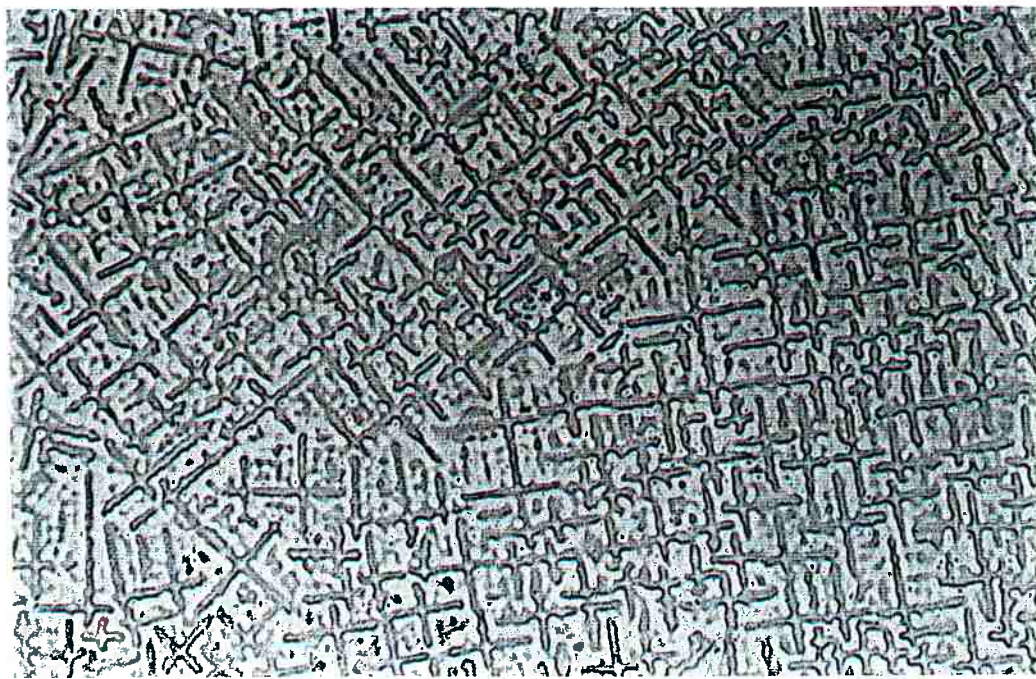


*ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO*



*MODELAGEM MATEMÁTICA DA MICROSSEGREGAÇÃO
EM LIGAS BINÁRIAS*

Trabalho de Formatura – II

Dezembro de 1999

Aluno: Rodrigo Oliveira Alhadef

Nº USP: 1822472

Prof. Orientador: Marcelo de Aquino Martorano

1. INTRODUÇÃO	3
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. INTRODUÇÃO	5
2.2. MICROSEGREGAÇÃO	5
2.3. COALESCIMENTO	7
2.4. REAÇÃO PERITÉTICA.....	9
2.5. MODELOS ANALÍTICOS	9
2.6. MODELO DE SOLIDIFICAÇÃO	13
<i>Características Gerais.....</i>	<i>13</i>
2.7. MODELO PARA A TRANSFORMAÇÃO PERITÉTICA ²	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1. IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO PARA A SOLIDIFICAÇÃO ¹² E TRANSFORMAÇÃO PERITÉTICA ²	22
3.2. MEDIDAS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESPAÇAMENTO ENTRE BRAÇOS DENDRÍTICOS.....	27
3.3. CRIAÇÃO DE UM PERFIL DE SOLUTO COMPOSTO	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. VALIDAÇÃO DO MODELO DE MICROSEGREGAÇÃO ^{2, 12}	30
4.2. MODELO DA REAÇÃO PERITÉTICA DE UESHIMA ²	31
4.3. MEDIDAS EXPERIMENTAIS	34
4.4. CRIAÇÃO DE UM PERFIL COMPOSTO	41
5. CONCLUSÕES	52
6. BIBLIOGRAFIA	53

FIGURA 1- DIAGRAMA DE FASES DA LIGA BINÁRIA Cu-Sn	6
FIGURA 2- PERFIL DE CONCENTRAÇÃO NO INTERIOR DO VOLUME DE CONTROLE CONSIDERANDO MISTURA COMPLETA NO LÍQUIDO E ALGUMA DIFUSÃO NO SÓLIDO	10
FIGURA 3- PERFIS DE CONCENTRAÇÃO SEGUNDO MODELOS ANALÍTICOS DE MICROSEGREGAÇÃO	13
FIGURA 4 – MODELO DE DENDRITA HEXAGONAL REGULAR NA SEÇÃO TRANSVERSAL, A SETA INDICA A DIREÇÃO DO EIXO X	14
FIGURA 5 – ÁREA SELECIONADA PARA ANÁLISE DA SEÇÃO DA DENDRITA MOSTRADA NA.....	14
FIGURA 6 – VISÃO ESQUEMÁTICA DA DISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO	16
FIGURA 7 – VISÃO ESQUEMÁTICA DAS MUDANÇAS DA TEMPERATURA LIQUIDUS E REAL COM O TEMPO.....	16
FIGURA 8 – DESENHO ESQUEMÁTICO MOSTRANDO AS SEÇÕES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL DA DENDRITA	17
FIGURA 9 – DISTRIBUIÇÃO DO SOLUTO NA SEÇÃO TRANSVERSAL DA DENDRITA.....	18
FIGURA 10 – PARTE DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA DENDRITA A SER ANALISADA.....	18
FIGURA 11 – FLUXO DE SOLUTO NO VOLUME DE CONTROLE.....	20
FIGURA 12 – PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA (F_A) AO LONGO DO EIXO X MOSTRADO NA FIGURA 9. OS RESULTADOS CALCULADOS (CALC.) SÃO MOSTRADOS JUNTOS COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	21
FIGURA 13 – FLUXOGRAMA DO MODELO DA REAÇÃO PERITÉTICA IMPLEMENTADA	23
FIGURA 14 – ELEMENTOS DO VOLUME DE CONTROLE NA DIREÇÃO X DE UM BRAÇO SECUNDÁRIO DE DENDRITA	24
FIGURA 15 – DIAGRAMA DE FASES HIPOTÉTICO UTILIZADO PARA A SIMULAÇÃO	24
FIGURA 16 – MICROESTRUTURA DA SEÇÃO LONGITUDINAL DA FATIA 1M81. AUMENTO 117x	28
FIGURA 17 – COMPARAÇÃO ENTRE O MODELO NUMÉRICO DE MATSUMIYA ¹² E O MODELO ANALÍTICO DE SCHEIL ⁴	30
FIGURA 18 – GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA TEMPERATURA SOLIDUS E TEMPERATURA REAL EM FUNÇÃO DO TEMPO	32
FIGURA 19 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS DA REAÇÃO PERITÉTICA DE UESHIMA ET AL. ⁽²⁾ E DE MARTORANO ⁽¹⁾	34
FIGURA 20 – INCIDÊNCIA DOS ESPAÇAMENTOS ENTRE BRAÇOS SECUNDÁRIOS DE DENDRITA PARA A AMOSTRA 1M80	35
FIGURA 21 – INCIDÊNCIA DOS ESPAÇAMENTOS ENTRE BRAÇOS SECUNDÁRIOS DE DENDRITA PARA A AMOSTRA 3M80	36
FIGURA 22 – INCIDÊNCIA DOS ESPAÇAMENTOS ENTRE BRAÇOS SECUNDÁRIOS DE DENDRITA PARA A AMOSTRA 4M80	37
FIGURA 23 – INCIDÊNCIA DOS ESPAÇAMENTOS ENTRE BRAÇOS SECUNDÁRIOS DE DENDRITA PARA A AMOSTRA 1M81	38
FIGURA 24 – INCIDÊNCIA DOS ESPAÇAMENTOS ENTRE BRAÇOS SECUNDÁRIOS DE DENDRITA PARA A AMOSTRA 3M81	39
FIGURA 25 – INCIDÊNCIA DOS ESPAÇAMENTOS ENTRE BRAÇOS SECUNDÁRIOS DE DENDRITA PARA A AMOSTRA 4M81	40
FIGURA 21 – GRÁFICO DO σ_m EM FUNÇÃO DE Z PARA AS AMOSTRAS M80	41
FIGURA 22 – GRÁFICO DO $C_{mín}$ PARA AS AMOSTRAS M80	42
FIGURA 23 – GRÁFICO DO V_v PARA AS AMOSTRAS M80	43
FIGURA 24 – GRÁFICO DO σ_m PARA AS AMOSTRAS M81	44
FIGURA 25 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O $C_{mín}$ DAS AMOSTRAS M81	45
FIGURA 26 – RESULTADOS DO V_v PARA AS AMOSTRAS M81	46
FIGURA 27 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO X FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ACUMULADA PARA A AMOSTRA 1M80	47
FIGURA 28 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO X FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ACUMULADA PARA A AMOSTRA 3M80	48
FIGURA 29 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO X FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ACUMULADA PARA A AMOSTRA 4M80	48
FIGURA 30 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO X FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ACUMULADA PARA A AMOSTRA 1M81	49
FIGURA 31 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO X FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ACUMULADA PARA A AMOSTRA 3M81	49
FIGURA 32 – GRÁFICO DA CONCENTRAÇÃO DE SOLUTO X FRAÇÃO VOLUMÉTRICA ACUMULADA PARA A AMOSTRA 4M81	50

1. INTRODUÇÃO

Na tentativa de se reduzir os custos de processamento de metais, surgiram processos de fundição em que o produto obtido deve ter o formato o mais próximo possível do produto final. A viabilidade destes processos depende das propriedades estarem próximas das propriedades do produto final, exigindo maior controle e conhecimento do processamento e de suas variáveis.

Um fator importante nas propriedades de um produto é a microestrutura do material que o constitui, portanto se torna importante o estudo da influência do processo na microestrutura.

A microsegregação de elementos de liga está quase sempre presente nas estruturas brutas de fundição, podendo transcender aos processos de conformação a frio e a quente. Esta microsegregação tem grande influência negativa nas propriedades de um material como ductilidade, limite de ruptura, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e também prejudica o acabamento superficial de revestimentos anodizados de alumínio.

Para que não seja necessário, ou para que seja utilizado em menor intensidade o tratamento térmico de homogeneização, que diminui a microsegregação nos metais obtendo as propriedades necessárias ao produto, e tem altos custos, sendo muitas vezes até proibitivos, investiga-se então a alteração das variáveis de fundição para que a formação da microsegregação seja menos intensa, porém, para tal, se faz necessário um melhor conhecimento da relação entre o processo e a microestrutura.⁽¹⁾

As pesquisas voltadas para a modelagem matemática da microsegregação em ligas peritéticas ainda são um tanto quanto escassas. A liga Cu-8%Sn, uma liga binária, com um intervalo de solidificação de aproximadamente 145°C, sendo um dos maiores encontrados em ligas comerciais de cobre, possui uma tendência a apresentar microsegregação acentuada. O teor de estanho na liga Cu-8%Sn, por exemplo, pode variar de 2 a 15% entre microrregiões da amostra, medidos com boa precisão através da microsonda eletrônica.

Martorano⁽¹⁾ implementou um modelo matemático para simular a microsegregação da liga peritética Cu-8%Sn. A comparação dos perfis de concentração de estanho fornecidos pelo modelo com dados experimentais mostrou uma boa coerência na região central dos perfis, porém uma certa discrepância para baixas e altas concentrações de estanho.

O presente trabalho tem como objetivo inicialmente validar os resultados do modelo implementado por Martorano⁽¹⁾ comparando-os com resultados de um modelo proposto por Matsumiya⁽²⁾. Posteriormente o modelo de Martorano⁽¹⁾ será utilizado para calcular perfis de concentração de soluto entre diversos braços secundários presentes em amostras brutas de fundição da liga Cu-8%Sn. Os diversos perfis calculados para uma mesma amostra serão combinados em um perfil composto que será comparado com dados experimentais presentes na literatura⁽¹⁾.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1- INTRODUÇÃO

Nesta revisão serão apresentadas as características importantes da microsegregação em ligas metálicas, voltadas principalmente para ligas de Cu-Sn. Será brevemente apresentada a reação peritética⁽³⁾ e, por fim, serão apresentados os modelos analíticos de: Scheil⁽⁴⁾, de Brody-Flemings⁽⁴⁾ e a Regra das Alavancas de equilíbrio⁽⁴⁾, e o modelo proposto por Matsumiya⁽²⁾.

2.2- MICROSSEGREGAÇÃO

O termo microsegregação refere-se às diferenças de composição na escala de tamanho de dendrita ou do tamanho de grão⁽⁵⁾, ou seja, a diferença de composição entre o centro do eixo de um braço dendrítico e a região rica em soluto entre estes braços. Em condições de equilíbrio, o coeficiente de partição do soluto k estabelece uma relação entre a composição do sólido e a composição do líquido, como indicado abaixo:

$$k = C_S / C_L \quad (1)$$

Isto significa que há diferença de composição entre o sólido e o líquido a uma mesma temperatura, isto pode ser visto pelo diagrama de fases para o sistema Cu-Sn mostrado na Figura 1. Estas composições também variam a cada instante com a temperatura, portanto o k também pode variar com a temperatura. Com a variação destas composições em função da temperatura, durante o resfriamento, na solidificação, geralmente o tempo só é suficiente para que o equilíbrio seja atingido na interface sólido/líquido do metal. As regiões internas já solidificadas mantêm a sua composição próxima à composição do instante em que este local se solidificou, desta forma surgem as diferenças de composição em um braço de dendrita, ou seja, a microsegregação. Observando-se, à temperatura ambiente, amostras brutas de fundição, verificam-se variações na composição ao longo de sua estrutura.

A técnica mais frequentemente utilizada para se observar uma estrutura com microsegregação é: polimento metalográfico e o ataque químico com reagentes especiais. Diferentes composições reagem de diferentes formas ao ataque químico, revelando a estrutura dendrítica pelo contraste formado.

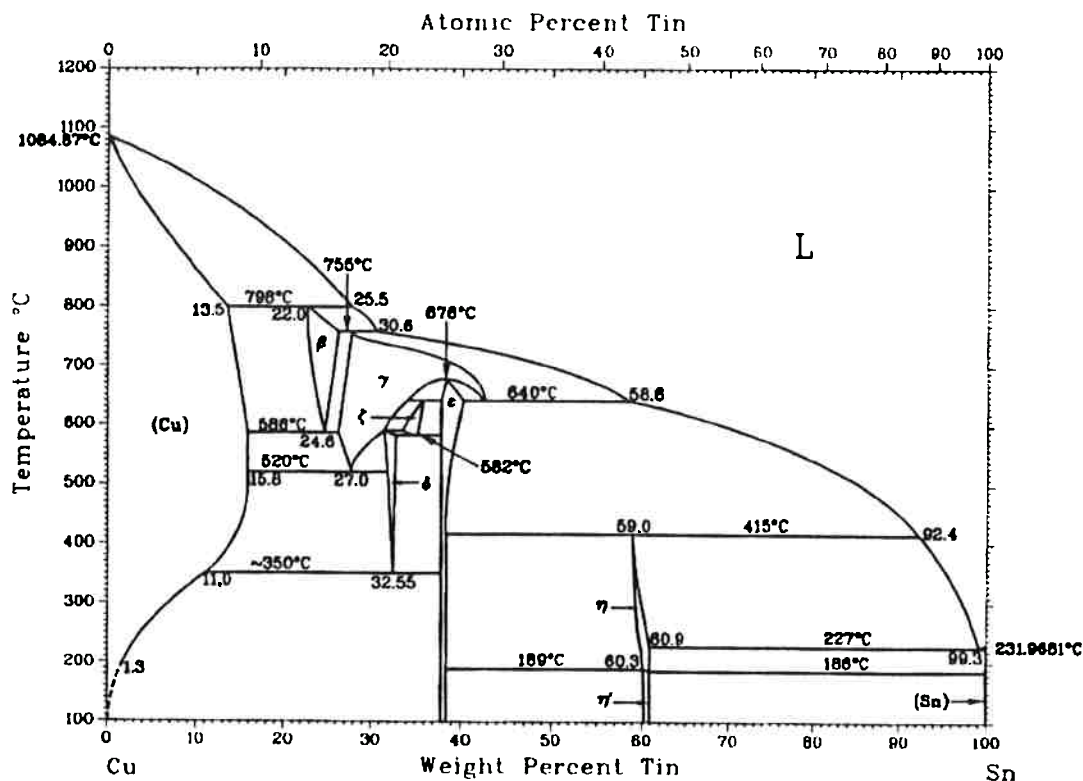


Figura 1- Diagrama de fases da liga binária Cu-Sn

Como consequência da presença da microsegregação, o intervalo de solidificação é maior do que o apresentado pelo diagrama de fases⁽⁶⁾. Portanto, a quantidade de líquido será maior do que a esperada pela Regra das Alavancas de equilíbrio. Este líquido se solidifica ao atravessar a temperatura de uma reação de ponto invariante, resultando ou em partículas de segunda fase não previstas, ou em maior quantidade de partículas do que o esperado para aquela composição média. As partículas de segunda fase são geralmente indesejáveis, chamadas de segunda fase de não-equilíbrio, e normalmente são frágeis. Desde o início do estudo de microsegregação, a presença da segunda fase de não-equilíbrio foi usada por diversos pesquisadores para quantificar o nível de microsegregação. Os procedimentos mais utilizados atualmente para a quantificação da microsegregação se dividem em medidas de fração volumétrica de segunda fase e obtenção de perfis de concentração através de microanálises.

a) Medidas de fração volumétrica de segunda fase

Como já foi mencionado, a quantidade de líquido presente na temperatura em que ocorre a reação de ponto invariante é influenciada pela intensidade de microsegregação no

material. Portanto a quantidade do produto desta reação poderia ser usada para caracterizar o nível de microsegregação.⁽¹⁾

b) Construção de perfis de concentração

Philibert e Beaulieu⁽⁷⁾ comentaram que, para a construção de perfis de concentração, a técnica que consiste em analisar o material retirado de pequenos furos não tem resolução adequada e a técnica radiográfica, que necessita de uma curva de calibração entre densidade de coloração e a concentração, pode envolver muitas imprecisões. Concluíram que da microsonda eletrônica provinha a melhor técnica, sendo eles os pioneiros desta técnica no estudo da microsegregação. As análises puntiformes são conduzidas ao longo de caminhos que atravessavam braços dendríticos e perfis de concentração de diversos elementos em aços ligados podem ser construídos.

2.3- COALESCIMENTO

A estrutura solidificada é sempre dendrítica nos processos de fundição comuns, ou seja, sua formação se deve à movimentação de uma região sólido/líquido dendrítica. O braço primário de uma dendrita cresce aproximadamente na direção do fluxo de calor, o secundário cresce a partir do primário, o terciário a partir do secundário e assim segue, normalmente cada qual perpendicular à sua origem. Todos os braços primários originados em um mesmo núcleo têm a mesma orientação cristalográfica, fazendo parte do mesmo grão, sendo muitas vezes denominado dendrita.

O aumento da taxa de resfriamento, apesar de não afetar sensivelmente a morfologia da estrutura dendrítica, faz com que as dendritas diminuam de tamanho e aumentem em quantidade. Dois parâmetros, S_I e S_{II} são geralmente medidos e representam o espaçamento entre dois braços primários vizinhos e o espaçamento entre braços secundários, respectivamente. Existem relações empíricas da forma⁽⁴⁾:

$$S = A(t_L)^n \quad (2)$$

Onde:

S = distância entre braços de dendrita (primários ou secundários)

t_L = tempo local de solidificação, ou seja, tempo em que a temperatura de um ponto passa da temperatura liquidus até a solidus

A = constante dependente da composição

n = expoente, próximo a $\frac{1}{2}$ para braços primários e entre $\frac{1}{2}$ e $\frac{1}{3}$ para braços secundários

Kattamis et al.⁽⁸⁾ observaram em ligas Al-4,5%Cu que há um aumento do espaçamento entre braços secundários de dendrita do instante inicial de solidificação até o instante final, chamado de engrossamento (“coarsening”). Este engrossamento depende do tempo em que o líquido e o sólido permanecem em contato durante a solidificação. Kattamis et al.⁽⁸⁾ sugerem que a equação 2 também pode ser usada para descrever S_{II} durante a solidificação, substituindo t_L pelo tempo de contato entre o sólido e o líquido.

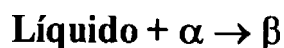
Com a utilização de um modelo aproximado, Kattamis et al.⁽⁸⁾ reforçaram a hipótese de que o processo de engrossamento é movido pela diminuição da quantidade de interface sólido/líquido do sistema. Braços mais grossos e maiores devem crescer às custas de braços mais finos e menores, em um crescimento competitivo. Foram propostos também dois mecanismos de aumento do espaçamento entre braços secundários. O primeiro envolve a redução constante do diâmetro dos braços secundários menores até o seu desaparecimento. O segundo envolve a formação de um pescoço na junção com o braço primário. Este pescoço sofre ruptura, e finalmente ocorre o destacamento do braço secundário. Kahlweit⁽⁹⁾ ainda propôs um terceiro mecanismo, no qual a ponta de um pequeno braço secundário sofre dissolução constante até o seu desaparecimento.

Young e Kirkwood⁽¹⁰⁾, trabalhando com ligas Al-Cu, notaram que em dendritas colunares, o espaçamento médio entre braços primários de dendrita permanece constante, enquanto que para braços secundários, ocorre um aumento do espaçamento com o tempo, assim como observado por Kattamis et al.⁽⁸⁾.

Kattamis e Flemings⁽¹¹⁾, estudando a morfologia de dendritas colunares em aços SAE4340, mostraram, através de duas técnicas distintas, que os braços de dendritas podem ser aproximados por cilindros no início da solidificação, mas posteriormente estes cilindros se transformariam em plaquetas. As plaquetas formadas a partir da união de braços secundários paralelos e originários de um mesmo braço primário foram chamadas de plaquetas primárias, e as plaquetas formadas pela união de braços secundários a partir de um mesmo braço primário, porém, pertencentes a um plano perpendicular a este braço, foram chamadas de plaquetas secundárias.

2.4- REAÇÃO PERITÉTICA

Uma reação peritética típica é mostrada no diagrama de fases⁽⁶⁾ da Figura 1, sendo a reação de ponto invariante que ocorre à temperatura de 798°C, indicada abaixo:



Durante a reação peritética, o sólido α de composição 'a' e o líquido com composição 'c' reagem na temperatura peritética T_P para formar o sólido β de composição 'b'. Entretanto, na prática, a transformação raramente se completa.

Na transformação tratada neste trabalho, o sólido α tem 13,5% de Sn e o líquido tem 25,5% de Sn, transformando-se na temperatura peritética de 798°C, formando β com 22% de Sn.

2.5- MODELOS ANALÍTICOS

A análise da distribuição de soluto torna-se muito mais simplificada caso se assuma difusão suficientemente grande no líquido. Esta hipótese é razoável caso o coeficiente de difusão no líquido seja relativamente alto, ou caso haja forte convecção⁽⁴⁾. Esta situação é chamada de mistura completa no líquido.

A Figura 2 mostra a curva de concentração em um volume de controle localizado entre dois braços secundários de dendrita assumindo-se mistura completa no líquido. Por causa da difusão de retorno ("back diffusion"), a camada de difusão de soluto no sólido, chamada δ_s , terá um valor entre zero e infinito, de acordo com o coeficiente de difusão no sólido.

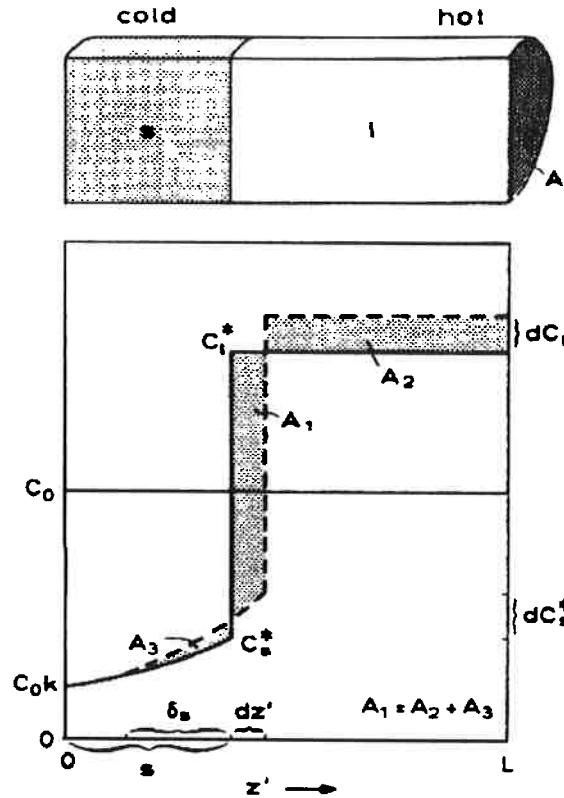


Figura 2- Perfil de concentração no interior do volume de controle considerando mistura completa no líquido e alguma difusão no sólido

A posição relativa da interface sólido/líquido é definida abaixo:

$$s/L = f_s = (1 - f_L) \quad (3)$$

Onde:

s = comprimento solidificado do volume de controle

L = comprimento total do volume de controle

f_s = fração de sólido no volume de controle

f_L = fração de líquido no volume de controle

O seguinte balanço de massa pode ser escrito para o soluto no interior do volume de controle:

$$A_1 = A_2 + A_3 \quad (4)$$

Onde:

$$A_1 \approx (C_L^* - C_S^*).dz' \quad (5)$$

$$A_2 \approx (L-s).dC_L \quad (6)$$

$$A_3 \approx (\delta_S.dC_S^*)/2 \quad (7)$$

Ainda:

$$dz'/L = df_S = df_L \quad (8)$$

$$f_S + f_L = 1 \quad (9)$$

$$C_S^*/C_L^* = k \quad (10)$$

Onde:

C_L^* = concentração de líquido na interface sólido/líquido

C_S^* = concentração de sólido na interface sólido/líquido

dz' = avanço da interface

dC_L = variação da concentração no líquido com o avanço da interface

δ_S = camada de difusão de soluto no sólido ("back diffusion")

dC_S^* = variação da concentração do sólido na interface com o avanço da interface

df_S = variação da fração de sólido com o avanço da interface

df_L = variação da fração de líquido com o avanço da interface

Após rearranjo das equações (3) a (10) tem-se:

$$(C_L^* - C_S^*).df_S = f_L \cdot dC_L + (\delta_S.dC_S^*)/(2.L) \quad (11)$$

onde $C_L = C_L^*$, pois o líquido pode ser considerado homogêneo.

A integração da equação (11) leva à equação de Brody-Flemings, corrigida por Clyne-Kurz⁽⁴⁾:

$$C_L/C_0 = (1 - u.f_S)^{-p/u} \quad (12)$$

Onde:

C_L = concentração no líquido

C_0 = concentração inicial

$p=1-k$

k = coeficiente de partição do soluto

$u=1-2.\alpha'.k$

$$\alpha' = \alpha.[1-\exp(-1/\alpha)]-0,5.\exp(-1/(2.\alpha)) \quad (13)$$

$$\alpha = D_S.t_f/L^2 \quad (14)$$

Onde:

α = número de Fourier adimensional

α' = parâmetro de correção de Clyne-Kurz

Substituindo o valor de α por 0, o que significa coeficiente de difusão no nulo, α' também será 0, e a equação toma forma da **Equação de Scheil**:

$$C_L/C_0 = 1/(1-f_S)^p = 1/f_L^p \quad (15)$$

Por outro lado, quando o coeficiente de difusão no sólido tende ao infinito, α tende ao infinito, α' se iguala a 0,5, e isto implica na solidificação em condições de equilíbrio, levando à **Regra das Alavancas de Equilíbrio**:

$$C_L/C_0 = 1/(1-p.f_S) \quad (16)$$

Para um volume de controle de 20 μ m, um coeficiente de partição de soluto $k=0,19$ e concentração inicial $C_0= 8,0\%$ as curvas de solidificação para cada um dos três casos (Eq. Brody-Flemings, Eq. de Scheil e Regra das Alavancas)⁽⁴⁾ podem ser vistas na Figura 3.

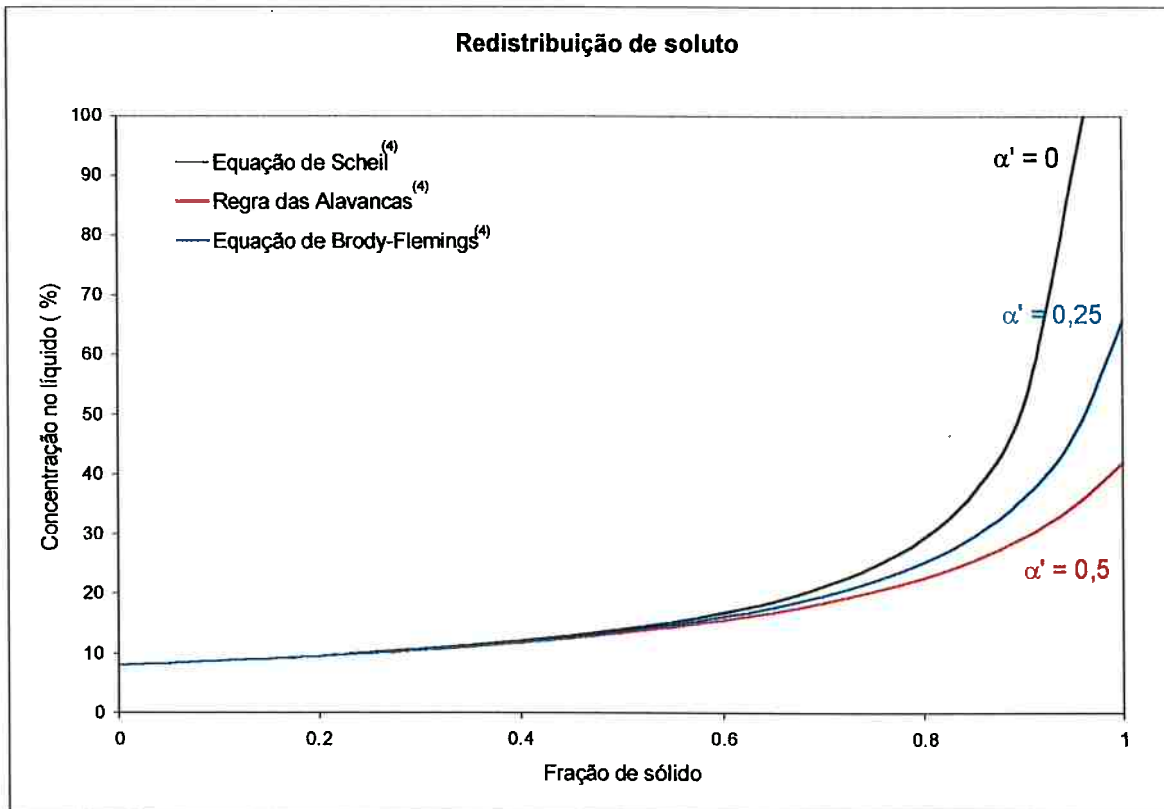


Figura 3- Perfis de concentração segundo modelos analíticos de microsegregação

2.6- MODELO DE SOLIDIFICAÇÃO¹²

Características Gerais

Matsumiya⁽¹²⁾ fez uma tentativa de análise da microsegregação através do método explícito de diferenças finitas levando em consideração a difusão tanto na fase sólida como na líquida. As características do modelo e as hipóteses formuladas são:

- A dendrita tem o formato hexagonal regular na sua seção transversal nos estágios iniciais de crescimento como mostra a . Após ocorrer o contato com os vértices das dendritas vizinhas, a fase líquida ocupa o triângulo LMN e solidifica em um formato triangular.
- A análise feita assume fluxo unidimensional na direção x.
- A temperatura é assumida constante ao longo da seção transversal da dendrita mas varia em função do tempo.
- A relação entre a concentração de soluto no sólido e no líquido junto à interface sólido/líquido C_S^*/C_L^* é igual ao coeficiente de partição obtido no diagrama de fases⁽⁶⁾.

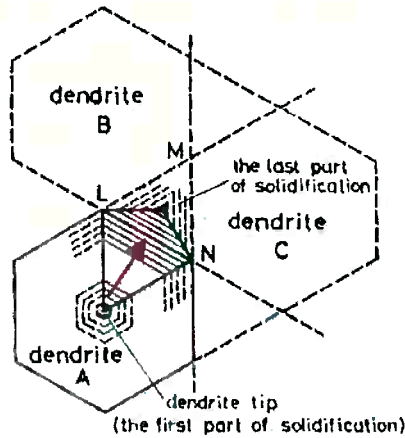


Figura 4 – Modelo de dendrita hexagonal regular na seção transversal, a seta indica a direção do eixo x

- e) O desenvolvimento da velocidade da interface sólido/líquido é controlado de modo a manter a temperatura liquidus calculada na fase líquida junto à interface sólido/líquido igual à temperatura real T_A .

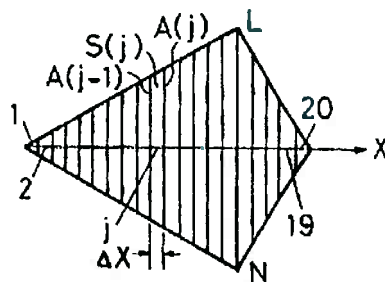


Figura 5 – Área selecionada para análise da seção da dendrita mostrada na

A seção transversal de dendrita foi dividida em 20 elementos de volume, mostrados na Figura 5, onde a solidificação de cada elemento de volume ocorre progressivamente. A Figura 6 indica a distribuição de concentração de soluto quando a solidificação até o elemento N-1 está completa. Neste instante, a temperatura liquidus T_L calculada a partir da concentração de soluto do N-ésimo volume é igual a T_A . Em seguida, o elemento N instantaneamente se solidifica. A concentração de soluto dos elementos N e N+1 são calculadas utilizando-se a condição de que a soma das concentrações dos dois elementos permaneçam a mesma após a solidificação e a relação entre as duas concentrações seja dada pelo coeficiente de partição entre estas duas fases. No próximo instante, os fluxos de soluto no sólido e no líquido são calculados pelas equações fundamentais dadas a seguir:

Para $j=1$

$$\Delta C_s^i(j) / \Delta t = D_s^i \cdot A(j) \cdot \{ C_s^i(j+1) - C_s^i(j) \} / \{ \Delta x \cdot S(j) \} \quad (17)$$

Para $2 \leq j \leq N-1$

$$\Delta C_s^i(j) / \Delta t = D_s^i \cdot [A(j) \cdot \{ C_s^i(j+1) - C_s^i(j) \} + A(j-1) \cdot \{ C_s^i(j-1) - C_s^i(j) \}] / \{ \Delta x \cdot S(j) \} \quad (18)$$

$$\Delta C_s^i(N) / \Delta t = [D_s^i \cdot A(N-1) \cdot \{ C_s^i(N-1) - C_s^i(N) \} + D_L^i \cdot A(N+1) \cdot \{ C_L^i(N+2) - C_L^i(N+1) \}] / \{ \Delta x \cdot \{ S(N) + S(N+1) / k \} \} \quad (19)$$

$$C_L^i(N+1) = C_s^i(N) / k^i \quad (20)$$

Para $N+2 \leq j \leq 19$

$$\Delta C_L^i(j) / \Delta t = D_L^i \cdot [A(j) \cdot \{ C_L^i(j+1) - C_L^i(j) \} + A(j-1) \cdot \{ C_L^i(j-1) - C_L^i(j) \}] / \{ \Delta x \cdot S(j) \} \quad (21)$$

$$\Delta C_L^i(20) / \Delta t = D_L^i \cdot A(19) \cdot [\{ C_L^i(19) - C_L^i(20) \}] / \{ \Delta x \cdot S(20) \} \quad (22)$$

Onde:

N = elemento de volume sólido adjacente à interface sólido/líquido

j = índice de um elemento de volume

i = soluto analisado

$\Delta C_s^i(j)$ = variação da concentração do soluto i no sólido do volume j

$\Delta C_L^i(j)$ = variação da concentração do soluto i no líquido do volume j

$C_s^i(j)$ = concentração de soluto i no sólido do volume j

$C_L^i(j)$ = concentração de soluto i no líquido do volume j

$A(j)$ = área de interface entre os elementos de volume $j-1$ e j

$S(j)$ = Volume do elemento de volume j

Δx = distância entre duas faces consecutivas de elementos de volume

D_s^i = coeficiente de difusão do soluto i no sólido

D_L^i = coeficiente de difusão do soluto i no líquido

Δt = passo de tempo do método numérico

k = coeficiente de partição de soluto

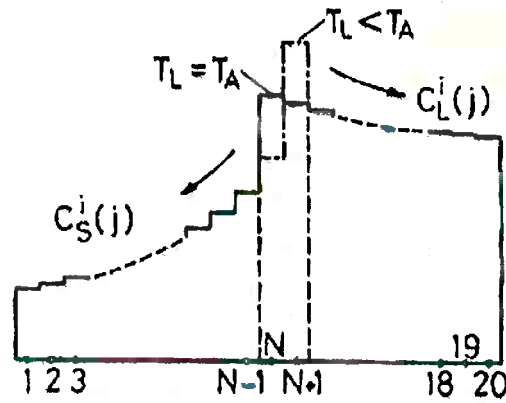


Figura 6 – Visão esquemática da distribuição de soluto

A linha cheia na Figura 6 indica o perfil de soluto imediatamente antes da coluna N solidificar. A linha com traço e ponto nesta mesma figura indica o perfil de concentração imediatamente após a solidificação do volume N. Quando o N-ésimo elemento se solidifica instantaneamente, a concentração de soluto no elemento de volume N+1 é enriquecida, como indica a linha com traço e ponto mostrada na Figura 6 (a). A temperatura liquidus do líquido no volume N+1, T_L , função da concentração de soluto do elemento de volume líquido da interface, é portanto menor do que a temperatura atual logo após a solidificação do volume N, como mostra a Figura 7. Como a concentração de soluto do volume N+1 diminui com a passagem do tempo, a temperatura liquidus, T_L , aumenta gradualmente. Conforme a temperatura atual, T_A , decresce com o tempo, em algum instante T_L será igual a T_A . Assume-se que a solidificação do elemento N está completa neste instante. Este ciclo se repete para todos os elementos de volume, até que a solidificação de todos os elementos esteja completa.

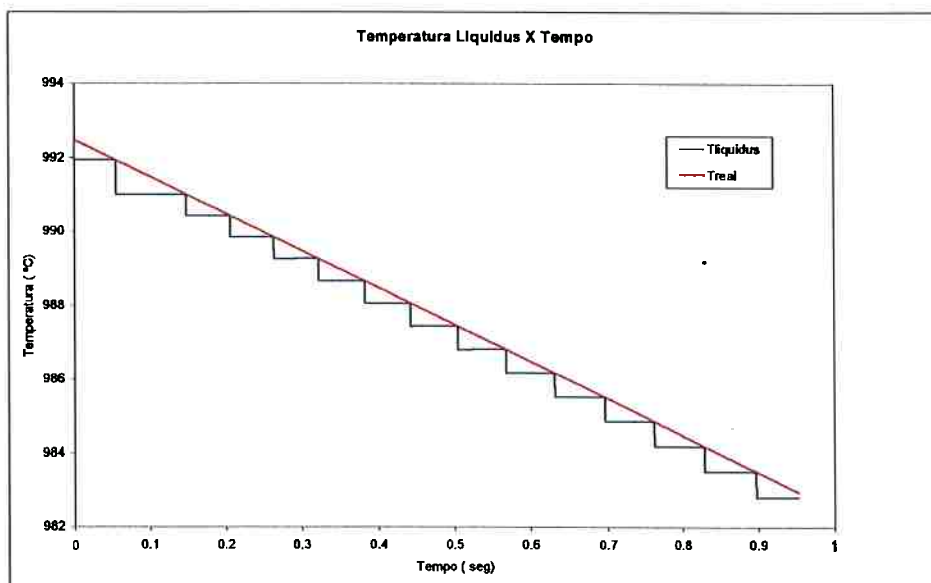


Figura 7 – Visão esquemática das mudanças da temperatura liquidus e real com o tempo

2.7- MODELO PARA A TRANSFORMAÇÃO PERITÉTICA²

A técnica descrita no item anterior foi ajustada por Matsumiya et al.⁽¹²⁾ para simular a solidificação da dendrita primária de δ e da transformação peritética $\delta + \text{líquido} \rightarrow \gamma$ em aços. Para determinação quantitativa exata da distribuição de soluto durante a transformação peritética, a redistribuição de soluto, não somente entre as fases sólido e líquido mas também entre as fases δ e γ são consideradas. Tanto a movimentação da interface δ/γ como da interface $\gamma/\text{líquido}$ foram tratadas de forma semelhante à discutida no item anterior.

As seguintes hipóteses foram adotadas por Ueshima et al.⁽²⁾ no modelo envolvendo a transformação peritética:

- O formato da dendrita nas seções longitudinal e transversal está indicado na Figura 8. A seção transversal é aproximada por um hexágono regular.

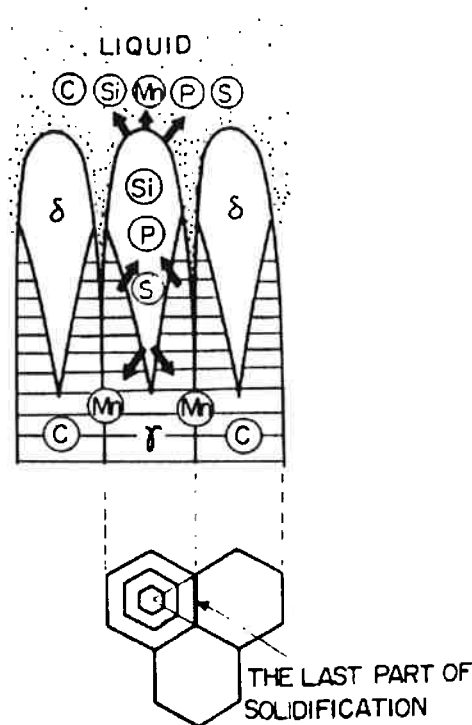


Figura 8 – Desenho esquemático mostrando as seções longitudinal e transversal da dendrita

- A concentração de soluto no líquido é considerada uniforme na seção transversal da dendrita (Figura 9). Na direção axial a difusão no sólido e no líquido é ignorada. Com estas hipóteses, a difusão tridimensional é aproximada para difusão unidimensional na direção do eixo x do triângulo OPQ como mostrado na Figura 9.

- c) A fase γ se desenvolve a partir da interface entre a fase δ e a fase líquida. Na interface sólido/líquido e na interface δ/γ , as concentrações dos volumes adjacentes obedecem o coeficiente de partição de soluto $k^{\gamma/\delta}$ entre as fases γ e δ .

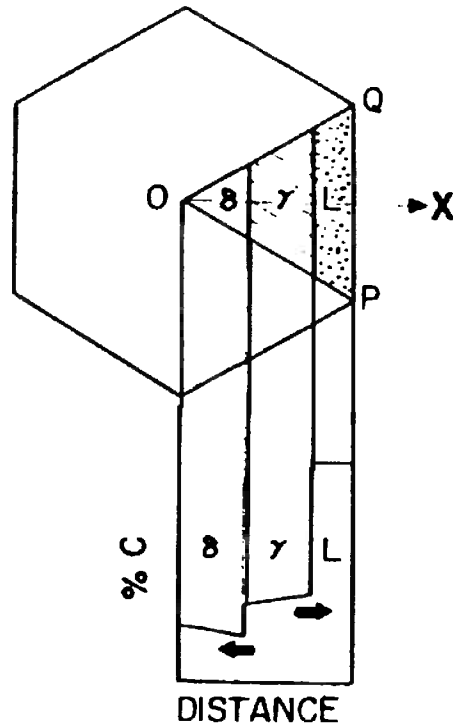


Figura 9 – Distribuição do soluto na seção transversal da dendrita

Baseado nas hipóteses acima, a difusão e a distribuição de soluto no caso de três fases distintas (γ , δ e líquido) foram calculadas pelo método explícito de diferenças finitas. Dividiu-se então o volume de controle a ser analisado em 40 elementos de volume como mostra a Figura 10.

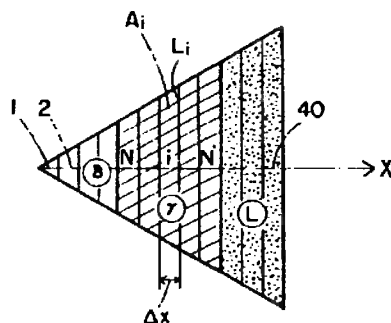


Figura 10 – Parte da seção transversal da dendrita a ser analisada

Sendo:

i: número do nó

L_i : área da interface entre o elemento i e i+1

A_i : volume do elemento i

Δx : distância entre as faces do elemento de volume

N: índice do elemento de volume contendo γ , adjacente à interface γ/δ

N': índice do elemento de volume contendo γ , adjacente à interface $\gamma/\text{líquido}$

Δt : passo de tempo do método numérico

Após incremento do tempo por Δt , a difusão nas fases sólido e líquido é calculada usando as equações fundamentais dadas abaixo:

No interior da fase δ ($2 \leq i \leq N-2$) e na fase γ ($N+1 \leq i \leq N'-1$), têm-se:

$$\Delta C_i^j = \Delta t \cdot D^j \cdot \left(\frac{L_i^j \cdot (C_{i+1}^j - C_i^j) - L_{i-1}^j (C_i^j - C_{i-1}^j)}{A_i \cdot \Delta x} \right) \quad (23)$$

Sendo:

j = fase γ ou δ

i = elemento de volume

D = coeficiente de difusão em cada fase

C = concentração de soluto em percentual de massa

ΔC = variação da concentração de soluto

No centro da dendrita (fase δ , $i=1$), tem-se:

$$\Delta C_1^\delta = \frac{\Delta t \cdot D^\delta \cdot L_1 \cdot (C_2^\delta - C_1^\delta)}{A_1 \cdot \Delta x} \quad (24)$$

Na interface δ/γ (fase δ , $i=N-1$; fase γ , $i=N$):

$$C_N^\gamma = k^{\gamma/\delta} \cdot C_{N-1}^\delta \quad (25)$$

O fluxo de saída e entrada (J_{IN} e J_{OUT}) de soluto nos nós adjacentes à interface δ/γ , podem ser vistos na Figura 11 abaixo.

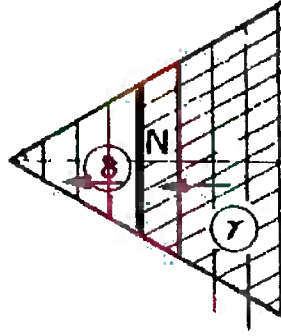


Figura 11 – Fluxo de soluto no volume de controle

Os fluxos de soluto de entrada e saída no par de elementos de volume contendo a interface são:

$$J_{IN} = D^{\gamma} \cdot L_N \cdot \frac{(C_{N+1}^{\gamma} - C_N^{\delta})}{\Delta x} \quad (26)$$

$$J_{OUT} = -D^{\delta} \cdot L_{N-2} \cdot \frac{(C_{N-1}^{\delta} - C_{N-2}^{\delta})}{\Delta x} \quad (27)$$

Considerando o balanço de massa dos dois volumes, obtém-se:

$$\frac{\Delta C_{N-1}^{\delta}}{\Delta t} = \frac{D^{\gamma} \cdot L_N \cdot (C_{N+1}^{\gamma} - C_N^{\gamma}) - D^{\delta} \cdot L_{N-2} (C_{N-1}^{\delta} - C_{N-2}^{\delta})}{(A_{N-1} + A_N \cdot k^{\gamma/\delta}) \cdot \Delta x} \quad (28)$$

$$C_{N'}^{\gamma} = C^L \cdot k^{\gamma/L} \quad (29)$$

Na interface γ /líquido (fase γ , $i=N'$; fase líquida, $i=N'+1$), considerando o balanço da massa nos volumes sólido e líquido, adjacentes à interface, tem-se

$$C^L = \frac{C_0 - \sum_{i=1}^{N'-1} C_i \cdot A_i}{\left(k^{\gamma/L} \cdot A_{N'} + \sum_{i=N'+1}^{40} A_i \right) / \sum_{i=1}^{40} A_i} \quad (30)$$

Sendo:

$k^{\gamma/L}$ = coeficiente de distribuição entre as fases γ e líquida

C_0 = concentração média

C^L = concentração no líquido

Como se pode verificar na Figura 12, os resultados obtidos pelo método de Ueshima et al.⁽²⁾ obtiveram boa coerência com os resultados obtidos experimentalmente.

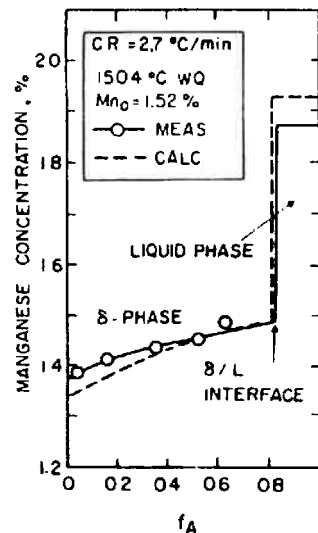


Figura 12 – Perfil de concentração de manganês em função da distância (f_A) ao longo do eixo x mostrado na Figura 9. Os resultados calculados (calc.) são mostrados juntos com os resultados experimentais

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Serão descritos, neste item, todos os procedimentos e condições adotadas para a implementação dos modelos numéricos e obtenção dos resultados experimentais.

A implementação do modelo matemático para o cálculo do perfil de concentração de soluto utilizando a técnica proposta por Matsumiya et al.⁽¹²⁾ e Ueshima et al.⁽²⁾. Este modelo será utilizado para validar o modelo proposto por Martorano⁽¹⁾.

Posteriormente será descrita a metodologia experimental para obtenção da distribuição de distância entre braços secundários de uma amostra bruta de fundição da liga Cu-8%Sn. Finalmente a metodologia para obtenção dos perfis de concentração utilizando o modelo implementado por Martorano⁽¹⁾ será apresentada.

3.1 - IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO PARA A SOLIDIFICAÇÃO¹² E TRANSFORMAÇÃO PERITÉTICA²

O modelo implementado pode ser dividido em duas partes distintas. Na primeira, a temperatura varia da temperatura inicial que nada mais é do que a temperatura do cobre puro até a temperatura do peritético, 798°C para a liga Cu-Sn, ocorrendo somente a solidificação do volume de controle neste intervalo de temperatura.

Na segunda fase, em que a reação peritética começa a acontecer, a temperatura varia da temperatura peritética até a temperatura final, sendo adotada 700°C para a simulação.

Para tornar possível a validação da primeira fase, o modelo de solidificação, de Ueshima et al.⁽²⁾ a partir do modelo analítico de Scheil⁽⁴⁾, e para comparação e validação do modelo de Martorano⁽¹⁾ a partir da segunda fase do modelo de Ueshima et al.⁽²⁾, ou seja, a partir do modelo da reação peritética, modificações foram adotadas.

As equações utilizadas na implementação deste modelo são as descritas nas itens 2.6 e 2.7. O fluxograma do modelo é apresentado na Figura 13 da próxima página.

FLUXOGRAMA DO MODELO PERITÉTICO

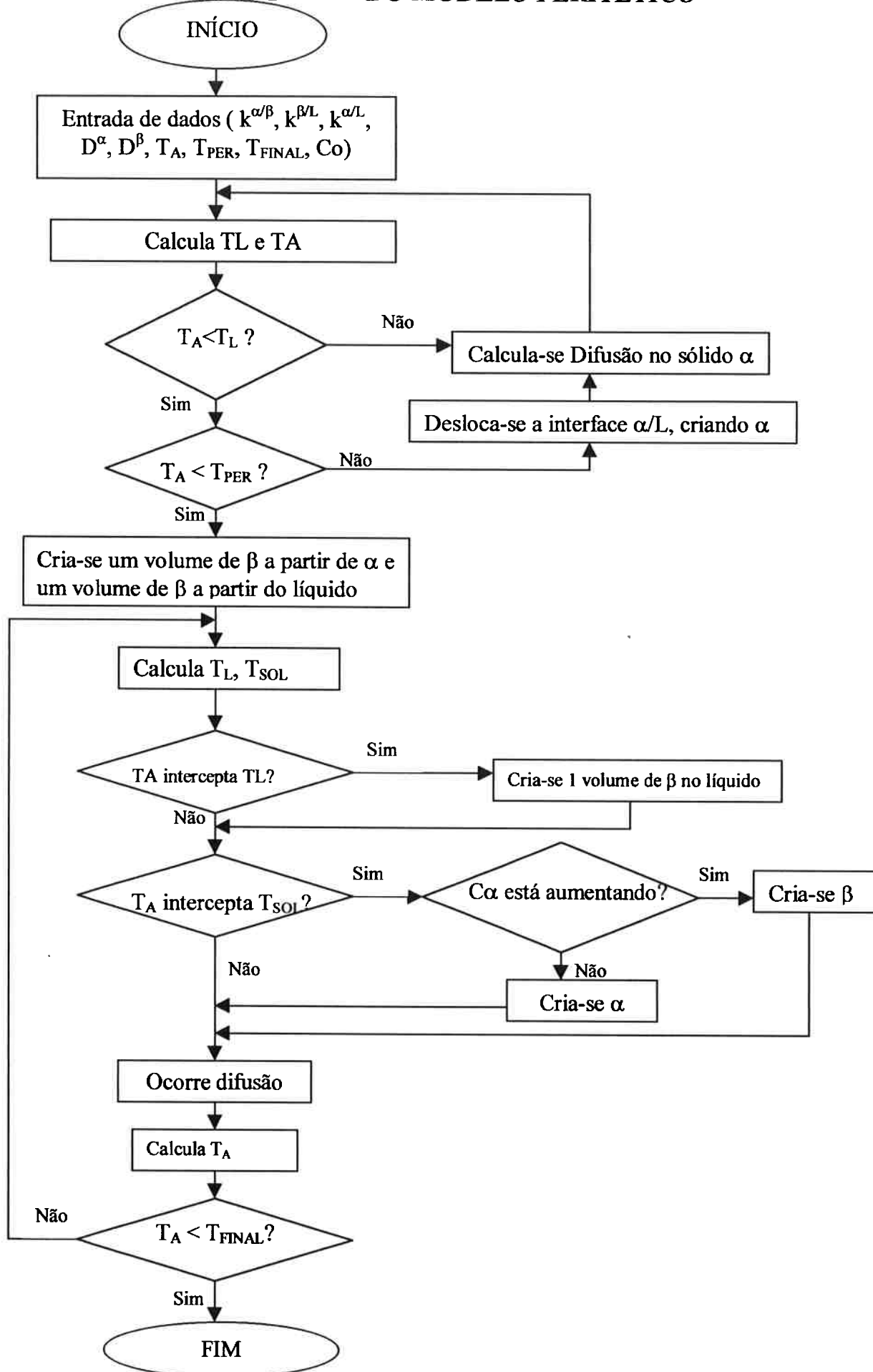


Figura 13 – Fluxograma do Modelo da Reação Peritética Implementada

As características e hipóteses adotadas serão descritas a seguir:

- a) A dendrita tem formato de plaqueta, e o volume de controle é um paralelepípedo de $20\mu\text{m}$ de comprimento dividido em 300 elementos de volume (Figura 14), localizados entre dois braços secundários de dendrita.

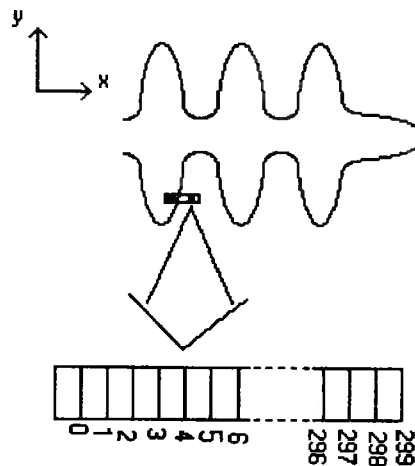


Figura 14 – Elementos do volume de controle na direção x de um braço secundário de dendrita

- b) A análise feita assume fluxo unidimensional na direção x, como mostrado na figura Figura 14.
- c) Adotou-se uma liga com 8% de concentração de soluto, cujo diagrama de fases hipotético está mostrado na Figura 15 abaixo:

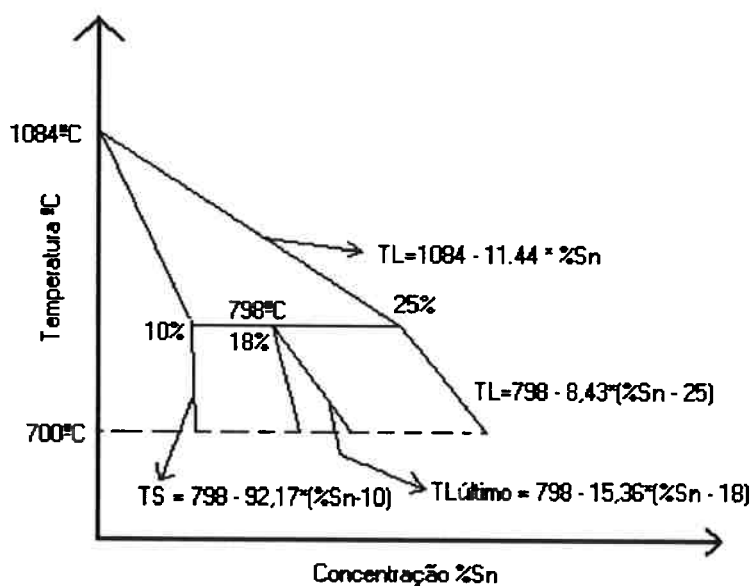


Figura 15 – Diagrama de fases hipotético utilizado para a simulação

- d) A concentração de soluto no líquido é considerada uniforme na seção transversal da dendrita, sendo ignorada na direção axial.
- e) A relação entre a concentração de soluto no sólido e no líquido junto à interface sólido/líquido C_s^*/C_L^* é igual ao coeficiente de partição obtido no diagrama de fases⁽⁶⁾.
- f) A temperatura é assumida constante ao longo da seção transversal da dendrita, mas varia com o tempo.
- g) As duas curvas liquidus, a curva α/β , e a curva para a solidificação do último volume, podendo ser vistas no diagrama de fases hipotético da Figura 15, foram aproximadas pelas retas abaixo:

curvas liquidus:

(solidificação) $T_L = 1084 - 11,44 * [\%Sn]$

(peritético) $T_L = 1084 - 8,43 * ([\%Sn] - 25)$

curva solidus α/β :

$$T_S = 798 - 92,17 * ([\%Sn] - 10)$$

curva de solidificação do último volume:

$$T_{L\text{último}} = 798 - 15,36 * ([\%Sn] - 22)$$

- h) Os coeficientes de partição são assumidos constantes em função da temperatura, sendo estes:

$$k^{\beta/\alpha} = 1/k^{\alpha/\beta} = 1,8$$

$$k^{\alpha/L} = 0,4$$

$$k^{\beta/L} = 0,72$$

sendo estes coeficientes aproximados a partir do cálculo do coeficiente de partição pelo diagrama de fases⁽⁶⁾.

- i) A taxa de resfriamento foi considerada constante sendo de 1°C/s .
- j) O líquido é considerado homogêneo por todo o elemento de volume, sendo calculada a concentração no líquido pela equação 30, os coeficientes de difusão em α e β são considerados constantes sendo estes:

$$D_{\alpha}=0,15*10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\beta}=50,0*10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- k) Variação do tempo – no método explícito de diferenças finitas existe um Δt limite para que haja estabilidade do modelo, sendo este função de Δx e do coeficiente de difusão, como segue:

$$\Delta t = \Delta x^2 / 2 * D \quad (31)$$

Sendo D o maior coeficiente de difusão utilizado na resolução do método, ou seja, para este caso o coeficiente de difusão do β . Utilizou-se, a equação acima multiplicada por 0,6 para se garantir boa convergência, sendo $\Delta t = 1,2 * 10^{-6} \text{ s}$.

- l) A interface, enquanto ocorre somente a solidificação de α , ou seja acima da temperatura do patamar peritético de 798°C , é tratada da mesma maneira que é tratada no modelo de solidificação. Para temperaturas abaixo da temperatura peritética, por motivos que serão citados mais adiante, na discussão e resultados deste modelo, as interfaces α/β e β/L são controladas pelo seguinte teste:

$$\text{Teste líquido} = (T_A - T_L) \cdot (T_{A\text{anterior}} - T_{L\text{anterior}})$$

e

$$\text{Teste sólido} = (T_A - T_S) \cdot (T_{A\text{anterior}} - T_{S\text{anterior}})$$

Sendo que, quando o valor obtido no teste for negativo, significa que a temperatura T_A está cruzando com a T_L ou a T_S respectivamente a cada teste, e portanto o equilíbrio ocorre. Mas como a variação de T_S e T_L pode ser muito brusca em função do tempo, volta-se às condições anteriores e utiliza-se um Δt cerca de 100 vezes menor, valor este suficiente para aproximar as concentrações do equilíbrio naquela temperatura. Os motivos desta variação brusca do T_S e T_L são descritos, na discussão e resultados.

Na interface α/β , o aumento da concentração de Sn significa a transformação de um volume de α em β , e quando a concentração de Sn está diminuindo a transformação é no sentido oposto, ou seja, um elemento de volume β em α .

3.2. MEDIDAS DA DISTRIBUIÇÃO DE ESPAÇAMENTO ENTRE BRAÇOS DENDRÍTICOS

A partir de seis amostras, cujas características estão na Tabela 1 abaixo, foram feitas medidas de distância entre braços secundários de dendrita.

Tabela 1 – Dados das amostras utilizadas para medição dos espaçamentos entre os braços secundários de dendrita

	1M80	3M80	4M80	1M81	3M81	4M81
z (mm)	6,5	23,0	38,0	5,0	23,0	40,5
S _{II} (μ m)	42	50	49	15	24	26
Microanálises aleatórias (%Sn)	9,2	8,3	8,9	8,5	8,4	9,0
Análise Química (%Sn)	8,2	8,2	7,9	8,0	8,0	8,0

As amostras 1M80, 3M80 e 4M80 foram vazadas a uma temperatura de 1110°C e o resfriamento foi feito utilizando base maciça de cobre com revestimento superficial, e não foi adicionado inoculante às amostras.

Para as amostras 1M81, 3M81 e 4M81, a temperatura de vazamento foi 1270°C, o resfriamento foi feito com uma base maciça de cobre refrigerada com água, e também não houve adição de inoculante.

Cerca de 200 medidas de distância entre dois braços secundários foram feitas para cada amostra, utilizando-se o seguinte equipamento:

- Microscópio óptico Olympus BX60M com câmera acoplada
- Monitor Sony HR Trinitron

As amostras foram preparadas através de polimento metalográfico convencional e atacadas com o seguinte reagente químico:

- 20 mL NH₄OH
- 10 mL H₂O₂

O plano de polimento de cada amostra foi examinado no microscópio óptico e a imagem da microestrutura projetada em um monitor. Posteriormente, com o auxílio de uma régua as distâncias entre braços secundários de dendrita foram medidos. Conhecendo-se a escala de tamanhos envolvido, obteve-se a distância real entre os braços secundários. A

Figura 16 mostra uma microestrutura típica onde a distribuição de espaçamento entre braços dendríticos secundários foi medida.

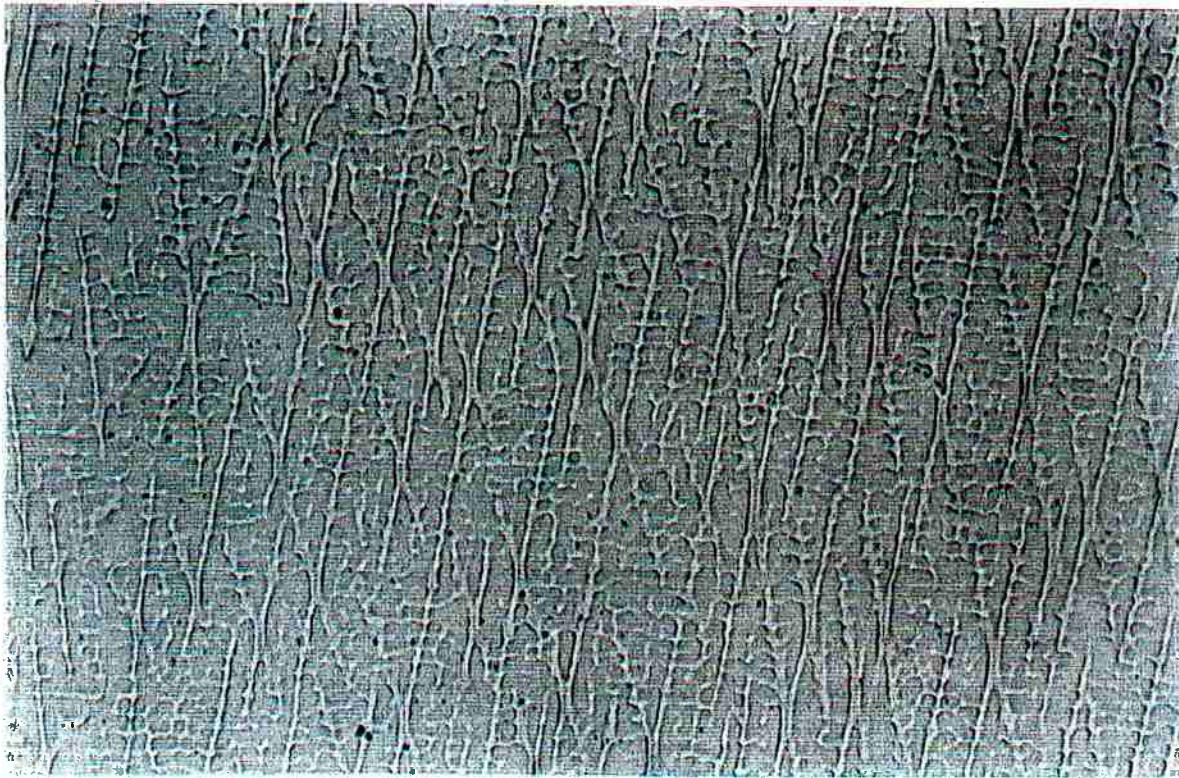


Figura 16 – Microestrutura da seção longitudinal da fatia 1M81. Aumento 117x

As distâncias entre os braços secundários de foram divididas em cerca de 12 classes, tendo cada classe 2 a 4 μm . Construiu-se um histograma contendo a distribuição de tamanhos em cada amostra.

3.3. CRIAÇÃO DE UM PERFIL DE SOLUTO COMPOSTO

Foram feitas simulações pelo modelo de Martorano⁽¹⁾ para cada uma das classes de distância entre braços secundários de dendrita em cada uma das amostras, utilizando para cada simulação um volume de controle dividido em 200 elementos. O perfil obtido em uma simulação para uma distância entre braços secundários de dendrita é, na verdade, o conjunto de concentrações de cada nó da malha utilizada. Cada concentração foi considerada como uma microanálise, portanto, o conjunto de concentrações envolvendo todas as simulações para todos os espaçamentos medidos em uma amostra pode ser condensado como um conjunto de

microanálises “calculadas”, obtidas para a mesma amostra. Este conjunto, que será organizado de forma crescente, será comparado com um conjunto de microanálises “reais”, medidas por Martorano⁽¹⁾ em diversas amostras.

Alguns parâmetros foram extraídos dos perfis simulados e obtidos experimentalmente por Martorano⁽¹⁾. Extraíu-se $C_{mín}$, ou seja, concentração mínima encontrada na amostra, o parâmetro de desvio de segregação, σ_m , dado pela fórmula:

$$\sigma_m = \frac{1}{n.C_o} \cdot \sum_{i=1}^n |C_i - C_o| \quad (32)$$

Sendo:

C_i = concentração no volume i

C_o = concentração média

n = número de elementos de volume

e a fração volumétrica eutetóide V_v .

Para os gráficos de concentração x fração volumétrica acumulada da amostra, calculou-se o erro quadrático para alguns pontos, como mostrado na equação abaixo, em diferentes concentrações e comparou-se, baseado nos resultados dos ensaios, os resultados da tese de Martorano⁽¹⁾ e os resultados obtidos pelo perfil composto.

$$Equadrático = \sum_{i=1}^n (X_i^{Exp} - X_i^j)^2 \quad (33)$$

Sendo:

X_i^{Exp} = fração volumétrica da curva experimental para a concentração i

j = curva do modelo de Martorano⁽¹⁾ ou curva do perfil composto

X_i^j = fração volumétrica da curva j para o índice i

n = número de pontos utilizados no cálculo

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho consistiu em três fases distintas. Na primeira fase, implementou-se o modelo de solidificação de Matsumiya⁽¹²⁾, sendo feita a sua validação a partir do modelo analítico de Scheil⁽⁴⁾. Na segunda fase, implementou-se o modelo de reação peritética de Matsumiya, que tem as mesmas características do modelo de solidificação, utilizando-o para validar o modelo de reação peritética desenvolvido por Martorano⁽¹⁾. Finalmente, feitas ambas as validações, fez-se medidas de espaçamento secundário de dendritas, desenvolvendo-se, assim, um perfil composto feito através do modelo de Martorano⁽¹⁾ e comparado com valores experimentais obtidos pelo próprio Martorano⁽¹⁾. Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos em todas as fases do trabalho.

4.1. VALIDAÇÃO DO MODELO DE MICROSSEGREGAÇÃO^{2, 12}

O modelo implementado mostrou-se de boa aproximação, como se pode verificar no gráfico da Figura 17, comparando os modelos de Matsumiya⁽¹²⁾ x Scheil⁽⁴⁾, em que o modelo de Matsumiya⁽¹²⁾ foi validado através do modelo analítico de Scheil⁽⁴⁾.

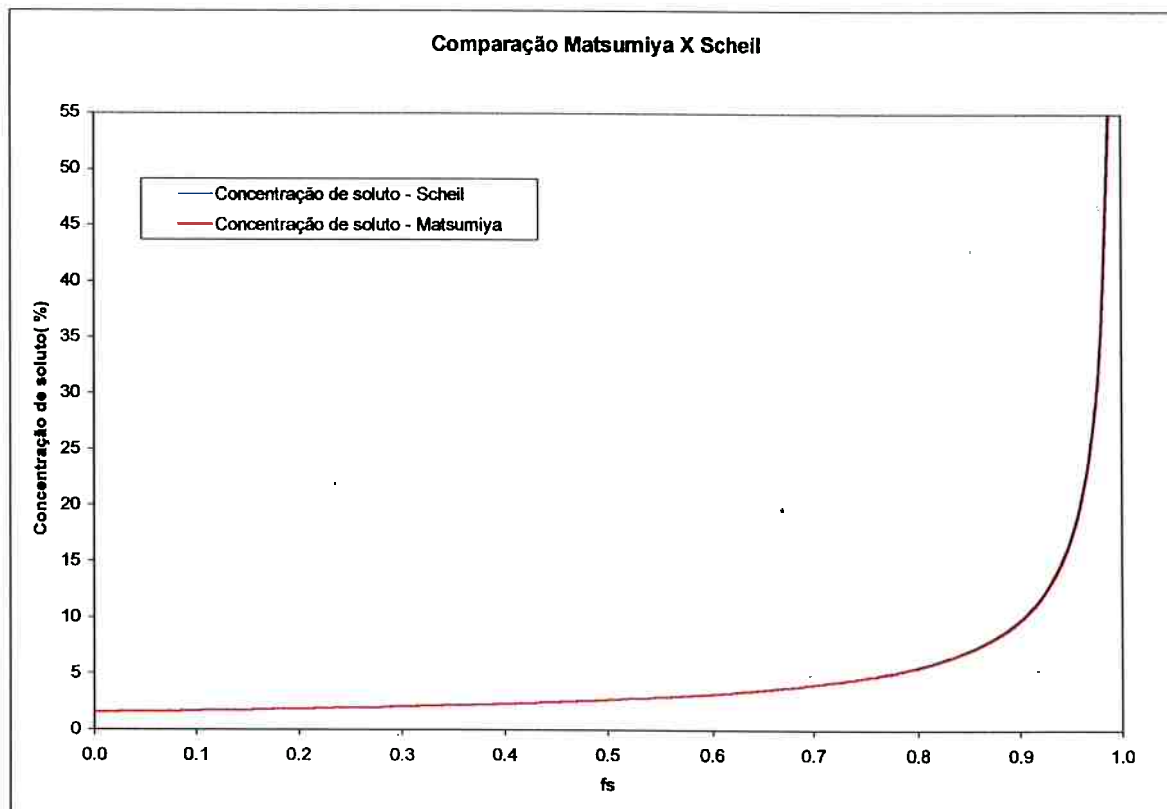


Figura 17 – Comparação entre o modelo numérico de Matsumiya¹² e o modelo analítico de Scheil⁴

A grande dificuldade encontrada no modelo de Matsumiya⁽¹²⁾ é o acompanhamento da curva de concentração ao longo do tempo, já que este só pode ser considerada quando a temperatura liquidus T_L for igual a temperatura atual T_A , pois no instante em que ocorre a igualdade significa que está ocorrendo o equilíbrio, e somente nestes instantes pode-se considerar e analisar a curva de concentração. Para qualquer outro instante em que T_L for diferente de T_A , a curva de concentração é irreal e não pode ser considerada.

Para a comparação com Scheil⁽⁴⁾ foi considerado solidificação completa e, assim como Scheil⁽⁴⁾, tendem a altos valores de concentração no fim do volume.

Para a solidificação do último volume, é necessário que a temperatura atual cruze a temperatura solidus T_S , dada pela equação, aproximada da curva solidus:

$$T_S = 1084,87 - 21,25 * [\% \text{ Sn}]$$

Sendo que, no instante em que esta temperatura for igual à temperatura real, o último volume se solidificará.

4.2. MODELO DA REAÇÃO PERITÉTICA DE UESHIMA²

O modelo peritético mostrou-se mais complicado de ser implementado. Alguns problemas encontrados durante a sua implementação serão discutidos a seguir.

O principal problema encontrado foi a habilidade de se controlar a interface α/β , que pode se deslocar tanto em direção do líquido, criando α no lugar de β como em direção à fase α , transformando α em β .

De acordo com o diagrama de fases hipotético, a concentração na interface sólida varia inversamente com a temperatura solidus, ou seja, quanto maior a temperatura solidus, menor a concentração de α , e quanto menor a temperatura solidus, menor a concentração.

Como se pode verificar no gráfico da Figura 18, na primeira parte do gráfico, a curva de temperatura solidus está acima da curva de temperatura real. Isto ocorre pois, como o líquido ainda não foi completamente solidificado, existe um fornecimento contínuo de soluto, proveniente do líquido. Este soluto, ao atingir certas quantidades, promove a formação de β e,

para que a interface se mantenha em equilíbrio, segundo os coeficientes de partição, irá fazer com que a concentração de α na interface diminua, aumentando bruscamente a temperatura solidus.

Com a solidificação completa do volume, o fluxo de soluto diminui, e as concentrações na interface a/b começam a diminuir, portanto a curva da temperatura solidus passa a atuar abaixo da curva da temperatura liquidus. Com a diminuição das concentrações na interface, o meio torna-se propício para a formação de α , substituindo o b existente. Esta reação faz com que as concentrações na interface aumentem, abaixando portanto a temperatura solidus.

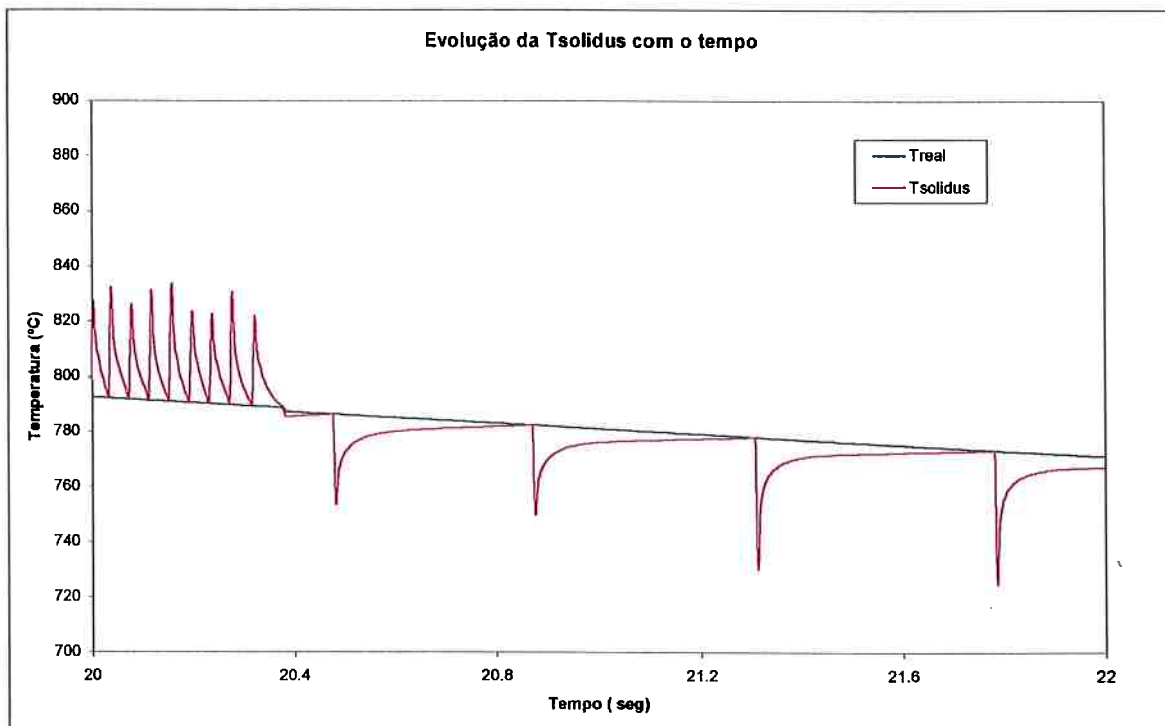


Figura 18 – Gráfico da variação da temperatura solidus e temperatura real em função do tempo

Para que esta mudança de cima para baixo da curva de temperatura atual, além da equação **Teste sólido**, apresentada no item 3.1, é feito o controle da concentração de Sn na interface α/β , e a diminuição da concentração significa que o último deslocamento foi feito no sentido errado, então, recupera-se os valores do instante de equilíbrio e faz-se o deslocamento no sentido inverso, ou seja criando alfa, e com isso a curva solidus passa para baixo da curva de temperatura atual, como se pode verificar na Figura 18.

No modelo de reação peritética, enquanto existem duas interfaces no volume de controle (α/β e β/L) as duas só estarão em equilíbrio simultaneamente no mesmo instante por coincidência, ou seja, torna-se praticamente impossível o acompanhamento das concentrações, já que estas só podem ser analisadas quando as interfaces estão em equilíbrio, como já foi explicado no item 4.1.

Nas fórmulas **Teste sólido** e **Teste líquido**, dadas no item 3.2, como as curvas T_L e T_S podem variar bruscamente, tornou-se necessário adotar a divisão do Δt por 100, como explicado no item 3.2, para garantir uma convergência melhor.

O Δt (variação do tempo) por sua vez, deve respeitar a equação que o limita, pois para Δt maiores do que o limite de estabilidade do método explícito não haverá convergência, e ainda teve de ser reduzido quando as curvas T_A e T_L ou T_A e T_S estão próximas de se cruzarem, para garantir a convergência. Para uma boa convergência foi adotado $\Delta t_{\text{usado}} = 0,6 * \Delta t_{\text{calculado}}$.

Foi verificada a influência de Δx , distância entre duas faces consecutivas de elementos de volume, e foi verificado que quanto menor o Δx , mais refinado o volume de controle, e portanto melhor será a convergência do modelo. O Δx influencia exclusivamente o Δt , como pode ser verificado na equação (31) para o cálculo da variação do tempo.

As condições utilizadas são simplificações de equações ou aproximações, por exemplo, os coeficientes de partição e os coeficientes de difusão não são constantes, mas variam em função da temperatura, porém adotando-se estes valores constantes, a validação do modelo de Martorano⁽¹⁾ é facilitada.

No Figura 19 está a comparação entre o resultado de Ueshima et al.⁽²⁾ e de Martorano⁽¹⁾, e a partir deste gráfico pode-se verificar a boa convergência entre os dois métodos.

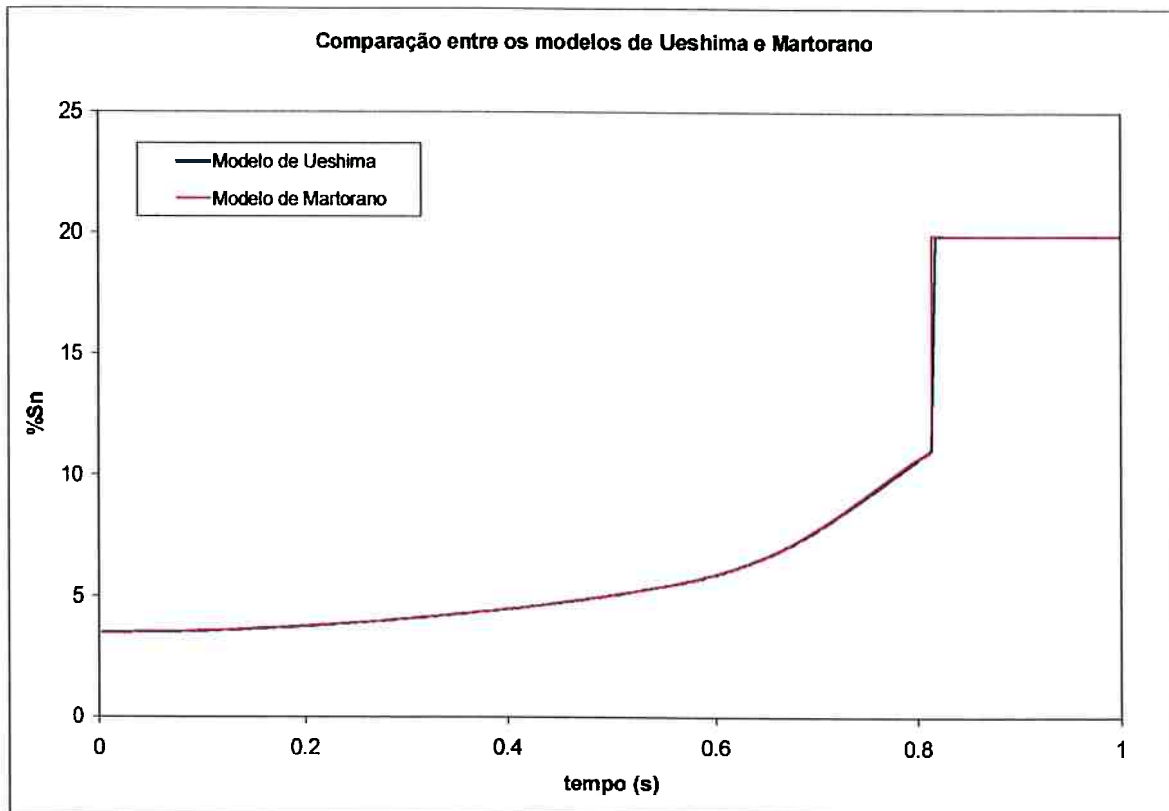


Figura 19 – Compara o entre os modelos da reação peritética de Ueshima et al.⁽²⁾ e de Martorano⁽¹⁾

4.3. MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Das medições dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita, os resultados obtidos estão apresentados nas próximas páginas, nas tabelas 2 a 7 e figuras 20 a 25.

Todos os resultados têm boa aproximação com os resultados de Martorano, dados na Tabela 1.

Tabela 2 – Espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 1M80

	μm		μm	
De	20	a	24	1
De	24	a	28	5
De	28	a	32	26
De	32	a	36	52
De	36	a	40	30
De	40	a	44	39
De	44	a	48	20
De	48	a	52	5
De	52	a	56	9
De	56	a	60	7
De	60	a	64	5
De	64	a	68	1
De	68	a	72	0
				200

Média	39.72
Desvio Padrão	8.4492

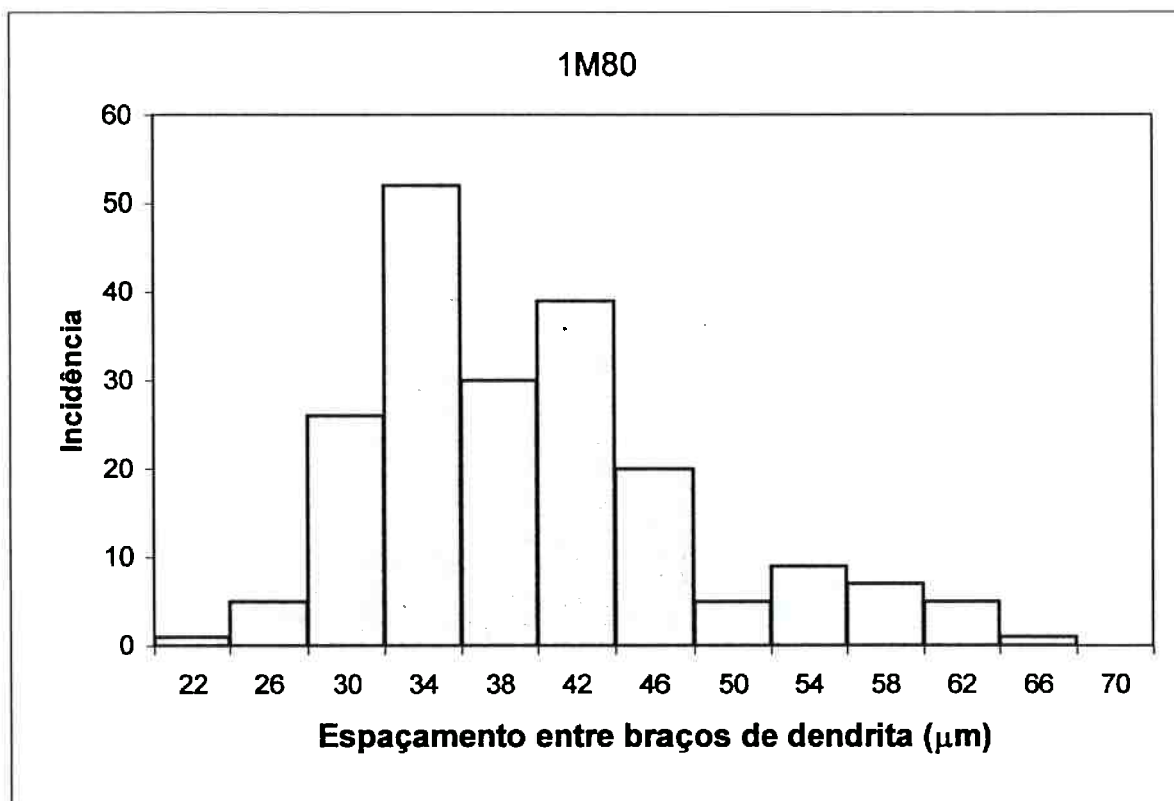


Figura 20 – Incidência dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 1M80

Tabela 3 – Espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 3M80

	μm		μm	
De	20	a	24	0
De	24	a	28	0
De	28	a	32	3
De	32	a	36	7
De	36	a	40	5
De	40	a	44	22
De	44	a	48	37
De	48	a	52	21
De	52	a	56	51
De	56	a	60	27
De	60	a	64	18
De	64	a	68	5
De	68	a	72	3
De	72	a	76	1
De	76	a	80	0
				200

Média	51.615
Desvio Padrão	8.2244

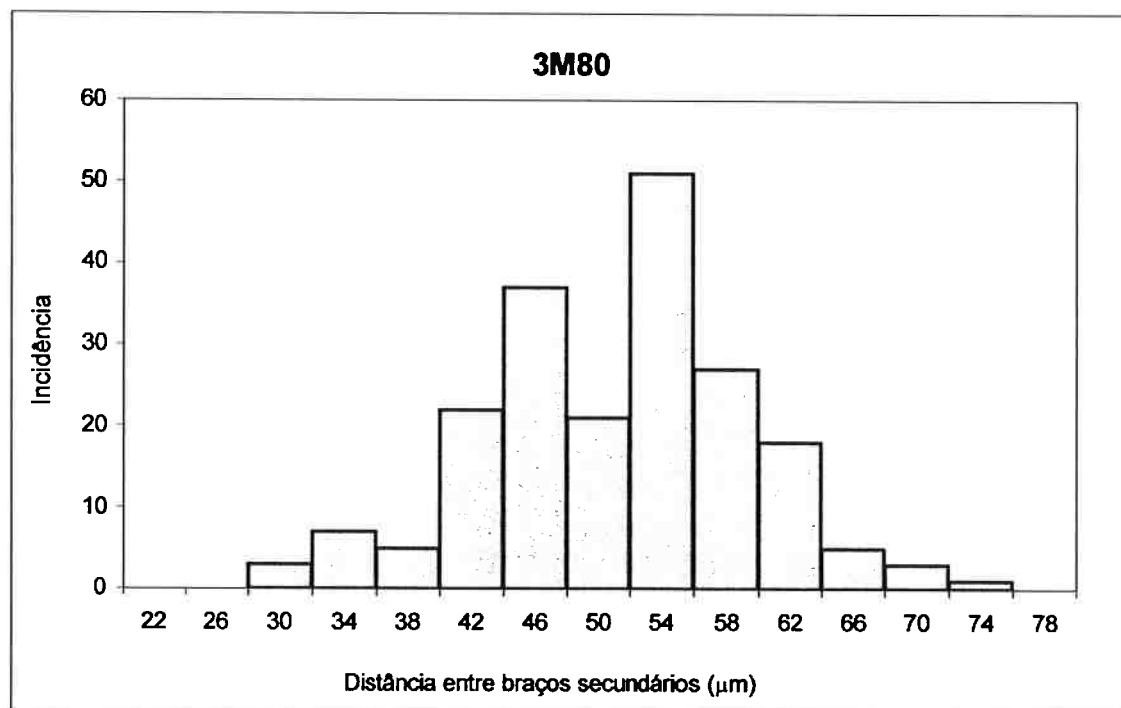


Figura 21 – Incidência dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 3M80

Tabela 4 – Espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 4M80

	μm		μm	
De	20	a	24	0
De	24	a	28	0
De	28	a	32	3
De	32	a	36	7
De	36	a	40	13
De	40	a	44	29
De	44	a	48	40
De	48	a	52	21
De	52	a	56	37
De	56	a	60	17
De	60	a	64	12
De	64	a	68	13
De	68	a	72	6
De	72	a	76	1
De	76	a	80	1
De	80	a	84	0
200				

Média	50.558
Desvio Padrão	9.5294

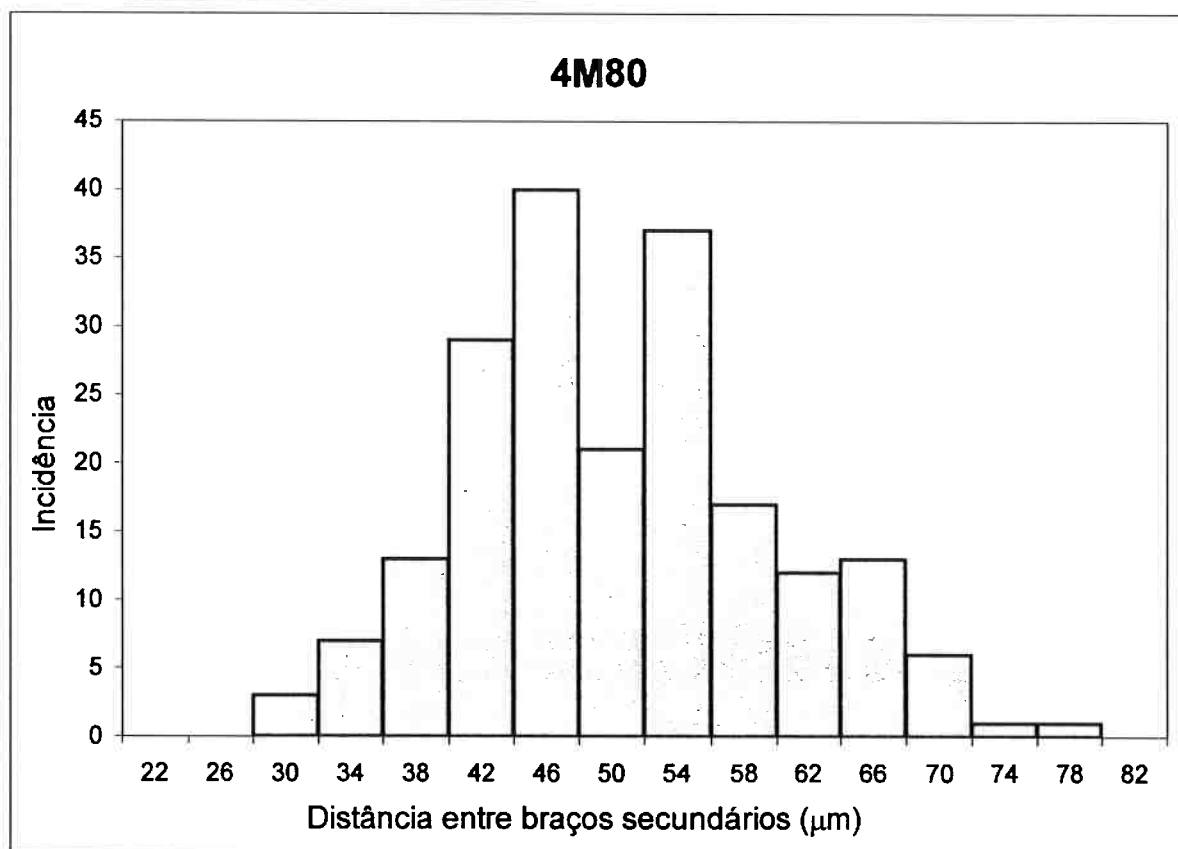


Figura 22 – Incidência dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 4M80

Tabela 5 – Espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 1M81

	μm		μm	
De	2 a	4	0	
De	4 a	6	1	
De	6 a	8	0	
De	8 a	10	1	
De	10 a	12	9	
De	12 a	14	20	
De	14 a	16	44	
De	16 a	18	35	
De	18 a	20	37	
De	20 a	22	21	
De	22 a	24	15	
De	24 a	26	7	
De	26 a	28	7	
De	28 a	30	0	
De	30 a	32	1	
De	32 a	34	0	
De	34 a	36	0	
De	36 a	38	0	
De	38 a	40	0	
De	40 a	42	1	
De	42 a	44	1	
De	44 a	46	0	
				200

Média	18.046
Desvio Padrão	4.6559

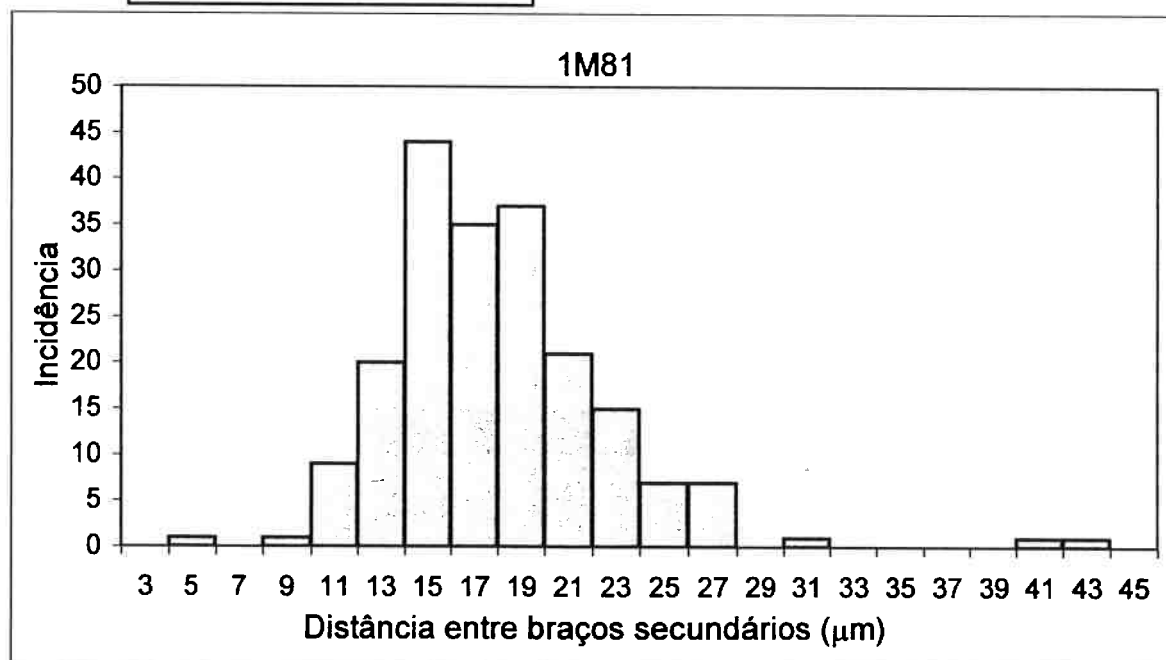


Figura 23 – Incidência dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 1M81

Tabela 6 – Espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 3M81

	μm		μm	
De	10	a	12	0
De	12	a	14	1
De	14	a	16	5
De	16	a	18	12
De	18	a	20	29
De	20	a	22	31
De	22	a	24	35
De	24	a	26	34
De	26	a	28	22
De	28	a	30	11
De	30	a	32	7
De	32	a	34	0
De	34	a	36	5
De	36	a	38	5
De	38	a	40	2
De	40	a	42	1
De	42	a	44	0
De	44	a	46	0
				200

Média	23.807
Desvio Padrão	5.1235

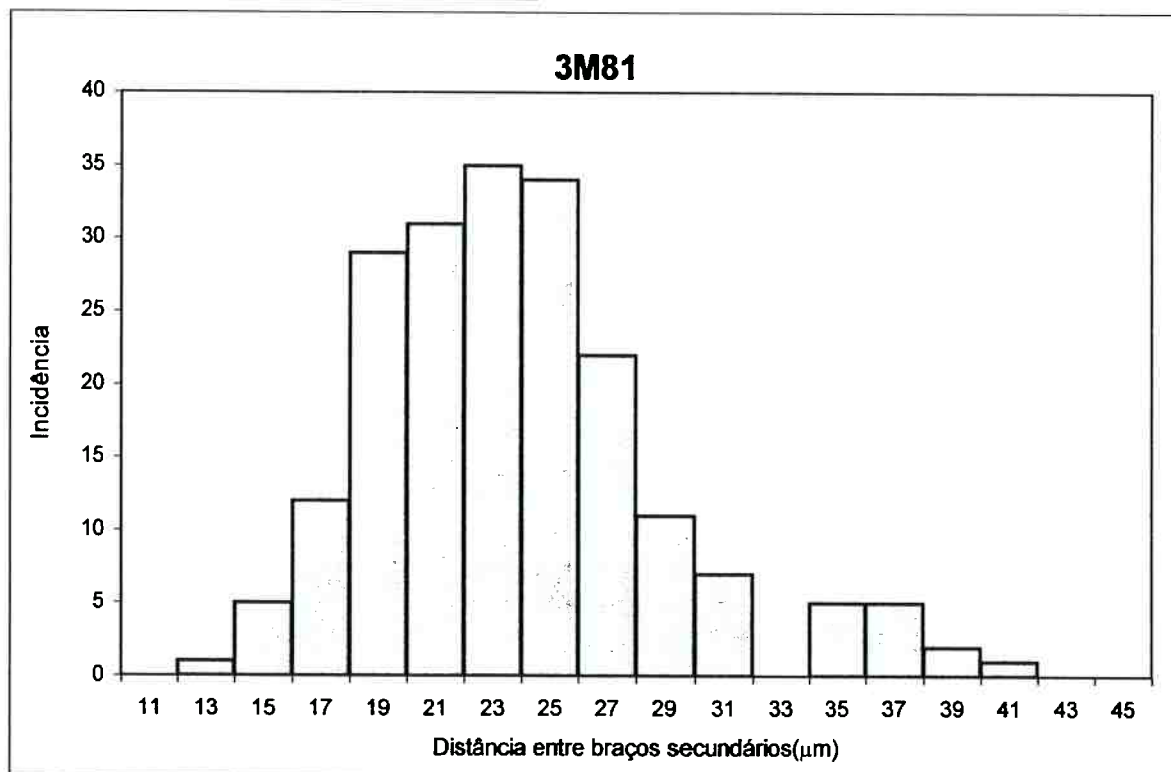


Figura 24 – Incidência dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 3M81

Tabela 7 – Espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 4M81

	μm		μm	
De	10	a	12	0
De	12	a	14	0
De	14	a	16	7
De	16	a	18	2
De	18	a	20	12
De	20	a	22	25
De	22	a	24	34
De	24	a	26	34
De	26	a	28	28
De	28	a	30	22
De	30	a	32	15
De	32	a	34	6
De	34	a	36	10
De	36	a	38	5
De	38	a	40	0
De	40	a	42	0
De	42	a	44	0
Média		25.498	200	
Desvio Padrão		4.9558		

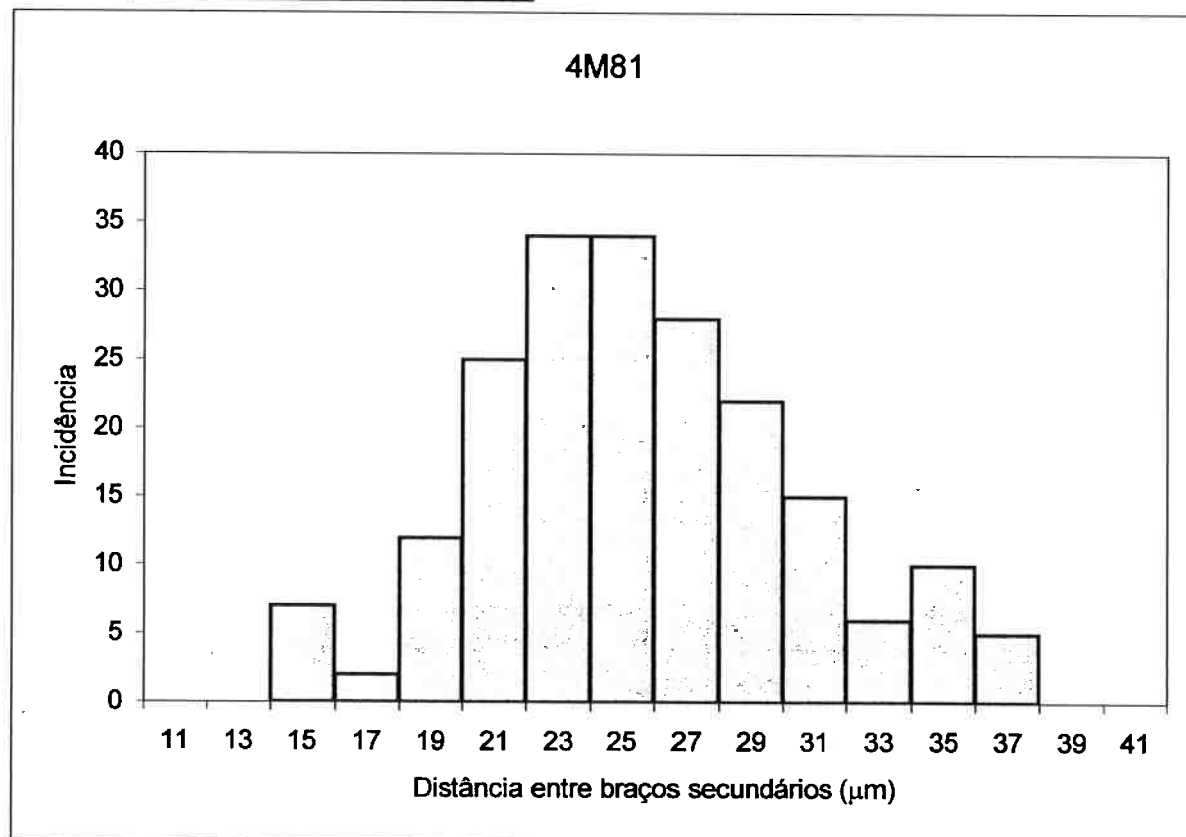


Figura 25 – Incidência dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita para a amostra 4M81

4.4. CRIAÇÃO DE UM PERFIL COMPOSTO

A criação de um perfil composto com a simulação para vários volumes, cada qual com diferentes tamanhos de braços secundários de dendrita, segundo as tabelas dadas no item 4.3., intencionam aproximar os resultados obtidos experimentalmente.

Para isso, calculou-se o $C_{mín}$, o σ_m e o V_v deste perfil composto, para a amostra M80, obtiveram-se os seguintes resultados, que podem ser verificados nas tabelas e gráficos dados a seguir:

Tabela 8 – Valores obtidos de σ_m para as amostras M80

	1M80	3M80	4M80
Experimental	0,14	0,34	0,41
Modelo da Tese	0,22	0,30	0,34
Perfil Composto	0,18	0,34	0,36

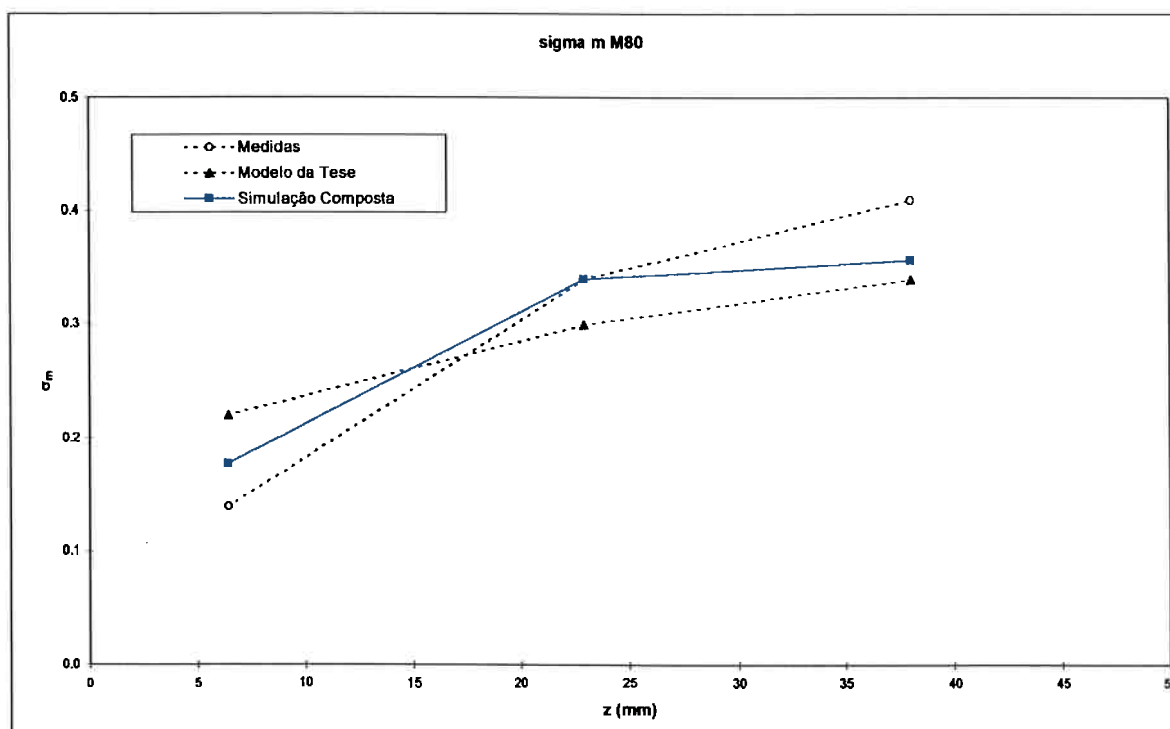


Figura 26 – Gráfico do σ_m em função de z para as amostras M80

Tabela 9 – Valores obtidos de $C_{\min}$ para as amostras M80

	1M80	3M80	4M80
Experimental	5,0	-----	4,5
Modelo da Tese	5,5	-----	0
Perfil Composto	4,04	3,51	0,69

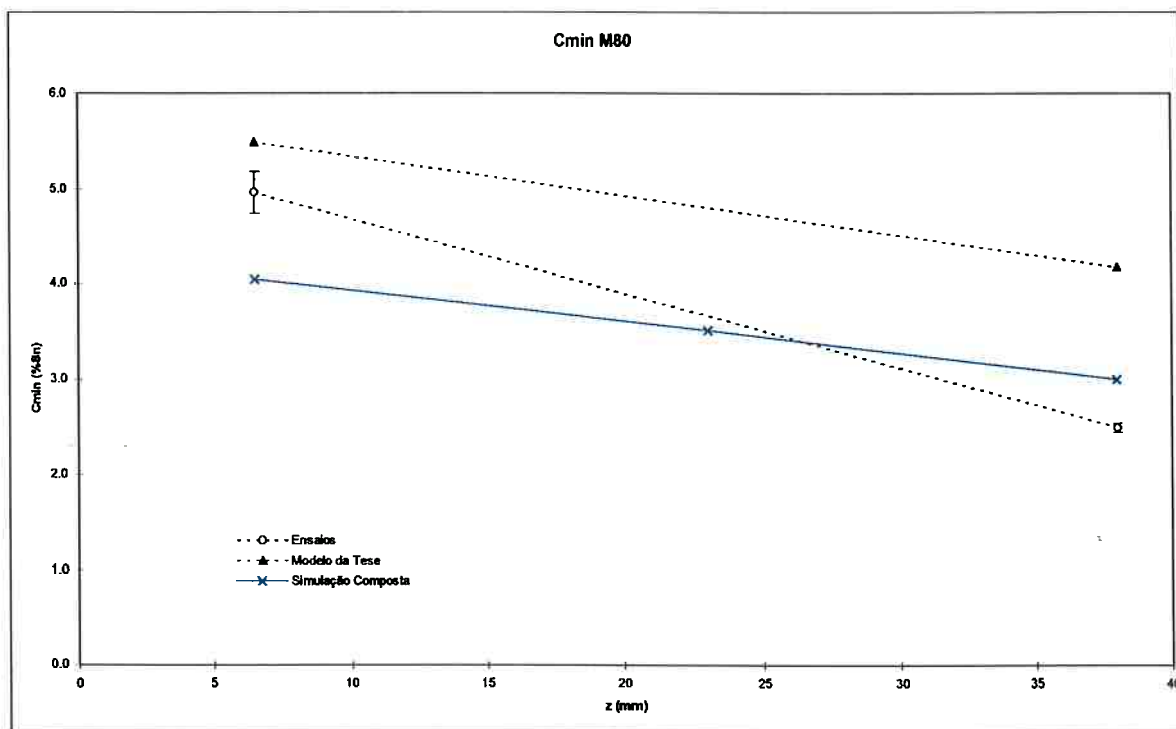


Figura 27 – Gráfico do $C_{\min}$ para as amostras M80

Tabela 10 – Valores obtidos de Vv para as amostras M80

	1M80	3M80	4M80
Experimental	0	3,3	4,5
Modelo da Tese	0	0	0
Perfil Composto	0,035	0,86	0,69

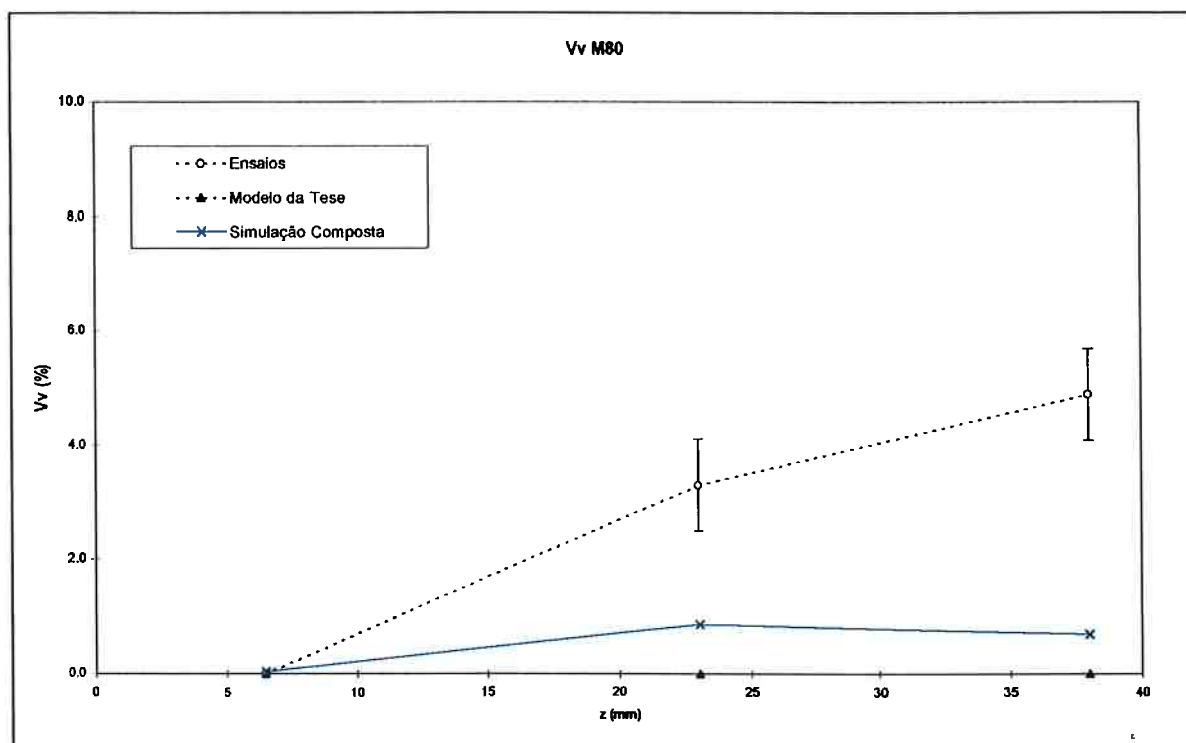


Figura 28 – Gráfico do Vv para as amostras M80

A Figura 26 σ_m mostra uma maior aproximação dos resultados experimentais em comparação com o perfil simples. Das três medidas, duas tiveram diferenças significativamente menores em relação aos resultados experimentais do que os resultados do perfil simples, e o resultado obtido para a amostra 3M80 foi exatamente o mesmo obtido experimentalmente, estão a diferença entre eles na terceira casa decimal.

Apesar da concentração mínima ($C_{mín}$) do perfil composto decrescer mais lentamente do que o $C_{mín}$ experimental (ângulos das curvas de $C_{mín}$ formado com as horizontal), como pode ser visto na Figura 27 a diferença entre o $C_{mín}$ do perfil composto e o modelo da Tese de Martorano é praticamente constante, porém, assim como o σ_m , os

resultados obtidos pela simulação composta estão mais próximos dos resultados experimentais do que os resultados do perfil simples.

A fração de segunda fase(V_v), apresentada na Figura 28 é nula para o modelo simples, nas três amostras. Na amostra 1M80 o resultado também foi nulo na medição experimental e no resultado composto, porém para as outras duas amostras os resultados das medições experimentais foram maiores que os obtidos pela simulação composta, mas mesmo assim, com os resultados não nulos, a simulação composta mostrou melhor aproximação com os resultados experimentais do que o perfil simples .

Para as amostras M81, calculou-se os mesmos parâmetros σ_m , $C_{mín}$ e V_v para indicar microsegregação. Os resultados obtidos a partir do perfil composto encontram-se nas tabelas e gráficos abaixo, assim como os resultados obtidos experimentalmente e a partir do perfil simples, para comparação de análise .

Tabela 11 – Valores obtidos de σ_m

	1M81	3M81	4M81
Experimental	0,18	0,23	0,30
Modelo da Tese	0,25	0,28	0,39
Perfil Composto	0,30	0,28	0,37

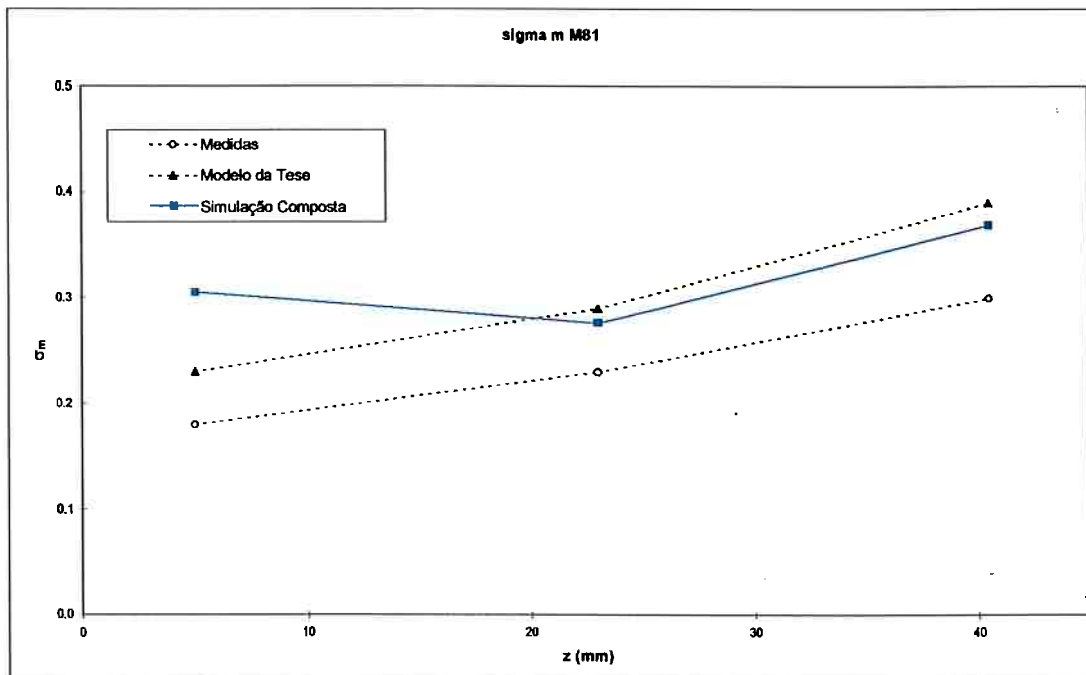


Figura 29 – Gráfico do σ_m para as amostras M81

Tabela 12 – Valores obtidos de $C_{\min}$

	1M81	3M81	4M81
Experimental	3,3	-----	3,1
Modelo da Tese	4,8	-----	4,1
Perfil Composto	2,31	3,07	3,33

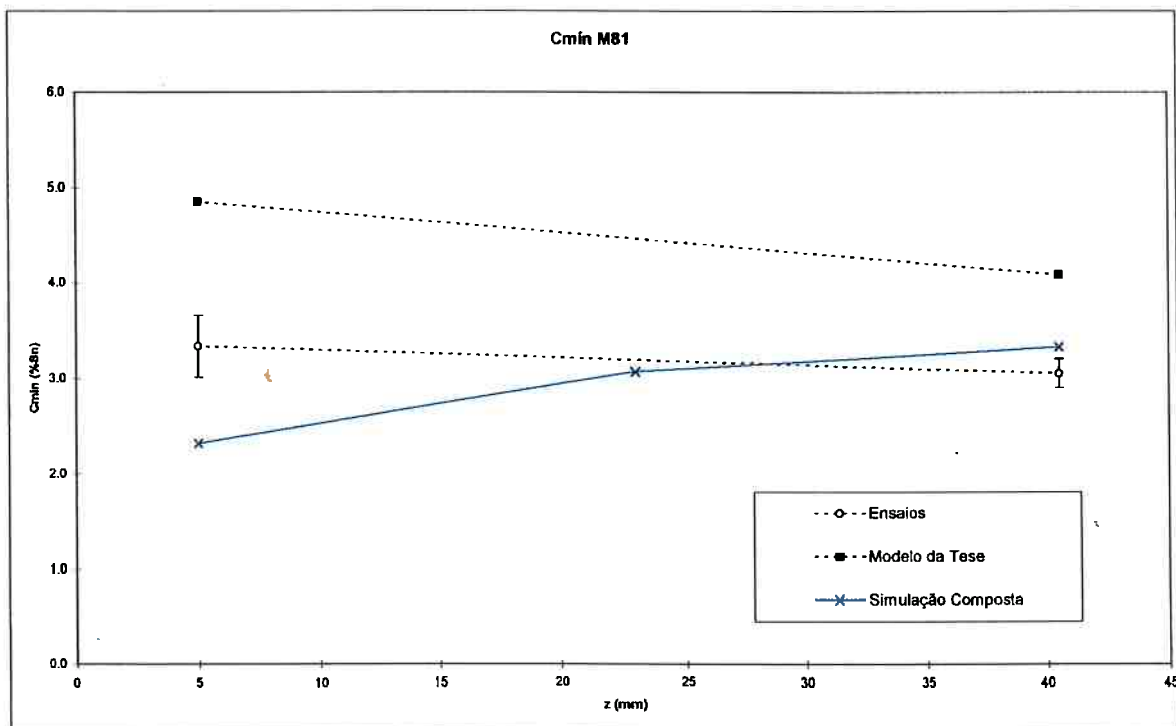


Figura 30 – Resultados obtidos para o $C_{\min}$ das amostras M81

Tabela 13 – Valores obtidos de Vv

	1M81	3M81	4M81
Experimental	0	0,21	2,9
Modelo da Tese	0	0	0,0
Perfil Composto	0,18	0,18	1,09

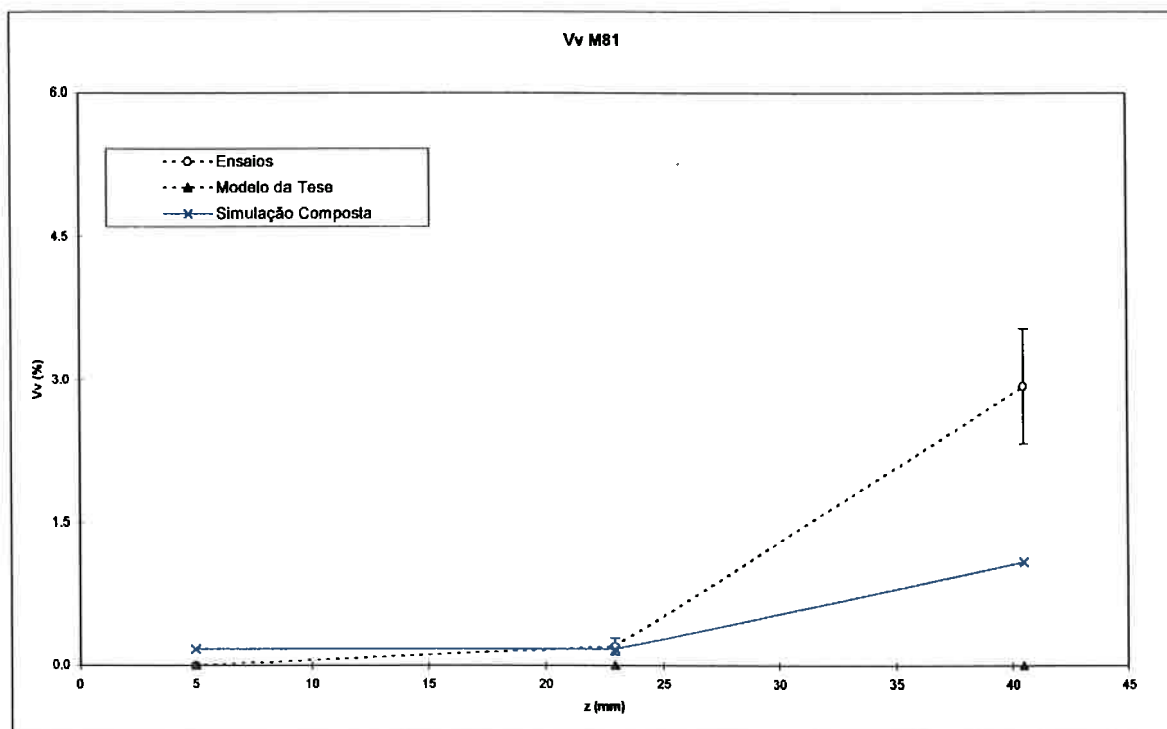


Figura 31 – Resultados do Vv para as amostras M81

O resultado obtido pelo perfil composto para o σ_m para a amostra 1M81, apresentado na Figura 29, mostrou-se completamente fora do esperado, pois sua diferença em relação ao medido experimentalmente é muito maior que a diferença entre o perfil simples e o resultado experimental.

Já os resultados obtidos a partir de amostras 3M81 e 4M81 mostraram melhor aproximação do perfil composto do que do perfil simples, em relação aos resultados experimentais.

Como se pode perceber pela Figura 30, a concentração mínima ($C_{mín}$) do perfil composto tem uma aproximação às medidas experimentais bem melhor do que o perfil simples, mesmo com a curva sendo crescente no perfil composto e decrescente tanto no perfil simples como na experimental.

Quanto a fração de segunda fase para as amostras M80, apresentadas na Figura 31, apesar do resultado da amostra 1M81, em que o perfil simples apresentou uma melhor aproximação do resultado experimental, aparentemente a curva que mais se aproximou da experimental é do perfil composto.

A partir do perfil composto, traçou-se a curva de concentração x fração volumétrica acumulada de sólido, os resultados obtidos seguem nos gráficos das figuras 26, 27, 28, 29, 30 e 31.

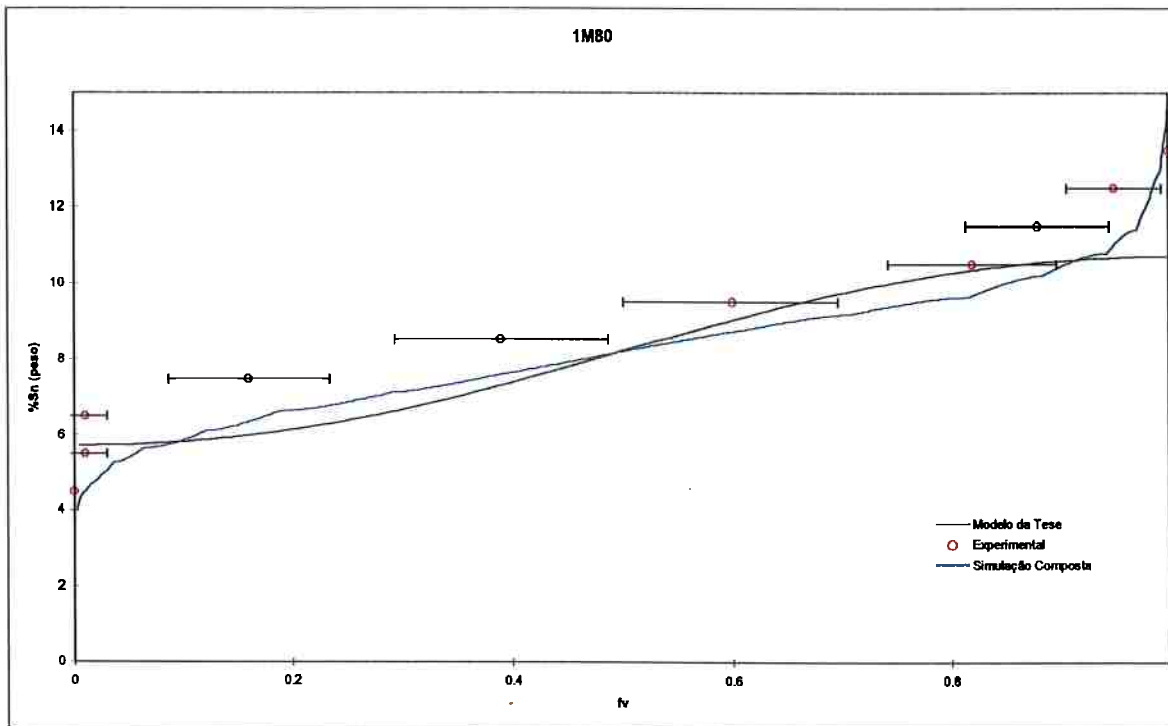


Figura 32 – Gráfico da concentração de soluto x fração volumétrica acumulada para a amostra 1M80

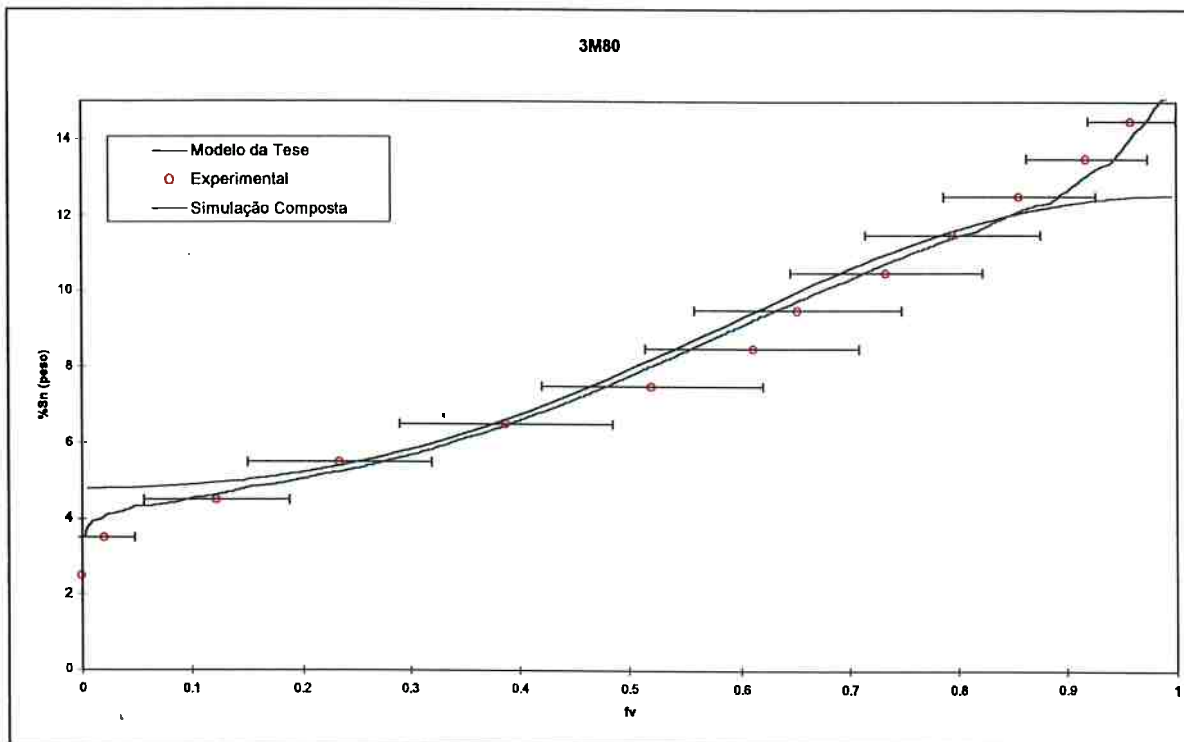


Figura 33 – Gráfico da concentração de soluto x fração volumétrica acumulada para a amostra 3M80

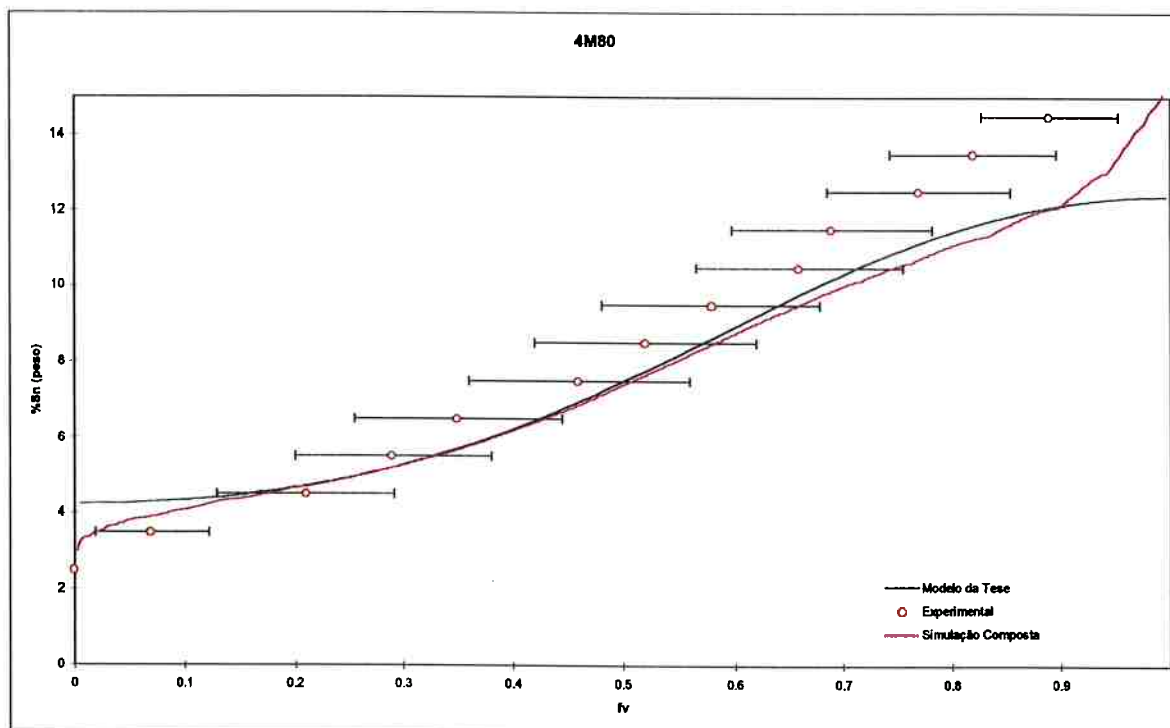


Figura 34 – Gráfico da concentração de soluto x fração volumétrica acumulada para a amostra 4M80

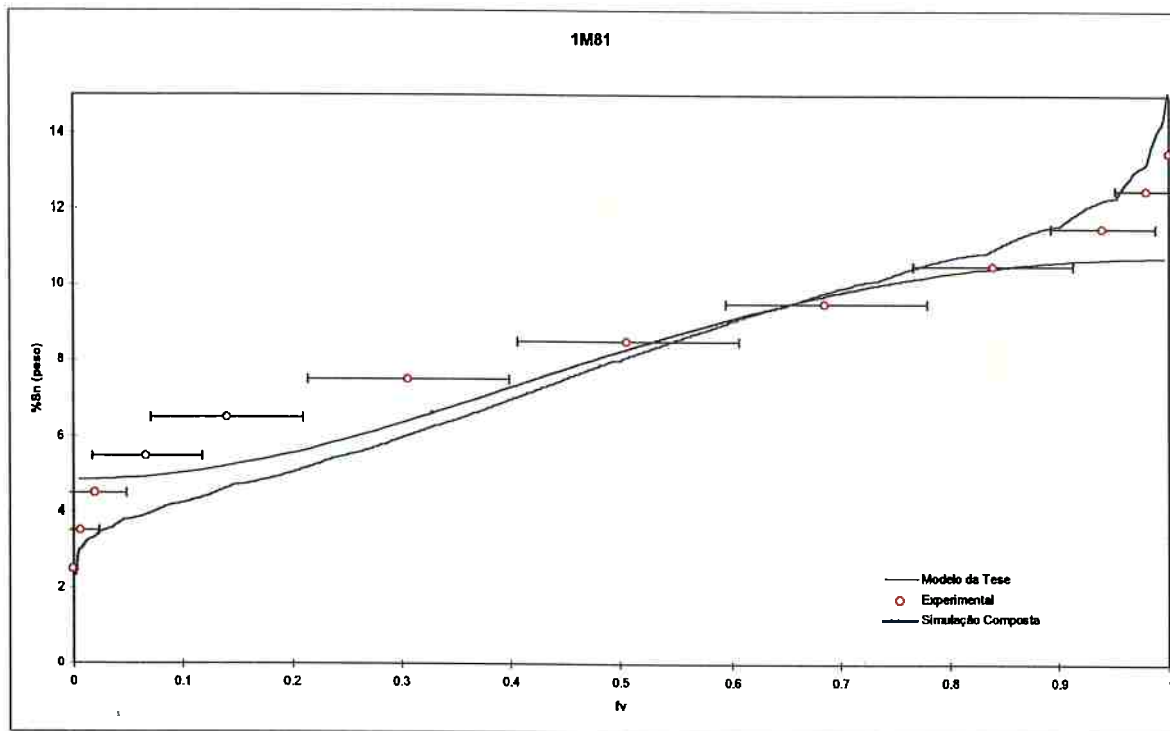


Figura 35 – Gráfico da concentração de soluto x fração volumétrica acumulada para a amostra 1M81

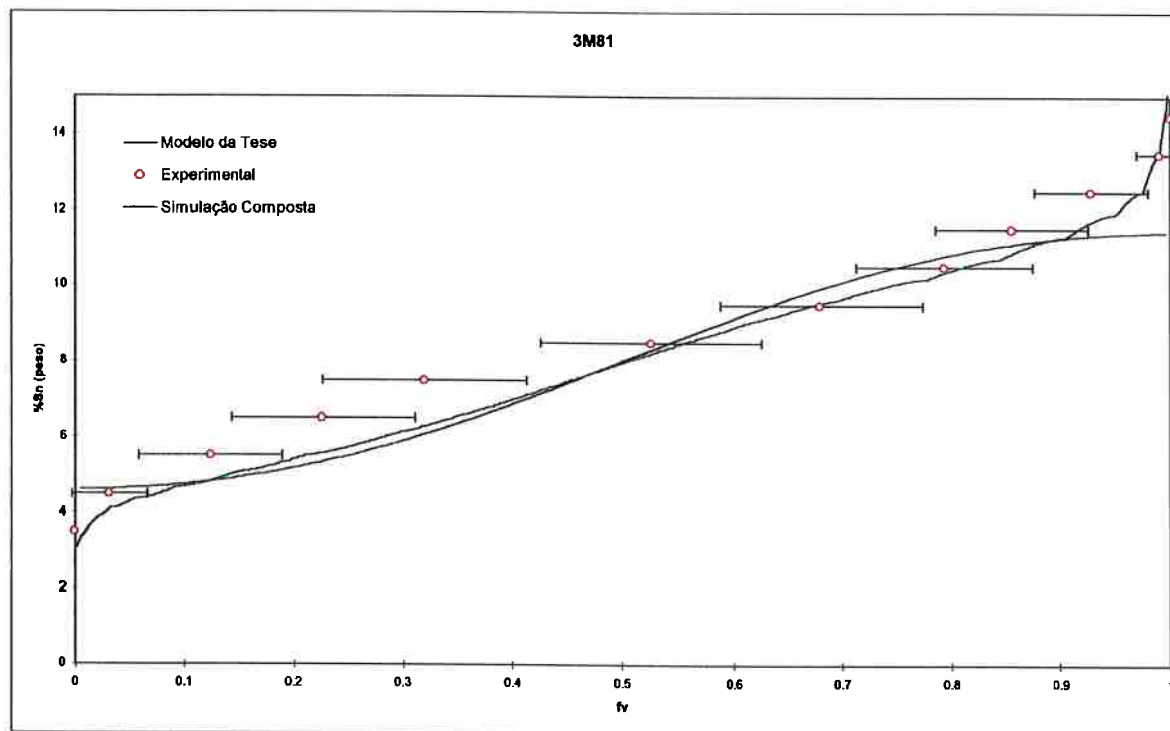


Figura 36 – Gráfico da concentração de soluto x fração volumétrica acumulada para a amostra 3M81

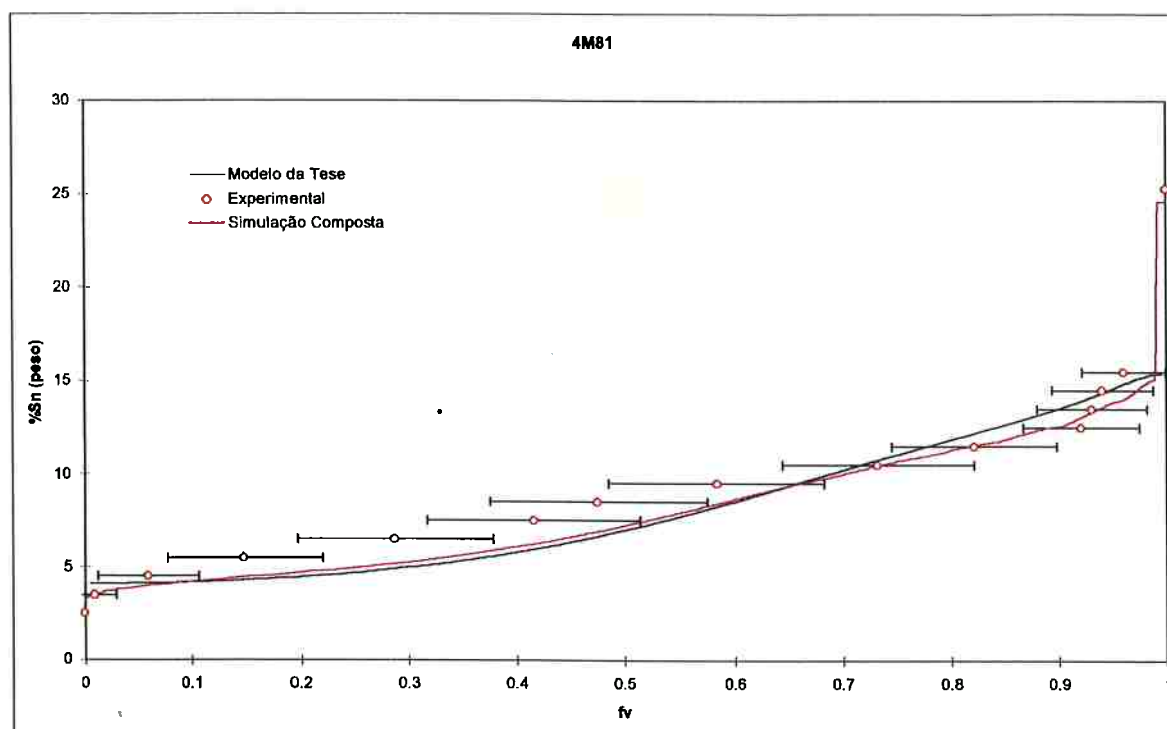


Figura 37 – Gráfico da concentração de soluto x fração volumétrica acumulada para a amostra 4M81

Os resultados obtidos pelo erro quadrático, calculados pela equação 33 são apresentados na tabela abaixo:

	1M80	3M80	4M80	1M81	3M81	4M81
Tese	0,18	0,05	0,14	0,07	0,09	0,15
Perfil Composto	0,10	0,01	0,10	0,12	0,05	0,10

Para todas as amostras, exceto a amostra 1M81, a diferença encontrada entre perfil composto e os dados experimentais foi razoavelmente menor do que as diferenças encontradas pelo modelo de Martorano⁽¹⁾ e os dados experimentais.

Analisando visualmente os gráficos mostrados nas figuras 26 a 31, percebe-se que o formato da curva do perfil composto se aproxima mais da curva experimental do que o modelo da Tese de Martorano⁽¹⁾. Numa primeira fase o coeficiente angular é decrescente, tornando-se estável numa segunda. Na terceira fase, o coeficiente angular torna-se crescente, e a curva de concentração cresce exponencialmente.

A curva de modelo da tese de Martorano⁽¹⁾ não tem o mesmo formato, principalmente nas extremidades, ou seja, nas regiões de maior e menor concentrações. O coeficiente angular varia muito pouco, acompanhando a curva experimental somente na fase intermediária, ou seja, quando o crescimento da concentração é praticamente linear.

Curiosamente, em todos aspectos analisados, a amostra 1M81 apresentou resultados piores do que apresentados pelo modelo simples, constituindo uma exceção entre as amostras analisadas.

5. CONCLUSÕES

1. Observou-se que os resultados do modelo de Matsumiya et al.¹² têm boa concordância com os resultados da equação de Scheil⁴.
2. Observou-se que os resultados do modelo da tese de Matorano¹ concordam muito bem com o modelo de solidificação peritético proposto por Ueshima et al.².
3. Para as amostras 1M80, 3M80, 4M80, 1M81, 3M81 e 4M81 os resultados de σ_m , $C_{mín}$, V_v , e o erro quadrático entre os perfis de soluto medidos e calculados mostraram que o modelo composto forneceu o resultados mais próximos das medidas experimentais.

6. BIBLIOGRAFIA

1. MARTORANO, M.A. Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8%Sn, Tese(Doutorado), EPUSP, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pgs. 1 a 210.
2. UESHIMA, Y.; MATSUMIYA, T.; MIZOGUSHI, S.; KAJIOKA, S. Analysis of Solute Distribution in Dendrites of Carbon Steel with δ/γ Transformation during Solidification, Metallurgical Transactions, v.17B, p. 845-859, December 1986
3. SHEWMON, P.G. Transformation in Metals, New York, Mc Graw Hill, 1969, cap.5 p. 230-33.
4. KURZ, W.; FISHER, D. J. Fundamentals of Solidification, 3ª Ed., Brookfield, Vt, Trans Tech Publications, 1989, cap. 6 p. 117-30,.
5. CHRISTIAN, J.W. The Theory of Transformation in Metals and Alloys, 1ªed., Pergamon, pgs. 538-540, 1965
6. SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A.P. The Cu-Sn (Copper-Tin) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, v.11, p.278-87, 1990
7. PHILIBERT, J.; BEAULIEU, M.M. C. Etude quantitative de l'hétérogénéité dendritique dans des alliages de fer. Revue Metallurgie, v.56, p.171-78, 1959
8. KATTAMIS, J.C.; 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, Outubro/1967
9. KAHLWEIT, M. On the ageing of dendrites, Scripta Metallurgica, v.2, nº5, pgs. 251-254, 1968
10. YOUNG, K.P.; KIRKWOOD, D.H. The dendrite arm spacings of aluminum-copper alloys solidified under steady-state conditions, Metallurgical Transactions A, v.6A, pgs. 197-205, Jan. 1975 Apud MARTORANO⁽¹⁾

-
11. KATTAMIS, T.Z.; FLEMINGS, M.C. Dendrite Morphology, microsegregation, and homogenization of low-alloy steel, Transactions of The Metallurgical Society of AIME, v.223, pgs. 992-999, Maio 1965 Apud MARTORANO⁽¹⁾
 12. MATSUMIYA, T.; KAJIOKA, H.; MIZOGUSHI, S.; UESHIMA, Y.; ESAKA, H. Mathematical Analysis of Segregations in Continuously-cast slabs, Transactions of the ISIJ, ISIJ, v. 24, n.11, p. 873-82, 1984.