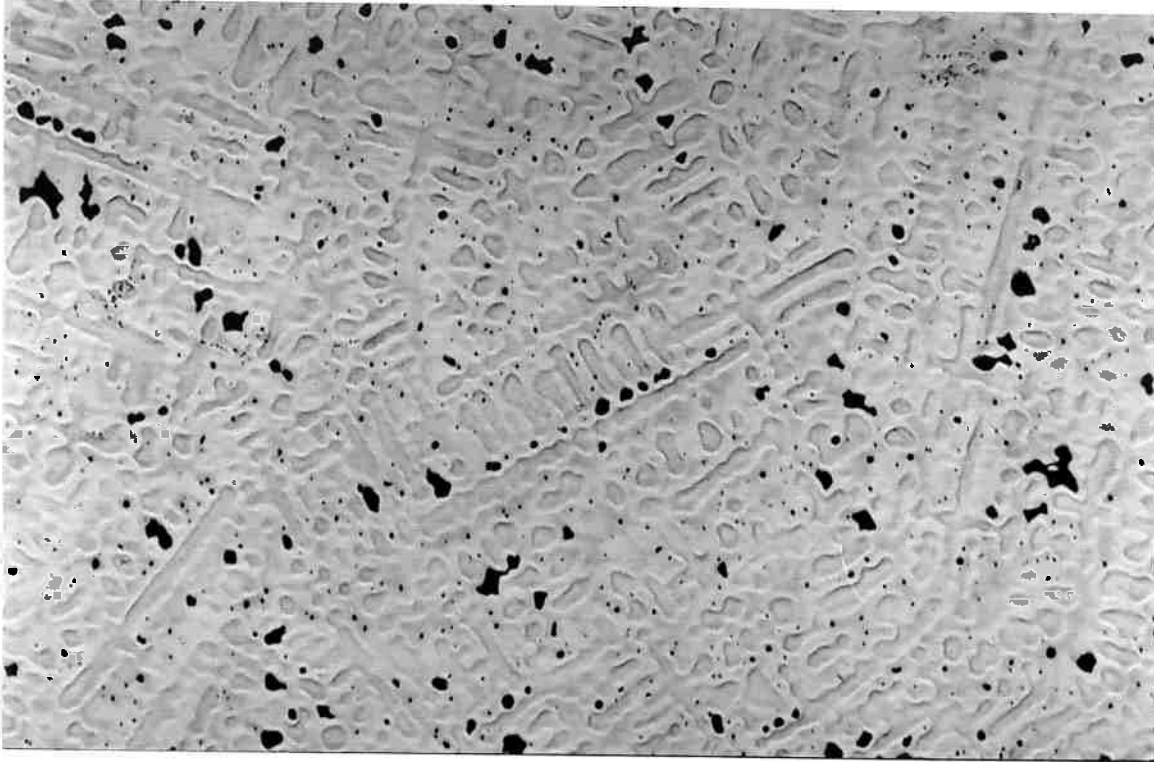


**Figura 15:** Contorno de grão e dendritas colunares; amostra AR; aumento 93X; ataque 15ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 20ml de  $\text{HNO}_3$

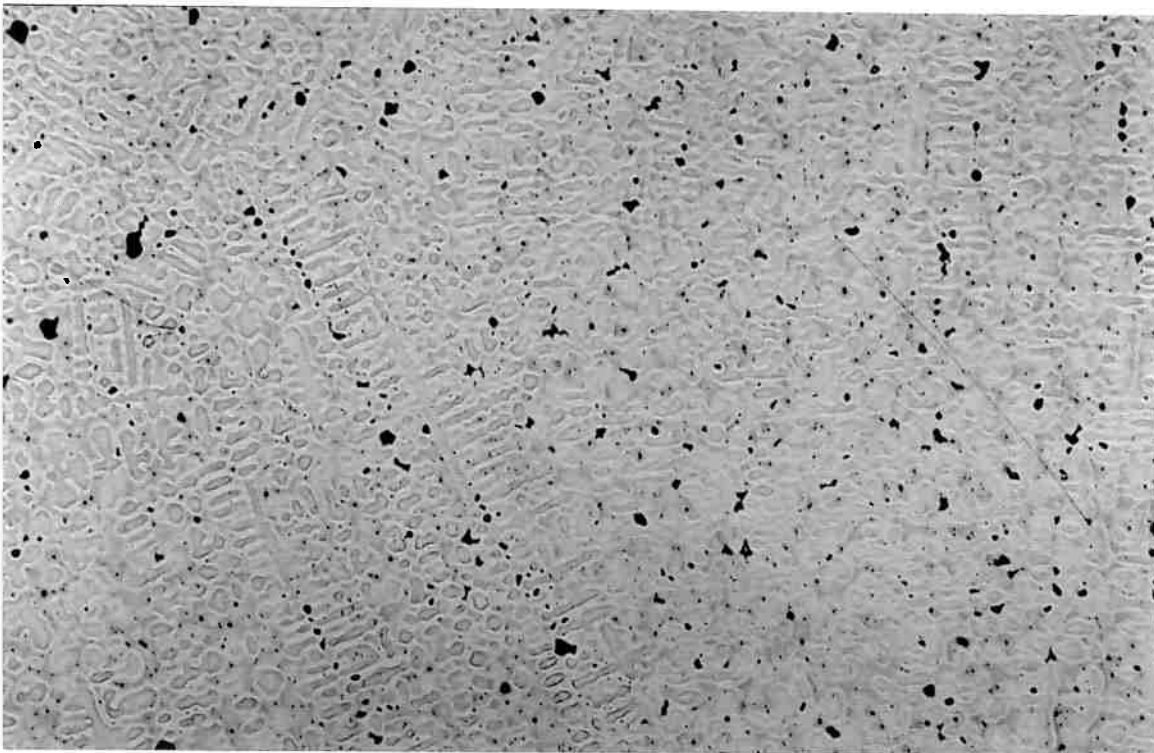


**Figura 16: Contorno de grão equiaxial; amostra AR; aumento 93; ataque 15ml  $H_2O_2$  e 20ml de  $HNO_3$**

Observa-se na figura 13 uma região de grãos equiaxiais e entre alguns braços de dendrita observam-se algumas plaquetas como mostrada por Bower et al.<sup>24</sup>. Na figura 14 observam-se bem claramente dendritas colunares, com braço primário paralelo ao plano de polimento.



**Figura 17: Grãos equiaxiais; amostra CAD; aumento 93X; ataque 15ml  $H_2O_2$  e 20ml de  $HNO_3$**



**Figura 18: Contorno de grão com poros; amostra CAD; aumento 23X; ataque 15ml  $H_2O_2$  e 20ml de  $HNO_3$**



### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

Nota-se (figuras 14 a 17) que houve os dois tipos de crescimento dendrítico, o colunar e o equiaxial, com presença de plaquetas e poros principalmente em baixas taxas de resfriamento.

Pela foto abaixo, pode-se observar que realmente houve tendência de formação de dendritas equiaxiais com alguma quantidade de plaquetas.

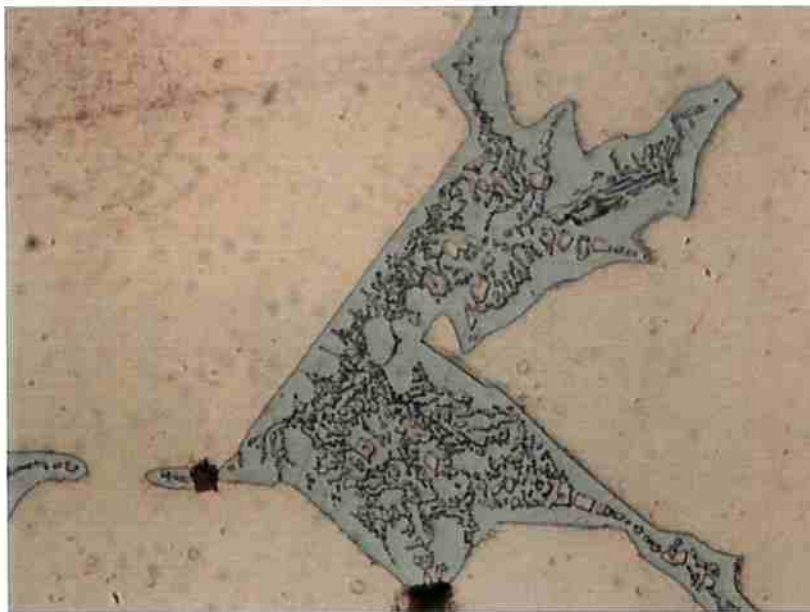


**Figura 19: Dendritas equiaxiais da amostra AR FORTE com aumento de 50X**

Foram registrados também, as fases peritéticas que se formaram. Sua coloração é azulada e apresenta pequenos pontos no seu interior. Não houve caracterização das respectivas fases, pois fugiria ao tema do trabalho.

A fase azul (figura 20) é a fase  $\delta$ , e a fase clara no interior desta são fases intermediárias. Para amostras congeladas (figuras 21 e 22), observou-se a formação de outra fase distinta de cor marrom. Acredita-se ser  $\beta'$ -martensítica, porém, não há como comprovar pois não foi feita nenhuma caracterização destas fases.

As fotos abaixo foram tiradas de amostras atacadas com solução de cloreto férrico e ácido clorídrico.



**Figura 20:** Micrografia de fase beta de não equilíbrio da amostra CAD com aumento de 1000X.

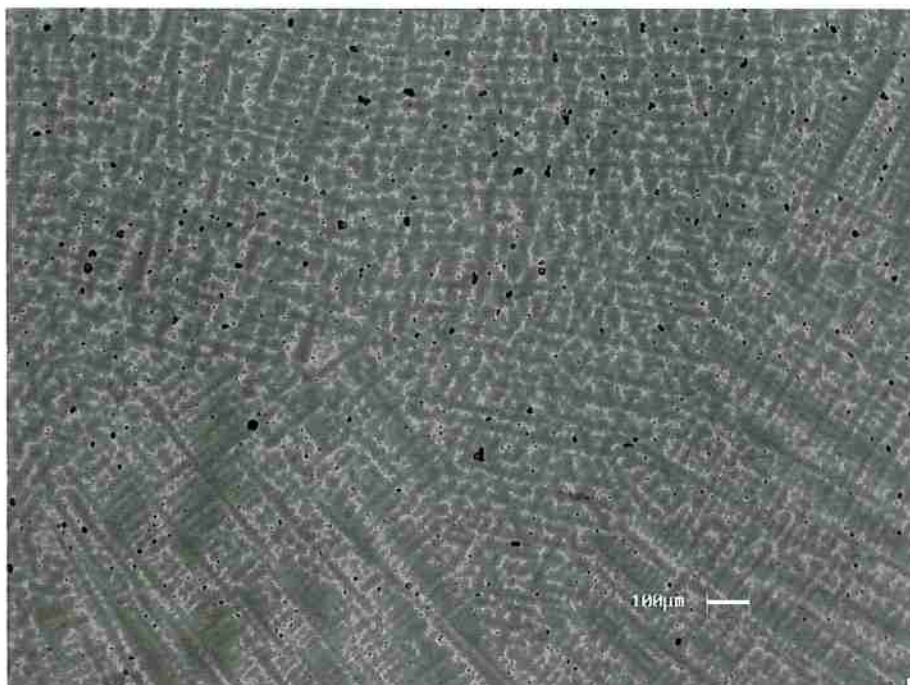


**Figura 21:** Micrografia de fases metaestáveis da amostra AR FORTE CONG com aumento de 1000X.



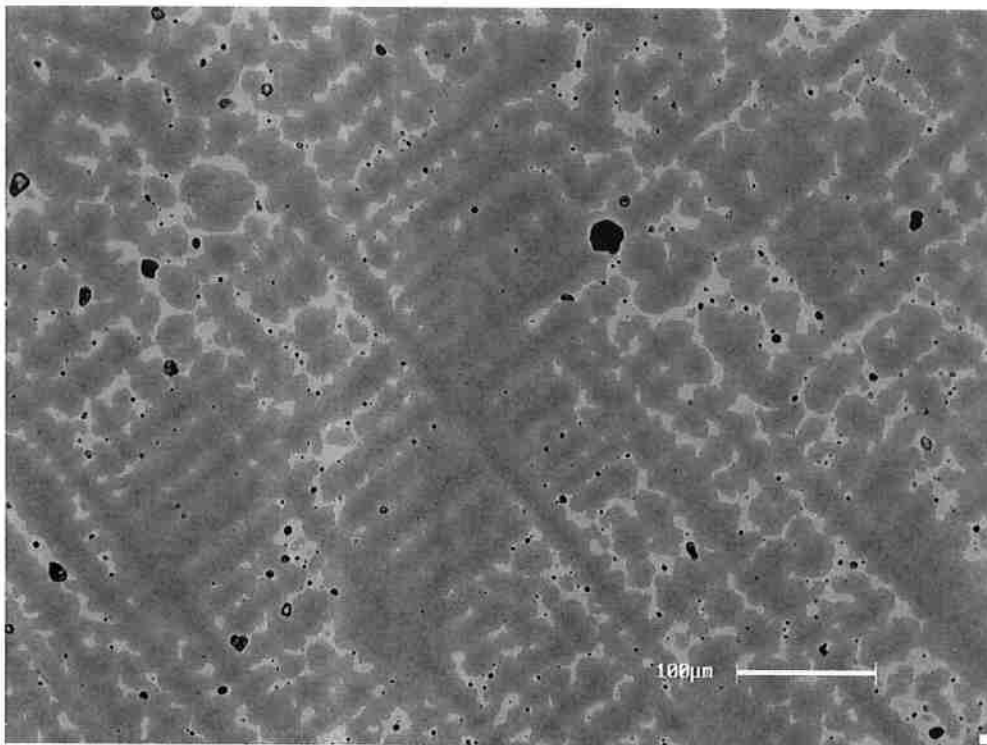
**Figura 22: Micrografia de fases metaestáveis (fase escura) na amostra CAD CONG e aumento de 1000X.**

Além de observação em microscópio óptico, utilizou-se também o microscópio eletrônico de varredura. Com ele, houve a possibilidade de se observar a microestrutura diferenciadas (como mostrado na figura 23) quanto a sua composição.

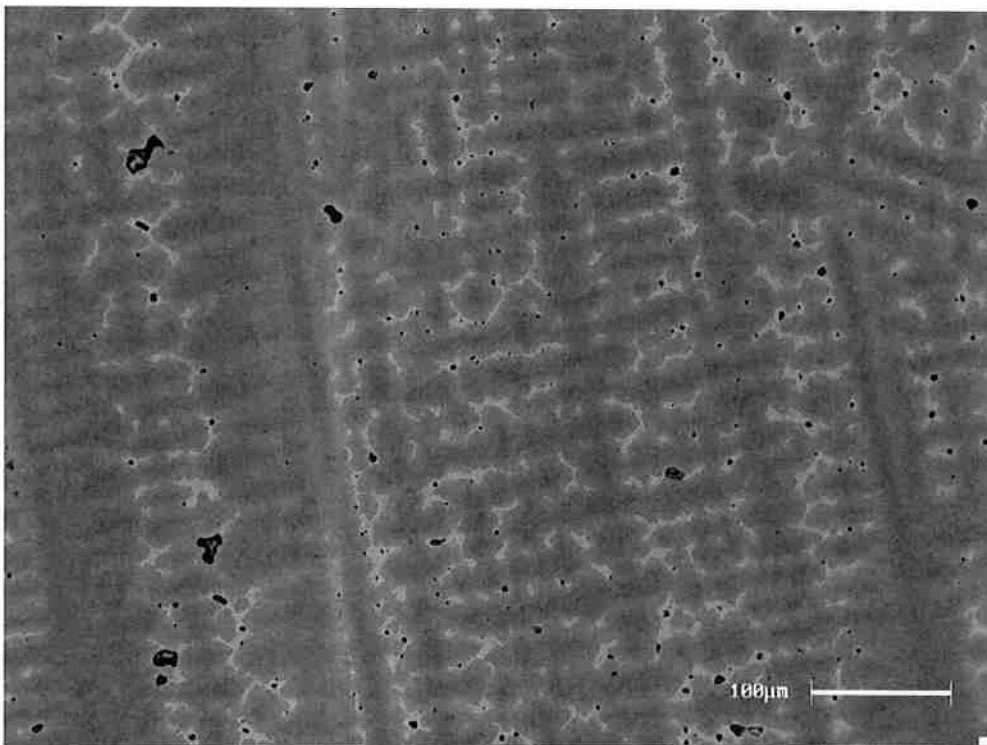


**Figura 23: Foto de MEV da amostra AGUA. Observa-se as dendritas claramente, envoltas por fases claras, ricas em estanho**





**Figura 24: grãos equiaxiais da amostra AGUA.**



**Figura 25: Dendritas colunares da amostra AR.**

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

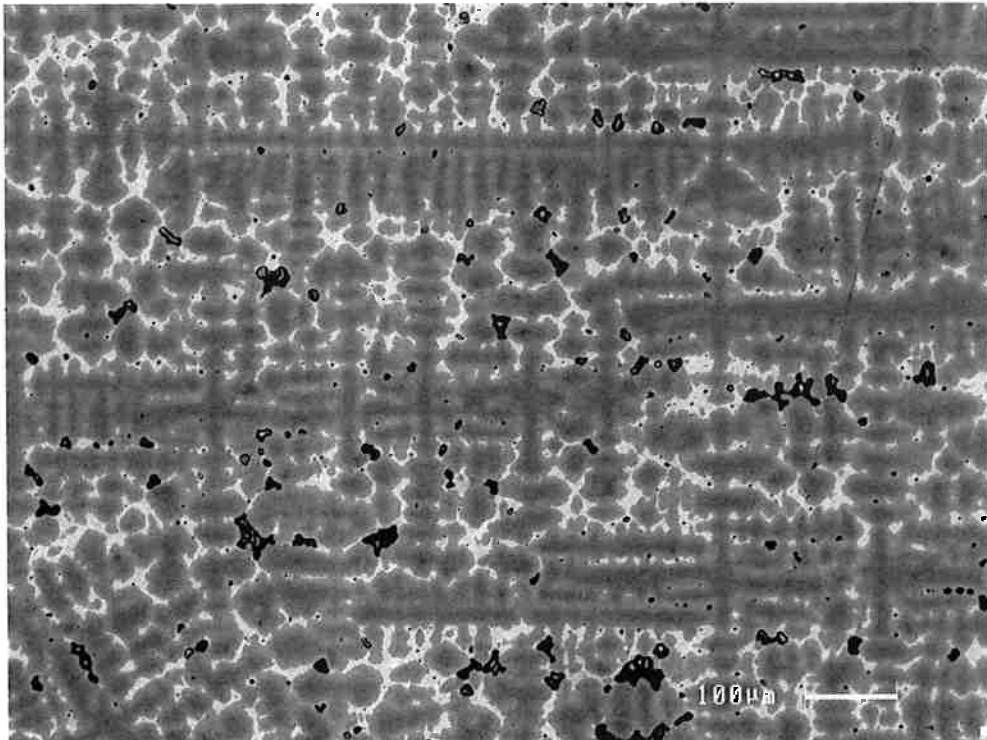
Nas figuras 24, 26, 29, 35, 37 e 38 observa-se grãos equiaxiais, com os microrrechupes entre os braços de dendrita.

Na figura 29, nota-se claramente a presença de dendritas com forma de plaquetas.

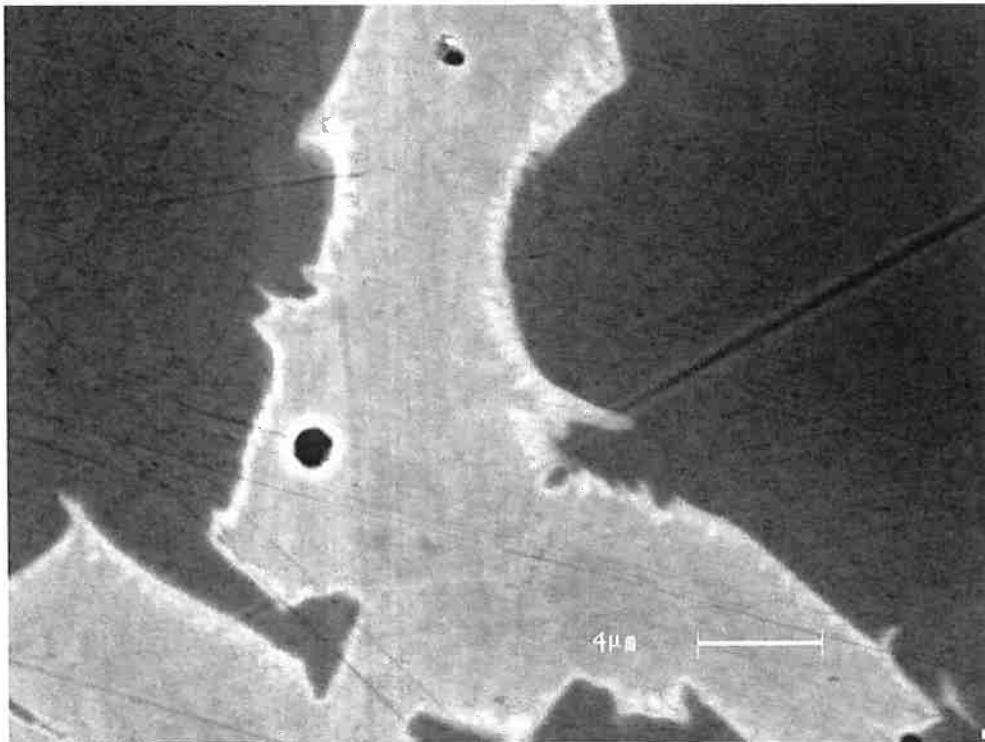
Nas figuras 25, 30 e 31 observa-se estruturas dendríticas colunares.

Nas figuras 27, 28, 32, 33, 34, 36 e 39 estão mostradas a fase eutetóide.

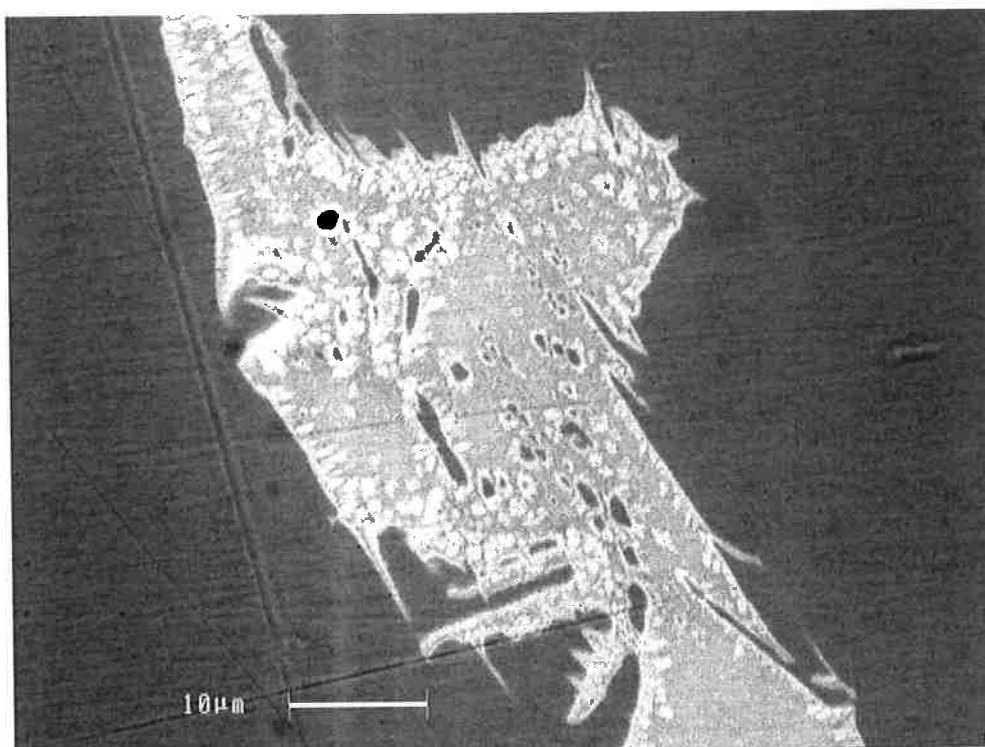
Nas figuras 27 e 28, para amostra congelada, pode-se observar pela tonalidade de cinza, que há uma fase com composição diferente da fase primária e da interface. Esta fase interna, de composição intermediária, ocupa igualmente todo o volume interno da segunda fase. Ao passo que para amostras não congeladas (figura 32, 33, 34, 36, 39), o interior da segunda fase há pequenos núcleos distintos da matriz.



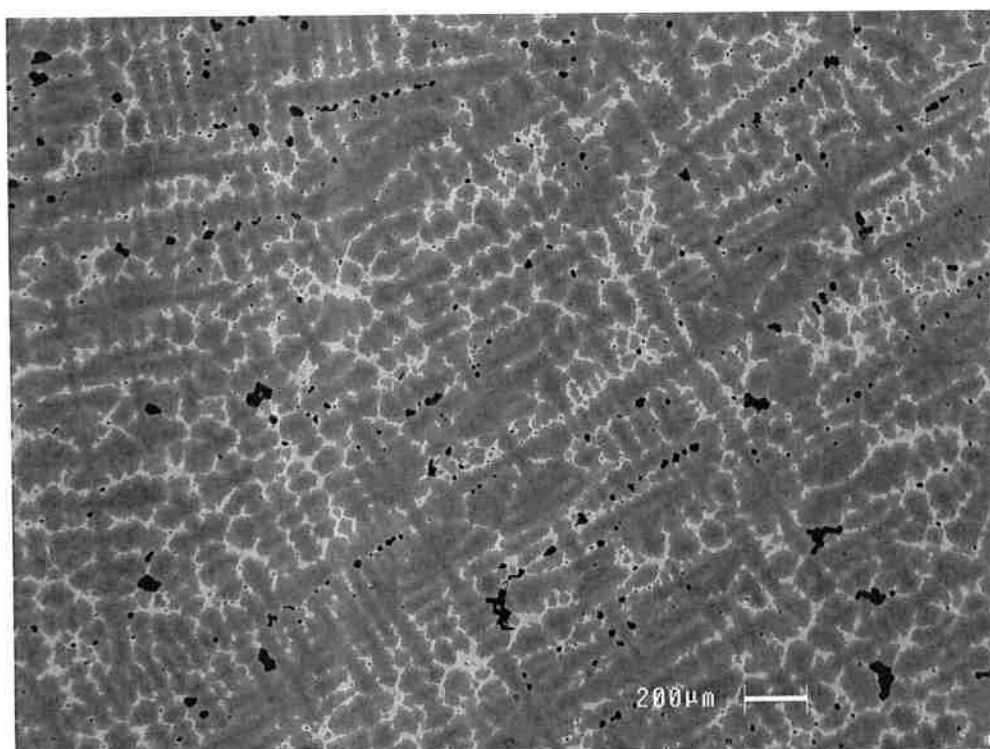
**Figura 26: Dendritas equiaxiais da amostra AR CONG.**



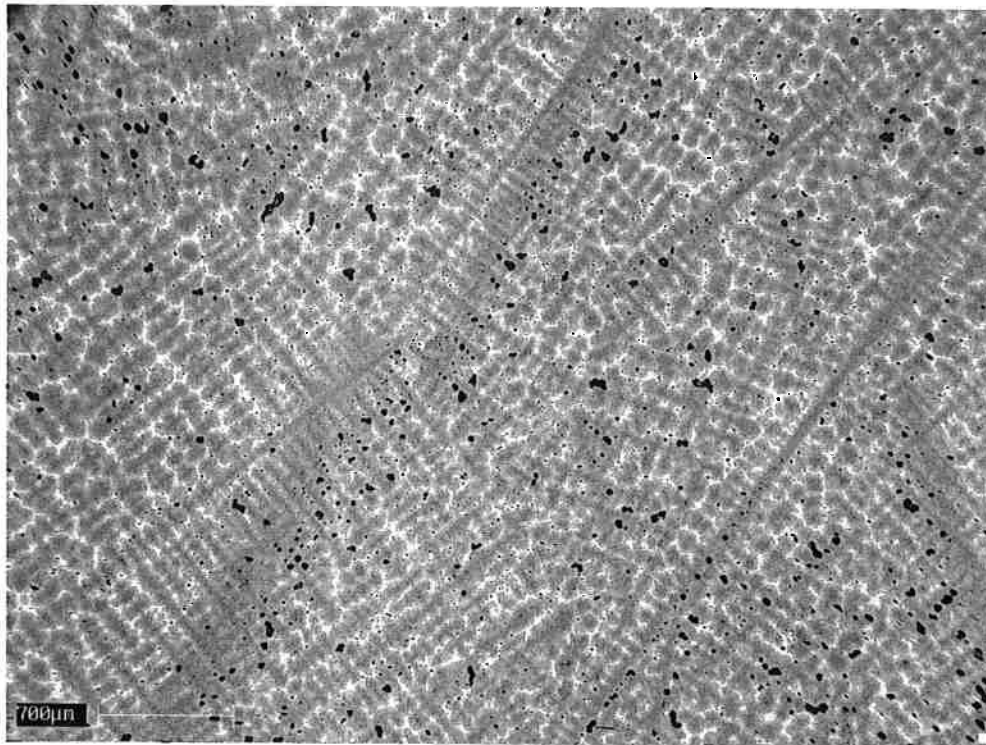
**Figura 27: Detalhe da segunda fase presente na amostra AR CONG.**



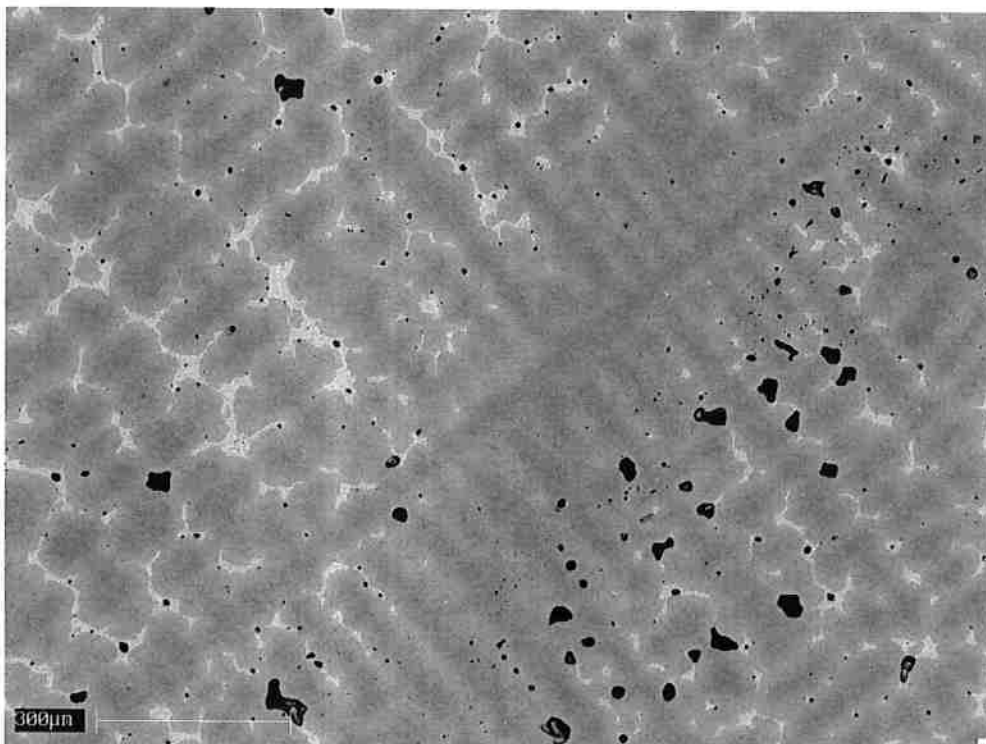
**Figura 28:** Detalhe de pequenas fases de cobre no interior da fase da amostra CAD CONG



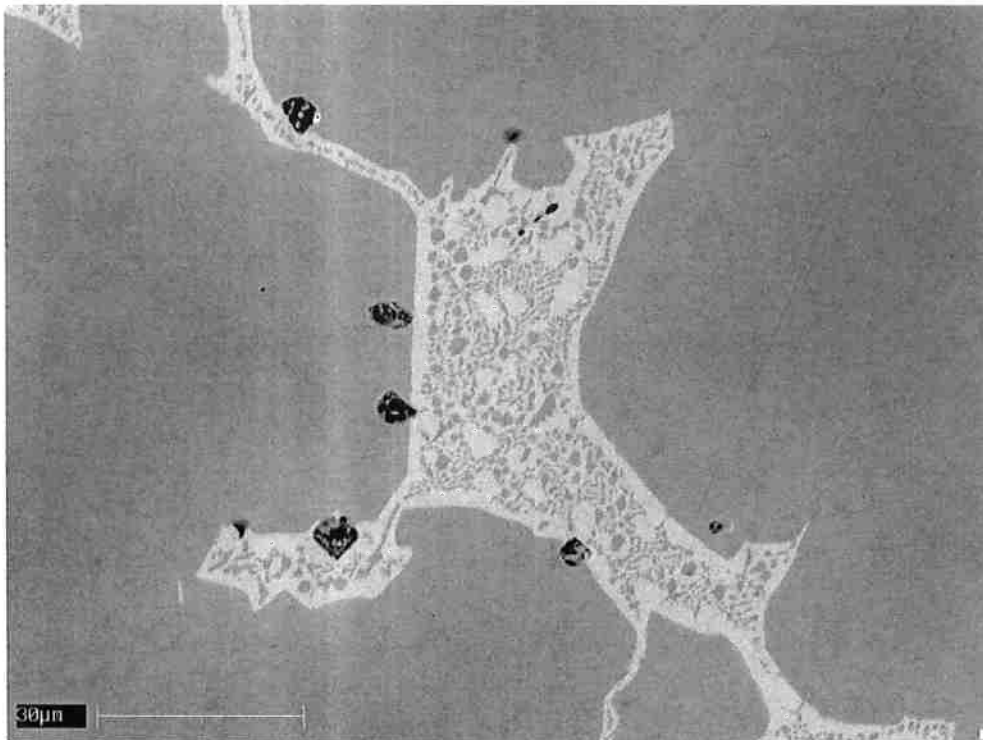
**Figura 29:** Dendritas equiaxiais da amostra CAD CONG



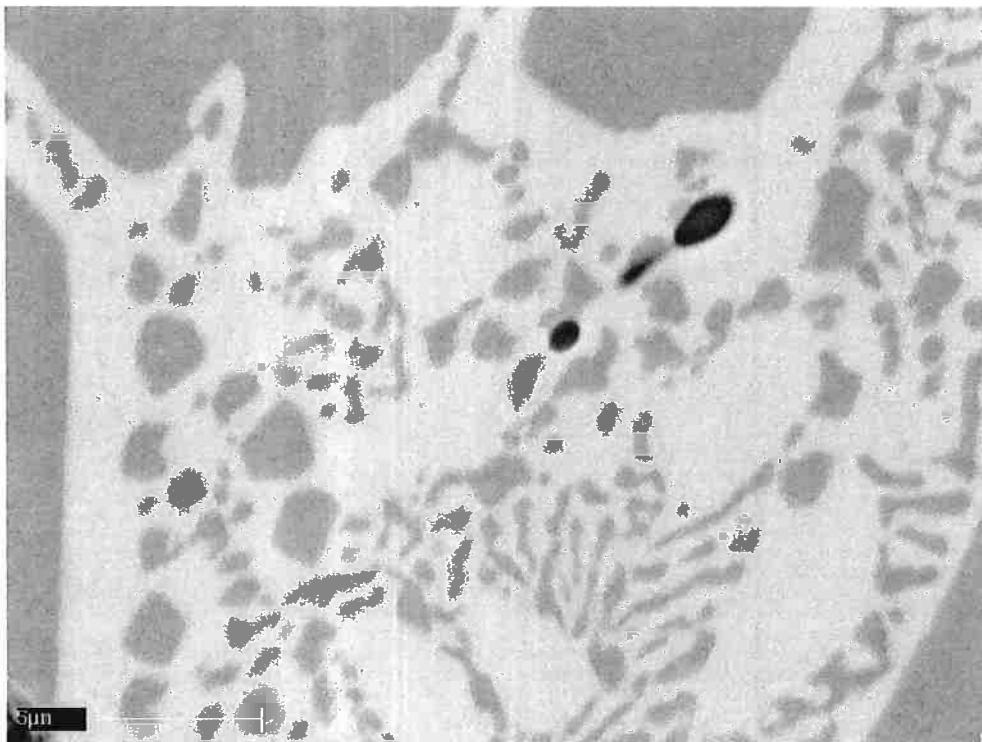
**Figura 30: dendritas colunares da amostra CAD.**



**Figura 31: Dendrita colunar da amostra CAD.**

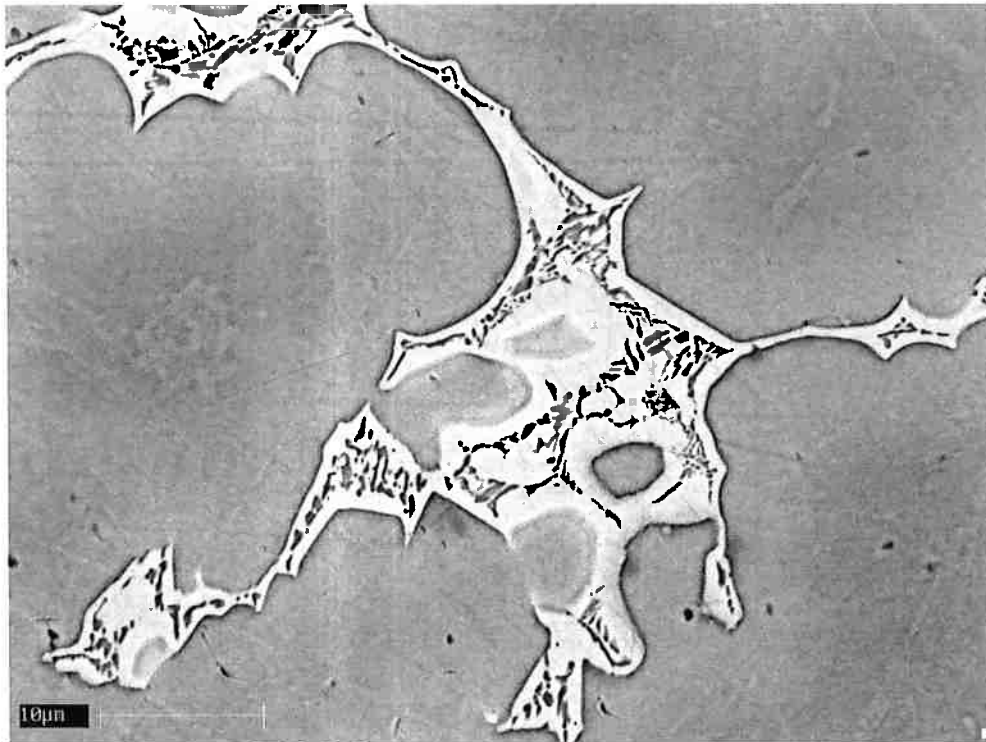


**Figura 32: Detalhe da segunda fase presente na amostra CAD.**

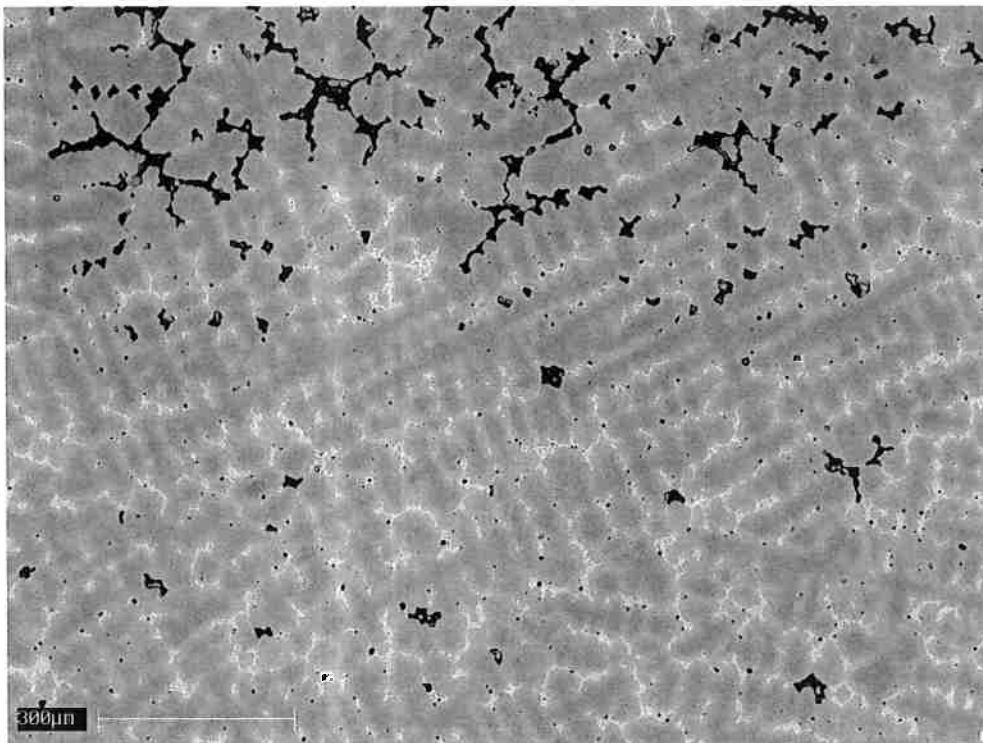


**Figura 33: Detalhe da segunda fase da amostra CAD.**

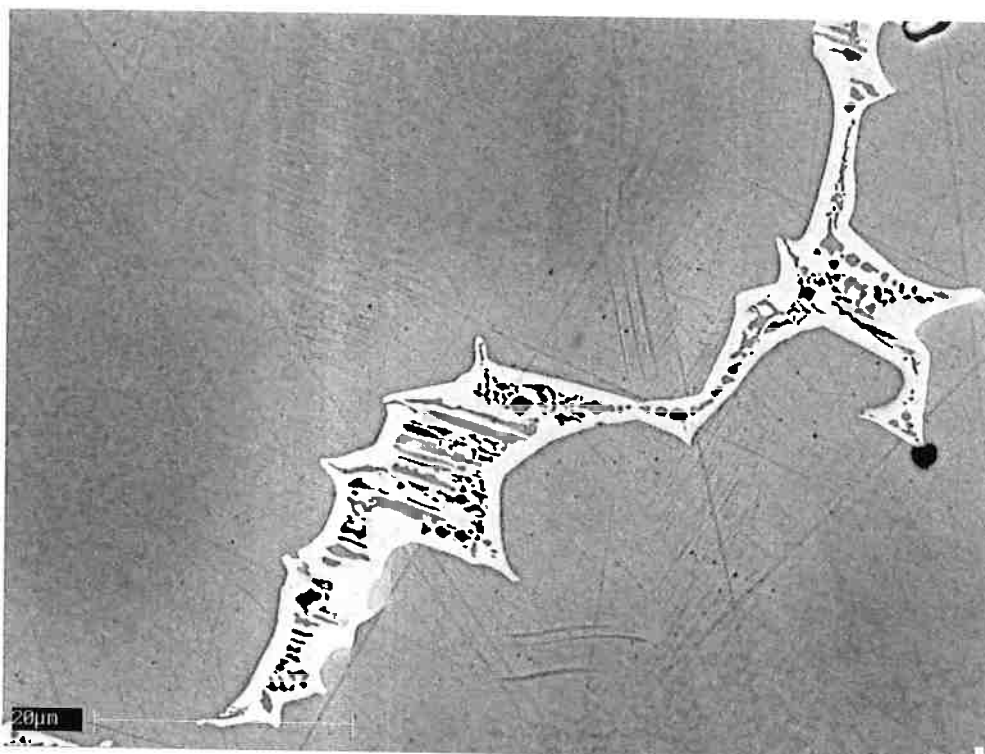




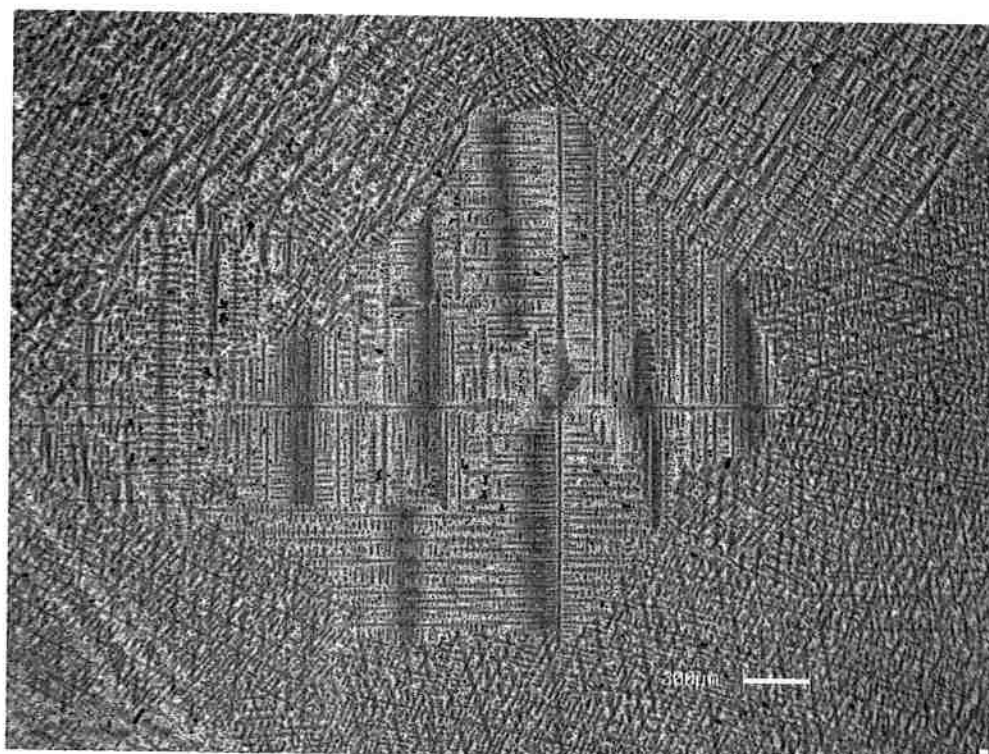
**Figura 34: Detalhe de segunda fase da amostra AR FORTE**



**Figura 35: Dendritas equiaxiais da amostra NORMAL**

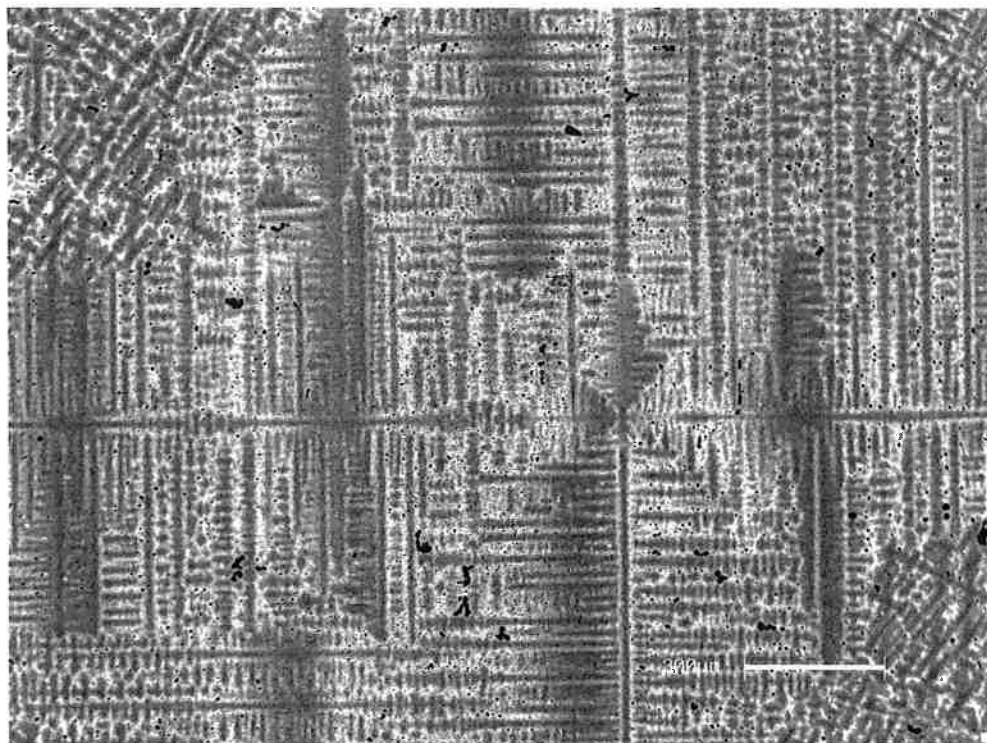


**Figura 36: Detalhe de segunda fase da amostra NORMAL**

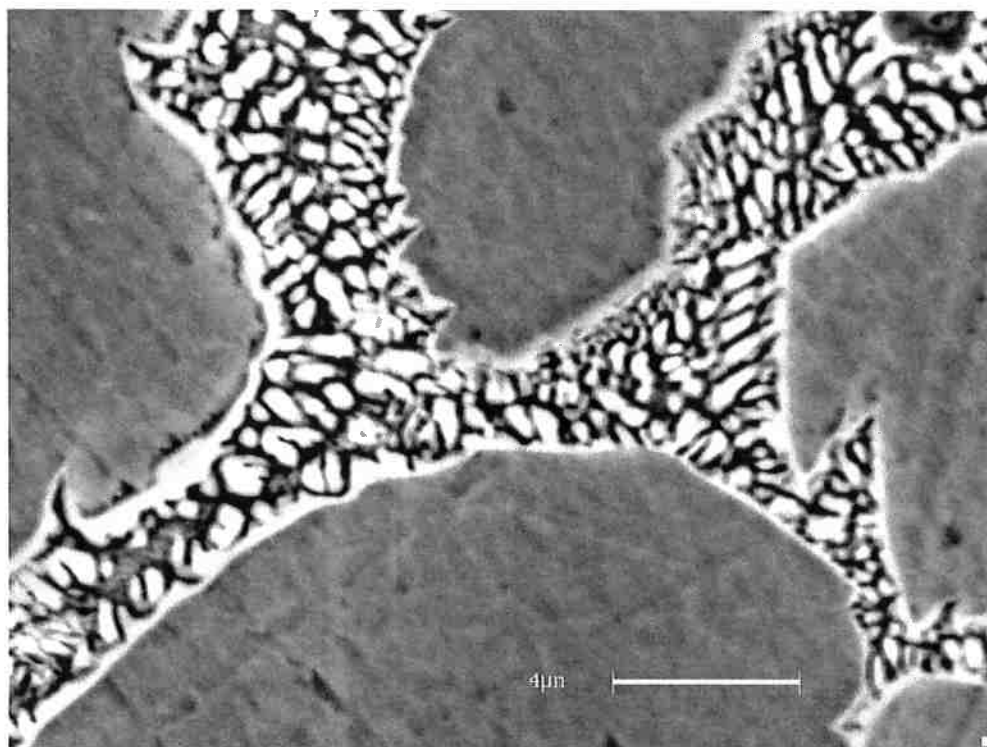


**Figura 37: Detalhe de dendritas equiaxiais da amostra AR FORTE CONG**





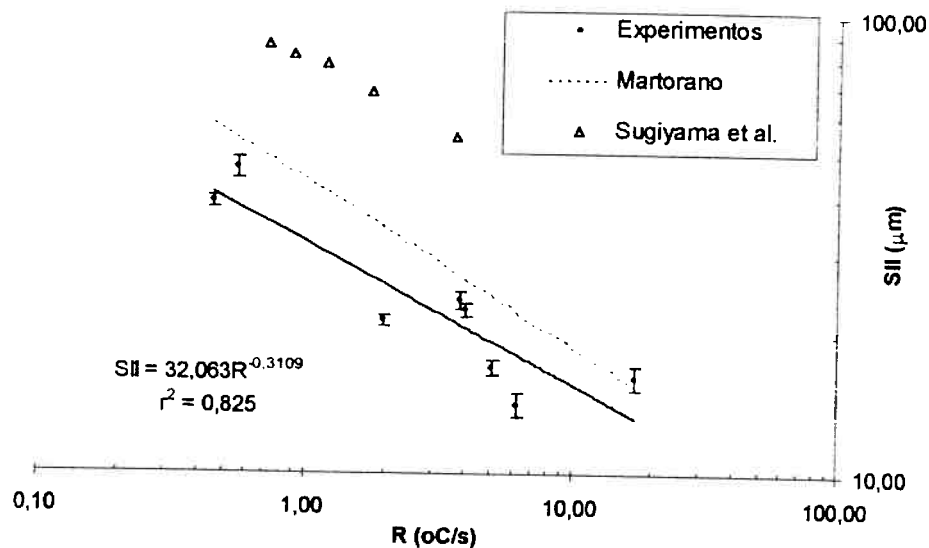
**Figura 38: Detalhe de dendritas equiaxiais da amostra AR FORTE CONG**



**Figura 39: Detalhe da segunda fase da amostra AR FORTE CONG**

#### 5.4- Metalografia quantitativa

A figura 40 mostra os resultados de espaçamento médio entre braços secundários de dendrita em função da taxa de resfriamento. A equação obtida por Martorano<sup>25</sup> também está mostrada para comparação.



**Figura 40: Gráfico de espaçamento de dendrita secundária comparado com Martorano<sup>25</sup> e Sugiyama<sup>13</sup> em função da taxa de resfriamento**

Nota-se que o espaçamento entre braços secundários de dendrita cresce com a diminuição da taxa de resfriamento. Observa-se que para experimentos completamente diferentes e composições médias diferentes obteve-se uma boa concordância com resultados da literatura<sup>25 26 27</sup>. Isto evidencia a maior sensibilidade da morfologia das dendritas em relação à taxa de resfriamento do que à composição química da liga solidificada, já que Martorano<sup>25</sup> obteve seus dados para uma liga Cu-8%Sn. Este comportamento também foi observado por Michael e Bever<sup>26</sup> na liga Al-Cu.

Há uma leve diminuição das medidas de espaçamento secundário com o aumento da composição de estanho.

Ao medir a fração volumétrica de eutetoide pelo método da contagem de pontos<sup>21</sup>, a fração de poros estava inserida na grandeza de segunda fase que se desejava estimar. Tem-se, então uma medida de fração volumétrica de eutetoide mais a fração de poros. A fração de poros não pertence ao volume total da liga estudada, então deve-se fazer uma correção.

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

As figuras 41 e 42 mostram como a fração volumétrica de eutetóide corrigida varia com o tempo local de solidificação e com a taxa de resfriamento.

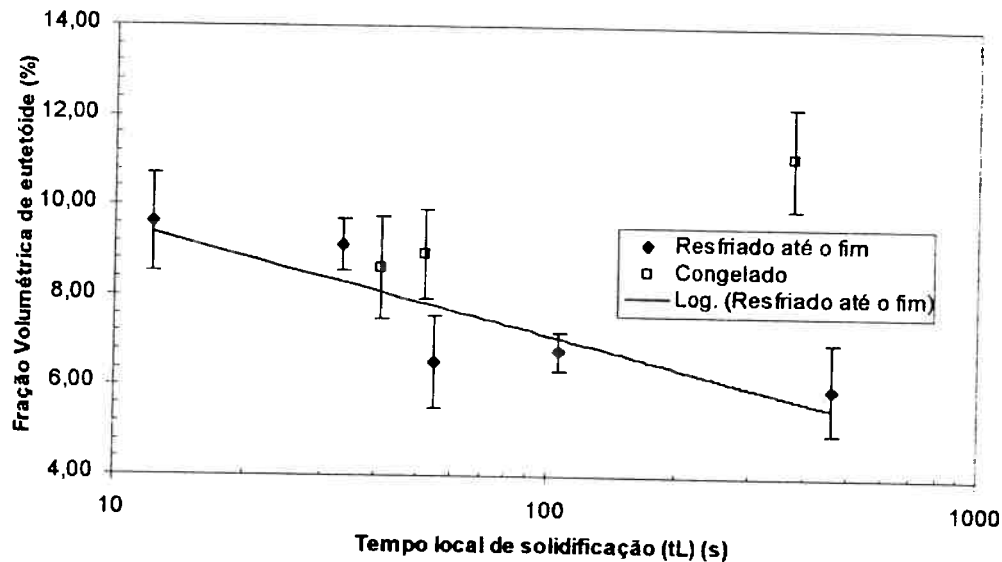


Figura 41: Fração volumétrica de eutetóide em função do tempo local de solidificação.

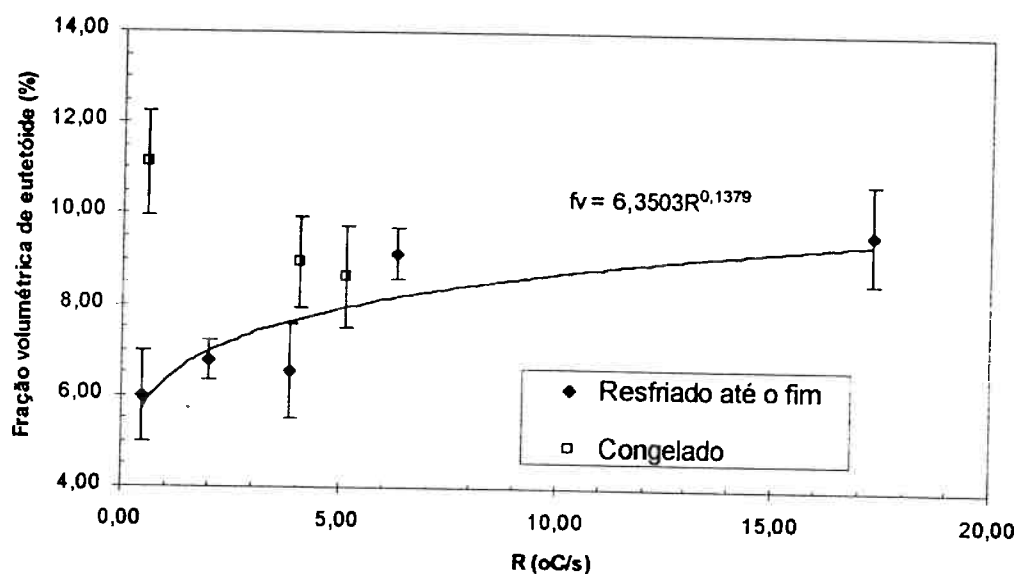


Figura 42: Fração volumétrica de eutetóide em função da taxa de resfriamento (R).

Pela figura 42 pode-se notar que, para taxas de resfriamento (R) relativamente elevadas, há uma maior quantidade de eutetóide. Isto é um forte indicativo de que a

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

microsegregação também seguirá esta tendência, ou seja, um aumento de microsegregação com o aumento da taxa de resfriamento.

Sarreal e Abbaschian<sup>27</sup> estudaram ligas Cu-Al e Cu-Si para taxas de resfriamento de 0,06°C/s até 10<sup>5</sup> °C/s e concluíram que há um aumento na fração volumétrica de segunda fase com o aumento da taxa de resfriamento, tendo um valor máximo à uma taxa de aproximadamente 180°C/s. Não foi observado um valor de máximo na fração volumétrica de eutetóide, pois acredita-se que a maior taxa de resfriamento obtida nos experimentos não foi suficiente para se observar o fenômeno citado por Sarreal e Abbaschian<sup>27</sup>.

Para as estruturas congeladas, o comportamento quanto a fração volumétrica de segunda fase se aproxima do comportamento das estruturas não congeladas, quando a taxa de resfriamento aumenta. Isto porque a tendência das amostras não congeladas a altas taxas de resfriamento é ter uma difusão no estado sólido muito pequena, aproximando-se ao congelamento em água.

Uma macrografia das amostras mostrou uma quantidade considerável de grãos equiaxiais. Se cortarmos a amostra em um plano aleatório, teríamos então grãos com dendritas em direções aleatórias. Assim vale a premissa de que a distribuição de espaçamento secundário medida represente todas as dendritas, pois a escolha de 200 espaçamentos escolhidos aleatoriamente não seria tendenciosa devido a algum tipo de orientação da estrutura.

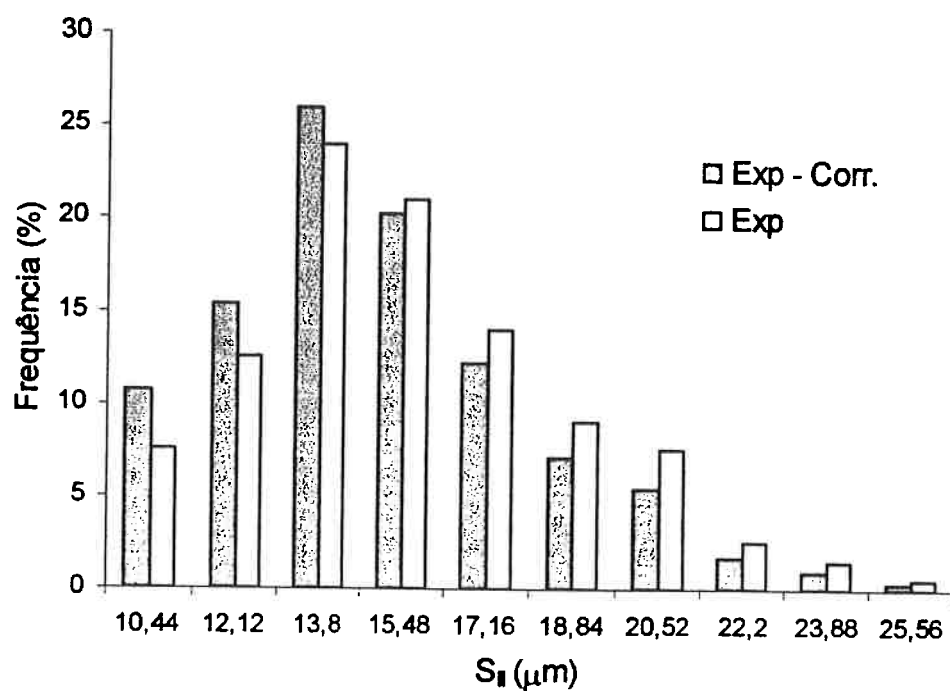
Como as dendritas maiores têm maior probabilidade de aparecer, há a necessidade de se fazer uma correção com todos os valores para que todas as dendritas tenham a mesma probabilidade de serem escolhidas ao acaso. A correção a ser feita deve ser:

$$N_{\text{corrigido}} = \frac{N_{\text{medido}} * SII_{\text{referência}}}{(N_{\text{referência}} * SII_i)}$$

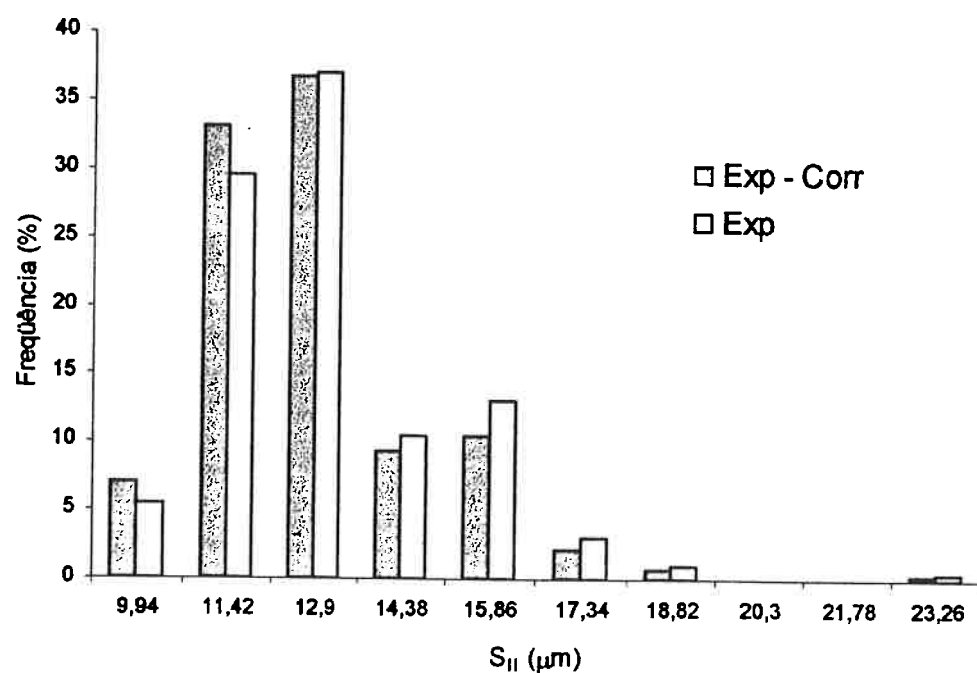
#### **Equação 9**

As figuras a seguir mostram a distribuição medida de espaçamento de braços secundários de dendrita dos corpos de prova estudados e a distribuição corrigida conforme a *Equação 9*.

*Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

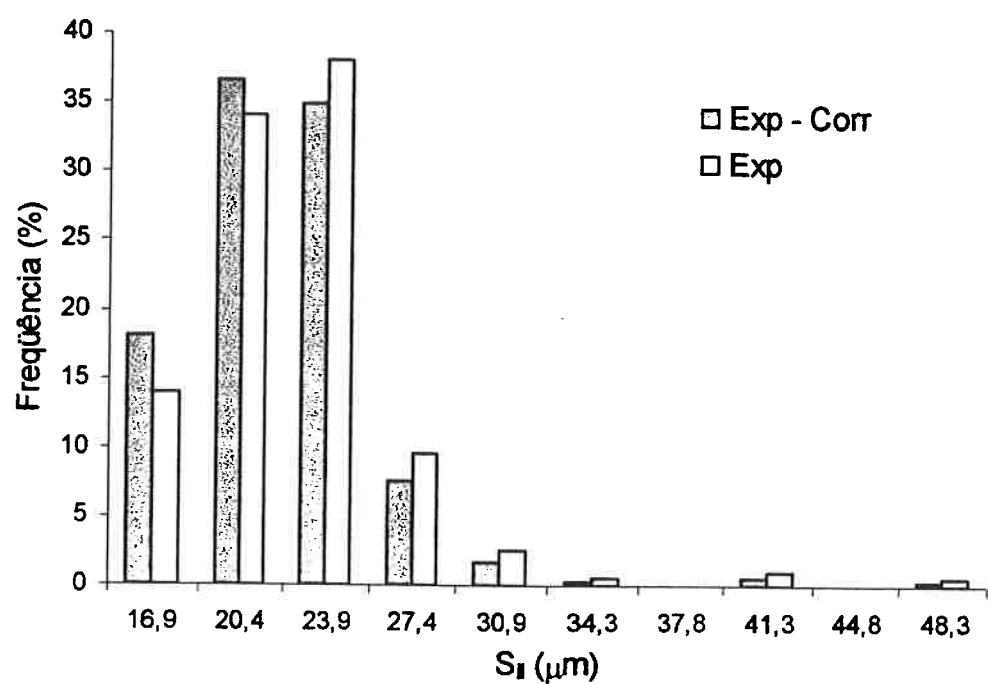


**Figura 43: Distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita para amostra ÁGUA**

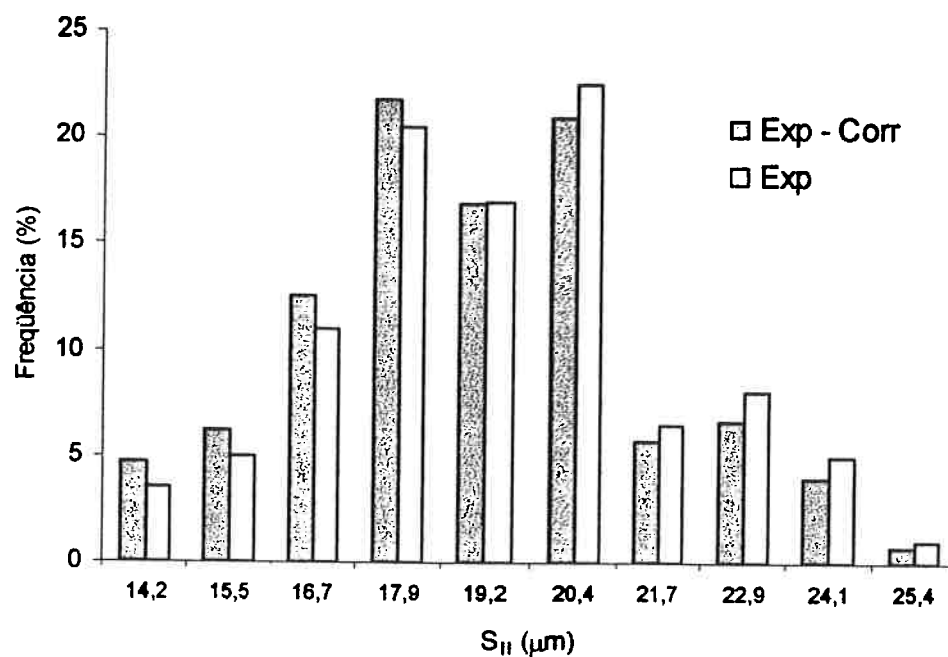


**Figura 44: Distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita para a amostra AR FORTE**

*Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

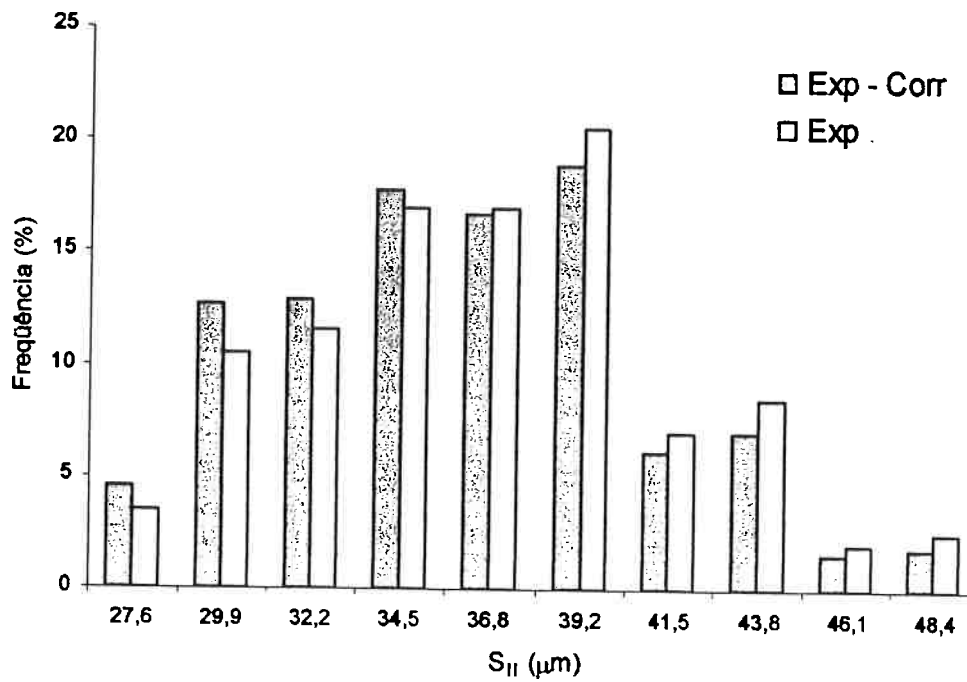


**Figura 45:** Distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita para amostra AR

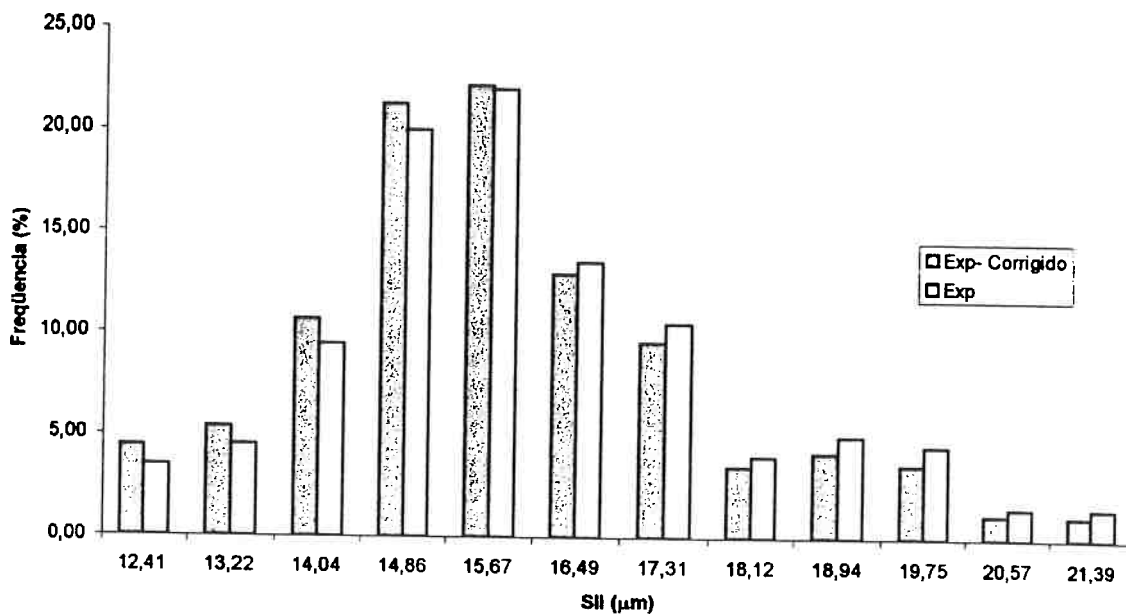


**Figura 46:** Distribuição de espaçamento entre braços de dendrita para amostra NORMAL

*Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

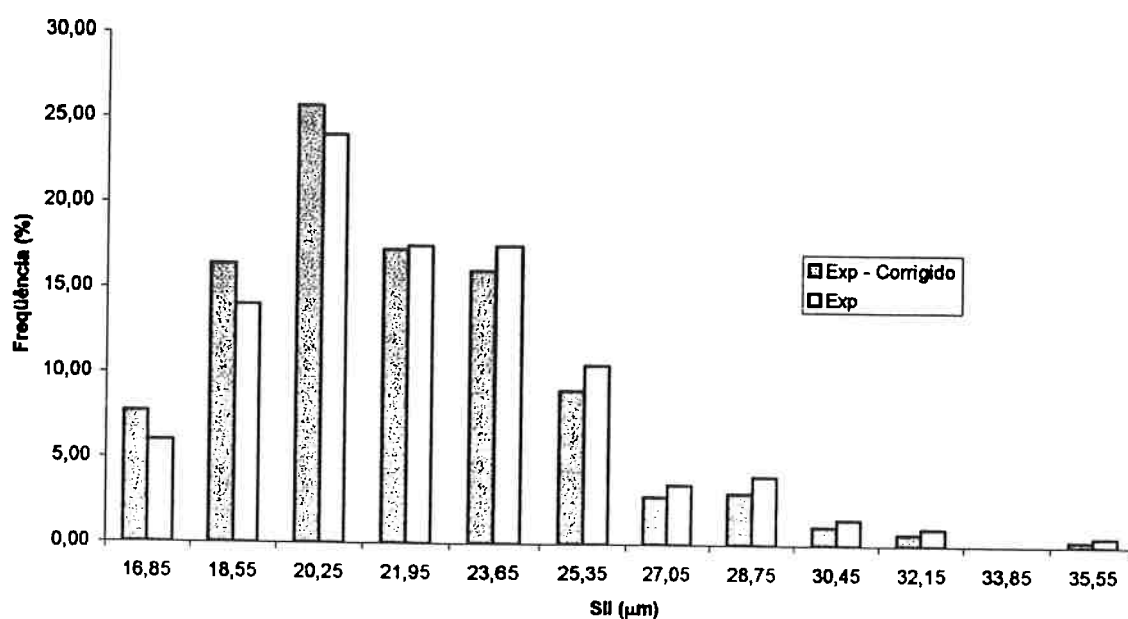


**Figura 47: Distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita para amostra CAD**

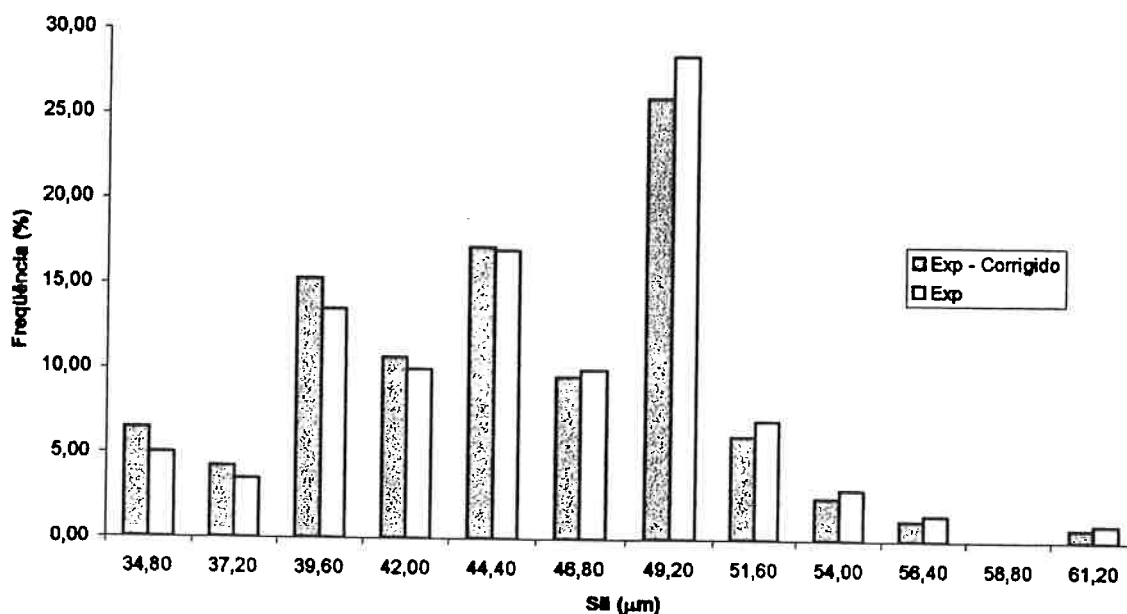


**Figura 48: Distribuição de espaçamento entre braços de dendrita para amostra AR FORTE CONG**

## *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*



**Figura 49: Distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita para amostra AR CONG**



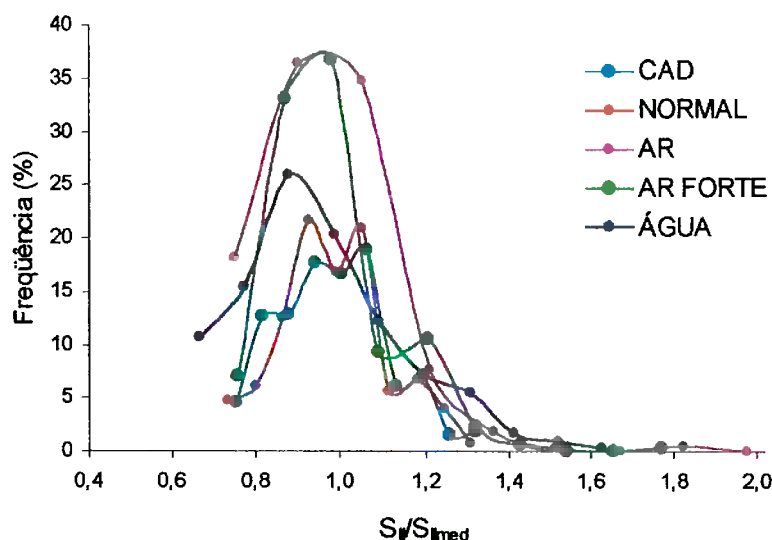
**Figura 50: Distribuição de espaçamento entre braços secundários de dendrita para amostra CAD CONG**

Pelos gráficos acima, pode-se notar uma pequena diferença entre a distribuição corrigida e a não corrigida. Pode-se dizer que a correção praticamente não alterou significativamente os resultados.



### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

Para comparar as várias distribuições entre si, divide-se todos os valores de cada classe pela média da distribuição. Abaixo, tem-se o gráfico das distribuições normalizadas.



**Figura 51: Amostras normalizada e corrigidas**

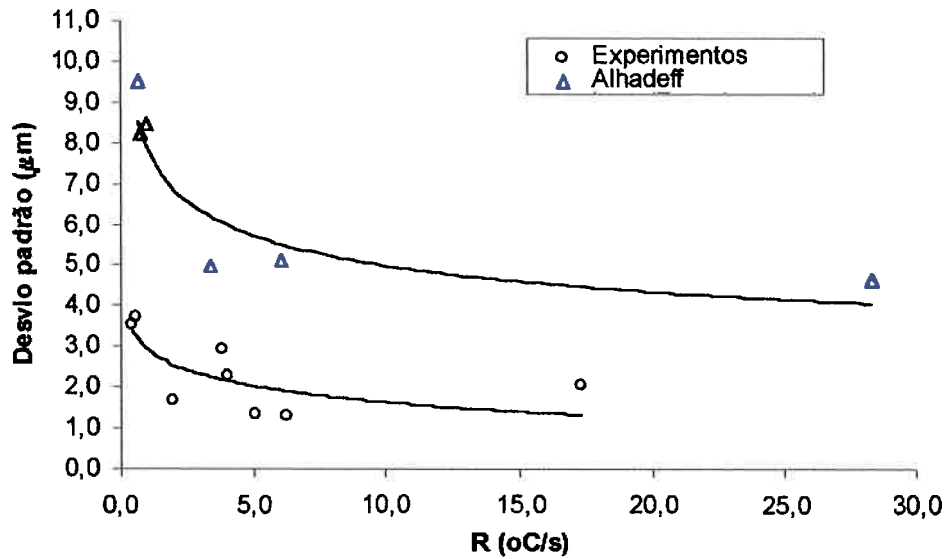
Observa-se que todas as distribuições têm uma tendência de assimetria positiva.

Pela figura acima, observa-se que, conforme a taxa de resfriamento aumenta, a curva normalizada tende a ficar mais alta e estreita. A exceção é a amostra AGUA, que teve uma curva normalizada mais baixa e larga do que as amostras resfriadas a ar comprimido.

Kattamis et al<sup>15</sup> observaram que há o coalescimento das dendritas maiores com o aumento do tempo local de solidificação. As evidências mostradas na figura 51, indicam que realmente há este crescimento das dendritas, haja visto que a distribuição do espaçamento entre dendritas secundárias também cresce com o tempo local de solidificação.

Para taxas de resfriamento mais elevadas, tem-se uma distribuição mais compacta, e portanto um desvio menor da média, ao passo que para taxas de resfriamento menores a distribuição tende a ser mais dispersa, mostrando que o crescimento existe, apesar de algumas dendritas menores ainda permanecerem na estrutura.

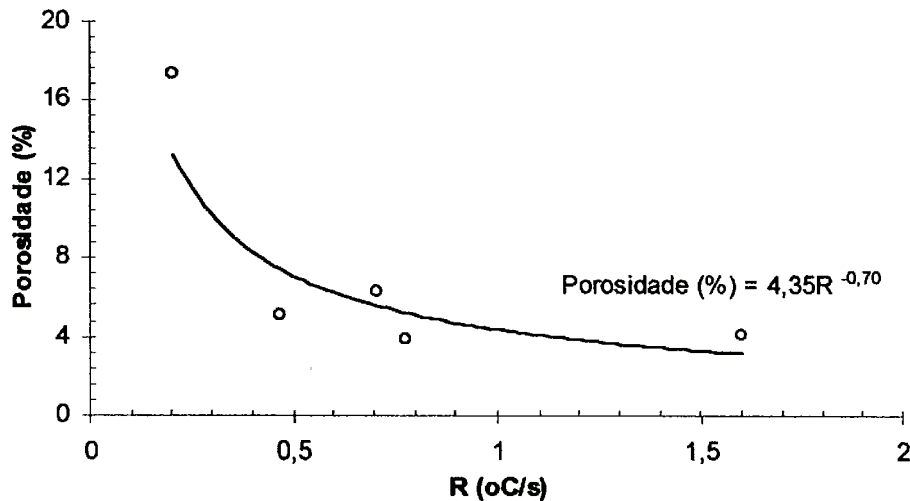
A fim de se observar este fato construiu-se o gráfico de desvio padrão de cada amostra em função de sua taxa de resfriamento.



**Figura 52:** Gráfico de desvio padrão das distribuições corrigidas de todas as amostras comparando com Alhadeff<sup>28</sup>

Pela figura pode-se observar que há uma tendência de diminuição do desvio com o aumento da taxa de resfriamento, observa-se esta mesma tendência nos dados de Alhadeff<sup>28</sup>, apesar de ter encontrado desvio padrão mais elevado para todas as amostras.

Outra característica observada foi que para taxa de resfriamento mais elevada, a porosidade é menor. Como mostrada no gráfico abaixo.



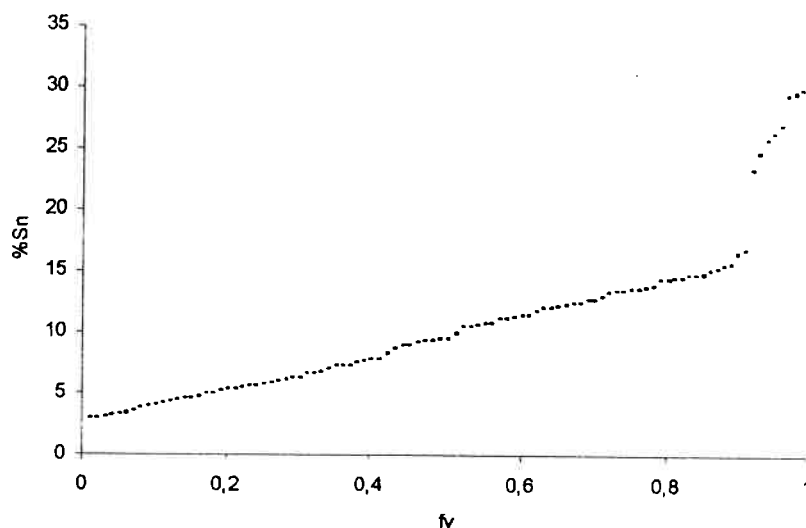
**Figura 53:** Gráfico da fração volumétrica de poros em porcentagem e a taxa de resfriamento (R).

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

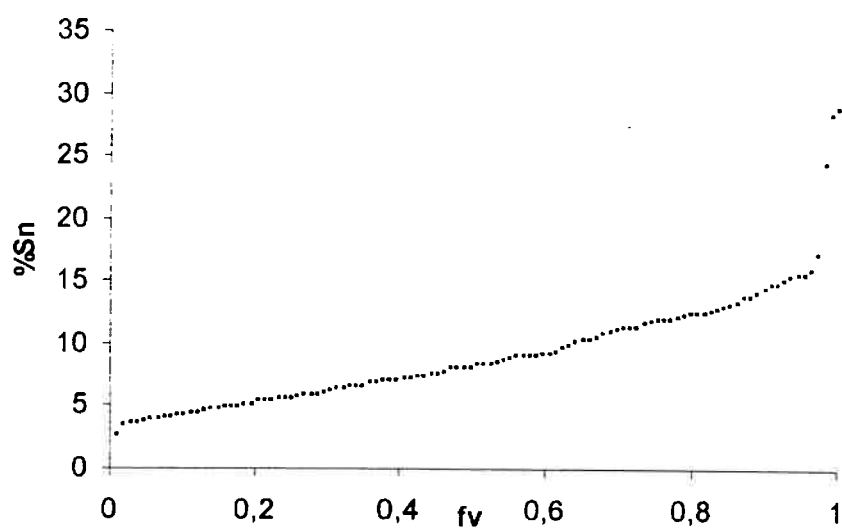
Uma explicação para esta tendência seria que para uma taxa de resfriamento média elevada, tem-se um maior fluxo de calor, tendo também um maior gradiente térmico, diminuindo o tamanho da zona pastosa, facilitando a alimentação entre os braços de dendrita e conseqüentemente diminuindo a quantidade de microrrechupes. Admitindo que a maior parte dos rechupes seja causada pela contração de solidificação e não por gases.

#### 5.5- Microanálises

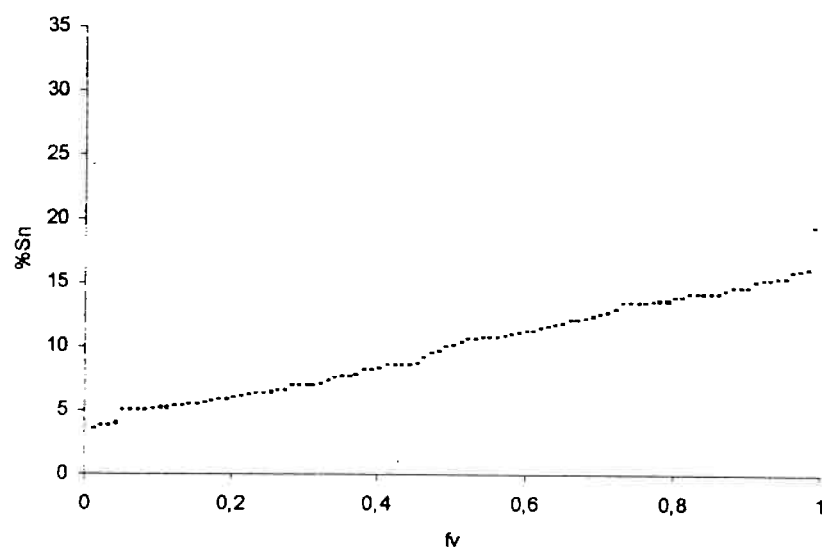
Aproximadamente cem microanálises foram realizadas em cada amostra. Os perfis de concentrações abaixo mostram o gráfico de fração volumétrica acumulada em função da concentração crescente, conforme descrito por Gungor<sup>11</sup>.



**Figura 54: perfil de concentrações da amostra AGUA**

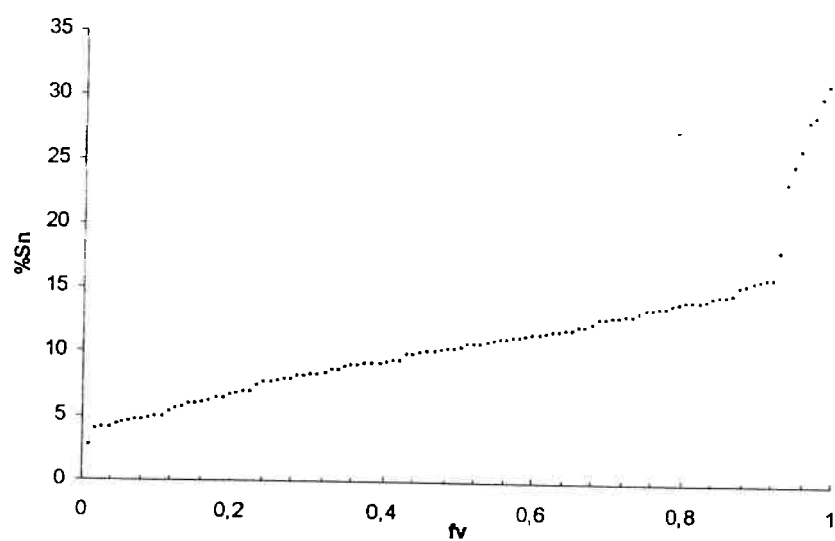


**Figura 55: Perfil de concentração da amostra AR FORTE**

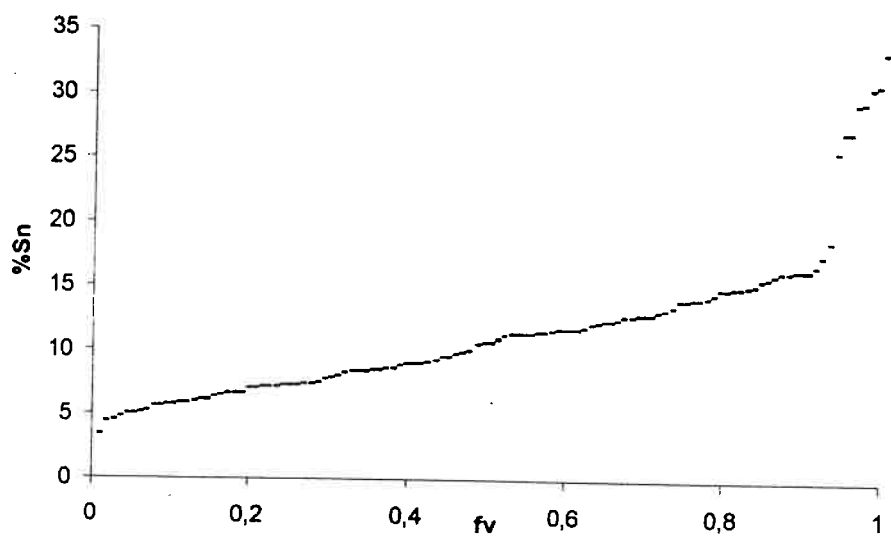


**Figura 56: Perfil de concentração da amostra AR**

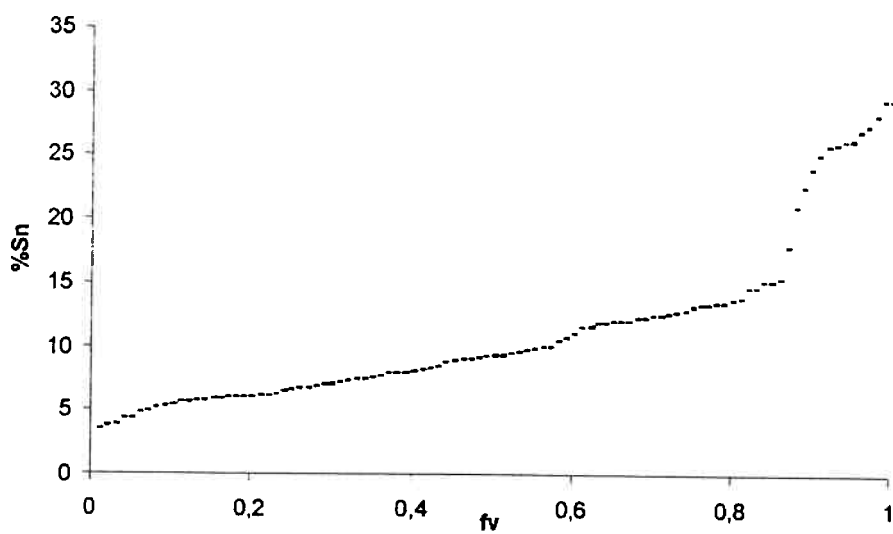
*Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*



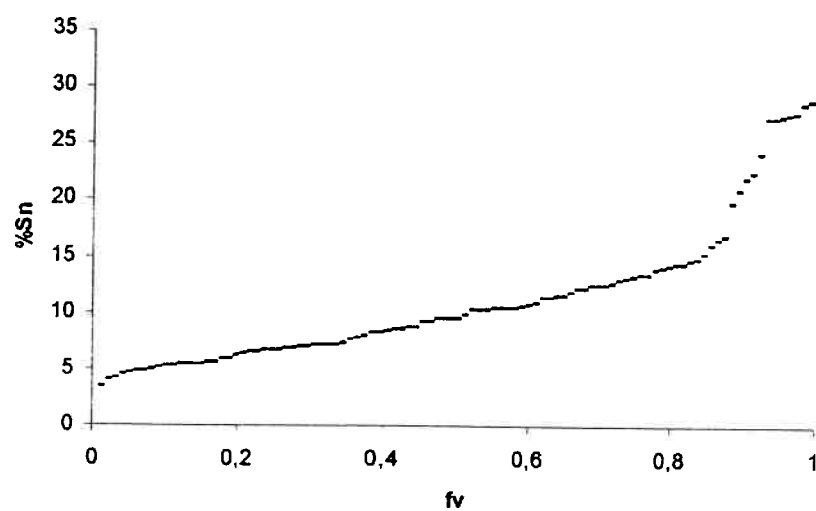
**Figura 57: Perfil de concentrações da amostra NORMAL**



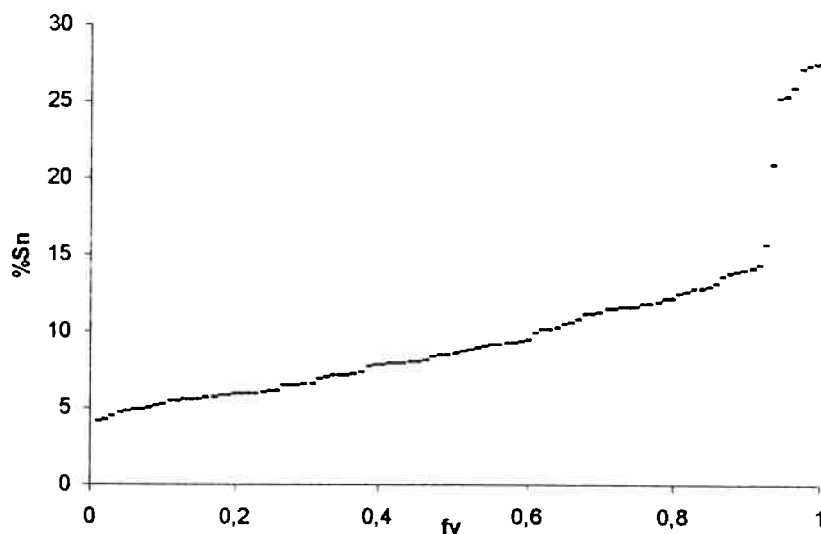
**Figura 58: Perfil de concentrações da amostra CAD**



**Figura 59: Perfil de concentração da amostra AR CONG**



**Figura 60: Perfil de concentração para a amostra AR FORTE CONG**



**Figura 61: Perfil de concentração da amostra CAD CONG**

Para facilitar a visualização dos resultados, foi construído um perfil de concentrações acumulada por intervalos. Como se trata de uma distribuição binomial<sup>29</sup>, pode-se simplificar a variância como sendo:

$$\sigma^2 = npq$$

**Equação 10**

Onde  $n$  é número total de pontos aleatoriamente posicionados,  $p$  é a probabilidade do ponto estar dentro do conjunto de menor concentração e  $q$  é a probabilidade do ponto estar fora desta região.

A fração volumétrica é a razão entre o conjunto de pontos considerados e o número total de pontos  $n$ .

O desvio padrão é:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{fv(1 - fv)}{n}}$$

**Equação 11**

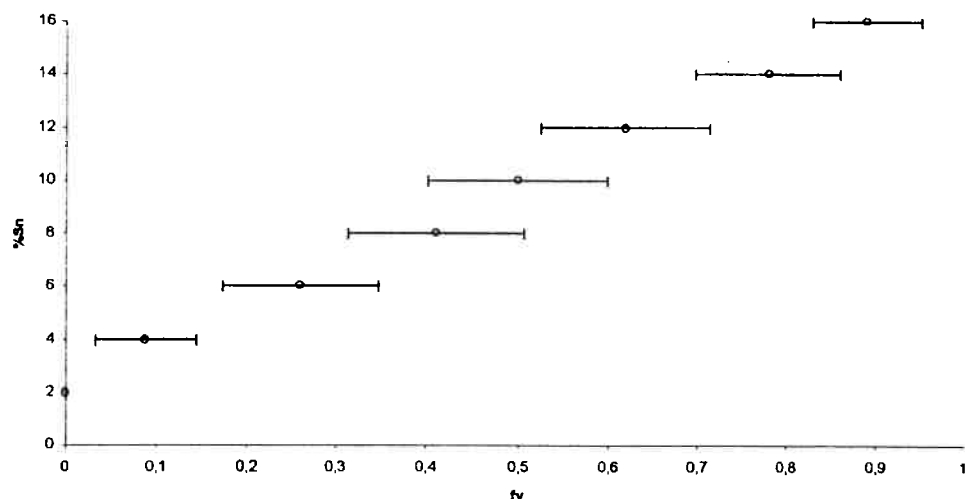
E para um intervalo de confiança de 95%:

$$IC (95\%) = 1,96 * \sigma_f$$

**Equação 12**

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

Com este tratamento, o perfil construído anteriormente fica com um aspecto mais simples. Conforme indicado na figura abaixo.

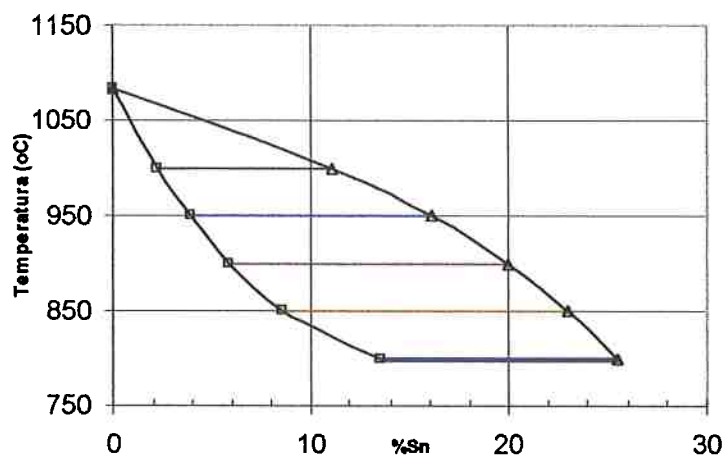


**Figura 62: Perfil de concentração simplificado com tratamento estatístico da amostra AGUA**

Para se comparar os resultados obtidos, deve-se estabelecer alguns dos parâmetros utilizados na literatura<sup>3 12 17 18</sup>.

O coeficiente de partição de soluto “ $k$ ”, utilizado primeiramente por Scheil<sup>3</sup>, é a relação entre a concentração do sólido e a concentração do líquido ( $C_s/C_l$ ). Scheil aproximou as curvas *solidus* e *liquidus* a retas de tal maneira que, o  $k$  seria constante em toda a solidificação. No presente trabalho, a liga estudada apresenta certa variação de  $k$  durante a solidificação. Isto porque o diagrama de fases não pode ser simplificado para duas retas simples. Como mostra a figura 63.



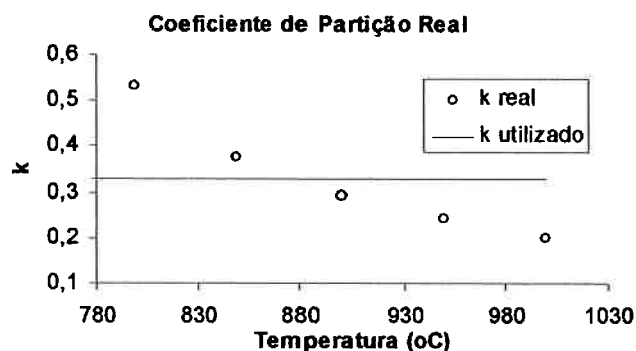


**Figura 63: Diagrama de Fases esquemático no equilíbrio do sistema Cu-Sn**

Utilizou-se um valor médio de  $k$  de 0,3271, entre os valores máximo de 0,53 e o mínimo de 0,19 para a solidificação. Assim espera-se amenizar o problema de não linearidade das curvas do diagrama de fases.

Se faz necessária esta aproximação em virtude de todo o desenvolvimento matemático que se deu através dos anos. Na literatura <sup>3 12 16 2</sup>, há apenas casos de modelamento matemático considerando  $k$  sendo constante durante a solidificação, com exceção de Ohnaka<sup>17</sup>, que sugeriu que a integração citada no item 3.2.3 fosse feito por partes considerando as constantes de difusão e partição diferentemente.

Ao calcular o  $k$  através da solidificação para diferentes temperaturas observa-se que  $k$  varia consideravelmente. Conforme indicado na figura abaixo:



**Figura 64: Gráfico comparando o coeficiente de partição medido no diagrama de equilíbrio e o utilizado para geração de dados**

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

A composição média utilizada nos cálculos que serão feitos posteriormente foi a média de todas as análises químicas, ou seja 10,2%Sn.

O coeficiente de difusão utilizado foi de  $1,99 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , calculado através da Equação 13<sup>25</sup>:

$$D_{\alpha\text{Cu-Sn}} = 2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{13,3N_{\text{Sn}}} \cdot \exp\left(\frac{-156000}{8,314 \cdot T(K)}\right)$$

#### **Equação 13**

Onde  $N_{\text{Sn}}$  é a fração atômica de estanho e  $T$  é a temperatura instantânea em Kelvin. Foi utilizada fração atômica média de 0,058 e temperatura média de solidificação de 1203K para se encontrar o que foi chamado de coeficiente médio de difusão.

O modelo de Scheil fornece a composição no sólido no final da solidificação quando não há difusão no estado sólido. É um caso extremo, utilizado como limite para comparação quando a difusão no estado sólido é desprezível. Outro caso extremo é quando há a chamada obediência à regra da alavanca, ou seja, a difusão no estado sólido é muito elevada e a composição final do sólido deve ser igual à composição média em toda a amostra.

Ambos os modelos citados acima não levam em consideração a morfologia e aspectos cinéticos. O modelo de Brody e Flemings<sup>12</sup>, Ohnaka<sup>17</sup> e de Voller e Beckermann<sup>18</sup> consideram características quanto à morfologia da estrutura dendrítica. Contudo, são modelos que foram desenvolvidos para ligas eutéticas de Al-Cu. Com isso, admite-se que todo o líquido se torne uma fase eutética, o que não representa o caso do peritético estudado, onde uma certa fração de fase primária  $\alpha$  deve ser consumida pelo líquido na transformação peritética.

Abaixo, será mostrada a comparação dos resultados experimentais e os resultados dos modelos citados acima.

## Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas

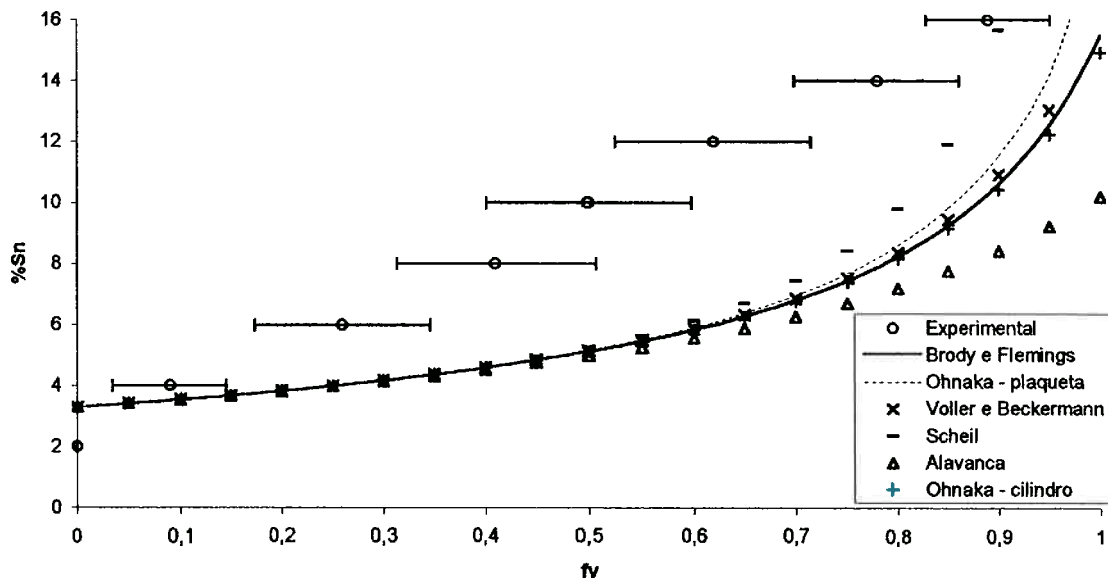


Figura 65: Perfil de concentração da amostra AGUA comparada com modelos teóricos

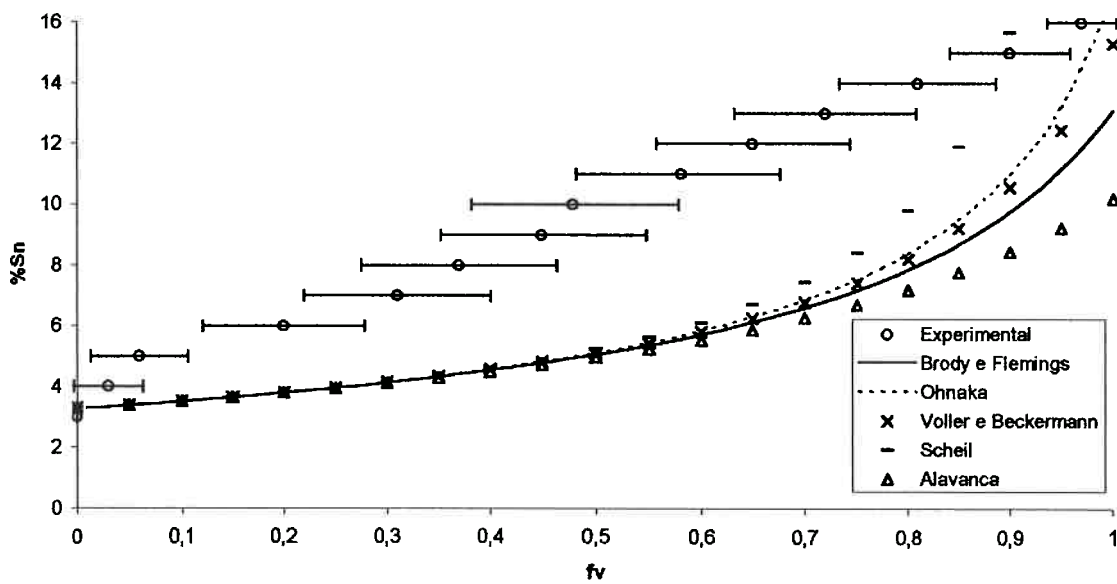
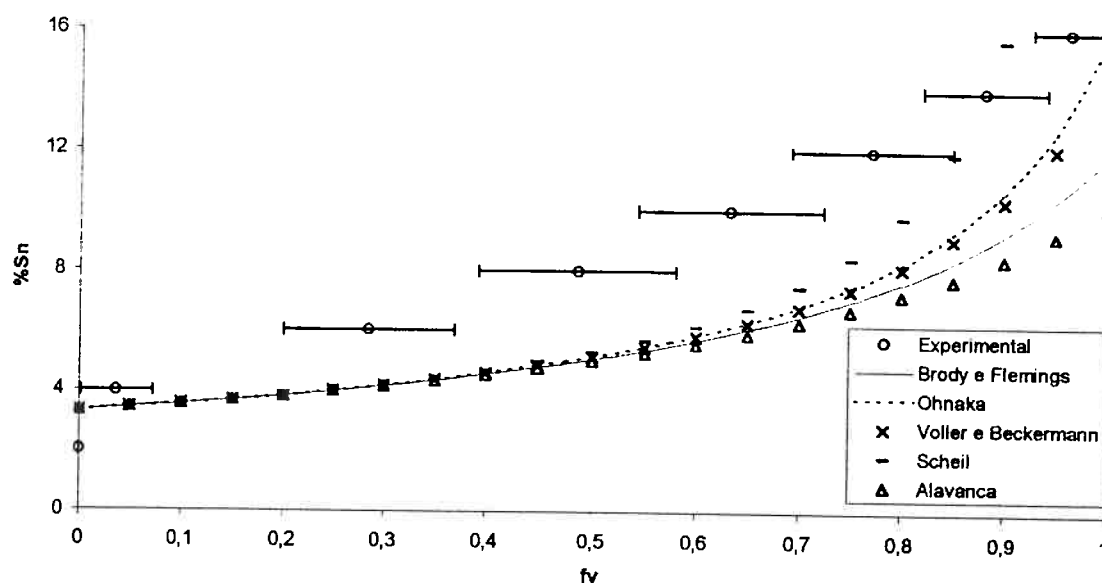
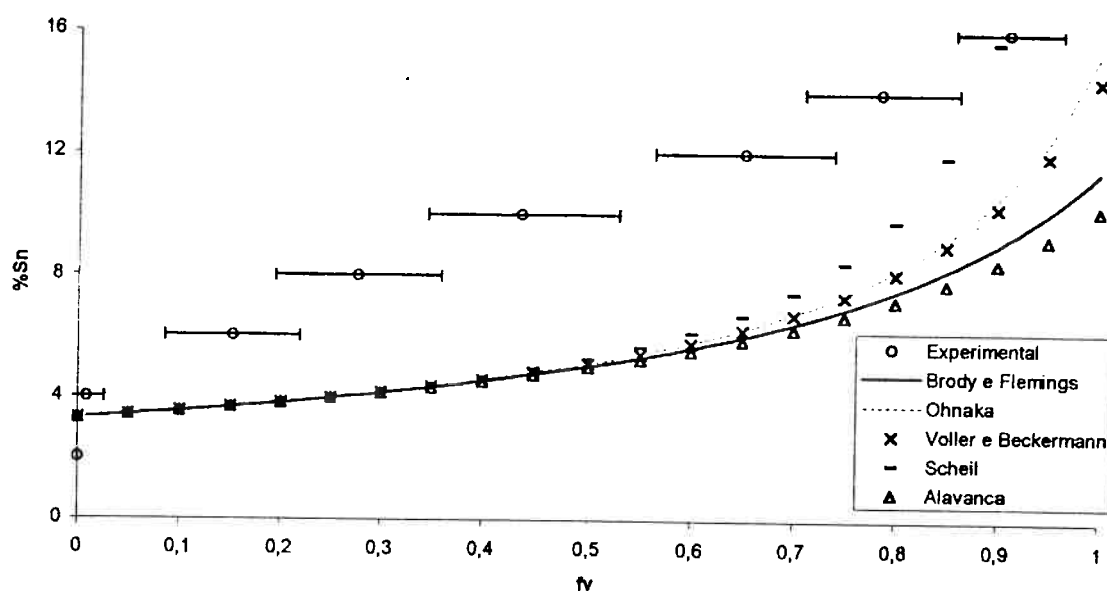


Figura 66: Perfil de concentração com tratamento estatístico da amostra AR

*Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

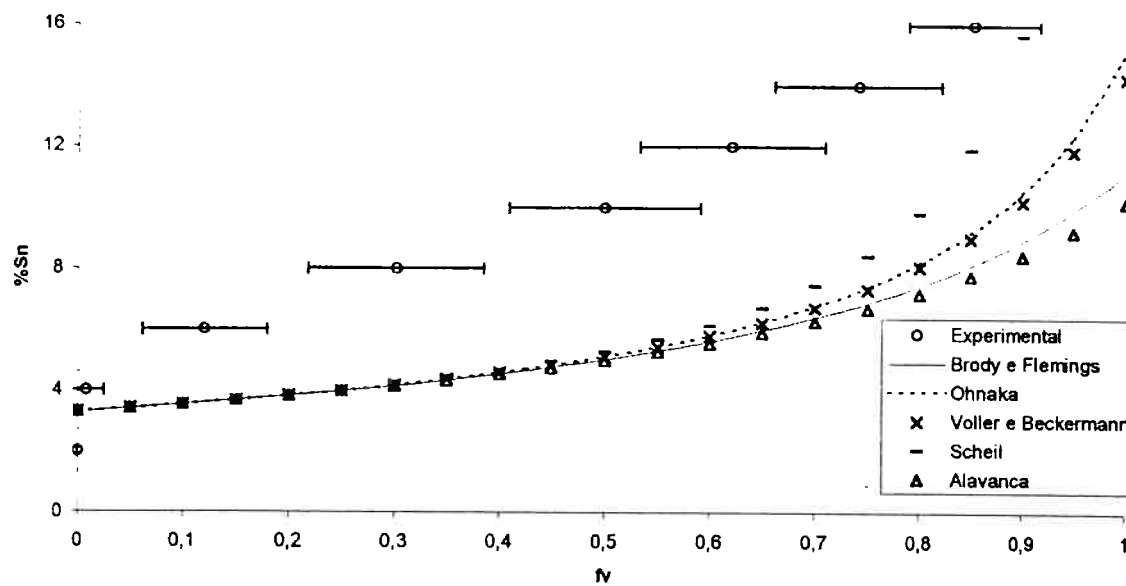


**Figura 67:** Perfil de concentração com tratamento estatístico da amostra AR FORTE comparado com os modelos teóricos

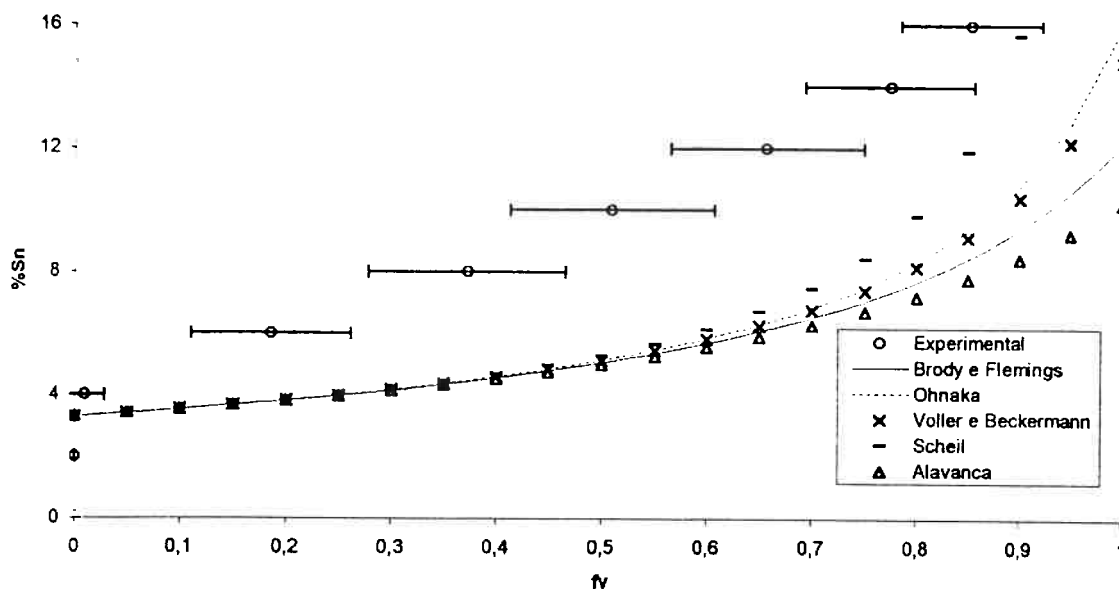


**Figura 68:** Perfil de concentração com tratamento estatístico da amostra NORMAL comparado com os modelos teóricos

*Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*

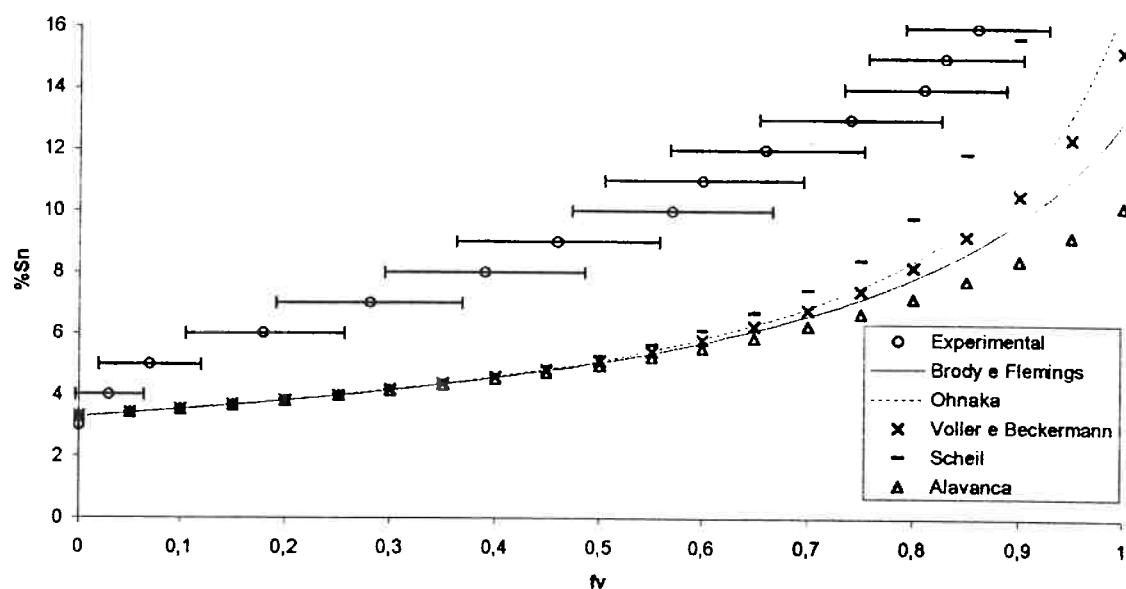


**Figura 69: Perfil de concentração com tratamento estatístico da amostra CAD comparado com os modelos teóricos**

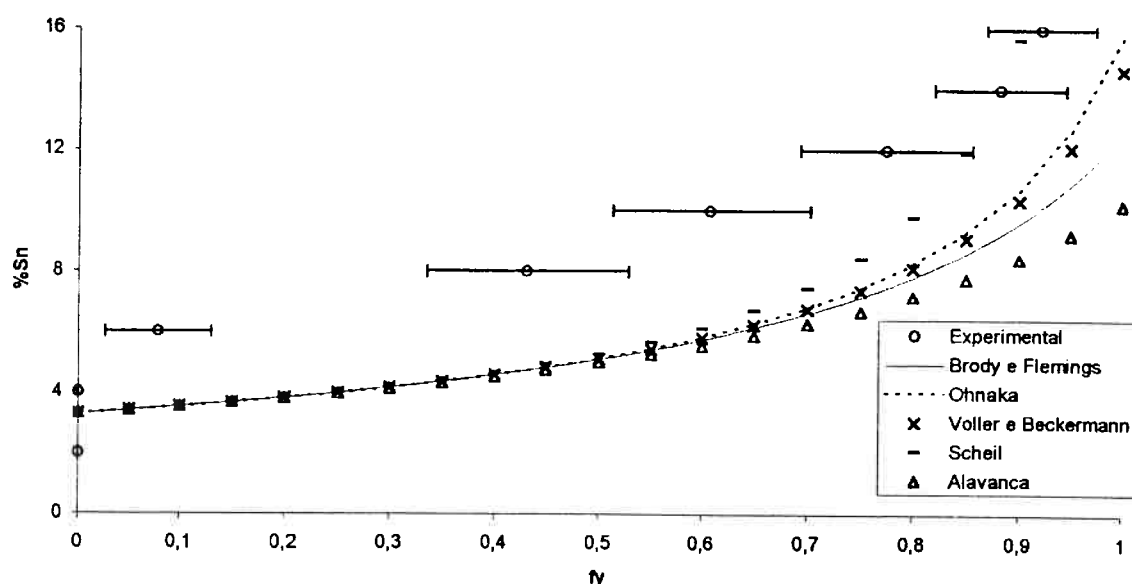


**Figura 70: Perfil de concentração com tratamento estatístico da amostra AR FORTE CONG comparado com os modelos teóricos**

# *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*



**Figura 71: Perfil de concentração com tratamento estatístico da amostra AR CONG comparado com os modelos teóricos**



**Figura 72: Perfil de concentração com tratamento estatístico da amostra CAD CONG comparado com os modelos teóricos**

Algumas considerações foram feitas, como por exemplo, o crescimento da interface sólido-líquido é parabólico, as dendritas têm forma de plaquetas e, na interface sólido-líquido, há equilíbrio local.

Os perfis acima são para as composições da interface sólido-líquido no instante em que a interface passava pela posição cuja fração volumétrica correspondente de sólido indicada no eixo das abscissas (fv).

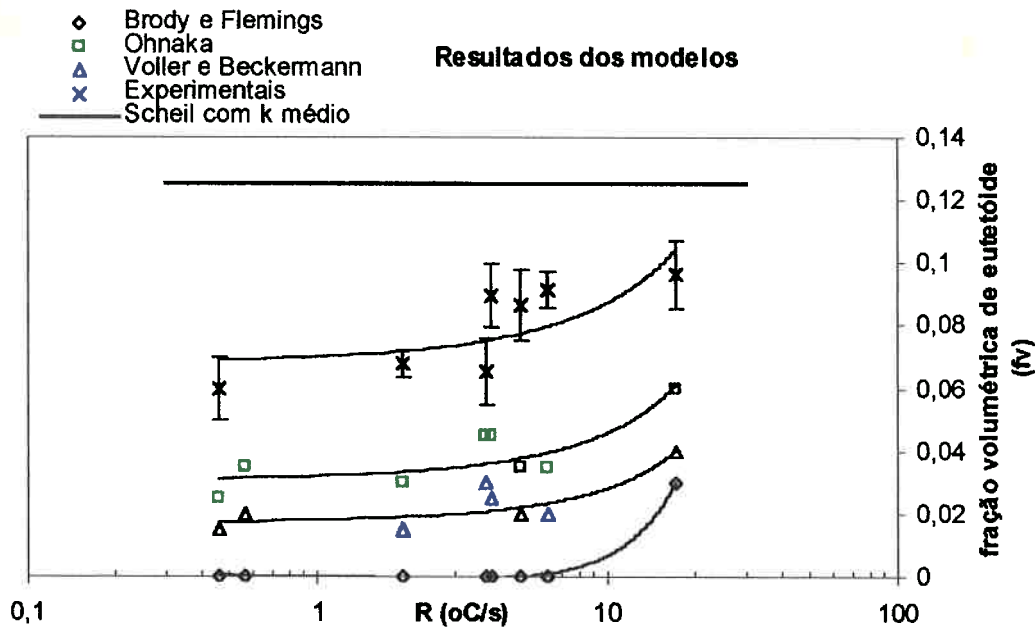
Nota-se que, em todos os perfis dentre os modelos apresentados, o modelo de Scheil<sup>3</sup> foi o que apresentou um perfil mais elevado para a mesma fração volumétrica e a alavanca foi a menor.

Para o modelo de Brody e Flemings<sup>12</sup>, nota-se que a composição da interface sólido-líquido ficou menor do que nos modelos de Ohnaka<sup>17</sup> e de Voller e Beckermann<sup>18</sup>, isto porque o modelo de Brody e Flemings<sup>12</sup> mesmo com a correção de Clyde e Kurz<sup>16</sup> apresenta resultados muito ruins devido ao fato de se ter aproximações matemáticas com considerações errôneas. O modelo de Ohnaka<sup>17</sup> não contém este erro.

O modelo de Ohnaka<sup>17</sup> ficou com o perfil de concentrações mais elevadas do que o do Voller e Beckermann<sup>18</sup>, pois o modelo de Ohnaka<sup>17</sup> não prevê o efeito do coalescimento dendrítico na estrutura.

O modelo de Ohnaka<sup>17</sup> pode ser adaptado para morfologias distintas. Para uma morfologia de dendrita colunar de secção quadrada teríamos uma maior área por unidade de volume do que para uma estrutura do tipo plaqueta, e uma maior troca de soluto. Conforme Kattamis e Flemings<sup>9</sup> observaram, em seu estudo de influência da morfologia em microsegregação e homogeneização de aços, para dendritas cilíndricas teria mais transporte de massa do que para o modelo de dendritas paralelas planas (plaquetas).

Observa-se, pelos perfis de concentração (figuras 65 a 72), que os modelos não conseguiram representar bem os dados experimentais em virtude de simplificações relativas à morfologia, formação de um eutético ao invés do peritético e o fato de desconsiderar o efeito da difusão no estado sólido após a passagem da interface.



**Figura 73: Gráfico de fração volumétrica de segunda fase obtidos através dos modelos e os resultados experimentais**

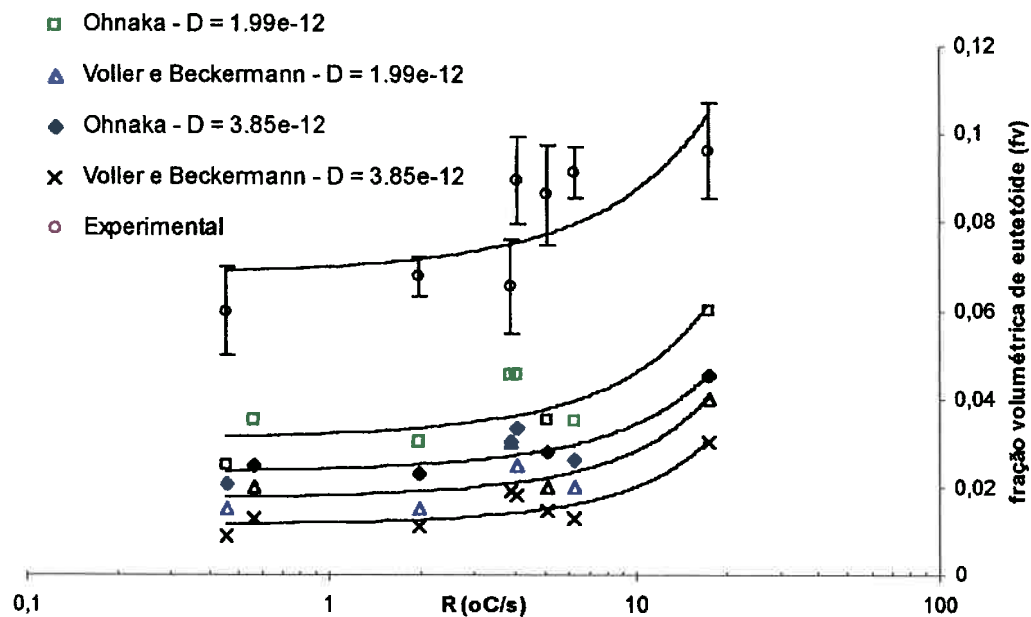
Pelo gráfico da figura 73, pode-se observar que, os resultados obtidos através de metalografia quantitativa apresentam fração volumétrica de eutetóide mais elevada do que as previstas por estes modelos, com exceção de Scheil com valor de  $k$  médio. No entanto, observou-se que a tendência se manteve, ou seja, para taxas de resfriamento elevadas há uma maior quantidade de eutetóide do que para taxas de resfriamento menores.

É consistente a afirmação anterior pois a quantidade de fase de eutetóide  $\alpha+\delta$  pode ser considerada um indicador da microsegregação.

Contudo, sabe-se que os valores adotados como parâmetros nos modelos são valores médios. O coeficiente de difusão no sólido muda com a temperatura e com a concentração de soluto. Ao se calcular o coeficiente de difusão para cada temperatura (*Equação 13*) das respectivas curvas de resfriamento e obter uma média destes coeficientes de difusão, observa-se que se difere do coeficiente médio estabelecido anteriormente. Este coeficiente de difusão é de  $3,85 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Para comparar a influência do coeficiente de difusão no sólido nos modelos, foi construído um gráfico:





**Figura 74: Gráfico de verificação da Influência do coeficiente de difusão D nos resultados dos modelos**

Observa-se pelo gráfico acima (figura 74) que a influência do coeficiente de difusão não foi significativa ao ponto de representar melhor os resultados experimentais.

O coeficiente de partição de soluto ( $k$ ) utilizado foi uma média de diversas temperaturas. Para se verificar a influência deste coeficiente nos modelos, variou-se os coeficientes de partição de soluto para o modelo de Voller e Beckermann<sup>18</sup> e verificou-se que não houve influência significativa para os casos de  $k=0,2$ ;  $k=0,32$  e  $k=0,53$ , conforme indicado no gráfico da figura 75. Ou seja, não houve melhora na representação dos resultados experimentais.

## Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas

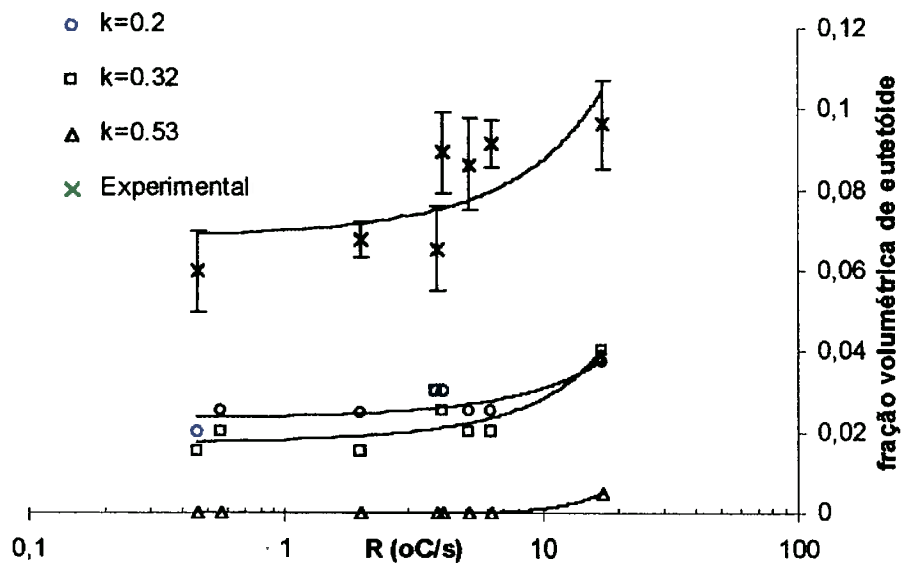


Figura 75: Gráfico de fração volumétrica de eutetóide do modelo de Voller e Beckermann<sup>18</sup> variando  $k$

Pode-se reafirmar, que os modelos analíticos citados neste trabalho não representam de maneira satisfatória o perfil de concentração e o comportamento da liga estudada no que se diz respeito da fração volumétrica de eutetóide.

Os gráficos abaixo ilustram o parâmetro de desvio de microsegregação em função da taxa de resfriamento e tempo local de solidificação ( $t_L$ ).

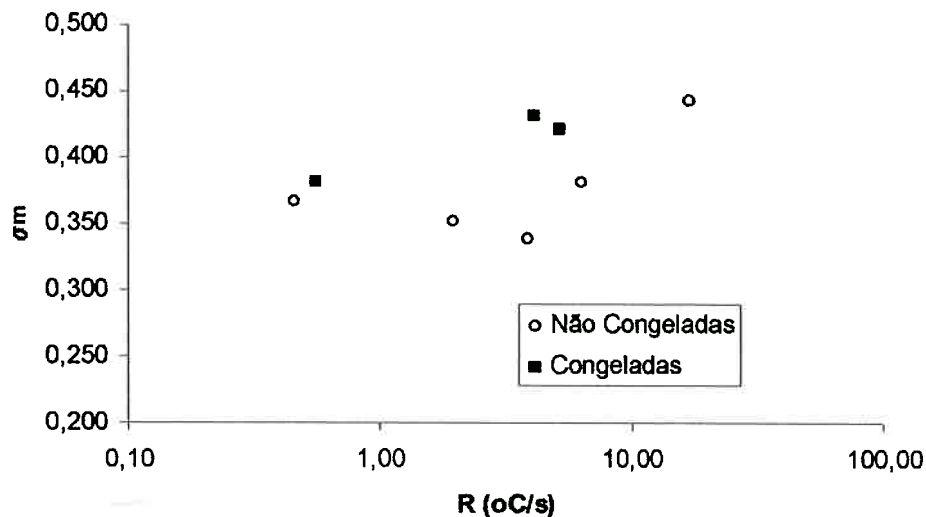
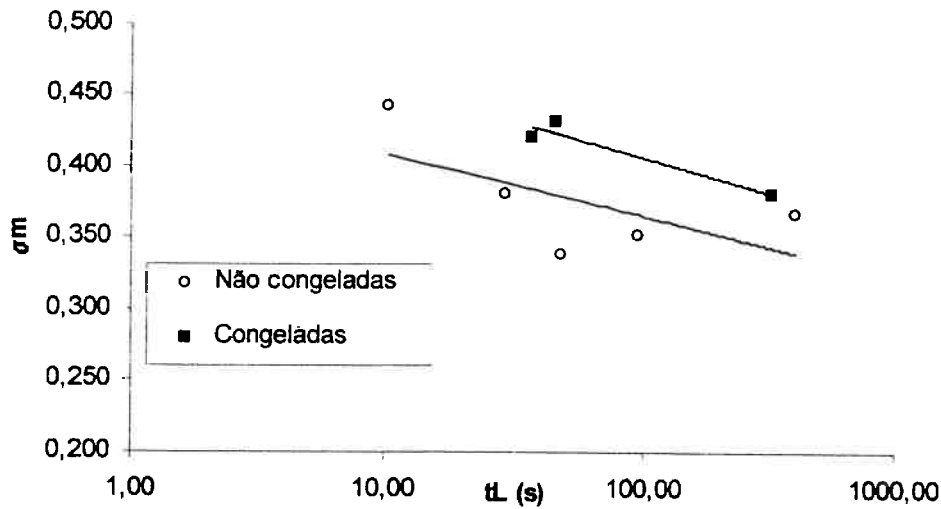


Figura 76: Gráfico de índice de microsegregação em função da taxa de resfriamento

### *Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação de ligas Peritéticas*



**Figura 77:** Gráfico de índice de microsegregação em função de tempo local de solidificação.

Houve uma certa variação de  $\sigma_m$  para as amostras não congeladas, com uma aparência de um “V”. Isto se deve a variações no processo de solidificação que não foram controladas, devido à dificuldade de controle de todas as variáveis envolvidas no processo de solidificação. O equipamento de microsonda também mostrou-se muito sensível a algumas condições da amostra, como polimento e foco de análise.

No entanto, observa-se que há uma tendência de diminuição da microsegregação para tempos locais de solidificação maiores ou para menores taxas de resfriamento. Este resultado que confere com resultados observados pela *Figura 41*. Ou seja, há um decréscimo da microsegregação com ao aumento da taxa de resfriamento.

Para taxas de resfriamento da ordem de 20 °C/s há um índice de microsegregação de cerca de 0,4. O que significa que, na média, os pontos do perfil de concentração tem um desvio de 40% da composição média, seja para mais ou para menos soluto.

## **6- Conclusão**

Dentre todos os aspectos abordados no presente trabalho, as seguintes conclusões podem ser citadas:

- Há uma aumento do parâmetro de desvio de microsegregação ( $\sigma_m$ ) com o aumento da taxa de resfriamento;
- A quantidade de eutetóide aumenta com a taxa de resfriamento segundo à equação:  $f_v = 6,3503 \cdot R^{0,1379}$ ;
- O espaçamento entre dendritas secundárias diminui com o aumento da taxa de resfriamento segundo à equação de tendência:  $S_{II} = 32,063 \cdot R^{-0,3109}$ ;
- Há uma tendência da distribuição de espaçamento entre dendritas secundárias ficar mais estreita com o aumento da taxa de resfriamento;
- A porosidade aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento segundo à equação:  $\text{Porosidade (\%)} = 4,35 \cdot R^{-0,7}$ ;
- Não há concordância entre os modelos analíticos atuais de microsegregação para ligas eutéticas e os resultados para a liga peritética Cu-10%Sn estudada.

## **7- Agradecimentos**

Ao Professor Doutor Marcelo de Aquino Martorano pelos preciosos ensinamentos, pela dedicada orientação e pelo extremo profissionalismo na função de mentor, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

À Kátia Marques Martorano pelo auxílio com os experimentos e apoio.

Ao Professor Doutor Douglas Gouvêa, amigos de classe e a todos os meus familiares pelo apoio irrestrito que sempre tive.

## **8- Referências Bibliográficas**

- <sup>1</sup> BRANDI, S. D.; **Soldagem processos e metalurgia**, ed Edgard Blücher, 1992.
- <sup>2</sup> SCHEUER, E. Zum kornseigerungsproblem. **Zeitschrift für Metalkunde**, p.237-241, 1931.
- <sup>3</sup> SCHEIL, E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. **Zeitschrift für Metalkunde**, p.70-72, 1942.
- <sup>4</sup> PORTEVIN, M.A. Les phénomènes de solidification et de transformation dans les alliages. **Revue de Metallurgie**, p.915-925, 1907.
- <sup>5</sup> GULLIVER, G.H. The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys. **The Journal of The Institute of Metals**, v.9, p.120-157, 1913.
- <sup>6</sup> BRENNER, P. ; KOSTRON, H. Macro- and micro-segregation in ingots of two aluminium alloys. **Metallurgia**, vol.XLI, p.209-218, 1950.
- <sup>7</sup> FINNISTON, H.M. ; FEARNEHOUGH, T.D. Physical and mechanical properties of segregates in two alloy steels. **Journal of The Iron and Steel Institute**, p.5-12, 1951.
- <sup>8</sup> WARD, R.G. The dendritic segregation of manganese in steel ingots. **Journal of The Iron and Steel Institute**, v.190, p.337-342, Apr. 1958.
- <sup>9</sup> KATTAMIS, T.Z.; FLEMINGS, M.C. Dendrite morphology, microsegregation, and homogenization of low-alloy steel. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.223, p.992-999, May 1965.

- <sup>10</sup> NOGUEIRA, R.A. ; PADILHA, A.F. The influence of cold working and recrystallization on the homogeneization of as-cast Cu-50 wt.% Ni alloy. **Zeitschrift für Metallkunde**, v.88, n.3, p.204-208, 1997.
- <sup>11</sup> GUNGOR, M.N. A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.20A, p.2529-2533, Nov. 1989.
- <sup>12</sup> BRODY, H.D.; FLEMINGS, M.C. Solute redistribution in dendritic solidification. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.236, p.615-624, May 1966.
- <sup>13</sup> SUGIYAMA, M. ; UMEDA, T. ; MATSUYAMA, J. On microsegregation and microstructure in 18Cr-8Ni and 25Cr-20Ni austenitic stainless steels. **Tetsu-to-Kou**, v.60, p.1094-1113, 1974.
- <sup>14</sup> POIRIER, D.R. **Microsegregation in ternary iron-carbon-chromium alloys**. Massachusetts, USA, 1966. 145p. Tese (Doutorado) - Massachusetts Institute of Technology.
- <sup>15</sup> KATTAMIS, T.Z. ; COUGHLIN, J.C. ; FLEMINGS, M.C. Influence of coarsening on dendrite arm spacing of aluminum-copper alloys. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.239, p.1504-1511, Oct. 1967.
- <sup>16</sup> CLYNE, T.W.; KURZ, W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion. **Metallurgical Transactions A**, v.12A, p.965-970, June 1981.
- <sup>17</sup> OHNAKA, I. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase. **Transactions ISIJ**, v.26, p.1045-1051, 1986.

- <sup>18</sup> VOLLER, V.R. ; BECKERMAN, C. A Unified Model of Microsegregation and coarsening. **Metallurgical and Materials Transactions** , v. 30A, agosto 1999.
- <sup>19</sup> VOLLER, V.R. ; BECKERMAN, C. Approximate Models of Microsegregation with Coarsening, **Metallurgical and Materials Transactions** , v. 30A, novembro 1999.
- <sup>20</sup> VOLLER, V.R. A Model of microsegregation during binary alloy solidification, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2000.
- <sup>21</sup> UNDERWOOD, E.E. **Application of quantitative Metallography**, Metals Handbook, ASM.
- <sup>22</sup> SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A.P. The Cu-Sn (Cooper-Tin) System. **Bulletin of Phase Diagrams**, Vol. 11 nº3, University of Surrey, United Kingdom, 1990.
- <sup>23</sup> FLEMINGS, M.C. **Solidification Processing**, McGraw-Hill, 1974.
- <sup>24</sup> BOWER, T.F. ; BRODY, H.D. ; FLEMINGS, M.C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.236, p.624-634, May 1966.
- <sup>25</sup> MARTORANO, M. A. Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8%Sn, **Tese de Doutorado**, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.
- <sup>26</sup> MICHAEL, A.B. ; BEVER, M.B. Solidification of aluminum-rich aluminum-copper alloys. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, p.47-56, 1954.
- <sup>27</sup> SARREAL, J.A. ; ABBASCHIAN, G.J. The effect of solidification rate on microsegregation. **Metallurgical Transactions A**, v.17A, p.2063-2073, 1986.

<sup>28</sup> ALHADEFF,R.O.; Modelagem Matemática da microsegregação em ligas Binárias, **Trabalho de Formatura**, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000.

<sup>29</sup> NETO,P.L.; **Estatística**; Ed. Edgard Blücher LTDA; 1977.