

MARCELO DE AQUINO MARTORANO

**EFEITOS DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA
MICROSSEGREGAÇÃO DA LIGA Cu-8%Sn**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador:
José Deodoro Trani Capocchi

São Paulo

1998

Dedicatória

Aos meus queridos pais, Mário Magaldi Martorano e Maria Júlia de Aquino Martorano por todo amor e carinho que sempre tive. A eles serei grato enquanto o meu espírito existir.

Aos meus irmãos, Fábio de Aquino Martorano e Eduardo de Aquino Martorano por sempre me apoiarem quando precisiei.

À minha querida companheira e esposa, Katia Marques Martorano por estar ao meu lado em todos os momentos.

Pensamento

"The scientist does not study nature because it is useful; he studies it because he delights in it, and he delights in it because it is beautiful. If Nature were not beautiful, it would not be worth knowing, and if nature were not worth knowing, life would not be worth living. Of course I do not speak of that beauty that strikes the senses, the beauty of qualities and appearances; not that I undervalue such beauty, far from it, but it has nothing to do with science; I mean that profounder beauty which comes from harmonious order of parts, and which a pure intelligence can grasp"

Henri Poincaré

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi, pela orientação deste trabalho, pelo auxílio nas decisões importantes e por sempre valorizar a minha dedicação.

Agradeço às instituições de fomento à pesquisa CAPES e FAPESP pela concessão de bolsas de estudo (FAPESP: processo n° 93/1646-6). Agradeço à FAPESP pela concessão de um projeto de auxílio à pesquisa n° 91/4939-9.

Agradeço ao Prof. Dr. Stephan Wolyneec, ao Dr. Renato Norio Shimizu e ao aluno Gui Schröer do Dept^o. de Eng^a. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP pelas traduções de artigos técnicos, motivo pelo qual agradeço também ao Prof. Dr. Vladimir Likhachev do Instituto de Física da USP. Agradeço aos Professores do Departamento Ângelo Fernando Padilha, Paulo Sérgio Carvalho Pereira da Silva, Sérgio Duarte Brandi, Douglas Gouvêa, Nicole Raymond Demarquette, Marcelo Breda Mourão e Paul G. Shewmon da Ohio State University pelas discussões e incentivo. Agradeço ao Prof. Jorge Alberto Soares Tenório pelo auxílio na execução de algumas experiências preliminares. Agradeço ao Prof. João Alcino do Dept^o. de Eng^a. Naval da EPUSP, ao Dr. Mário Bocallini Jr. e ao Sr. Francisco Raimundo de Almeida da Divisão de Metalurgia do IPT, ao Antonio Joaquim do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Metal Leve, ao Prof. Dr. Henrique Kahn e à Sandra Garcia Gabas do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Dept^o. de Eng^a. de Minas da EPUSP, à Lea Sarita Montagna do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do CTM, à Regina Nagamine da Divisão de Química do IPT, à Rosemary Miryan Martin Nowak e ao Francisco Ribacionka do Centro de Computação Eletrônica, ao Pedro Henrique Lopes Garcia da Divisão de Metalurgia do IPEN, ao Prof. Antonio Luis de Campos Mariani do Dept^o. de Eng^a. Mecânica da EPUSP pelas contribuições nas diversas etapas deste trabalho.

Agradeço às secretárias Márcia Pereira da Silva, Maria Cristina Biasoli e Ivani Aparecida dos Santos Gancho pelo serviços de apoio prestados e pelo incentivo. Agradeço também aos funcionários Paul J. Janson, Ivo de Macedo Gomes, Maria Aparecida Mora de Souza, Danilo A.A. Filho, Márcia Ribeiro, Cláudia F. de Lima e em especial à Clélia Meguerditchian pelo auxílio no capítulo de referências bibliográficas.

Agradeço finalmente aos meus amigos da Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial a Júlio César Dutra, Aroldo Mourisco, Izabel Fernanda Machado, Humberto Yoshimura, Cássio Eduardo Colognesi e Alexandre Raineri pelo auxílio e incentivo nas horas difíceis.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Introdução	4
2.2 Caracterização da Microsegregação	6
2.2.1 Observação da Microsegregação	7
2.2.2 Medida da Microsegregação	8
2.2.2.1 Medida de Fração Volumétrica de Segunda Fase	9
2.2.2.2 Construção de Perfis de Concentração	9
2.3 Transporte de Massa na Região Sólido-Líquido	14
2.3.1 Morfologia e Tamanho da Estrutura Dendrítica	14
2.3.2 Transporte de Solute na Região dos Braços Dendríticos	21
2.3.2.1 Transporte no Líquido	23
2.3.2.2 Transporte no Sólido	25
2.3.2.3 Efeito do Engrossamento de Braços Dendríticos Secundários	28
2.3.3 Transporte de Massa na Região da Ponta dos Braços Dendríticos	29
2.4 Efeito de Algumas Variáveis de Processo na Microsegregação	34
2.4.1 Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação	35
2.4.2 Efeito do Modo de Solidificação na Microsegregação	37
2.4.3 Efeito da Posição de Medida no Nível de Microsegregação	40
2.5 Modelos Numéricos do Fenômeno de Microsegregação	45
2.6 Perfis de Concentração Característicos da Estrutura Microsegregada	51
2.7 Coeficiente de Transferência de Calor na Interface Metal-Molde	55
2.7.1 Transferência de Calor na Interface Metal-Molde	55
2.7.2 Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor na Interface Metal-Molde	58
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 Planejamento experimental	63
3.2 Fundição das Amostras e Medidas de Temperatura	64
3.2.1 Fusão da Liga	65
3.2.2 Sistema de Fundição	66
3.2.2.1 Sistema de Termopares	67
3.2.2.2 Sistema de Coleta de Dados	68
3.2.2.3 Base de Cobre Refrigerada	68
3.2.2.4 Base Maciça de Cobre	69
3.3 Tratamento das Medidas de Temperatura	70
3.4 Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor	71

3.4.1	Solução Direta da Equação Diferencial de Transferência de Calor	71
3.4.2	Verificação da Solução Direta	79
3.4.3	Solução Inversa da Equação Diferencial de Transferência de Calor	82
3.5	Caracterização Química e Caracterização Macro e Microestrutural	83
3.5.1	Corte das Amostras	83
3.5.2	Análises Químicas	84
3.5.3	Exame Macroestrutural	85
3.5.4	Exame Microestrutural	85
3.5.5	Medida de Espaçamento entre Braços Dendríticos	86
3.5.6	Medida de Microsegregação	88
3.5.6.1	Amostras de Referência	88
3.5.6.2	Procedimento para Realização das Microanálises	89
3.5.6.3	Método Estatístico	91
3.5.6.4	Método Tradicional	91
3.5.6.5	Medida de Concentração Mínima na Dendrita	92
3.5.6.6	Medida de Fração Volumétrica de Eutetóide	93
4 - RESULTADOS		95
4.1	Análises Químicas	95
4.2	Caracterização Térmica	95
4.2.1	Curvas de Temperatura	95
4.2.2	Taxa de Resfriamento Média e Tempo Local de Solidificação	99
4.2.3	Coeficiente de Transferência de Calor	102
4.3	Caracterização Macro e Microestrutural	105
4.3.1	Espaçamento entre Braços Dendríticos	105
4.3.2	Medidas de Microsegregação	107
4.3.3	Macro e Microestruturas	112
5 - DISCUSSÃO		124
5.1	Aspectos Térmicos	124
5.1.1	Campo de Temperaturas	124
5.1.2	Efeito das Variáveis de Processo no Coeficiente de Transferência de Calor da Interface Metal-Molde	130
5.1.2.1	Consistência dos Dados Experimentais	130
5.1.2.2	Efeito da Adição de Inoculante	139
5.1.2.3	Precisão dos Valores Obtidos	140
5.2	Aspectos Macro e Microestruturais	149
5.2.1	Macroestruturas	149
5.2.2	Morfologia Dendrítica	150
5.2.3	Espaçamento entre Braços de Dendrita	154

5.2.4	Microsegregação	157
5.2.4.1	Proposta de um Modelo Matemático	157
5.2.4.2	Efeito da Posição de Medida na Microsegregação	174
5.2.4.3	Escalas de Microsegregação	193
5.2.4.4	Efeito do Modo de Solidificação	209
5.2.4.5	Efeito da Adição de Inoculante	213
5.2.4.6	Análise do Projeto Fatorial	217
6	- CONCLUSÕES	219
7	- REFERÊNCIAS	223
	APÊNDICE	

LISTA DE FIGURAS

Descrição da Figura	Página
Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema Cu-Sn ²⁶ .	6
Figura 2.2 - Caminhos de microanálises do tipo “X”, “T” e “+” definidos por Kattamis e Flemings ⁵³ e posteriormente utilizados por diversos pesquisadores.	11
Figura 2.3 - Mapa bidimensional de curvas de isoconcentração medidas na seção transversal de uma região colunar de lingotes da liga Cu-8%Sn obtidos por solidificação direcional. A amostra foi retirada de uma distância de 1,5cm em relação à base refrigerada ³⁴ .	12
Figura 2.4 - Curva de teor de Sn em função da fração volumétrica acumulada de amostra construída a partir do mapa mostrado na figura 2.3 ³⁴ .	12
Figura 2.5 - Estrutura dendrítica característica onde ρ_d é o raio de curvatura da ponta da dendrita, S_{II}' e S_{II} são as distâncias entre os braços secundários próximos da ponta e próximos da raiz, respectivamente ⁸⁰ .	15
Figura 2.6 - Figura esquemática de uma dendrita colunar mostrando (a) a morfologia de cilindros e (b) a morfologia de plaquetas ⁹⁷ .	18
Figura 2.7 - Plaquetas e braços de uma mesma estrutura dendrítica observados em dois planos de polimento diferentes. Duas situações estão mostradas: onde o plano da seção longitudinal está a) paralelo ao tronco do braço primário e b) inclinado em relação ao tronco do braço primário ⁹⁷ .	19
Figura 2.8 - Volumes de controle freqüentemente utilizados ^{293,104,105} na análise do transporte de soluto na região dos braços dendríticos. O volume de controle da figura (a) tem comprimento igual à metade do espaçamento entre os braços primários e o da figura (b), metade do espaçamento entre os braços secundários. Os volumes de controle da figura (c) têm formatos hexagonais e englobam toda a seção transversal de braços secundários ou primários.	22
Figura 2.9 - Medidas de fração volumétrica normalizada de segunda fase em ligas Al-Cu em função da taxa de resfriamento ²⁰ .	36

- Figura 2.10 - Taxa de microsegregação (I_s) e coeficiente de partição efetivo (K_{eff}) para o cromo medidos em função da distância à superfície de um lingote da liga Fe-1%C-1,5%Cr⁷. 38
- Figura 2.11 - Perfil de concentração de cromo através de dendritas equiaxiais da liga Fe-C-Cr⁵⁰. 52
- Figura 2.12 - Perfis de concentração de Sn ao longo de caminhos do tipo: a) “+” e b) “X”, medidos em dendritas colunares de amostras da liga Cu-8%Sn³⁴. As medidas foram realizadas em seções transversais ao fluxo de calor e a diferentes distâncias da superfície. 53
- Figura 2.13 - Perfis de concentração de Ni obtidos através de caminhos paralelos ao braço primário de uma dendrita da liga Cu-5%Ni. Eles foram medidos em diversas distâncias do tronco do braço primário. O perfil (1) foi obtido ao longo do tronco e, nos perfis (2), (3) e (4), a distância do caminho ao tronco aumenta nesta ordem⁵⁵. 54
- Figura 2.14 - Variação esquemática do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h) em função do tempo¹⁹¹. Três situações estão representadas: 1) superfície do metal retraíndo-se em relação à parede do molde; 2) pressão constante aplicada à interface metal-molde e 3) pressão crescente aplicada à interface metal-molde. 58
- Figura 3.1 - Fotografia do aparato experimental empregado na fundição das amostras e medidas de temperatura. O forno elétrico de resistências está no fundo, ao lado direito. O sistema de termopares com o cilindro isolante e a base refrigerada estão na frente, ao lado direito. O sistema de refrigeração com a caixa de água e a bomba hidráulica estão localizados no fundo, ao centro. O sistema de coleta de dados de temperatura, englobando o microcomputador e a interface analógico-digital, estão na frente, ao lado esquerdo. 65
- Figura 3.2 - Desenho esquemático do sistema de fundição. TM indica o termopar utilizado para a medida de temperatura. TM7 foi empregado apenas nos ensaios das condições experimentais nomeadas Eq-Inoc e Eq-SemInoc, indicadas na tabela 3.1. 66
- Figura 3.3 - Sistema de termopares utilizado nas condições experimentais Eq- 67

SemInoc e Eq-Inoc, que consiste do cilindro de material isolante térmico, dos termopares revestidos com a lama cerâmica e protegidos fora do cilindro com tubos de quartzo, e da base maciça de cobre revestida com a tinta isolante térmica à base de mulita.

Figura 3.4 - Desenho esquemático da base de cobre refrigerada usada nas condições experimentais **Col-Inoc** e **Col-SemInoc**. As dimensões estão escritas em milímetros. 69

Figura 3.5 - Malha de nós utilizada para a discretização do domínio. 76

Figura 3.6 – Resultados do algoritmo implementado e soluções da literatura, indicadas na tabela 3.6. A definição de cada situação analisada está na tabela ao lado da respectiva figura com o gráfico. 82

Figura 3.7 - Corte das amostras para análise química (“A”) e microestrutural (“M”). As setas indicam a face onde foi feita a análise química e os exames microestruturais. A figura está mostrando o corte das amostras para a condição experimental **Col-SemInoc**, porém o corte das amostras de todos os ensaios foi semelhante. 84

Figura 3.8- Divisão da fatia para análise microestrutural. 85

Figura 3.9 – Caminhos percorridos por microanálises puntiformes para caracterização da microsegregação de uma determinada dendrita através do método tradicional. 92

Figura 3.10 - Seqüência de microanálises para obtenção da concentração mínima na dendrita. 93

Figura 3.11 - Microestrutura da seção transversal, fatia 4M do ensaio Eq-SemInoc, mostrando o eutetóide $\alpha+\delta$ (fase azulada). Ataque inicial com reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 .; Ataque final com reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl_3 , 15ml. Aumento 380x. 94

Figura 4.1 - Curvas de temperatura medidas (**TM**) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares de **TM1** a **TM6**, nas posições indicadas na tabela 3.2. 96

Figura 4.2 – Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares de TM1 a TM6 , nas posições indicadas na tabela 3.2.	96
Figura 4.3 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares de TM1 a TM6 , nas posições indicadas na tabela 3.2.	97
Figura 4.4 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares de TM1 a TM6 , nas posições indicadas na tabela 3.2.	97
Figura 4.5 - Ampliação da figura 4.4.	98
Figura 4.6 - Ampliação da figura 4.4.	98
Figura 4.7 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares de TM1 a TM6 , nas posições indicadas na tabela 3.2.	99
Figura 4.8 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.	100
Figura 4.9 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.	101
Figura 4.10 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.	101
Figura 4.11 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal	102

das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

Figura 4.12 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados. 102

Figura 4.13- Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (h_{Mm}) entre o metal e a base de cobre maciça em função do tempo nas condições experimentais **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**. 104

Figura 4.14- Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (h_{Mr}) entre o metal e a água de refrigeração (base de cobre refrigerada) em função do tempo nas condições experimentais **Col-Inoc**, **Col-SemInoc** e **RCol-SemInoc**. 104

Figura 4.15 - Medida do espaçamento entre braços dendríticos secundários (S_{II}) em função da posição da fatia examinada ao longo do eixo (z), definido na figura 3.2. 106

Figura 4.16 - Medida do espaçamento entre braços dendríticos primários (S_I) em função da posição da fatia examinada ao longo do eixo (z), definido na figura 3.2. 106

Figura 4.17 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais **Eq-Inoc**. 108

Figura 4.18 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais **Eq-SemInoc**. 108

Figura 4.19 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais **Col-Inoc**. 109

Figura 4.20 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais **Col-SemInoc**. 109

Figura 4.21 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais **RCol-SemInoc**. 110

- Figura 4.22 - Curvas de microanálises (%Sn peso) realizadas através dos braços dendríticos das fatias **3M**, segundo os caminhos tipo **X**, **T1**, **T2**, **H**. As fatias foram retiradas das amostras submetidas às condições experimentais: (a) **Eq-SemInoc**; (b) **Col-SemInoc**. 112
- Figura 4.23- Macroestrutura da seção longitudinal das amostras cilíndricas obtidas nas condições: (a) **Eq-Inoc** e (b) **Eq-SemInoc**. Reagente:500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. Aumento: 2,0X. 113
- Figura 4.24- Macroestrutura da seção longitudinal das amostras cilíndricas obtidas nas condições: (a) **Col-Inoc** e (b) **Col-SemInoc**. Reagente:500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. Aumento: 2,0X. 114
- Figura 4.25- Macroestrutura da seção longitudinal da amostra cilíndrica obtida na condição **RCol-SemInoc**. Reagente:500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. Aumento: 2,0X. 115
- Figura 4.26- Microestrutura das seções (a) longitudinal e (b) transversal da fatia **1M** da amostra obtida na condição experimental **Col-SemInoc**. Reagente:20ml NH₄OH, 10ml H₂O₂. Aumento: 117X. 116
- Figura 4.27- Microestrutura das seções (a) longitudinal, fatia **3M** e (b) transversal, fatia **2M**; ambas retiradas da amostra obtida na condição experimental **Col-SemInoc**. Reagente:20ml NH₄OH, 10ml H₂O₂. Aumento: 117X. 117
- Figura 4.28- Microestrutura da seção (a) longitudinal (152x) e (b) transversal (190x), fatia **4M** do ensaio **Col-SemInoc**. Ataque inicial com reagente: 20ml NH₄OH, 10ml H₂O₂ ; Ataque final com reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. 118
- Figura 4.29- Microestrutura da seção transversal, fatia **4M** do ensaio **Eq-SemInoc**. Ataque inicial com reagente: 20ml NH₄OH, 10ml H₂O₂.; Ataque final com reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. Aumento: 152X. 119
- Figura 4.30- Microestrutura da seção longitudinal, fatia **3M** do ensaio **Eq-Inoc**. Reagente:20ml NH₄OH, 10ml H₂O₂. Aumento: 30X. 119

- Figura 4.31 - Microestrutura da seção transversal, fatia **1M** do ensaio **Col-Inoc**. 120
Reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 . Aumento: 234X.
- Figura 4.32 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura com 121
contraste de elétrons retroespalhados: (a) seção transversal, fatia **3M** ; (b) seção
longitudinal, fatia **4M** , ambas do ensaio **Col-SemInoc**.
- Figura 4.33 - Imagens da seção transversal, fatia **3M** do ensaio **Eq-SemInoc**, 122
obtidas em microscópio eletrônico de varredura com contraste de elétrons
retroespalhados: (a) Visão geral da microestrutura; (b) Detalhe de uma dendrita
escolhida.
- Figura 4.34 - Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura com 123
contraste de elétrons retroespalhados da seção transversal da fatia **1M** do
ensaio **Col-Inoc**.
- Figura 5.1 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.2, 124
pertencentes ao ensaio **Eq-SemInoc**.
- Figura 5.2 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.4, 125
pertencentes ao ensaio **Col-SemInoc**.
- Figura 5.3 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.1, 126
pertencentes ao ensaio **Eq-Inoc**.
- Figura 5.4 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.3, 127
pertencentes ao ensaio **Col-Inoc**.
- Figura 5.5 - Comparação das curvas de temperatura na posição das fatias **1M** 128
dos ensaios **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**. Estas curvas foram interpoladas a partir de
curvas experimentais fornecidas pelos termopares **TM1** e **TM3**.
- Figura 5.6 - Comparação das curvas de temperatura na posição das fatias **1M** 128
dos ensaios **Col-Inoc** e **Col-SemInoc**. Estas curvas foram interpoladas a partir
de curvas experimentais fornecidas pelos termopares **TM1** e **TM3**.
- Figura 5.7 - Derivada numérica das curvas de temperatura em relação ao tempo 129

obtida a partir dos sinais de alguns termopares, cujas curvas estão na figura 4.4 (ensaio Col-SemInoc).

Figura 5.8 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) 130 utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio Eq-Inoc.

Figura 5.9 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) 131 utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio Eq-SemInoc.

Figura 5.10 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) 131 utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio Col-Inoc.

Figura 5.11 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) 132 utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio Col-SemInoc.

Figura 5.12 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) 132 utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio RCol-SemInoc.

Figura 5.13 - Fluxo de calor total através da interface metal-parede cilíndrica 135 isolante, metal-base maciça de cobre e a parcela de radiação (q_r) na interface metal-base maciça de cobre. Ensaio Eq-SemInoc.

Figura 5.14 - Fluxo de calor total através da interface metal-parede cilíndrica 139 isolante, metal-base refrigerada de cobre e a parcela de radiação na interface metal-base refrigerada de cobre q_r . A espessura do vão na interface, caso o mecanismo de transferência de calor principal fosse a condução no ar, também está apresentada (Δx) em função do tempo. Ensaio Col-SemInoc.

Figura 5.15 - Coeficiente de sensibilidade do termopar TM1 em relação aos 142 oito valores (h_{Mr}) do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a água de refrigeração (base refrigerada à água) (X_{hiTC1}) e em relação ao coeficiente na interface metal-parede cilíndrica isolante (X_{hmTC1}). Ensaio Col-SemInoc.

- Figura 5.16 - Coeficiente de sensibilidade do termopar **TM4** em relação aos 142
oito valores (h_{Mr}) do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a
água de refrigeração (base refrigerada à água) (**XhiTC4**). Ensaio **Col-SemInoc**.
- Figura 5.17 - Coeficiente de sensibilidade do termopar **TM1** em relação aos 143
quatro componentes (h_{Mm}) do coeficiente de transferência de calor entre o
metal e a base maciça de cobre (**XhiTC1**) e em relação ao coeficiente na
interface metal-parede cilíndrica isolante (**XhmTC1**). Ensaio **Eq-SemInoc**.
- Figura 5.18 - Coeficiente de sensibilidade do termopar **TM4** em relação aos 143
quatro componentes (h_{Mm}) do coeficiente de transferência de calor entre o
metal e a base maciça de cobre (**XhiTC4**). Ensaio **Eq-SemInoc**.
- Figura 5.19 - Medida de espaçamento entre braços secundários (S_{II}) em função: 154
(a) da taxa de resfriamento (**R**) e (b) do tempo local de solidificação (t_L).
- Figura 5.20- Medida de espaçamento entre braços primários (S_I) em função: (a) 155
da taxa de resfriamento (**R**) e (b) do tempo local de solidificação (t_L).
- Figura 5.21 - Curva experimental (3M – Eq-SemInoc) e curvas resultantes dos 158
modelos de Scheil⁴⁰ e **B-F-C-K**^{54,116} para o teor de estanho (%peso) em função
da fração volumétrica acumulada de amostra (**Fv**).
- Figura 5.22 - Comparação entre os perfis de concentrações fornecidos pelo 169
modelo de Scheil⁴⁰ para plaquetas e esferas com os perfis calculados pelo
modelo proposto, onde x é a distância ao longo do volume de controle.
- Figura 5.23 - Comparação entre o perfil de concentrações de estanho fornecido 170
pelo modelo de Kobayashi¹¹⁸ e o perfil dado pelo modelo proposto, onde x é a
distância ao longo do volume de controle.
- Figura 5.24 - Concentração do sólido na interface sólido-líquido em função da 171
posição da interface durante a solidificação da morfologia esférica. Os
resultados do modelo de Nastac e Stefanescu¹²⁰ e do modelo proposto estão
mostrados, onde r indica a posição da interface ao longo do eixo radial do
volume de controle esférico.

Figura 5.25 - Comparação entre o resultado do modelo proposto e o perfil calculado por Tiller, Jackson, Rutter e Chalmers⁴⁵ para a concentração à frente de uma interface sólido-líquido movendo-se em estado estacionário; x indica a distância ao longo do volume de controle. 171

Figura 5.26 - Perfil de concentrações em um sistema isotérmico unidimensional formado por três camadas de fases distintas após evolução durante um período de 5 segundos. Estão mostrados os resultados do modelo numérico proposto e a solução analítica exata de Mei et al.²⁷¹, onde x representa a distância ao longo do volume de controle na forma de plaqueta. 172

Figura 5.27 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio **Eq-Inoc** e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z). 175

Figura 5.28 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio **Eq-SemInoc** e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z). O índice (σ_m) calculado pelo modelo **B-F-C-K** também está mostrado. 175

Figura 5.29 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio **Col-Inoc** e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z). 176

Figura 5.30 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio **Col-SemInoc** e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z). O índice (σ_m) calculado pelo modelo **B-F-C-K** também está mostrado. 176

Figura 5.31 - Fração volumétrica (%) do microconstituente eutetóide (V_v) de cada ensaio em função da coordenada (z) de onde foram retiradas as fatias de medida. As barras de erro indicam o intervalo de estimativa da média para um nível de confiança de 95%. 177

Figura 5.32 - Teor de estanho mínimo (%Sn peso) (C_{min}) medido no corpo das dendritas. O eixo das abcissas indica a posição (z) da fatia de medida. O 177

intervalo para estimativa da média tem um nível de confiança de 95% e está indicado por barras de erro.

Figura 5.33 - Coeficientes α definido por Brody-Flemings⁵⁴, em função da posição (z) da fatia de medida. 179

Figura 5.34 - Variação do índice de desvio de segregação medido (σ_m) em função da taxa de resfriamento medida (R). 180

Figura 5.35 - Raio de curvatura da ponta do braço primário da dendrita (ρ_d) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Kurz-Fisher-Esaka^{159,160} (KFE), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente. 182

Figura 5.36 - Concentração de estanho (%Sn peso) no sólido da ponta do braço primário da dendrita (C_s^*) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Kurz-Fisher-Esaka^{159,160} (KFE), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente. 183

Figura 5.37 - Raio da ponta do braço primário da dendrita (ρ_d) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Laxmanan¹⁵⁵ (LAX), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente. 183

Figura 5.38 – Concentração de estanho (%Sn peso) no sólido da ponta do braço primário da dendrita (C_s^*) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Laxmanan¹⁵⁵ (LAX), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente. 184

Figura 5.39 - Evolução do índice de desvio de segregação (σ_m) em diversas simulações das fatias 1M e 3M do ensaio Eq-SemInoc em função da temperatura instantânea do volume de controle. As seguintes condições foram testadas: ausência de difusão no sólido ($D=0$); ausência de coalescimento (SC) e taxa de resfriamento constante (RC). Os resultados do modelo completo (MC), onde nenhum efeito foi desconsiderado, também estão reportados. A linha pontilhada indica a temperatura de final de solidificação (temperatura da reação peritética). 187

- Figura 5.40 - Perfis de concentração obtidos em diversas temperaturas a partir do modelo numérico proposto aplicado à fatia **1M** do ensaio **Eq-SemInoc**. 188
- Figura 5.41 - Módulo da diferença entre σ_m na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) e σ_m no final da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$), obtidos a partir do modelo numérico, em função da posição da fatia de medida. 189
- Figura 5.42 - Posição da interface sólido-líquido nas fatias **1M** e **3M** do ensaio **Eq-SemInoc** obtida através do modelo numérico proposto. A indicação **RC** das curvas significa que uma taxa de resfriamento constante média foi utilizada, enquanto que as curvas **Tt** utilizaram as curvas medidas de temperatura para definir a temperatura do volume de controle. As curvas com indicação **BF** mostram a movimentação parabólica assumida no modelo de Brody e Flemings⁵⁴ e outros modelos analíticos. 190
- Figura 5.43 - Índices de desvio de segregação (σ_m) calculados pelo modelo numérico proposto baseado em uma taxa de resfriamento média constante (**RC**) por toda a simulação. 191
- Figura 5.44 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **1M** do ensaio **Eq-Inoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) também estão mostrados. 194
- Figura 5.45 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **4M** do ensaio **Eq-Inoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) também estão mostrados. 195
- Figura 5.46 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **1M** do ensaio **Eq-SemInoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) também estão mostrados. 195
- Figura 5.47 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **3M** do ensaio **Eq-SemInoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na 196

temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

Figura 5.48 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **4M** do ensaio **Eq-SemInoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados. 196

Figura 5.49 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **1M** do ensaio **Col-Inoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados. 197

Figura 5.50 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **4M** do ensaio **Col-Inoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados. 197

Figura 5.51 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **1M** do ensaio **Col-SemInoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados. 198

Figura 5.52 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **3M** do ensaio **Col-SemInoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados. 198

Figura 5.53 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **4M** do ensaio **Col-SemInoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados. 199

Figura 5.54 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **1M** do ensaio **RCol-Inoc**. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados. 199

Figura 5.55 - Perfis de concentração obtidos a partir do modelo matemático 202

proposto aplicado às fatias **3M** dos ensaios **Col-SemInoc** e **Eq-SemInoc** e perfis tipo “H” medidos entre braços de dendrita nas mesmas fatias.

205

Figura 5.56 - Montagem do perfil de concentração baseado em valores obtidos a partir dos perfis dados pelo modelo de Scheil⁴⁰ para concentrações médias de 5,0 a 10,0%. Os perfis de Scheil com concentrações nos extremos da faixa escolhida também estão mostrados.

206

Figura 5.57 - Perfis de teor de estanho em função da fração volumétrica acumulada de amostra obtidos a partir das microanálises aleatórias da amostra **3M Eq-SemInoc** e calculados pelo modelo matemático proposto.

207

Figura 5.58 - Perfis de teor de Sn em função da fração volumétrica acumulada de amostra para a fatia **3M**, ensaio **Eq-SemInoc**. O modelo composto I é uma composição de vários perfis obtidos pelo modelo para diversos valores de S_{II} , enquanto que o modelo composto II é o modelo composto I adicionado de um perfil calculado a partir do espaçamento entre braços primários S_I .

208

Figura 5.59 - Perfil (**XH**) construído a partir de uma mistura dos perfis de concentração medidos entre braços primários (**X**) e secundários (**H**) na fatia **3M** do ensaio **Eq-SemInoc**. O perfil obtido por microanálises aleatórias (**3M Eq-SemInoc**) também está mostrado para comparação.

209

Figura 5.60 - Perfil (**XH**) construído a partir de uma mistura dos perfis de concentração medidos entre braços primários (**X**) e secundários (**H**) na fatia **3M** do ensaio **Col-SemInoc**. O perfil obtido por microanálises aleatórias (**3M Col-SemInoc**) também está mostrado para comparação..

Figura 5.61 - Perfis de concentração de estanho medido (**1M Col-Inoc**) e calculados pelo modelo numérico proposto aplicado à estrutura globular e de plaqueta.

215

Figura 5.62 - Perfil de concentração de Sn em função da distância radial, onde $r=0\mu\text{m}$ representa o centro do glóbulo e $r=11\mu\text{m}$ representa a região entre dois glóbulos. Este perfil foi obtido pelo modelo que utiliza a morfologia esférica.

216

LISTA DE TABELAS

Descrição da Tabela	Página
Tabela 2.1 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Mn e Ni em função da distância à superfície (Z) na amostra do aço SAE4340 solidificada direcionalmente ⁵³ .	41
Tabela 2.2 - Concentração mínima normalizada de Cu (C_{min}') medida no centro da dendrita em função da distância (Z) à superfície da amostra da liga Al-4,7%Cu solidificada direcionalmente através de uma base refrigerada a ar ou a água ⁹⁷ .	41
Tabela 2.3 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Ni e Cr em função da distância à superfície (Z) da amostra do aço SAE4340 solidificada direcionalmente ¹⁷⁰ .	41
Tabela 2.4 – Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Ni e Ag em função da distância à superfície (Z) nos lingotes das ligas Cu-Ni e Cu-Ag de diversos teores médios ⁵⁵ .	42
Tabela 2.5 – Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Ni e Zn em função da posição em relação à superfície de amostras da liga Cu-30%Ni e do latão de corte fácil ²⁹⁶ . O parâmetro α definido pela equação 2.12 também está indicado.	42
Tabela 2.6 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) e coeficiente de partição efetivo ($K_{eff} = C_{min}/C_0$) de Sn em função da distância à superfície (Z) na amostra da liga Cu-8%Sn solidificada direcionalmente ³⁴ . A taxa de resfriamento (R) e a razão entre o tempo local de solidificação e o quadrado da metade do espaçamento entre braços secundários ($4t_L/S_{II}^2$) também estão indicados.	43
Tabela 2.7 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) e coeficiente de partição efetivo ($K_{eff} = C_{min}/C_0$) de Ni e Cr em função da distância à superfície (Z) em amostras de aços inoxidáveis austeníticos 18Cr-8Ni e 25Cr-20Ni, solidificadas direcionalmente ⁷⁴ .	43
Tabela 3.1 - Condições dos experimentos e seqüência em que foram	63

executados.

Tabela 3.2 - Posição dos termopares segundo o sistema de coordenadas definido na figura 3.2, para os ensaios nas condições experimentais definidas na tabela 3.1. 68

Tabela 3.3 - Temperatura utilizada como condição inicial para solução direta da equação de transferência de calor e o seu tempo correspondente na curva experimental. 72

Tabela 3.4 - Nós da malha definida na figura 3.5 mais próximos aos termopares TM5 e TM6, cujas posições estão definidas na tabela 3.2. 73

Tabela 3.5 - Espaçamento da malha (mm) de nós esquematizada na figura 3.5, utilizada para obtenção da solução numérica da equação diferencial de condução de calor aplicada a cada ensaio. 76

Tabela 3.6 - Casos utilizados para verificação do algoritmo para solução direta da equação diferencial. 79

Tabela 3.7 - Nós da malha definida na figura 3.5 mais próximos aos termopares cujas posições estão definidas na tabela 3.2. 83

Tabela 3.8 - Coordenada z (mm) da posição de cada fatia do tipo "M" analisada. 84

Tabela 3.9 - Métodos utilizados para as análises químicas das fatias do tipo "A" indicadas na figura 3.7: a) Espectrometria de emissão óptica; b) Espectrofotometria de plasma; c) Eletrogravimetria; d) Gravimetria (ácido nítrico); e) Espectrometria de plasma. 85

Tabela 3.10 - Análises do teor de estanho (%Sn em peso) das amostras de referência. 89

Tabela 4.1 - Análises químicas das fatias do tipo "A", indicadas na figura 3.7, executadas através dos métodos mostrados na tabela 3.9. 95

Tabela 4.2 - Tempo local de solidificação (t_L) obtido a partir do sinal de cada 99

termopar (TM), cujas posições estão indicadas na tabela 3.2.

Tabela 4.3 - Taxa de resfriamento média (**R**) obtida a partir do sinal de cada termopar (TM), cujas posições estão indicadas na tabela 3.2. 100

Tabela 4.4 - Coeficiente de transferência de calor global e médio (**h_m**) na interface metal-parede cilíndrica isolante. 103

Tabela 4.5 - Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (**h_{Mm}**) entre o metal e a base maciça de cobre em função do tempo. 103

Tabela 4.6 - Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (**h_{Mr}**) entre o metal e a água de refrigeração (base refrigerada à água) em função do tempo. 103

Tabela 4.7 - Espaçamento entre braços dendríticos secundários (**S_{II}**) medido nas diversas fatias dos vários ensaios. A coordenada (**z**) de cada fatia ao longo do eixo longitudinal, o número de campos examinados, o desvio padrão da amostra (**σ_{n-1}**) e o intervalo ao redor da média (**I.C.**) com um nível de confiança de 95% também estão indicados. 105

Tabela 4.8 - Espaçamento entre braços dendríticos primários (**S_I**). A coordenada (**z**) de cada fatia examinada ao longo do eixo longitudinal, o número de campos examinados, o desvio padrão da amostra (**σ_{n-1}**) e o intervalo ao redor da média (**I.C.**) com um nível de confiança de 95% também estão indicados. 106

Tabela 4.9 - Média aritmética das 100 ou 150 microanálises aleatórias executadas em cada uma das fatias tipo "M" escolhidas para análise. O intervalo de estimativa da média (**IC**) com 95% de confiança também está mostrado. 110

Tabela 4.10 - Índice de desvio de segregação (**σ_m**), concentração mínima (**C_{min}**) em %Sn(peso) e a fração volumétrica de eutetóide (**V_v%**) para cada fatia analisada. A coordenada (**z**) da posição de onde a fatia foi retirada também está indicada. Ao lado de (**C_{min}**) e (**V_v**) estão mostrados os respectivos intervalos de estimativa com 95% de confiança (**IC**). 111

Tabela 5.1 - Variação dos componentes do coeficiente de transferência de calor (Δh_i), coeficientes de sensibilidade médios $\frac{\partial h_i}{\partial TM}$ e erro percentual correspondente para o ensaio Col-SemInoc .	147
Tabela 5.2 - Variação dos componentes do coeficiente de transferência de calor (Δh_i), coeficientes de sensibilidade médios $\frac{\partial h_i}{\partial TM}$ e erro percentual correspondente para o ensaio Eq-SemInoc .	148
Tabela 5.3 - Índices de desvio de microsegregação (σ_m) medidos nos ensaios e calculados pelos modelos de Brody e Flemings ⁵⁴ , corrigido por Clyne e Kurz ¹¹⁶ (B-F-C-K), e pelo modelo de Scheil ⁴⁰ .	158
Tabela 5.4 - Concentrações de estanho (%Sn peso) utilizadas como condição inicial para as fatias onde foram realizadas as simulações matemáticas.	161
Tabela 5.5 - Fração volumétrica de eutético medida por Sarreal e Abbaschian ²⁰ (Fve Medido) e calculada (Fve Modelo) pelo modelo numérico para diversas amostras com suas correspondentes taxas de resfriamento (R) e tempos locais de solidificação (t_L).	173
Tabela 5.6 - Índice de desvio de microsegregação (σ_m) medido e calculado através do modelo numérico proposto. Dois índices foram fornecidos pelo modelo numérico: um índice logo após o término da solidificação (T=799°C) e outro após o resfriamento até a temperatura final (T=350°C). As coordenadas de cada fatia de medida também estão indicadas.	174
Tabela 5.7 - Velocidade da isoterma liquidus, que deve ser aproximadamente igual à velocidade da ponta do braço primário da dendrita colunar.	182
Tabela 5.8 - Índices Cmin e Vv medidos e reportados na tabela 4.10, comparados com os índices calculados pelo modelo numérico proposto.	200
Tabela 5.9 - Comparação da microsegregação entre estruturas colunares e equiaxiais, onde Var indica o método utilizado para alterar a estrutura (variáveis térmicas -T; adição de inoculante-I), Vv é fração volumétrica de eutetóide, σ_m^M e σ_m^C são os coeficientes de desvio de segregação medidos e	210

calculados pelo modelo proposto, respectivamente; **C** e **E** indicam estrutura colunar e equiaxial, respectivamente.

Tabela 5.10 - Medida da distância entre regiões interdendríticas (**DI**) e do espaçamento entre braços secundários de dendrita (**S_{II}**) já reportados na tabela 4.7. Estão também indicadas as estimativas de intervalos com confiança de 95%. As fatias com estrutura colunar estão identificadas como **C**, enquanto aquelas com estruturas equiaxiais, como **E**. 212

Tabela 5.11 - Comparação do índice de desvio de segregação (σ_m), concentração mínima da dendrita (**Cmin**) e fração volumétrica de eutetóide (**Vv**) obtidos em pares de amostras onde as condições térmicas foram semelhantes, mas uma das amostras sofreu adição de inoculante. O valor $\Delta\sigma_m$ indica a variação de σ_m devido à adição do inoculante. As estruturas estão identificadas como: **Col**=colunar, **Eq**=equiaxial e **Glob**=estrutura não-dendrítica ou globular. 213

Tabela 5.12 - Índice de desvio de microsegregação (σ_m) medido nas fatias **1M** e **4M** dos ensaios realizados nas diversas condições experimentais indicadas no projeto fatorial da tabela 3.1. 217

Tabela 5.13 - Efeitos principais e de interação das condições térmicas e da adição de inoculante sobre o índice de desvio de segregação (σ_m). 217

LISTA DE SÍMBOLOS

- A** : Constante de proporcionalidade definida na equação (2.3);
- A** : Área analisada na contagem do número de braços primários de dendrita;
- A_N, A_S, A_E, A_W** : área das faces superior, inferior, direita e esquerda dos elementos de volume utilizados na simulação de transferência de calor e massa;
- B** : Constante de proporcionalidade definida na equação (2.3);
- C** : Concentração;
- C_E** : Concentração de soluto do volume finito **E**;
- C_i, C_{i+1}** : Concentração nas fases adjacentes **i** e **i+1**, respectivamente;
- C_i^{*}, C_{i+1}^{*}** : Concentração nas fases adjacentes **i** e **i+1**, respectivamente, junto à interface entre as mesmas;
- C_L** : Concentração no líquido;
- C_L^{*}** : Concentração no líquido junto à interface sólido-líquido;
- C_o** : Concentração média;
- C_{min}** : Concentração mínima medida no corpo da dendrita;
- C_p** : Calor específico;
- C_p** : Concentração de soluto média do elemento de volume **P**;
- C_{PE}^{*}** : Concentração à direita da interface no elemento de volume das simulações de microsegregação;
- C_{pL}** : Calor específico do líquido;
- C_{pS}** : Calor específico do sólido;
- C_{pi}, C_{pi+1}** : Calor específico nas fases adjacentes **i** e **i+1**, respectivamente;
- C_{PW}^{*}** : Concentração à esquerda da interface no elemento de volume das simulações de microsegregação;
- C_s** : Concentração no sólido;
- C_s^{*}** : Concentração no sólido junto à interface sólido-líquido, ou junto à ponta do braço dendrítico;
- C_w** : Concentração de soluto do volume finito **W**;
- D_E** : Coeficiente de difusão calculado na concentração do volume finito **E**;
- D_i, D_{i+1}** : Coeficiente de difusão nas fases adjacentes **i** e **i+1**, respectivamente;
- D_L** : Coeficiente de difusão no líquido;
- D_P** : Coeficiente de difusão calculado utilizando a concentração do volume finito **P**;
- D_s** : Coeficiente de difusão no sólido;
- D_w** : Coeficiente de difusão calculado utilizando a concentração do volume finito **W**;
- $\tilde{D}_{\alpha_{Cu-Sn}}$** : Coeficiente de interdifusão na fase α do sistema Cu-Sn;
- $\tilde{D}_{\beta_{Cu-Sn}}$** : Coeficiente de interdifusão na fase β do sistema Cu-Sn;
- $\tilde{D}_{\alpha_{Cu-Zn}}$** : Coeficiente de interdifusão na fase α do sistema Cu-Zn;

$\tilde{D}_{\beta_{\text{Cu-Zn}}}$: Coeficiente de interdifusão na fase β do sistema Cu-Zn;

Ei : Função integral exponencial²¹⁶, definida como $Ei(x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt$

E_q : Erro quadrático entre as temperaturas medidas e calculadas;

f_i : Fração volumétrica da fase i no volume de controle;

f_s : Fração de sólido;

f_v : Fração volumétrica;

f_N : Fração normalizada de 2ª. fase;

f_E : Fração volumétrica da fase à direita da interface dentro do volume finito das simulações de microsegregação;

G : Gradiente de temperatura na interface sólido-líquido;

H : Entalpia;

H_L : Entalpia da fase líquida;

H_S : Entalpia da fase sólida;

h : Coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde;

h_{BA} : Coeficiente de transferência de calor através da interface entre a parede interna da base refrigerada e a água de refrigeração;

h_{BP} : Coeficiente de transferência de calor relativo à condução através da parede da base refrigerada;

h_{Br} : Coeficiente de transferência de calor através da interface metal- superfície da base de cobre refrigerada;

h_c : Coeficiente de transferência de calor entre a parede isolante e o ambiente;

h_{CR} : Coeficiente de transferência de calor através da interface de contato entre o metal e o revestimento isolante;

h_I : Coeficiente de transferência de calor através da interface revestimento-molde;

h_m : Coeficiente de transferência de calor na interface metal-base cilíndrica isolante;

h_M : Coeficiente de transferência de calor na interface metal-base de cobre;

h_{Mr} : Coeficiente de transferência de calor metal-água de refrigeração;

h_{Mm} : Coeficiente de transferência de calor na interface metal-base maciça de cobre;

h_R : Coeficiente de transferência de calor através do revestimento isolante;

h_1, h_2, \dots, h_n : Componentes dos coeficientes de transferência de calor entre as superfícies do metal e do molde

\vec{h} : Vetor que representa todos os componentes do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde;

Id : Índice de severidade de microsegregação definido como $(C_{max} - C_{min})$;

Im : Índice de severidade de microsegregação definido como (C_{min}) ;

Io : Índice de severidade de microsegregação definido como (C_o/C_{min}) ;

Is : Taxa de microsegregação definido como (C_{max}/C_{min}) ;

Iv : Função de Ivantsov, definida como $Iv(x) = x \cdot \exp(x) \cdot Ei(x)$

K : Constante de proporcionalidade definida pela equação (2.8);

K : Condutividade térmica;

K_g : Condutividade térmica do ar;

K_L : Condutividade térmica do líquido;

K_S : Condutividade térmica do sólido;

K_i, K_{i+1} : Condutividade térmica nas fases adjacentes *i* e *i+1*, respectivamente;

K_N, K_S, K_E, K_W : Condutividade térmica calculada nas faces superior, inferior, direita e esquerda dos elementos de volume utilizados nas simulações de transferência de calor;

k : Coeficiente de partição de soluto;

k : Índice do instante de tempo nas simulações de transferência de calor e massa;

k_{i,i+1} : Coeficiente de partição de soluto entre as fases *i* e *i+1*, definido como

$$k_{i,i+1} = C_i / C_{i+1};$$

K_{eff} : Coeficiente de partição efetivo definido como (C_{min}/C_o) ;

K_{eff} : Condutividade térmica efetiva da parede cilíndrica isolante;

L : Comprimento do volume de controle;

L : Coordenada longitudinal (*z*) do contorno superior do domínio espacial analisado nas simulações de transferência de calor;

m_{i+1} : Função que fornece a temperatura de equilíbrio da fase *i+1* quando esta tem concentração C_{i+1} ;

m_{i+1} : Inclinação da linha liquidus;

N : Número de braços primários de dendrita;

N : Número de elementos de volume utilizados na discretização do volume de controle empregado nas simulações de microsegregação;

N_{Sn} : Fração atômica de Sn;

n : Número total de microanálises executadas em coordenadas aleatórias;

n : Número total dos valores do coeficiente de transferência de calor na interface metal molde;

n : Expoente na equação (2.3);

n̄ : Versor normal à superfície da ponta da dendrita;

Pe : Número de Peclet definido como $(Pe = V \rho_d / 2\alpha)$;

p : Número total de medidas de temperatura coletadas por um termopar;

p : Probabilidade de um ponto de coordenadas aleatórias localizar-se em uma região da amostra com teor de soluto maior do que um determinado valor;

Q : Energia de ativação para a difusão;

Q̇ : Quantidade de calor extraído do volume de controle por unidade de tempo, por unidade de volume;

- Q_N, Q_S, Q_E, Q_W : Fluxos de calor ou soluto que entram através das faces superior, inferior, direita e esquerda dos elementos de volume utilizados nas simulações de transferência de calor e massa;
- q : Probabilidade de um ponto de coordenadas aleatórias localizar-se em uma região da amostra com menor teor de soluto do que um determinado valor;
- q : Número de termopares utilizados no cálculo do erro quadrático do processo de solução inversa da equação diferencial de transferência de calor;
- q : Fluxo de calor médio através da interface metal-molde;
- q_s : Parcela do fluxo de calor q devido à condução entre os pontos de contato na interface metal-molde;
- q_c : Parcela do fluxo de calor q devido à condução e convecção no gás entre os vãos na interface metal-molde;
- q_r : Parcela do fluxo de calor q devido à radiação através dos vãos na interface sólido-líquido;
- R : Coordenada radial da interface parede cilíndrica isolante-meio ambiente;
- R_i : Coordenada radial da interface metal-parede cilíndrica isolante;
- r : Coordenada radial das amostras cilíndricas;
- \bar{r} : Coordenada espacial;
- $S(t)$: Tamanho do volume de controle utilizado nas simulações de microsegregação em função do tempo;
- Δs : Espaço entre braços primários de dendrita;
- Δs_{II} : Espaçamento entre braços secundários de dendrita;
- $S_{i,i+1}$: Posição da interface entre as fases i e $i+1$;
- T : Temperatura;
- T_a : Temperatura da água de refrigeração utilizada nas simulações de transferência de calor envolvendo o molde refrigerado;
- TC : Temperatura calculada pelo modelo matemático de transferência de calor;
- T_f : Temperatura de fusão;
- T_i, T_{i+1} : Temperatura nas fases adjacentes i e $i+1$, respectivamente;
- T_L : Temperatura liquidus;
- TM : Temperatura medida durante a solidificação das amostras metálicas;
- TM_i : Temperatura medida pelo termopar i durante a solidificação das amostras metálicas;
- $TM_{inicial}$: Temperatura inicial do metal nas simulações matemáticas de transferência de calor;
- $Tm_{inicial}$: Temperatura inicial da parede isolante nas simulações matemáticas de transferência de calor;

$T_M(r,t)$: Temperatura do contorno superior do domínio onde foi feita a simulação matemática de transferência de calor;

T_S : Temperatura solidus;

T_M : Temperatura na superfície do metal na interface de contato metal-molde;

$T_{\text{peritético}}$: Temperatura da reação peritética;

T_R : Temperatura da superfície do molde metálico ou revestimento na interface metal-molde;

T_{ref} : Temperatura de referência para o cálculo da entalpia;

T_N, T_S, T_E, T_W : Temperatura dos elementos de volume acima, abaixo, à direita e à esquerda de um elemento de volume considerado nas simulações de transferência de calor;

T_{sM}, T_{sm} : Temperatura da interface metal-parede cilíndrica isolante do lado do metal e do lado da parede isolante, respectivamente;

$T_{s\infty}$: Temperatura da superfície externa da parede cilíndrica isolante, em contato com o meio-ambiente;

$T_2 ; T_1$: Temperaturas médias das superfícies do metal e do molde em contato na interface metal-molde;

\bar{T} : Temperatura média definida como $(T_{\text{liquidus}} + T_{\text{solidus}})/2$;

T_{∞} : Temperatura no líquido distante da interface sólido-líquido;

T_{∞} : Temperatura ambiente utilizada nas simulações de transferência de calor;

T^* : Temperatura na interface sólido-líquido;

t : Tempo;

t_L : Tempo local de solidificação;

t_{TL} : Instante no qual a temperatura em um ponto atinge a temperatura liquidus;

t_{TP} : Instante no qual a temperatura em um ponto atinge a temperatura da reação peritética;

t_{TS} : Instante no qual a temperatura em um ponto atinge a temperatura solidus;

V : Velocidade da interface sólido-líquido;

V : Volume dos elementos utilizados nas simulações de transferência de massa e de calor;

V_n : Componente da velocidade da interface sólido-líquido na direção de \vec{n} .

V_v : Fração volumétrica de eutetóide;

X_{hiTM} : Coeficiente de sensibilidade definido pela equação (2.35);

$X(t)$: Posição da interface sólido-líquido no interior do volume de controle utilizado para as simulações de microsegregação;

x_p : Coordenada do nó localizado sempre no centro do volume finito P utilizado para as simulações de microsegregação;

Z : Distância nas amostras em relação à superfície;

z : Coordenada ao longo do eixo longitudinal nas amostras cilíndricas;

w : Fração de vazios no material da parede cilíndrica isolante;

Símbolos Gregos:

α : Parâmetro de Brody-Flemings⁵⁴, definido pela equação (2.12);

α : Difusividade térmica do líquido

α : Fase mais rica em cobre do sistema Cu-Sn;

α' : Parâmetro de Brody-Flemings⁵⁴ corrigido por Clyne e Kurz⁸⁹ ;

β : Fase de concentração aproximada 24,6%Sn (peso) do sistema Cu-Sn;

Δx : Espessura de um vão hipotético ideal na interface metal-molde;

ΔH_f : Calor latente de fusão;

$\Delta H_{i,i+1}$: Calor latente envolvido na transformação da fase i para a fase $i+1$;

$\Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_n$: Correções dos componentes do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde;

Δr : Espaçamento ao longo do eixo radial da malha utilizada nas simulações de transferência de calor;

ΔT : Intervalo de solidificação definido como a diferença entre as temperaturas liquidus e solidus;

Δt : Intervalo de tempo utilizado nas simulações de transferência de calor e massa;

Δz : Espaçamento ao longo do eixo longitudinal da malha utilizada nas simulações de transferência de calor;

δ : Fase de concentração aproximada 32,55%Sn (peso) do sistema Cu-Sn;

δr_E : Distância entre o nó e a face direita do elemento de volume;

δr_w : Distância entre o nó e a face esquerda do elemento de volume;

δx_E^+ : Distância entre a face direita do volume P e o nó localizado no interior do volume E ;

δx_E^- : Distância entre o nó localizado no interior do volume P e a face direita deste elemento;

δx_w^+ : Distância entre a face esquerda do volume P e o nó localizado no interior do volume W ;

δx_w^- : Distância entre o nó localizado no interior do volume P e a face esquerda deste elemento;

ε : Parâmetro utilizado para fixar a variação relativa de h_i no cálculo da derivada numérica definida pela equação (5.3);

ε_M : Emissividade do metal;

ε_R : Emissividade do molde ou revestimento;

\varnothing : Distância média entre os centros dos glóbulos da estrutura globular ou não-dendrítica;

γ : Fase de concentração aproximada 27,0%Sn (peso) do sistema Cu-Sn;

γ_{SL} : Energia de interface sólido-líquido;

ρ : Densidade;

$\rho_i \rho_{i+1}$: Densidade nas fases adjacentes i e $i+1$, respectivamente;

ρ_d : raio de curvatura na ponta do braço dendrítico;

σ : Constante de Stefan-Boltzmann.

σ_m : Índice de desvio de segregação;

σ_{n-1} : Desvio padrão das medidas na amostra.

σ^2 : Variância da distribuição onde um evento consiste no número de pontos, de um conjunto de n pontos aleatoriamente distribuídos sobre a estrutura, que se localiza em uma região de concentração menor ou igual a um determinado valor;

σ_f^2 : Variância da distribuição onde um evento consiste na fração de pontos, de um conjunto de n pontos aleatoriamente distribuídos sobre a estrutura, que se localiza em uma região de concentração menor ou igual a um determinado valor;

RESUMO

Os processos de fundição que visam a obtenção de produtos fundidos com formatos e propriedades mais próximos dos necessários ao produto final demandam um conhecimento detalhado das relações entre processo e microestrutura e entre microestrutura e propriedades. Não há dúvida de que aspectos microestruturais como o tamanho, a morfologia e o nível de microsegregação da estrutura dendrítica são importantes em definir as suas propriedades. Por outro lado, as variáveis de processo que afetam a transferência de calor no sistema estão entre as mais importantes em definir as características da microestrutura bruta de fundição. O presente trabalho tem como objetivo principal estudar os efeitos de algumas variáveis do processo de fundição na microsegregação de ligas fundidas em moldes metálicos. Para este fim, escolheu-se a liga Cu-8%Sn, que foi obtida na forma de amostras solidificadas unidirecionalmente. Os efeitos de diferentes sistemas de extração de calor, diferentes temperaturas de vazamento e da adição de inoculante foram investigados. Dois tipos de sistema de extração de calor foram empregados, um utilizando uma base de cobre refrigerada a água, outro uma base maciça de cobre revestida superficialmente com uma tinta isolante térmica. As temperaturas de vazamento escolhidas foram 1110°C e 1270°C e o inoculante adicionado foi a liga Cu-50%Zr. Modelos matemáticos para a transferência de calor e massa no sistema foram desenvolvidos para auxiliarem no entendimento dos fenômenos importantes envolvidos na solidificação das amostras.

As temperaturas em diversos pontos do metal foram medidas durante a sua solidificação através de um sistema digital de coleta de dados. Os resultados foram utilizados para o cálculo de diversos parâmetros, como o coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre. O nível de microsegregação das amostras foi calculado a partir de microanálises conduzidas através de uma microsonda acoplada a um microscópio eletrônico de varredura. Imagens de microscopia ótica e de varredura auxiliaram nas medidas de espaçamento entre braços de dendrita e na interpretação da morfologia dendrítica.

A partir dos resultados, observou-se que é possível modelar matematicamente a transferência de calor no sistema sem a consideração detalhada de efeitos macro e microestruturais. Notou-se, também, que há um decréscimo no nível de microsegregação próximo à superfície das amostras, efeito este que só pode ser modelado matematicamente quando as curvas experimentais de temperatura durante a solidificação forem conhecidas. Verificou-se que a estrutura colunar apresentou um menor nível de microsegregação do que a estrutura equiaxial, o que parece estar relacionado com a maior facilidade de homogeneização da estrutura colunar durante a solidificação.

ABSTRACT

Casting processes which aim at products of near-net-shape and near-net-properties need a detailed knowledge of the relationship between processing variables and microstructure, and between microstructure and properties. It is well known that microstructural features, such as dendrite size, morphology and microsegregation severity have a tremendous effect on casting product properties. In addition to it, the processing variables on which heat transfer in the system depends arise as the most important ones to define the characteristics of as-cast microstructures. The main objective of this work is to study the effects of some processing variables on the microsegregation of permanent mould cast alloys. Directionally solidified samples of a Cu-8%Sn alloy were chosen to be studied, and the effects of inoculation, different heat extraction devices and different pouring temperatures were investigated. The pouring temperatures were 1110°C and 1270°C, and a Cu-50%Zr alloy was added for inoculation. Mathematical models of heat and mass transfer for the system were developed to help understand the important phenomena underlying the solidification of the samples.

During solidification, temperatures were measured at some points within the samples by means of thermocouples connected to a data acquisition system. The measured temperatures were used to calculate some parameters, such as the heat transfer coefficient between the alloy and a copper chill. Severity of microsegregation was assessed through microanalysis carried out with the microprobe of a scanning electron microscope. Dendrite arm spacing measurements and the examination of dendrite morphology were made on optical and scanning electron microscope images.

Results have shown that proper mathematical models of heat transfer does not need to account for detailed effects of macro and microstructural features. Severity of microsegregation was noticed to decrease along samples, towards their surfaces. This trend cannot be modelled unless temperature measurements during solidification are provided. Columnar dendrites have shown less microsegregation than equiaxed ones, which seems likely to be the effect of a higher homogenization degree of the columnar structures.

1 - INTRODUÇÃO

A tendência mundial de redução de custos no processamento de metais levou à investigação e ao surgimento de processos de fundição em que o formato do produto resultante está mais próximo do formato do produto final (“Near Net Shape Casting - NNSC”)¹⁻⁴. Porém, para que estes processos sejam viáveis, as propriedades do seu produto também devem estar mais próximas daquelas do produto final, implicando em um maior controle de processamento e conhecimento da relação entre as variáveis de processo e as propriedades do produto.

Sabe-se que a microestrutura de um material tem grande efeito sobre as suas propriedades^{5,6}, logo uma das etapas da investigação da relação processo-propriedade de um material é o estudo da influência do processo na formação de sua microestrutura.

A microsegregação de elementos de liga, seja em maior ou menor intensidade, está quase sempre presente nas estruturas brutas de fundição obtidas através de processos como lingotamento convencional⁷, lingotamento contínuo⁸, lingotamento contínuo de tiras⁹, fundição de peças em areia ou em moldes metálicos⁷ e em processos de soldagem¹⁰. Além disso, a microsegregação pode transcender às operações de conformação a frio ou a quente, revelando-se na forma de regiões bandeadas em lingotes laminados ou regiões globulares em lingotes forjados^{11,12}. A presença da microsegregação afeta negativamente propriedades do material como a ductilidade, o limite de ruptura, a resistência à corrosão, a resistência ao desgaste, além de prejudicar o acabamento superficial de revestimentos anodizados em ligas de alumínio^{11,13}. Defeitos de fundição chamados de “pin-holes” ou “blow-holes” também têm sua origem na microsegregação¹⁴. Particularmente, observa-se que a eliminação da microsegregação é a grande responsável por um aumento de 40% no alongamento de ligas Cu-8%Sn, com uma diminuição de apenas 10% no limite de ruptura e 7% no limite de escoamento¹⁵. Ahearn e Quigley¹⁶ notaram que a redução em área de um aço SAE4330 aumentava de até 50% após o tratamento de homogeneização, concluindo que a maior causa disso era a diminuição da microsegregação.

O tratamento térmico de homogeneização é frequentemente utilizado para reduzir a microsegregação em metais e obter as propriedades necessárias ao produto final ou a uma posterior conformação mecânica¹⁵. Porém, este tratamento pode ser inviável se envolver altos custos relacionados às temperaturas e aos tempos de tratamento requeridos^{11,17,18}. A alteração das variáveis do processo de fundição visando diminuir a microsegregação durante a sua formação seria um método alternativo que necessitaria de um melhor conhecimento da relação processo-microestrutura.

A literatura apresenta alguma investigação sobre o efeito da taxa de resfriamento e do modo de solidificação (colunar ou equiaxial) sobre a microsegregação. As

evidências experimentais mostram que a taxa de resfriamento precisa ser alterada algumas ordens de grandeza para afetar sensivelmente a microsegregação^{19,20}. Normalmente, dentro de um mesmo processo, a flexibilidade das variáveis que afetam o comportamento térmico durante a solidificação não é suficiente para modificar a taxa de resfriamento de forma que a microsegregação seja influenciada significativamente. Este aspecto é mais crítico em regiões internas do metal, distantes da superfície em contato com o meio de extração de calor.

Algumas evidências mostram que há diferenças entre a microsegregação da região colunar e equiaxial de um lingote fundido^{7,21-25}. No presente trabalho serão modificadas as variáveis que controlam o comportamento térmico do processo de solidificação visando alterar a macroestrutura do lingote e, portanto a sua microsegregação. A técnica de adição de inoculante ao banho metálico também será utilizada para modificar a macroestrutura sem alterar o comportamento térmico do sistema.

A liga Cu-8%Sn foi escolhida para estudar a microsegregação pois o seu diagrama de fases²⁶ indica um intervalo de solidificação de aproximadamente 145°C. Este intervalo é um dos maiores encontrados em ligas comerciais à base de cobre²⁷, justificando uma alta tendência que esta liga possui em apresentar microsegregação acentuada. Na liga escolhida, as variações dos teores de estanho entre microrregiões da amostra podem ser medidas com boa precisão através da microsonda eletrônica, pois a matriz rica em cobre pode conter teores de estanho de cerca de 2% até valores tão altos quanto 15%. Outro aspecto que facilita a técnica de microanálise é o fato de que os fótons característicos das camadas eletrônicas K do cobre e L do estanho, que são utilizados para a análise quantitativa, resultam em picos completamente separados no espectro de energia coletado pela microsonda. Subramanian et al.²⁸ também escolheram as ligas Fe-As para estudos de microsegregação devido a um pequeno coeficiente de partição de soluto e devido à facilidade de obtenção das concentrações de As através da microsonda eletrônica.

A microsegregação da liga Cu-8%Sn parece ser relativamente sensível às variáveis de processo, porque comparando os diagramas de fase práticos utilizados na fundição de bronzes fosforosos em areia e em coquilha^{29,30}, observa-se uma diferença significativa na linha solidus entre um caso e outro. Certamente esta variação é resultado de um diferente nível de microsegregação.

É tecnologicamente importante o controle da microsegregação dos bronzes com 8% de estanho que, na sua forma trabalhada, são utilizados em aplicações como mancais, molas e aparatos para a indústria química³¹. Apesar do diagrama de fases indicar que a fase rica em cobre pode dissolver até cerca de 15% de estanho em solução sólida (Figura 2.1), observa-se que a microsegregação causa o aparecimento da fase δ

(32,55%Sn), metaestável à temperatura ambiente, em ligas com concentrações de estanho tão baixas quanto 5%^{29,30}. O aparecimento desta segunda fase de não-equilíbrio diminui bruscamente a ductilidade da liga e impossibilita sua laminação quando a concentração de estanho for maior que 10%^{32,33}. As ligas com teores entre 8 e 10% podem ser trabalhadas, mas apenas após um tratamento de homogeneização à 775°C por um período de 4 horas¹⁵.

Finalmente deve-se mencionar que, apesar das ligas Cu-Sn possuírem uma tendência a apresentar altos níveis de microsegregação em comparação à maior parte das ligas comerciais produzidas, foi encontrado apenas um trabalho na literatura contendo algum estudo deste fenômeno nesta liga³⁴.

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito de algumas variáveis do processo de fundição na microsegregação de ligas fundidas em moldes metálicos. Escolheu-se, para o estudo, a liga Cu-8%Sn, que foi obtida na forma de amostras solidificadas direcionalmente. Os efeitos do tipo de sistema empregado para a extração de calor, da temperatura de vazamento e da presença de inoculante no metal líquido foram investigados.

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INTRODUÇÃO

A revisão de literatura apresentará os aspectos da microsegregação em ligas metálicas importantes para se atingir os objetivos almejados e discussão dos resultados obtidos. Foi incluído, também, um item sobre o coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde e o método utilizado para o seu cálculo, que será realizado com a finalidade de se caracterizar os sistemas de extração de calor empregados. Um breve histórico sobre o início da observação e do estudo da microsegregação será descrito inicialmente.

Em 1907, Portevin³⁵ fez uma análise termodinâmica do aparecimento de microestruturas de transição que surgem no resfriamento de materiais quando não há tempo suficiente para se atingir o equilíbrio termodinâmico. A microestrutura segregada, mencionou Portevin, pode ser interpretada como uma microestrutura de transição, porque apresenta toda a gama de composições indicadas no diagrama de fases na passagem do estado líquido para o sólido. Motivado pelas distorções observadas na construção da linha solidus de diagramas de fase binários através de análise térmica, Gulliver³⁶ (1913) propôs uma explicação baseada na ocorrência de microsegregação. Após formular algumas hipóteses usadas ainda hoje, Gulliver calculou a microsegregação através de um método aproximado que envolve algumas idéias dos modernos métodos de diferenças finitas e elementos finitos. Interessado na grande variação de propriedades mecânicas causada pela heterogeneidade química presente em lingotes de aço, um comitê de estudos organizado pelo Iron and Steel Institute apresentou um relatório³⁷, em 1926, onde se pode notar a surpresa a respeito do fenômeno de segregação através da seguinte frase: "... even steel made under the most perfect conditions, perfectly free from extraneous material and uniform composition when entering the mould, must exhibit, when solid, certain variations of composition because of this selective freezing."

A primeira equação analítica para o cálculo da microsegregação foi proposta por Scheuer³⁸, em 1931, que, preocupado com problemas na construção de diagramas de fase por análise térmica, utilizou as mesmas hipóteses de Gulliver³⁶. Hayes e Chipman³⁹, em 1939, também desenvolveram uma equação semelhante à de Scheuer para tentar prever a macrosegregação em lingotes, propondo um coeficiente de segregação intrínseco ao material, definido como $(1 - k)$, onde k é o coeficiente de partição de soluto. Em 1942, Scheil⁴⁰ obteve a mesma equação mostrada por Scheuer, porém a equação recebeu o nome de "equação de Scheil".

Lavender e Jones¹⁷, em 1949, foram os primeiros a utilizar uma técnica baseada em elementos radioativos para observar uma imagem com contraste de composição química em aços laminados, verificando a presença de microsegregação. Brenner e Kostron¹⁸ (1950) construíram um mapa de composição química dentro dos grãos de ligas Al-Mg-Cu. Este mapa foi obtido de forma indireta através de medidas de microdureza realizadas no interior do grão. Estes autores propuseram, para caracterizar a microsegregação de um grão, uma taxa definida como $I = C_{max} - C_{min}$, onde C_{max} era a maior concentração medida em um grão e C_{min} , a menor. Em 1951, Finninston e Fearnough⁴¹ construíram, pela primeira vez, um perfil de concentração através da análise química de microrregiões. Foram feitos furos de 0,3 mm de diâmetro, alinhados sobre regiões segregadas de lingotes de aço forjado, e o material de cada furo foi analisado quimicamente.

Após este período inicial de estudo do fenômeno de segregação, na década de 1950 os estudos de redistribuição de soluto podem ser divididos em dois grupos básicos. Um primeiro grupo, abrangendo os trabalhos de Pfann⁴², Rutter e Chalmers⁴³, Burton, Prim e Slichter⁴⁴ e Tiller e colaboradores⁴⁵, estava motivado pelo processo de crescimento de cristais, provavelmente impulsionado pela indústria de transistores. Este grupo propôs algumas equações importantes envolvendo o efeito do transporte de massa no líquido durante o processo, quantificando o conhecido critério do super-resfriamento constitucional⁴⁵. O segundo grupo era composto pelos trabalhos dos franceses do IRSID (Institut de Recherches de la Sidérurgie): Cattier e colaboradores⁴⁶, Beaulieu e Kohn⁴⁷, Beaulieu e Philibert⁴⁸, Kohn e Philibert⁴⁹, Philibert e Beaulieu⁵⁰, Philibert e Kohn⁵¹. Eles utilizaram técnicas radiográficas e a microsonda eletrônica para caracterizar a microsegregação em aços ligados e ligas Al-Cu. O trabalho de Michael e Bever⁵² (1954) do M.I.T. (Massachusetts Institute of Technology) também deve ser citado por ter mostrado diversas evidências experimentais em ligas Al-Cu que auxiliaram o entendimento do fenômeno de microsegregação.

As maiores facilidades experimentais e computacionais na segunda década dos anos 1960 propiciaram condições para o desenvolvimento de muitos trabalhos esclarecedores do fenômeno de microsegregação, em particular deve-se mencionar os trabalhos de M.C. Flemings e seu grupo^{11,53,54}, ou trabalhos ligados ao M.I.T., como o de Ahearn e Quigley¹⁶. Todos estes pareciam estar diretamente relacionados com a indústria de armamentos. Os trabalhos de Flemings deram início, também, à modelação numérica da microsegregação. A década de 1970 apresentou trabalhos com grande quantidade de dados e sofisticação experimental envolvendo a utilização extensiva da microsonda e técnicas computacionais para a modelagem. Neste aspecto, devem ser citados os trabalhos de Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵ e Doherty e Feest⁵⁶. Nas décadas de 1980 e 1990, a modelação matemática numérica, considerando o importante efeito do

coalescimento entre braços secundários de dendrita⁵⁷, somou-se à coleta de dados experimentais. Esta modelação numérica uniu diversas áreas, como por exemplo a termodinâmica computacional, para o cálculo dos coeficientes de partição em ligas multicomponentes, e os fenômenos de transporte, envolvendo a transferência de calor e de massa em dendritas com formatos complexos^{58,292-295}.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DA MICROSSEGREGAÇÃO

Os diagramas de fases mostram que um sólido e um líquido em equilíbrio a uma determinada temperatura geralmente têm composições diferentes, como mostra a figura 2.1 para o sistema Cu-Sn. As composições de equilíbrio tanto do sólido (C_S) como do líquido (C_L) usualmente também mudam em diferentes temperaturas. Define-se, então, o coeficiente de partição de soluto (k) entre o sólido e o líquido em uma dada temperatura como:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.1)$$

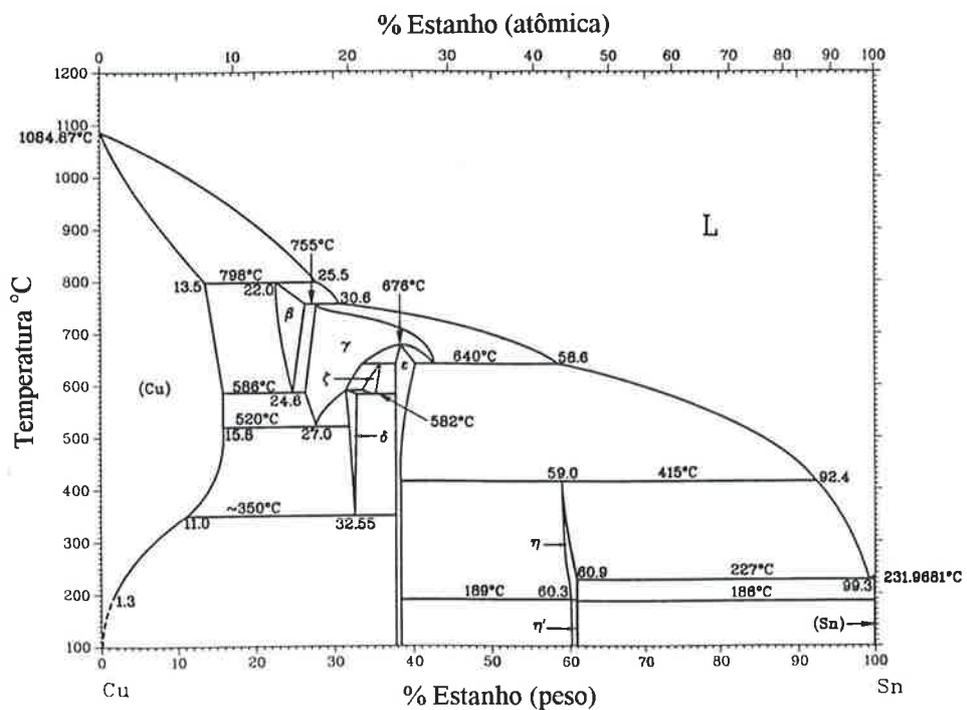


Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema Cu-Sn²⁶.

Durante o resfriamento de uma liga que atravessa o intervalo entre as temperaturas solidus e liquidus, o diagrama de fases indica que as composições de equilíbrio entre o sólido e o líquido variam a cada instante. Nos processos de solidificação usuais não há tempo suficiente para que toda a extensão das fases acompanhe estas variações de composição. Geralmente no caso de metais, apenas próximo à interface entre as fases, que é onde a partição do soluto ocorre, existe tempo suficiente para que cada lado consiga atingir as composições indicadas pelo diagrama. Portanto, o sólido junto à interface adquire a composição dada pelo diagrama, mas as regiões internas deste sólido ainda mostram composições próximas das existentes no instante em que a interface passava por estes locais. Nota-se, então, que amostras brutas de fundição observadas à temperatura ambiente possuem variações de composição ao longo de sua estrutura. Nos processos onde a solidificação ocorre através de uma interface sólido-líquido dendrítica, as idéias acima podem ser aplicadas à interface sólido-líquido de apenas um braço dendrítico. Isto significa que a composição deste braço pode variar do seu eixo até a região entre braços dendríticos vizinhos. Este tipo de variação microscópica em amostras brutas de fundição é chamada de *microsegregação*, *segregação dendrítica* ou *zonamento* (“*coring*”). Por outro lado, as variações de composição média de regiões que podem abranger diversos grãos é chamada de *macrosegregação*. Estes dois tipos de variações estão normalmente sobrepostos na mesma estrutura de um lingote.

Nos próximos subitens serão mostradas as técnicas utilizadas para observar e quantificar a *microsegregação* de amostras brutas de fundição.

2.2.1 Observação da Microsegregação

A técnica mais freqüentemente utilizada para se observar uma estrutura com *microsegregação* é o polimento metalográfico e o ataque químico com reagentes especiais. Regiões da amostra com composições diferentes reagem de forma diferente⁴⁶ ao ataque químico, possibilitando um contraste capaz de revelar a estrutura dendrítica zonada.

Em aços ligados é possível observar o *zonamento dendrítico* utilizando reagentes químicos após tratamentos térmicos especiais, pois as regiões com diferentes teores de soluto podem sofrer transformações de fase distintas^{17,21,53}.

A técnica radiográfica, utilizada com grande freqüência nos anos 1950, foi aplicada por Lavender e Jones¹⁷, Beaulieu e Kohn⁴⁷ e Ward⁵⁹ em ligas de aço e alumínio. Duas técnicas utilizadas atualmente através do microscópio eletrônico de varredura fornecem imagens com o mesmo tipo de contraste das obtidas nas técnicas radiográficas: o mapeamento de raios-x^{60,61} e a imagem de elétrons retroespalhados⁶¹.

Sabe-se que uma das conseqüências da presença de microsegregação é a existência de um intervalo de solidificação maior do que aquele indicado pelo diagrama de fases^{36,52,62}. Logo, durante a solidificação, haverá uma maior quantidade de líquido do que aquela prevista pela aplicação da regra das alavancas. Este líquido pode finalmente solidificar ao atravessar a temperatura de uma reação de ponto invariante, resultando ou na presença de partículas de segunda fase não previstas pelo diagrama, ou uma maior quantidade de partículas do que a prevista para aquela composição média. A quantidade de segunda fase não prevista pelo diagrama de fases é chamada de segunda fase de não-equilíbrio e normalmente é indesejável, pois quase sempre é uma fase frágil. Esta segunda fase pode também ser gasosa, originando defeitos de fundição como “blow-holes”^{14,63}. Portanto desde o início do estudo da microsegregação, a presença da segunda fase de não-equilíbrio foi usada por diversos pesquisadores para quantificar o nível de microsegregação^{20,36,38,52,54,64}.

Finniston e Fearnough⁴¹, Ward⁵⁹ e Brenner e Kostron¹⁸ observaram os efeitos da microsegregação através da variação nos resultados das medidas de microdureza realizadas através de microrregiões.

A microsegregação também pode ser detectada de uma forma indireta através de análises térmicas. Michael e Bever⁵², Kohn e Philibert^{49,51} observaram que, apesar do diagrama de fases da liga Al-Cu indicar o aparecimento de eutético apenas para teores de cobre maiores do que 5,65%, ligas com 2% de cobre resfriadas à 0,8 °C/s, ou mais, apresentavam o patamar eutético característico nas curvas de análise térmica.

Biloni e Chalmers⁶⁵ obtiveram uma imagem com contraste de composição em ligas de Al-Cu após o polimento eletrolítico e a anodização superficial da amostra. A anodização causou colorações diferentes em locais de teores de cobre diferentes.

As técnicas descritas podem, em muitos casos, indicar a presença da microsegregação, porém a quantificação deste fenômeno necessita de procedimentos mais elaborados, que serão descritos nos próximos subitens.

2.2.2 Medida da Microsegregação

Os procedimentos utilizados para a quantificação da microsegregação podem ser divididos em : medida de fração volumétrica de segunda fase, levantamento de perfis de concentração através de braços dendríticos, levantamento de perfis de concentração em função da fração volumétrica acumulada de amostra e mapeamento bidimensional do campo de concentrações em uma estrutura dendrítica. A partir destes procedimentos alguns coeficientes são calculados para fornecer um número indicador da severidade de microsegregação. Os procedimentos são descritos a seguir.

2.2.2.1 Medida de Fração Volumétrica de Segunda Fase

Foi mencionado no início do item 2.2 que a quantidade de líquido presente na temperatura onde ocorre uma 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.

Scheuer³⁸ mediu o nível de microsegregação através da fração volumétrica de eutético em ligas Al-Cu e Al-Zn e através da fração da fase originária da reação peritética em ligas Cu-Zn.

Michael e Bever⁵² mediram a fração volumétrica de segunda fase em ligas Al-Cu com teores de 2% até 5% de cobre. Bower et al.⁶⁴ usaram a fração volumétrica de eutético para caracterizar a microsegregação em estruturas colunares de ligas Al-4,5%Cu solidificadas unidirecionalmente.

Sarreal e Abbaschian²⁰ caracterizaram a microsegregação em ligas Al-5%Cu, Al-3%Cu e Al-1%Si através da medida de fração volumétrica de segunda fase utilizando a técnica de difração de raios-x.

A medida de microsegregação através das técnicas descritas acima parece ter fornecido resultados satisfatórios, porém, em ligas onde não há a presença da segunda fase, os métodos descritos abaixo devem ser considerados.

2.2.2.2 Construção de Perfis de Concentração

Brenner e Kostron¹⁸, em 1950, levantaram perfis de concentração no interior dos grãos de amostras da liga Al-4%Cu. Medidas de microdureza foram feitas ao longo de caminhos escolhidos e convertidas para concentração de cobre utilizando uma curva de calibração. Finniston e Fearnough⁴¹ fizeram diversos furos de 0,3 mm de diâmetro ao longo de um caminho que atravessava regiões segregadas de grandes lingotes de aços forjados. O material destes furos foi analisado e curvas de concentração de Ni, Mn, V e Mo em função da distância foram levantados. Michael e Bever⁵² obtiveram uma imagem com contraste dado pelo teor de cobre em ligas Al-Cu por meio de técnicas radiográficas. Ward⁵⁹ também utilizou uma técnica semelhante a de Michael e Bever para construir o perfil de Mn em aços ligados.

Philibert e Beaulieu⁵⁰ 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 a densidade de coloração e a concentração, pode envolver muitas imprecisões. Concluíram que a melhor técnica é a de microanálises feitas através da microsonda eletrônica. Beaulier e Philibert⁴⁸ e Philibert et al.⁶⁰, que parecem ter sido

pioneiros na aplicação da microsonda eletrônica ao estudo de microsegregação, fizeram microanálises puntiformes ao longo de caminhos que atravessavam braços dendríticos e construíram perfis de concentração de diversos elementos em aços ligados. Clayton et al.²¹ obtiveram perfis de concentração através de braços dendríticos em estruturas colunar e equiaxial de aços ligados. Doherty e Melford⁷ levantaram perfis de concentração de cromo em lingotes de 2,5 toneladas de um aço com composição Fe-1%C-1%Cr. O caminho traçado pelas microanálises era um segmento de reta que ia de um carboneto a outro, atravessando braços dendríticos. Nogueira⁶⁶ e Nogueira e Padilha⁶⁷ levantaram perfis de concentração de níquel em ligas Cu-50%Ni realizando microanálises em caminhos retilíneos em regiões aleatórias da amostra. A maior parte dos autores citados neste parágrafo ou não mencionou a posição do caminho de microanálises em relação à estrutura dendrítica, ou o escolheu de forma aleatória.

Alguns autores mediram perfis de concentração ao longo de regiões específicas da estrutura dendrítica. Kattamis e Flemings⁵³ conduziram microanálises em caminhos do tipo “X”, ” T” e “+”, indicados na figura 2.2, em dendritas colunares de aços SAE4340 nas seções perpendiculares ao fluxo de calor. Ahearn e Quigley¹⁶ escolheram caminhos tipo “X” e “+” nos aços SAE4330 e Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵, caminhos tipo “X” em ligas Cu-Ni, Cu-Ag e Cu-Sb. Seções paralelas ao fluxo de calor também foram examinadas por Kattamis e Flemings⁵³ em ligas Al-Cu, e por Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵ em ligas Cu-Ni e Cu-Ag para levantar o perfil de concentração ao longo de caminhos que atravessavam diversos braços secundários de dendrita, paralelamente aos braços primários. Nogueira⁶⁶ e Nogueira e Padilha⁶⁷ fizeram microanálises através de braços secundários de dendritas equiaxiais em ligas Cu-50%Ni. Todos os autores mencionados, exceto Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵, utilizaram identificações de microdurômetro para guiar os caminhos de microanálises durante as medidas.

Deve-se notar, como mencionado por Cole²³, que a estrutura dendrítica é tridimensional e freqüentemente os braços dendríticos não estão bem definidos no plano examinado. Estes aspectos causam dificuldades na escolha dos caminhos para o levantamento dos perfis de concentração. Mesmo quando a estrutura permite que se definam caminhos análogos aos mostrados na figura 2.2, a comparação entre perfis obtidos em diferentes dendritas da mesma amostra ou amostras diferentes deve ser feita com cautela. As mesmas dendritas podem apresentar perfis de concentração diferentes quando cortadas em planos paralelos diferentes; além disso, pode ser muito trabalhoso garantir que os caminhos escolhidos passem sobre as concentrações mínimas ou máximas de uma dendrita²⁴. Todos os os autores mencionados que utilizaram a técnica de microanálises através de braços dendríticos realizaram um número de 13 a 43 microanálises.

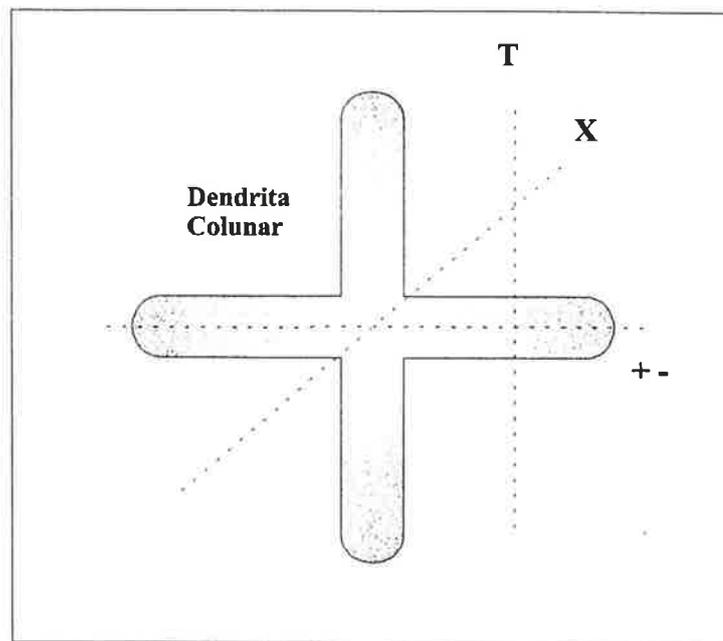


Figura 2.2 - Caminhos de microanálises do tipo “X”, “T” e “+ -” definidos por Kattamis e Flemings⁵³ e posteriormente utilizados por diversos pesquisadores.

Flemings et al.¹⁹ foram uns dos primeiros a medir a microsegregação através de uma técnica que é independente da morfologia dendrítica e do plano de corte examinado. Esta técnica consiste em se varrer a amostra com o feixe de elétrons segundo caminhos retilíneos aleatoriamente posicionados, utilizando o sistema de varredura da microssonda eletrônica (“line scan”). Um comprimento total de cerca de 5000 μm foi examinado em cada amostra e posteriormente se obteve a fração de caminho percorrido com concentração menor ou igual a um determinado valor dentro da faixa de medida. Esta fração linear permitiu o levantamento de curvas de concentração em função da fração volumétrica acumulada. A análise de Hilliard e Cahn⁶⁸ foi utilizada para calcular um intervalo de confiança para a medida de fração volumétrica acumulada em cada faixa de composição.

Feest e Doherty²⁴ modificaram a técnica descrita acima realizando cerca de 80 microanálises em pontos aleatoriamente escolhidos no plano de polimento de amostras da liga Cu-40%Ni. A partir destas análises, uma curva de teor de soluto em função da fração volumétrica acumulada de amostra era construída. Na obtenção desta curva, assumiram que cada concentração dada por uma microanálise representava a análise química de uma fração volumétrica da amostra igual a $f = (1/\text{número total de microanálises puntiformes})$. A curva final apresentou a fração volumétrica da amostra que possuía uma concentração menor ou igual a um dado teor de níquel. Esta técnica foi adotada por diversos autores^{69,70,71,72}. Gungor⁶⁹ realizou microanálises em diversos pontos de vários campos escolhidos aleatoriamente. Os pontos estavam ordenados em

uma rede semelhante àquela utilizada em técnicas de metalografia quantitativa para a medida de fração volumétrica de fases⁷³. Gungor⁶⁹ propôs um método, baseado na análise de Hillard e Cahn⁶⁸, para o cálculo do número necessário de microanálises em função da precisão desejada na medida de fração volumétrica acumulada. Após executar cerca de 300 microanálises em amostras da liga Al-4,5%Cu, concluiu que o número mínimo deveria estar ao redor de 100.

Kodama et al.³⁴ e Sugiyama et al.⁷⁴ obtiveram mapas contendo curvas de isoconcentração ao redor de braços primários de dendritas colunares. Estas dendritas foram observadas na seção transversal ao fluxo de calor em ligas Cu-8%Sn³⁴ e em aços inoxidáveis austeníticos⁷⁴. Um destes mapas está mostrado na figura 2.3 e foi construído a partir de cerca de 100 microanálises na região de interesse. Os mapas de isoconcentração e as microanálises aleatórias, podem ser empregados

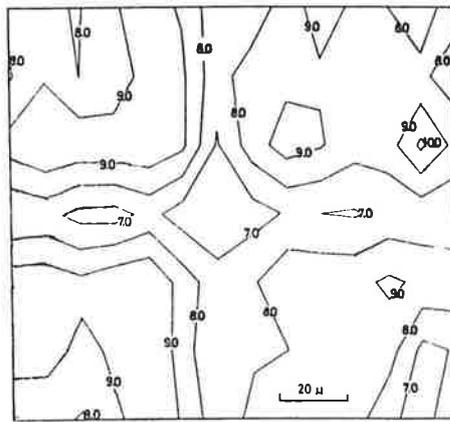


Figura 2.3 - Mapa bidimensional de curvas de isoconcentração medidas na seção transversal de uma região colunar de lingotes da liga Cu-8%Sn obtidos por solidificação direcional. A amostra foi retirada de uma distância de 1,5cm em relação à base refrigerada³⁴.

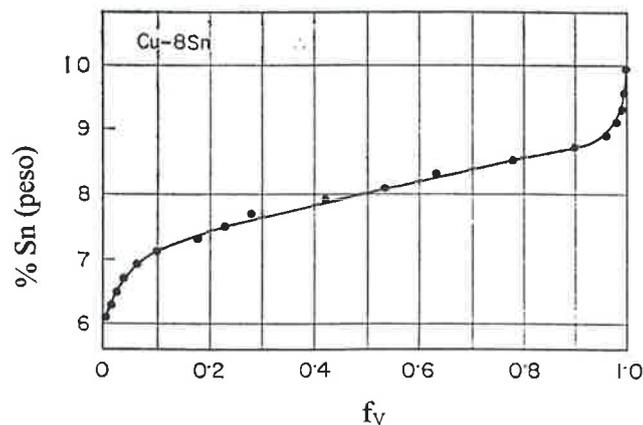


Figura 2.4 - Curva de teor de Sn em função da fração volumétrica acumulada de amostra construída a partir do mapa mostrado na figura 2.3³⁴.

para a obtenção do perfil de concentração em função da fração volumétrica acumulada. O perfil obtido a partir do mapa ilustrado na figura 2.3 está mostrado na figura 2.4.

A partir das técnicas de medida de microsegregação utilizando microanálises é possível calcular alguns índices representativos de sua intensidade. Estes índices são:

- $I_d = C_{max} - C_{min}$, onde C_{max} e C_{min} são as concentrações máxima e mínima medidas na região de um grão^{18,52}. Este índice foi usado apenas na década de 1950;
- $I_s = C_{max}/C_{min}$, chamado de taxa de microsegregação^{7,21,22,53,59,60,75,76}, é o índice mais utilizado para quantificar a microsegregação, principalmente em ligas monofásicas;
- $I_m = C_{min}$, $I_o = C_o/C_{min}$ ou $K_{eff} = C_{min}/C_o$, onde C_o é a concentração média da liga. Estes índices são equivalentes e são mais recomendados para ligas onde há a presença de partículas de segunda fase^{7,22,60,64}.

- $\sigma_m = \frac{1}{C_o} \int_0^1 |C - C_o| df_v$ onde σ_m é chamado de índice de desvio de segregação⁷⁷ (“Segregation Deviation Parameter”), C é a concentração de soluto em uma fração de volume diferencial df_v . Este índice possui a vantagem de possibilitar a comparação da microsegregação entre amostras, independente da existência ou não de partículas de segunda fase. Este índice pode ser adaptado para uma utilização em conjunto com a técnica de microanálises em coordenadas aleatórias, como mostra a seguinte equação:

$$\sigma_m = \frac{1}{n C_o} \sum_{i=1}^n |C_i - C_o| \quad (2.2)$$

onde n é o número total de microanálises executadas e C_i é a concentração dada por uma microanálise. Esta equação mostra que σ_m pode ser calculado a partir de microanálises executadas em um grande número de pontos aleatoriamente distribuídos, o que torna este coeficiente representativo da distribuição de soluto em toda a estrutura. Além disso, evita-se a procura por locais de concentração máxima e mínima, eliminando qualquer preocupação com a morfologia dendrítica em questão. A equação mostra, também, que σ_m não deve ser muito afetado por pequenas variações na composição média, pois há uma normalização através de C_o , permitindo a comparação da microsegregação em amostras com teores médios de soluto levemente diferentes. Apesar de todas estas vantagens, este índice parece ter sido desprezado nos estudos de microsegregação, talvez

devido à necessidade de um número razoavelmente grande de microanálises necessário para o seu cálculo.

As técnicas de medidas de perfis de concentração através de braços de dendrita são muito dependentes da morfologia da estrutura, dificultando, muitas vezes, a comparação do nível de microsegregação entre duas amostras com estruturas dendríticas diferentes. A técnica de microanálises em coordenadas aleatórias em conjunto com o índice σ_m , por sua vez, não sofrem deste problema, porém possuem a desvantagem de empregar um método com base estatística, que depende de um número relativamente grande de microanálises para se obter uma representação da amostra.

Após apresentação dos diversos métodos para a caracterização da microsegregação, serão mostrados como os inúmeros fenômenos que ocorrem na solidificação podem afetá-la.

2.3 TRANSPORTE DE MASSA NA REGIÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

O fenômeno de microsegregação na solidificação dendrítica depende, entre outros, de como o transporte de massa ocorre no sólido e líquido presentes na zona pastosa. O transporte de massa, por sua vez, é afetado: pelo tamanho e morfologia tanto do sólido como do espaço onde o líquido está confinado; pela cinética de crescimento dendrítico e pelas propriedades de transporte de massa, que dependem da temperatura.

Este item tem como objetivo mostrar o efeito destes aspectos na microsegregação. Inicialmente, as teorias e evidências experimentais relacionadas à morfologia e ao tamanho das dendritas serão descritas, em seguida, será mostrado como é considerado o transporte de soluto nestas dendritas e no líquido ao seu redor.

2.3.1 Morfologia e Tamanho da Estrutura Dendrítica

A morfologia e o tamanho das estruturas dendríticas são importantes no estudo da microsegregação pois afetam o transporte de soluto no líquido e no sólido durante a solidificação.

Nota-se que, nos processos de fundição comuns, a estrutura solidificada é sempre dendrítica^{13,78,79}, ou seja, forma-se através da movimentação de uma região sólido-líquido dendrítica. A figura 2.5 mostra o desenho esquemático da região da ponta de um braço primário de dendrita característico⁸⁰. O braço primário de uma dendrita é definido como sendo aquele que cresce aproximadamente na direção do fluxo de calor; o braço secundário cresce a partir do braço primário; o braço terciário cresce a partir do braço secundário e assim sucessivamente. Todos os braços primários que cresceram do

mesmo núcleo têm aproximadamente o mesmo tipo de orientação cristalográfica, e fazem parte do mesmo grão, muitas vezes denominado dendrita¹³.

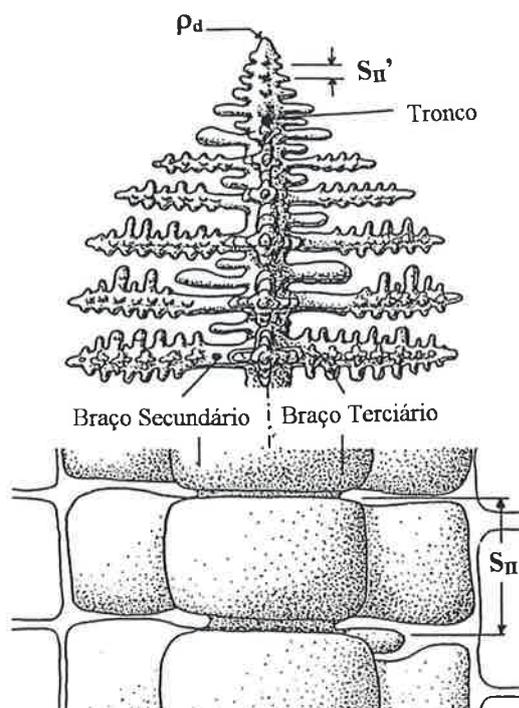


Figura 2.5 - Estrutura dendrítica característica onde ρ_d é o raio de curvatura da ponta da dendrita, S_{II}' e S_{II} são as distâncias entre os braços secundários próximos da ponta e próximos da raiz, respectivamente⁸⁰.

É freqüentemente observado que um aumento na taxa de resfriamento dentro de uma faixa relativamente extensa não altera significativamente a morfologia dendrítica. Porém a escala de tamanho da morfologia, quantificada freqüentemente através das distâncias entre os braços primários ou secundários^{81,13}, torna-se cada vez menor. Os parâmetros S_I e S_{II} são chamados de distância entre braços primários e distância entre braços secundários, respectivamente. São definidos como sendo a distância entre os eixos longitudinais dos braços primários vizinhos e a distância entre os eixos longitudinais dos braços secundários vizinhos, respectivamente. Foram obtidas relações empíricas do tipo^{13,79}:

$$S = B.R^{-n} = B.(G.V)^{-n} = A.(t_L)^n \quad (2.3)$$

onde S é a distância entre os braços secundários ou primários de dendrita; R é a taxa de resfriamento (usualmente a taxa média no intervalo de solidificação^{13,52}); G é o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido; V é a velocidade da interface

sólido-líquido; t_L é o tempo local de solidificação, definido como o tempo que a temperatura de um determinado ponto demora para atravessar o intervalo de solidificação; **A** e **B** são constantes que dependem da composição e **n** é um expoente que varia de 1/2 a 1/3 para braços secundários e é igual à aproximadamente 1/2 para braços primários^{13,82,79}. Deve-se lembrar que:

$$\boxed{t_L = \frac{\Delta T}{R}} \quad (2.4)$$

$$\boxed{R = G.V} \quad (2.5)$$

onde ΔT é o intervalo de solidificação, que é a diferença entre as temperaturas liquidus e solidus no caso da solidificação em equilíbrio.

Especificamente para as ligas Cu-Sn, Sugiyama et al.⁸⁴ apresentaram a seguinte equação obtida a partir de medidas de S_I e S_{II} em dendritas colunares:

$$\boxed{S_{II} = -0,26 \log R - 0,02 \log Co + 2,4} \quad (2.6)$$

$$\boxed{S_I = 1,10 \sqrt{\frac{Co}{R}}} \quad (2.7)$$

onde S_I é dado em (mm), S_{II} em (μm), **R** em ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e **Co** em (%Sn).

As equações empíricas do tipo da equação 2.3 aplicadas ao espaçamento entre braços secundários foram mostradas ser válidas ao longo de uma faixa muito extensa de taxa de resfriamento e tempo local de solidificação⁸¹, independente do tipo de estrutura dendrítica (colunar ou equiaxial), ou mesmo do tamanho de grão. Kattamis et al.⁸⁵ e Skolianos et al.⁸⁶ notaram que nem a adição de inoculante, que causava a diminuição do tamanho de grão, modificava significativamente o espaçamento entre braços secundários.

Em 1939, Papapetrou⁸⁷ observou o aumento do espaçamento entre braços secundários de dendrita durante o período de solidificação de diversas soluções não-metálicas e, após alguns cálculos, concluiu que a força motriz para este processo era a diminuição de energia de interface sólido-líquido do sistema. Desde então, diversas evidências experimentais têm sido mostradas de que este processo ocorre na solidificação de ligas metálicas.

Kattamis et al.⁸⁸ observaram em ligas Al-4,5%Cu que o aumento de espaçamento entre braços secundários de dendrita, de aqui por diante chamado engrossamento (“coarsening”), dependia do tempo em que o líquido e o sólido

permaneciam em contato. Eles observaram que esta dependência era similar em três situações distintas: quando uma mistura sólido-líquido com uma fração de sólido de 50% era mantida à uma temperatura constante ; quando a solidificação, segundo uma taxa de resfriamento de cerca de 18°C/h, era interrompida para um exame da estrutura e quando a solidificação ocorria normalmente. Kattamis et al.⁸⁸ sugerem, então, que a equação 2.3, que relaciona S_{II} com t_L , pode ser usada para descrever S_{II} durante a solidificação substituindo-se t_L pelo tempo de contato entre o sólido e o líquido.

A utilização de um modelo aproximado permitiu que Kattamis et al.⁸⁸ reforçassem a hipótese de que o processo de engrossamento era movido pela diminuição da quantidade de interface sólido-líquido do sistema. Braços mais grossos e maiores devem crescer às custas do desaparecimento de braços mais finos e menores, em um tipo de crescimento competitivo. Propuseram, ainda, dois mecanismos para o aumento do espaçamento entre os braços secundários: o primeiro envolvendo uma constante redução de diâmetro dos braços menores até o seu desaparecimento e o segundo considerando a ruptura de um “pescoço” formado na junção com o braço primário resultando em um posterior destacamento do braço secundário. Kahlweit⁸⁹ propôs um terceiro mecanismo, onde a ponta de um pequeno braço secundário sofre constante dissolução, diminuindo de comprimento até o desaparecimento.

Young e Kirkwood⁹⁰, em ligas Al-Cu e Taha et al.⁹¹, em aços observaram dendritas colunares obtidas em aparatos especiais para solidificação direcional e notaram que o espaçamento entre braços primários (S_I) não se alterava com o tempo, mas ocorria um aumento do espaçamento entre braços secundários (S_{II}). Feest⁹² observou o aumento de espaçamento entre braços secundários ao longo do tempo em amostras de ligas Cu-Ni cuja solidificação foi interrompida por resfriamento brusco em diversos instantes.

Huang e Glicksman⁹³, Glicksman e Vorhees⁹⁴, Mortensen⁹⁵ e Marsh e Glicksman⁹⁶ reconhecem que, assim como no caso do coalescimento de partículas esféricas em uma matriz, há uma grande quantidade de evidências experimentais de que o espaçamento entre braços secundários deve seguir aproximadamente uma equação do tipo:

$$\boxed{S_{II} = K \cdot t^{1/3}} \quad (2.8)$$

onde K é uma constante que deve depender do material e do mecanismo através do qual o engrossamento ocorre. Mortensen⁹⁵ comenta ainda que os modelos matemáticos devem se concentrar no cálculo da constante K .

Kattamis e Flemings⁵³ foram uns dos primeiros pesquisadores que, estudando a morfologia de dendritas colunares em aços SAE4340, mostraram, através de duas técnicas distintas, que os braços de dendritas poderiam ser aproximados por cilíndricos no início da solidificação, mas posteriormente estes cilindros se transformariam em plaquetas. As plaquetas formadas da união de braços secundários paralelos e originários de um mesmo braço primário foram chamadas de primárias. As plaquetas formadas pela união de braços secundários de um mesmo braço primário, porém pertencentes a um plano perpendicular a este braço, eram chamadas de plaquetas secundárias. Bower⁹⁷ desenhou esquematicamente estas morfologias, que estão mostradas na figura 2.6.

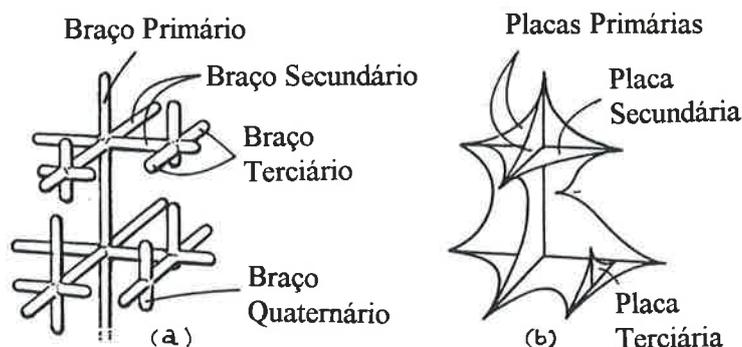


Figura 2.6 - Figura esquemática de uma dendrita colunar mostrando (a) a morfologia de cilindros e (b) a morfologia de plaquetas⁹⁷.

A partir de um exame metalográfico da estrutura bruta de fundição de ligas Al-Cu, Bower⁹⁷ desenhou esquematicamente a morfologia dendrítica colunar e o seu aspecto quando observada em planos de polimento diferentes, ressaltando a presença de plaquetas primárias. Este desenho esquemático está apresentado na figura 2.7.

Subramanian et al.⁹⁸ estudaram a morfologia dendrítica em ligas de ferro através do ataque metalográfico de diversas seções perpendiculares aos braços primários de dendritas colunares. Eles notaram que a extremidade das plaquetas secundárias era mais grossa do que a raiz, onde ocorre a junção ao braço primário. Subramanian et al.²⁸ observaram a presença de plaquetas secundárias e terciárias em ligas Fe-As. Feest⁹² observou a formação de plaquetas em amostras de Cu-40%Ni resfriadas em uma taxa de 12 °C/min. Ele confirmou, através da microsonda eletrônica, que as aparentes plaquetas reveladas pelo ataque metalográfico possuíam um teor de soluto mais uniforme e não eram artificios do ataque químico.

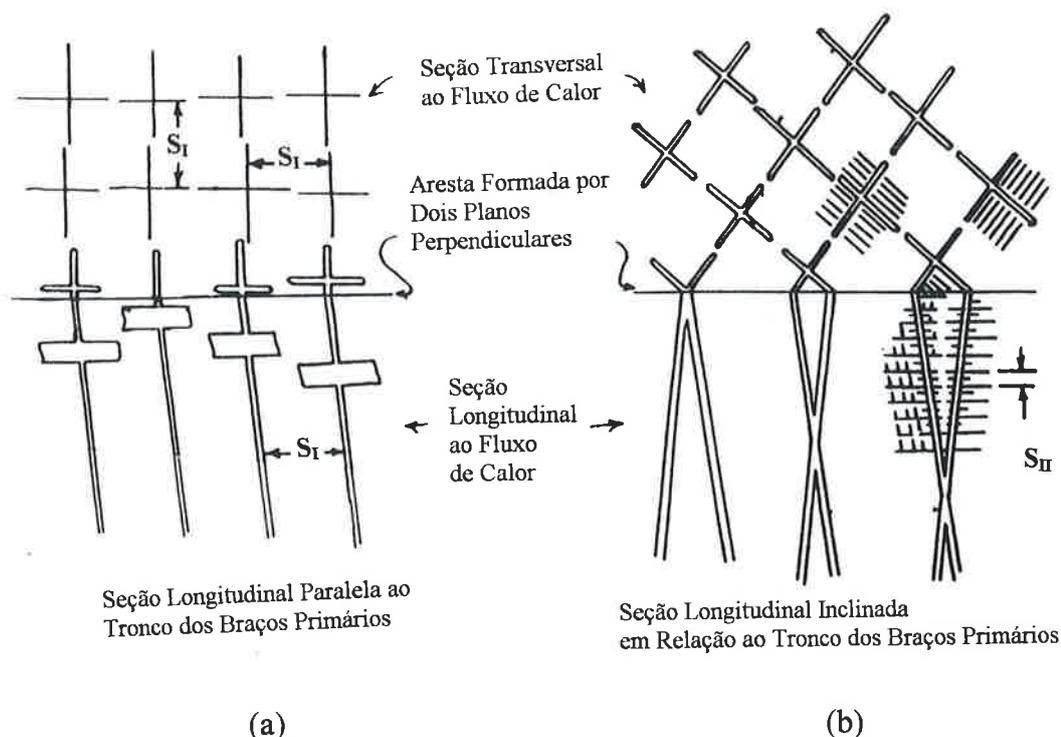


Figura 2.7 - Plaquetas e braços de uma mesma estrutura dendrítica observados em dois planos de polimento diferentes. Duas situações estão mostradas: uma onde o plano da seção longitudinal está a) paralelo ao tronco do braço primário e outra onde está b) inclinado em relação ao tronco do braço primário⁹⁷.

Chien e Kattamis⁹⁹ estudaram a evolução da morfologia dendrítica na liga Al-4,5%Cu e observaram o mecanismo de engrossamento de braços secundários de dendrita (“coarsening”). Estes autores também observaram o mecanismo de junção de braços de dendritas vizinhas, o que eles chamaram de coalescimento (“coalescence”), em contraste ao engrossamento (“coarsening”). Notaram que estes processos eram particularmente efetivos em destruir a estrutura dendrítica característica presente em regiões de crescimento equiaxial. Além disso, mencionaram que o engrossamento deve ser mais efetivo durante os estágios iniciais de formação da estrutura dendrítica, quando a morfologia se aproxima daquela cilíndrica, enquanto que o coalescimento deveria ser mais importante nos estágios finais, quando a morfologia era aquela de plaquetas.

Flemings et al.¹⁹ observaram a formação de plaquetas secundárias em dendritas colunares de ligas Fe-Ni e Fe-Cr-C. Larén e Fredriksson²⁵ notaram a presença de plaquetas primárias e secundárias em lingotes de 1 a 9 toneladas de aço baixa-liga. Hammar e Grünbaum¹⁰⁰ observaram o aparecimento de plaquetas em amostras de aço baixa-liga obtidas em laboratório.

Young e Kirkwood⁹⁰ mencionaram que o engrossamento e o coalescimento eram mecanismos diferentes de eliminação de interfaces sólido-líquido do sistema. Enquanto o engrossamento eliminava braços dendríticos menores e mais finos através de sua refusão, no coalescimento ocorria uma fusão, principalmente da ponta do braço secundário, e uma deposição de sólido nas regiões de curvatura negativa, próximas à junção ao braço primário. O efeito global do coalescimento era a eliminação de grande parte do líquido entre dois braços secundários vizinhos, transformando-os em plaquetas.

Huang e Glicksman⁹³ observaram a evolução dos braços secundários em dendritas térmicas de sucionitrila pura. Eles notaram que há uma região próxima à ponta da dendrita onde o espaçamento secundário é constante. A partir de uma certa distância a esta ponta, os mecanismos de engrossamento passavam a retardar o crescimento de alguns braços secundários. Observaram, ainda, que o mecanismo de coalescimento parecia ser mais favorecido quando o tamanho e o espaçamento entre os diversos braços secundários vizinhos não eram muito diferentes em uma dada região.

Marsh e Glicksman⁹⁶ sintetizam em três tipos os mecanismos que modificam a morfologia dendrítica:

- refusão de braços menores e mais finos localizados entre braços maiores e mais grossos;
- formação de um “pescoço” na raiz do braço secundário e seu posterior destacamento;
- coalescimento de braços secundários vizinhos formando plaquetas.

Kattamis e Flemings¹⁰¹ observaram o aparecimento de uma estrutura não-dendrítica com formato globular quando ligas Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-Ni-S, Ni-Cu, Ni-Ag e aços AISI4340 e 440C eram forçados a solidificar com um determinado super-resfriamento. Kattamis et al.⁸⁵ obtiveram o mesmo tipo de estrutura globular através da adição de inoculante em ligas Mg-5%Zn. Estes autores⁸⁵ observaram que a distância entre glóbulos, igual à distância entre os grãos, era aproximadamente o espaçamento entre os braços secundários de uma estrutura dendrítica usual obtida com a mesma taxa de resfriamento. Concluíram, após outras evidências, que assim como o espaçamento entre braços secundários era controlado pelos mecanismos de engrossamento, o espaçamento médio entre glóbulos, também.

A microestrutura dendrítica evolui não só em tamanho, mas também em formato durante o período de solidificação local. A consideração de um espaçamento constante entre braços secundários, ou mesmo um formato constante de dendrita nos modelos de microsegregação é claramente uma aproximação grosseira e faz com que a boa aderência entre modelos e experimentos pareça até fortuita.

Nos próximos subitens será mostrado como a microsegregação é influenciada pelos aspectos morfológicos e de tamanho da estrutura dendrítica e pelo transporte de

massa ao seu redor. Ohnaka²⁹² e Battle²⁹³ revisaram a literatura sobre os modelos matemáticos de microsegregação envolvendo diversos tipos de transporte de soluto.

2.3.2 Transporte de Solute na Região dos Braços Dendríticos

Durante a solidificação de uma liga metálica, o transporte de massa na região sólido-líquido dendrítica é sempre analisado considerando-se uma dendrita característica. Neste item serão mostrados os estudos de transporte de massa na região dos braços de uma dendrita característica.

Existem duas situações onde a análise da redistribuição de soluto na solidificação dendrítica é tratada de forma simples, não envolvendo a influência da morfologia dendrítica, propriedades de transporte e taxa de resfriamento, entre outros. O primeiro caso é aquele em que todo o sólido e todo o líquido da região pastosa é assumido ter concentração de soluto homogênea. Considerando, ainda, que exista equilíbrio local entre o líquido e o sólido em contato e que as linhas liquidus e solidus possam ser aproximadas por retas, a equação abaixo, denominada **regra das alavancas de equilíbrio**, fornece a composição do líquido e do sólido **durante** a solidificação⁵⁴:

$$C_L = \frac{C_S}{k} = \frac{C_0}{f_s(k-1) + 1} \quad (2.9)$$

onde C_L é a concentração do líquido; C_S é a concentração do sólido; f_s é a fração de sólido e k é o coeficiente de partição de soluto. A distribuição de carbono em aços ferríticos pode ser obtida aproximadamente pela equação acima^{11,102}, particularmente devido ao alto coeficiente de difusão do carbono nos metais.

O segundo caso relativamente simples para se estimar a concentração do líquido e do sólido durante a solidificação é aquele onde se assume um líquido de composição homogênea e um sólido onde o transporte de soluto é desprezível. Scheuer³⁸, em 1931, foi um dos primeiros a desenvolver, para estas condições, uma equação chamada de **regra das alavancas de não-equilíbrio**, mostrada abaixo:

$$C_S^* = k C_0 (1 - f_s)^{(k-1)} \quad (2.10)$$

onde C_S^* é a concentração do sólido junto à interface sólido-líquido.

Esta equação foi também denominada de “**equação de Scheil**”⁴⁰, que sugeriu uma forma de prever a redistribuição de soluto em ligas com transformação peritética ou multicomponentes.

Como não há transporte de massa no sólido, a equação 2.10 permite calcular o perfil de concentração após término da solidificação. Esta equação fornece um limite máximo para o nível de microsegregação.

As duas situações simplificadas descritas acima estão distantes das situações usualmente encontradas, que são aquelas de transporte intermediário pelo menos em alguma das fases. Nas situações onde o transporte em alguma das duas fases é intermediário, ou seja, não é nem desprezível e nem completo, é necessário utilizar as equações e propriedades de transporte. Agora, a morfologia e o tamanho da estrutura dendrítica e a taxa de resfriamento, entre outros, são importantes para se obter resultados compatíveis com os observados experimentalmente.

A morfologia da estrutura dendrítica possui um certo grau de repetitividade, sendo até classificada como uma estrutura com geometria fractal¹⁰³. Portanto, os modelos matemáticos de microsegregação envolvendo o transporte de soluto consideram o problema de forma simplificada, analisando apenas uma repetição da estrutura global. Desta forma, volumes de controle são inseridos na estrutura dendrítica em pontos estratégicos, como mostra a figura 2.8, e o transporte de soluto analisado no interior destes volumes.

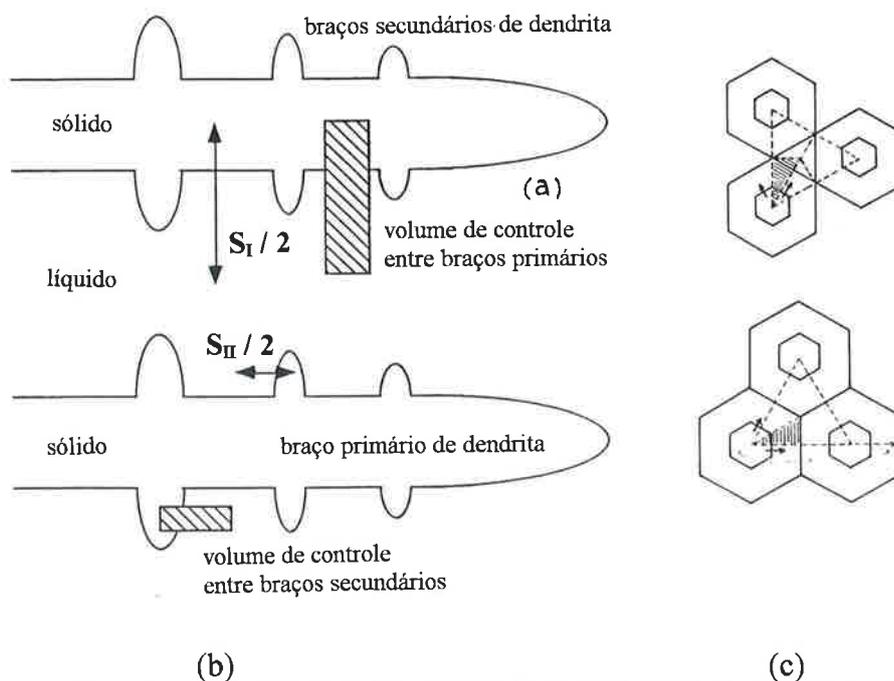


Figura 2.8 - Volumes de controle frequentemente utilizados^{104,105,293} na análise do transporte de soluto na região dos braços dendríticos. O volume de controle da figura (a) tem comprimento igual à metade do espaçamento entre os braços primários e o da figura (b), metade do espaçamento entre os braços secundários. Os volumes de controle da figura (c) têm formatos hexagonais e englobam toda a seção transversal de braços secundários ou primários.

Diversos trabalhos, que serão descritos a seguir, obtiveram evidências experimentais da importância para a microsegregação dos fenômenos de transporte no líquido e no sólido da zona pastosa.

2.3.2.1. Transporte no Líquido

Usualmente as possíveis situações de transporte de soluto no líquido são classificadas em três categorias: mistura apenas por difusão, mistura conjunta por difusão e convecção, e mistura completa, onde o líquido é considerado todo homogêneo.

Tiller et al.⁴⁵ foram os primeiros a propor e comprovar a existência de um perfil de concentração à frente de uma interface sólido-líquido plana durante o processo de crescimento de cristais. Uma equação foi também desenvolvida assumindo-se estado estacionário e mistura no líquido apenas por difusão. Smith et al.¹⁰⁶ obtiveram uma equação para o cálculo do perfil de concentração do líquido à frente da interface plana e para a concentração do sólido junto à interface, durante o transiente inicial do processo de crescimento de cristais. No desenvolvimento desta equação foram assumidos mistura difusiva no líquido e transporte de soluto desprezível no sólido. A equação mostra que o perfil de concentrações no sólido, durante o transiente inicial, era caracterizado por uma curvatura negativa típica até atingir o estado estacionário.

Kohn e Philibert^{49,51} resfriaram bruscamente, durante a solidificação, amostras de ligas Al-Cu e observaram a presença de um perfil de concentrações junto à antiga parede da dendrita. Este perfil se estendia por uma distância de 200 μ m na região que antes do resfriamento brusco era líquida e assemelhava-se muito àquele descrito pela equação de Tiller et al.⁴⁵. Foi concluído, então, que não era possível assumir mistura completa no líquido entre dendritas apesar de estarem separadas por distâncias reduzidas. Doherty e Melford⁷ verificaram, em amostras de ligas Fe-C-Cr, a existência de um perfil de concentração de cromo no antigo líquido próximo à parede da dendrita. Esta camada estendia-se por cerca de 40 μ m de líquido. Subramanian et al.⁹⁸ mostraram algumas evidências em ligas Fe-As de que as camadas de líquido enriquecidas junto à parede dendrítica poderiam ter sido originadas durante o resfriamento brusco, na tentativa de congelar a estrutura, e não existiam durante a solidificação. Doherty e Feest²² e Feest⁹² mostraram diversas evidências de que realmente existe um acúmulo de soluto na região do líquido junto à parede das dendritas equiaxiais em ligas Cu-Ni. Uma das evidências é o fato das dendritas crescerem em temperaturas até 10°C abaixo da temperatura liquidus. Hellawell¹⁰⁷ observou a presença de um perfil de concentração de soluto no antigo líquido junto à parede das dendritas da liga Al-2%Cu resfriada

bruscamente. O autor mostra que este perfil poderia ser a somatória de duas curvas: uma representando o perfil que já existia durante a solidificação e outra, mais próxima do sólido, criada durante o resfriamento brusco.

Weinberg¹⁰⁸ realizou ensaios de solidificação direcional em tubos de 25cm de comprimento e diâmetros que variavam de 0,05cm a 0,22cm. A solidificação, que ocorria segundo a movimentação de uma interface sólido-líquido plana ao longo do comprimento do tubo, era interrompida e o perfil de concentrações no líquido e no sólido, medidos. Ele notou que, no tubo de menor diâmetro, o perfil do antigo líquido obedecia aproximadamente à equação de Tiller et al.⁴⁵ e concluiu que a mistura ocorria apenas por difusão. Já no tubo de maior diâmetro, o antigo líquido aparecia homogêneo, evidenciando a mistura completa, que parece ter ocorrido devido a correntes de convecção. Isto mostra que o líquido confinado a pequenas regiões pode não sofrer convecção natural, provavelmente devido à maior importância das forças viscosas. Desta forma, espera-se que o líquido entre braços de dendrita, particularmente braços secundários, não sofra efeito de convecção natural. Yue e Clark¹⁰⁹ realizaram experimentos semelhantes aos de Weinberg¹⁰⁸, porém em tubos de 1cm de diâmetro, e analisaram o efeito da mistura convectiva do líquido na concentração do sólido junto à interface. Burton et al.¹¹⁰ propuseram um tratamento aproximado, baseado na teoria da camada limite de Nernst (análoga à teoria do filme fino¹¹¹), para o caso onde existia mistura convectiva no líquido.

Hellawell¹⁰⁷ comenta que os espaços onde o líquido entre braços de dendrita está confinado diminuem de tamanho durante o processo de solidificação, tornando a mistura convectiva maior no início e menor no final.

Bower et al.⁶⁴ mostraram alguns cálculos aproximados da extensão do perfil de concentração de soluto existente no líquido entre braços secundários de dendrita e verificaram que, mesmo se ocorresse apenas mistura difusiva, este líquido deveria ser homogêneo nos processos comuns de fundição.

Os resultados parecem indicar que o espaçamento entre os braços de dendrita controla, em primeiro lugar, a capacidade do líquido sofrer mistura por convecção. Um espaçamento maior facilita a mistura convectiva, enquanto um espaçamento menor favorece a mistura difusiva. O nível de homogeneidade deste líquido dependerá de quão eficientes são os mecanismos de transporte em relação à distância em que este transporte deve ocorrer. Battle¹¹², baseando-se nos números adimensionais de Fourier e Péclet, propôs uma análise para identificar a eficiência do transporte difusivo tanto no sólido como no líquido, verificando se este transporte poderia ser desprezado, ou se seria possível assumir mistura completa.

2.3.2.2. Transporte no Sólido

Bower et al.⁶⁴ observaram, em amostras da liga Al-Cu, que o teor mínimo de cobre nas dendritas aumentava durante o decorrer da solidificação. Kirkwood e Evans¹¹³ e Hammar e Grünbaum¹¹⁴ notaram o mesmo fenômeno em ligas Fe-As e aços baixa liga, respectivamente. Doherty e Feest²² observaram, em ligas Cu-Ni de mesma composição, que aquela resfriada a partir de uma temperatura menor durante a solidificação apresentava uma menor concentração máxima de níquel nas dendritas*. Kadalbal et al.¹¹⁵ verificaram, em ligas Ni-Al-Ta cuja a solidificação direcional foi interrompida por resfriamento brusco, que os teores de Al e Ta no centro do braço primário aumentavam ao longo de seu eixo longitudinal. Todas estas evidências foram atribuídas à difusão que ocorre no sólido durante a solidificação.

Brody e Flemings⁵⁴ propuseram o primeiro modelo matemático para calcular o perfil de soluto entre braços de dendrita considerando a difusão no sólido de forma aproximada, chamada de difusão de retorno (“back diffusion”). Um volume de controle em forma de paralelepípedo foi inserido entre dois braços de dendrita cuja morfologia de plaquetas foi assumida. As seguintes hipóteses foram, ainda, utilizadas na construção do modelo:

- a) o volume de controle é isotérmico;
- b) o volume de controle é um sistema fechado, ou seja, não troca massa com as vizinhanças;
- c) os super-resfriamentos originados por efeitos de curvatura, de nucleação, cinéticos e de acúmulo de soluto são desprezíveis;
- d) o líquido possui concentração de soluto homogênea;
- e) a interface sólido-líquido do volume de controle é assumida plana;
- f) há equilíbrio local na interface sólido-líquido do volume de controle;
- g) ocorre transporte de soluto por difusão no sólido, porém de forma limitada (difusão de retorno ou “back diffusion”).

Bower et al.⁶⁴ estudaram lingotes de ligas Al-Cu com estrutura colunar e notaram que o super-resfriamento em relação à temperatura liquidus não era maior do que 2°C. Portanto a hipótese c) parece ser correta. Comentaram que, quando não há movimentação significativa de líquido entre os braços de dendrita, a macrossegregação deveria ser desprezível e a hipótese b) também deveria ser válida. Após alguns cálculos aproximados do perfil de concentração no líquido à frente da interface sólido-líquido do volume de controle, concluíram que a hipótese d) deveria ser correta para a maior parte das estruturas obtidas em processos de fundição comuns. Foi possível, então, após

* No sistema Cu-Ni o coeficiente de partição de soluto $k > 1$.

assumir que a interface sólido-líquido se movia segundo uma lei parabólica, obter as equações abaixo:

$$C_s^* = k C_o \left[1 - (1 - 2\alpha k) f_s \right]^{\frac{(k-1)}{(1-2\alpha k)}} \quad (2.11)$$

$$\alpha = \frac{4 D_s t_L}{S^2} \quad (2.12)$$

onde C_s^* é a concentração do sólido junto à interface sólido-líquido; C_o é a concentração média da liga; k é o coeficiente de partição de soluto; f_s é a fração de sólido; t_L é o tempo local de solidificação; D_s é o coeficiente de difusão no sólido e S é o espaçamento entre braços de dendrita. O parâmetro α é um número adimensional semelhante ao número de Fourier¹¹¹ e pode indicar, quando $\alpha k \ll 1$, que a difusão no sólido é desprezível.

Substituindo a equação 2.3 no espaçamento S da equação 2.12, o parâmetro α torna-se:

$$\alpha = \frac{4 D_s}{A^2} t_L^{(1-2n)} \quad (2.13)$$

onde A é uma constante de proporcionalidade e n é um expoente, ambos definidos na equação 2.3.

Conseqüentemente, segundo este modelo, quando $n \approx 1/2$, o perfil de concentrações e a microsegregação não dependem do tempo local de solidificação e da taxa de resfriamento. Porém, quando $n < 1/3$, que é o caso do expoente da equação do espaçamento secundário para a maior parte das ligas, α deve diminuir com o decréscimo do tempo local e aumento da taxa de resfriamento, resultando em uma maior severidade de microsegregação. De uma forma geral pode-se concluir que, segundo este modelo, a microsegregação é razoavelmente insensível à taxa de resfriamento e ao tempo local de solidificação.

Clyne e Kurz¹¹⁶ observaram que o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ apresentava inconsistências para $\alpha > 0,1$, e propuseram uma correção para este parâmetro, cuja nova expressão está mostrada abaixo:

$$\alpha' = \alpha \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \right] - 0,5 \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad (2.14)$$

onde α' é o parâmetro α corrigido.

Diversos outros modelos analíticos foram propostos seguindo linhas semelhantes à do modelo de Brody e Flemings⁵⁴. Ohnaka¹⁰⁵ considerou de forma aproximada a difusão no interior da fase sólida para as morfologias de plaquetas e prismas hexagonais. Howe¹¹⁷ estendeu o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ para as geometrias de cilindro e esfera. Kobayashi^{118,119} obteve a solução analítica exata para as morfologias de plaqueta e cilíndrica, considerando difusão no interior da fase sólida sem simplificações. Nastac e Stefanescu¹²⁰ obtiveram uma solução aproximada para as morfologias de plaquetas, cilindros e esferas que considerava mistura difusiva no interior do líquido e do sólido e ainda possibilitava o tratamento de qualquer tipo de movimentação da interface sólido-líquido dentro do volume de controle.

Em comparação à equação de Scheil, os resultados do modelo de Brody e Flemings⁵⁴ aproximam-se mais das medidas experimentais de concentração mínima na dendrita e fração volumétrica de segunda fase. Entretanto, ainda fornecem valores que indicam maior microsegregação do que observado experimentalmente⁶⁴. Desta forma, modelos numéricos baseados no método de diferenças finitas foram formulados, possuindo a grande vantagem de considerar a difusão no interior da fase sólida, inclusive após a solidificação, e utilizar propriedades variáveis com a temperatura. Foram Brody e Flemings⁵⁴ que propuseram o primeiro modelo numérico de microsegregação e compararam as frações de eutético calculadas com aquelas obtidas experimentalmente por Michael e Bever⁵² em ligas Al-Cu. Apesar do modelo numérico considerar a difusão no interior do sólido durante e após a solidificação, os seus resultados continuaram apresentando maior microsegregação do que as medidas experimentais. A aderência aos dados experimentais só era boa quando o espaçamento entre braços secundários era diminuído para 1/3 de seu valor medido. Kirkwood e Evans¹¹³ mostraram que o coeficiente de difusão no sólido utilizado por Brody e Flemings⁵⁴ poderia ser uma ordem de grandeza menor do que o valor correto, o que diminuiria a microsegregação calculada pelo modelo e melhoraria a aderência aos resultados experimentais. Flemings et al.¹⁹ implementaram, então, um novo modelo numérico considerando também a morfologia cilíndrica, além da morfologia de plaquetas. O modelo foi aplicado às ligas Fe-Ni solidificadas unidirecionalmente, mas novamente os índices de segregação I_s fornecidos pelo modelo eram maiores do que os experimentais. A utilização de um menor espaçamento entre braços secundários foi também necessária para que os cálculos aderissem aos valores medidos. Finalmente Flemings et al.¹⁹ sugeriram que a maior severidade de microsegregação obtida pelos modelos, em comparação às observações experimentais, deveria ser o resultado de se desprezar a grande alteração de tamanho que sofre a estrutura dendrítica durante a

solidificação. Os efeitos deste engrossamento no nível de microsegregação serão apresentados a seguir.

2.3.2.3. Efeito do Engrossamento de Braços Dendríticos Secundários

No item 2.3.1 o engrossamento dos braços secundários de dendrita, também chamado de coalescimento* , foi definido como o processo através do qual ocorre um aumento da distância entre braços secundários durante o período de solidificação.

Devido ao fato de que é muito difícil separar a influência dos efeitos dos diversos fenômenos que ocorrem concomitantemente durante a solidificação, quase sempre o efeito do aumento de espaçamento entre braços secundários na microsegregação foi obtido através de modelos matemáticos e não de evidências experimentais. Os braços menores que se formaram no início da solidificação possuem um teor de soluto menor que o valor médio da liga . Quando estes são refundidos segundo algum mecanismo de engrossamento, o líquido resultante solidificará em uma região de maior concentração, em um estágio mais avançado da solidificação. O novo sólido formado possui concentração geralmente mais próxima da concentração média do que aquele que foi refundido, o que significa que o sistema terá se tornado mais homogêneo, ou seja, a microsegregação diminuiu⁸³.

Kadalbal et al.¹¹⁵ , em uma das únicas tentativas encontradas na literatura para mostrar evidências experimentais da importância do efeito de coalescimento na microsegregação, estudaram a distribuição de Al e Ta na solidificação direcional de ligas Ni-Al-Ta. Eles compararam os perfis de concentração de Al e Ta entre braços primários obtidos em duas amostras diferentes, submetidas às mesmas condições térmicas e resfriadas bruscamente durante o período de solidificação. Entretanto, antes do resfriamento, uma das amostras foi mantida de 3 a 6 minutos à mesma temperatura. Nestas amostras foi observado que tanto os perfis medidos de regiões onde ainda existia líquido antes do resfriamento, como aqueles de regiões onde toda a amostra estava sólida, tinham sido deslocados de uma mesma quantidade em relação às amostras onde não houve nenhum tempo de espera. Desta forma, eles concluíram que o efeito de coalescimento era desprezível frente à homogeneização do sólido durante a solidificação.

Feest⁹² e Feest e Doherty²⁴ foram uns dos primeiros a considerar o efeito do engrossamento de braços secundários de dendrita nos modelos matemáticos de microsegregação. Eles incluíram dados de medidas de espaçamento entre braços

* Como descrito no item 2.3.1, o termo coalescimento (“coalescence”) é muitas vezes reservado à formação de plaquetas através da junção de braços dendríticos e não especificamente ao desaparecimento de braços secundários, o que causa um aumento de espaçamento.

secundários obtidos ao longo da solidificação de amostras de ligas Cu-Ni em um modelo numérico de diferenças finitas que calculava também o transporte de soluto no interior da fase sólida. Porém, o modelo considerava o efeito de engrossamento e mudança de morfologia simultaneamente, o que impossibilitou uma análise somente do efeito do coalescimento. Basaran¹²¹ também inseriu o efeito do engrossamento de braços secundários em um modelo numérico de microsegregação. Seu modelo possuía características semelhantes às do modelo de diferenças finitas formulado por Brody e Flemings⁵⁴, a menos do efeito de coalescimento. O modelo foi aplicado a ligas Al-Cu e o resultado de fração de eutético foi comparado com os dados experimentais de Michael e Bever⁵². A aderência aos resultados experimentais foi melhor que a do modelo de Brody e Flemings⁵⁴, com a vantagem de que não houve a necessidade de se utilizar um menor espaçamento entre braços dendríticos do que aquele medido. Kirkwood⁸³, Ogilvy e Kirkwood⁵⁷, Roósz et al.¹²², Battle e Pehlke¹²³ e Sundarraj e Voller¹²⁴ também implementaram modelos numéricos considerando o engrossamento entre braços secundários, entre outros efeitos, e a comparação com dados experimentais em ligas Al-Cu mostrou que este efeito é essencial para que uma boa aderência entre modelos e experimentos seja obtida.

Matsumiya et al.¹²⁵ e Ohnaka¹⁰⁵ compararam os resultados de um modelo numérico que não considerava o coalescimento entre braços secundários, mas utilizava um volume de controle inserido entre braços primários. Eles obtiveram cálculos de perfis de concentração de P e Mn que se aproximaram aos experimentais¹²⁵, obtidos em amostras de aço solidificadas direcionalmente. Porém, a estrutura dendrítica das amostras parecia estar muito próxima da transição celular-dendrítica, onde muitas vezes não há uma clara definição de braços secundários, o que pode significar que o seu engrossamento pode não ter causado um efeito significativo na redistribuição de soluto.

Uma boa aderência entre os modelos matemáticos de microsegregação e os dados experimentais obtidos em estruturas com braços secundários e até terciários parece ser possível somente se considerando o efeito de engrossamento. Apesar de não existirem evidências experimentais suficientes do tipo de influência que o aumento de espaçamento entre braços secundários pode causar na microsegregação, ainda não foi proposta uma explicação alternativa para a disparidade entre os modelos que não consideram o engrossamento e os experimentos.

2.3.3 Transporte de Massa na Região da Ponta dos Braços Dendríticos

Há diversas evidências experimentais indiretas da presença de uma camada enriquecida de soluto no líquido junto à ponta do braço primário de uma dendrita em crescimento. Tanto no crescimento colunar¹²⁶⁻¹²⁹, como no crescimento

equiaxial^{92,130}, observou-se que a velocidade e, em determinados casos, o gradiente de temperatura afetavam a concentração do sólido da ponta dos braços primários de uma dendrita. Acredita-se, por outro lado, que uma variação desta concentração no sólido da ponta, que se tornará o eixo do braço primário, deve afetar a quantidade média de soluto no sólido nos instantes iniciais da solidificação e, portanto a microsegregação final.

Este parece ser um dos únicos fenômenos que poderia explicar alguns resultados experimentais, como por exemplo os de Sarreal e Abbaschian²⁰, que notaram uma diminuição da microsegregação em ligas Al-Cu com o aumento da taxa de resfriamento para valores acima de 200°C/s. O mesmo tipo de comportamento foi observado por estes autores para ligas Al-Si. Feest⁹² e Doherty et al.⁵⁶, utilizando a técnica de microanálises em coordenadas aleatórias, observaram que a microsegregação era diferente em dendritas equiaxiais que cresciam em temperaturas diferentes, atribuindo este efeito a algum acúmulo de soluto no líquido junto às dendritas. Há alguns autores, como Kodama et al.³⁴, que, mesmo sem uma investigação mais profunda, propuseram explicações para as variações do índice de microsegregação I_s ($=C_{max}/C_{min}$) em uma liga Cu-8%Sn utilizando as teorias de acúmulo de soluto na ponta dos braços dendríticos. Suas amostras, contendo dendritas colunares, solidificaram em taxas de resfriamento na faixa de 0,7 °C/s a 3,7°C/s.

Devido à grande dificuldade de se medir a concentração ao redor da ponta de um braço de dendrita em crescimento, diversos modelos matemáticos que relacionam a velocidade de crescimento da dendrita, o raio de curvatura e a concentração da ponta de seu braço permitem uma verificação indireta do fenômeno de acúmulo de soluto. Então, modelos confiáveis de crescimento dendrítico seriam o primeiro passo para se obter a concentração na ponta dos braços e a consideração destes efeitos em modelos matemáticos de microsegregação poderia ser realizada posteriormente.

Os modelos matemáticos de crescimento dendrítico podem ser divididos em duas categorias básicas: modelos para crescimento dendrítico livre (dendritas equiaxiais) e modelos para crescimento dendrítico “restrito” (“constrained growth” - dendritas colunares)⁷⁹. No crescimento livre há o caso de soluções ou ligas, e materiais puros, e no crescimento restrito, apenas ligas ou soluções. Inicialmente serão comentados os modelos matemáticos para o crescimento de dendritas equiaxiais em crescimento livre.

Papapetrou⁸⁷ sugeriu a existência do efeito de ponta de difusão na ponta de braços de dendritas equiaxiais crescendo em soluções inorgânicas super-resfriadas. Ele notou que esta ponta se assemelhava muito a um parabolóide de revolução e mostrou de forma aproximada que, caso a superfície desta ponta tivesse concentração uniforme, poderia crescer com um formato invariante em um campo de concentrações

estacionário. Neste caso, uma equação análoga à mostrada abaixo seria satisfeita na superfície do parabolóide:

$$\boxed{D_L \left. \frac{\partial C_L}{\partial \vec{n}} \right|_{\text{interface}} = (C_L^* - C_S^*) V_n} \quad (2.15)$$

onde D_L é o coeficiente de difusão no líquido, C_L é a concentração de soluto no líquido, \vec{n} é um versor normal à superfície da ponta do braço dendrítico, C_L^* e C_S^* são as concentrações do líquido e do sólido, respectivamente, junto à superfície da ponta do braço dendrítico e V_n é o componente da velocidade da interface sólido-líquido na direção de \vec{n} .

Ivantsov¹³¹ mostrou que existe uma solução exata para a equação diferencial de transferência de calor na região do líquido ao redor da ponta de um braço de dendrita com formato de parabolóide de revolução. Nesta solução, aplicada a metais puros, a ponta de um braço dendrítico com temperatura T^* e raio de curvatura ρ_d , cresce sem alterar sua forma com velocidade constante V em um líquido puro, semi-infinito e super-resfriado à temperatura T^∞ . A expressão resultante, obtida a partir da solução exata da 2ª. Lei de Fick aplicada ao líquido, submetida a uma condição de contorno equivalente àquela dada pela equação 2.15, está abaixo indicada:

$$\boxed{C_p \frac{(T^* - T^\infty)}{\Delta H_f} = Pe \cdot \exp(Pe) \cdot Ei(Pe) = Iv(Pe)} \quad (2.16)$$

onde C_p é o calor específico do líquido; ΔH_f é o calor latente de fusão; Pe é o número de Peclet ($Pe = V\rho_d/2\alpha$); α é a difusividade térmica do líquido; Ei é a função integral exponencial¹³² e Iv é a chamada função de Ivantsov. Entretanto, como pode ser observado após exame da equação 2.16, para uma determinada temperatura do banho (T^∞) não é possível se obter separadamente a velocidade ou raio de curvatura na ponta do braço de dendrita. Seria necessário mais uma equação relacionando estas duas grandezas para que pudessem ser calculadas.

Temkin¹³³, Horvay e Cahn¹³⁴, Bolling e Tiller¹³⁵, Fisher*, Holtzmann¹³⁶, Trivedi¹³⁷, Nash e Glicksman^{138,139}, Doherty¹⁴⁰, Trivedi e Tiller^{141,142} propuseram diversas variações do modelo de Ivantsov¹³¹. Nestes modelos algumas hipóteses, como a de superfície isotérmica ou hipóteses relativas ao formato da ponta, foram eliminadas e em alguns casos, ligas ou soluções também foram tratadas. Dentre os modelos, aquele que parece ser o mais preciso, pois envolve o menor número de hipóteses

* Comunicação pessoal com Chalmers⁷⁸.

simplificadoras, é o proposto por Trivedi¹³⁷ para dendritas de metais puros (“dendritas térmicas”). Entretanto, na falta de melhor opção até então, para que fosse possível o cálculo independente do raio de curvatura (ρ_d) e da velocidade da ponta (V), a hipótese de que a dendrita que cresce é aquela de maior velocidade, proposta por Zener¹⁴³, foi utilizada. Os resultados não mostraram boa aderência com os dados experimentais, apesar de representarem bem o fenômeno de forma qualitativa.

Glicksman et al.¹⁴⁴ e Huang e Glicksman¹⁴⁵ mostraram que as discrepâncias entre os modelos de crescimento dendrítico e experimentos eram causadas pela hipótese do crescimento à máxima velocidade, que não possuía nenhuma base científica, apesar de ser conveniente. Huang e Glicksman¹⁴⁵ utilizaram as análises de estabilidade de interfaces, propostas inicialmente por Mullins e Sekerka^{146,147} e incrementadas por Langer e Müller-Krumbhaar¹⁴⁸⁻¹⁵⁰, em lugar da hipótese do crescimento à máxima velocidade. Esta nova equação aproximou de forma impressionante os dados calculados e experimentais da velocidade de crescimento de dendritas de succionitrila pura em função da temperatura do líquido. Glicksman¹⁵¹ mostra, então, que um bom modelo para o crescimento de dendritas equiaxiais pode ser obtido utilizando-se a solução de Ivantsov¹³¹ em conjunto com uma segunda equação fornecida pelo critério de estabilidade aplicado à ponta do braço de dendrita. Logo, é possível determinar V e ρ_d separadamente.

Lipton, Glicksman e Kurz^{152,153} propuseram um modelo para o crescimento de dendritas equiaxiais em ligas utilizando as idéias de Bolling e Tiller¹³⁵, que aplicaram a solução de Ivantsov¹³¹ para o campo de soluto e temperatura ao redor da ponta do braço dendrítico e acrescentaram um termo de super-resfriamento devido à curvatura. Entretanto, em lugar de utilizar a hipótese do crescimento à máxima velocidade, como feito por Bolling e Tiller¹³⁵, eles aplicaram o critério da estabilidade e obtiveram as equações que serão chamadas de modelo **LGK**. Este modelo representou relativamente bem os dados de velocidade e raio de curvatura da ponta de braços de dendritas crescendo em soluções de succionitrila-acetona²¹⁴ e ligas Ni-25%Sn¹³⁰.

O desenvolvimento dos modelos matemáticos para o crescimento dendrítico colunar (crescimento “restrito”) teve seu início praticamente com o tratamento de Burden e Hunt¹⁵⁴. Em uma tentativa de explicar um aparente paradoxo nos resultados experimentais de crescimento dendrítico, eles propuseram um modelo matemático aproximado que fornecia o raio de curvatura, a temperatura e a concentração na ponta do braço primário de dendrita em função da sua velocidade e do gradiente de temperatura. Apesar de Burden e Hunt¹⁵⁴ utilizarem a hipótese do mínimo super-resfriamento na ponta do braço dendrítico (equivalente à hipótese da máxima velocidade no crescimento equiaxial) e de terem cometido um erro algébrico, o resultado final representou muito bem os seus dados experimentais. Laxmanan¹⁵⁵

corrigiu o erro algébrico deste modelo e utilizou o critério de estabilidade em lugar do crescimento no mínimo super-resfriamento para solucionar o problema. Este modelo, que será chamado de **LAX**, mostrou uma boa aderência aos dados experimentais de Burden e Hunt¹²⁷. Trivedi¹⁵⁶ propôs uma solução mais precisa do que aquela formulada por Burden e Hunt¹⁵⁴ resolvendo as equações diferenciais de difusão de soluto e calor ao redor da ponta do braço dendrítico e considerando um gradiente de temperatura sobreposto sobre o sistema. Aplicou também um critério de estabilidade que permitiu o cálculo da temperatura e do raio de curvatura da ponta do braço dendrítico. Seus resultados aderiram muito bem aos experimentos de Burden e Hunt¹²⁷ em ligas Al-Cu e aos resultados obtidos em soluções de Sucionitrila-Acetona^{157,158}. Kurz e Fisher¹⁵⁹, inicialmente considerando braços de dendrita com ponta hemisférica¹⁵⁹, e posteriormente Esaka e Kurz¹⁶⁰, assumindo pontas com formato de parabolóide de revolução, propuseram um modelo baseado na solução de Ivantsov para o campo de soluto e aplicaram o critério da estabilidade à ponta da dendrita. O modelo proposto, que será denominado **KFE**, forneceu resultados muito próximos daqueles obtidos pelo modelo mais preciso de Trivedi¹⁵⁶, mencionado acima. Além disso, o modelo **KFE** representou muito bem os dados experimentais de raio de curvatura em função da velocidade de crescimento obtidos por Tian e Stefanescu¹⁶¹, em ligas Fe-C-Si.

Parece ser possível concluir que o modelo **LGK** é um dos mais adequados para descrever o crescimento de dendritas equiaxiais em ligas metálicas. Já o crescimento colunar pode ser representado, com boa confiança, através dos modelos **KFE** ou **LAX**. Estes são uns dos modelos matemáticos mais modernos para se tratar o crescimento dendrítico e para se calcular a concentração do sólido na ponta dos braços primários de dendrita.

Feest⁹² e Feest e Doherty²⁴ foram uns dos primeiros a incluir o efeito do super-resfriamento da ponta dos braços dendríticos nos cálculos de microsegregação. Eles observaram que, quando o super-resfriamento era considerado, a concentração média de 50% de Ni no sólido inicial decrescia de um valor de 0,2%Ni, diminuindo a microsegregação. Solari e Biloni¹⁶² apresentaram um modelo analítico envolvendo a mesma hipótese restritiva a respeito da difusão no sólido utilizada por Brody e Flemings⁵⁴ e assumiram que a concentração na ponta do braço da dendrita colunar poderia ser dada pelo modelo de Burden e Hunt¹⁵⁴. Os resultados do modelo de Solari e Biloni¹⁶² indicaram que um aumento do acúmulo de soluto na ponta do braço de dendrita torna o perfil de concentrações mais homogêneo, reduzindo a microsegregação. Porém estes resultados não foram comparados a dados experimentais. Sarreal e Abbaschian²⁰ formularam um modelo matemático analítico para o cálculo do perfil de concentrações considerando o acúmulo de soluto na ponta dos braços dendríticos. Eles desprezaram a difusão no sólido e assumiram que uma

fração de sólido inicial homogênea se formava com concentração igual à da ponta do braço dendrítico, calculada pelo modelo de Burden e Hunt¹⁵⁴. O modelo de Sarreal e Abbaschian²⁰ representou bem os aspectos qualitativos de diminuição de microsegregação com o aumento da taxa de resfriamento na faixa de altas taxas. Giovanola e Kurz¹⁶³ formularam outro modelo, semelhante ao de Sarreal e Abbaschian²⁰, para o cálculo da microsegregação em altas taxas de resfriamento, mas não compararam seus resultados com dados experimentais.

Voller e Sundarraj¹⁶⁴ utilizaram um modelo numérico de microsegregação para prever a fração volumétrica de eutético em ligas Al-Cu obtidas nos experimentos de Sarreal e Abbaschian²⁰. Observaram que as frações de eutético medidas em amostras onde as taxas de resfriamento foram maiores do que 1700 °C/s só eram previstas corretamente incluindo os efeitos de acúmulo de soluto na ponta do braço dendrítico. Este efeito foi introduzido assumindo-se que um sólido de composição homogênea, obtida pela equação de Burden e Hunt¹⁵⁴, era formado instantaneamente no início da solidificação. Kraft et al.^{165,166} desenvolveram um modelo numérico semelhante ao modelo de Voller e Sundarraj¹⁶⁴, incluindo o efeito de acúmulo de soluto na ponta do braço dendrítico. Porém, utilizaram modelos mais modernos e precisos que o de Burden e Hunt¹⁵⁴ para o cálculo da concentração na ponta dos braços de dendrita.

Parece ser possível concluir que é essencial incluir os efeitos de acúmulo de soluto na ponta dos braços dendríticos para se calcular a microsegregação em taxas de resfriamento maiores do que 100°C/s. A menos do desvio do equilíbrio local que ocorre em altíssimas velocidades de solidificação⁷⁹, não há nenhum outro efeito conhecido que provoque uma diminuição da microsegregação com o aumento da taxa de resfriamento. Entretanto, em seus modelos matemáticos, alguns autores consideraram estes efeitos em braços secundários de dendritas colunares, em lugar de braços primários^{166,164}. Parece que, apesar do efeito de acúmulo de soluto na ponta dos braços dendríticos ser reconhecido como importante, ainda não se sabe exatamente como ele pode ser considerado em conjunto com outros efeitos importantes, como por exemplo, o aumento de espaçamento entre braços secundários.

2.4 EFEITO DE ALGUMAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NA MICROSSEGREGAÇÃO

Este item abordará o efeito de algumas variáveis importantes dos processos de fundição na microsegregação da estrutura dendrítica resultante. Os fenômenos descritos nos itens anteriores são geralmente utilizados por diversos pesquisadores para explicar estes efeitos. As evidências experimentais e as teorias relativas aos efeitos da

taxa de resfriamento, do modo de solidificação e da posição de medida na microsegregação serão descritas a seguir.

2.4.1 Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação

O efeito da taxa de resfriamento nos vários aspectos da estrutura bruta de fundição é um dado de grande interesse tecnológico. Parece ser possível classificar os tipos de experimentos utilizados para se obter dados do efeito da taxa de resfriamento na microsegregação. Um primeiro tipo de experiência envolve amostras relativamente pequenas, normalmente pesando alguns gramas, que são praticamente isotérmicas durante a solidificação. Estas amostras são muitas vezes obtidas em fornos onde o resfriamento é totalmente controlado. Um segundo tipo de ensaio é realizado em aparatos para a extração direcional de calor, obtendo-se amostras de poucos quilos, das quais pedaços retirados a diversas distâncias em relação à superfície são examinados. Como nestes ensaios a taxa de resfriamento varia significativamente com a distância à superfície, é possível se obter o seu efeito no nível de microsegregação. Normalmente, as amostras do primeiro tipo de ensaio, cujos resultados serão descritos neste subitem, possuem dendritas com estrutura equiaxial e as amostras obtidas no segundo tipo de ensaio, cujos resultados serão mostrados no subitem 2.4.3, apresentam geralmente dendritas colunares.

O efeito da taxa de resfriamento na microsegregação parece atrair o interesse dos pesquisadores desde 1931, quando Scheuer³⁸ observou que amostras das ligas Al-Cu, Al-Zn e Cu-Zn fundidas em molde metálico apresentavam sempre quantidades de segunda fase pouco maiores do que amostras fundidas em areia verde. Ele atribuiu a maior quantidade de segunda fase à maior taxa de resfriamento, característica de moldes metálicos.

Michael e Bever⁵² estudaram a variação da fração de segunda fase em amostras de ligas Al-Cu pesando 30g em função da variação da taxa de resfriamento na faixa de 0,01°C/s até 50°C/s. Observaram sempre o aumento da fração de segunda fase com um acréscimo na taxa de resfriamento. Kohn e Philibert⁵¹ verificaram em ligas Al-Cu que o índice de microsegregação $I_o (=C_o/C_{min})$ aumentava de 4,1 para 6,0 com um acréscimo na taxa de resfriamento de 0,08 °C/s a 3 °C/s. Loiseau et al.²⁹ apresentaram diagramas de fase práticos de fundição para ligas Cu-Sn ilustrando que a fundição em moldes metálicos resultava em maior aparecimento de fase peritética do que a fundição em moldes de areia. Hammar e Grünbaum¹¹⁴ observaram, na solidificação de amostras de 30g de aços baixa-liga, que a concentração mínima dos elementos de liga nas dendritas aumentava muito pouco quando a taxa de resfriamento decrescia de 40 °C/s para 5 °C/s. Doherty e Melford⁷ notaram que a fração de carbonetos em amostras de 30g

da liga Fe-1,5%Cr-1%C aumentava de 0,1% para 8% quando a taxa de resfriamento variava de 0,1°C/s para 33 °C/s. Liu e Kang¹⁶⁷ notaram um aumento de até 14% da fração em peso de segunda fase quando a taxa de resfriamento aumentava de 0,5 °C/s para cerca de 10.000°C/s em amostras de 1x1x3 cm de ligas Al-Mg.

Todos estes resultados indicam um aumento do nível de microsegregação com o aumento da taxa de resfriamento ou diminuição do tempo local de solidificação. Os diversos autores explicaram estes resultados através de uma menor homogeneização durante a solidificação das ligas submetidas a uma maior taxa de resfriamento. Este comportamento pode ser observado através do parâmetro α , definido pela equação 2.12, obtido por Brody e Flemings⁵⁴.

Olsen e Hultgren¹⁶⁸ notaram que, para taxas de resfriamento de cerca de milhares de graus Kelvin por segundo, ligas Cu-Ni, Cu-Au e Bi-Sb apresentavam segregação quase inexistente. Considerando os resultados mostrados anteriormente, Olsen e Hultgren¹⁶⁸ sugeriram que deveria existir um ponto de máximo no comportamento do nível de microsegregação em função da taxa de resfriamento. Sarreal e Abbaschian²⁰, 36 anos depois, estudaram a variação do nível de microsegregação em ligas Al-Cu e Al-Si para taxas de resfriamento na faixa de 0,1 °C/s até aproximadamente 370.000 °C/s e verificaram que este máximo realmente existe. Os resultados estão mostrados na figura 2.9 na forma de fração volumétrica normalizada de segunda fase em função da taxa de resfriamento. Tanto nas ligas Al-Cu, como nas ligas Al-Si, a taxa de resfriamento a partir da qual ocorre uma diminuição do nível de microsegregação é aproximadamente 200 °C/s.

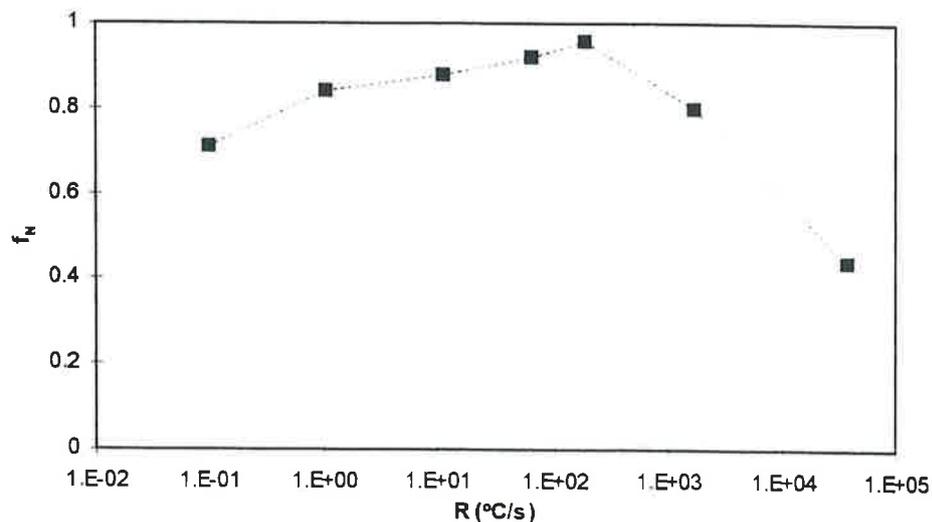


Figura 2.9 - Medidas de fração volumétrica normalizada (f_v) de segunda fase em ligas Al-Cu em função da taxa de resfriamento²⁰.

Como mencionado no item 2.3.3, a diminuição do nível de microsegregação com o aumento da taxa de resfriamento, na faixa de altas taxas, é explicada através do acúmulo de soluto no líquido junto à ponta do braço de dendrita. Este acúmulo de soluto tem o efeito de aproximar a concentração do primeiro sólido a se formar (ponta do braço) da concentração média da liga, diminuindo a microsegregação.

Conclui-se que um aumento da taxa de resfriamento dentro da faixa possível nos processos comuns de fundição deve causar um aumento do nível de microsegregação na maioria das ligas existentes. Entretanto, um aparente paradoxo, que será explicado e discutido no item 2.4.3, existe em diversos resultados experimentais apresentados na literatura. Nestes resultados observa-se uma diminuição do nível de microsegregação com o aumento da taxa de resfriamento mesmo em taxas da ordem de 3°C/s ou menores.

2.4.2 Efeito do Modo de Solidificação na Microsegregação

As evidências experimentais apresentadas no subitem anterior mostram que é possível utilizar a taxa de resfriamento para controlar o nível de microsegregação. No entanto, também foi verificado que esta taxa de resfriamento deve ser alterada algumas ordens de grandeza para modificar sensivelmente a severidade de microsegregação. Estas grandes alterações na taxa de resfriamento dificilmente podem ser conseguidas em um mesmo processo industrial de fundição¹⁶⁹, o que muitas vezes descarta esta variável como parâmetro de controle da microsegregação nos processos usuais.

Em 1961 Clayton et al.²¹ mediram a taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Cr, Ni, Mn e Mo em lingotes de 50 kg de aço baixa-liga utilizando a microsonda eletrônica e notaram que I_s poderia ser até 30% menor na zona colunar do que na zona equiaxial. Com a intenção de eliminar efeitos da taxa de resfriamento, que poderiam estar sobrepostos ao efeito da alteração do modo de solidificação, eles mediram I_s nas zonas colunar e equiaxial próximas à região de transição e o mesmo resultado foi obtido. Isto lhes permitiu concluir que a microsegregação nas dendritas colunares era menor do que aquela nas dendritas equiaxiais. A mudança de estrutura dendrítica aparece, então, como uma alternativa no controle da microsegregação. Então é necessário conhecer muito bem os mecanismos de formação das zonas colunar e equiaxial para se manipular a estrutura como desejado.

Doherty e Melford⁷ mediram a taxa de microsegregação (I_s) e o coeficiente de partição efetivo ($K_{eff} = C_{min}/C_o$) de Cr em diversas posições em relação à superfície de lingotes da liga Fe-1%C-1,5%Cr e notaram que estes índices mostravam uma

microsegregação menor na zona colunar do que na zona equiaxial, como mostra a figura 2.10.

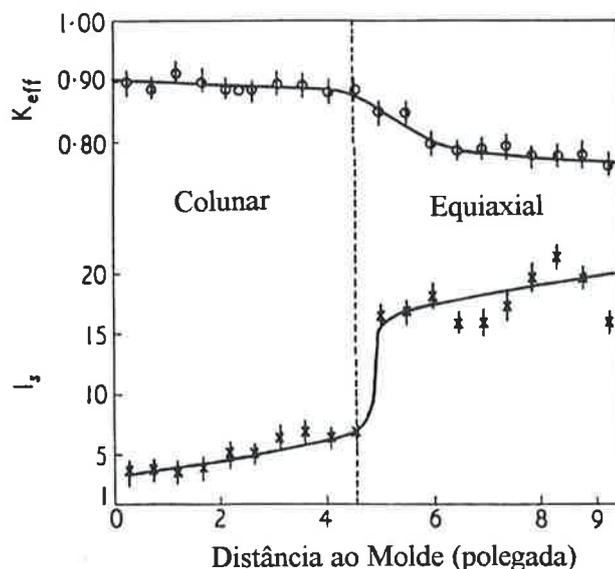


Figura 2.10 - Taxa de microsegregação (I_s) e coeficiente de partição efetivo (K_{eff}) para o cromo medidos em função da distância à superfície de um lingote da liga Fe-1%C-1,5%Cr⁷.

Nesta figura os índices de microsegregação indicam uma transição clara entre as regiões colunar e equiaxial. Além disso, os autores notaram que a região equiaxial continha carbonetos enquanto a região colunar não, apesar de não observarem nenhum tipo de macrosegregação. Estes autores mudaram o superaquecimento do metal líquido de 0 °C para 120 °C e verificaram que a transição colunar-equiaxial se aproximara da superfície do lingote e com ela, também a transição nos índices de microsegregação. Estes resultados indicam que o efeito da temperatura de superaquecimento na microsegregação é indireto e que a variável importante é, na verdade, o modo de solidificação.

Doherty e Feest²² estudaram lingotes de 1 kg da liga Cu-40%Ni obtidos em três superaquecimentos diferentes (10°C, 80°C e 180°C) e mediram I_s e K_{eff} em função da distância à superfície do lingote. Os resultados foram análogos aos de Doherty e Melford⁷, ou seja, foi observada uma menor microsegregação na zona colunar do que na zona equiaxial. Novamente existia uma clara transição nos valores dos índices de microsegregação na passagem da zona colunar para equiaxial e a alteração da temperatura de superaquecimento, que movia a posição da região de transição colunar-equiaxial, também movimentava a posição de transição nos índices de microsegregação.

Philibert e Beaulieu⁵⁰ em ligas binárias, ternárias e quaternárias de ferro, Kohn e Philibert⁵¹ em ligas Al-Cu, Philibert et al.⁶⁰ em aços, Doherty e Melford⁷ em ligas Fe-C-Cr notaram a presença de um patamar bem definido de concentração de soluto no corpo de dendritas equiaxiais. Estas amostras foram solidificadas a taxas de resfriamento que variavam de 0,07°C/s a 3 °C/s e o espaçamento médio entre os braços de dendrita estava em uma faixa de 300 a 1000 µm. Feest⁹² e Kohn e Philibert⁵¹, realizando análises térmicas e solidificação interrompida de ligas Cu-Ni⁹² e Al-Cu⁵¹, notaram uma relação entre os patamares de concentração e patamares de temperatura presentes nas curvas de análise térmica. Observou-se que grande parte do esqueleto dendrítico se formava a uma mesma temperatura e, portanto possuía uma mesma composição. Feest⁹² mostrou, ainda, grandes evidências de que, quando a temperatura se encontra no patamar, há uma camada de líquido enriquecida junto à interface sólido-líquido semelhante à existente no estado estacionário do processo de crescimento de cristais. Kohn e Philibert⁵¹ também concordam com esta observação. Os trabalhos de Thresh et al.¹⁷⁰, Kattamis e Flemings⁵³ e Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵, que mediram perfis de concentração de soluto através de braços primários e secundários de dendrita, parecem indicar que o patamar de concentração observado claramente nas dendritas equiaxiais não aparece nas dendritas colunares.

Doherty e Melford⁷ sugerem, então, que a diferença entre a microsegregação das dendritas colunares e equiaxiais está na presença, ou não, deste patamar de concentração. Na opinião dos autores este patamar é gerado por um acúmulo de soluto no líquido junto à parede da dendrita, causando um tipo de estado estacionário. Logo, se a concentração deste patamar for menor que a concentração média de soluto, quanto maior for a sua extensão, maior será o acúmulo de soluto no líquido, resultando em uma maior microsegregação. Os autores⁷ propõe, em concordância com Melford e Granger¹⁷¹, que, no caso do crescimento colunar, a formação de uma camada enriquecida de soluto não deve aparecer, pois há interação entre os campos de soluto de dendritas vizinhas logo no início da solidificação. Isto resultaria em um perfil de concentração do tipo dado pela equação de Scheil⁴⁰, sem a presença do patamar. Já as dendritas equiaxiais devem flutuar livres no líquido e deve existir uma maior distância entre dendritas vizinhas, o que facilita a existência de uma camada enriquecida no líquido junto à parede dendrítica. Finalmente estas dendritas devem se interceptar com a evolução da solidificação e o campo de soluto entre os sólidos interagir, resultando em um trecho do perfil do tipo dado pela equação de Scheil. Este modelo foi chamado de “duplex”⁷.

Doherty e Melford⁷ e Doherty et al.¹⁷² mencionam que provavelmente as dendritas equiaxiais crescem em uma temperatura maior do que as dendritas colunares, portanto a velocidade de crescimento das dendritas equiaxiais é menor. Flemings¹⁶⁹

também comenta este aspecto mostrando que a velocidade da isoterma liquidus, que é aproximadamente igual à velocidade das dendritas colunares, pode ser muito maior que a velocidade das dendritas equiaxiais. Logo, se dendritas colunares crescem a velocidades maiores, também devem apresentar um maior acúmulo de soluto na ponta do seu braço primário, resultando em uma menor microsegregação.

Larén e Fredriksson²⁵ observaram que há uma maior concentração de soluto em regiões entre grãos de dendritas equiaxiais do que entre seus braços e que este efeito não ocorre nas dendritas colunares. Os autores sugeriram que a maior microsegregação nas dendritas equiaxiais do que nas colunares pode ser o resultado de uma maior dificuldade de homogeneização durante a solidificação do soluto presente entre grãos, que estão separados por uma distância maior do que o espaçamento entre seus braços secundários.

Pode-se notar que ainda não existe nenhuma investigação mais profunda e convincente das causas verdadeiras de uma microsegregação mais acentuada nas dendritas equiaxiais do que nas colunares. Porém, há um consenso de que o efeito do modo de solidificação existe.

2.4.3 Efeito da Posição de Medida no Nível de Microsegregação

A solidificação direcional de amostras metálicas já foi utilizada para inúmeros estudos de microsegregação. A construção dos aparatos experimentais normalmente empregados é muito semelhante e envolve uma base para extração de calor, enquanto as outras superfícies da amostra são isoladas termicamente. A estrutura dendrítica resultante quase sempre possui uma região colunar próxima à superfície em contato com a base que extrai calor. Nota-se que há um considerável aumento na taxa de resfriamento média e diminuição no tempo local de solidificação quanto mais próximo se está da superfície. Desta forma, diversos autores mediram o nível de microsegregação em função da distância à superfície onde ocorre a extração de calor e procuraram obter o efeito da taxa de resfriamento na microsegregação. Os resultados de diversos pesquisadores estão indicados nas tabelas 2.1 a 2.7.

Kattamis e Flemings⁵³ mediram a taxa de microsegregação (*I_s*) de Mn e Ni em amostras do aço SAE4340 em diversas distâncias à superfície. Seus resultados estão na tabela 2.1. Bower⁹⁷ mediu a concentração mínima normalizada no centro dos braços de dendrita de amostras da liga Al-4,7%Cu em algumas posições relativas à superfície. Ele realizou dois tipos de ensaios: um utilizava uma base refrigerada a ar e o outro, uma base refrigerada a água. Seus resultados estão na tabela 2.2. A tabela 2.3 mostra os resultados de Thresh et al.¹⁷⁰, que mediram, em diversas posições em relação à superfície, a taxa de microsegregação (*I_s*) de Ni e Cr em amostras do aço AISI4340.

Tabela 2.1 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Mn e Ni em função da distância à superfície (Z) na amostra do aço SAE4340 solidificada direcionalmente⁵³

Z(mm)	I_s (Mn)	I_s (Ni)
43	1,52	1,21
64	1,39	1,14
146	1,79	1,34

Tabela 2.2 - Concentração mínima normalizada de Cu (C_{min}') medida no centro da dendrita em função da distância (Z) à superfície da amostra da liga Al-4,7%Cu solidificada direcionalmente através de uma base refrigerada a ar ou a água⁹⁷.

Z(mm)	C_{min'} (%Cu)	
	Ar	Água
Superfície	2,24	1,39
76	-	1,43
178	1,32	1,29

Tabela 2.3 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Ni e Cr em função da distância à superfície (Z) da amostra do aço SAE4340 solidificada direcionalmente¹⁷⁰

Z(mm)	I_s (Ni)	I_s (Cr)
36	1,19	1,52
86	1,21	1,44
130	1,25	1,61

Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵ obtiveram lingotes das ligas Cu-Ni e Cu-Ag com diversas concentrações médias e mediram o índice de microsegregação (I_s) de Ni e Ag em diversas posições relativas à superfície. Os resultados estão na tabela 2.4. A tabela 2.5 apresenta os resultados de Granger e Bower²⁹⁶, que mediram a taxa de microsegregação (I_s) de Ni e Zn em amostras da liga Cu-30%Ni e do latão de corte fácil. Estas amostras foram retiradas de tarugos obtidos no processo de lingotamento semicontínuo. Eles fizeram medidas próximas à superfície, a meio-raio e no centro do tarugo.

Tabela 2.4 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Ni e Ag em função da distância à superfície (Z) nos lingotes das ligas Cu-Ni e Cu-Ag de diversos teores médios⁵⁵

Composição Média	Z(mm)			
	4	23	47	56
Cu-1%Ni	1,36	1,67	1,78	-
Cu-2%Ni	1,24	1,82	2,82	-
Cu-3%Ni	1,63	1,95	-	2,15
Cu-5%Ni	1,32	1,32	-	1,46
Cu-8%Ni	1,94	1,33	-	1,37
Cu-3%Ag	1,86	2,08	-	2,83
Cu-5%Ag	5,69	2,15	2,96	-
Cu-8%Ag	-	1,92	-	2,21

Tabela 2.5 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) de Ni e Zn em função da posição em relação à superfície de amostras da liga Cu-30%Ni e do latão de corte fácil²⁹⁶ O parâmetro α definido pela equação 2.12 também está indicado.

Posição	I_s (Zn)	I_s (Ni)	α (Ni)
Superfície	1,3	1,5	0,14
Meio-Raio	1,3	1,9	0,32
Centro	1,4	2,1	0,26

Kodama et al.³⁴ realizaram medidas da taxa de microsegregação (I_s) em amostras da liga de composição nominal Cu-8%Sn, mesma liga utilizada no presente trabalho, e relacionaram com a distância à superfície de extração de calor. Os autores apresentaram ainda o coeficiente de partição efetivo (K_{eff}) nas mesmas posições e mencionaram que nenhuma macrosegregação foi observada. Seus resultados estão mostrados na tabela 2.6. Sugiyama et al.⁷⁴ realizaram medidas de taxa de microsegregação (I_s) e de coeficiente de partição efetivo (K_{eff}) de Cr e Ni em aços inoxidáveis austeníticos a diversas distâncias da superfície de extração de calor. Os resultados estão apresentados na tabela 2.7.

Tabela 2.6 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) e coeficiente de partição efetivo ($K_{eff} = C_{min}/C_0$) de Sn em função da distância à superfície (Z) na amostra da liga Cu-8%Sn solidificada direcionalmente³⁴. A taxa de resfriamento (R) e a razão entre o tempo local de solidificação e o quadrado da metade do espaçamento entre braços secundários ($4t_l/S_{II}^2$) também estão indicados.

Z(mm)	K_{eff}	I_s	$4t_l/S_{II}^2$	R (°C/s)
15	0,81	1,6	$5,6 \times 10^6$	3,7
30	0,72	2,2	$7,4 \times 10^6$	1,8
45	0,62	3,3	$8,4 \times 10^6$	1,2
60	0,61	3,4	$10,1 \times 10^6$	0,9
75	0,55	3,7	$11,3 \times 10^6$	0,7

Tabela 2.7 - Taxa de microsegregação ($I_s = C_{max}/C_{min}$) e coeficiente de partição efetivo ($K_{eff} = C_{min}/C_0$) de Ni e Cr em função da distância à superfície (z) em amostras de aços inoxidáveis austeníticos 18Cr-8Ni e 25Cr-20Ni, solidificadas direcionalmente⁷⁴.

Z(mm)	18Cr-8Ni				25Cr-20Ni	
	K_{eff} (Ni)	I_s (Ni)	K_{eff} (Cr)	I_s (Cr)	I_s (Ni)	I_s (Cr)
20	0,93	1,06	0,87	1,27	1,10	1,10
40	0,92	1,07	0,86	1,28	1,11	1,13
60	0,91	1,07	0,85	1,29	1,09	1,13
80	0,88	1,07	0,84	1,31	-	-

Ahearn e Quigley¹⁶ mediram em suas amostras de aço baixa-liga as concentrações máximas e mínimas de Mo, Cr, Mn e Ni em diversas posições em relação à superfície e os seus resultados não parecem indicar nenhuma correlação clara entre a microsegregação e a posição de medida. Doherty e Feest²², em lingotes da liga Cu-40%Ni, e Doherty e Melford⁷, em lingotes da liga Fe-1%C-1,5%Cr, mediram a taxa de microsegregação (I_s) e o coeficiente de partição efetivo (K_{eff}) de Ni e Cr em função da distância em relação à superfície. No interior da região colunar ou da região equiaxial é possível observar nos seus dados que a taxa de microsegregação (I_s) diminui e o coeficiente de partição efetivo (K_{eff}) aumenta quanto mais próxima da superfície está a região de medida.

A grande maioria dos resultados apresentados indicam que a taxa de microsegregação (I_s) diminui e o coeficiente de partição efetivo (K_{eff}) aumenta quando a posição de medida se aproxima da superfície através da qual o calor foi extraído. Nota-se, muitas vezes, que as variações do nível de microsegregação são muito pequenas comparadas aos seus valores absolutos. Conseqüentemente, os resultados mostram que a microsegregação é geralmente menor em regiões da amostra mais próximas da superfície. Desta forma, alguns autores^{34,74} concluíram que a microsegregação diminuía com o aumento da taxa de resfriamento, pois esta aumenta com a proximidade à superfície. Estes resultados parecem mostrar um aparente

paradoxo quando relacionado com os resultados descritos no subitem 2.4.1, obtidos em amostras geralmente menores. Naquelas amostras nota-se um aumento da microsegregação devido a um acréscimo na taxa de resfriamento, pelo menos na faixa onde esta taxa é menor do que 200 °C/s. Quando o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ é aplicado às amostras obtidas nos aparatos de solidificação direcional, nota-se que o parâmetro α , definido pela equação 2.12, diminui em direção à superfície. Este fato, segundo o modelo, indicaria uma menor homogeneização sofrida pelas amostras mais próximas à superfície que, portanto, deveriam possuir maior microsegregação.

Os poucos autores que forneceram explicações para estes resultados não as investigaram de forma mais detalhada. Kattamis e Flemings⁵³ mencionaram que talvez ocorresse algum tipo de segregação inversa, enriquecendo as regiões da superfície em soluto. Bower, Brody e Flemings⁶⁴, que apresentaram resultados da tese de doutoramento de Bower⁹⁷, mostraram a existência de um tempo local de solidificação junto à superfície maior do que longe desta e reconhecem que este é um resultado atípico. Porém, os valores de concentração mínima medidos são corretamente explicados pelo modelo numérico de Brody e Flemings⁵⁴ quando estes valores “atípicos” de tempo local de solidificação são utilizados. Entretanto, eles cometeram um engano, e um exame da tese de doutoramento de Bower⁹⁷ mostra que os resultados parecem atípicos porque os tempos locais de solidificação foram trocados, ou seja, realmente o tempo maior ocorre longe da superfície e o tempo menor, próximo à mesma. Corrigindo estes valores, o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ não explica nem qualitativamente os resultados obtidos nas amostras de Bower⁹⁷. Thresh et al.¹⁷⁰ utiliza o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ para explicar o porquê de variações tão pequenas do nível de microsegregação em função da posição de medida. Granger e Bower²⁹⁶ atentam para a discrepância entre os seus resultados e os do modelo de Brody e Flemings⁵⁴ após calcularem o parâmetro α , mostrado nesta tabela 2.5. Nota-se que o modelo indica uma menor microsegregação junto à superfície, ao contrário do observado. Kodama et al.³⁴ também fizeram uma análise semelhante (tabela 2.6) calculando o parâmetro $(4t_L/(S_{II})^2)$, equivalente à α , e o mesmo tipo de discrepância foi observada. Granger e Bower²⁹⁶ mencionaram que a tendência verificada talvez possa ser explicada pelas diferenças de taxas de resfriamento entre as regiões próximas à superfície e no centro do lingote. Se a solidificação nas regiões centrais ocorresse mais lentamente no início e mais rapidamente no final (nenhuma curva de resfriamento foi medida), o menor teor de soluto no centro das dendritas seria mantido, como num processo de resfriamento brusco da estrutura inicial. Por outro lado, a superfície do lingote é mantida aquecida por um período relativamente longo após a sua solidificação. Conseqüentemente, devido ao pequeno espaçamento entre braços secundários, a superfície poderia sofrer uma homogeneização considerável, o que

explicaria as tendências observadas. Um efeito semelhante também foi observado por Bäckerud e Chalmers¹⁷³ que notaram que o calor latente liberado pelo interior de amostras da liga Al-4%Cu utilizadas em análises térmicas era suficiente para manter a superfície aquecida por mais tempo. Finalmente Kodama et al.³⁴ propuseram que o aparente efeito de diminuição da microsegregação com o aumento da taxa de resfriamento nas amostras da liga Cu-8%Sn solidificadas unidirecionalmente ocorre devido ao efeito de acúmulo de soluto na ponta do braço de dendrita. Este efeito também foi utilizado por Sarreal e Abbaschian²⁰ e Olsen e Hultgren¹⁶⁸ para explicar o mesmo tipo de resultado, porém em taxas de resfriamento uma ordem de grandeza maiores que as das amostras de Kodama et al.³⁴.

Parece ser possível concluir que os modelos simplificados como o de Brody e Flemings⁵⁴ não são capazes de reproduzir nem de forma qualitativa os resultados de microsegregação obtidos em amostras solidificadas direcionalmente. Algumas explicações foram formuladas, mas resta ainda uma apresentação de evidências experimentais ou uma análise mais detalhada deste aspectos.

2.5 MODELOS NUMÉRICOS DO FENÔMENO DE MICROSSEGREGAÇÃO

Neste subitem serão descritos os principais aspectos dos modelos matemáticos numéricos apresentados na literatura para a previsão da microsegregação em ligas binárias. Serão focalizadas as técnicas numéricas e hipóteses consideradas.

A modelagem matemática da microsegregação envolve a definição de um volume de controle geralmente localizado entre braços de dendrita. Neste volume de controle, existe um problema de transferência de calor e massa acopladas envolvendo a movimentação de interfaces cujas posições não são conhecidas a princípio. Este é o chamado problema de contorno móvel¹⁷⁴.

A resolução de um problema de contorno móvel como o da microsegregação pode envolver, de uma forma genérica, a resolução de um sistema de equações diferenciais. No caso de um problema unidimensional em coordenadas cartesianas, estas equações são definidas como¹²³:

a) no interior do domínio de duas fases adjacentes i e $i+1$:

$$\boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)} \quad \boxed{\frac{\partial C_{i+1}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{i+1} \frac{\partial C_{i+1}}{\partial x} \right)} \quad (2.17)$$

$$\boxed{\rho_i C_{Pi} \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_i \frac{\partial T_i}{\partial x} \right)} \quad \boxed{\rho_{i+1} C_{Pi+1} \frac{\partial T_{i+1}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_{i+1} \frac{\partial T_{i+1}}{\partial x} \right)} \quad (2.18)$$

b) na interface entre as duas fases adjacentes i e $i+1$:

$$\boxed{(C_{i+1}^* - C_i^*) \frac{dS_{i,i+1}}{dt} = (D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}) \Big|_{i,i+1} - (D_{i+1} \frac{\partial C_{i+1}}{\partial x}) \Big|_{i,i+1}} \quad (2.19)$$

$$\boxed{\Delta H_{i,i+1} \rho_{i+1} \frac{dS_{i,i+1}}{dt} = (K_i \frac{\partial T_i}{\partial x}) \Big|_{i,i+1} - (K_{i+1} \frac{\partial T_{i+1}}{\partial x}) \Big|_{i,i+1}} \quad (2.20)$$

$$\boxed{T_i = T_{i+1} = T^*} \quad (2.21)$$

$$\boxed{C_i^* = k_{i,i+1}(T^*) C_{i+1}^*} \quad (2.22)$$

$$\boxed{T^* = m_{i+1}(C_{i+1}^*) = m_i(C_i^*)} \quad (2.23)$$

onde C representa a concentração; C^* é a concentração da fase junto à interface; T é a temperatura; t é o tempo; x é a coordenada espacial dentro do volume de controle; D é o coeficiente de difusão; K é a condutividade térmica, ρ é a densidade e C_p é o calor específico. Os índices i e $i+1$ representam duas fases adjacentes. T^* é a temperatura da interface entre as fases i e $i+1$; $k_{i,i+1}(T^*)$ é o coeficiente de partição de soluto entre as fases i e $i+1$ na temperatura T^* , obtido a partir do diagrama de fases; m_{i+1} é uma função que descreve a temperatura de equilíbrio da fase $i+1$ quando esta tem composição C_{i+1} ; m_i é uma função que descreve a temperatura de equilíbrio da fase i quando esta tem composição C_i ; $\Delta H_{i,i+1}$ é o calor latente envolvido na transformação da fase $i+1$ para a fase i e $S_{i,i+1}$ é a posição da interface entre as fases i e $i+1$.

Em um problema de solidificação dificilmente existe a necessidade de se resolver todas as equações acima na forma em que foram escritas. Diversas simplificações, descritas a seguir, são geralmente utilizadas e o método de resolução empregado é, na grande maioria dos trabalhos, o método das diferenças finitas ou volumes finitos. Battle e Pehlke^{123,175}, entretanto, utilizaram o método “lines/invariant imbedding” para resolução de suas equações.

Brody e Flemings⁵⁴ foram os primeiros a utilizar um método numérico para o cálculo da microsegregação. Eles empregaram todas as hipóteses de seu modelo analítico descritas no subitem 2.3.2.4, com exceção da hipótese g), porque a difusão de soluto no interior do sólido foi considerada sem simplificações.

Assim como Brody e Flemings⁵⁴, a maioria dos autores^{19,24,57,83,92,113,121-124,164,165,175-179} assumiu a morfologia de plaquetas

para descrever a estrutura dendrítica e posicionou um volume de controle na forma de paralelepípedo entre as plaquetas secundárias, como mostrado na figura 2.8(b). Doherty e Feest²⁴, Feest⁹² e Flemings et al.¹⁹ consideraram que os braços dendríticos secundários poderiam ser representados por cilindros, portanto o volume de controle utilizado foi cilíndrico. Matsumiya et al.¹²⁵ representaram os braços primários de dendrita por hexágonos prismáticos e empregaram um volume de controle poligonal como mostrado na figura 2.8(c).

Na maioria dos modelos^{19,24,57,83,92,113,121,122,125,164,165,175-179} foi assumido que o volume de controle era isotérmico em cada instante, o que elimina a necessidade de se resolver as equações 2.18 e 2.20. Entretanto, Battle e Pehlke¹²³ e Sundarraj e Voller¹²⁴ não utilizaram esta hipótese, mas estes últimos concluíram que a consideração da equação diferencial de transferência de calor não afetava sensivelmente seus resultados de microsegregação. Isto significa que o volume de controle poderia ser considerado isotérmico.

Quando o volume de controle é assumido isotérmico, há diversas propostas de como se obter a sua temperatura em função do tempo. Em uma das técnicas, esta temperatura foi fornecida através de medidas experimentais, como mostrado por Feest⁹², Doherty e Feest²⁴, Matsumiya et al.¹²⁵, Sundarraj e Voller¹²⁴, Voller e Sundarraj¹⁶⁴, Battle e Pehlke¹²³ e sugerido por Kraft et al.²⁹⁵. Em um segundo método, a temperatura do volume de controle foi implicitamente definida através da resolução das equações de transporte de soluto e da imposição ou do fluxo de calor sobre o volume de controle^{83,113,122,177}, ou de um avanço predeterminado da interface sólido-líquido^{19,54,121,176,178}. Estas duas últimas técnicas serão descritas com mais detalhes posteriormente.

Quanto aos aspectos de distribuição de soluto, a grande maioria dos trabalhos da literatura assumiu que o líquido era sempre homogêneo^{19,24,54,57,83,92,113,121,122,176,178}, o que elimina uma das equações 2.17 do sistema e transforma a condição de contorno dada pela equação 2.19 na equação abaixo:

$$\boxed{(C_{i+1} - C_i^*) \frac{dS_{i,i+1}}{dt} = (D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}) \Big|_{i,i+1} + \frac{dC_{i+1}}{dt} (1 - f_i) L} \quad (2.24)$$

onde i representa o sólido; $i+1$ representa o líquido; C_{i+1} é a concentração do líquido homogêneo; f_i é a fração de sólido e L é o comprimento do volume de controle. No entanto, Matsumiya et al.¹²⁵, Battle e Pehlke^{123,175}, Battle¹¹², Sundarraj e Voller^{124,179} e Voller e Sundarraj¹⁶⁴ trataram rigorosamente a difusão no líquido sem assumi-lo

homogêneo. Battle¹¹² concluiu que deve ser possível assumir líquido homogêneo na maioria dos modelos para o cálculo da microsegregação.

O efeito do super-resfriamento na ponta dos braços de dendrita, apresentado no subitem 2.3.3, foi considerado por alguns modelos numéricos^{24,92,164,165,295} de microsegregação. Nestes modelos é necessário conhecer a concentração na ponta do braço dendrítico. Feest⁹² e Doherty e Feest²⁴ forneceram uma estimativa desta concentração a partir de dados experimentais, enquanto Voller e Sundarraj¹⁶⁴ e Kraft et al.^{295,165} calcularam a concentração através de modelos de crescimento dendrítico. A segunda etapa para considerar o efeito do acúmulo de soluto na ponta do braço dendrítico envolveu uma forma de promover o aparecimento de um sólido de composição homogênea igual à da ponta do braço no início da solidificação. Este sólido estaria representando a ponta do braço de dendrita. Entretanto, todos estes autores incluíram o efeito de acúmulo de soluto na ponta do braço secundário e não do braço primário, para o qual os modelos de crescimento dendrítico foram desenvolvidos. Alguns efeitos, como o de gradiente de temperatura, devem ser diferentes se o braço analisado é o primário ou o secundário, o que poderia invalidar a análise conduzida.

A etapa mais complexa dos modelos numéricos de microsegregação é o tratamento da movimentação e condições de contorno da interface entre fases adjacentes. A resolução do sistema de equações diferenciais e suas condições de contorno (equações 2.17 a 2.23) fornece os campos térmicos e de soluto no interior das fases e também a posição das interfaces em função do tempo. Entretanto, diversas hipóteses foram utilizadas em uma tentativa de simplificar esta etapa do problema matemático. Alguns autores assumiram que a interface sólido-líquido se movimentava segundo uma lei linear^{19,54,121} ou parabólica^{54,176}. Brody e Flemings⁵⁴ e Basaran¹²¹, além de assumirem uma lei de movimentação para a interface, utilizaram equações obtidas por modelos analíticos para descrever a sua concentração. Flemings et al.¹⁹ impuseram uma movimentação linear sobre a interface, que, em conjunto com um balanço de massa entre o líquido e o sólido, permitia o cálculo da concentração do líquido homogêneo e da temperatura do volume de controle isotérmico.

Outros autores que assumiram um volume de controle isotérmico propuseram uma equação para se determinar a movimentação da interface baseada em um balanço de energia^{83,113,122,177}. Esta equação, mostrada abaixo, em conjunto com a equação 2.24, possibilitou a obtenção da posição e composição da interface em cada instante de tempo:

$$\dot{Q} = C_p m_{i+1} \left. \frac{dC_{i+1}^*}{dt} \right|_{Si,i+1} + \Delta H_{i,i+1} \frac{df_i}{dt} \quad (2.25)$$

onde \dot{Q} é a quantidade de calor extraída do volume de controle por unidade de tempo e de volume, que deve ser um dado fornecido ao modelo; C_p é o calor específico médio do volume de controle; m_{i+1} é a inclinação da linha liquidus, assumindo que esta é uma reta; C_{i+1} é a concentração do líquido na interface entre as fases sólida (i) e líquida (i+1); $\Delta H_{i,i+1}$ é o calor latente liberado na solidificação por unidade de volume e f_i é a fração de sólido no volume de controle. O primeiro termo do lado direito da equação 2.25 era isolado e substituído na equação 2.24, possibilitando o cálculo da fração de sólido e da composição da interface sólido-líquido em função do tempo e definindo a temperatura do volume de controle em cada instante. Kirkwood e Evans¹¹³, Kirkwood⁸³ e Ogilvy e Kirkwood⁵⁷ utilizaram esta técnica com auxílio de um método de diferenças finitas explícito do tipo¹⁷⁴ “front tracking”. Neste método a interface é acompanhada em cada passo de tempo dentro de cada elemento de volume do volume de controle. Roósz et al.^{122,176,177} aplicaram o método de Crank-Nicholson¹⁸⁰ para a resolução numérica das equações e definiram passos de tempo que forçavam a interface a transladar de um nó a outro da malha de diferenças finitas durante cada passo de tempo.

Diversos autores^{24,92,124,125,164,179,295} utilizaram dados de temperatura experimentais para definir a temperatura do volume de controle. Desta forma, em cada instante era possível estipular as concentrações das fases sólida e líquida em contato na interface no interior de um elemento de volume assumindo-se o equilíbrio local. Um balanço de massa utilizando estas concentrações era realizado definindo a posição da interface^{24,92,179}, ou o passo de tempo necessário para que a mesma percorresse exatamente a distância entre dois nós ou faces dos elementos do volume de controle^{179,164}.

Matsumiya et al.¹²⁵ apresentou uma técnica diferente onde um elemento do volume de controle era solidificado instantaneamente qualquer que fosse o passo de tempo. Neste caso, realizando um balanço de massa entre os dois elementos adjacentes à interface, observaram que a concentração do elemento de líquido era maior do que aquela dada pelo equilíbrio na temperatura do volume de controle. Então o transporte por difusão no sólido e no líquido era calculado até que a concentração do líquido adjacente à interface diminuísse e atingisse o valor de equilíbrio. Então um novo elemento de líquido era forçado a solidificar e o processo repetia-se novamente.

O efeito de engrossamento dos braços secundários de dendrita no nível de microsegregação foi considerado em diversos modelos numéricos^{24,57,83,113,121-124,164,165,177,179}. Embora o aumento do espaçamento médio resultante do engrossamento ocorra através do desaparecimento de braços de dendrita, todos os modelos numéricos simulam este efeito através de um aumento gradual do volume de controle inserido entre dois braços secundários. Alguns pesquisadores empregaram uma equação

empírica semelhante à equação 2.3 para fornecer o espaçamento em cada instante^{24,83,92,121,123}, enquanto outros aplicaram o modelo de engrossamento isotérmico desenvolvido por Kattamis et al.⁸⁸ durante cada passo de tempo do método numérico^{122,124,164,165,176,177,179,295}. Battle e Pehlke¹²³ testaram estes dois métodos e notaram uma diferença relativamente pequena nos resultados obtidos, o que não permitiu nenhuma conclusão definitiva a respeito de qual método era mais preciso. Sundarraj e Voller¹²⁴ observaram que a microsegregação era menor quando se utilizava a equação empírica. Sundarraj e Voller^{124,179} e Voller e Sundarraj¹⁶⁴ aplicaram a transformação de Landau, classificada por Crank¹⁷⁴ como característica de um “front-fixing method”, para tratar o engrossamento por meio de uma malha de tamanho fixo.

Roósz et al.¹²² observaram que os resultados de seu modelo numérico não eram afetados significativamente pelo espaçamento inicial entre braços secundários de dendrita quando este variava de 0 até $S_{II}/2$, onde S_{II} é o espaçamento final. Battle e Pehlke¹²³ obtiveram resultados semelhantes. Kraft et al.²⁹⁵, baseados em evidências experimentais, assumiram que o espaçamento inicial era o dobro do raio de curvatura da ponta do braço primário de dendrita.

A maior parte dos modelos descritos foi aplicada para a solidificação de um sistema eutético ou isomorfo. Alguns autores trataram também o efeito de homogeneização que existe durante o resfriamento destes sistemas após a solidificação^{19,54,121,123,125}. Quando havia a formação do microconstituente eutético, a composição do sólido primário em contato era mantida igual ao limite de solubilidade nesta fase^{54,121,123,176}. Foi assumido que cada fase do eutético era homogênea e que o equilíbrio local nas interfaces era válido, o que permite considerar a composição média do eutético como constante mesmo com a variação da temperatura^{123,181}.

Rappaz e Thévoz¹⁸² apresentaram um modelo numérico especial para o cálculo da microsegregação em dendritas equiaxiais. Utilizaram um volume de controle esférico, do tamanho de uma dendrita equiaxial, dividido em três camadas concêntricas. A camada mais interna continha apenas sólido e representava o centro do esqueleto dendrítico; a camada intermediária consistia de uma mistura de sólido e líquido homogêneo que representava os braços dendríticos entremeados de líquido e a última camada, também a mais externa, era composta apenas de líquido. Nesta última camada o transporte de soluto foi obtido através da resolução aproximada da 2ª Lei de Fick. Os resultados da concentração do líquido interdendrítico em função da fração de sólido total foram muito semelhantes àqueles fornecidos pela equação de Scheil⁴⁰.

Existem alguns modelos numéricos para o cálculo da microsegregação em sistemas que sofrem transformação peritética. O caso da reação peritética é mais complexo que o da reação eutética, pois é necessário considerar duas interfaces entre fases já que é possível existir líquido e a fase peritética em uma temperatura abaixo

daquela onde a reação ocorre. O mesmo conjunto de equações 2.17 a 2.23 continua sendo válido para a modelagem dos sistemas peritéticos. Chuang et al.¹⁸³ propôs um dos primeiros modelos numéricos de microsegregação para a reação peritética do sistema Fe-C utilizando funções de Green e considerando hipóteses particulares a este sistema, como, por exemplo, difusão completa na fase α . Howe¹⁸⁴ utilizou as técnicas propostas por Kirkwood⁸³, descritas anteriormente, para tratar a reação peritética em aços multicomponentes considerando as interfaces α/γ e $\gamma/\text{líquido}$. Entretanto o autor menciona que o método apresentou algumas instabilidades. Ueshima et al.¹⁸⁵, adotando a técnica proposta por Matsumiya et al.¹²⁵, descrita anteriormente, propuseram um modelo numérico para o cálculo da microsegregação em aços envolvendo diversos elementos de liga e a reação peritética. O método mostrou boa aderência a alguns resultados experimentais. Miettinen²⁹⁴ também utilizou a técnica proposta por Matsumiya et al.¹²⁵ para tratar aços baixa-liga e aços inoxidáveis assumindo que o perfil de concentrações na ferrita era linear. Koseki et al.¹⁸⁶, em um modelo numérico baseado na técnica de volumes finitos aplicado as ligas do sistema Fe-Ni-Cr, definiram a interface entre as fases α/γ perpendicularmente à face do volume de controle. Neste caso, os fluxos de soluto eram calculados independentemente para cada fase de um elemento de volume. Ohsasa et al.¹⁸⁷, aplicando um modelo numérico ao sistema Fe-Ni-Cr, não mostraram claramente como as interfaces α/γ e $\gamma/\text{líquido}$ eram tratadas em relação à malha de volumes finitos utilizada, mas resolveram as equações de fluxo em cada interface e a 2ª. Lei de Fick no interior das fases sólidas.

A maioria destes trabalhos em sistemas peritéticos envolveram ligas multicomponentes onde o equilíbrio entre as fases nem sempre é bem conhecido. Não foi encontrado nenhum trabalho que tivesse estudado a reação peritética em um sistema binário bem conhecido com uma verificação extensa do modelo proposto frente a diversos dados experimentais.

2.6 PERFIS DE CONCENTRAÇÃO CARACTERÍSTICOS DA ESTRUTURA MICROSSEGREGADA

No item 2.2.2.2. foi mostrado que a construção de perfis de concentração de soluto através de microanálises entre braços dendríticos ou em pontos aleatórios da estrutura pode ser usada para a caracterização da microsegregação. Além de fornecerem o nível de microsegregação das amostras, estes perfis de concentração podem também mostrar uma visão de como o soluto está distribuído em relação à estrutura dendrítica global. Com esta finalidade, alguns resultados de perfis de concentração apresentados na literatura serão mostrados neste subitem.

Philibert e Beaulieu⁵⁰ e Kohn e Philibert⁵¹ observaram a presença de um patamar de concentração de soluto na maior parte do corpo de estruturas dendríticas equiaxiais de ligas Al-Cu e ligas ferrosas. Um perfil do teor de Cr através de dendritas equiaxiais de uma liga Fe-C-Cr está mostrado na figura 2.11.

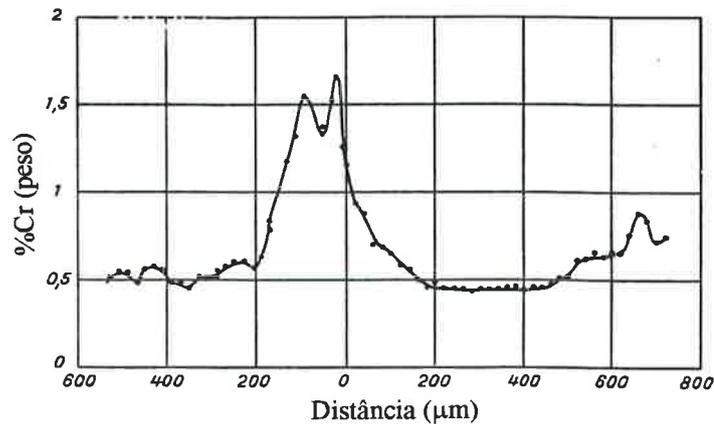


Figura 2.11 - Perfil de concentração de cromo através de dendritas equiaxiais da liga Fe-C-Cr⁵⁰.

Doherty e Melford⁷ obtiveram um perfil de concentração de Cr análogo na liga Fe-1%C-1,5%Cr. Todos estes autores^{7,50,51} mencionaram que este patamar pode ser o resultado de uma situação semelhante ao estado estacionário mostrado por Tiller et al.⁴⁵ na solidificação direcional através de uma interface plana. Desta forma, acredita-se que exista um acúmulo de soluto no líquido junto à interface sólido-líquido das dendritas. O patamar de concentração parece estar associado, ainda, ao patamar de temperatura observado nas curvas de análise térmica⁵⁰. Durante este patamar de temperatura, pode estar ocorrendo um crescimento dendrítico de forma aproximadamente estacionária onde a concentração do sólido permanece relativamente constante⁷.

Kattamis e Flemings⁵³, Thresh et al.¹⁷⁰, Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵, Kodama et al.³⁴, Sugiyama et al.⁷⁴, Kadalbal et al.¹¹⁵ construíram perfis de concentração de soluto através de braços primários de dendritas colunares. Em nenhum dos perfis obtidos por estes autores foi observada a presença de um patamar de concentração de soluto e não se verifica a presença de um patamar de temperatura nos resultados de análise térmica^{74,97}. Alguns perfis de concentração de Sn medidos em caminhos do tipo “X” e “+” em seções transversais ao fluxo de calor estão mostrados na figura 2.12 para ligas Cu-8%Sn³⁴.

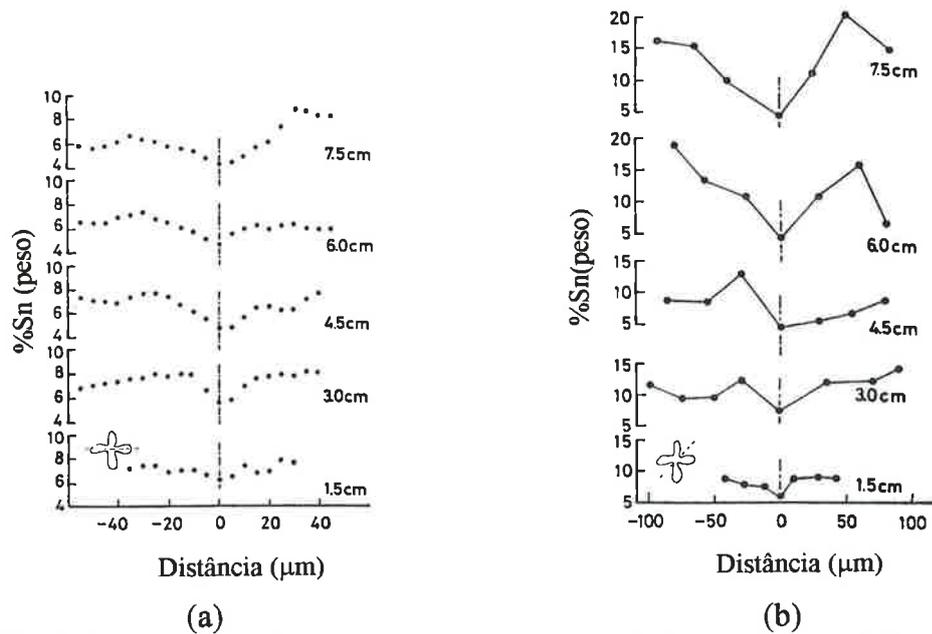


Figura 2.12 - Perfis de concentração de Sn ao longo de caminhos do tipo: a) “+” e b) “X”, medidos em dendritas colunares de amostras da liga Cu-8%Sn³⁴. As medidas foram realizadas em seções transversais ao fluxo de calor e a diferentes distâncias da superfície.

Nota-se nas curvas da figura 2.12 (a) que a concentração mínima de Sn medida no eixo do braço primário é menor do que a concentração mínima medida no braço secundário.

Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵ obtiveram perfis de concentração de soluto através de braços secundários de dendritas colunares da liga Cu-5%Ni. Os perfis foram medidos paralelamente a um braço primário à diversas distâncias do seu tronco. Estes resultados estão mostrados na figura 2.13, onde se nota que o teor de Ni é constante ao longo do tronco do braço primário (perfil 1) e possui uma concentração média maior do que o teor médio da liga. Quando se distancia do tronco, o perfil senoidal característico da microsegregação entre braços secundários começa a aparecer e a aumentar de amplitude.

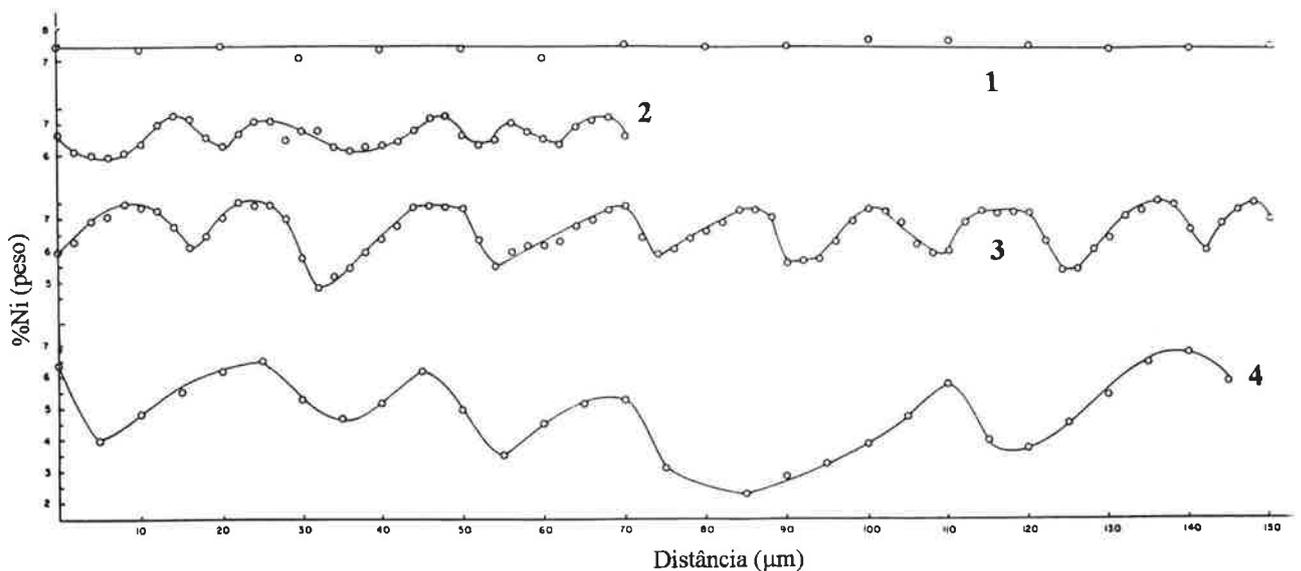


Figura 2.13 - Perfis de concentração de Ni obtidos através de caminhos paralelos ao braço primário de uma dendrita da liga Cu-5%Ni. Eles foram medidos em diversas distâncias do tronco do braço primário. O perfil (1) foi obtido ao longo do tronco e, nos perfis (2), (3) e (4), a distância do caminho ao tronco aumenta nesta ordem⁵⁵.

Diversos autores obtiveram perfis de concentração de soluto através da técnica de microanálises em pontos aleatórios da amostra^{34,69,71,74,92,188}. Em todas as curvas obtidas por estes autores é possível observar uma curvatura negativa na região dos menores teores de soluto. Esta curvatura negativa é uma característica deste tipo de perfil e os pesquisadores vêm encontrando dificuldades para explicar a falta de aderência entre estes perfis e aqueles obtidos por modelos matemáticos de microsegregação^{69,71,188}. Parte desta discrepância é observada exatamente na região de curvatura negativa.

Lacaze e Lesoult⁷¹ obtiveram diversos perfis de Cu e Mg em diferentes estágios da solidificação direcional de ligas Al-Cu-Mg-Si e notaram que a curvatura negativa se tornava cada vez mais acentuada à medida que a solidificação evoluía. Após alguns cálculos, Lacaze e Lesoult¹⁸⁸ mostraram que a curvatura negativa, semelhante a um tipo de transiente inicial, não poderia ser causada pelo acúmulo de soluto no líquido junto à parede dendrítica. No entanto, eles verificaram que a adoção de uma morfologia esférica em seu modelo matemático e a associação de erros experimentais aleatórios a cada microanálise poderiam resultar em uma curvatura negativa semelhante àquela observada nos perfis experimentais.

Parece existir um consenso de que há diferenças entre os perfis de concentração obtidos através de braços de dendritas equiaxiais, através de braços de dendritas

colunares e através da técnica de microanálises em coordenadas aleatórias. Apesar das diversas propostas de explicação para estas diferenças, ainda não se tem um consenso geral sobre os efeitos importantes. Um maior número de evidências ainda será necessário antes de uma conclusão mais confiável ser apresentada.

Este subitem finaliza os aspectos teóricos a respeito da microsegregação e do crescimento dendrítico. O próximo item apresentará aspectos importantes à discussão dos resultados da parte térmica do presente trabalho.

2.7 COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA INTERFACE METAL-MOLDE

Este item apresentará aspectos teóricos fundamentais sobre o comportamento do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde durante a solidificação de metais. Inicialmente serão descritos os mecanismos básicos de transmissão de calor na interface metal-molde; em seguida, o método utilizado para o cálculo do coeficiente de transferência de calor será mostrado.

2.7.1 Transferência de Calor na Interface Metal-Molde

Sabe-se que a hipótese de contato perfeito entre metal e molde causa erros desprezíveis na análise da transferência de calor na solidificação em moldes de areia^{189,111,190}. Entretanto, a resistência térmica da interface metal-molde pode ser a mais importante na solidificação em moldes metálicos, logo deve ser considerada em um modelo de transferência de calor mais preciso. A utilização de princípios fundamentais para o cálculo do coeficiente de transferência de calor necessita de um conhecimento detalhado dos mecanismos de transferência de calor na interface metal-molde metálico. Foram propostos os seguintes mecanismos básicos^{189,191,192,193,194,195}:

- condução de calor através dos pontos de contato entre as superfícies do metal e do molde ou revestimento sobre a sua superfície;
- condução de calor e convecção no gás aprisionado nos vãos da interface entre o metal e o molde ou revestimento;
- transferência de calor por radiação através dos vãos.
- transferência de calor por condução através de um meio poroso, representado por um possível revestimento sobre a superfície do molde;
- transferência de calor através da interface entre um possível revestimento e o molde metálico.

Um coeficiente de transferência de calor macroscópico médio, envolvendo todas as etapas de transferência de calor entre a superfície do metal e a do molde metálico, pode ser definido como^{111,196,189} :

$$h = \frac{q}{T_2 - T_1} \quad (2.26)$$

onde q é o fluxo de calor médio através da interface e T_2 e T_1 são as temperaturas médias das superfícies do metal e do molde. A hipótese de estado quasi-estacionário na região da interface metal-molde permite que a analogia entre a transferência de calor e a transferência de carga em circuitos elétricos seja usada. Para isso é necessária a definição de resistências térmicas¹¹¹. O coeficiente ($1/h$) representaria, então, a resistência térmica total entre a superfície do metal e do molde envolvendo a associação em série de três resistências térmicas parciais, a saber: resistência térmica através da interface metal-revestimento, resistência térmica através do revestimento e resistência térmica entre o revestimento e a superfície metálica do molde. A primeira resistência térmica deve ser o resultado de três resistências térmicas associadas em paralelo, cada uma relativa a um dos três primeiros mecanismos citados anteriormente.

O fluxo de calor médio que atravessa a interface entre o metal e o molde ou possível revestimento pode ser dividido em três principais fluxos relacionados com os três primeiros mecanismos mostrados anteriormente^{189,192-195,197,198} :

$$q = q_s + q_c + q_r \quad (2.27)$$

onde q_s é o componente devido à condução de calor entre os pontos de contato, q_c é a contribuição da condução e convecção no gás entre os vãos e q_r é a parcela da radiação através dos vãos.

Algumas equações foram propostas para o cálculo destas parcelas em situações limites¹⁹². Quando as superfícies do metal e do molde, ou seu revestimento, forem representadas por dois planos idealmente paralelos e infinitos separados por um vão, a parcela de radiação (q_r) pode ser calculada como:

$$q_r = \frac{\sigma (T_M^4 - T_R^4)}{\frac{1}{\epsilon_M} + \frac{1}{\epsilon_R} - 1} \quad (2.28)$$

onde T_M é a temperatura na superfície do metal; T_R é a temperatura na superfície do molde metálico ou revestimento; ϵ_M é a emissividade do metal; ϵ_R é a emissividade do

molde ou revestimento e σ é a constante de Stefan-Boltzmann. Nesta mesma situação idealizada, a parcela de condução (q_c) através do vão é escrita como:

$$q_c = \frac{K}{\Delta x} (T_M - T_R) \quad (2.29)$$

onde K é a condutividade térmica do gás no vão e Δx é a espessura deste vão.

O tipo de contato entre o metal e o molde pode variar constantemente do instante de vazamento ao resfriamento à temperatura ambiente. Sharma e Krishnan¹⁹¹ propuseram um comportamento geral para o coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde em função do tempo, com base na evolução dos mecanismos de transferência de calor predominantes. Este comportamento, mostrado na figura 2.14, será descrito a seguir.

No primeiro período, chamado de estágio I, o metal líquido entra em contato íntimo com a parede do molde após o vazamento, resultando nos maiores coeficientes de transferência de calor observados. Após a extração de uma certa quantidade de calor do líquido, forma-se uma casca sólida que não possui a mesma capacidade de se conformar à superfície do molde como o líquido, resultando em uma diminuição do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde. Neste estágio, o contato entre a casca de metal sólido e a superfície do molde foi chamado por Ho e Pehlke¹⁹² de contato “conformante” (“conforming contact”). Posteriormente, uma situação é atingida onde o crescimento da casca sólida e as contrações da mesma paralelamente à interface¹⁹⁹ dificultam mais ainda a sua conformação à parede do molde. O contato neste caso foi chamado de “não-conformante” (“non-conforming contact”) e, nesta situação, a capacidade da casca de se conformar à superfície do molde não é mais alterada, estabelecendo-se um tipo de estado estacionário (estágio II). A mudança do estágio II para o estágio seguinte, chamado de estágio III, depende especificamente do tipo de processo de solidificação. Se alguma pressão é aplicada sobre a interface devido, por exemplo, à contração do metal sólido ao redor da parede do molde, o valor do coeficiente pode aumentar¹⁹⁹⁻²⁰¹. Por outro lado, se a contração do sólido causa a formação de um vão na interface metal-molde, a transmissão de calor passa a ocorrer principalmente por radiação e condução no gás, resultando em uma queda no coeficiente de transferência de calor.

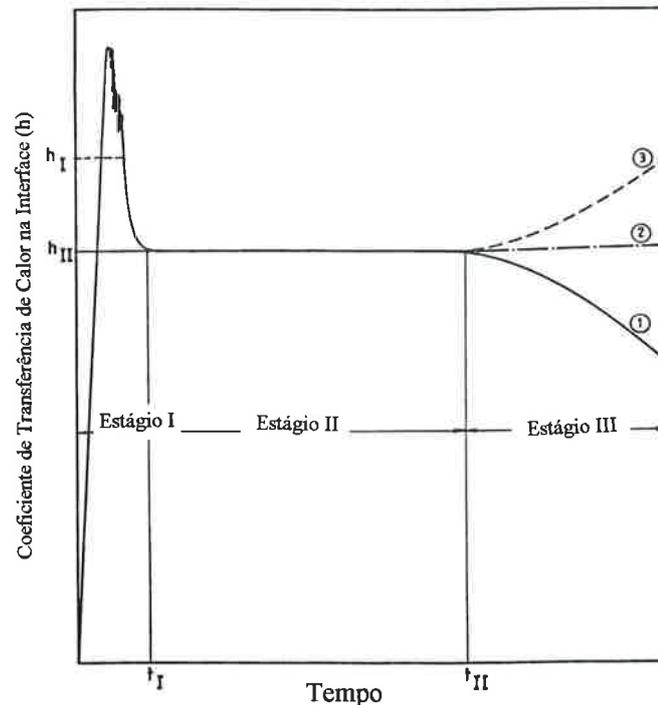


Figura 2.14 - Variação esquemática do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h) em função do tempo¹⁹¹. Três situações estão representadas: 1) superfície do metal retraindo-se em relação à parede do molde; 2) pressão constante aplicada à interface metal-molde e 3) pressão crescente aplicada à interface metal-molde.

Ho e Pehlke¹⁸⁹ realizaram ensaios com amostras cilíndricas de Al e Al-Cu solidificadas sobre uma base de cobre refrigerada e calcularam o coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde a partir das curvas de temperatura medidas. Observaram que o contato entre as superfícies do metal e do molde metálico era mantido durante todo o ensaio e os valores do coeficiente de transferência de calor estabilizavam-se em cerca de $1000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

No próximo item será apresentado o método adotado no presente trabalho para calcular o coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde.

2.7.2 Cálculo do Coeficiente de Transferência de Calor na Interface Metal-Molde

Entre os vários métodos utilizados para se obter o coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde, estão aqueles que podem ser considerados relativamente simples do ponto de vista matemático, mas complexos no aspecto experimental. Estes métodos envolvem ou a medida direta da temperatura das superfícies dos meios em contato, ou a extrapolação de medidas feitas no seu interior²⁰². No entanto, quando as restrições para estas medidas são severas, pode-se adotar métodos que se baseiam na solução inversa da equação diferencial de condução de calor e que têm tido grande aceitação^{1,189,201,203-206}. Uma desvantagem destes métodos é a

complexidade matemática, porém possuem as seguintes vantagens em relação aos anteriormente mencionados:

- as medidas de temperatura não precisam necessariamente ser realizadas na superfície²¹², apesar deste tipo de cuidado aumentar a precisão dos valores calculados^{202,211,213}. Assim, é possível utilizar medidas realizadas em regiões onde a taxa de resfriamento não é tão alta, ou regiões onde o acesso ao termopar não é tão difícil;
- requerem um número menor de termopares, porque não há a necessidade de extrapolações de valores de temperatura²⁰²;
- podem ser utilizados tanto em situações de regime de temperatura estacionário ou transiente²⁰²;
- podem fornecer coeficientes variáveis com o tempo e permitem a utilização de propriedades variáveis com a temperatura²⁰⁶.

A equação de condução de calor é freqüentemente solucionada de forma direta, fornecendo um campo de temperatura sujeito a determinadas condições de contorno. Por outro lado, a solução inversa tem como resultado as condições de contorno e propriedades do material a partir de medidas do campo de temperatura. A utilização do método do Domínio Completo (“Whole Domain Method”) para obtenção da solução inversa do problema de condução de calor foi primeiramente proposta por Frank²⁰⁷, que solucionou uma equação diferencial linear. O método foi posteriormente expandido para problemas não-lineares como o da solidificação²⁰⁸.

Como mencionado por Beck et al.²⁰⁹, a solução inversa é extremamente sensível a erros experimentais nos dados de entrada, mas o método do Domínio Completo, que foi utilizado neste trabalho, é menos sensível e mais estável que outros métodos possíveis. O método do Domínio Completo é baseado na minimização do erro quadrático entre todas as temperaturas medidas e calculadas^{209,210}. Conseqüentemente, um modelo matemático para o cálculo direto do campo de temperaturas deve ser proposto para o sistema em estudo, sendo que a precisão da solução do problema inverso depende diretamente da precisão deste modelo. A solução do modelo matemático para o campo de temperatura pode ser representada por:

$$\boxed{TC = TC(\bar{r}, t, h_1, h_2, \dots, h_n)} \quad (2.30)$$

onde **TC** é a temperatura calculada no metal; \bar{r} é a coordenada espacial; t é o tempo; h_1, h_2, \dots, h_n são valores que o coeficiente de transferência de calor entre as superfícies do metal e do molde assume em instantes de tempo predefinidos e n é o número total

destes valores. O erro quadrático entre as temperaturas medidas e calculadas é escrito em função dos valores do coeficiente de transferência de calor da seguinte forma:

$$\text{Eq}(h_1, h_2, \dots, h_n) = \sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p [\text{TC}(\bar{r}_k, t_l, h_1, h_2, \dots, h_n) - \text{TM}_{k,l}]^2 = \sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p [\text{TC}(\bar{r}_k, t_l, \bar{h}) - \text{TM}_{k,l}]^2 \quad (2.31)$$

onde $\bar{h} = (h_1, h_2, \dots, h_n)$; q é o número de pontos onde as medidas de temperatura foram realizadas; p é o número de medidas coletadas em cada ponto de coordenadas \bar{r}_k ; $\text{TM}_{k,l}$ é a medida de temperatura no ponto de coordenadas \bar{r}_k , no instante de tempo t_l . Supõe-se que a melhor estimativa para os valores do coeficiente de transferência de calor seja aquela que fornece o menor valor possível para o erro quadrático²⁰⁹ definido pela equação 2.31

Utilizando o cálculo diferencial, pode-se dizer que, quando o menor erro quadrático é encontrado, todas as suas derivadas parciais em relação aos valores dos coeficientes de transferência de calor são iguais a zero, originando o seguinte sistema de n equações não-lineares:

$$\frac{\partial \text{Eq}(h_1, h_2, \dots, h_n)}{\partial h_i} = 2 \sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p [\text{TC}(\bar{r}_k, t_l, \bar{h}) - \text{TM}_{k,l}] \frac{\partial \text{TC}(\bar{r}_k, t_l, \bar{h})}{\partial h_i} = 0 \quad i=1,2,\dots,n \quad (2.32)$$

Como em um caso geral TC não pode ser escrito de forma simples em função dos valores de \bar{h} , o método de Newton-Rapson¹⁸⁰ foi empregado iterativamente para solucionar o sistema não-linear de equações. Para isto TC foi expandido em uma série de Taylor truncada, como mostrada abaixo:

$$\begin{aligned} \text{TC}(\bar{r}_k, t_l, h_1 + \Delta h_1, h_2 + \Delta h_2, \dots, h_n + \Delta h_n) &\approx \\ &\approx \text{TC}(\bar{r}_k, t_l, h_1, h_2, \dots, h_n) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \text{TC}(\bar{r}_k, t_l, h_1, h_2, \dots, h_n)}{\partial h_i} \Delta h_i \end{aligned} \quad (2.33)$$

ou seja :

$$\text{TC}(\bar{r}_k, t_l, \bar{h} + \Delta \bar{h}) \approx \text{TC}(\bar{r}_k, t_l, \bar{h}) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial \text{TC}(\bar{r}_k, t_l, \bar{h})}{\partial h_i} \Delta h_i \quad (2.34)$$

onde h_1, h_2, \dots, h_n são uma primeira aproximação para os valores de \bar{h} e $\Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_n$ são as correções que devem aproximar o erro quadrático ao seu ponto de mínimo. Substituindo $TC(\bar{r}_k, t_1, \bar{h})$ da equação 2.32 por $TC(\bar{r}_k, t_1, \bar{h} + \Delta \bar{h})$ dado pela equação 2.34, o seguinte sistema de n equações lineares é obtido:

$$\left(\sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_1} \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_i} \right) \Delta h_1 + \left(\sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_2} \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_i} \right) \Delta h_2 + \dots$$

$$\dots + \left(\sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_n} \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_i} \right) \Delta h_n = - \sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p \left[(TC_{k,l} - TM_{k,l}) \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_i} \right] \quad i=1,2,\dots,n$$

(2.35)

onde $TC_{k,l} = TC(\bar{r}_k, t_1, \bar{h})$.

Quando este sistema linear é solucionado, os valores de $\Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_n$ são obtidos e adicionados às primeiras estimativas de h_1, h_2, \dots, h_n . Visto que TC geralmente não é uma função linear dos valores h_1, h_2, \dots, h_n , como assumido na equação (2.34), algumas iterações são necessárias para se obter os valores que satisfazem o sistema 2.32.

O método descrito acima necessita de um modelo matemático que forneça o campo de temperatura em função dos valores de \bar{h} . O campo de temperatura em problemas de solidificação é usualmente modelado através da equação diferencial de condução de calor, considerando-se a transformação de fase existente.

Beck^{202,209,211} propôs uma análise de problemas inversos de condução de calor através dos chamados coeficientes de sensibilidade ("sensitivity coefficients"). Estes coeficientes devem indicar a sensibilidade dos termopares empregados na análise em relação a variações do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde. O coeficiente de sensibilidade de um termopar (TM) a um determinado coeficiente de transferência de calor (h_i) pode ser escrito como:

$$X_{hi}TM = \frac{\partial TM}{\partial h_i}$$

(2.36)

Quanto maior o coeficiente de sensibilidade ($X_{hi}TM$), mais precisos são os valores de h_i calculados a partir das medidas de temperatura fornecidas pelo termopar TM. Isto ocorre pois, durante o cálculo, os erros experimentais presentes nas medidas de temperatura são propagados em menor proporção aos valores de h_i . Os coeficientes de sensibilidade podem ainda indicar a possibilidade, ou não, de se calcular dois coeficientes de transferência de calor diferentes, como por exemplo, os coeficientes de transferência de calor em duas interfaces metal-molde distintas do sistema. Se os efeitos

destes coeficientes de transferência de calor diferentes forem semelhantes nos termopares utilizados, será muito difícil calcular cada coeficiente separadamente, resultando em problemas na utilização do método. Neste caso, os coeficientes de sensibilidade apresentariam uma dependência linear, informando a dificuldade na utilização do método da solução inversa.

Este item finaliza os aspectos importantes, presentes na literatura, para se atingir os objetivos do presente trabalho. O próximo item apresentará as técnicas experimentais e a metodologia empregadas em todos os ensaios realizados.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão descritos os procedimentos e as condições adotadas para a obtenção dos resultados experimentais. O planejamento experimental e a metodologia utilizada na fundição das amostras serão apresentados inicialmente. Parâmetros térmicos, químicos e microestruturais foram medidos com a finalidade de caracterizar as amostras e as condições experimentais em que foram obtidas. Os procedimentos para tais medidas e o tratamento dos dados resultantes serão, também, detalhados neste item.

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Definiu-se um planejamento experimental fatorial²¹⁵ com duas variáveis a dois níveis cada, resultando em um conjunto de quatro ensaios e uma repetição, realizados em uma ordem aleatória como requerido pela metodologia. O esquema das condições experimentais e a ordem de realização dos ensaios estão mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Condições dos experimentos e seqüência em que foram executados.

Condições Experimentais	Condições Térmicas	Inoculante	Seqüência dos Ensaios
Eq-Inoc	-	+	2
Eq-SemInoc	-	-	4
Col-Inoc	+	+	1
Col-SemInoc	+	-	3
RCol-SemInoc*	+	-	5

* ensaio definido como repetição.

Na tabela 3.1 a seguinte convenção foi adotada:

- **Condições térmicas -** : Condições térmicas propícias ao crescimento equiaxial:
 - Temperatura de vazamento : 1110°C;
 - Resfriamento utilizando base maciça de cobre com revestimento superficial;
- **Condições térmicas +** : Condições térmicas propícias ao crescimento colunar:
 - Temperatura de vazamento : 1270°C
 - Resfriamento utilizando base de cobre refrigerada a água;
- **Inoculante +** : Adiciona-se inoculante antes do vazamento;
- **Inoculante -** : Não se adiciona inoculante.

O esquema de condições experimentais mostrado acima visa basicamente alterar o tipo de crescimento dendrítico (colunar ou equiaxial) de duas formas:

combinando aspectos térmicos, especificamente o tipo de extração de calor e a temperatura de vazamento, e adicionando ou não um inoculante. Dessa forma é possível verificar o efeito das variáveis de processo na microsegregação quando estas modificam a macroestrutura bruta de fundição.

A temperatura de vazamento e o tipo de base para extração de calor são duas variáveis que foram sempre alteradas simultaneamente objetivando uma mudança macroestrutural sem a preocupação de se manter a taxa de resfriamento constante. Esta decisão foi motivada pelas evidências apresentadas por Doherty e Feest²² em lingotes de 1kg de Cu-40%Ni, indicando que um aumento na temperatura de vazamento altera o crescimento dendrítico de equiaxial para colunar. Esta variação de estrutura aparece como a principal causa da alteração no nível de microsegregação e o efeito direto da temperatura de vazamento parece ter sido secundário.

A definição das condições térmicas e seus níveis foi baseada na literatura já consagrada, que mostra que uma extração de calor e temperatura de vazamento maiores podem facilitar o crescimento colunar^{13,216,217}. As temperaturas de vazamento máxima e mínima adotadas foram as extremas da faixa de temperatura recomendada para peças de bronze fundidas²⁷. Uma base de cobre refrigerada a água foi utilizada para se ter o nível maior de extração de calor. Uma base de cobre maciça, revestida com uma tinta isolante térmica à base de mulita²¹⁸ (FOSECO - Dycote 140), foi empregada para o nível menor de extração de calor.

3.2 FUNDIÇÃO DAS AMOSTRAS E MEDIDAS DE TEMPERATURA

Este item apresenta os procedimentos utilizados na fundição das amostras estudadas e na execução das medidas de temperatura no metal e na base de cobre. A figura 3.1 mostra uma visão geral do aparato experimental que será descrito nos próximos subitens.

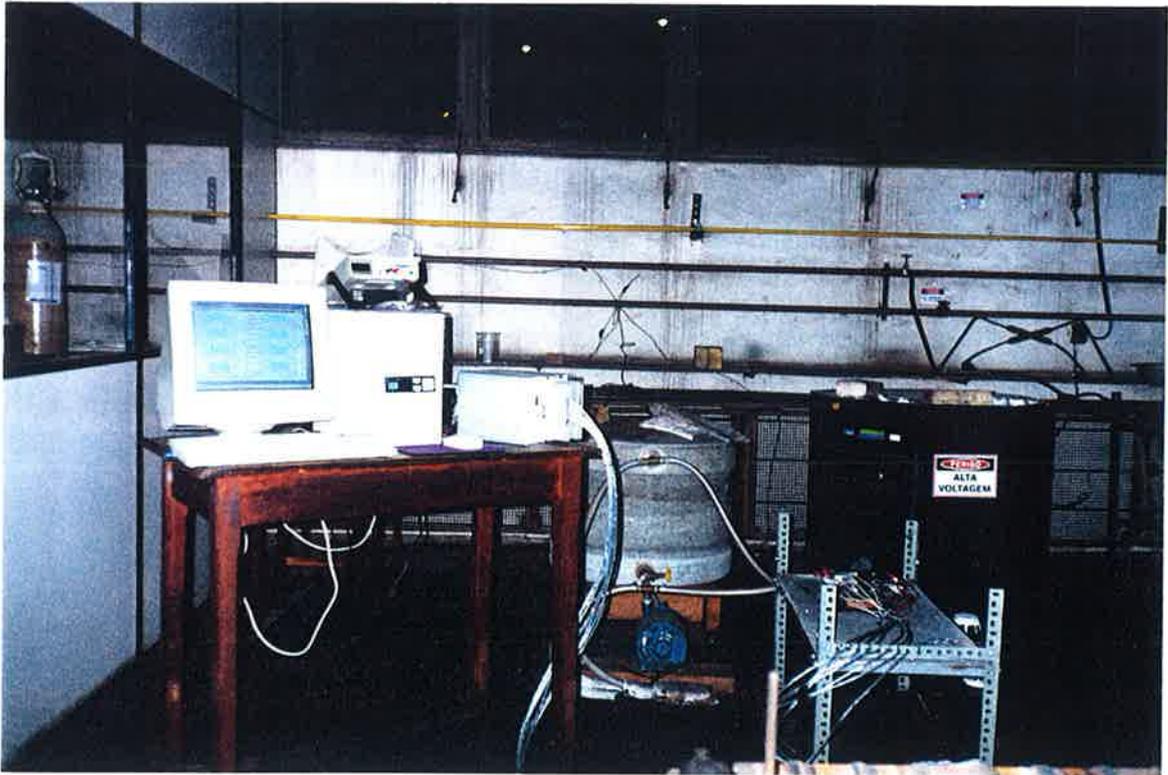


Figura 3.1 - Fotografia do aparato experimental empregado na fundição das amostras e medidas de temperatura. O forno elétrico de resistências está no fundo, ao lado direito. O sistema de termopares com o cilindro isolante e a base refrigerada estão na frente, ao lado direito. O sistema de refrigeração com a caixa de água e a bomba hidráulica estão localizados no fundo, ao centro. O sistema de coleta de dados de temperatura, englobando o microcomputador e a interface analógico-digital, estão na frente, ao lado esquerdo.

3.2.1 Fusão da Liga

A carga utilizada para cada fusão tinha composição nominal Cu-8%Sn e consistia de aproximadamente 1,5 kg de uma mistura de cobre e estanho eletrolíticos, cuja análise química cedida pelo fornecedor indicava:

- Cobre eletrolítico : Cu = 99,99%;
- Estanho eletrolítico: Sn = 99,95%.

Esta carga foi colocada em cadinhos de grafite e fundida em um forno elétrico de resistências de carboneto de silício (Fig. 3.1). Após cerca de 30 minutos a carga estava líquida e aproximadamente 2,5 gramas de Cu-15%P eram adicionados para a desoxidação²¹⁹. Cinco minutos após a desoxidação, nos ensaios que não exigiam a adição de inoculante, o metal era vazado; caso contrário, a inoculação era feita através da adição de cerca de 2,5 gramas de Cu-50%Zr pouco antes do vazamento²¹⁹. O metal

líquido era, então, despejado na cavidade do sistema de fundição detalhado no próximo item, obtendo-se amostras de formato cilíndrico.

3.2.2 Sistema de Fundição

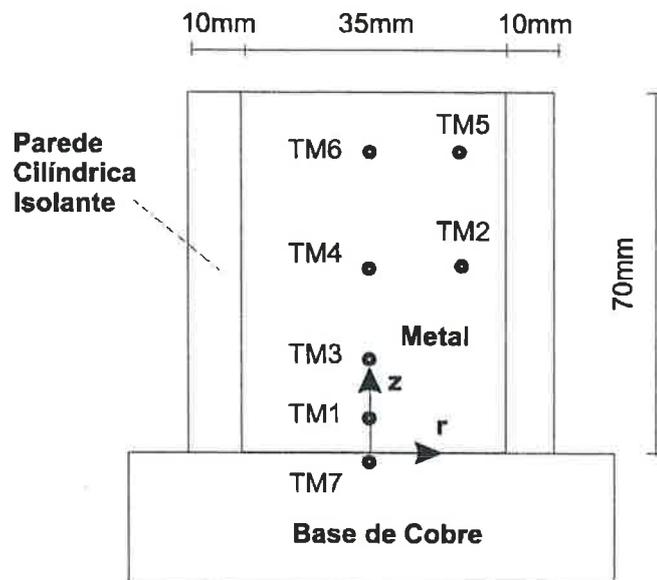


Figura 3.2 - Desenho esquemático do sistema de fundição. TM indica o termopar utilizado para a medida de temperatura. TM7 foi empregado apenas nos ensaios das condições experimentais nomeadas Eq-Inoc e Eq-SemInoc, indicadas na tabela 3.1.

O sistema de fundição mostrado esquematicamente na figura 3.2 será descrito detalhadamente em quatro subitens, a saber: sistema de termopares; sistema de coleta de dados; base de cobre refrigerada e base maciça de cobre. O sistema de solidificação direcional adotado no presente trabalho foi baseado nos trabalhos de Flemings e colaboradores²²⁰, que propuseram um modelo físico para o estudo da solidificação colunar de lingotes de aço envolvendo uma parede cilíndrica isolante ou exotérmica apoiada sobre uma base de cobre refrigerada. Diversos estudos de microsegregação em dendritas colunares foram conduzidos neste tipo de aparato^{16,19,54,55,64}, pois é possível uma monitorização adequada da temperatura do sistema, além de usualmente resultar em uma estrutura dendrítica mais organizada, facilitando o estudo da distribuição de soluto ao seu redor.

3.2.2.1 Sistema de Termopares

O sistema de termopares utilizado está ilustrado na figura 3.3 e consiste de uma luva cilíndrica isolante térmica²²¹ (FOSECO - Kalmin TH) com termopares inseridos segundo o posicionamento indicado na figura 3.2 e tabela 3.2.



Figura 3.3 - Sistema de termopares utilizado nas condições experimentais *Eq-SemInoc* e *Eq-Inoc*, que consiste do cilindro de material isolante térmico, dos termopares revestidos com a lama cerâmica e protegidos fora do cilindro com tubos de quartzo, e da base maciça de cobre revestida com a tinta isolante térmica à base de mulita.

Os termopares inseridos através da luva isolante são do tipo R, bitola AWG27 (0,35mm), e foram aferidos pelo fornecedor em : 800, 900, 1000 e 1100°C, revelando um desvio menor do que 1°C em relação à tabela de conversão²²². Os termopares eram soldados com maçarico de acetileno e uma lama cerâmica à base de zirconita era aplicada na região das juntas de medida para prevenir possíveis interações elétricas e químicas com o banho metálico. Mesmo com a aplicação do revestimento, o diâmetro das juntas era sempre pouco menor do que 1mm. A parte do termopar localizada fora da cavidade cilíndrica era protegida com um tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro externo.

Tabela 3.2 - Posição dos termopares segundo o sistema de coordenadas definido na figura 3.2, para os ensaios nas condições experimentais definidas na tabela 3.1.

TM	Coordenadas (r;z) (mm)				
	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
1	(-0,8 ; 7,5)	(-0,5 ; 7,3)	(-0,5 ; 9,0)	(-0,5 ; 8,0)	(1,5 ; 8,5)
2	(9,0 ; 31,5)	(13,5 ; 33,0)	(10,5 ; 31,5)	(13,5 ; 31,5)	(10,0 ; 30,5)
3	(-2,5 ; 19,0)	(0,0 ; 18,5)	(-1,0 ; 16,5)	(0,0 ; 15,0)	(-1,0 ; 15,0)
4	(-2,0 ; 38,0)	(0,0 ; 34,5)	(-0,5 ; 35,5) ^b	(0,5 ; 35,5)	(1,0 ; 34,0)
5	(10,5 ; 54,5)	(10,8 ; 55,5)	(12,0 ; 56,5) ^b	(13,5 ; 53,5)	(11,0 ; 57,0)
6	(0,5 ; 55,0)	(0,0 ; 57,0)	(-2,0 ; 56,5)	(0,5 ; 54,0)	(2,5 ; 55,5) ^b
7 ^a	(0,0 ; -1,5)	(0,0 ; -1,5)	-	-	-

a) Termopar inserido na base maciça de cobre;

b) O sinal destes termopares não foi considerado nos cálculos apresentados posteriormente pois houve captação de ruído indesejável.

3.2.2.2 Sistema de Coleta de Dados

Os termopares utilizados eram conectados a cabos de compensação adequados, blindados com trança metálica. O outro extremo dos cabos de compensação unia-se a um sistema de aquisição de dados que consistia de um condicionador de sinais de oito canais provido de amplificadores e filtros, uma interface analógico-digital de 12 bits e 8 canais e um microcomputador pessoal tipo Pentium/166MHz. Um programa de computador foi implementado em linguagem C para: leitura das tensões dos termopares (\approx sete medidas por segundo), conversão destas tensões em temperaturas e armazenagem dos dados em disquetes magnéticos.

Antes de cada ensaio um gerador de tensão e um multímetro digital eram utilizados para a verificação da calibração de todos os canais do sistema de aquisição.

3.2.2.3 Base de Cobre Refrigerada

Uma base de cobre refrigerada de superfície polida com lixa metalográfica n^o 600 era empregada nos ensaios das condições experimentais **Col-SemInoc** e **Col-Inoc**. A base de cobre refrigerada era alimentada por um circuito interno de água que consistia de uma caixa de água com capacidade de 0,5 m³ e uma bomba hidráulica centrífuga de 368 W de potência. Este sistema possibilitou uma vazão de água de 0,5 l/s através da base de cobre mostrada na figura 3.4.

A velocidade da água circulando no interior do molde é de aproximadamente 4m/s, o que resultaria em um coeficiente de transferência de calor água/molde de cerca

de $21.000\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, segundo as relações adimensionais publicadas na literatura¹¹¹. Este valor é suficiente para oferecer uma resistência térmica entre a água e a base de cobre desprezível em comparação às maiores resistências térmicas em interfaces metal-molde já reportadas²⁰¹.

3.2.2.4 Base Maciça de Cobre

Uma base maciça de cobre de superfície revestida com uma tinta cerâmica à base de mullita²¹⁸ (FOSECO - Dycote 140) foi empregada nos ensaios das condições experimentais **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**. A tinta cerâmica foi aplicada por aspersão e a base de cobre foi pré-aquecida à temperatura de 80°C antes do vazamento.

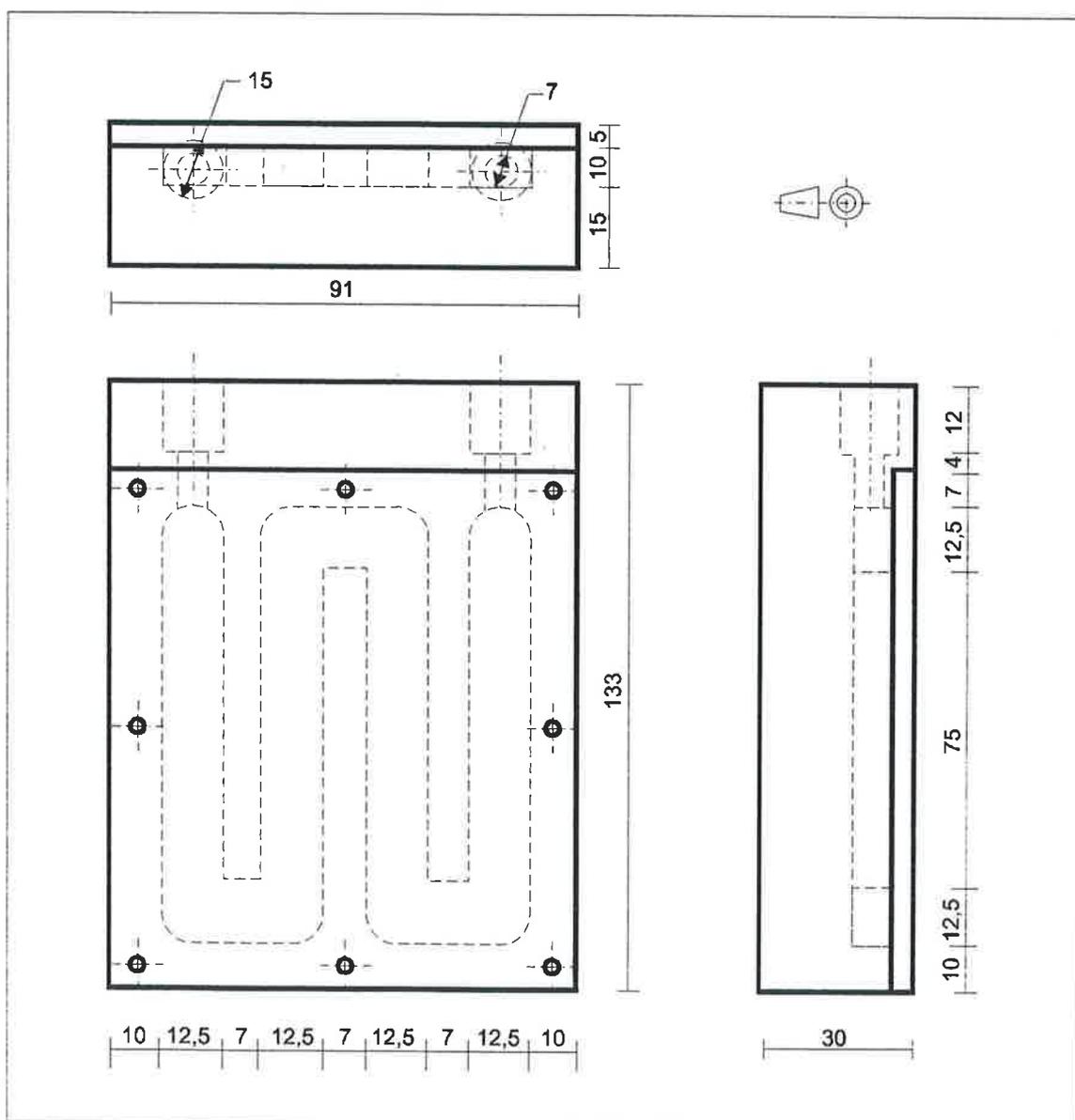


Figura 3.4 - Desenho esquemático da base de cobre refrigerada usada nas condições experimentais **Col-Inoc** e **Col-SemInoc**. As dimensões estão escritas em milímetros.

A espessura do revestimento à base de mulita é de aproximadamente 750 μ m e foi controlada da seguinte forma: a altura da base de cobre foi medida com um relógio comparador aferido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo; a superfície da base foi aspergida com várias camadas da tinta cerâmica ; uma máquina retificadora foi empregada para uniformizar e diminuir a espessura do revestimento ao valor desejado.

Um termopar tipo K de isolamento mineral e proteção metálica com 1,5mm de diâmetro foi inserido na base de cobre em um furo de 1,8mm de diâmetro paralelo à superfície da base e localizado à 1mm da mesma. Este termopar permitiu a medida da temperatura na interface metal-molde, do lado do molde, durante os ensaios.

3.3 TRATAMENTO DAS MEDIDAS DE TEMPERATURA

O sistema de coleta de dados fornecia uma tabela com uma coluna de tempos e uma de temperaturas com cerca de sete medidas de temperatura para cada segundo de ensaio, para cada um dos termopares empregados.

O tempo local de solidificação t_L , definido no item 2.3.1, foi calculado através da equação 3.1 para cada termopar utilizando os instantes t_{TL} e t_{TS} em que este indicava as temperaturas liquidus e solidus da liga, respectivamente.

$$t_L = t_{TS} - t_{TL} \quad (3.1)$$

O módulo da taxa de resfriamento média (**R**) durante a solidificação foi calculado a partir da equação abaixo:

$$R = \frac{T_L - T_S}{t_{TS} - t_{TL}} \quad (3.2)$$

onde $T_L = 1028^\circ\text{C}$ e $T_S = 858^\circ\text{C}$ são as temperaturas liquidus e solidus da liga, obtidas do diagrama de fases²⁶.

A taxa de resfriamento calculada desta forma é útil pois, de acordo com os resultados da literatura, parece ser representativa do efeito dos aspectos térmicos sobre diversas características microestruturais.

3.4 CÁLCULO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR

Neste item será mostrado o procedimento utilizado para o cálculo do coeficiente de transferência de calor global (válido para toda interface) e instantâneo entre o metal e a base de cobre (h_M), e o coeficiente global e médio (válido para toda interface e todo o intervalo de tempo considerado) na interface metal-parede cilíndrica isolante (h_m).

Os coeficientes de transferência de calor foram calculados através da solução inversa da equação diferencial de transferência de calor, obtida pelo método do Domínio Completo (“Whole Domain Method”), descrito no item 2.7.2. Este método foi adotado devido a sua maior estabilidade e menor sensibilidade a erros experimentais²⁰⁹. O método resume-se na resolução sucessiva do sistema de equações 2.35, cujos termos $TC_{k,l}$ e $\partial TC_{k,l}/\partial h_l$ são obtidos da solução direta da equação diferencial de transferência de calor aplicada ao sistema em estudo. O procedimento para obtenção desta solução direta será descrito a seguir.

3.4.1 Solução Direta da Equação Diferencial de Transferência de Calor

A equação diferencial e condições de contorno e inicial utilizadas para descrever a transferência de calor no sistema foram escritas em coordenadas cilíndricas e as seguintes hipóteses simplificadoras e respectivas justificativas foram feitas:

Equação Diferencial:

- Consideram-se apenas os fluxos de calor nas direções radial e longitudinal devido à simetria do arranjo experimental, possibilitando um tratamento com apenas duas variáveis espaciais independentes;
- A convecção forçada resultante do preenchimento é desprezada na equação diferencial de conservação de energia retirando-se o termo de transporte convectivo. Como indica a figura 4.5, o preenchimento tem uma duração aproximada de 2 segundos em comparação a um tempo total de ensaio e simulação de no mínimo 250 segundos. Portanto é razoável assumir que a energia cinética adquirida pelo líquido durante o preenchimento, frente a sua viscosidade, seja totalmente dissipada muito antes do final da simulação. Devido à semelhança entre as viscosidades cinemáticas da água e do metal líquido, foi realizado um teste com um modelo de vidro e água e notou-se que a agitação vigorosa do preenchimento desaparece em menos de um segundo após o final do preenchimento. Isto também foi observado na superfície do metal líquido durante os ensaios. Para verificar se algum efeito do preenchimento permaneceria após o seu final, uma gota de tinta diluída foi introduzida no

interior da água e notou-se que 5 segundos após, existia um leve movimento, que era praticamente desprezível ao final de 10 segundos;

- A movimentação do líquido induzida pela contração do sólido na transformação sólido-líquido²²³ foi desprezada. A convecção natural induzida pelos gradientes térmicos também foi desprezada, visto que a parte mais fria do metal líquido sempre estava abaixo da parte mais quente, minimizando as instabilidades que geram este tipo de convecção⁴⁵;

Condição Inicial:

- O efeito de homogeneização do campo de temperaturas do líquido devido à convecção forçada do preenchimento é considerado no problema assumindo-se que a temperatura inicial de simulação é uniforme em toda a amostra. A figura 4.6 apresenta as temperaturas medidas em um dos ensaios que foram submetidos à maior extração de calor (condição experimental **Col-SemInoc**) e mostra que há um instante, alguns segundos após o final do preenchimento, onde a diferença entre as temperaturas de todos os termopares não ultrapassa 20°C. Este instante será o instante inicial de simulação e a média das temperaturas neste instante será adotada como a temperatura inicial de simulação. A tabela 3.3 mostra a temperatura inicial e o respectivo tempo adotados na simulação de cada ensaio.

Tabela 3.3 - Temperatura utilizada como condição inicial para solução direta da equação de transferência de calor e o seu tempo correspondente na curva experimental.

Ensaio	Temperatura(°C)	Tempo (s)
Eq-Inoc	1063	16,2
Eq-SemInoc	1074	3,6
Col-Inoc	1076	11,8
Col-SemInoc	1129	5,8
RCol-SemInoc	1134	6,5

Condições de Contorno:

- O coeficiente de transferência de calor global entre o metal e a parede do cilindro isolante (h_M) é uma incógnita que foi considerada constante durante todo o tempo de ensaio. Esta hipótese não deve introduzir erros graves no cálculo das temperaturas, porque, analogamente à solidificação em moldes de areia, a maior resistência térmica à extração de calor deve estar na parede isolante e não na interface metal-parede isolante;
- O coeficiente de transferência de calor global e instantâneo entre o metal e a base de cobre (h_M), que também é uma incógnita, foi assumido ser uma função do tempo decorrido após o preenchimento da cavidade cilíndrica.

- Foi assumido que o coeficiente de transferência de calor varia linearmente entre instantes de tempo previamente determinados, cobrindo todo o período de ensaio. Os valores dos coeficientes nestes instantes de tempo são as incógnitas que, se obtidas, definem o seu comportamento durante todo o ensaio;
- A extremidade superior do domínio estudado foi definida na posição dos termopares **TM5** e **TM6**, indicados na figura 3.2, cujas temperaturas foram usadas como condição do contorno superior. Assumiu-se que os termopares estavam posicionados sobre os nós da malha que mais se aproximavam da sua posição. Estes nós estão indicadas na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Nós da malha definida na figura 3.5 mais próximos aos termopares **TM5** e **TM6**, cujas posições estão definidas na tabela 3.2.

	Nó (r;z)				
	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
TM5	(7 ; 20)	(7 ; 20)	(9 ; 20) ^a	(10 ; 20)	(9 ; 20)
TM6	(0 ; 20)	(0 ; 20)	(1 ; 20)	(0 ; 20)	(1 ; 20) ^a

a- O termopar que deveria ser associado a este nó não foi considerado como condição de contorno, pois captou ruído indesejável.

Com base nas aproximações acima, a equação diferencial e condições de contorno e inicial utilizadas para modelar a transferência de calor no sistema em estudo foram definidas como indicado a seguir, segundo o sistema de coordenadas cilíndricas mostrado na figura 3.2:

$$\rho_i \frac{\partial H_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r K_i \frac{\partial T_i}{\partial r} \right) \quad i = \begin{cases} m, \text{ Parede} \\ M, \text{ Metal} \end{cases} \quad (3.3)$$

Condição Inicial:

$$T_M|_{t=0} = TM_{\text{inicial}} \quad (3.4)$$

$$T_m|_{t=0} = Tm_{\text{inicial}} \quad (3.5)$$

Condições de Contorno:

Metal

$$K_M \frac{\partial T_M}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (3.6)$$

$$K_M \frac{\partial T_M}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = h_m (T_{sm} - T_{sM}) \quad (3.7)$$

$$K_M \frac{\partial T_M}{\partial z} \Big|_{z=0} = h_M (T_{sM} - T_a) \quad (3.8)$$

$$T_M|_{z=L} = T_M(r, t) \quad (3.9)$$

Parede Isolante

$$K_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = h_m (T_{sm} - T_{sM}) \quad (3.10)$$

$$K_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_c (T_\infty - T_{soo}) \quad (3.11)$$

$$K_m \frac{\partial T_m}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (3.12)$$

$$K_m \frac{\partial T_m}{\partial z} \Big|_{z=L} = h_c (T_\infty - T_{soo}) \quad (3.13)$$

onde:

T : temperatura;

t : tempo;

H : entalpia;

r : coordenada radial;

z : coordenada no eixo longitudinal;

T_{sM}, T_{sm} : temperatura da interface metal-parede cilíndrica isolante do lado do metal e do lado da parede isolante, respectivamente;

T_{soo} : Temperatura da superfície externa da parede cilíndrica isolante em contato com o meio-ambiente;

T_∞ : temperatura ambiente (≈ 26°C);

TM_{inicial} : temperatura inicial do metal (Tabela 3.3);

Tm_{inicial} : temperatura inicial da parede isolante (≈ 26°C);

T_M(r,t) : temperatura do contorno superior (z = L) do domínio estudado, definida pelos termopares **TM5** e **TM6**;

- T_a** : temperatura da água de refrigeração ($\approx 22^{\circ}\text{C}$) no caso das condições experimentais **Col-Inoc**, **Col-SemInoc** e **RCol-SemInoc** ou temperatura da superfície da base de cobre nas condições **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**, dada pelo termopar **TM7**;
- h_M** : coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre (Incógnita);
- h_m** : coeficiente de transferência de calor entre o metal e a parede isolante (Incógnita);
- h_c** : coeficiente de transferência de calor entre a parede isolante e o ambiente devido à convecção natural (Equação definida no apêndice);
- K** : condutividade térmica (Equação definida no apêndice);
- ρ** : densidade (Equação definida no apêndice);
- R_i** : coordenada radial da interface metal-parede cilíndrica isolante ($\approx 17.5\text{mm}$);
- R** : coordenada radial da interface parede cilíndrica isolante-meio-ambiente ($\approx 27.5\text{mm}$);
- L** : coordenada longitudinal (**z**) do contorno superior do domínio espacial analisado ($\approx 56\text{mm}$).
- Os subscritos **m** e **M** indicam parâmetros relativos à parede isolante e ao metal respectivamente.

A equação diferencial acima deve descrever matematicamente a condução de calor com transformação de fase, que é incluída utilizando-se uma relação adequada entre a entalpia e a temperatura $\mathbf{H} = \mathbf{H}(\mathbf{T})$. Como a equação diferencial não possui solução analítica, foi resolvida através do método dos volumes finitos²²⁴ ou diferenças finitas²²⁵ (formulação da energia²²⁶) que, neste problema de geometria simples, é um dos métodos mais adequados²²⁸. O método implícito foi escolhido para se evitar as limitações de estabilidade do método explícito¹⁸⁰.

Devido ao seu caráter genérico, o método da entalpia^{104,229} em conjunto com um esquema de iterações semelhante ao sugerido por Shamsundar e Rooz²²⁸ foi empregado para tratar o fenômeno de mudança de fase na equação de condução de calor. A aplicação do método implícito e do método da entalpia gerou um sistema não-linear de equações acopladas, que foi solucionado através do método de Gauss-Seidel com sobre-relaxação sucessiva^{180,224} (“Successive Overrelaxation - SOR”), utilizando um coeficiente de sobre-relaxação igual a 1,2.

Uma malha retangular de 21 nós na direção **z** e 25 nós na direção **r** foi utilizada para discretizar o domínio espacial que abrangia o metal e a parede cilíndrica isolante, como mostra a figura 3.5. A malha de nós foi refinada junto às interfaces com a base de cobre e com a parede cilíndrica isolante, pois são os locais onde os erros de truncamentos podem ser os maiores do sistema. Cada um dos nós pertencia a um elemento de volume retangular - os nós internos estavam localizados no interior do

elemento, enquanto os nós do contorno, na aresta, ou no vértice do elemento, caso este fosse um nó da aresta ou do vértice do domínio, respectivamente.

Os espaçamentos da malha utilizada em cada ensaio estão definidos na tabela 3.5.

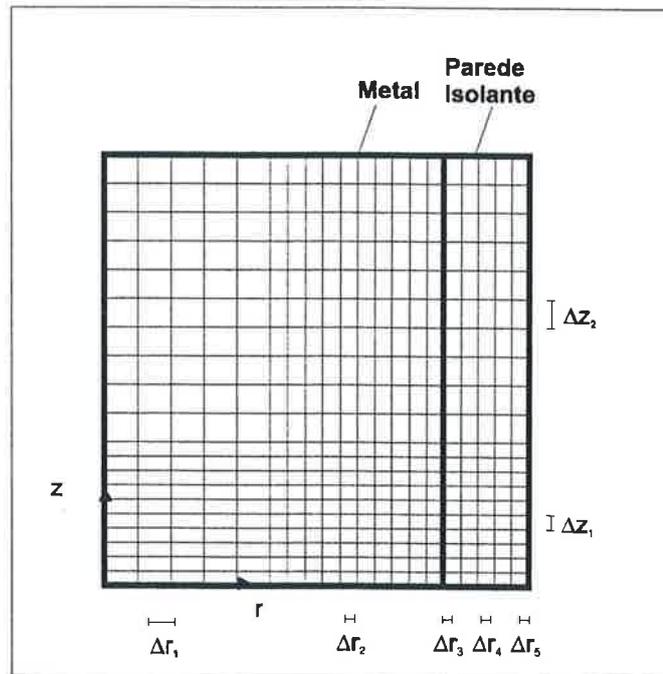


Figura 3.5 - Malha de nós utilizada para a discretização do domínio.

Tabela 3.5 - Espaçamento da malha (mm) de nós esquematizada na figura 3.5, utilizada para obtenção da solução numérica da equação diferencial de condução de calor aplicada a cada ensaio.

Espaçamento (mm)	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
Δr_1 (nó 0 a 5)	1,75	1,75	1,75	1,75	1,65
Δr_2 (nó 5 a 15)	0,875	0,875	0,875	0,875	0,825
Δr_3 (nó 16 a 18)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Δr_4 (nó 18 a 21)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Δr_5 (nó 21 a 24)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Δz_1 (nó 0 a 10)	1,83	1,9	1,9	1,8	1,87
Δz_2 (nó 10 a 20)	3,67	3,8	3,8	3,6	3,75

A equação diferencial foi aproximada pela equação de diferenças finitas mostrada abaixo para cada nó da malha da figura 3.5, com exceção dos nós do contorno superior do domínio do metal, cujas temperaturas foram definidas diretamente pela condição de contorno 3.9.

$$\frac{V\rho}{\Delta t} (H(T^{k+1}) - H(T^k)) = A_N Q_N + A_E Q_E + A_S Q_S + A_W Q_W \quad (3.14)$$

onde:

V, ρ : volume e densidade do elemento de volume - o valor da densidade é ponderado pelas quantidades de fase líquida e sólida do elemento no instante anterior;

Δt : passo de tempo;

$H(T^{k+1}), H(T^k)$: entalpia do elemento de volume nos instantes $(k+1)\Delta t$ e $k\Delta t$ em função da temperatura;

T^{k+1}, T^k : temperatura do elemento de volume considerado, nos instantes $(k+1)\Delta t$ e $k\Delta t$;

A_N, A_S, A_E, A_W : área das faces superior, inferior, direita e esquerda do elemento de volume considerado onde:

$$A_N = A_S = \pi \left[(r + \delta r_E)^2 - (r - \delta r_W)^2 \right]$$

$$A_E = 2 \pi (r + \delta r_E) \Delta z$$

$$A_W = 2 \pi (r - \delta r_W) \Delta z$$

r : coordenada radial do nó associado ao elemento de volume considerado;

Δz : distância entre dois nós adjacentes na direção longitudinal;

δr_E : distância entre o nó e a face direita do elemento de volume;

δr_W : distância entre o nó e a face esquerda do elemento de volume;

Q_N, Q_S, Q_E, Q_W : fluxos de calor que entram através das faces superior, inferior, direita e esquerda do elemento de volume. Estes fluxos serão definidos abaixo para cada tipo de nó:

Nós internos:

$$Q_N = \frac{K_N}{\Delta z} (T_N^{k+1} - T^{k+1}); \quad Q_S = \frac{K_S}{\Delta z} (T_S^{k+1} - T^{k+1});$$

$$Q_E = \frac{K_E}{\Delta r} (T_E^{k+1} - T^{k+1}); \quad Q_W = \frac{K_W}{\Delta r} (T_W^{k+1} - T^{k+1});$$

onde:

K_N, K_S, K_E, K_W : condutividade térmica calculada nas faces superior, inferior, direita e esquerda do elemento de volume;

$T_N^{k+1}, T_S^{k+1}, T_E^{k+1}, T_W^{k+1}$: temperatura dos elementos de volume acima, abaixo, à direita e à esquerda do elemento de volume considerado, no instante $(k+1)\Delta t$;

Δr : distância entre dois nós adjacentes na direção radial;

Nós do contorno inferior ($z = 0$):

$$Q_S = h_M (T_a^{k+1} - T^{k+1}) \quad 0 < r < R_i \quad (\text{interface metal-base de cobre});$$

$$Q_S = 0 \quad R_i < r < R \quad (\text{interface parede isolante-base de cobre});$$

onde T_a^{k+1} e T^{k+1} são as temperaturas no instante $(k+1)\Delta t$ do meio que extrai calor e do elemento de volume no contorno, respectivamente;

Nós do contorno superior do domínio da parede isolante ($r > R_i$; $z = L$)

$$Q_N = h_c (T_\infty - T^{k+1});$$

onde T_∞ é a temperatura ambiente;

Nós do contorno entre os domínios do metal e da parede isolante ($r = R_i$)

$$Q_E = h_m (T_E^{k+1} - T^{k+1}); \quad (r = R_i^-) \quad (\text{lado do metal});$$

$$Q_W = h_m (T_W^{k+1} - T^{k+1}); \quad (r = R_i^+) \quad (\text{lado do molde});$$

Nós do contorno entre a parede isolante e o ambiente ($r = R$)

$$Q_E = h_c (T_\infty - T^{k+1});$$

Nós do contorno na linha central do cilindro ($r = 0$)

$$Q_S = 0;$$

A condutividade térmica, a densidade e os coeficientes de transferência de calor h_M , h_c , e h_m são sempre calculados no instante de tempo anterior (aproximação de ordem zero^{230,231}) para facilitar a convergência na resolução do sistema não-linear de equações.

Estas equações são utilizadas para calcular a entalpia de todos os nós em cada iteração da resolução do sistema de equações no instante $(k+1)\Delta t$. Porém, como mostrado através das equações acima, para o cálculo dos fluxos de calor e da fração de cada fase em cada elemento de volume é necessário saber a temperatura do nó, e não a entalpia. Dessa forma, uma relação $H=H(T)$, definida pelas equações (3.15), deve ser utilizada para o material em questão, seja este a liga metálica, ou o material isolante da parede cilíndrica.

$$\begin{aligned} H(T) &= f_s(T) H_s(T) + (1 - f_s(T)) H_L(T) \\ H_s(T) &= \int_{T_{ref}}^T C_{p_s} dT \\ H_L(T) &= \int_{T_{ref}}^{\bar{T}} C_{p_s} dT + \Delta H_f + \int_{\bar{T}}^T C_{p_L} dT \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde:

f_s : fração de sólido do elemento de volume;

H_s : entalpia do sólido no elemento de volume;

H_L : entalpia do líquido no elemento de volume;

C_{p_s} : calor específico do sólido (Equação definida no apêndice);

C_{p_L} : calor específico do líquido (Equação definida no apêndice);

ΔH_f : calor latente de fusão (Equação definida no apêndice);

T_{ref} : temperatura de referência (273K);

\bar{T} : $(T_{liquidus} + T_{solidus})/2$;

A fração de sólido em cada elemento de volume depende da temperatura do elemento e pode ser calculada por uma função do tipo $f_s = f_s(T)$. Esta função foi definida através do modelo de microsegregação proposto por Brody e Flemings⁵⁴ e corrigido por Clyne e Kurz¹¹⁶.

Dada a entalpia de um determinado elemento de volume, a temperatura era obtida através das equações (3.15), solucionadas pelo método de Newton-Rapson¹⁸⁰.

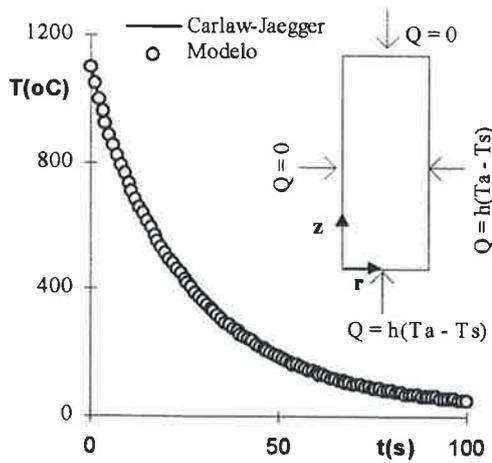
O algoritmo para solução direta da equação diferencial foi escrito na linguagem de programação C (padrão ANSI) e vários testes, que estão descritos no próximo item, foram executados para verificar a validade deste algoritmo.

3.4.2 Verificação da Solução Direta

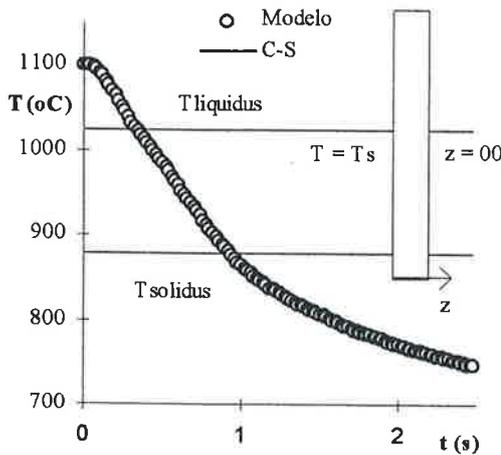
O programa de computador para obtenção da solução direta da equação diferencial descrita no item anterior foi ajustado para simular diversos casos que possuem solução na literatura. Foi feita uma comparação entre os resultados do algoritmo e das soluções publicadas, indicadas na tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Casos utilizados para verificação do algoritmo para solução direta da equação diferencial.

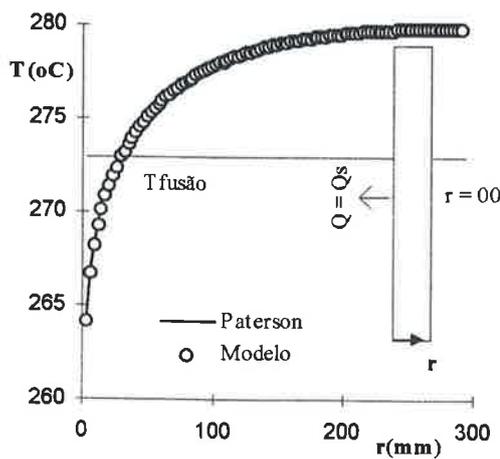
Tipo de solução	Fenômeno envolvido	Sistema de coordenadas	Domínio	Tipo de condição de contorno envolvida	Autores	Fig. 3.6
analítica exata	condução	cilíndricas (r,z)	metal	Cauchy	Carslaw e Jaeger ²³²	(a)
analítica exata	condução + solidificação	cartesianas (z)	metal	Dirichlet	Cho e Sunderland ²³³	(b)
analítica exata	condução + solidificação	cilíndricas (r)	metal	Neumann	Paterson ²³⁴	(c)
numérica	condução + solidificação	cartesianas (z)	metal	Cauchy	Gupta e Kumar ²³⁵	(d)
analítica aproximada	condução + solidificação	cartesianas (z)	metal + molde	interface	Garcia, Clyne e Prates ²³⁶	(e)
numérica	condução + solidificação	cartesianas (z)	metal + molde	interface	Hou, Pehlke e Wilkes ²³⁷	(f)



(a)



(b)



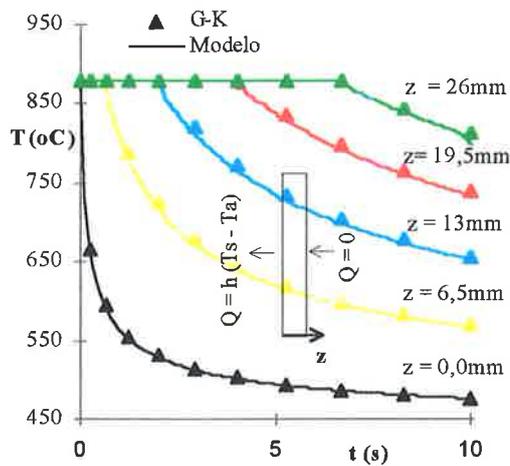
(c)

Propriedade	Valor
K ($W m^{-1}K^{-1}$)	140
ρ ($Kg m^{-3}$)	8800
C_p ($J Kg^{-1}K^{-1}$)	430
h ($W m^{-2}K^{-1}$)	1000
Temp. Inicial ($^{\circ}C$)	1100
T_a ($^{\circ}C$)	25
Dimensão Radial (m)	0,0175
Δr (m)	$6,25 \times 10^{-4}$ (29 nós)
Dimensão Axial (m)	0,0325
Δz (m)	$1,25 \times 10^{-3}$ (27 nós)
Nó examinado (r,z) (m)	(0,0125 ; 0,005)
Δt (s)	0,1

Propriedade	Valor
K líquido ($W m^{-1}K^{-1}$)	73,65
K sólido ($W m^{-1}K^{-1}$)	147,3
ρ ($Kg m^{-3}$)	8400
C_p ($J Kg^{-1}K^{-1}$)	430
Calor Latente ($J Kg^{-1}$)	193400
Temp. Liquidus ($^{\circ}C$)	1025
Temp. Solidus ($^{\circ}C$)	880
Temp. Inicial ($^{\circ}C$)	1100
T_s ($^{\circ}C$)	527
Dimensão Axial (m)	0,0325
Δz (m)	$6,25 \times 10^{-4}$ (53 nós)
Nó examinado (z) (m)	0,005
Δt (s)	0,01

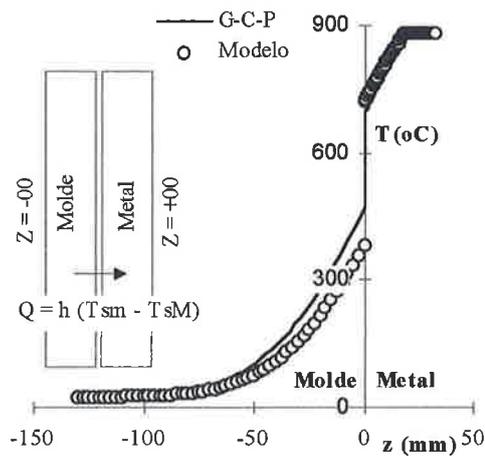
Propriedade	Valor
K líquido ($W m^{-1}K^{-1}$)	0,01
K sólido ($W m^{-1}K^{-1}$)	0,1
ρ ($Kg m^{-3}$)	1
C_p ($J Kg^{-1}K^{-1}$)	1
Calor Latente ($J Kg^{-1}$)	800
Temp. de Fusão ($^{\circ}C$)	273
Temp. Inicial ($^{\circ}C$)	880
Q_s ($W m^{-1}$) *	2,38
Dimensão Radial (m)	0,2905
Δr (m)	$2,905 \times 10^{-3}$ (101 nós)
Tempo examinado (s)	1
Δt (s)	0,01

- energia absorvida por comprimento da linha central



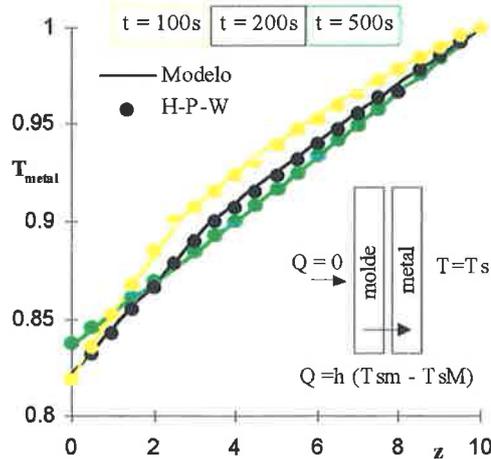
(d)

Propriedade	Valor
K ($W m^{-1}K^{-1}$)	147,3
ρ ($Kg m^{-3}$)	4060,5
C_p ($J Kg^{-1}K^{-1}$)	430
Calor Latente ($J Kg^{-1}$)	193400
Temp. de Fusão ($^{\circ}C$)	880
Temp. Inicial ($^{\circ}C$)	880
h ($W m^{-2}K^{-1}$)	45323,1
Dimensão Axial (m)	0,0325
Δz (m)	$6,5 \times 10^{-4}$ (51 nós)
Δt (s)	0,01



(e)

Propriedade	Valor
K ($W m^{-1}K^{-1}$)	147,3
ρ ($Kg m^{-3}$)	8400
C_p ($J Kg^{-1}K^{-1}$)	430
Calor Latente ($J Kg^{-1}$)	193400
Temp. de Fusão ($^{\circ}C$)	880
Temp. InicialMetal ($^{\circ}C$)	880
Temp. Inicial Molde ($^{\circ}C$)	25
h ($W m^{-2}K^{-1}$)	4200
Dimensão do Metal (m)	0,0325
Dimensão do Molde (m)	0,130
Δz Metal (m)	$6,25 \times 10^{-4}$ (53 nós)
Δz Molde (m)	$2,5 \times 10^{-3}$ (53 nós)
Nó examinado (z) (m)	0,005
Δt (s)	0,1



(f)

Propriedade	Valor
K metal ($W m^{-1}K^{-1}$)	0,2
K molde ($W m^{-1}K^{-1}$)	0,02
ρ ($Kg m^{-3}$)	1
C_p ($J Kg^{-1}K^{-1}$)	1
Calor Latente ($J Kg^{-1}$)	0,2
Temp. de Fusão ($^{\circ}C$)	0,9
Temp. InicialMetal ($^{\circ}C$)	1
Temp. Inicial Molde ($^{\circ}C$)	0
T_s ($^{\circ}C$)	1
h ($W m^{-2}K^{-1}$)	1
Dimensão do Metal (m)	10
Dimensão do Molde (m)	10
Δz Metal (m)	0,2 - (51 nós)
Δt (s)	2

Figura 3.6 - Resultados do algoritmo implementado e soluções da literatura, indicadas na tabela 3.6. A definição de cada situação analisada está na tabela ao lado da respectiva figura com o gráfico.

Na tabela 3.6, a condição de contorno de Dirichlet é do tipo onde a temperatura é estipulada no contorno; a condição de Neumann é aquela onde o fluxo de calor é dado no contorno; a condição de Cauchy é a de resfriamento convectivo, que define um coeficiente de transferência de calor, e a condição de interface é aquela que define o fluxo de calor na interface metal-molde e o seu respectivo coeficiente de transferência de calor. A figura 3.6 fornece os resultados publicados na literatura e os resultados do algoritmo sob teste.

A comparação realizada acima auxiliou na correção de falhas do programa para obtenção da solução direta e também na definição do espaçamento da malha e do passo de tempo para a simulação numérica do sistema em estudo.

3.4.3 Solução Inversa da Equação Diferencial de Transferência de Calor

O método do Domínio Completo, descrito no item 2.7.2, foi utilizado para obtenção da solução inversa da equação diferencial 3.3, que fornece o coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre e na interface metal-parede cilíndrica isolante. No item 2.7.2 foi visto que no procedimento para solução inversa substituíam-se as condições de contorno usuais por medidas de temperatura. No presente estudo, em cada ensaio foram coletadas 6 curvas de temperatura em função do tempo, medidas nas posições indicadas na figura 3.2, localizadas no interior do metal. As curvas dos termopares **TM5** e **TM6** foram usadas como condição de contorno, mas as dos termopares **TM1**, **TM2**, **TM3** e **TM4** foram utilizadas para o cálculo do erro quadrático no método da solução inversa. O erro quadrático é calculado entre as medidas dos termopares **TM1**, **TM2**, **TM3** e **TM4** de cada ensaio e os valores calculados pela solução direta nos nós da malha mais próximos de cada termopar. Os nós mais próximos aos termopares cujas posições estão indicadas na tabela 3.2 estão mostrados na tabela 3.7.

Como mencionado no item 3.4.1, o coeficiente de transferência de calor na interface metal-parede cilíndrica isolante foi considerado constante e aquele entre o metal e a base de cobre foi determinado em alguns instantes de tempo previamente definidos. Conseqüentemente, os valores que o coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre assume nos instantes de tempo definidos e o coeficiente de transferência de calor na interface metal-parede cilíndrica isolante são as incógnitas do problema inverso. Estas incógnitas foram determinadas resolvendo-se o sistema de equações não-lineares (2.32). O método de Newton-Rapson foi utilizado para a solução,

o que implica na resolução sucessiva do sistema de equações lineares (2.35), para cada iteração do método de minimização do erro quadrático. Estas iterações eram terminadas quando o erro quadrático não mais decrescia.

Tabela 3.7 - Nós da malha definida na figura 3.5 mais próximos aos termopares cujas posições estão definidas na tabela 3.2.

Nó (r;z)					
TM	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
1	(1 ; 4)	(0 ; 4)	(0 ; 5)	(0 ; 4)	(1 ; 5)
2	(5 ; 13)	(10 ; 14)	(7 ; 13)	(10 ; 14)	(8 ; 13)
3	(1 ; 10)	(0 ; 10)	(1 ; 9)	(0 ; 8)	(1 ; 8)
4	(1 ; 15)	(0 ; 14)	(0 ; 14) ^a	(0 ; 15)	(0 ; 14)

a- O termopar que deveria ser associado a este nó não foi considerado, pois captou ruído indesejável.

Até o momento foram apenas apresentados aspectos da metodologia relacionados com a caracterização térmica dos ensaios. Nos próximos itens há uma descrição do procedimento utilizado nas análises químicas e macro e microestruturais.

3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL

Este item apresentará detalhes dos procedimentos adotados para o corte das amostras, análises químicas, revelação da macroestrutura e da microestrutura por microscopia ótica e eletrônica, medidas de espaçamento entre braços dendríticos e de microsegregação.

3.5.1 Corte das Amostras

As amostras cilíndricas obtidas pelo procedimento descrito no item 3.2 foram seccionadas ao meio, ao longo do eixo longitudinal. Uma parte foi utilizada para revelar a macroestrutura e a outra foi dividida em fatias, como mostrado na figura 3.7, para o caso do ensaio nas condições **Col-SemInoc**. As fatias cujas faces analisadas estão indicadas com uma seta foram classificadas em duas categorias: fatias tipo “A” para análise química e fatias tipo “M” para análise microestrutural.

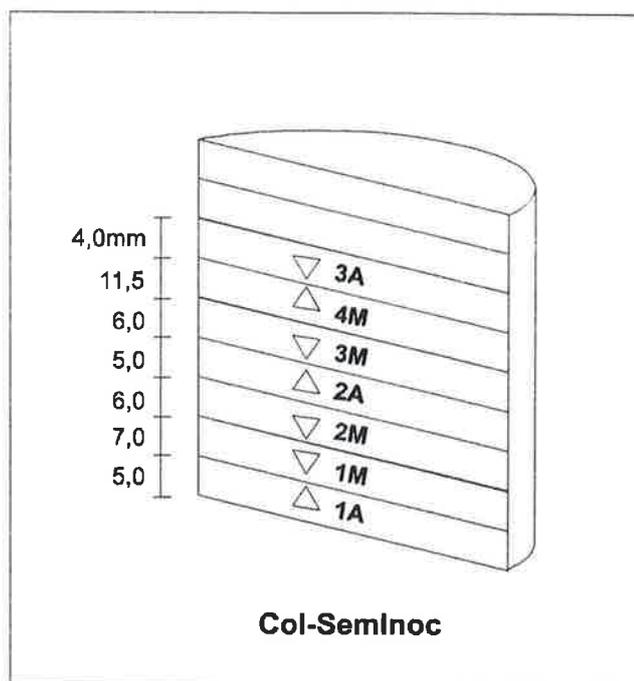


Figura 3.7 - Corte das amostras para análise química (“A”) e microestrutural (“M”). As setas indicam a face onde foi feita a análise química e os exames microestruturais. A figura está mostrando o corte das amostras para a condição experimental **Col-SemInoc**, porém o corte das amostras de todos os ensaios foi semelhante.

Segundo o sistema de coordenadas mostrado na figura 3.2, a coordenada *z* da posição de cada fatia “M” analisada está indicada na tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Coordenada *z* (mm) da posição de cada fatia do tipo “M” analisada.

Fatia	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	Col-SemInoc
1M	8,0	6,5	5,0	5,0	6,5
2M	16,0	14,0	14,0	12,0	16,0
3M	27,0	23,0	24,5	23,0	26,5
4M	45,0	38,0	36,0	40,5	42,0

3.5.2 Análises Químicas

Análises químicas dos teores de cobre, estanho e zircônio foram feitas nas amostras cilíndricas de cada ensaio, especificamente nas fatias do tipo “A”, indicadas na figura 3.7. As análises foram conduzidas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo pelos métodos indicados na tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Métodos utilizados para as análises químicas das fatias do tipo "A" indicadas na figura 3.7:
 a) Espectrometria de emissão óptica; b) Espectrofotometria de plasma; c) Eletrogravimetria;
 d) Gravimetria (ácido nítrico); e) Espectrometria de plasma.

Fatia	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
1A	%Sn → a) %Zr → b)	%Sn → d) %Cu → c)	%Sn → a) %Zr → b)	%Sn → a)	-
2A	%Sn → a) %Zr → b)	%Sn → d) %Cu → c)	%Sn → a) %Zr → b)	%Sn → a)	%Sn → a)
3A	%Sn → a) %Zr → b)	%Sn → d) %Cu → c)	%Sn → a) %Zr → b)	%Sn → e)	%Sn → a)

3.5.3 Exame Macroestrutural

A face de uma das duas metades geradas no corte longitudinal das amostras cilíndricas recebeu um polimento final com pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ e foi tratada com o reagente químico composto das substâncias abaixo relacionadas para revelação da sua macroestrutura:

- 500ml Etanol;
- 25g FeCl_3 ;
- 15ml HCl.

3.5.4 Exame Microestrutural

As fatias para análise microestrutural foram cortadas como mostra a figura 3.8. Foi possível revelar as microestruturas longitudinais e transversais através do reagente químico descrito abaixo:

- 20ml NH_4OH ;
- 10ml H_2O_2 .

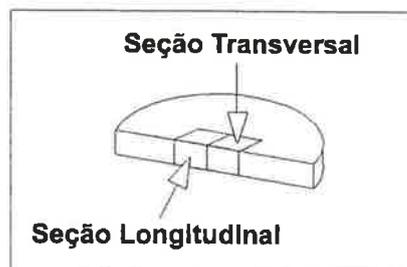


Figura 3.8- Divisão da fatia para análise microestrutural.

Quando houve a necessidade de realçar o microconstituente eutetóide, descrito abaixo no subitem 3.5.6.6, foi feito um posterior ataque com o mesmo reagente utilizado para revelar a macroestrutura, apresentado no item 3.5.3.

Algumas fotografias foram obtidas em microscópio ótico após o ataque químico e em microscópio eletrônico de varredura, sem o ataque químico, com uma imagem de contraste dado por elétrons retroespalhados. Esta imagem foi escolhida pois permite a identificação de regiões com diferentes teores de soluto, evidenciando a microsegregação.

3.5.5 Medida de Espaçamento entre Braços Dendríticos

A definição de braços primários e secundários de dendrita apresentada no item 2.3.1 será adotada abaixo.

O espaçamento secundário foi medido nas fatias tipo “M” da figura 3.7 após polimento e ataque químico com o reagente descrito no item 3.5.4. Utilizou-se um microscópio Olympus BX60M, acoplado a um analisador de imagens Quantimet Q-520, para examinar o plano de polimento.

O analisador de imagens traçava linhas de comprimento conhecido sobre a imagem da microestrutura. Eram escolhidos braços primários de dendrita cujo tronco e as suas ramificações secundárias eram claramente visíveis no plano de polimento. Após posicionar a linha paralelamente ao braço primário, uma medida representava o número de braços secundários que a interceptava.

Nas seções transversais ou longitudinais da estrutura equiaxial foi sempre possível encontrar alguns braços primários e suas ramificações (braços secundários) claramente visíveis no plano de polimento. Nas amostras retiradas de uma zona colunar, braços secundários posicionados de forma adequada para a medida estavam presentes na seção longitudinal. A seção longitudinal foi então escolhida para medida de espaçamento entre braços secundários, analogamente a diversos outros trabalhos de solidificação direcional^{19,25,55,90,238-241}.

Alexander e Rhines²⁴² mencionam alguns possíveis erros envolvidos na técnica descrita acima para a medida de espaçamento entre braços secundários. Podem ser citados: a subjetividade no julgamento de uma estrutura dendrítica que seja adequada para a medida, tornando a medida tendenciosa; a presença de alguns braços secundários que parecem estar conectados ao braço primário, mas cuja conexão não aparece claramente no plano de polimento. Alberny et al.²⁴³ reforçaram o caráter tendencioso da técnica, além de mencionarem o fato de que a estrutura dendrítica “bem organizada” escolhida para medida pode não ser representativa de toda a amostra. Crepeau et al.²⁴⁴ observaram que, em muitas situações, nem esta técnica tendenciosa era possível de se

aplicar, pois não se encontravam estruturas dendríticas “bem organizadas”. Neste caso Crepeau et al.²⁴⁴ e Spear²⁴⁵ propõe que se conte o número de partes de dendritas interceptadas por linhas-teste posicionadas aleatoriamente sobre a imagem da microestrutura. Estas partes de dendrita podem ser um braço secundário ou mesmo a porção de onde este braço se originou e estão sempre delineadas pelas regiões interdendríticas. O método apresentou resultados consistentes quanto à reprodutibilidade e tem a vantagem de não ser tendencioso, pois não é necessário que a estrutura dendrítica seja “organizada”.

Durante as medidas, Alexander e Rhines²⁴² consideraram apenas os braços secundários que possuíam conexão clara com o braço primário e que estavam completamente desenvolvidos, desprezando braços secundários de tamanho reduzido.

Horwath e Mondolfo²⁴⁶, ao contrário de Alexander e Rhines²⁴², consideraram também os braços secundários cuja conexão ao braço primário não era clara no plano examinado, mas que parecia óbvia. Além disso, contaram também os braços secundários de tamanho reduzido, próximos ao tronco do braço primário. Mostraram que esta técnica parecia apresentar resultados mais coerentes, principalmente quanto ao efeito do teor de soluto no espaçamento secundário e portanto, foi adotada no presente trabalho. Apesar da técnica apresentar os problemas mencionados acima, a sua utilização para a medida do espaçamento entre braços dendríticos secundários resulta em medidas muito bem correlacionadas com, por exemplo, a taxa de resfriamento local ou algumas propriedades mecânicas⁸¹.

Foi possível medir o espaçamento entre os braços dendríticos primários em algumas estruturas colunares, sempre escolhendo a seção transversal indicada na figura 3.8, de modo análogo a diversos trabalhos publicados na literatura^{90,238-240,247-249}.

Schievenbusch et al.²⁴⁹ revisaram diversas técnicas disponíveis para a medida do espaçamento entre braços primários de dendrita, a saber: critério da área; critério do círculo; critério do perímetro e critério da célula vizinha. Com exceção do critério da área, que devido a sua simplicidade foi aquele adotado neste trabalho, todos os outros métodos necessitam de um procedimento especial associado a um analisador de imagens digital. No critério da área conta-se o número de braços primários contidos em uma área predefinida, associando-se uma fração igual de área a cada braço contado. O espaçamento primário é adotado como aproximadamente o diâmetro do círculo de área igual à associada a cada braço primário e pode ser calculado pela equação abaixo:

$$S_I \approx \sqrt{\frac{A}{N}}$$

(3.16)

onde A é a área analisada e N , o número de braços primários contados.

A microestrutura da fatia 1M do ensaio Col-Inoc apresentou uma morfologia globular, diferente de todas as outras amostras, pois não se observaram braços dendríticos. Conseqüentemente foram feitas medidas da distância média entre os centros destes glóbulos através da contagem do número de glóbulos em uma região de área conhecida. A equação 3.16 foi, então, utilizada para o cálculo da distância média.

3.5.6 Medida de Microsegregação

Dois métodos foram escolhidos para medir quantitativamente a microsegregação: realização de microanálises utilizando a microsonda eletrônica e a medida de fração volumétrica do microconstituente eutetóide ($\alpha+\delta$).

Os procedimentos que utilizam a microsonda eletrônica foram escolhidos para medir quantitativamente a microsegregação pois parecem ser os mais precisos já reportados e por terem sido utilizados por um grande número de pesquisadores, como descrito no item 2.2.2.

A medida de fração volumétrica de eutetóide foi também conduzida por ser uma medida que pode confirmar o comportamento da microsegregação identificada pelos procedimentos envolvendo microanálises e por sua facilidade de execução.

A metodologia mostrada abaixo, empregada na medida quantitativa da microsegregação, foi dividida em seis partes, a saber: amostras de referência; procedimento para realização das microanálises; medida de microsegregação pelo método estatístico; medida de microsegregação pelo método tradicional; medida de concentração mínima na dendrita e medida de fração volumétrica de eutetóide.

3.5.6.1 Amostras de Referência

Neste item será descrito o procedimento utilizado na construção de amostras de referência utilizadas para verificar o funcionamento da microsonda durante o período de análise.

Quatro amostras da liga Cu-Sn com teores de estanho cobrindo toda faixa de composição da fase α rica em cobre foram fundidas e homogeneizadas à 775°C durante 48 horas, com base em um procedimento recomendado na literatura¹⁵. Estas amostras foram submetidas à análise química por emissão óptica no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. O resultado das análises está indicado na segunda coluna da tabela 3.10. As amostras de referência foram geradas a partir das amostras analisadas, retirando-se pedaços de uma região bem próxima àquela onde as análises químicas foram executadas.

Utilizando-se três microsondas diferentes, acopladas a microscópios eletrônicos de varredura diferentes, foram feitas microanálises em vários pontos das amostras de referência. Na tabela 3.10 estão as diversas análises das 4 amostras de referência com seus respectivos desvios padrão. Os microscópios eletrônicos utilizados, aos quais estavam acopladas microsondas para análise por espectroscopia de energia dispersiva, estão listados abaixo:

- A) microscópio eletrônico de varredura marca Cambridge, modelo Stereoscan 240 - Dept.^o. de Eng.^a. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP;
- B) microscópio eletrônico de varredura marca Cambridge, modelo Stereoscan 440 - Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) - Dept.^o. de Eng.^a. de Minas da EPUSP;
- C) microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JXA - 6400 - Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) - Centro Tecnológico da Marinha (CTM)

Tabela 3.10 - Análises químicas do teor de estanho (%Sn em peso) das amostras de referência.

Amostras	Análise Química	Microanálise					
		Microsonda A	N*	Microsonda B	N*	Microsonda C	N*
Cu-3Sn	2,7	2,6±0,2	19	2,7±0,1	2	2,9±0,4	5
Cu-5Sn	4,6	5,0±0,2	11	5,0±0,1	2	4,9±0,4	5
Cu-8Sn	8,2	8,6±0,3	13	8,8±0,1	2	8,8±0,4	4
Cu-12Sn	10,8	10,9±0,4	24	11,05±0,07	2	11,1±0,4	6

* N : número de microanálises realizadas.

Um desvio padrão máximo de 0,4 foi obtido para as microanálises da microsonda tipo A, que foi usada para as medidas de microsegregação no presente trabalho. Este desvio padrão foi considerado como um limite máximo para o erro analítico de todas as microanálises executadas.

3.5.6.2 Procedimento para Realização das Microanálises

As microanálises das amostras em estudo foram executadas por espectroscopia de dispersão de energia (“EDS”) através de uma microsonda com detector de silício acoplada a um sistema automático de correção ZAF e ao microscópio tipo A descrito no

item anterior. As condições do microscópio eletrônico e do analisador para realização das microanálises foram:

- Tensão de aceleração: 20KV;
- Corrente do feixe: 600pA;
- Tempo vivo de análise (“live time”): 100s;
- Tempo morto de análise (“dead time”): 30s
- Taxa de contagem aproximada (“count rate”): 3000 contagens/s
- Inclinação da amostra : 0°;
- Distância de trabalho: 25mm.

A medida da corrente do feixe foi feita através de uma Gaiola de Faraday²⁵¹ construída a partir de uma peça de alumínio com um furo de $\approx 1\text{mm}$, coberto com a abertura de uma lente objetiva cujo furo tinha cerca de $10\mu\text{m}$. O feixe era direcionado para este furo e a corrente era lida em um dispositivo que indicava a corrente eletrônica escoando para a amostra.

O sistema informatizado conectado à microssonda recebia o espectro de energias coletado e realizava as correções da radiação de fundo (“Background Radiation”), de perdas de contagem (“Count Loss”) e as correções de número atômico, absorção e fluorescência (“ZAF”)²⁵⁰.

Para garantir a maior estabilidade possível da microssonda, antes da realização das microanálises o microscópio permanecia ligado por um período de aproximadamente uma hora e meia, durante o qual a corrente do feixe era monitorada. Após a estabilização, ao início de cada período de medidas, espectros de padrões certificados de estanho e de cobre puros eram coletados. Após a coleta destes espectros, as 4 amostras de referência descritas no item 3.5.6.1 eram analisadas para verificar o funcionamento da microssonda. Então, iniciavam-se as microanálises nas amostras desejadas.

As microanálises eram fornecidas na sua forma não normalizada e caso estivessem corretas, a somatória dos teores de cobre e estanho deveria aproximar-se de 100%. Adotou-se arbitrariamente que um valor $100\pm 1,5\%$ seria aceito. Posteriormente as microanálises eram normalizadas, o que diminui possíveis efeitos de instabilidades eletrônicas do microscópio²⁵¹. Outro indicador da qualidade da microanálise usado foi um índice fornecido pelo sistema, chamado de Índice de Aderência²⁵² (“Fit Index”). Este índice é uma taxa do desvio entre o espectro coletado na amostra e o espectro coletado no padrão pelo erro estatístico de contagem. Nas mesmas condições de contagem, um menor índice de aderência significa uma melhor análise. Um índice não muito maior do que 1 indica uma microanálise correta²⁵², portanto aceitaram-se apenas as microanálises com índices menores do que 2. Caso algum dos dois critérios

mencionados acima não fossem satisfeitos, a microanálise era desprezada e realizada novamente após algum ajuste da microssonda.

Neste subitem descreveu-se o procedimento utilizado para realização de cada microanálise. Os próximos dois subitens mostram a sistemática adotada na execução de um conjunto de microanálises para a caracterização da microsegregação. Apesar de duas metodologias terem sido testadas, apenas o método estatístico foi adotado para todas as amostras, como descrito abaixo.

3.5.6.3 Método Estatístico

O procedimento descrito no item 2.2.2.2 , que utiliza microanálises em coordenadas aleatórias, foi adotado para caracterizar a microsegregação de todas as fatias analisadas. As medidas foram feitas nas seções transversais das fatias tipo “M” , definidas no item 3.5.1.

Após o procedimento inicial descrito no item anterior ter sido executado, cerca de 100 microanálises foram realizadas em locais cujas coordenadas foram fornecidas por uma tabela de números aleatórios²¹⁵ e impostas ao sistema de coordenadas do microscópio eletrônico.

As microanálises aleatórias foram utilizadas para a construção de curvas de teor de estanho em função da fração volumétrica acumulada como descrito no item 2.2.2.2.

3.5.6.4 Método Tradicional

Foi utilizado um procedimento análogo ao descrito no item 2.2.2.2 para medida de microsegregação, executando-se diversas microanálises ao longo de linhas imaginárias que atravessavam braços dendríticos. Os caminhos desejados eram facilmente definidos no microscópio eletrônico através de uma imagem com contraste de elétrons retroespalhados. Este tipo de procedimento supõe a existência de dendritas e braços dendríticos bem definidos no plano de polimento, dificultando a análise de algumas amostras onde isto não ocorria. Conseqüentemente, optou-se pelo método estatístico após utilização do método tradicional nas fatias **3M** dos ensaios **Eq-SemInoc** e **Col-SemInoc**.

A figura 3.9 mostra os tipos de caminhos ao longo dos quais foram feitas as microanálises.

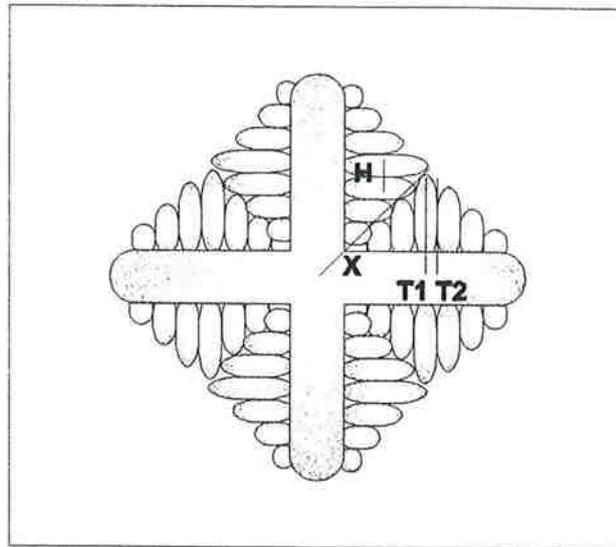


Figura 3.9 - Caminhos percorridos por microanálises pontiformes para caracterização da microsegregação de uma determinada dendrita através do método tradicional.

3.5.6.5 Medida de Concentração Mínima na Dendrita

Foi mencionado no item 2.2.2.2 que a concentração mínima no centro de uma dendrita também é um possível índice de microsegregação recomendado em microestruturas que apresentam precipitados. Foi mostrado também no item 2.6 que, no caso de dendritas colunares, a mínima concentração de soluto estaria próxima ao eixo longitudinal do braço primário (para um coeficiente de partição $k < 1$).

Algumas fatias do tipo “M” foram escolhidas para a medida da concentração mínima na dendrita. No caso de fatias retiradas da zona colunar dos lingotes, examinou-se a seção transversal, porém as fatias com morfologia equiaxial ou globular foram analisadas ou na seção transversal ou longitudinal, já que nenhuma diferença foi observada entre as mesmas. O procedimento para a medida da mínima concentração na região de uma determinada dendrita baseou-se na imagem de elétrons retroespalhados obtida no microscópio eletrônico. As regiões mais escuras são as mais pobres em estanho, que é o elemento de maior número atômico nesta liga ($Z_{Sn}=50$; $Z_{Cu}=29$). As regiões de menores teores de estanho estavam sempre próximas ao eixo longitudinal dos braços primários das dendritas colunares e equiaxiais. No caso da morfologia definida como globular, observada na fatia 1M da condição experimental Col-Inoc, nota-se que as regiões de menor teor de estanho estão nos centros dos glóbulos.

Desta forma, através da imagem com contraste de elétrons retroespalhados, identificava-se o ponto com maior probabilidade de possuir a mínima concentração de estanho e realizava-se uma primeira microanálise. Escolhiam-se, então, duas direções perpendiculares a este ponto e executavam-se duas microanálises em dois pontos sobre cada uma das duas retas que definiam estas direções. Cada um dos dois pontos estavam

localizados à distância de aproximadamente $4\mu\text{m}$ da primeira microanálise realizada, em direções opostas, como mostra a figura 3.10.

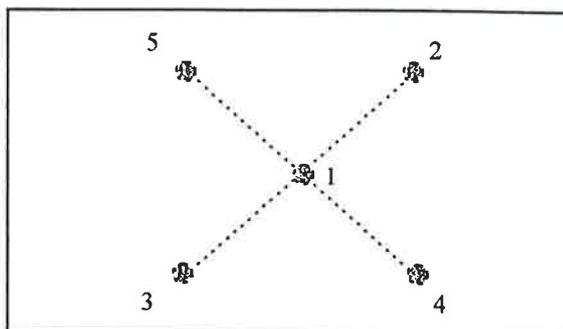


Figura 3.10 - Seqüência de microanálises para obtenção da concentração mínima na dendrita.

Após executadas as cinco microanálises indicadas na figura 3.10 era possível deduzir se o primeiro ponto era um ponto de mínimo do teor de estanho na região escolhida. Caso contrário, a sonda era deslocada para o ponto de menor teor de estanho entre os quatro, e o procedimento era repetido até se atingir o ponto de mínimo. Em cada fatia analisada, cinco medidas de concentração mínima foram feitas e o valor médio foi reportado.

3.5.6.6 Medida da Fração Volumétrica de Eutetóide

A medida da fração volumétrica do microconstituente eutetóide ($\alpha + \delta$) também foi utilizada para caracterizar o nível de microsegregação nas fatias tipo “M”. A quantidade de eutetóide, ou fase δ , está diretamente relacionada com a quantidade de fase peritética formada no término da solidificação²⁵³, que depende do nível de microsegregação das amostras. O eutetóide ($\alpha + \delta$), mostrado na figura 3.11, foi identificado metalograficamente após comparação com a microestrutura mostrada por Acharya e Mukunda²⁵⁴. Algumas microanálises foram feitas sobre a fase identificada como δ e os teores de estanho oscilaram entre 31 e 33%Sn (peso), muito próximos da composição da fase δ indicada no diagrama de fases (32,55%Sn) do sistema Cu-Sn²⁶. As possíveis variações em relação ao valor 32,55%, que foi determinado, entre outros, por Owen e Williams²⁵⁵ através da técnica de difração de raios-x, podem existir devido a erros analíticos da microsonda somados ao fato de que a região de análise (“pêra de análise”) pode abranger parte da fase α do eutetóide.

A medida da fração volumétrica de eutetóide em cada campo analisado foi determinada através da fração de pontos de uma grade que coincidia com o microconstituente em questão⁷³. Um microscópio Olympus BX60M com uma ocular

contendo o desenho de uma grade de 100 pontos foram utilizados para a medida da fração volumétrica de 80 campos em cada fatia tipo "M".

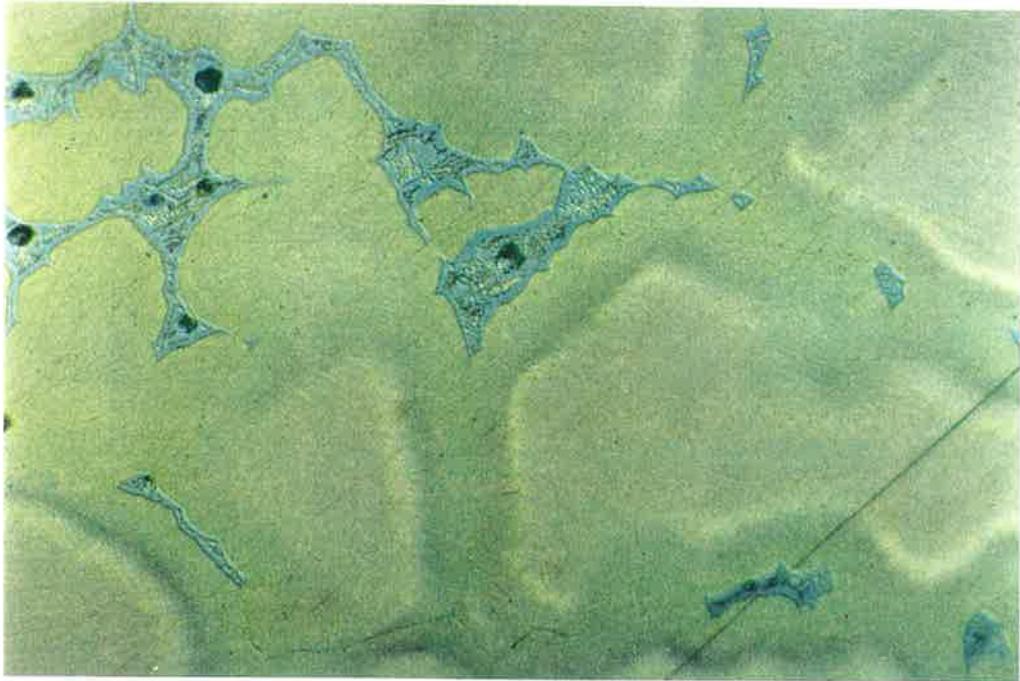


Figura 3.11 - Microestrutura da seção transversal, fatia **4M** do ensaio **Eeq-SemInoc**, mostrando o eutetóide $\alpha + \delta$ (fase azulada). Ataque inicial com reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 .; Ataque final com reagente: 500ml Etanol, 25gr. FeCl_3 , 15ml. Aumento 380x.

As metodologias empregadas neste trabalho foram todas descritas acima. O próximo item mostrará os resultados obtidos a partir destes métodos.

4 - RESULTADOS

O conjunto de resultados apresentados abaixo foi classificado em três categorias: análises químicas, caracterização térmica e caracterização macro e microestrutural.

4.1 ANÁLISES QUÍMICAS

Através dos métodos mencionados no item 3.5.2, obtiveram-se as análises químicas e os desvios padrão analíticos mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Análises químicas das fatias do tipo "A", indicadas na figura 3.7, executadas através dos métodos mostrados na tabela 3.9.

Fatia	Identificação do Ensaio				
	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
1A	%Sn=8,5±0,2 %Zr =0,02	%Sn=8,2±0,2 %Cu=91,7±0,1	%Sn=8,3±0,1 %Zr =0,03	%Sn=8,0±0,0	-
2A	%Sn=8,5±0,1 %Zr = 0,02	%Sn=8,2±0,0 %Cu=91,7±0,1	%Sn=8,2±0,1 %Zr = 0,03	%Sn=8,0±0,1	%Sn=7,4±0,0
3A	%Sn=7,6±0,1 %Zr = 0,02	%Sn=7,9±0,2 %Cu=92,0±0,1	%Sn=8,5±0,1 %Zr = 0,03	%Sn=7,7±0,1	%Sn=7,3±0,1

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Serão mostradas as curvas de temperatura em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares, bem como as informações extraídas destas curvas, a saber: os coeficientes de transferência de calor entre o metal e a base de cobre (h_M) e na interface metal-parede isolante (hm), a taxa de resfriamento média na solidificação (R) e o tempo local de solidificação (t_L).

4.2.1 Curvas de Temperatura

As curvas experimentais de temperatura em função do tempo, obtidas como descrito no item 3.2.2, estão mostradas nas figuras abaixo.

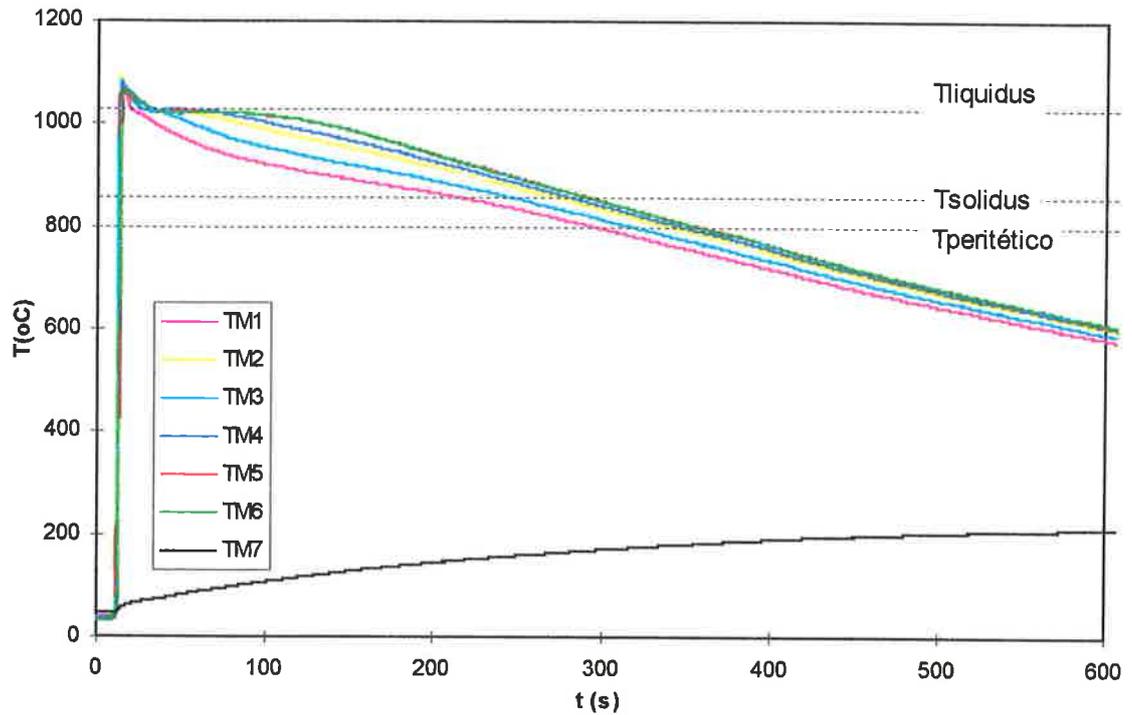
Ensaio Eq-Inoc:

Figura 4.1 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares TM1 a TM6, nas posições indicadas na tabela 3.2.

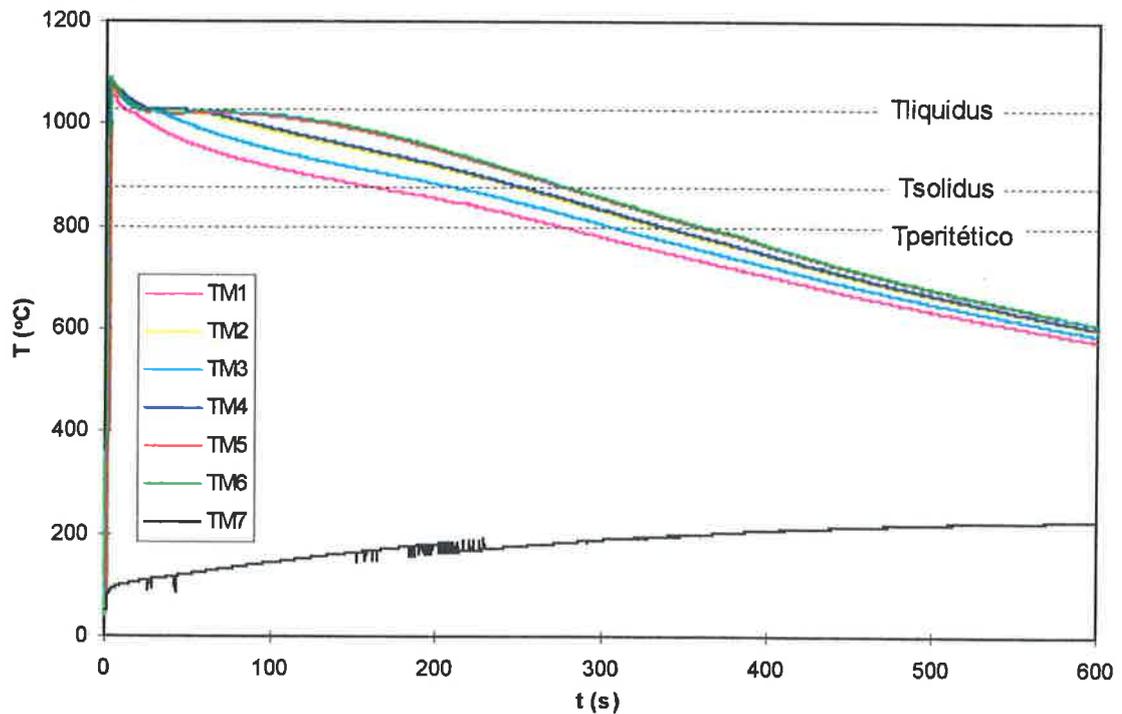
Ensaio Eq-SemInoc:

Figura 4.2 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares TM1 a TM6, nas posições indicadas na tabela 3.2.

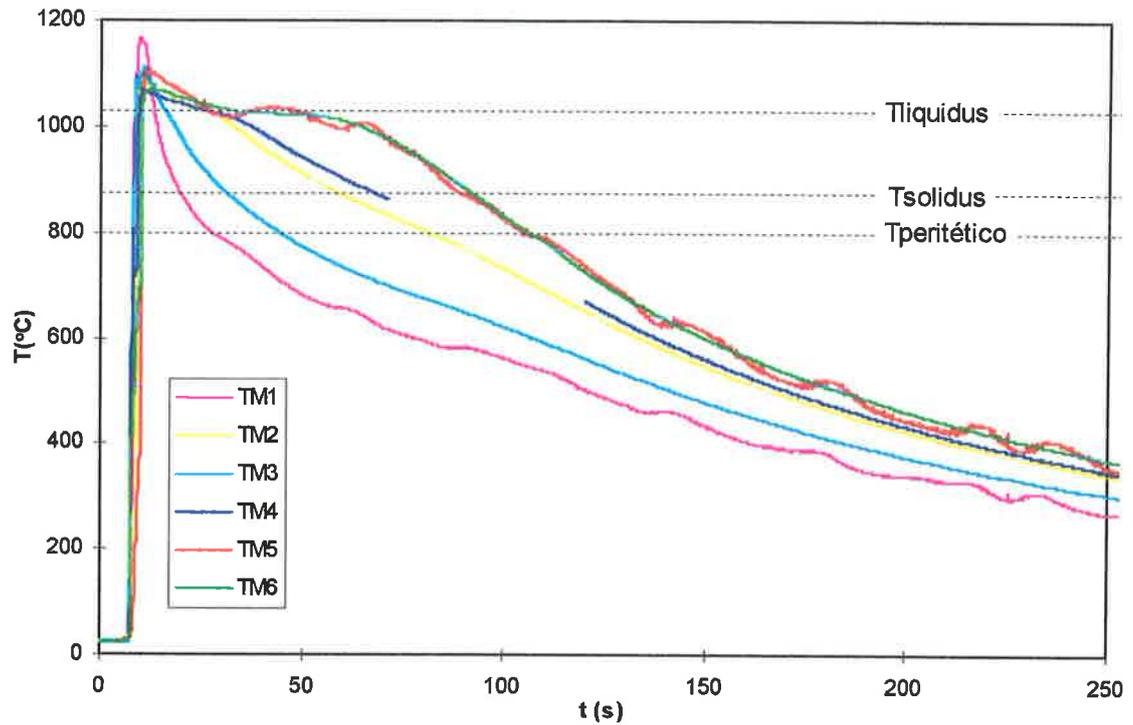
Ensaio Col-Inoc:

Figura 4.3 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares TM1 a TM6, nas posições indicadas na tabela 3.2.

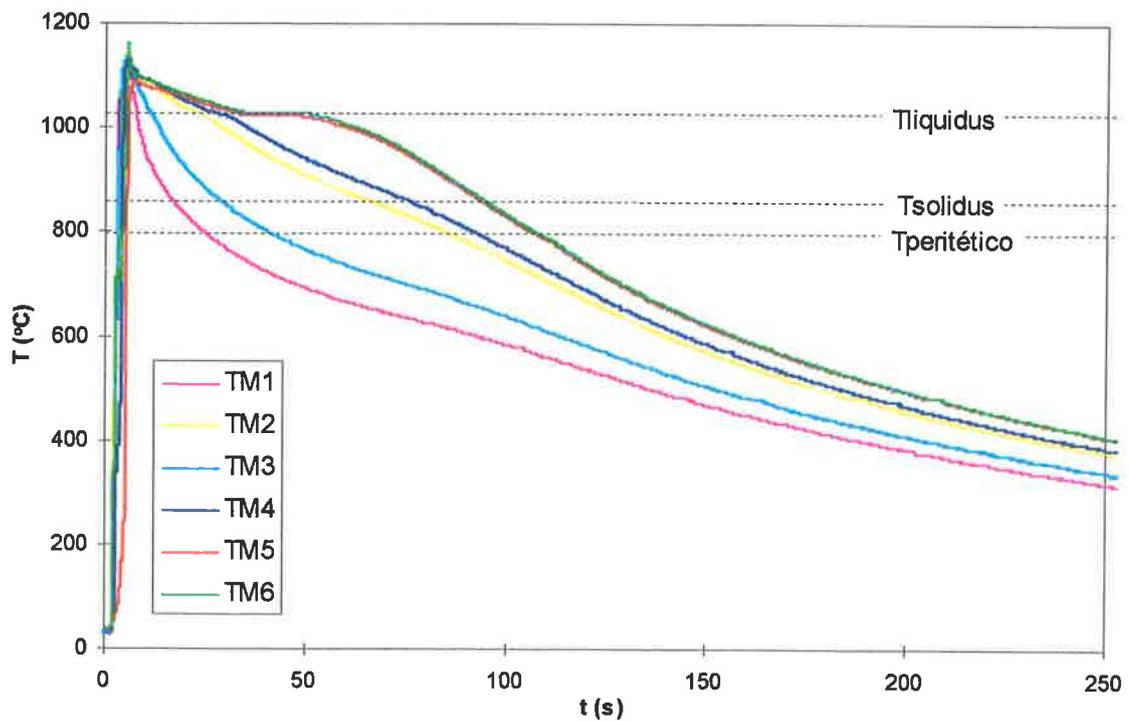
Ensaio Col-SemInoc:

Figura 4.4 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares TM1 a TM6, nas posições indicadas na tabela 3.2.

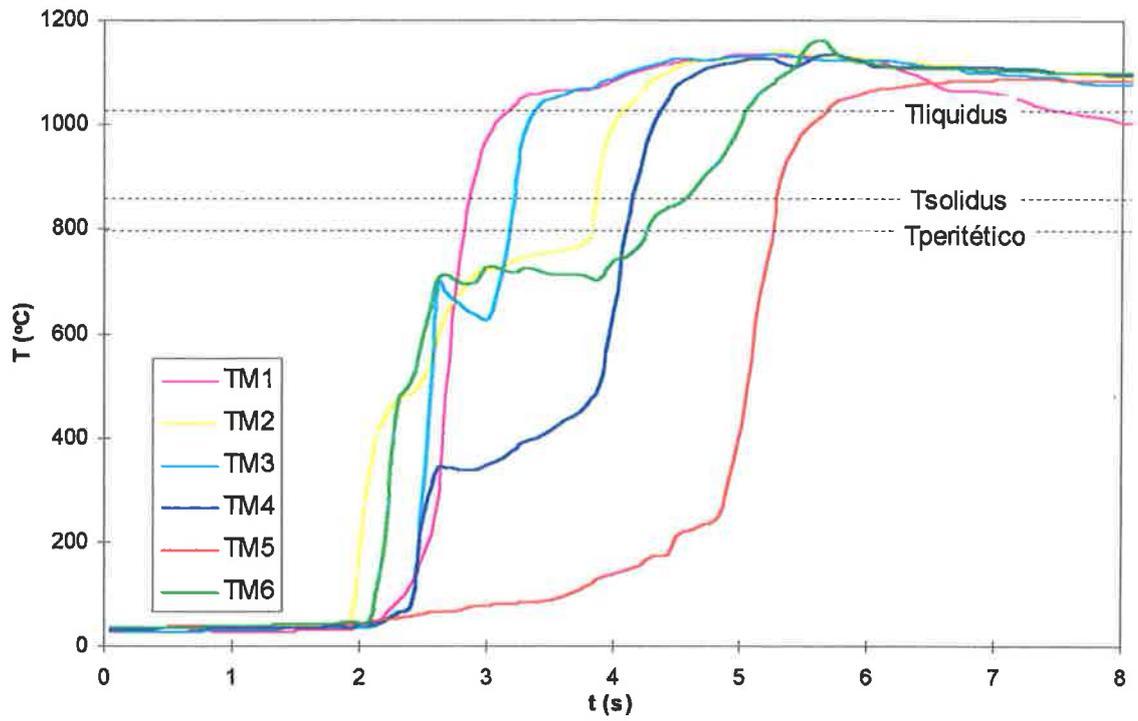


Figura 4.5 - Ampliação da figura 4.4.

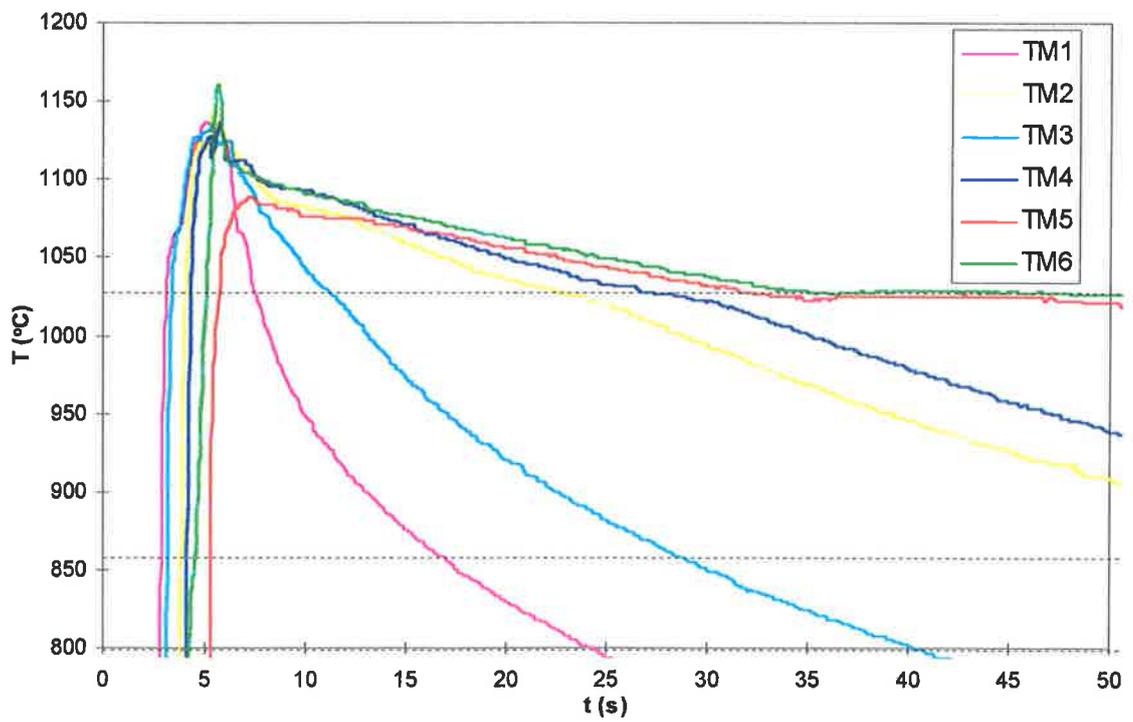


Figura 4.6 - Ampliação da figura 4.4.

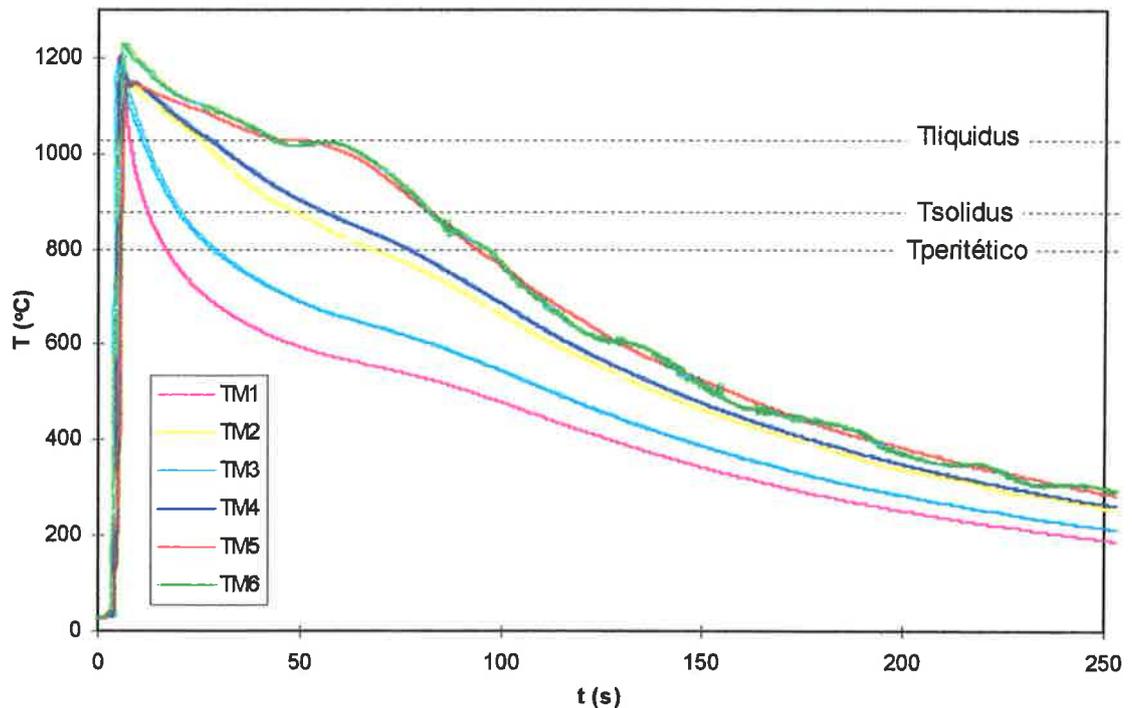
Ensaio RCol-SemInoc:

Figura 4.7 - Curvas de temperatura medidas (TM) em função do tempo obtidas com o auxílio dos termopares TM1 a TM6, nas posições indicadas na tabela 3.2.

4.2.2 Taxa de Resfriamento Média e Tempo Local de Solidificação

A taxa de resfriamento média (R) e o tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas (figura 3.2) foram calculados como descrito no subitem 3.3. Os resultados estão mostrados nas tabelas e figuras abaixo para cada ensaio.

Tabela 4.2 - Tempo local de solidificação (t_L) obtido a partir do sinal de cada termopar (TM), cujas posições estão indicadas na tabela 3.2.

TM	Tempo Local de Solidificação (s)				
	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
1	158	151	6,2	7,5	4,5
2	217	227	33,8	37,5	23,5
3	192	192	15,0	14,7	9,0
4	227	227	41,2	43,2	28,8
5	238	257	*	58,5	37,0
6	238	260	58,8	56,2	*

* O sinal do termopar oscilou e o tempo local não foi calculado.

Tabela 4.3 - Taxa de resfriamento média (R) obtida a partir do sinal de cada termopar (TM), cujas posições estão indicadas na tabela 3.2.

TM	Taxa de Resfriamento Média (°C/s)				
	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
1	0,96	1,00	24,5	20,2	33,8
2	0,70	0,67	4,5	4,0	6,5
3	0,79	0,79	10,1	10,4	16,9
4	0,67	0,67	3,7	3,5	5,3
5	0,64	0,59	*	2,6	4,1
6	0,64	0,58	2,6	2,7	*

* O sinal do termopar oscilou e o tempo local não foi calculado.

Eq-Inoc:

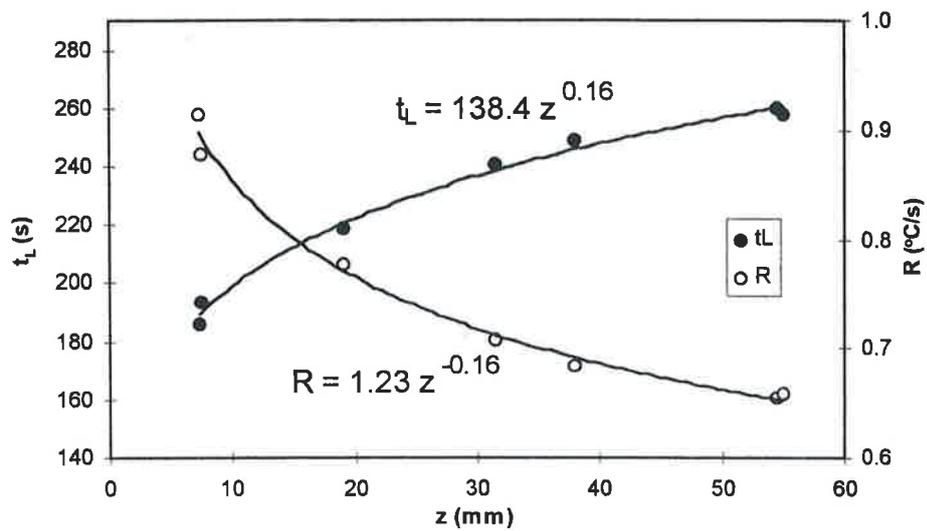


Figura 4.8 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

Eq-SemInoc:

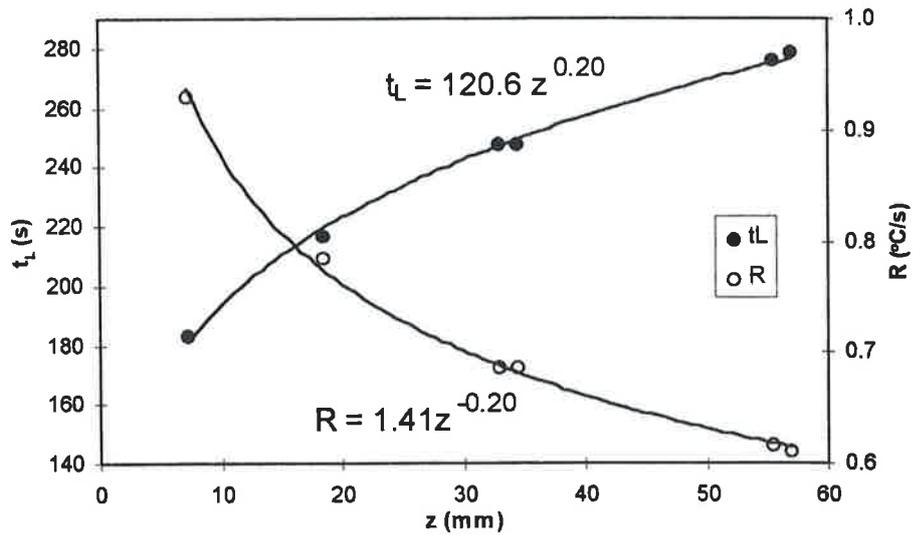


Figura 4.9 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (**R**) e tempo local de solidificação (**t_L**) em função da altura (**z**) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

Col-Inoc:

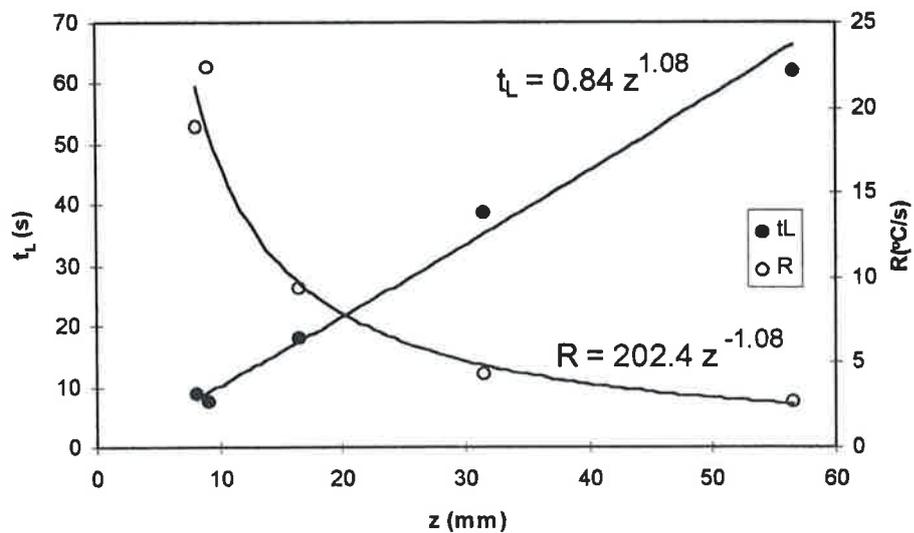


Figura 4.10 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (**R**) e tempo local de solidificação (**t_L**) em função da altura (**z**) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

Col-SemInoc:

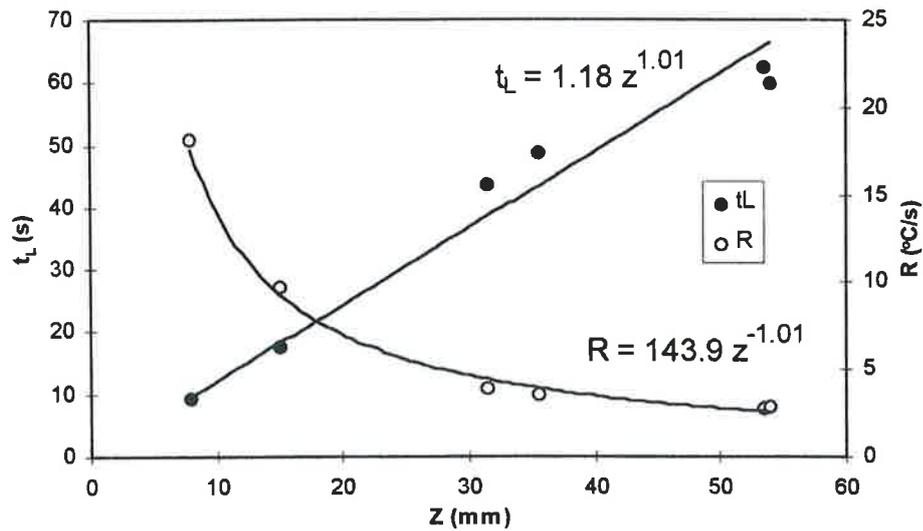


Figura 4.11 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

RCol-SemInoc:

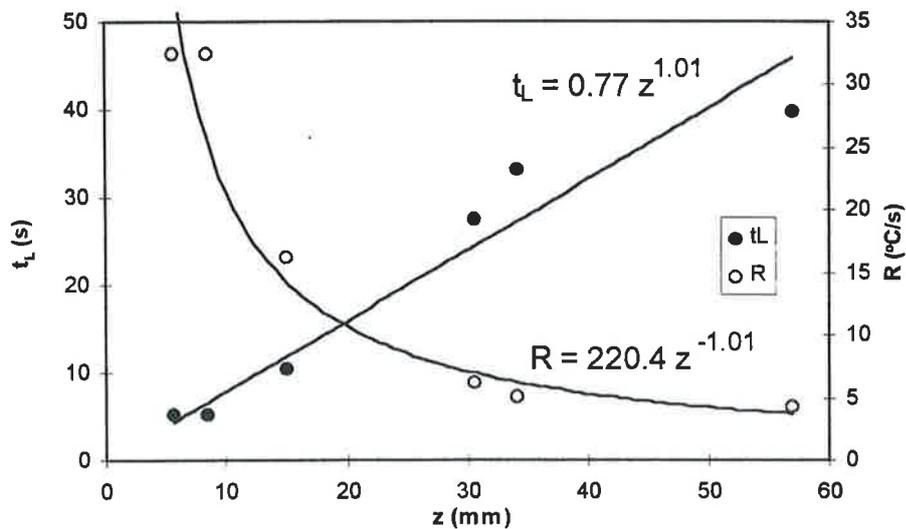


Figura 4.12 - Taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e tempo local de solidificação (t_L) em função da altura (z) ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. As equações foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

4.2.3 Coeficiente de Transferência de Calor

Os coeficientes de transferência de calor na interface metal-parede cilíndrica isolante (h_m) e entre o metal e a base de cobre (h_M), calculados da forma descrita no item 3.4, estão mostrados nas tabelas e figuras abaixo.

Tabela 4.4 - Coeficiente de transferência de calor global e médio (h_m) na interface metal-parede cilíndrica isolante.

Condições Experimentais	h_m ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
Eq-Inoc	903
Eq-SemInoc	2019
Col-Inoc	258
Col-SemInoc	5375
RCol-SemInoc*	0

* ensaio definido como repetição.

Tabela 4.5 - Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (h_{Mm}) entre o metal e a base maciça de cobre em função do tempo.

h_{Mm} ($W.m^{-2}.K^{-1}$)		
Condições Experimentais		
Tempo(s)	Eq-Inoc	Eq-SemInoc
0	766	746
300	753	991
400	355	476
500	366	394

Tabela 4.6 - Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (h_{Mr}) entre o metal e a água de refrigeração (base refrigerada a água) em função do tempo.

h_{Mr} ($W.m^{-2}.K^{-1}$)			
Condições Experimentais			
Tempo(s)	Col-Inoc	Col-SemInoc	RCol-SemInoc
0,0	7980	6294	9894
12,5	3330	3364	5330
25,0	3583	3168	5361
50,0	3453	2651	4287
75,0	3300	2782	4064
100,0	2435	2059	3048
175,0	1594	1292	2323
250,0	1414	1153	2026

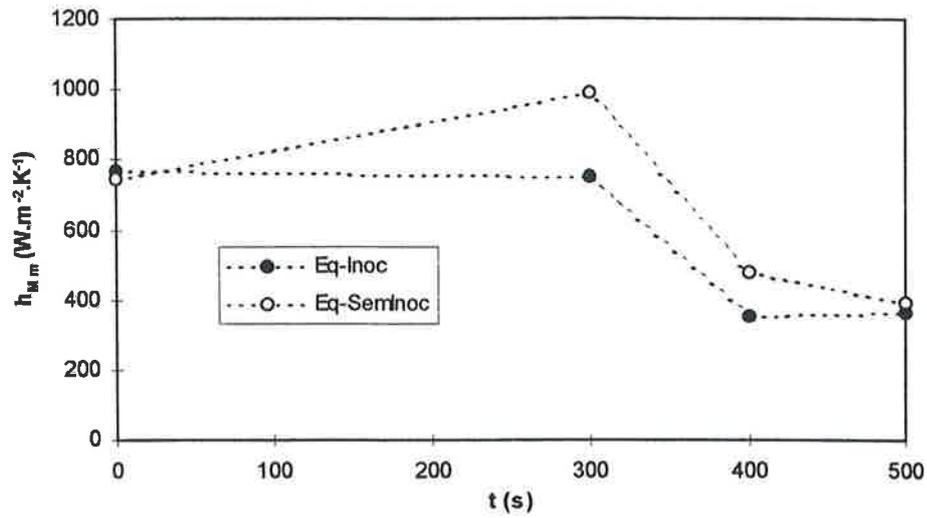


Figura 4.13- Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (h_{Mm}) entre o metal e a base de cobre maciça em função do tempo nas condições experimentais **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**.

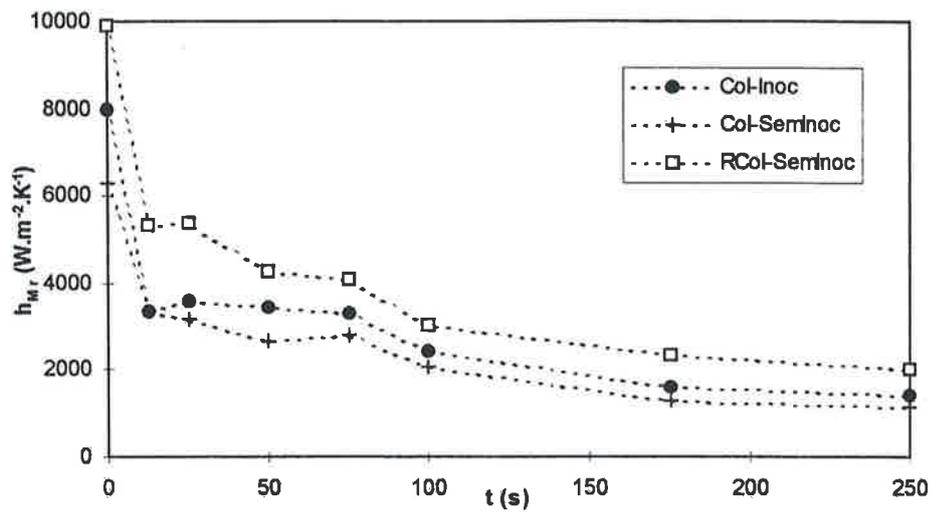


Figura 4.14- Coeficiente de transferência de calor global e instantâneo (h_{Mr}) entre o metal e a água de refrigeração (base de cobre refrigerada) em função do tempo nas condições experimentais **Col-Inoc**, **Col-SemInoc** e **RCol-SemInoc**.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL

As medidas de espaçamento entre braços dendríticos e de microsegregação e as fotografias das macro e microestruturas estão mostradas a seguir.

4.3.1 Espaçamento entre Braços Dendríticos

O espaçamento entre braços dendríticos primários e secundários foi medido nas fatias tipo "M", definidas na figura 3.7, segundo o procedimento descrito no item 3.5.5. Estas medidas foram relacionadas com a posição da fatia examinada ao longo do eixo (z), definido na figura 3.2. Os resultados estão mostrados nas tabelas e figuras abaixo.

Tabela 4.7 - Espaçamento entre braços dendríticos secundários (S_{II}) medido nas diversas fatias dos vários ensaios. A coordenada (z) de cada fatia ao longo do eixo longitudinal, o número de campos examinados, o desvio padrão da amostra (σ_{n-1}) e o intervalo ao redor da média (I.C.) com um nível de confiança de 95% também estão indicados.

Ensaio	Fatia	z (mm)	S_{II} (μm)	No. Campos	σ_{n-1}	I.C. (95%)
Eq-Inoc	1M	8	44	18	6	3
	2M	16	46	24	6	3
	3M	27	47	16	10	6
	4M	45	49	9	10	8
Eq-SemInoc	1M	7	42	14	4	3
	2M	14	45	9	6	5
	3M	23	50	18	8	4
	4M	38	49	11	10	7
Col-Inoc	1M	5	22*	5	2	3
	2M	14	18	16	3	2
	3M	24	22	22	3	1
	4M	36	22	24	3	1
Col-SemInoc	1M	5	15	13	2	1
	2M	12	20	14	2	1
	3M	23	24	14	3	2
	4M	40	26	20	3	2
RCol-SemInoc	1M	7	9	12	2	1
	2M	16	17	32	2	1
	3M	27	21	15	3	2
	4M	42	23	22	3	1

*Tamanho dos glóbulos da estrutura mencionada no subitem 3.5.5.

Tabela 4.8 - Espaçamento entre braços dendríticos primários (S_I). A coordenada (z) de cada fatia examinada ao longo do eixo longitudinal, o número de campos examinados, o desvio padrão da amostra (σ_{n-1}) e o intervalo ao redor da média (I.C.) com um nível de confiança de 95% também estão indicados.

Ensaio	Fatia	z (mm)	S_I (μm)	No. Campos	σ_{n-1}	I.C. (95%)
Eq-SemInoc	1M	14	180	4	20	30
	2M	27	180	4	20	30
Col-SemInoc	1M	5	40	10	10	3
	2M	12	64	10	11	9
	3M	23	94	10	11	8
	4M	40	130	8	12	11
RCol-SemInoc	1M	7	39	8	2	2
	2M	16	49	10	3	2
	3M	27	80	10	13	10
	4M	42	103	10	12	9

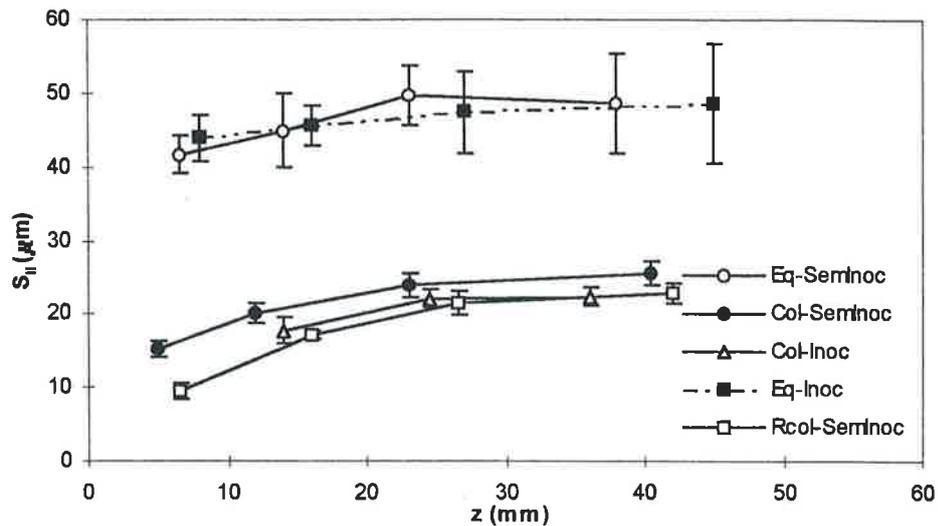


Figura 4.15 - Medida do espaçamento entre braços dendríticos secundários (S_{II}) em função da posição da fatia examinada ao longo do eixo (z), definido na figura 3.2.

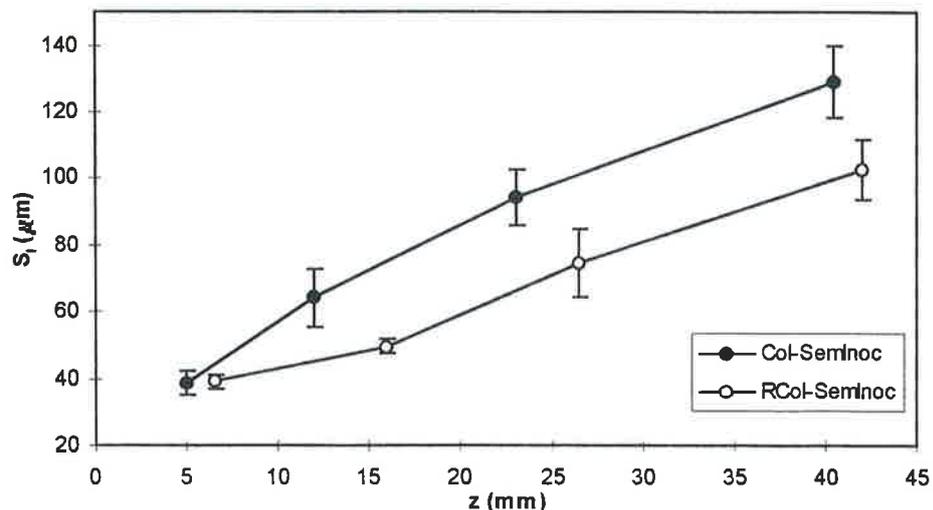


Figura 4.16 - Medida do espaçamento entre braços dendríticos primários (S_I) em função da posição da fatia examinada ao longo do eixo (z), definido na figura 3.2.

4.3.2 Medidas de Microsegregação

A caracterização da microsegregação pelo método estatístico descrito no subitem 3.5.6.3 foi executada em algumas fatias tipo “M”. As curvas de teor de estanho em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v) estão mostradas nas figuras abaixo.

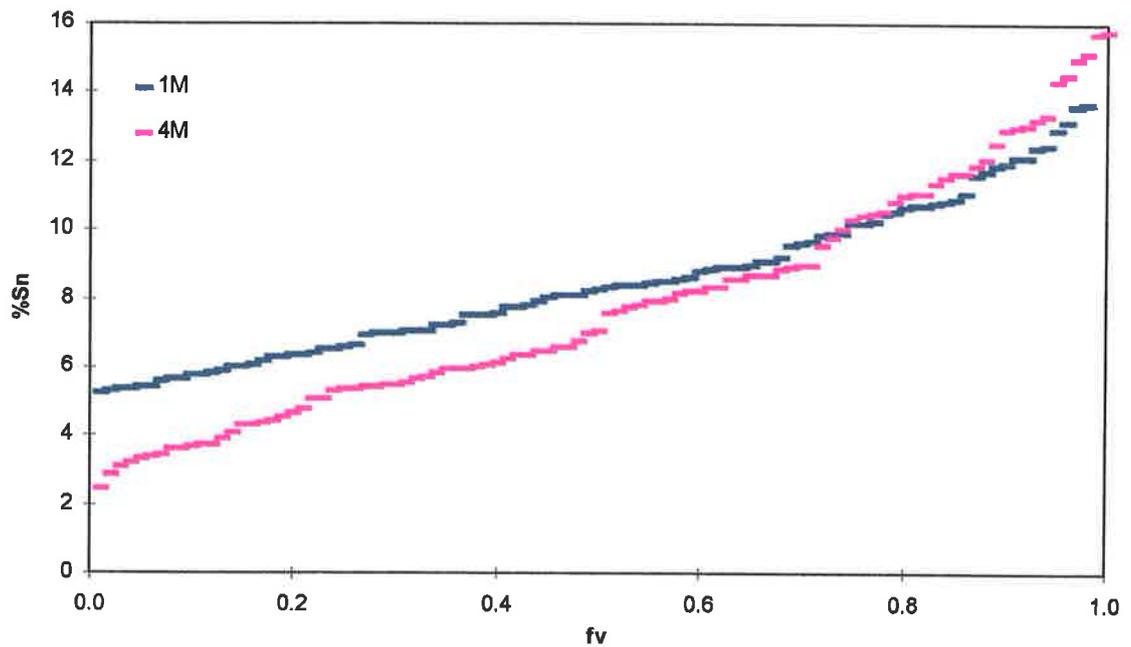
Eq-Inoc:

Figura 4.17 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais Eq-Inoc.

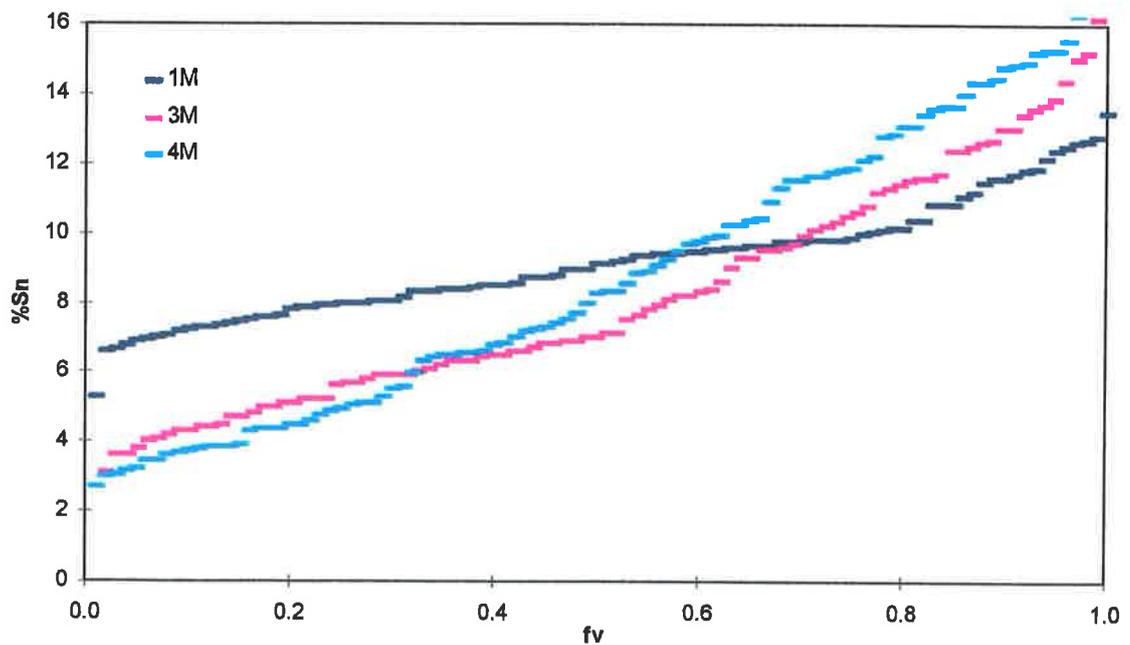
Eq-SemInoc:

Figura 4.18 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais Eq-SemInoc.

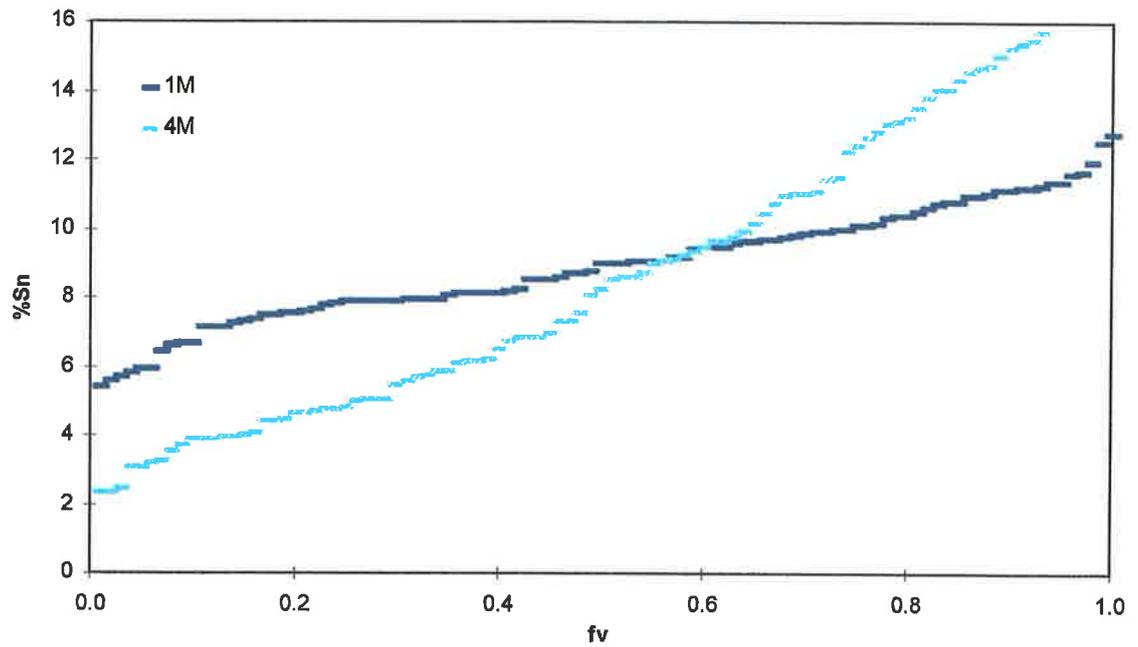
Col-Inoc:

Figura 4.19 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais Col-Inoc.

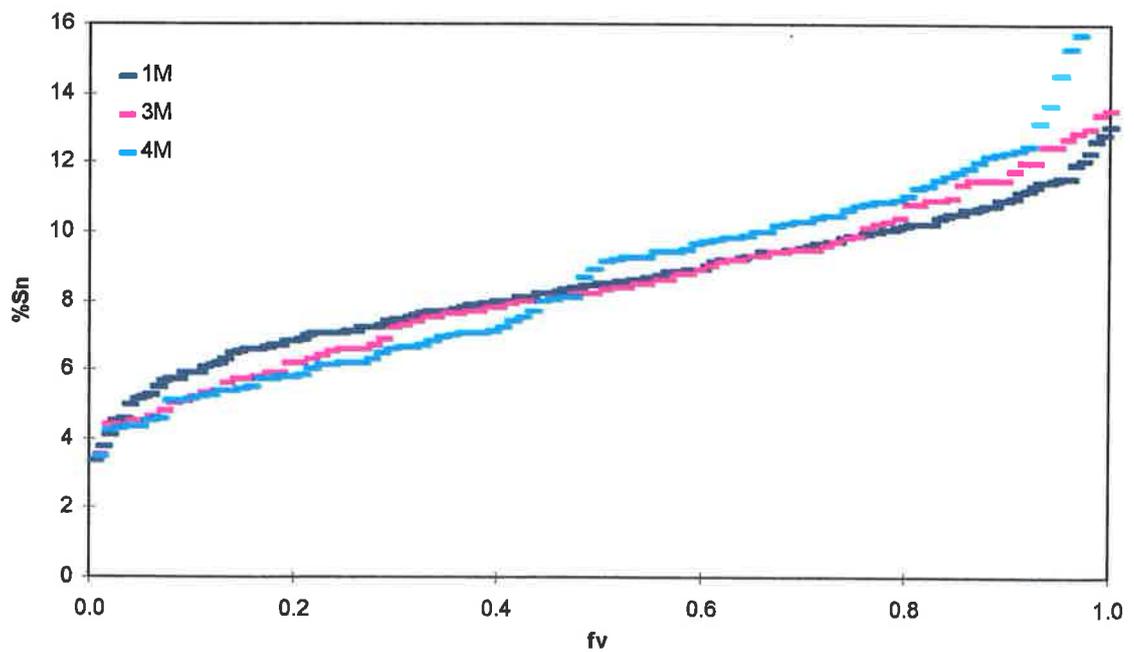
Col-SemInoc:

Figura 4.20 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais Col-SemInoc.

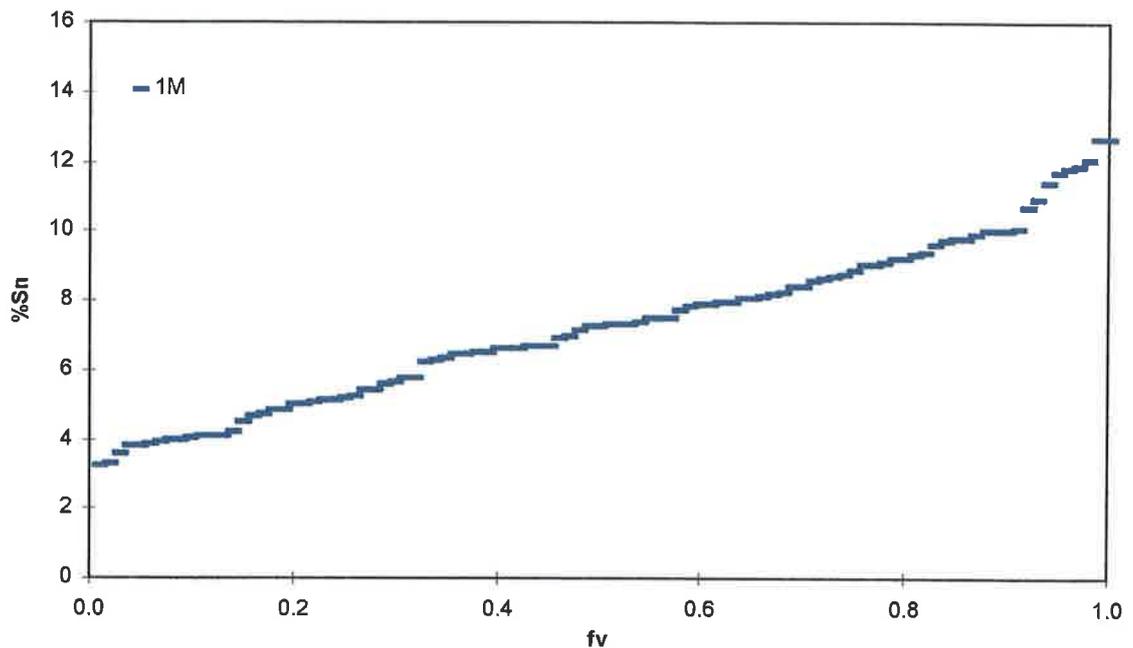
RCol-SemInoc:

Figura 4.21 - Teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (f_v). Condições experimentais **RCol-SemInoc**.

A média das microanálises aleatórias realizadas em cada amostra e o intervalo para estimativa da média com um nível de confiança de 95% estão indicados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Média aritmética das 100 ou 150 microanálises aleatórias executadas em cada uma das fatias tipo "M" escolhidas para análise. O intervalo de estimativa da média (IC) com 95% de confiança também está mostrado.

Fatia	Média das Microanálises Aleatórias									
	%Sn (peso)									
	Eq-Inoc		Eq-SemInoc		Col-Inoc		Col-SemInoc		RCol-SemInoc	
	%Sn	IC ^a	%Sn	IC ^a	%Sn	IC ^a	%Sn	IC	%Sn	IC ^a
1M	8,8	±0,6	9,2	±0,3	8,9	±0,3	8,5	±0,3 ^b	7,3	±0,5
3M	-	-	8,3	±0,8	-	-	8,4	±0,5 ^a	-	-
4M	7,8	±0,7	8,9	±0,9	9,4	±1,2	9,0	±0,8 ^a	-	-

a- Intervalo com 95% de confiança obtido a partir de 100 microanálises;

b- Intervalo com 95% de confiança obtido a partir de 150 microanálises.

O parâmetro de desvio de segregação (σ_m) foi calculado a partir das microanálises aleatórias de acordo com a equação 2.2 e o resultado está na tabela 4.10. A concentração mínima de estanho (**Cmin**) e a fração volumétrica de eutetóide (**Vv**),

medidas em algumas fatias do tipo "M" segundo os procedimentos definidos nos subitens 3.5.6.5 e 3.5.6.6, respectivamente, também estão indicadas na tabela 4.10.

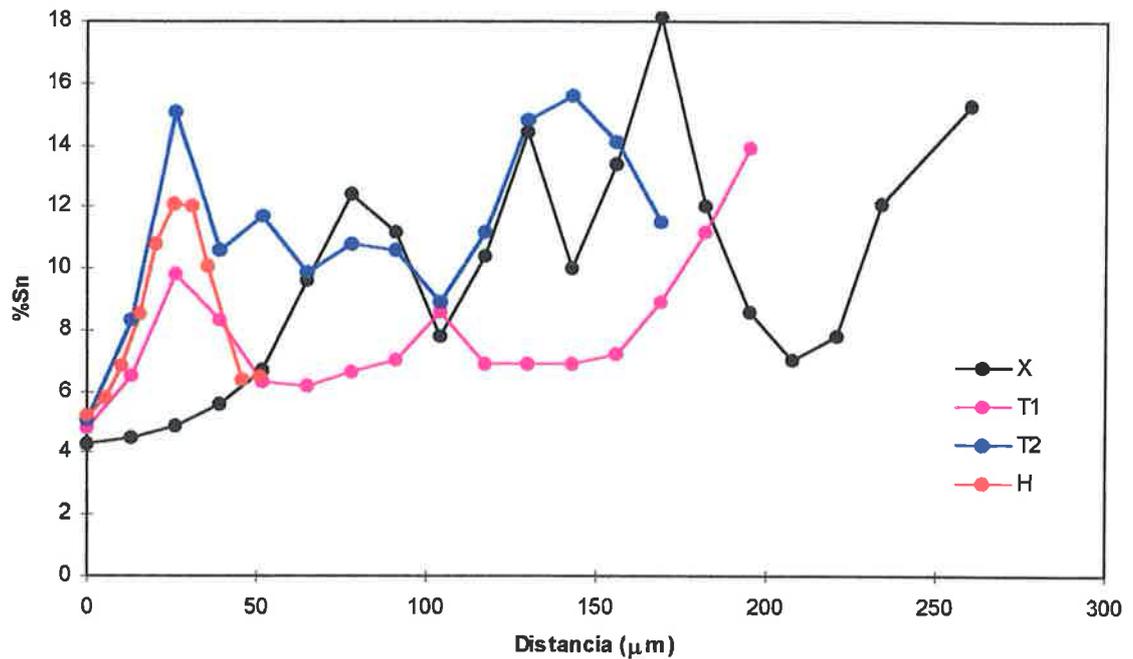
Tabela 4.10 - Índice de desvio de segregação (σ_m), concentração mínima (Cmin) em %Sn(peso) e a fração volumétrica de eutetóide (Vv%) para cada fatia analisada. A coordenada (z) da posição de onde a fatia foi retirada também está indicada. Ao lado de (Cmin) e (Vv) estão mostrados os respectivos intervalos de estimativa com 95% de confiança (IC).

Ensaio	Fatia	z (mm)	σ_m	Cmin	ICc*	Vv	ICv**
Eq-Inoc	1M	8	0,24	4,6	0,4	1,0	0,4
	2M	16	-	-	-	3,1	0,8
	3M	27	-	-	-	7	2
	4M	45	0,36	2,6	0,4	8,0	2,0
Eq-SemInoc	1M	7	0,14	5,0	0,2	0,0	-
	2M	14	-	-	-	0,2	0,1
	3M	23	0,34	-	-	3,3	0,8
	4M	38	0,41	2,50	0,05	4,9	0,8
Col-Inoc	1M	5	0,15	3,2	0,93	0,0	-
	2M	14	-	-	-	3,8	0,5
	3M	24	-	-	-	5,5	0,8
	4M	36	0,43	2,7	0,5	11,0	2,0
Col-SemInoc	1M	5	0,18	3,3	0,3	0,0	-
	2M	12	-	-	-	0,0	-
	3M	23	0,23	-	-	0,21	0,09
	4M	40	0,30	3,1	0,2	2,9	0,6
RCol-SemInoc	1M	7	0,26	-	-	0,0	-
	2M	16	-	-	-	0,0	-
	3M	27	-	-	-	0,0	-
	4M	42	-	-	-	1,7	0,5

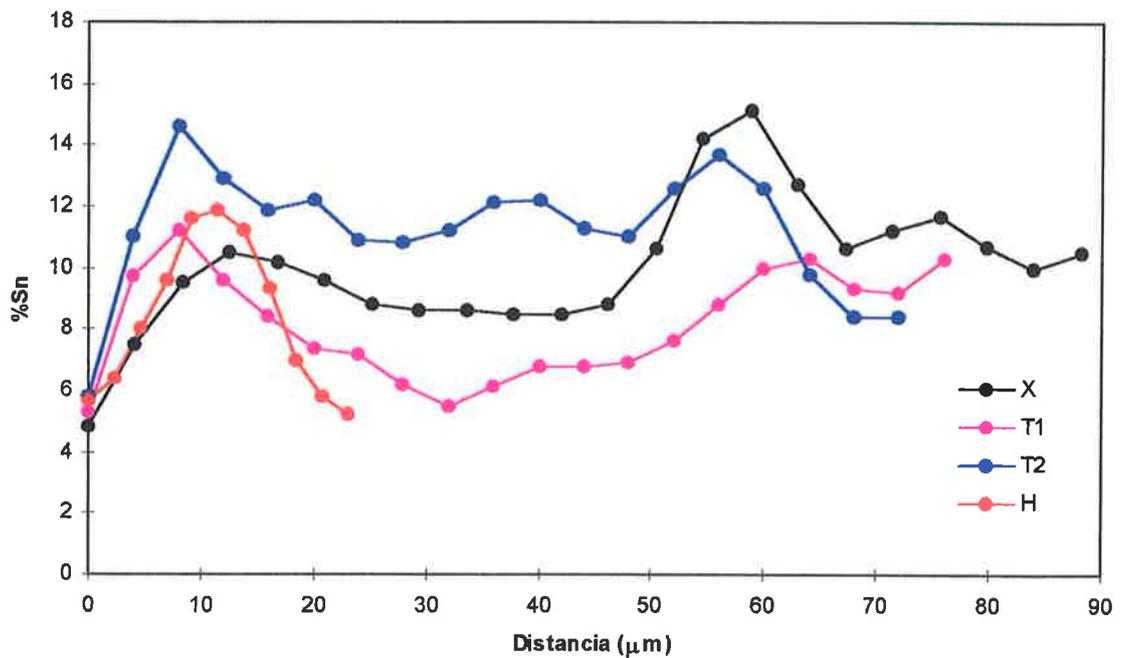
* Calculado a partir de 5 campos medidos;

** Calculado a partir de 80 campos medidos.

Microanálises conduzidas nas fatias 3M dos ensaios definidos como Eq-SemInoc e Col-SemInoc, ao longo de caminhos X, T1, T2 e H atravessando braços dendríticos, foram obtidas como descrito no item 3.5.6.4. Os resultados estão mostrados na figura 4.22.



(a)

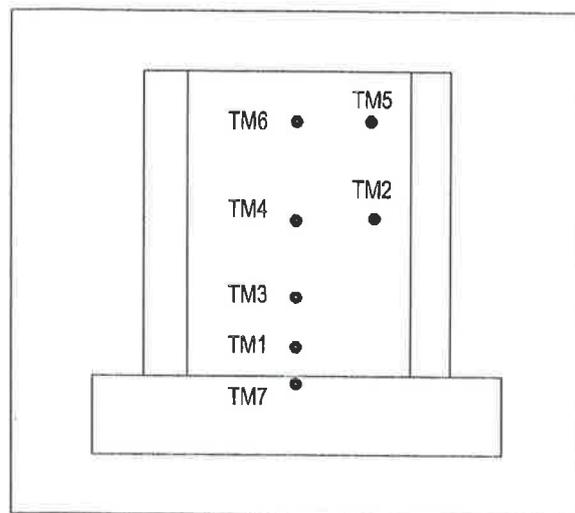


(b)

Figura 4.22 - Curvas de microanálises realizadas (%Sn peso) através dos braços dendríticos das fatias 3M, segundo os caminhos tipo X, T1, T2, H. As fatias foram retiradas das amostras submetidas às condições experimentais: (a) Eq-SemInoc; (b) Col-SemInoc.

4.3.3 Macro e Microestruturas

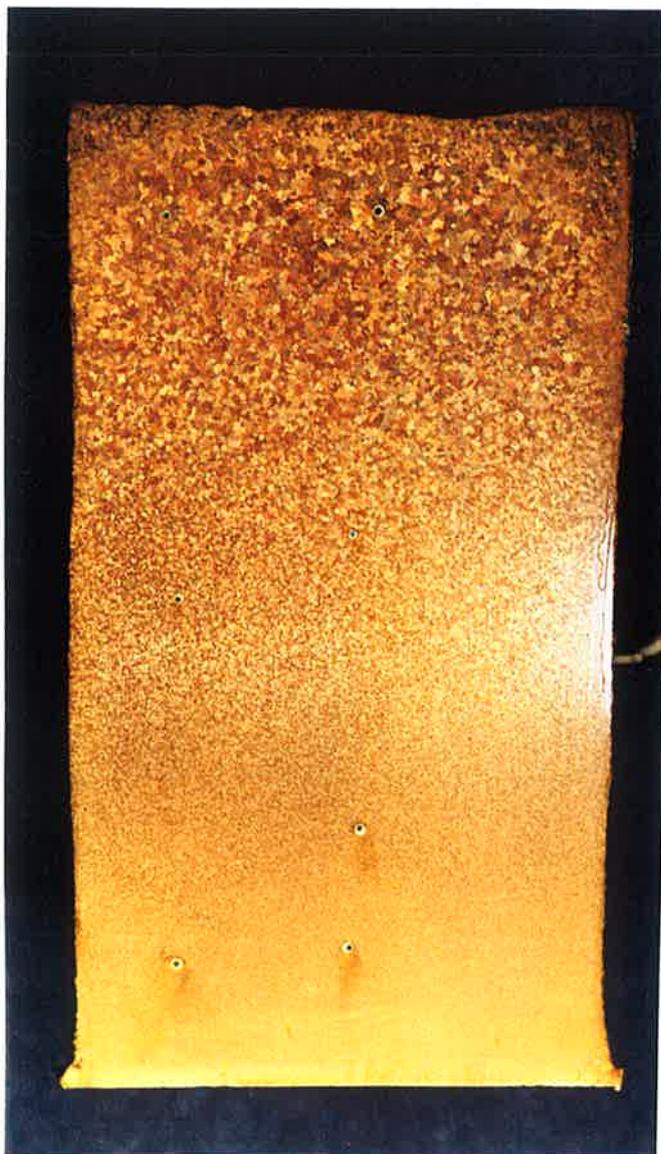
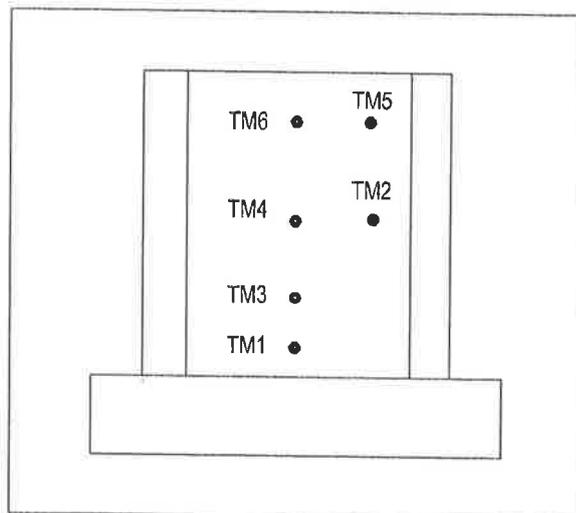
As figuras abaixo mostram a macroestrutura da seção longitudinal das amostras cilíndricas preparadas como descrito nos itens 3.5.1 e 3.5.3.



(a)

(b)

Figura 4.23- Macroestrutura da seção longitudinal das amostras cilíndricas obtidas nas condições: (a) Eq-Inoc e (b) Eq-SemInoc. Reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. Aumento: 2,0X.



(a)

(b)

Figura 4.24- Macroestrutura da seção longitudinal das amostras cilíndricas obtidas nas condições: (a) Col-Inoc e (b) Col-SemInoc. Reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. Aumento: 2,0X.

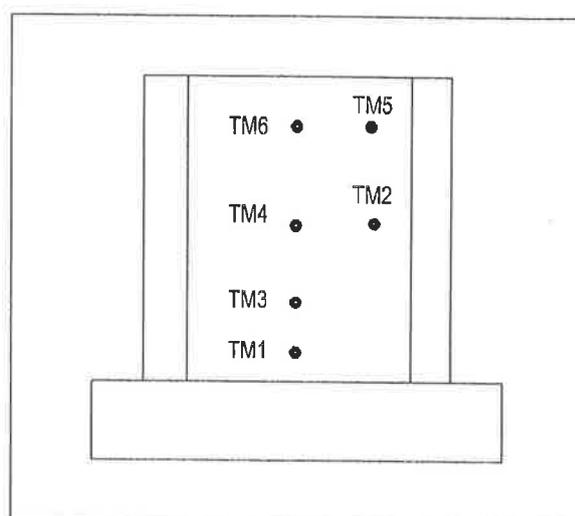
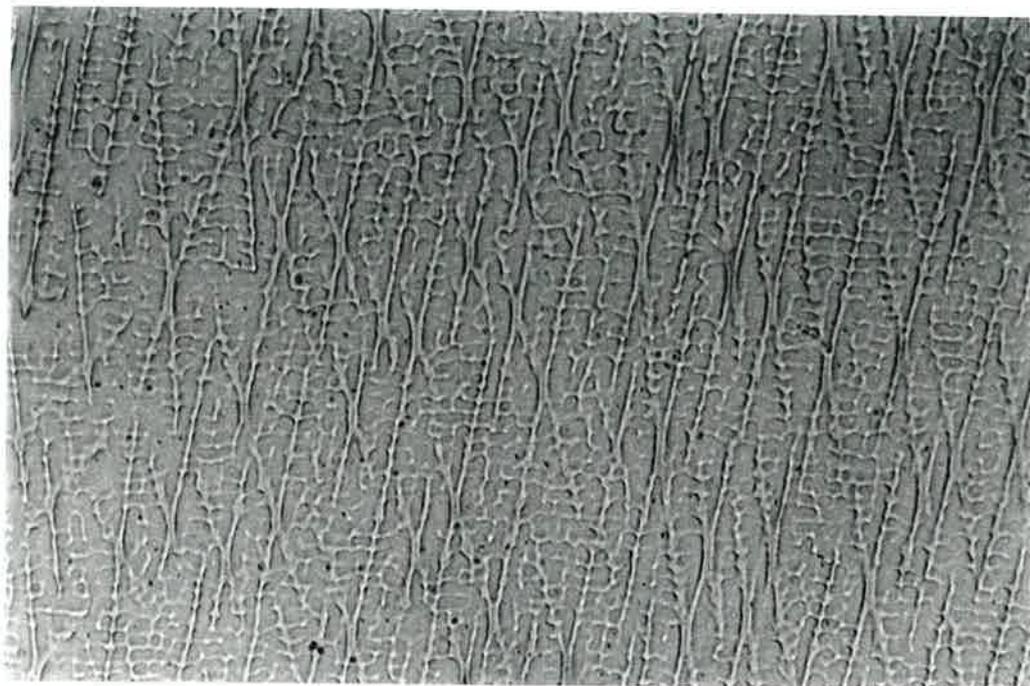
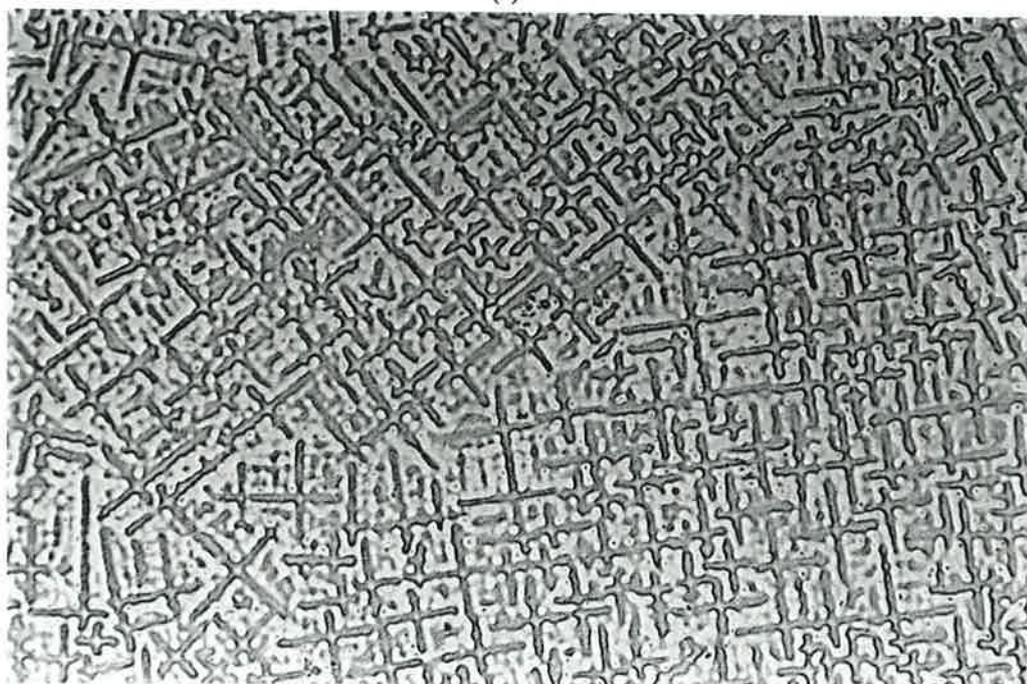


Figura 4.25- Macroestrutura da seção longitudinal da amostra cilíndrica obtida na condição **RCol-SemInoc**. Reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl₃, 15ml HCl. Aumento: 2,0X.

As figuras abaixo mostram as microestruturas das seções longitudinais e transversais de algumas fatias tipo “M” retiradas das amostras cilíndricas. Estas fatias foram preparadas e fotografadas em microscópio ótico como descrito nos itens 3.5.1 e 3.5.4..



(a)

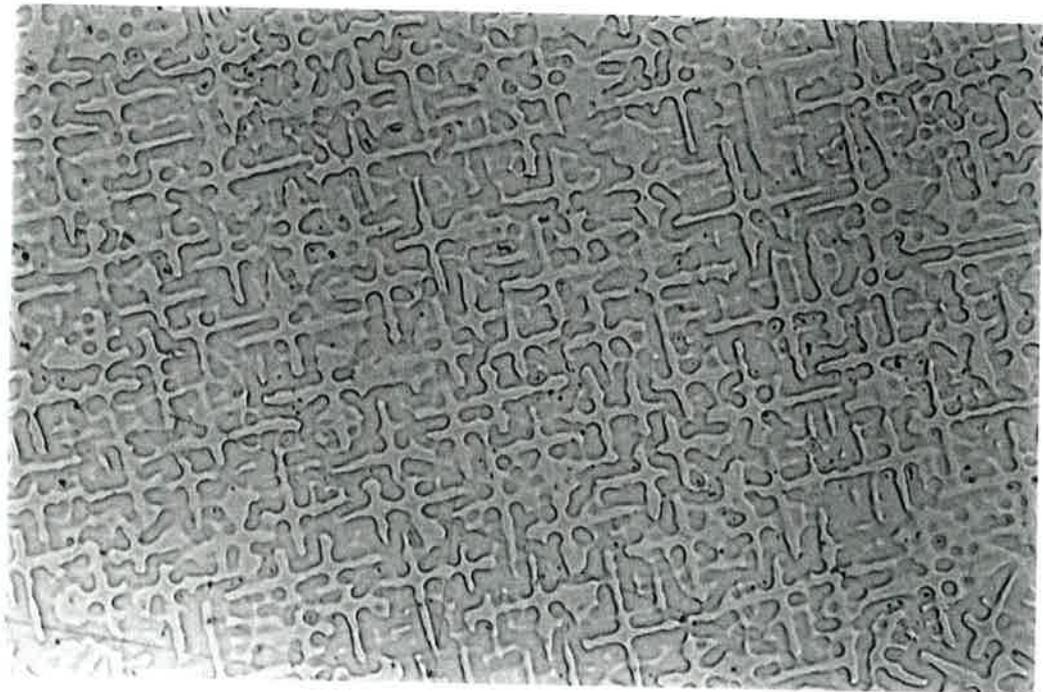


(b)

Figura 4.26- Microestrutura das seções (a) longitudinal e (b) transversal da fatia 1M da amostra obtida na condição experimental Col-SemInoc. Reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 . Aumento: 117X.

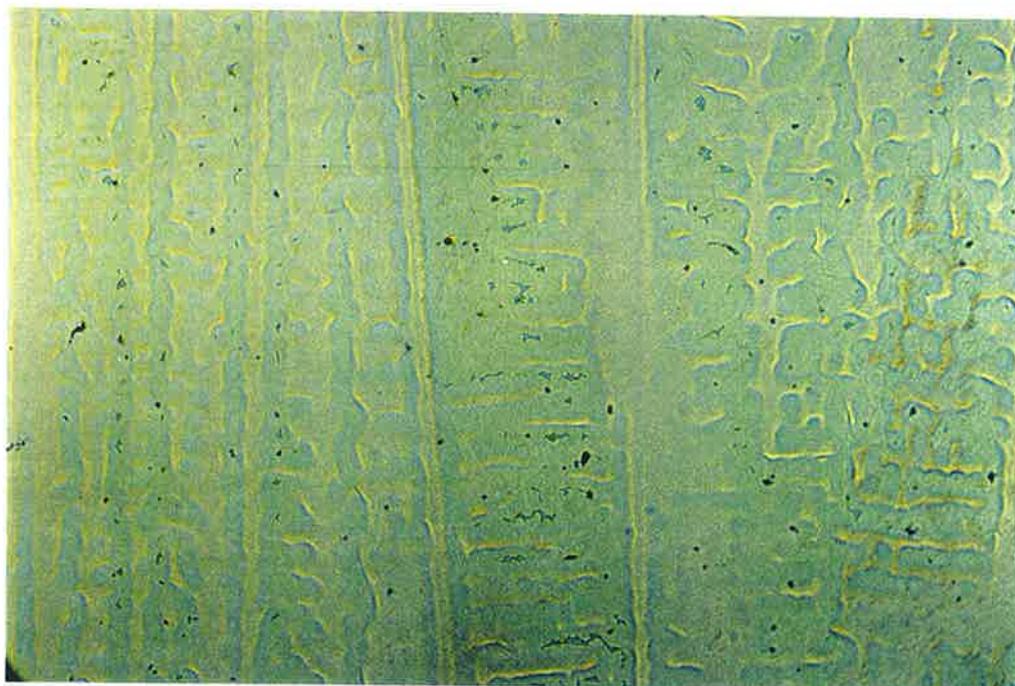


(a)

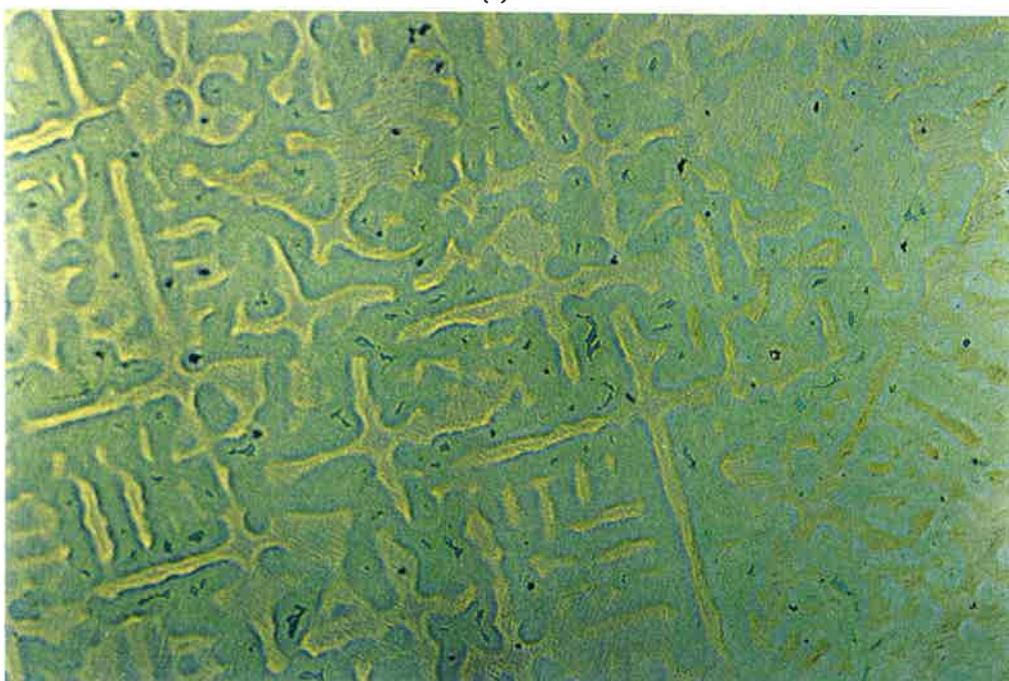


(b)

Figura 4.27- Microestrutura das seções (a) longitudinal, fatia 3M e (b) transversal, fatia 2M; ambas retiradas da amostra obtida na condição experimental Col-SemInoc. Reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 . Aumento: 117X.



(a)



(b)

Figura 4.28- Microestrutura da seção (a) longitudinal (152X) e (b) transversal (190X), fatia 4M do ensaio Col-SemInoc. Ataque inicial com reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 ; Ataque final com reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl_3 , 15ml HCl .

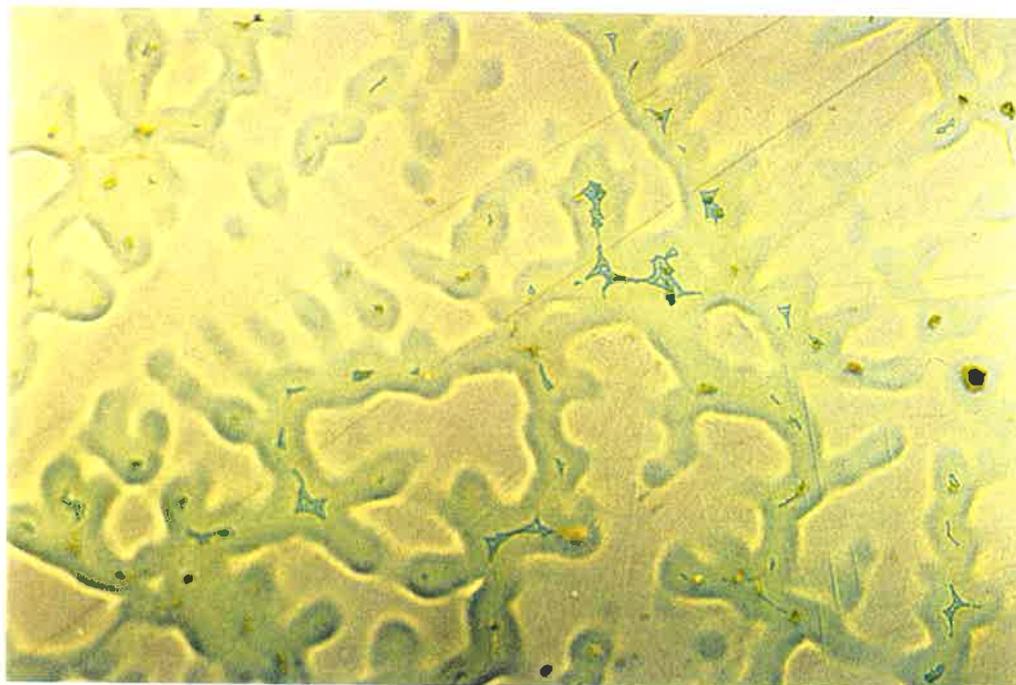


Figura 4.29- Microestrutura da seção transversal, fatia **4M** do ensaio **Eq-SemInoc**. Ataque inicial com reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 ; Ataque final com reagente: 500ml Etanol, 25g FeCl_3 , 15ml HCl . Aumento: 152X.

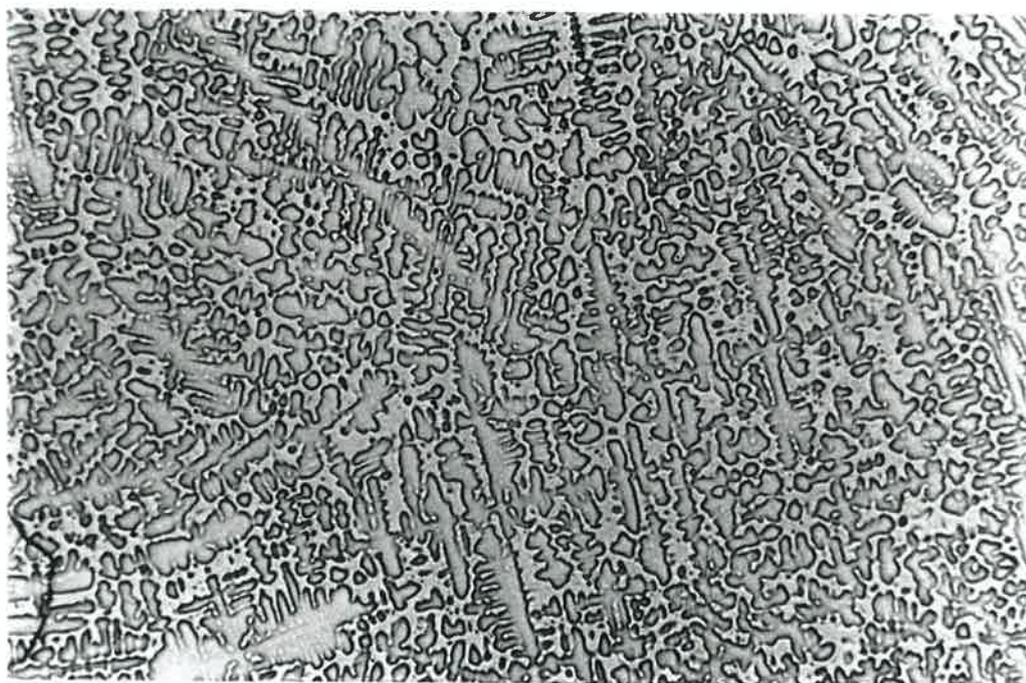


Figura 4.30- Microestrutura da seção longitudinal, fatia **3M** do ensaio **Eq-Inoc**. Reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 . Aumento: 30X.

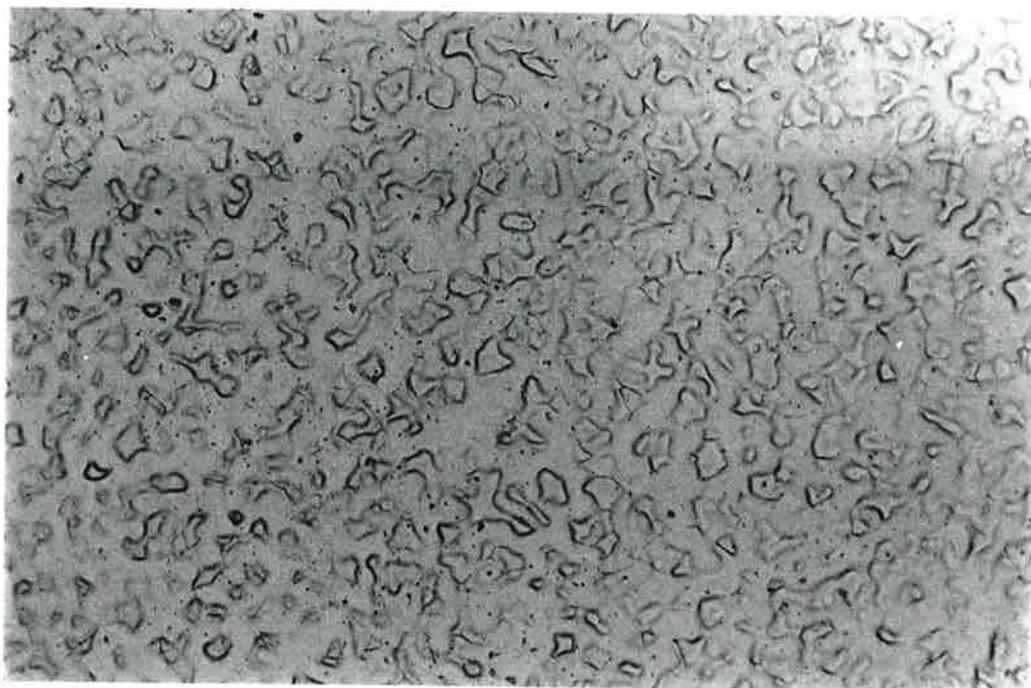
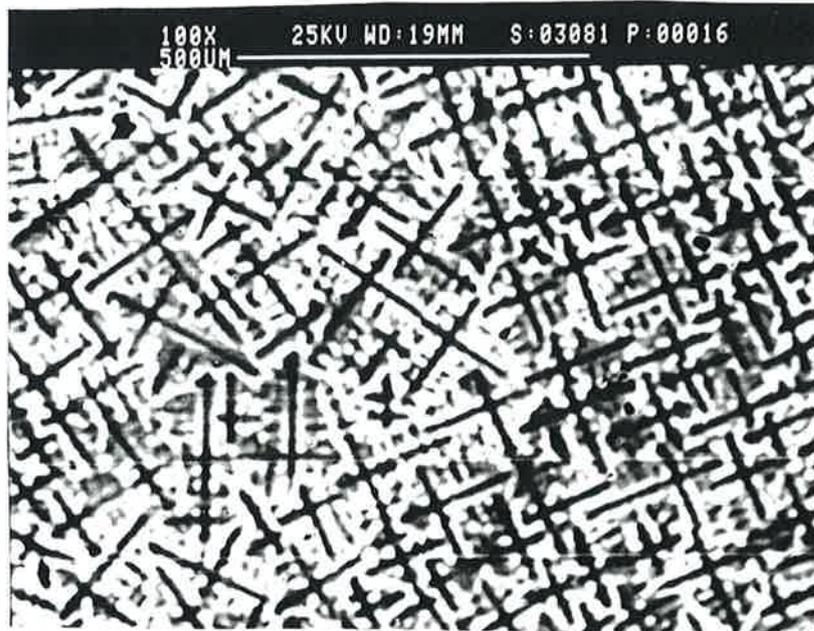
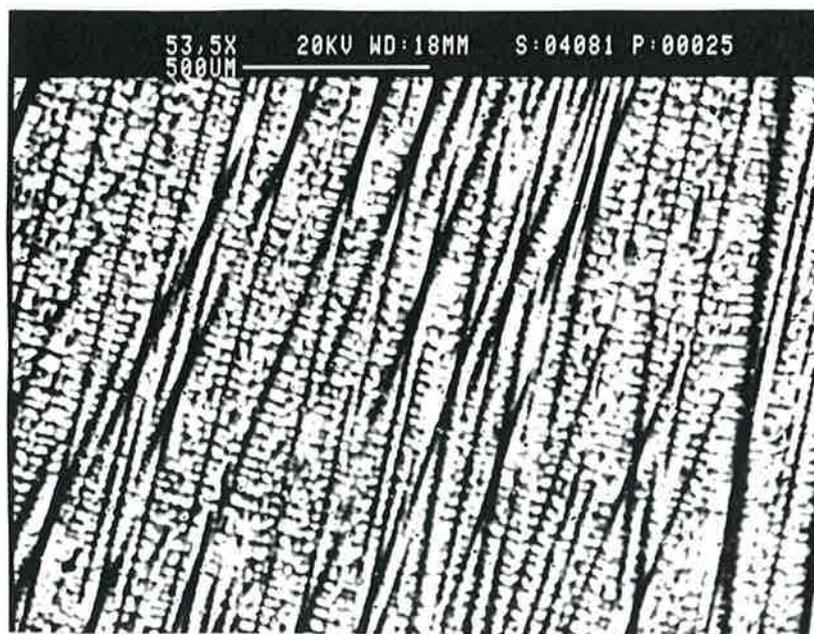


Figura 4.31 - Microestrutura da seção transversal, fatia 1M do ensaio **Col-Inoc**. Reagente: 20ml NH_4OH , 10ml H_2O_2 . Aumento: 234X.

Como mencionado no subitem 3.5.4, imagens da microestrutura de algumas fatias foram fotografadas no microscópio eletrônico de varredura utilizando o contraste de elétrons espalhados. Estas fotografias estão mostradas nas figuras a seguir.

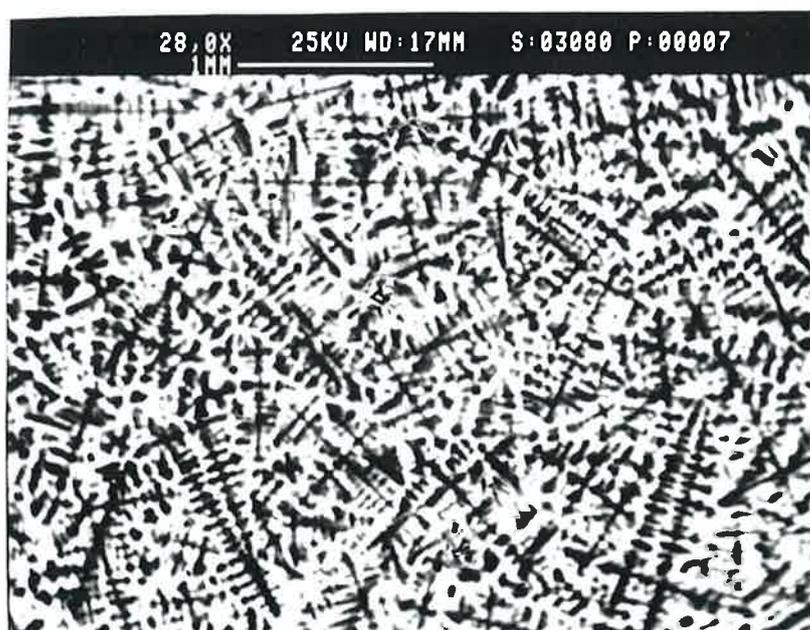


(a)



(b)

Figura 4.32 - Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura com contraste de elétrons retroespalhados: (a) seção transversal, fatia 3M ; (b) seção longitudinal, fatia 4M , ambas do ensaio Col-SemInoc.



(a)



(b)

Figura 4.33 - Imagens da seção transversal da fatia 3M do ensaio **Eq-SemInoc** obtidas em microscópio eletrônico de varredura com contraste de elétrons retroespalhados: (a) Visão geral da microestrutura; (b) Detalhe de uma dendrita escolhida.

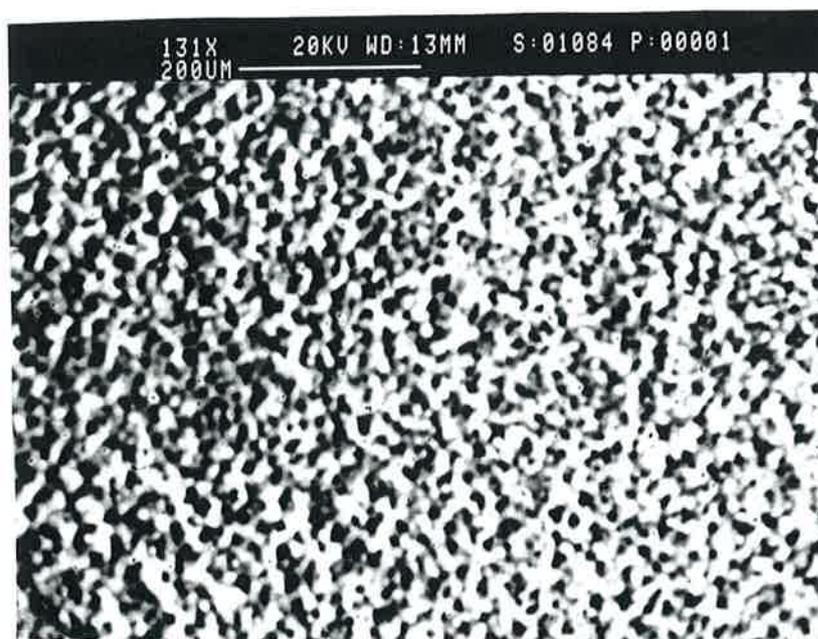


Figura 4.34 - Imagem obtida em microscópio eletrônico de varredura com contraste de elétrons retroespalhados da seção transversal da fatia 1M do ensaio **Col-Inoc**.

Foram apresentados todos os resultados das medidas realizadas e de alguns cálculos obtidos segundo metodologias bem definidas na literatura. O próximo item apresentará uma discussão destes resultados.

5 - DISCUSSÃO

A discussão dos resultados experimentais mostrados no item anterior será apresentada em duas partes, a saber: aspectos térmicos envolvendo as curvas de temperatura medidas e os coeficientes de transferência de calor calculados, e aspectos macro e microestruturais, que abordarão as estruturas obtidas e as medidas microestruturais realizadas.

5.1 ASPECTOS TÉRMICOS

Inicialmente os resultados relativos às curvas de temperatura medidas em cada situação experimental serão discutidos, seguindo-se uma discussão a respeito do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde.

5.1.1 Campo de Temperatura

Ampliações das curvas de temperatura medidas nos ensaios sem adição de inoculante, figuras 4.2 e 4.4, estão apresentadas nas figura 5.1 e 5.2.

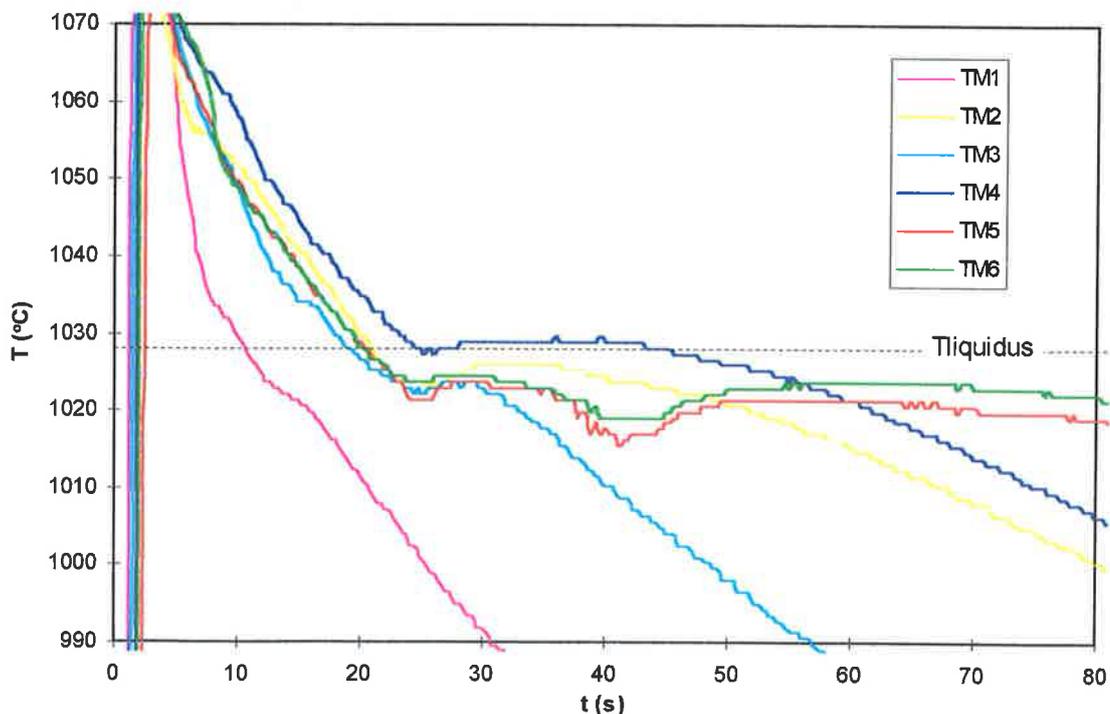


Figura 5.1 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.2, pertencentes ao ensaio Eq-SemInoc.

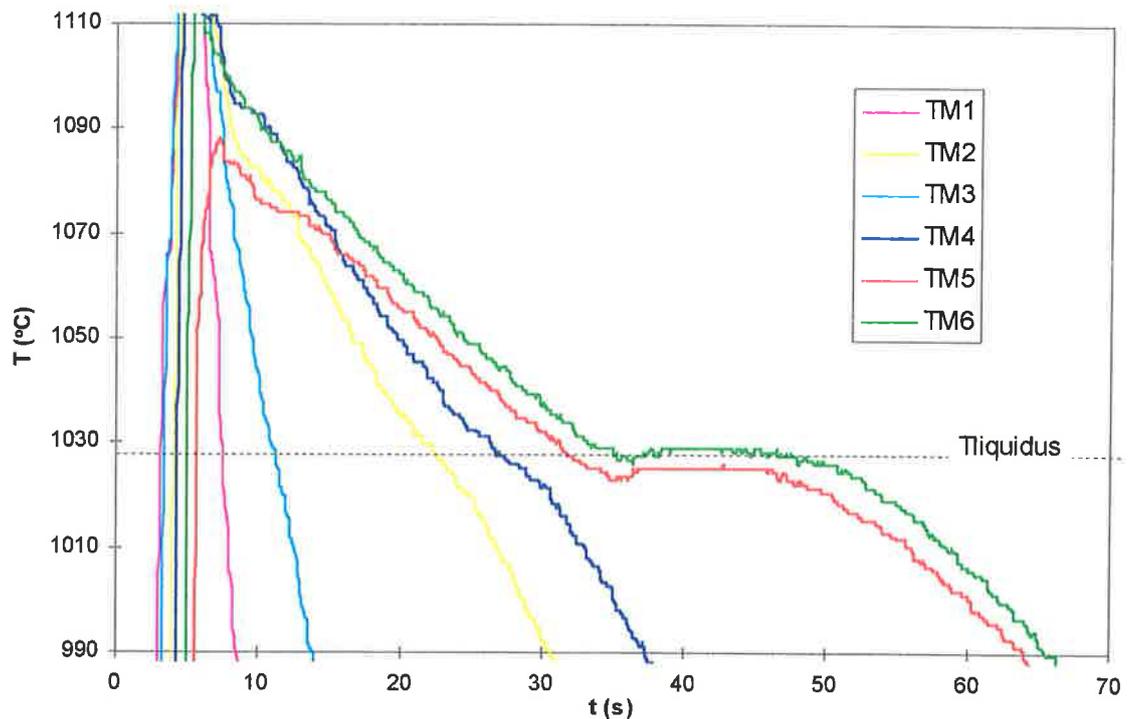


Figura 5.2 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.4, pertencentes ao ensaio **Col-SemInoc**.

Nota-se a existência de uma pequena recrescência em todas as curvas obtidas pelos termopares que estavam na região de crescimento equiaxial, enquanto aqueles presentes na região colunar mostraram uma curva, no máximo, com uma mudança de curvatura. Este comportamento sugere a ocorrência do fenômeno de nucleação na formação da zona equiaxial, mecanismo proposto por Winegard e Chalmers²⁵⁶, onde cada grão equiaxial é originado a partir de um novo evento de nucleação à frente da interface sólido-líquido e não do crescimento de fragmentos de sólidos já existentes.

Verifica-se na ampliação da figura 4.3, apresentada na figura 5.4, que a adição de inoculante eliminou a recrescência observada no termopar **TM6** da figura 5.2, apesar do crescimento ainda ser equiaxial ao seu redor, como pode ser visto na figura 4.24(a). A figura 5.3 mostra a ampliação das curvas de temperatura do ensaio **Eq-Inoc**. Neste caso, comparando-se as figuras 5.3 com 5.1, nota-se que a adição do inoculante eliminou a recrescência apenas nos termopares localizados na região da base até a altura do termopar **TM3**. Como se pode observar nas macroestruturas das figuras 4.23(a) e 4.23(b), o inoculante parece ter sido efetivo apenas na região que envolvia os termopares **TM1** e **TM3**, mostrando coerência com as curvas de temperatura. A razão para a perda de eficiência a partir de uma certa altura pode ter sido uma possível decantação das partículas de inoculante, já que este ensaio possui um tempo de

solidificação relativamente grande, maior do que o do ensaio **Col-Inoc**, onde o inoculante foi efetivo por toda a amostra.

A eliminação do efeito de recalescência através de uma inoculação eficiente, onde ocorre a diminuição do tamanho de grão, é uma observação muito utilizada no controle do metal líquido na fundição de ligas de Al²⁵⁷. Conclui-se que também seria possível deduzir a efetividade do inoculante nas ligas Cu-8%Sn a partir de uma observação das curvas de temperatura sem a necessidade de se observar as macroestruturas.

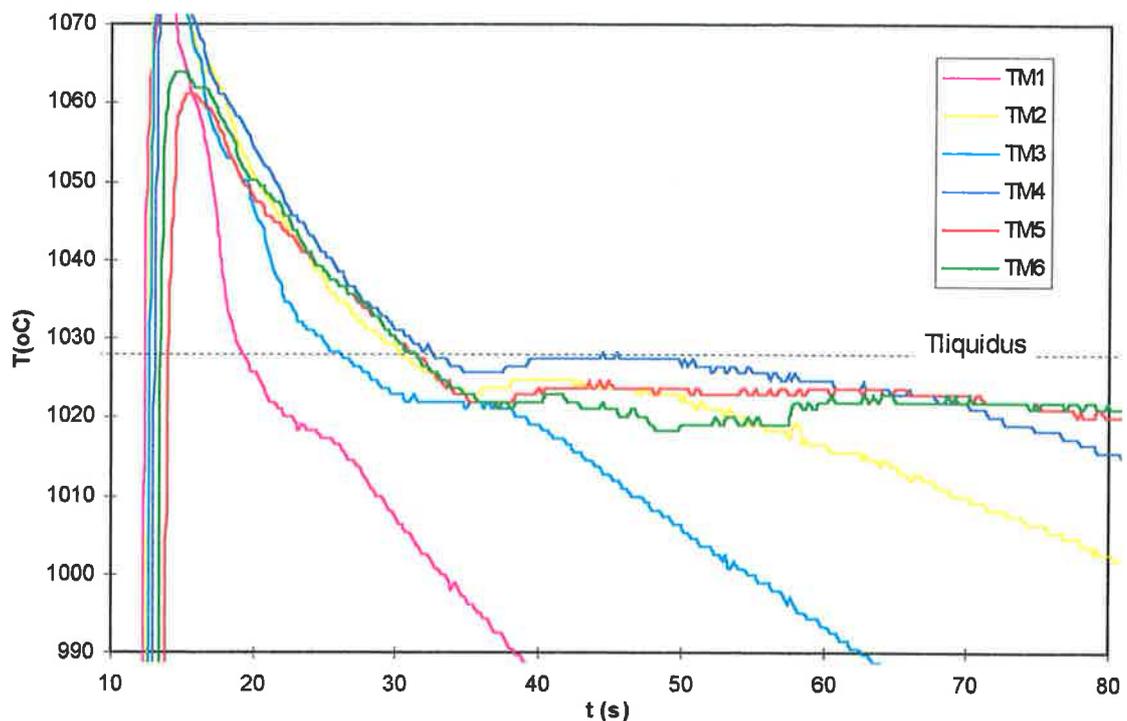


Figura 5.3 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.1, pertencentes ao ensaio **Eq-Inoc**.

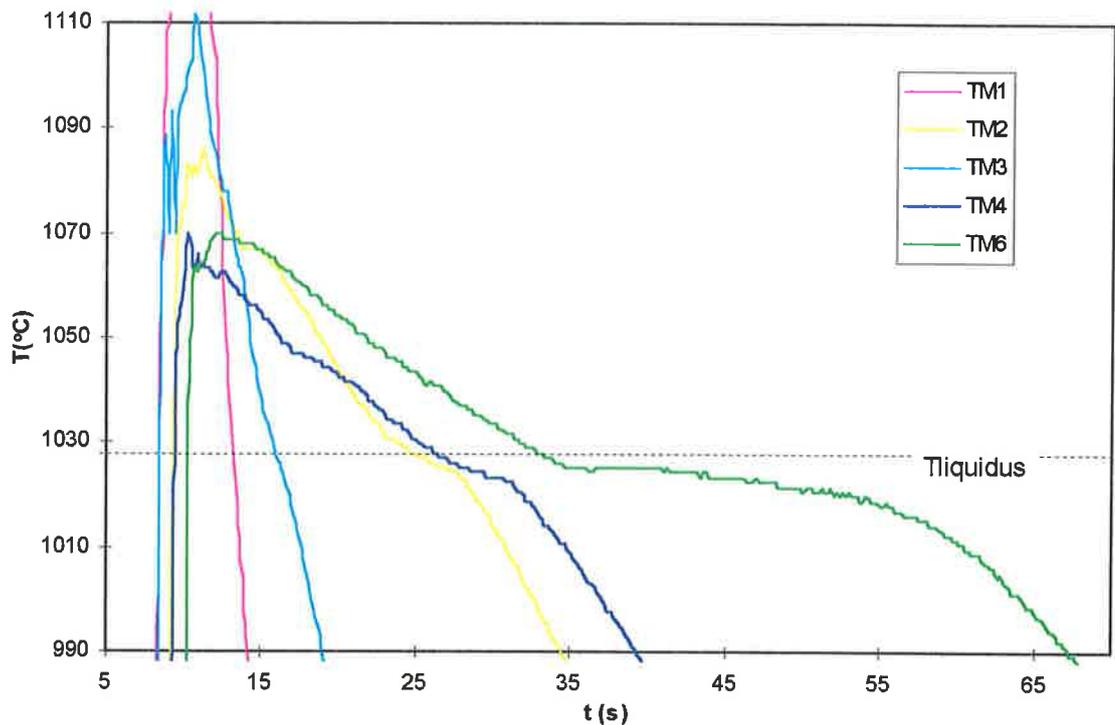


Figura 5.4 - Ampliação das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.3, pertencentes ao ensaio **Col-Inoc**.

Quando o campo de temperatura é examinado de forma mais global, nota-se que a alteração ocorrida nos ensaios onde foi feita a adição de inoculante parece ser praticamente desprezível durante o período de solidificação. Uma comparação foi realizada entre as curvas de temperatura dos ensaios cujas condições térmicas foram semelhantes, mas a amostra de um deles sofreu a adição de inoculante. A comparação foi feita especificamente entre os ensaios **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc** e entre **Col-Inoc** e **Col-SemInoc** e está mostrada nas figuras 5.5 e 5.6. Para a construção destas curvas, foi realizada uma interpolação linear entre as medidas de dois termopares próximos ao local da fatia **1M** de cada amostra, determinando sua temperatura.

Como mencionado por Rappaz¹⁰⁴, parece possível a obtenção de microestruturas completamente diferentes, como é o caso dos ensaios **Col-Inoc** e **Col-SemInoc**, porém campos de temperatura semelhantes. Percebe-se também que é perfeitamente viável um cálculo satisfatório dos campos térmicos do sistema sem considerar o tipo de macro e microestrutura formado. A diferença entre as curvas calculadas e medidas raramente ultrapassou 10°C, que está dentro da precisão dos termopares comerciais²⁶⁵. A comparação entre as medidas de tempo local de solidificação e de taxa de resfriamento média, apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3, mostra que os dados para os ensaios com e sem a adição de inoculante são muito próximos, reforçando a semelhança dos aspectos térmicos apesar da grande diferença microestrutural. Isto explica o grande sucesso dos modelos matemáticos chamados “macroscópicos”, que abordam apenas as equações

diferenciais de transferência de calor, sem as complexidades dos modelos conhecidos como micro-macroscópicos, que incluem efeitos macro e microestruturais.

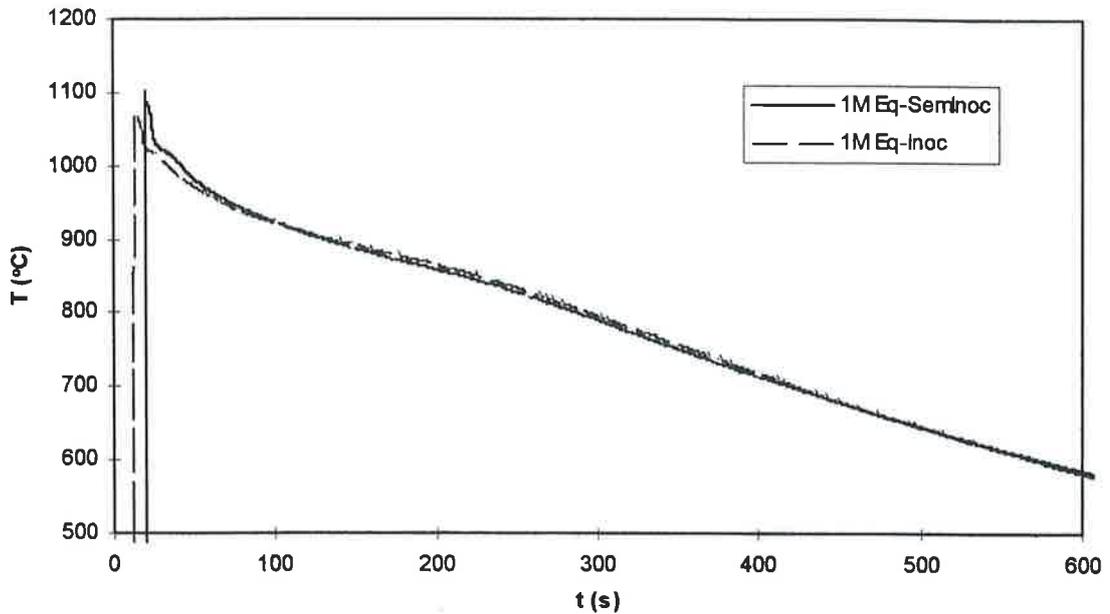


Figura 5.5 - Comparação das curvas de temperatura na posição das fatias 1M dos ensaios **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**. Estas curvas foram interpoladas a partir de curvas experimentais fornecidas pelos termopares TM1 e TM3.

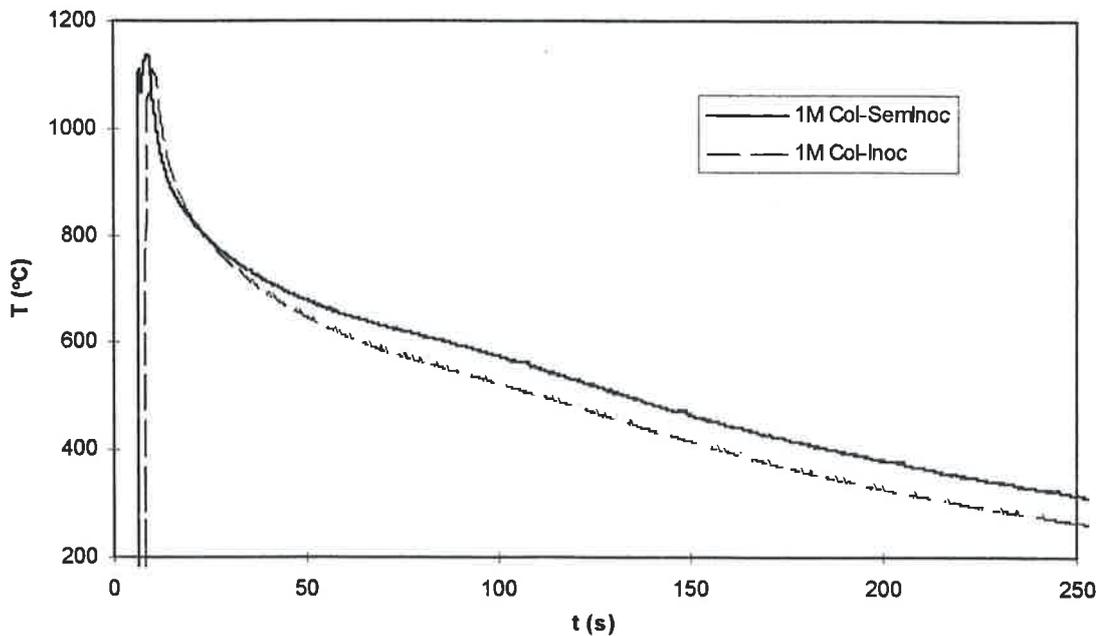


Figura 5.6 - Comparação das curvas de temperatura na posição das fatias 1M dos ensaios **Col-Inoc** e **Col-SemInoc**. Estas curvas foram interpoladas a partir de curvas experimentais fornecidas pelos termopares TM1 e TM3.

Um outro aspecto sobre os campos de temperatura examinados, principalmente nos ensaios onde as condições térmicas são propícias ao crescimento colunar, é o fato de se ter gradientes térmicos altos o suficiente para que as porções inferiores da amostra estejam sólidas enquanto a parte superior ainda está solidificando, ou seja, a zona pastosa é pequena em comparação ao comprimento da amostra. Como o calor latente das porções superiores está sendo extraído pela casca sólida, esta mantém-se aquecida em temperaturas que poderiam acelerar os processos de difusão de soluto no estado sólido.

Observa-se uma leve concavidade negativa nas curvas dos termopares **TM1** e **TM3** (figura 4.4) ao redor de 100 segundos. Esta concavidade parece ter sido gerada pelo término da solidificação da parte superior do cilindro, indicada pelos termopares **TM5** e **TM6**. A figura 5.7 ilustra a derivada numérica em relação ao tempo de algumas curvas de temperatura mostradas na figura 4.4. A presença de um ponto de mínimo global na derivada dos sinais dos termopares **TM1** e **TM2** é observada e parece acompanhar o ponto de mínimo na derivada de **TM6**, situado na parte superior da amostra, o que pode indicar um efeito do final da solidificação ao redor de **TM6** sobre **TM1** e **TM2**.

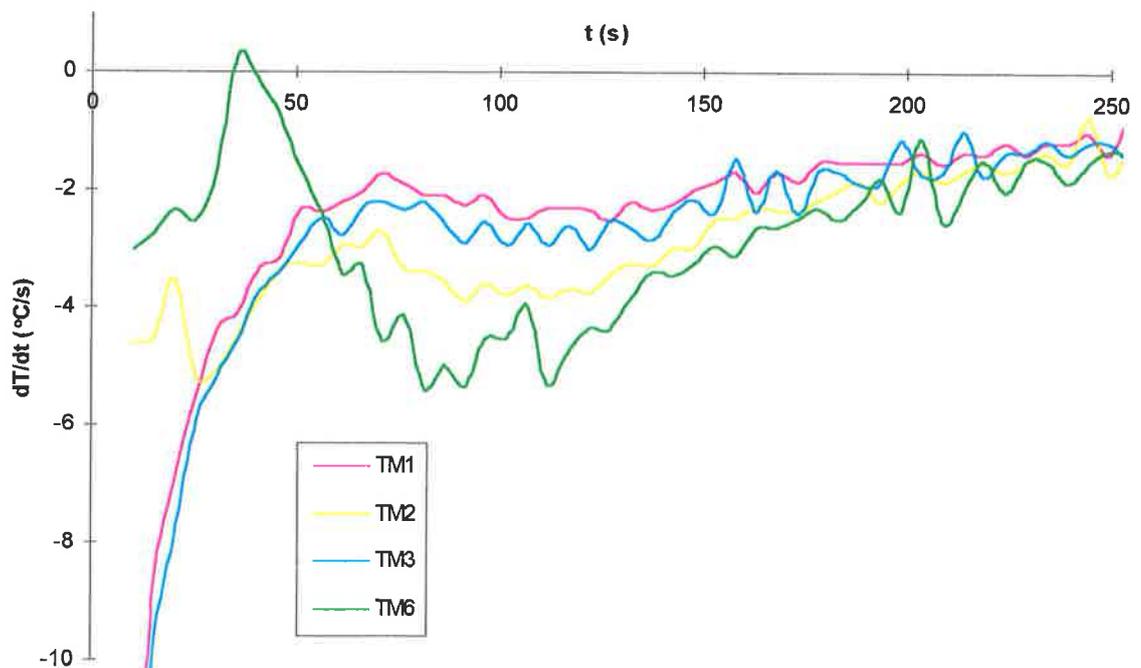


Figura 5.7 - Derivada numérica das curvas de temperatura apresentadas na figura 4.4 em relação ao tempo (ensaio Col-SemInoc).

5.1.2 Efeito das Variáveis de Processo no Coeficiente de Transferência de Calor na Interface Metal-Molde

5.1.2.1 Consistência dos Dados Experimentais

As tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 e as figuras 4.13 e 4.14 mostram o coeficiente de transferência de calor calculado na interface metal-parede cilíndrica isolante (h_m), calculado entre o metal e a água de refrigeração (base de cobre refrigerada) (h_{Mr}) e entre o metal e a base maciça de cobre (h_{Mm}). Após obtidos, estes valores foram utilizados para o cálculo do campo de temperaturas em cada ensaio através da rotina de solução direta da equação diferencial de transferência de calor. Comparações entre as temperaturas calculadas e medidas estão apresentadas nas figuras 5.8 a 5.12.

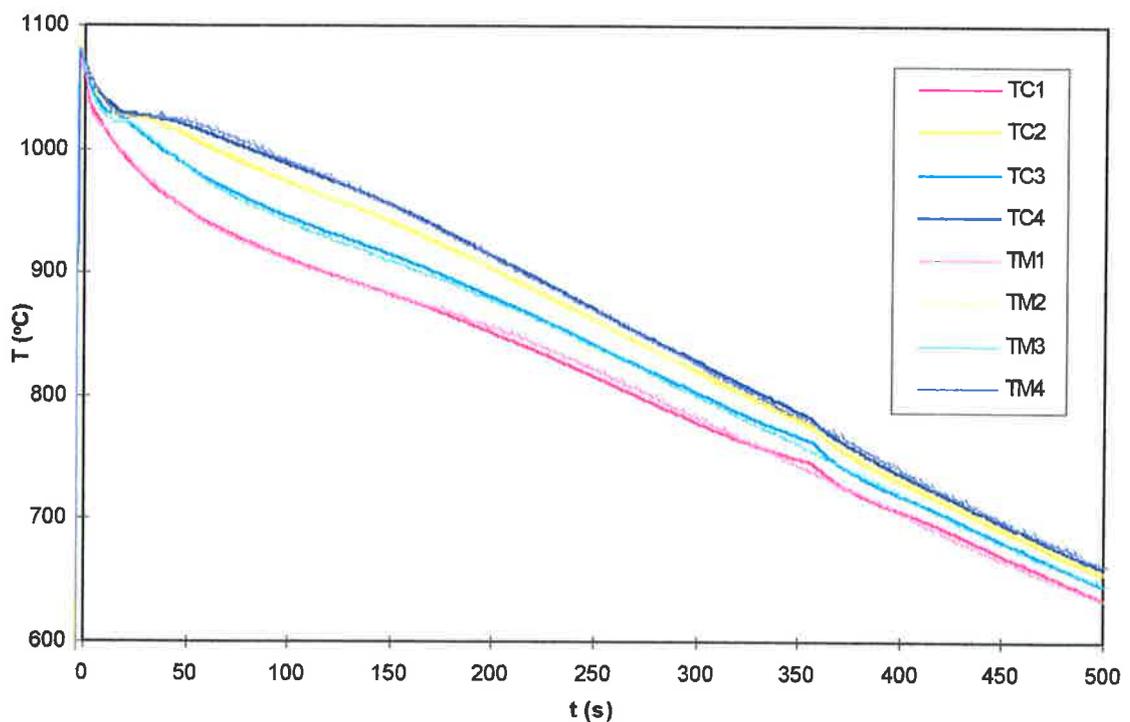


Figura 5.8 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) utilizando o coeficiente de transferência de calor obtido e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio Eq-Inoc.

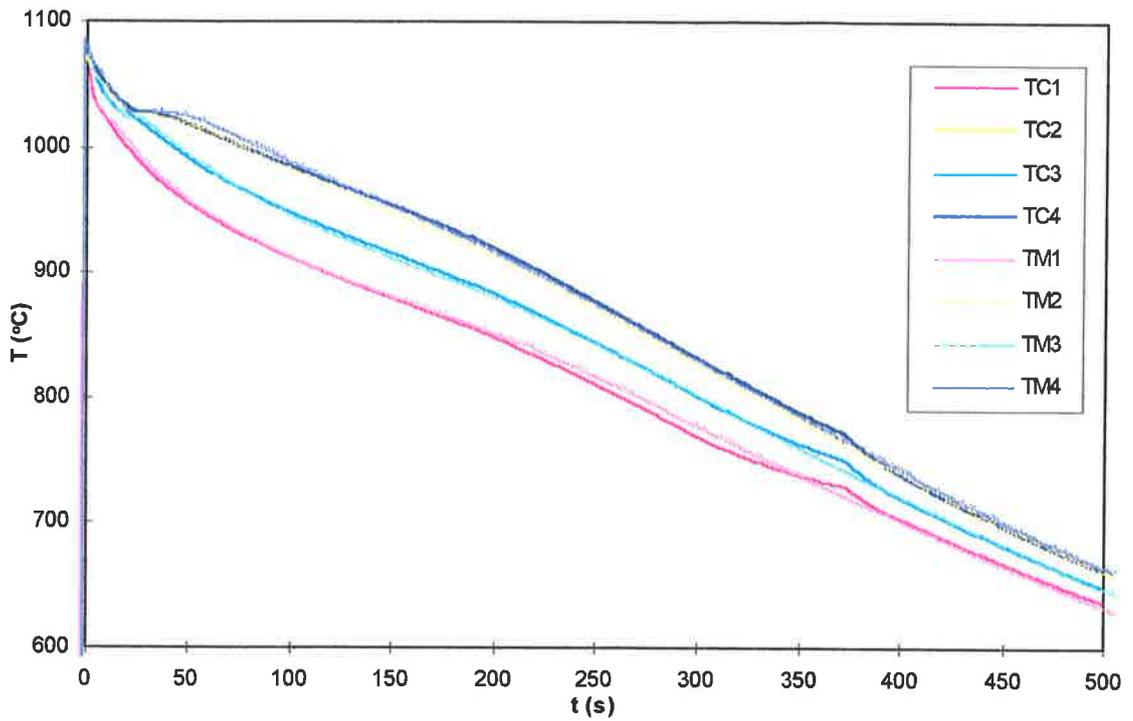


Figura 5.9 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio **Eq-SemInoc**.

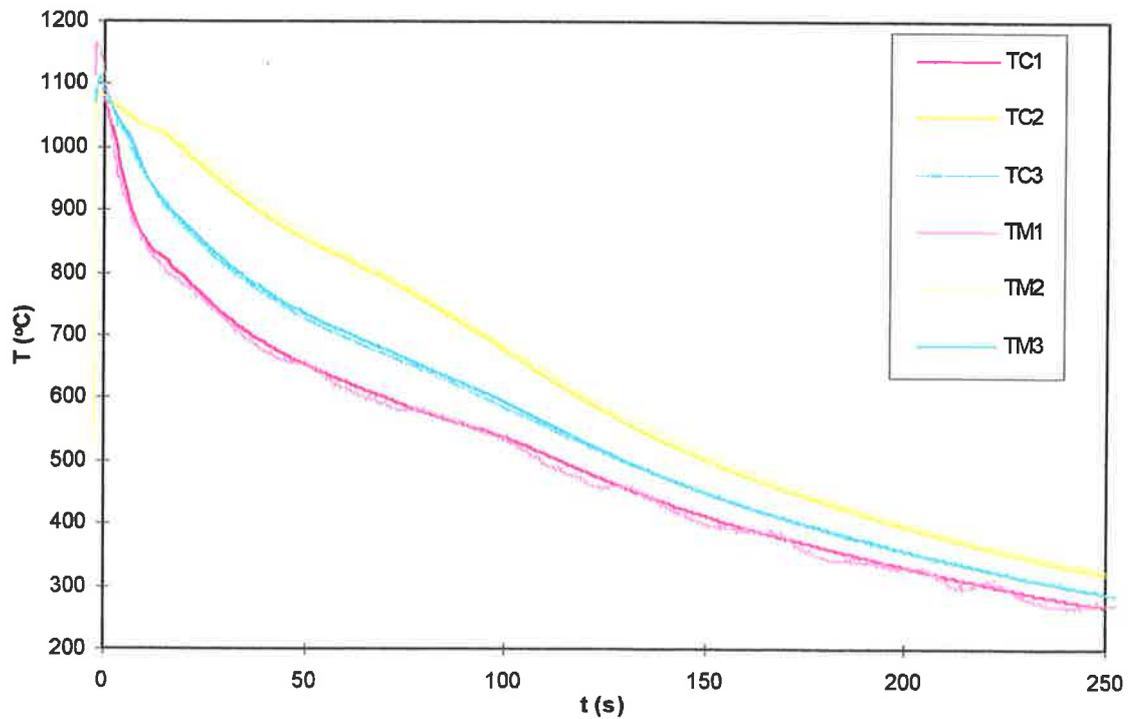


Figura 5.10 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio **Col-Inoc**.

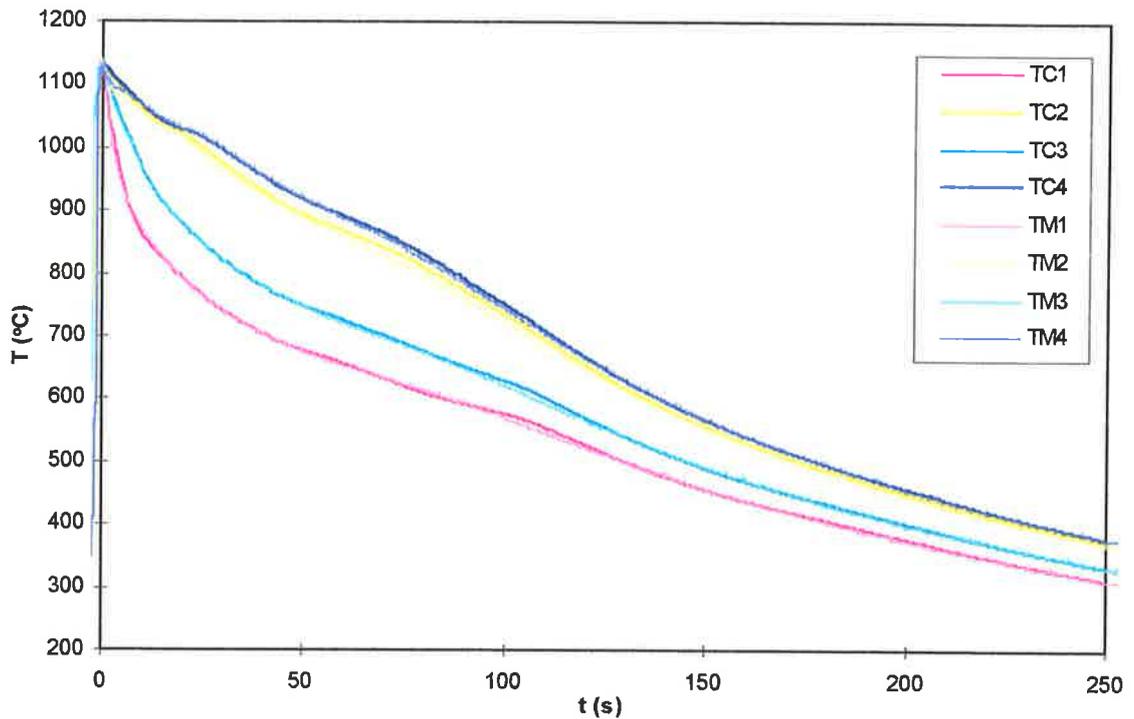


Figura 5.11 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio **Col-SemInoc**.

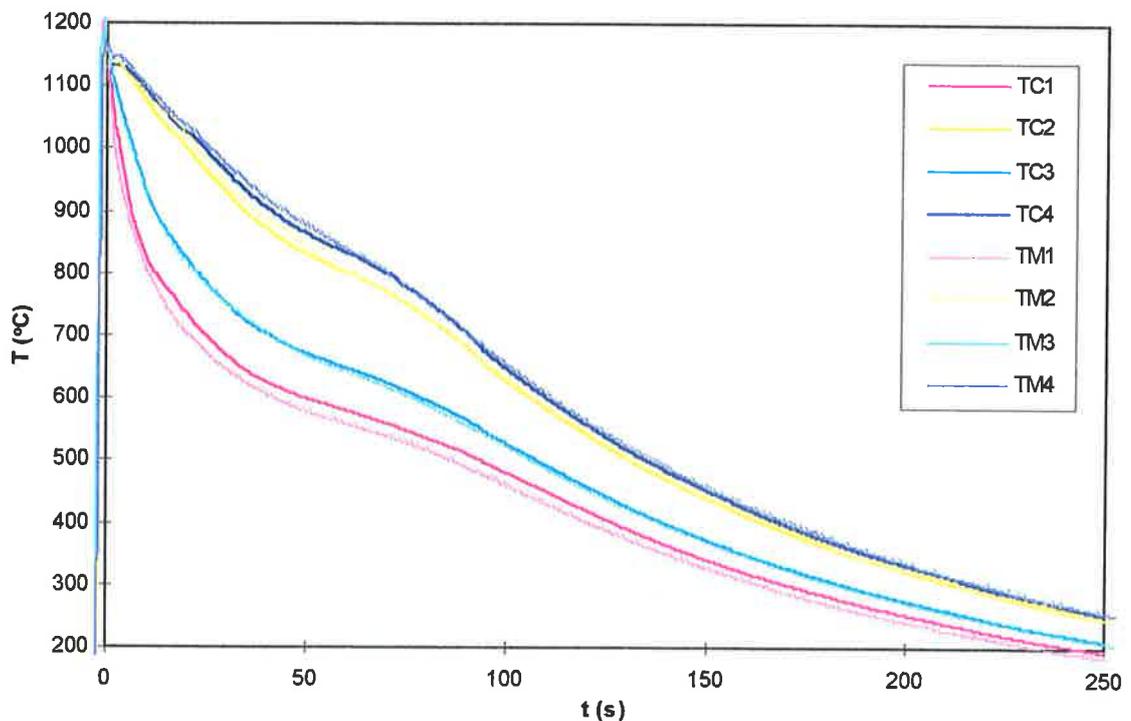


Figura 5.12 - Comparação entre as curvas de temperatura calculadas (TC) utilizando os coeficientes de transferência de calor obtidos e as curvas de temperatura medidas (TM) no ensaio **RCol-SemInoc**.

Nestas figuras observa-se uma boa aderência entre as curvas calculadas e medidas. Porém, esta boa aderência, por si só, não indica que os valores dos coeficientes de

transferência de calor obtidos em cada ensaio estão corretos. De acordo com o método de minimização utilizado para o seu cálculo, os coeficientes seriam ajustados de forma que as curvas de temperatura calculadas e medidas coincidissem o melhor possível. Portanto, a existência de hipóteses falhas no modelo e a presença de erros grosseiros nas propriedades assumidas para os materiais poderiam causar um acúmulo de erros nos coeficientes e, mesmo assim, a aderência entre as curvas de temperatura experimentais e calculadas poderia ser razoável. Entretanto, uma boa aderência nunca seria conseguida com um modelo e propriedades muito distantes da realidade, mesmo que os erros fossem “absorvidos” pelos coeficientes de transferência de calor. Pode-se concluir, então, que o modelo proposto e os valores obtidos para os coeficientes devem se aproximar daqueles para a situação em estudo. Uma verificação da consistência dos valores destes coeficientes de transferência de calor calculados será feita nos próximos parágrafos.

Nos ensaios que empregaram a base de cobre maciça revestida com uma camada de tinta à base de mulita (**Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**), a transferência de calor entre a superfície do metal e a base de cobre envolve as seguintes etapas de transporte, como mencionado por Chiesa¹⁹³:

- transporte através da interface entre o metal e o revestimento isolante segundo os mecanismos de condução e convecção no gás presente nos vãos desta interface, radiação através dos vãos e condução através dos pontos de contato entre as duas superfícies;
- transporte através do revestimento isolante segundo o mecanismo de condução em meio poroso;
- transporte através da interface revestimento-base maciça de cobre.

A resistência térmica total ($1/h_{Mm}$) deve envolver todos estes mecanismos e pode ser dividida em três parcelas, a saber:

$$\boxed{\frac{1}{h_{Mm}} = \frac{1}{h_{CR}} + \frac{1}{h_R} + \frac{1}{h_I}} \quad (5.1)$$

onde h_{CR} é o coeficiente de transferência de calor através da interface de contato entre o metal e o revestimento isolante, h_R é o coeficiente de transferência de calor relacionado à condução através do revestimento e h_I é o coeficiente de transferência de calor através da interface revestimento-base de cobre.

Chiesa^{193,258} obteve valores para o coeficiente h_{Mm} na situação em que o metal estava líquido. Os valores obtidos variaram de $510 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ a $1030 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ utilizando revestimentos de espessura de $83\mu\text{m}$ a $392\mu\text{m}$ e diferentes rugosidades superficiais. Observa-se que o valor inicial de h_{Mm} nos ensaios **Eq-SemInoc** e **Eq-Inoc** é de 746 e

$766 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, respectivamente. Este valor, que corresponde a uma situação onde algum metal deve estar líquido junto à interface, parece estar na faixa dos valores apresentados por Chiesa^{193,258}.

A transferência de calor na interface de contato entre o metal e o revestimento pode envolver três parcelas básicas. Pode-se ter uma estimativa da importância da parcela devido à radiação calculando-se o máximo fluxo de calor possível por radiação. Neste caso assume-se que exista um vão contínuo e que a superfície do revestimento e do metal possam ser aproximadas por duas paredes idealmente planas e paralelas. O fluxo de calor seria, então, dado pela equação 2.28, que está reescrita abaixo:

$$q_r = \frac{\sigma (T_M^4 - T_R^4)}{\frac{1}{\epsilon_M} + \frac{1}{\epsilon_R} - 1} \quad (5.2)$$

onde T_M é a temperatura na superfície do metal líquido; T_R é a temperatura na superfície do revestimento; ϵ_M é a emissividade do cobre líquido, adotada como¹¹¹ 0,1; ϵ_R é a emissividade do revestimento, adotada como¹¹¹ 0,5 e σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,6703 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$). A temperatura na superfície do metal líquido T_M no ensaio **Eq-SemInoc** foi calculada a partir da aplicação do algoritmo para a solução direta da equação de transferência de calor em conjunto com os coeficientes de transferência de calor obtidos. Em casos onde $T_M \gg T_R$, é possível desprezar T_R na equação 5.2, o que foi feito no cálculo da parcela de radiação do fluxo (q_r) indicada na figura 5.13. Nesta figura também estão mostrados o fluxo total calculado entre o metal e a base maciça de cobre e na interface metal-parede cilíndrica isolante.

Nota-se que a parcela de radiação é desprezível, indicando que as parcelas de condução e convecção no gás presente nos vãos e a condução através dos pontos de contato parecem ser mais importantes. Isto era esperado já que o cilindro fundido tem seu peso aplicado sobre a interface, evitando a formação de um vão contínuo (“clearance gap”) que prejudicaria os dois últimos mecanismos mencionados.

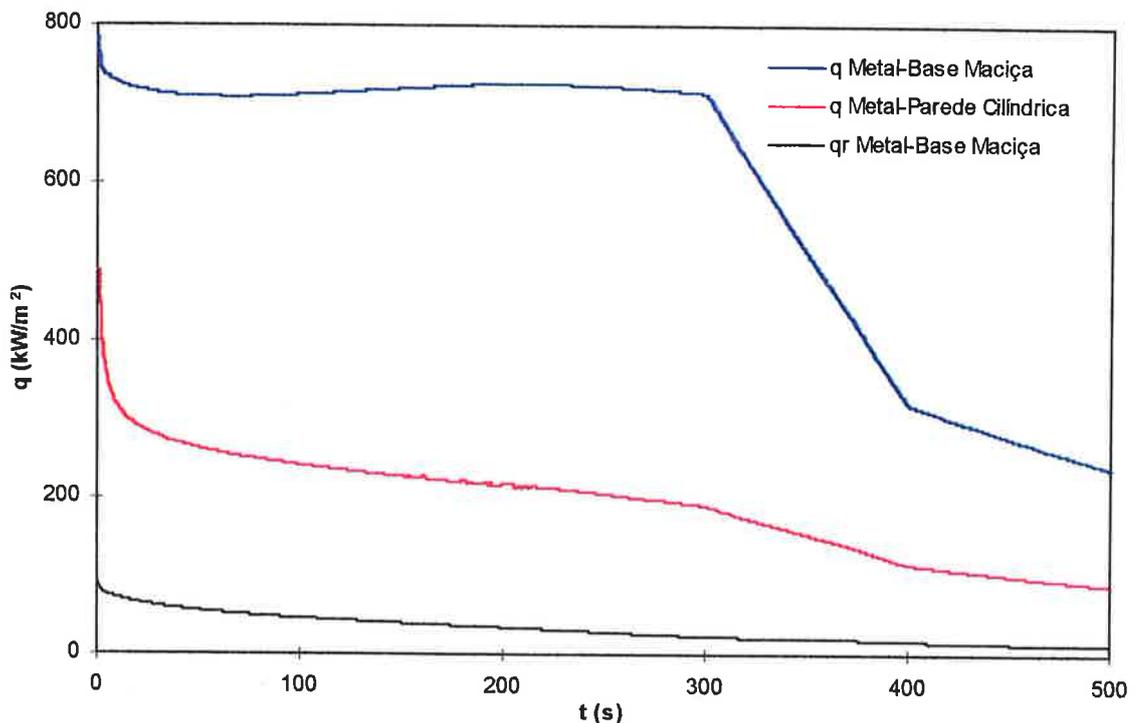


Figura 5.13 - Fluxo de calor total através da interface metal-parede cilíndrica isolante, metal-base maciça de cobre e a parcela de radiação (q_r) na interface metal-base maciça de cobre. Ensaio **Eq-SemInoc**.

A figura acima mostra, ainda, uma queda no fluxo de calor total entre 300 e 400 segundos, que deve estar relacionada com uma queda no valor de h_{Mm} (figura 4.13). Exatamente neste instante de tempo as curvas de temperatura deste ensaio (figura 4.2) estão atravessando a temperatura de transformação peritética, que é a temperatura onde o último líquido solidificaria na presença de microsegregação. Neste momento torna-se mais difícil para o metal se conformar à superfície da base, entrando em um regime de contato não-conformante¹⁹² (“non-conforming”), momento em que ocorre uma redução do coeficiente de transferência de calor h_{Mm} e do fluxo de calor total. Isto mostra que o tipo de contato entre o metal e o revestimento têm grande importância na transferência de calor entre o metal e a base maciça de cobre, como constatado por Chiesa¹⁹³. A mudança da condição de contato envolve não só uma alteração do número de pontos de contato entre as duas superfícies, mas também uma variação no tamanho dos vãos existentes.

É possível se ter uma idéia da importância da etapa de transferência de calor por condução através do revestimento poroso utilizando a equação $h_R = K/\Delta x$, onde h_R foi definido após a equação 5.1, K é sua condutividade térmica e Δx a espessura do mesmo. A espessura do revestimento foi controlada em um valor próximo à $750\mu\text{m}$; a condutividade térmica do revestimento foi estimada no valor de $1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ utilizando

a equação* sugerida por Chiesa¹⁹³ e recomendada por Van Vlack²⁵⁹. O valor resultante de h_R é $2000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$, equivalente a uma resistência térmica de $5 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}\text{m}^2\text{K}$. Como a resistência térmica total entre o metal e a base maciça de cobre variou de $13,4 \times 10^{-4}$ a $25,4 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}\text{m}^2\text{K}$ no ensaio **Eq-SemInoc***, nota-se que a soma das parcelas de resistência através das interfaces metal-revestimento ($1/h_{CR}$) e revestimento-base maciça ($1/h_I$) deve variar de $8,4 \times 10^{-4}$ a $20,4 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}\text{m}^2\text{K}$. Estes valores foram obtidos descontando-se a resistência através do revestimento da resistência total. O aumento da resistência térmica provavelmente ocorreu devido exclusivamente a um aumento na parcela da resistência através da interface metal-revestimento, pois nenhuma alteração importante deve ter ocorrido na interface revestimento-base maciça. Logo a parcela da interface de contato metal-revestimento, após 400 s, deve ser maior ou igual à $12,4 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}\text{m}^2\text{K}$ ($=20,4 \times 10^{-4} - 8,4 \times 10^{-4}$), representando pelo menos metade da resistência térmica total.

A análise dos resultados do ensaio **Eq-Inoc** é semelhante àquela apresentada acima, visto que tanto o campo de temperatura como o coeficiente de transferência de calor assumiram valores muito próximos aos do ensaio **Eq-SemInoc**.

O coeficiente de transferência de calor entre o metal e a água de refrigeração (base de cobre refrigerada) nos ensaios **Col-Inoc**, **Col-SemInoc** e **Col-RSemInoc** envolve as seguintes etapas de transmissão de calor:

- transferência de calor através da interface metal-superfície da base de cobre refrigerada (h_{Br}), que depende dos mecanismos de condução através dos pontos de contato da interface, convecção e condução através do gás nos vãos entre os pontos de contato e radiação através dos vãos;
- transferência de calor por condução através da parede da base refrigerada (h_{BP});
- transferência de calor através da interface entre a parede interna da base e a água de refrigeração (h_{BA}).

A resistência térmica total entre a superfície do metal e o interior da água de refrigeração será $\frac{1}{h_{Mr}} = \frac{1}{h_{Br}} + \frac{1}{h_{BP}} + \frac{1}{h_{BA}}$.

O coeficiente de transferência de calor associado à terceira parcela (h_{BA}) pode ser obtido através de relações adimensionais disponíveis na literatura¹¹¹, e vale aproximadamente $21.000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. O coeficiente relativo à segunda parcela (h_{BP}) é praticamente constante durante o processo e pode ser calculado aproximadamente pela equação $h = K/\Delta x$, onde K é a condutividade do cobre eletrolítico¹¹¹ ($\approx 398 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e

* A equação utilizada para o cálculo da condutividade do revestimento isolante é conhecida como equação de Maxwell¹¹¹ para o cálculo da condutividade de misturas de fases, quando uma das fases se encontra dispersa na outra em uma fração volumétrica de até 0,1. A fração de vazios do revestimento foi adotada como 0,6, valor observado por Chiesa¹⁹³ em revestimentos obtidos por aspersão.

* Estes valores foram obtidos do recíproco dos coeficientes apresentados na tabela 4.5.

Δx é a espessura da parede do molde (5 mm), resultando em $h_{BP} \approx 79600 \text{ kWm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Diante destes valores e dos coeficientes apresentados na tabela 4.6, é possível concluir que o coeficiente de transferência de calor medido h_{Mr} é aproximadamente o da interface metal-base de cobre refrigerada (h_{BR}), pois representa a parcela mais significativa da resistência térmica total. O comportamento do coeficiente h_{Mr} pode, então, ser analisado à luz das teorias a respeito dos coeficientes associados às interfaces metal-molde.

O comportamento do coeficiente de transferência de calor na interface metal-base refrigerada (h_{Mr}), mostrado na figura 4.14, vai ao encontro daquele descrito no subitem 2.7.1 mostrado na figura 2.14. Inicialmente se tem o estágio I enquanto o metal está líquido ou possui uma alta temperatura próximo à interface, podendo conformar-se facilmente à superfície da base. À medida que a temperatura decresce, o coeficiente diminui, entrando no estágio II aos 20 segundos, definido como um regime de contato não-conformante. Após 100 segundos verifica-se uma estabilização. Provavelmente não ocorreu a formação de um vão contínuo na interface pois esta sofreu a aplicação do próprio peso do cilindro, conseqüentemente não há a presença do estágio III, caracterizado por uma outra queda no valor do coeficiente.

Um exame da tabela 4.6 e da figura 4.14 mostra que os coeficientes h_{Mr} dos ensaios **Col-Inoc** e **Col-SemInoc** se estabilizaram em torno de $1400 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Este valor está coerente com os reportados na literatura^{208,241,260,261}. Spitzer²⁰⁸, Ho e Pehlke²⁶⁰ e Bamberger et al.²⁴¹ obtiveram um valor ao redor de $1000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Tillman e Berry²⁶¹ obtiveram valores de 1500 a $2800 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

Nota-se que o coeficiente de transferência de calor entre o metal e o molde refrigerado é sempre maior do que aquele entre o metal e a base maciça. Isto é facilmente explicado através de uma maior resistência térmica total no sistema com a base maciça devido à existência do revestimento isolante sobre a mesma. Além disso, a resistência térmica na interface metal-revestimento ($\approx 12,4 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}\text{m}^2\text{K}$) também deve ser maior do que aquela da interface metal-base refrigerada ($1/h_{Mr} \approx 7 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1}\text{m}^2\text{K}$) pois esta depende da condutividade térmica do material em contato com o metal e da rugosidade nas duas superfícies. A parcela de condução através dos pontos de contato é uma média da transferência de calor nos materiais nas imediações da interface, dependendo da sua condutividade térmica¹⁹⁵. Além disso, observou-se que a rugosidade superficial das amostras fundidas sobre a base maciça era claramente maior do que a das amostras fundidas sobre a base refrigerada.

Uma análise da importância das parcelas de radiação e condução através da interface metal-base refrigerada pode ser feita aproximando-se a interface por dois planos paralelos, separados por um vão contínuo contendo ar. Analogamente à análise do ensaio **Eq-SemInoc**, o fluxo total e a parcela transmitida por radiação no ensaio **Col-**

SemInoc foram calculados e estão apresentados na figura 5.14. Nota-se que a parcela devido à transferência de calor por radiação é desprezível frente ao fluxo total. Isto significa que a maior contribuição ao fluxo total deve estar associada à condução e convecção através do gás e à condução através dos pontos de contato, como também concluído por Pehlke²⁶⁰.

É possível estimar qual seria o tamanho de um vão contínuo necessário para que o fluxo de calor por condução através do gás no vão seja igual ao fluxo total. Assumindo ainda que este vão é maior do que o livre caminho médio das moléculas de ar e adotando uma condutividade térmica de $0,05 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, o seu tamanho é dado por $\Delta x = K/h_{\text{Mr}}$, mostrado na figura 5.14. Prates e Biloni²⁶² e Morales et al.²⁶³ mediram a rugosidade superficial de uma base de cobre polida com lixa metalográfica n° 600, como feito na superfície do molde refrigerado empregado no presente trabalho. Prates e Biloni²⁶² obtiveram $\text{rms}^* = 0,05 \mu$ (“root mean square”) e Morales et al.²⁶³ obtiveram $R_a^* = 0,2\mu\text{m}$. Se a topografia da superfície for de tal forma que os picos estejam distribuídos aleatoriamente, existe uma relação entre rms, R_a e a máxima amplitude entre os picos e os vales²⁶⁴. Esta amplitude é cerca de $0,32\mu\text{m}$ para a medida de Prates e Biloni²⁶² e $1,28\mu\text{m}$ para a medida de Morales et al.²⁶³. A rugosidade da amostra cilíndrica do ensaio **Col-SemInoc** foi medida na superfície em contato com a base de cobre refrigerada utilizando-se um rugosímetro Taylor-Hobson (Subtronic 3+). Através da média de três medidas, conduzidas em distâncias de aproximadamente $7,5\text{mm}$, obtiveram-se os seguintes parâmetros: $R_a = 2,98\mu\text{m}$, $R_z^* = 16,4\mu\text{m}$ e $R_y^* = 27,0\mu\text{m}$. O valor de R_y somado a máxima distância entre um pico e um vale na superfície do molde poderia fornecer uma idéia do tamanho dos vãos entre os pontos de contato presentes na interface metal-base refrigerada. Este valor seria aproximadamente $30\mu\text{m}$ e está próximo daqueles apresentados como Δx na figura 5.14. A análise acima mostra que a parcela de condução no gás entre os vãos da interface pode contribuir significativamente no fluxo de calor entre o metal e a base refrigerada.

$$* \text{rms} = \left(\frac{1}{L} \int_0^L y^2 dL \right)^{\frac{1}{2}}; R_a = \left(\frac{1}{L} \int_0^L |y| dL \right); R_z = \sum_{i=1}^n z_i; R_y = \text{distância entre o maior pico e o vale mais}$$

profundo presentes no comprimento de análise, onde: L = comprimento na superfície; y = posição vertical da superfície em relação à linha média da rugosidade; z_i = distância entre um pico e o vale adjacente; n = número total de picos analisados²⁶⁴.

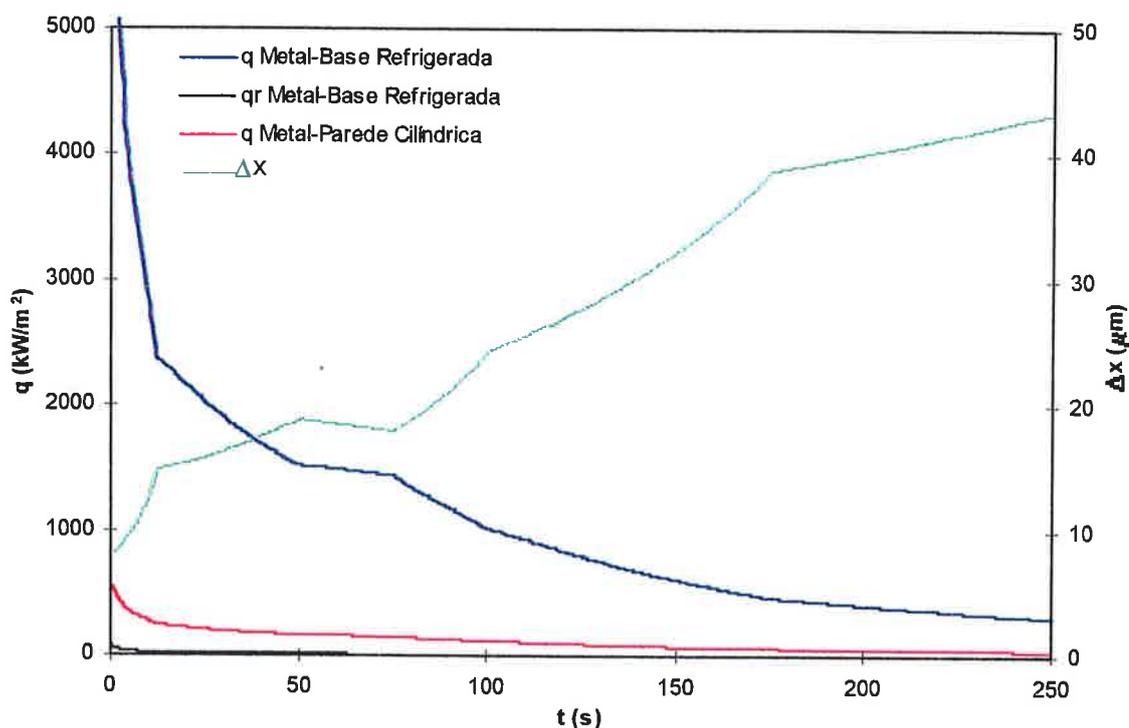


Figura 5.14 - Fluxo de calor total através da interface metal-parede cilíndrica isolante, metal-base refrigerada de cobre e a parcela de radiação na interface metal-base refrigerada de cobre q_r . A espessura do vão na interface, caso o mecanismo de transferência de calor principal fosse a condução no ar, também está apresentada (Δx) em função do tempo. Ensaio Col-SemInoc.

A modelagem matemática do processo de fundição baseada em princípios fundamentais envolvendo a transferência de calor na interface metal-molde deve englobar não só os mecanismos de condução, mas também processos convectivos, interações mecânicas entre as superfícies em contato e o fenômeno de formação de películas de óxido tanto na superfície do metal como na superfície do molde. Além disso, as propriedades de condução de calor dos óxidos porosos que podem recobrir as superfícies também devem ser conhecidas. Muitos destes detalhes e a sua união em um modelo matemático mais completo ainda não foram investigados satisfatoriamente.

5.1.2.2 Efeito da Adição de Inoculante

Os resultados mostrados nas figuras 4.13 e 4.14 parecem indicar que não ocorreu uma variação significativa no comportamento e nos valores do coeficiente de transferência de calor com a adição do inoculante. Parece que, apesar da microestrutura próxima à base de cobre ter mudado sensivelmente nos dois casos em que foi adicionado o inoculante, as alterações do coeficiente de transferência de calor estão dentro das variações experimentais usuais, que seriam obtidas ao se repetir um mesmo ensaio.

Em um dos únicos trabalhos encontrados na literatura sobre a relação entre a microestrutura junto à superfície do metal fundido e o coeficiente de transferência de calor nos estágios iniciais da solidificação, Prates e Biloni²⁶² mostraram que este coeficiente aumentava com um acréscimo do teor de cobre em uma liga Al-0,5%Cu, mantendo as condições superficiais do molde constantes. Os autores mostraram que a densidade de núcleos, chamados “pré-dendríticos”, formados na superfície não se alterava com o aumento do teor de cobre, mas a estrutura dendrítica era refinada e aumentava o fluxo de calor entre o metal e o molde. Porém, não foi estudado um caso em que a condição superficial do molde permanecia constante e o número de núcleos pré-dendríticos aumentava, que parece ser a situação no presente trabalho.

Tillman e Berry²⁶¹ verificaram acidentalmente que a adição do inoculante Ti-Al à uma liga Al-4,5%Cu causou um aumento de cerca de 100% no valor do coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde de um sistema de solidificação semelhante ao utilizado no presente trabalho. Entretanto, o método utilizado por estes autores para calcular o coeficiente parece não ser tão preciso quanto os métodos de solução inversa. Uma aparente indicação desta imprecisão, ou de uma falta de controle do aparato experimental, está no comportamento incomum do coeficiente de transferência de calor, que aumenta com o tempo em uma interface metal-molde sem concavidades.

A influência do inoculante no coeficiente de transferência de calor ainda deve ser investigada sistematicamente até que alguma conclusão mais confiável possa ser obtida. No entanto, as evidências apontam ao fato de que esta influência deve ser mais importante nos instantes iniciais, durante a formação da casca sólida e pouco deve alterar os valores após uma casca resistente à conformação ter se formado. Logo, as experiências planejadas para verificar este efeito devem estender ao máximo o tempo de formação da casca para que se tenha informação suficiente, por exemplo em número de medidas de temperatura, para o cálculo do coeficiente de transferência de calor através de métodos como o da solução inversa.

5.1.2.3 Precisão dos Valores Obtidos

Após a obtenção de todos os componentes do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre e na interface metal-parede cilíndrica isolante, foram calculados os coeficientes de sensibilidade, definidos no item 2.7.2. Quando este coeficiente é calculado utilizando-se o modelo matemático de transferência de calor para os ensaios do presente trabalho, a seguinte nomenclatura deve ser introduzida:

$$\frac{\partial TC1}{\partial h_i}(t) = Xh_i TC1(t) \approx \frac{TC1(h_1, \dots, h_i + \varepsilon h_i, \dots, h_n, t) - TC1(h_1, \dots, h_i, \dots, h_n, t)}{\varepsilon h_i}$$

(5.3)

A equação acima está escrita para o cálculo do coeficiente de sensibilidade do termopar **TM1** em relação ao componente h_i do coeficiente de transferência de calor. Cada componente está especificado nas tabelas 4.4 a 4.6 para os diversos ensaios. O número de componentes n depende do ensaio e também pode ser obtido das tabelas 4.4 a 4.6. No caso dos ensaios **Eq-Inoc** e **Eq-SemInoc**, existem cinco componentes (considerando **hm**); nos ensaios **Col-Inoc** e **Col-SemInoc** há nove componentes. Os termos $TC1(h_1, \dots, h_i, \dots, h_n, t)$ e $TC1(h_1, \dots, h_i + \varepsilon h_i, \dots, h_n, t)$ foram obtidos a partir da solução direta da equação diferencial utilizando os coeficientes h_i calculados para cada ensaio e o parâmetro $\varepsilon = 0,001$. O coeficiente de sensibilidade é calculado em cada instante t , portanto uma curva deste coeficiente em função do tempo pode ser construída para cada termopar em relação às diversas componentes h_i , como mostrado nas figuras 5.15 a 5.18.

As figuras 5.15 e 5.16 mostram apenas os coeficientes de sensibilidade dos termopares **TM1** e **TM4** do ensaio **Col-SemInoc**, pois as curvas dos coeficientes de sensibilidade dos termopares **TM2** e **TM3** tinham formatos semelhantes, mas intensidades intermediárias entre os dois casos apresentados. Segundo Beck et al.²⁰⁹ estes coeficientes podem indicar possíveis dificuldades no cálculo dos coeficientes de transferência de calor pelo método da solução inversa e auxiliar no planejamento experimental visando tais cálculos. Estes coeficientes indicam quão sensíveis são os termopares escolhidos às variações do coeficiente de transferência de calor. Esta sensibilidade pode ser tão pequena que variações nas medidas de temperatura causadas por alterações do coeficiente de transferência de calor podem se confundir com a magnitude dos erros experimentais envolvidos no processo de medida. Isto impediria que se distinguísse os erros experimentais das variações significativas do fluxo de calor na superfície. Neste caso, torna-se difícil separar os dois efeitos presentes no sinal medido, originando dificuldades no cálculo dos coeficientes de transferência de calor. Examinando as figuras 5.15 e 5.16, nota-se que os coeficientes **Xh1TC1** a **Xh8TC1** são cerca de três vezes maiores que os correspondentes **Xh1TC4** a **Xh8TC4**. Isto mostra, como esperado, que algum erro experimental presente no sinal do termopar **TM4** é propagado com maior intensidade aos componentes h_i do que um erro presente no termopar **TM1**. Logo, se o experimento fosse projetado com o único objetivo de calcular o coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre, a colocação do termopar **TM4** na mesma coordenada z do termopar **TM1** seria mais eficiente.

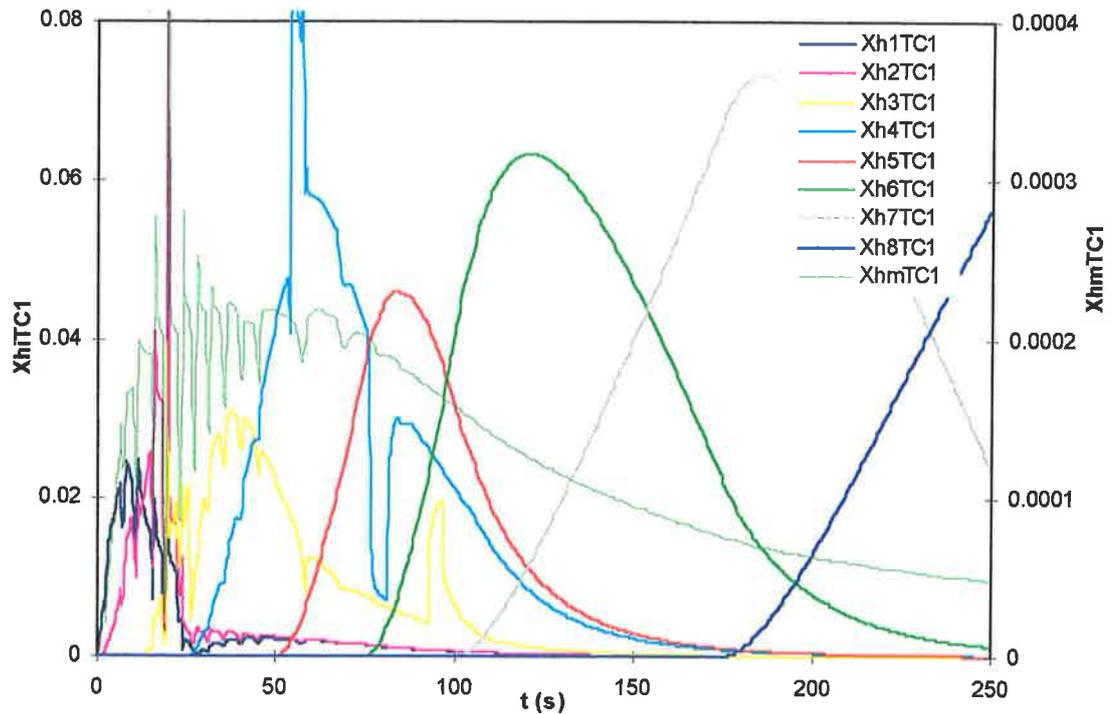


Figura 5.15 - Coeficiente de sensibilidade do termopar **TM1** em relação aos oito valores (h_{Mr}) do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a água de refrigeração (base refrigerada a água) (X_{hiTC1}) e em relação ao coeficiente na interface metal-parede cilíndrica isolante (X_{hmTC1}). Ensaio Col-SemInoc.

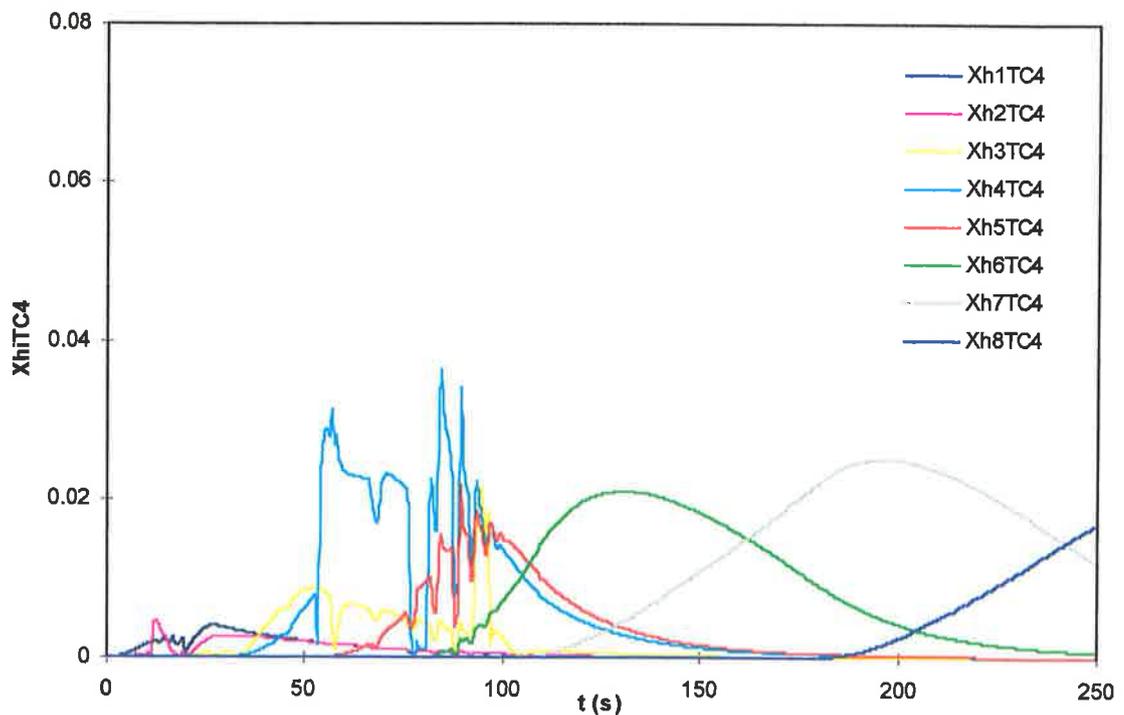


Figura 5.16 - Coeficiente de sensibilidade do termopar **TM4** em relação aos oito valores (h_{Mr}) do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a água de refrigeração (base refrigerada a água) (X_{hiTC4}). Ensaio Col-SemInoc.

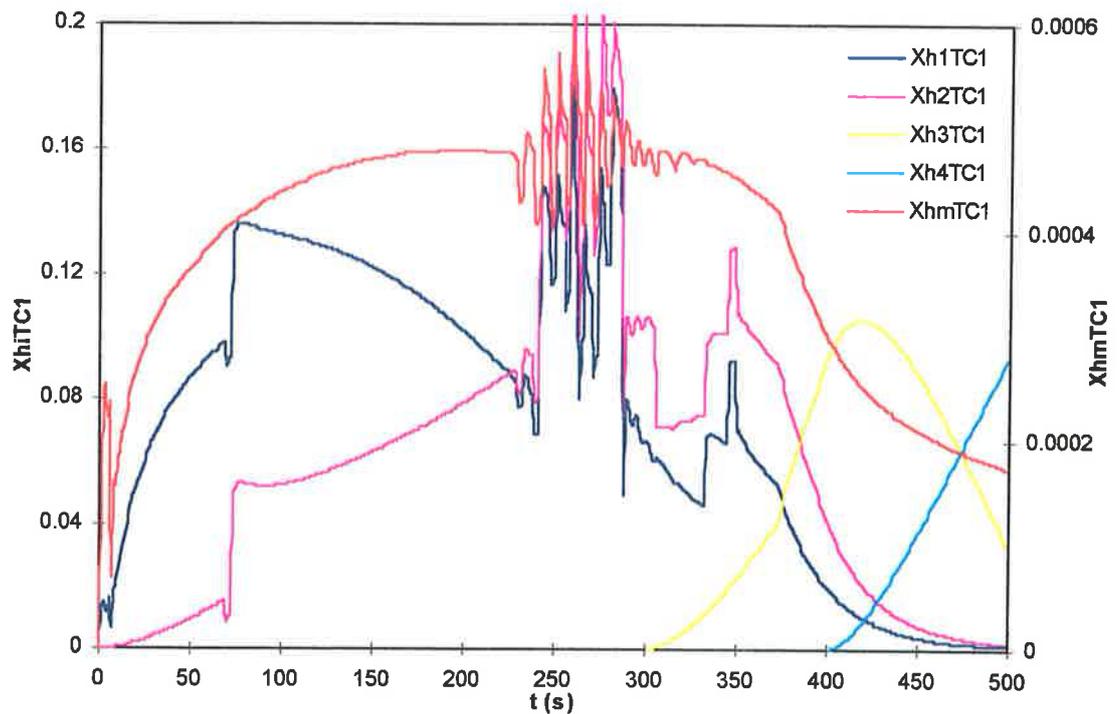


Figura 5.17 - Coeficiente de sensibilidade do termopar **TM1** em relação aos quatro componentes (h_{Mm}) do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base maciça de cobre (X_{hiTC1}) e em relação ao coeficiente na interface metal-parede cilíndrica isolante (X_{hmTC1}). Ensaio **Eq-SemInoc**.

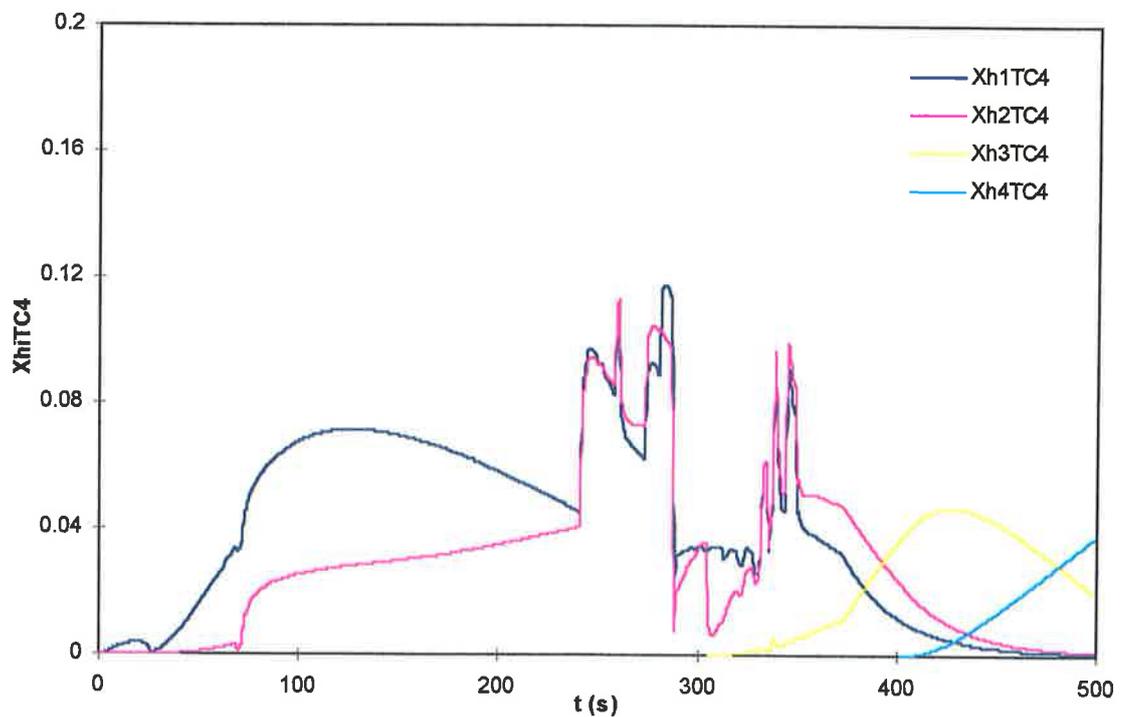


Figura 5.18 - Coeficiente de sensibilidade do termopar **TM4** em relação aos quatro componentes (h_{Mm}) do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base maciça de cobre (X_{hiTC4}). Ensaio **Eq-SemInoc**.

O mesmo tipo de efeito foi observado nas curvas apresentadas nas figuras 5.17 e 5.18, para o ensaio **Eq-SemInoc**.

Os coeficientes de sensibilidade **XhmTC1** e **XhmTC4**, relativos aos coeficientes de transferência de calor na interface metal-parede cilíndrica isolante (**hm**), assumem valores cerca de duas ordens de grandeza menores que aqueles relativos à interface metal-base de cobre. Isto pode explicar a dispersão altíssima nos valores dos coeficientes **h_m** calculados (tabela 4.4), ou seja, os erros experimentais associados aos sinais dos termopares são propagados em grande proporção aos valores de **h_m**. Estes erros experimentais podem ser originários de diversos fatores, como por exemplo:

- calibração dos termopares²⁶⁵ ou do sistema de aquisição de dados: sabe-se que os termopares comerciais podem apresentar, na faixa de temperaturas elevadas, diferenças de até $\pm 5^\circ\text{C}$ em relação aos valores dados pela tabela de conversão tensão-temperatura;
- efeito da presença do termopar²²²: o termopar consome energia do meio, transferida na forma de calor, para ser aquecido à temperatura das redondezas e também pode transferir calor ao longo do seu comprimento caso estiver próximo o suficiente de alguma superfície à uma temperatura menor que a do ponto de medida;
- defasagem no tempo de resposta em relação à temperatura do meio devido ao revestimento isolante do termopar.

Um exemplo grave de erro que poderia se propagar pode ser visualizado examinando-se a transferência de calor na direção radial das amostras cilíndricas. Um acréscimo no fluxo de calor radial aumentaria a diferença entre as temperaturas dos termopares **TM4** e **TM2** e dos termopares **TM6** e **TM5**. Suponha-se, agora, que exista um erro experimental causando uma diminuição de 1°C na temperatura do termopar **TM2**, mas não do **TM4**, no ensaio **Col-SemInoc**. Assumindo que a condutividade do Cu-8%Sn esteja na faixa de $90 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, como a distância radial entre os dois termopares é aproximadamente 13 mm, o fluxo de calor radial sofreria um acréscimo de cerca de 6923 Wm^{-2} . A diferença entre as temperaturas das superfícies do metal e do cilindro isolante obtidas na simulação está próxima de 20°C após 5 segundos, decrescendo até 10°C após 30 segundos. Desta forma, a alteração de fluxo ocorrida significaria um aumento de até $692 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ em **hm**. Portanto, um erro sistemático de 1°C nas medidas do termopar **TM2**, ou **TM4**, poderia ser propagado a um erro de $692 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ para o valor de **hm**. Este efeito pode ser resumido através da idéia de que, para que o cálculo de **hm** seja possível, a resistência térmica na interface não pode ser desprezível frente às outras resistências térmicas do circuito, caso contrário o que se está calculando é na verdade o resultado dos erros experimentais de medida. A resistência térmica na interface metal-parede cilíndrica isolante deve ser

aproximadamente igual à resistência na interface metal-revestimento da base maciça de cobre ($\approx 12,4 \times 10^{-4} \text{ W}^{-1} \text{ m}^2 \text{ K}$), que é cerca de 2% da resistência térmica através da parede cilíndrica isolante ($\Delta x / K \approx 0,01 / 0,16 \approx 625 \text{ W}^{-1} \text{ m}^2 \text{ K}$), confirmando as idéias acima. Dessa forma, estes efeitos podem explicar a dispersão nos valores de h_m .

Uma análise da propagação de erros experimentais baseada nos coeficientes de sensibilidade também pode ser feita assumindo-se a seguinte relação funcional:

$$h_i = h_i \left(TM_{1,1}, TM_{1,2}, TM_{1,3}, \dots, TM_{1,p}, TM_{2,1}, TM_{2,2}, \dots, TM_{2,p}, TM_{3,1}, \dots, TM_{3,p}, \dots, TM_{q,1}, \dots, TM_{q,p} \right) \quad (5.4)$$

onde h_i é um dos componentes do coeficiente de transferência de calor; $TM_{k,l}$ é uma medida de temperatura; k é o índice associado ao termopar de medida; l é o índice associado ao instante em que a temperatura foi medida; p é o número total de medidas de temperatura coletadas por um termopar durante o ensaio e q é o número de termopares cujos sinais coletados foram utilizados na minimização do erro quadrático para o cálculo dos componentes do coeficiente de transferência de calor.

Na equação 5.4 está implícito que cada valor de medida de temperatura $TM_{k,l}$ pode influenciar o valor calculado de qualquer componente do coeficiente de transferência de calor (h_i). Assumindo que a forma funcional da equação 5.3 possa ser expressa em uma série de Taylor truncada no termo linear, tem-se a seguinte expressão para pequenas variações em $TM_{k,l}$:

$$\begin{aligned} \Delta h_i = & \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{1,1}} \right|_1 \Delta TM_{1,1} + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{1,2}} \right|_2 \Delta TM_{1,2} + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{1,3}} \right|_3 \Delta TM_{1,3} + \dots + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{1,p}} \right|_p \Delta TM_{1,p} + \\ & + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{2,1}} \right|_1 \Delta TM_{2,1} + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{2,2}} \right|_2 \Delta TM_{2,2} + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{2,3}} \right|_3 \Delta TM_{2,3} + \dots + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{2,p}} \right|_p \Delta TM_{2,p} + \dots \\ & \dots + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{q,1}} \right|_1 \Delta TM_{q,1} + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{q,2}} \right|_2 \Delta TM_{q,2} + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{q,3}} \right|_3 \Delta TM_{q,3} + \dots + \left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{q,p}} \right|_p \Delta TM_{q,p} \end{aligned} \quad (5.5)$$

onde $\left. \frac{\partial h_i}{\partial TM_{k,l}} \right|_l$ é a derivada de h_i em relação à medida de temperatura $TM_{k,l}$ do termopar de índice k no instante de índice l . Cada $\Delta TM_{k,l}$ pode significar um erro experimental na medida de temperatura do termopar k , no instante de índice l . Conseqüentemente seria possível calcular a alteração (Δh_i) sofrida em cada componente h_i devido aos erros

experimentais ($\Delta TM_{k,l}$) em cada $TM_{k,l}$. Em uma tentativa de encontrar valores médios para os termos $\partial h/\partial TM$ e ΔTM , coloca-se a seguinte expressão, a partir da equação 5.5:

$$\Delta h_i = \left[\frac{\overline{\partial h_i}}{\overline{\partial TM}} \overline{\Delta TM} \right] \cdot p \cdot q \quad (5.6)$$

onde se define:

$$\overline{\Delta TM} = \frac{\sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p \Delta TM_{k,l}}{q \cdot p} \quad (5.7)$$

logo:

$$\overline{\frac{\partial h_i}{\partial TM}} = \frac{\Delta h_i}{\sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p \Delta TM_{k,l}} \approx \overline{\frac{\partial h_i}{\partial TC}} = \frac{\Delta h_i}{\sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p \Delta TC_{k,l}} \quad (5.8)$$

Caso o modelo matemático empregado para a solução direta da equação de transferência de calor representar aproximadamente o comportamento do sistema, os valores de $\partial h/\partial TM$ e ΔTM podem ser substituídos pelos seus equivalentes do modelo matemático, $\partial h/\partial TC$ e ΔTC , respectivamente, como mostrado ao lado direito da equação 5.8.

Os termos $\Delta TC_{k,l}$ podem ser escritos na forma:

$$\Delta TC_{k,l} \approx \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_i} \Delta h_i \quad (5.9)$$

Quando se deseja a variação $\Delta TC_{k,l}$ para uma variação de Δh_i unitária, escreve-se:

$$\Delta TC_{k,j} \approx \frac{\partial TC_{k,l}}{\partial h_i} = X_{hiTCkl} \quad (5.10)$$

e finalmente substituindo-se esta equação em 5.8, tem-se :

$$\frac{\overline{\partial h_i}}{\partial TM} \approx \frac{\overline{\partial h_i}}{\partial TC} \approx \frac{1}{\sum_{k=1}^q \sum_{l=1}^p X_{hiTCkl}} \quad (5.11)$$

onde X_{hiTCkl} é o coeficiente de sensibilidade definido na equação 5.3 e mostrado nas figuras 5.15 a 5.18 para os ensaios **Col-SemInoc** e **Eq-SemInoc**. Foram calculados os coeficientes médios de sensibilidade $\frac{\overline{\partial h_i}}{\partial TM}$ para cada um dos componentes h_i dos

coeficientes de transferência de calor entre o metal e a base de cobre (h_M) e na interface metal-parede cilíndrica isolante (h_m). Os resultados estão mostrados na tabela 5.1 e 5.2.

Obtidos estes coeficientes médios de sensibilidade, a equação 5.6 pode fornecer uma ordem de grandeza do erro que seria propagado para cada componente h_i caso um desvio sistemático médio de, por exemplo 1°C , ocorresse em todas as medidas de temperatura fornecidas por um termopar do ensaio. No caso do ensaio **Col-SemInoc**, havia 500 medidas de temperatura de cada termopar no período de 250 segundos, durante o qual cada um dos nove coeficientes h_i foram calculados. O erro propagado para h_1 , que é o primeiro valor de h_{Mr} definido na tabela 4.6 ($6.294\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), seria calculado aproximadamente a partir da equação 5.6:

$$\Delta h_1 \approx \frac{\overline{\partial h_1}}{\partial TM} \times 1 \times 500 = 0,42 \times 1 \times 500 = 210 \quad (5.12)$$

Nos ensaios **Col-SemInoc** e **Eq-SemInoc**, foram realizados cálculos análogos de todos os valores de Δh_i , que estão mostrados na tabela 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 - Variação dos componentes do coeficiente de transferência de calor (Δh_i), coeficientes de sensibilidade médios $\frac{\overline{\partial h_i}}{\partial TM}$ e erro percentual correspondente para o ensaio **Col-SemInoc**.

i	Δh_i	$\frac{\overline{\partial h_i}}{\partial TM}$	100% ($\Delta h_i/h_i$)
1	209	0,42	3,3
2	211	0,42	6,3
3	77	0,16	2,4
4	31	0,06	1,2
5	48	0,10	1,7
6	21	0,04	1,0
7	15	0,03	1,2
8	58	0,12	5,0
m	2947	5,89	54,8

Tabela 5.2 - Variação dos componentes do coeficiente de transferência de calor (Δh_i), coeficientes de sensibilidade médios $\frac{\partial h_i}{\partial TM}$ e erro percentual correspondente para o ensaio Eq-SemInoc.

i	Δh_i	$\frac{\partial h_i}{\partial TM}$	100% ($\Delta h_i/h_i$)
1	4,7	0,009	0,6
2	6,1	0,012	0,6
3	17,5	0,035	3,7
4	51,7	0,103	13,1
m	908,2	1,816	50,0

Observa-se a partir destas tabelas que os componentes do coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre sofrem erros que são geralmente menores do que 5%, porém os coeficientes da interface metal-parede cilíndrica isolante envolvem erros de cerca de 50%. Isto explica, novamente, a alta dispersão nos valores obtidos para estes coeficientes.

Esta é uma tentativa de estimar, nem que de maneira aproximada, a precisão que se pode esperar de um coeficiente de transferência de calor medido através dos métodos que utilizam a solução inversa da equação diferencial de transferência de calor. A literatura não apresenta uma conexão direta entre o coeficiente de sensibilidade e a propagação de erros para os valores de h_i , o que foi tentado neste tratamento, em uma primeira aproximação. Beck et al.²⁰⁹ enfatizam a importância do coeficiente de sensibilidade neste tipo de técnica.

Utilizando a análise dos coeficientes de sensibilidade, pode-se concluir que os experimentos realizados não forneceram dados para um cálculo preciso do coeficiente de transferência de calor na interface metal-parede cilíndrica isolante.

Este item apresentou uma discussão sobre os aspectos térmicos dos resultados obtidos. O próximo item discutirá os resultados relativos às macro e microestruturas.

5.2 ASPECTOS MACRO E MICROESTRUTURAIS

Neste item serão discutidos os resultados relativos aos aspectos macro e microestruturais. O item foi dividido em subitens abordando: as macroestruturas, as microestruturas observadas em microscópio ótico e eletrônico, as medidas de espaçamento entre braços de dendrita e as medidas de microsegregação.

5.2.1 Macroestruturas

Um acréscimo na temperatura de vazamento (1110°C para 1270°C) e no fluxo de calor extraído (alteração da base maciça para a base refrigerada) causaram um aumento do tamanho da zona colunar de 18mm para 40mm, como se pode notar comparando as macroestruturas das figuras 4.23(b) e 4.24(b). Este comportamento foi esperado e, como mencionado no item 3.1, os mecanismos envolvidos nesta mudança de estrutura estão amplamente discutidos na literatura^{13,217}.

A adição do inoculante Cu-Zr resultou em uma diminuição do tamanho de grão final na maior parte da estrutura das amostras brutas de fundição obtidas usando-se os dois tipos de extração de calor. O efeito pode ser observado comparando-se as figuras 4.23(a) com 4.23(b) e 4.24(a) com 4.24(b). A adição dos compostos chamados de inoculantes resulta em um acréscimo do número de sítios para a nucleação heterogênea, aumentando a taxa de nucleação²¹⁹. Nota-se que o inoculante adicionado foi particularmente efetivo no ensaio que envolveu a maior extração de calor, transformando toda a zona colunar em uma zona equiaxial refinada. No caso do ensaio executado nas condições térmicas de menor extração de calor, a zona colunar também foi eliminada, mostrando o efeito do inoculante, porém o tamanho de grão nas regiões mais distantes da base maciça parece ter aumentado, ao contrário do esperado. O efeito ocorrido parece estar relacionado com o tempo total de solidificação, que foi maior neste ensaio do que no ensaio de maior extração de calor. Portanto, o líquido do ensaio envolvendo menor extração de calor demora mais para se solidificar, existindo um maior tempo para uma possível decantação das partículas que causaram a inoculação ou dos núcleos sólidos já formados. Este é um dos mecanismos que causa o chamado “fading” dos inoculantes. Deste modo, as partes mais distantes da base maciça tinham uma menor quantidade de partículas de inoculantes no instante da nucleação, conseqüentemente um menor número de núcleos sólidos no início do crescimento. Uma outra indicação da inoculação pouco eficiente nesta região pode ser notada comparando-se as figuras 5.1 e 5.3. Observa-se que o inoculante não eliminou a pequena recalescência observada no sinal dos termopares TM2, TM4, TM5 e TM6, mas a figura 5.4 indica que esta recalescência parece ter sido eliminada da curva do

termopar **TM6**, quando comparada com a curva do termopar correspondente na figura 5.2. Isto confirma a maior eficiência do inoculante no ensaio **Col-Inoc** observada através da macroestrutura da amostra cilíndrica resultante.

O ensaio **RCol-SemInoc** apresentou uma temperatura de vazamento pouco maior do que aquela do ensaio **Col-SemInoc**, como notado ao se comparar as curvas de temperatura apresentadas nas figuras 4.4 e 4.7. Esta variação de temperatura parece ter sido suficiente para aumentar o tamanho da zona colunar, como observado em uma comparação entre as figuras 4.24(b) e 4.25, o que está coerente com os mecanismos propostos na literatura^{13,217}.

Estas macroestruturas permitiram que o efeito no sistema da alteração apenas do modo de solidificação pudesse ser verificado, pois, como indicam as figuras 5.5 e 5.6, os aspectos térmicos nos ensaios com e sem a adição de inoculante foram muito semelhantes, apesar das estruturas colunares terem sido completamente alteradas.

5.2.2 Morfologia Dendrítica

As microestruturas observadas em microscópio ótico e eletrônico serão discutidas com o objetivo de analisar a morfologia dendrítica, porque esta pode ter grande influência nos processos de difusão durante a solidificação.

O ataque químico com o reagente à base de hidróxido de amônio e peróxido de hidrogênio causou um efeito de alto-relevo associado às variações de concentração de estanho como ilustram as figuras 4.26 a 4.31. Parece ocorrer um efeito seletivo bem definido, onde regiões com concentrações de estanho menores do que um determinado valor crítico permaneceram em uma altura diferente daquela relativa às regiões de concentração acima do valor crítico. Esta afirmação pode ser reforçada comparando-se a figura 4.26 com as imagens de contraste de elétrons retroespalhados obtidas no microscópio eletrônico (figura 4.32). Deve ser lembrado que as regiões mais claras são ricas no elemento de maior número atômico, que no caso é o estanho. A microestrutura revelada pelo ataque químico fornece, então, uma idéia aproximada do formato das dendritas em um determinado estágio de seu desenvolvimento, ou seja, quando a superfície do sólido possuía uma concentração igual ou menor à concentração crítica. É evidente que sempre se deve ter em mente o posterior efeito de homogeneização do sólido, seja durante a solidificação ou no resfriamento à temperatura ambiente, que poderia alterar o campo de soluto inicialmente formado.

As figuras 4.26(a) e (b) mostram a microestrutura longitudinal e transversal, respectivamente, da fatia **1M**, ensaio **Col-SemInoc**. Esta microestrutura é típica de zonas colunares em lingotes e foi observada em todas as zonas colunares das amostras obtidas neste trabalho. A seção transversal mostra regiões contendo traços de conjuntos

de braços primários que possuem ramificações secundárias paralelas entre si. Cada região deve pertencer a um grão diferente. Observa-se, no plano de polimento, que as ramificações secundárias possuem quatro orientações preferenciais de crescimento, o que está coerente com uma família de direções preferenciais de crescimento do tipo $\langle 100 \rangle$ observadas em metais cúbicos⁷⁸.

Na seção longitudinal, figura 4.26(a), observa-se o traço de conjuntos de braços primários em um plano que não está exatamente paralelo ao eixo longitudinal destes braços. Diversas figuras em forma de “X” aparecem na estrutura. Um desenho espacial esquemático construído por Bower¹⁷⁸ explica este padrão e está mostrado na figura 2.7(b) para a liga Al-4,5%Cu. A microestrutura resultante seria a intersecção da figura espacial sugerida com um plano inclinado em relação ao eixo longitudinal do braço primário.

Como sugerido pela figura esquemática, nota-se que se formaram plaquetas primárias a partir da união de braços secundários paralelos e originários do mesmo braço primário, indicando que a morfologia de cilindros não deve ser muito adequada para descrever esta estrutura neste estágio de crescimento. A distância entre o centro das figuras em “X” vizinhas na seção longitudinal e o centro das figuras em “+” na seção transversal são muito próximas, evidenciando mais uma vez o arranjo mostrado na figura 2.7.

A estrutura da seção transversal mostrada na figura 4.26(b) raramente possui plaquetas secundárias, porém os braços secundários tornam-se mais finos próximo ao tronco do braço primário. Estes detalhes podem ser confirmados na seção longitudinal (figura 4.26(a)) ao se notar que, na região próxima ao centro do “X”, geralmente não há traços de braços secundários. Porém, ao se distanciar desta região, nota-se que os braços secundários aparecem e aumentam de tamanho, o que sugere o seu alargamento em direção à ponta. Este tipo de morfologia é confirmada pelos campos de concentração medidos por Kodama et al.³⁴ ao redor de um braço primário de uma dendrita colunar da liga Cu-8%Sn. Um destes campos está apresentado na figura 2.3.

As figuras 4.27(a) e 4.27(b) ilustram as microestruturas das seções longitudinal e transversal, respectivamente, de fatias localizadas a uma maior distância da base refrigerada de cobre do que aquelas apresentadas na figura 4.26. Na figura 4.27(a) o plano de polimento está mais próximo da direção paralela ao eixo longitudinal dos braços primários do que na figura 4.26(a), correspondendo ao desenho esquemático da figura 2.7(a). Nota-se, agora, claramente a presença de plaquetas primárias, formadas pela união de braços secundários. Sugiyama et al.⁸⁴ também observaram plaquetas primárias e secundárias na microestrutura da zona colunar de uma amostra da liga Cu-8%Sn solidificada unidirecionalmente, confirmando os resultados do presente trabalho. A figura 4.27(a) mostra que os braços secundários parecem estar bem desenvolvidos,

ocorrendo alguma união a braços secundários de dendritas vizinhas. Na seção transversal observa-se que existem plaquetas secundárias mais desenvolvidas do que no caso da figura 4.26(b). Pode-se observar claramente que os braços secundários são mais largos na ponta e mais estreitos próximo ao tronco do braço primário. Na figura 4.32(a), a imagem desta seção obtida no microscópio eletrônico parece confirmar esta afirmação.

As características das morfologias observadas vão ao encontro das evidências experimentais mostradas por Chien e Kattamis⁹⁹. Eles verificaram a formação de uma morfologia de plaquetas mais desenvolvidas em amostras que sofreram uma menor taxa de resfriamento, que é o caso das últimas fatias discutidas, localizadas a uma maior distância em relação à superfície. Observa-se, então, que a morfologia de plaquetas, de uma forma geral, parece representar aproximadamente a morfologia das estruturas colunares obtidas neste trabalho. É possível notar, na seção longitudinal, que a estrutura está toda irrigada com braços secundários, que devem funcionar como “aletas” para homogeneização do campo de difusão durante a solidificação e durante o resfriamento à temperatura ambiente. Logo, parece claro que, se algum parâmetro deve ser usado como escala de distância para a microsegregação da estrutura colunar, este deve ser o espaçamento entre braços secundários. Este espaçamento deve ser aquele responsável pelos maiores fluxos de massa no sistema durante alguma homogeneização, permitindo desprezar possíveis fluxos entre plaquetas de braços primários.

A figura 4.30 apresenta uma microestrutura típica observada nas zonas equiaxiais das amostras do presente trabalho. Esta estrutura parece mostrar algum efeito de coalescimento, pois existem braços arredondados e uma aparente deterioração da estrutura dendrítica, como verificado por Chien e Kattamis⁹⁹ e Doherty e Feest²⁴, dificultando até mesmo a identificação de braços secundários. Nota-se, ainda, a presença de plaquetas resultantes da união de braços secundários. A figura 4.33(a) apresenta uma imagem de microscopia eletrônica característica da microestrutura na zona equiaxial.

Ao contrário do que ocorre na zona colunar, a estrutura equiaxial não está coberta de braços secundários e a distância entre eles está claramente subestimando uma possível escala para a distância entre regiões microsegregadas. Parece não existir um valor único para esta escala associado a algum parâmetro de tamanho da dendrita.

Imagens da microestrutura típica presente junto à base refrigerada do ensaio **Col-Inoc** estão apresentadas nas figuras 4.31 e 4.34. Esta estrutura é classificada como não-dendrítica ou globular (subitem 2.3.1) e caracteriza-se principalmente por não apresentar braços dendríticos. Este tipo de estrutura é característica de líquidos que foram altamente super-resfriados ou eficientemente inoculados antes da solidificação, como ocorre no presente caso. A estrutura evidencia a teoria proposta por Mullins e

Sekerka¹⁴⁶, que, através de um modelo matemático, verificaram a existência de um raio máximo para que a interface sólido-líquido de uma esfera de sólido crescendo em um líquido super-resfriado permanecesse estável. Na estrutura da fatia **1M (Col-Inoc)** a taxa de nucleação foi tão alta que as partículas de sólido, aproximadamente esféricas, esbarraram umas nas outras durante crescimento antes de atingirem o tamanho crítico e sofrerem uma desestabilização. Parece evidente que, apesar do formato irregular dos glóbulos, esta estrutura poderia ser representada satisfatoriamente por um conjunto de esferas centradas nas regiões de menor concentração de estanho.

Sabe-se que as regiões de maior concentração de estanho nas estruturas dendríticas ou não-dendríticas são aquelas onde se pode esperar alguma precipitação de segunda fase. No presente sistema, a estas regiões pode estar associado o microconstituente eutetóide ($\alpha+\delta$) mostrado por alguns autores^{29,34,254}. Porém, as microestruturas obtidas com ataque químico à base de hidróxido de amônio não revelaram claramente o microconstituente eutetóide, que foi, então, realçado utilizando-se um posterior ataque à base de Cloreto Férrico (item 3.5.4). A figura 4.28(a) apresenta a imagem resultante de uma amostra retirada da seção longitudinal de uma zona colunar. Observa-se a presença de plaquetas primárias e braços secundários. Nota-se que um grande número de partículas de eutetóide, de coloração azulada*, está localizada entre braços secundários, o que enfatiza a idéia da distância entre braços secundários como escala de tamanho representativa das regiões microsegregadas. A figura 4.29 mostra a microestrutura de uma zona equiaxial revelada através do mesmo procedimento mencionado acima. Observa-se que o eutetóide praticamente não está presente entre os braços secundários de dendrita, onde pode ter ocorrido uma maior homogeneização, mas está entre conjuntos ou fragmentos de dendrita. Isto parece indicar que, na estrutura equiaxial, a maior parte das escalas de microsegregação não está entre os braços secundários e que estes podem não ser muito eficientes em homogeneizar a estrutura como um todo. Entretanto, em alguns casos particulares é possível observar a presença do eutetóide entre braços secundários, como mostra a imagem de microscópio eletrônico apresentada na figura 4.33(b).

A discussão exposta acima indica que a distância entre braços secundários de dendrita parece ser uma escala representativa da distância entre regiões microsegregadas da zona colunar. Por outro lado, não foi possível definir um mesmo tipo de escala para a estrutura equiaxial, mas certamente a distância entre braços secundários estaria subestimando tal escala.

* Estas partículas de coloração azulada correspondem ao microconstituente eutetóide. No subitem 3.5.6.6 estão alguns comentários sobre esta estrutura.

5.2.3 Espaçamento entre Bracos de Dendrita

As equações empíricas inseridas nas figuras 4.8 a 4.12 relacionam a taxa de resfriamento média durante a solidificação (R) e o tempo local de solidificação (t_L) com a posição no eixo longitudinal z das amostras cilíndricas. Estas equações foram utilizadas para calcular R e t_L nas posições onde as medidas de espaçamento entre braços de dendrita foram realizadas. Desta forma, foi possível relacionar as medidas de espaçamento entre braços secundários e primários com R e de t_L , como mostram as figuras 5.19 e 5.20. Alguns resultados de espaçamento entre braços secundários e primários publicados foram inseridos a título de comparação.

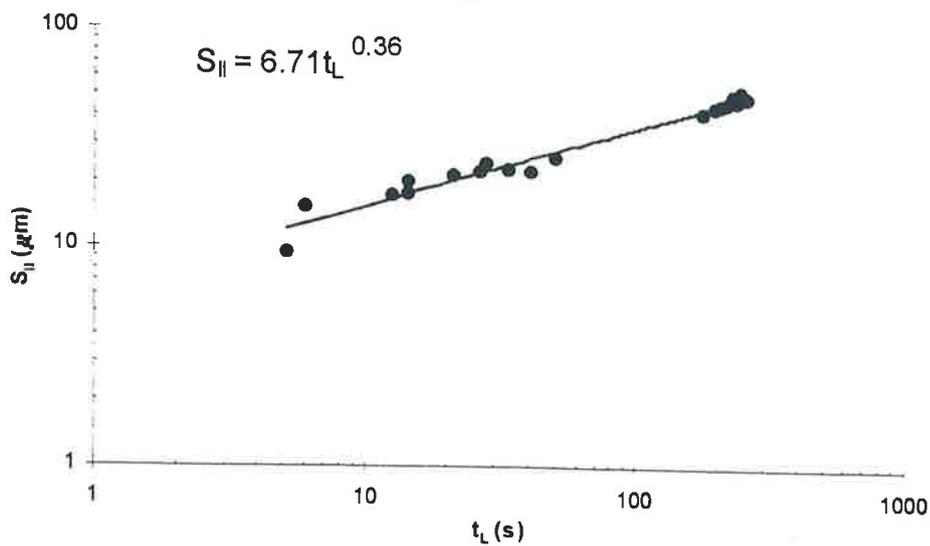
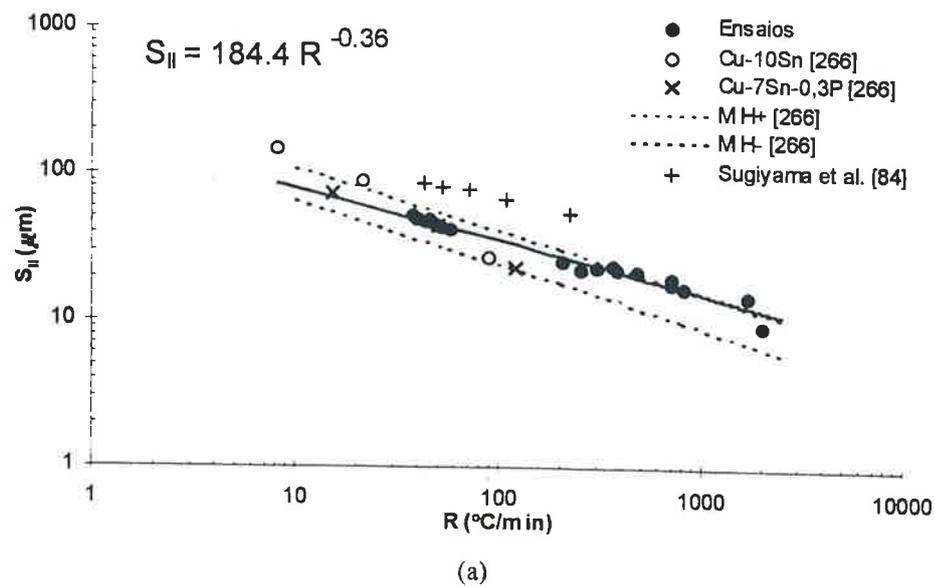


Figura 5.19 - Medida de espaçamento entre braços secundários (S_{II}) em função: (a) da taxa de resfriamento (R) e (b) do tempo local de solidificação (t_L).

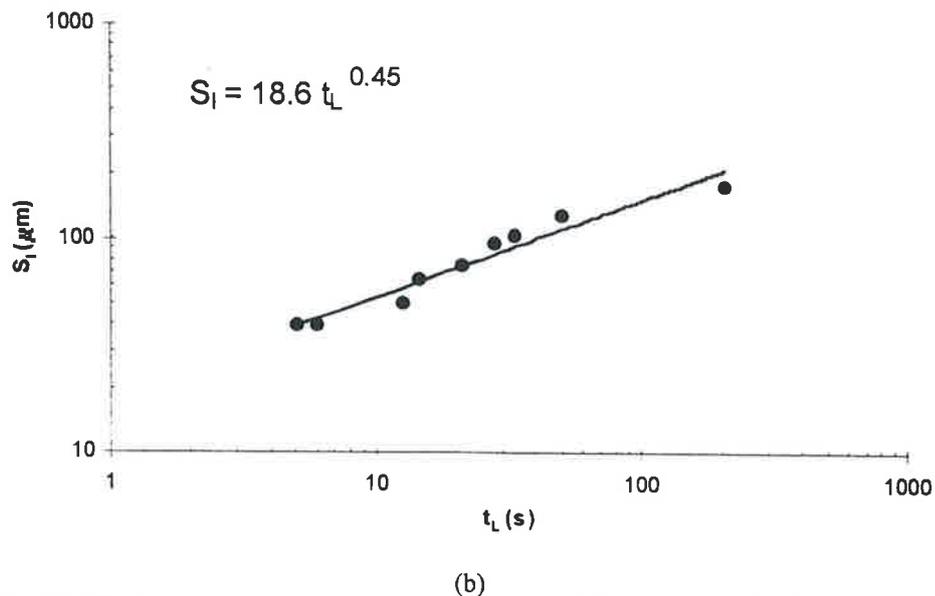
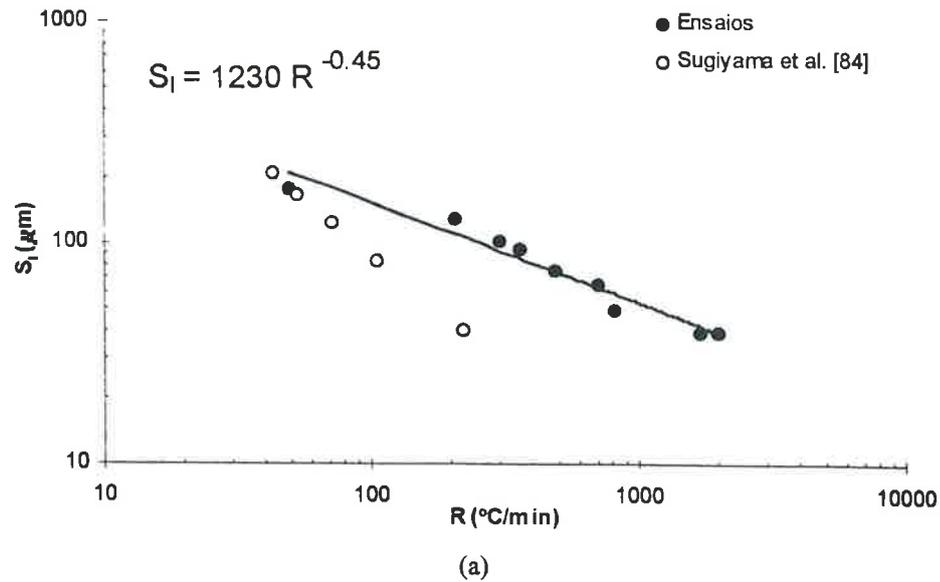


Figura 5.20- Medida de espaçamento entre braços primários (S_1) em função: (a) da taxa de resfriamento (R) e (b) do tempo local de solidificação (t_L).

A figura 5.19 (a) mostra que os resultados do presente trabalho estão próximos de alguns resultados da literatura para ligas de composições semelhantes. As linhas tracejadas, identificadas como MH+ e MH-, definem uma faixa de espaçamento esperada²⁶⁶ para as ligas de cobre. Nota-se que os resultados dos ensaios concordam razoavelmente com esta faixa. Porém Sugiyama et al.⁸⁴ apresentaram valores de espaçamento para ligas Cu-8%Sn maiores do que aqueles obtidos neste trabalho e situados acima da faixa esperada. Esta discrepância pode ser uma consequência da metodologia empregada por Sugiyama et al.⁸⁴ para as medidas de espaçamento. Horwath e Mondolfo²⁴⁶ mencionaram que relações mais coerentes entre o espaçamento

secundário e algumas variáveis de processo são obtidas quando, na contagem dos braços secundários, são considerados inclusive aqueles cuja conexão ao tronco primário não aparecia no plano de polimento, mas parecia óbvia. Se Sugiyama et al.⁸⁴ não considerassem estes braços, o valor do espaçamento medido seria maior⁹⁷, como observado na figura 5.19(a).

As equações que relacionam a medida de espaçamento entre braços secundários do presente trabalho e o tempo local de solidificação ou taxa de resfriamento estão mostradas ao lado das respectivas curvas apresentadas na figura 5.19. O módulo dos expoentes das equações tem o valor de 0,36, concordando com a maioria dos valores apresentadas na literatura para ligas em geral, que estão entre^{13,79} (1/3) e (1/2). Porém a equação obtida por Sugiyama et al.⁸⁴ da ligas Cu-8%Sn, mostrada abaixo, indica um expoente de 0,26, fora da faixa mencionada:

$$S_{II} = -0,26 \log R - 0,02 \log Co + 2,4 \quad (5.13)$$

onde S_{II} é o espaçamento entre braços secundários (μm), R é a taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e Co é a concentração média de estanho (%peso) da liga do sistema Cu-Sn.

Os dados de espaçamento entre braços primários medidos no presente trabalho em função da taxa de resfriamento média e do tempo local de solidificação estão ilustrados na figura 5.20. Nota-se que os espaçamentos medidos por Sugiyama et al.⁸⁴ são menores do que aqueles aqui apresentados e o motivo também pode estar relacionado com a metodologia de medida. Como mencionado no subitem 3.5.5, a medida de espaçamento primário está quase sempre sujeita à subjetividade no momento da contagem. Uma possível causa da diferença é a subjetividade que pode surgir ao se decidir se o centro da figura cruciforme observada na seção transversal é o traço de um braço primário ou o traço de um braço terciário, que também foi observado nas estruturas do presente trabalho, como mostram as figuras 4.26(a) e 4.27(a). Se Sugiyama et al.⁸⁴ não atentassem a este detalhe, obteriam valores de espaçamento menores, como é observado na figura 5.20(a).

A literatura menciona que o módulo do expoente das equações que relacionam o espaçamento entre braços primários e a taxa de resfriamento deve estar próximo^{13,79} de 0,5, o que foi verificado no presente trabalho (0,45) e no trabalho de Sugiyama et al.⁸⁴ (0,5), como indica a equação abaixo:

$$S_I = 1,10 \sqrt{Co/R} \quad (5.14)$$

A metodologia empregada na medida de espaçamento entre braços de dendrita parece ter sido correta, pois os valores obtidos foram de certa forma coerentes com os publicados na literatura. Notou-se que a medida do espaçamento entre braços secundários é mais fácil e rápida de ser realizada, envolvendo menor subjetividade do que a medida de espaçamento entre braços primários. Logo, recomenda-se a utilização deste parâmetro sempre que uma escala de tamanho da microestrutura bruta de fundição for necessária. Os dados de espaçamento medidos no presente trabalho serão utilizados no modelo matemático descrito no próximo subitem.

5.2.4 Microsegregação

Neste item serão discutidos os resultados do presente trabalho relacionados com a microsegregação. A discussão contém seis subitens, a saber: proposta de um modelo matemático, efeito da posição de medida na microsegregação, escalas de microsegregação, efeito do modo de solidificação, efeito da adição de inoculante e análise do projeto fatorial.

5.2.4.1 Proposta de um Modelo Matemático

Este item descreve em detalhes as equações e hipóteses envolvidas na proposta de um modelo matemático para o cálculo da severidade de microsegregação. Uma validação das equações e do esquema de cálculo será feita frente a soluções analíticas da literatura. Foi decidido que este item estaria na etapa de discussão desta tese porque o modelo matemático surgiu a partir da observação de diversos resultados experimentais até então obtidos e não poderia ter sido formulado antes da obtenção dos mesmos.

Motivação para a Elaboração de um Modelo Matemático

O modelo matemático para o cálculo da microsegregação proposto por Brody e Flemings⁵⁴, corrigido por Clyne e Kurz¹¹⁶ (**B-F-C-K**), é um dos mais conhecidos, ao lado do modelo de Scheil⁴⁰. Estes modelos foram aplicados às amostras dos ensaios **Col-SemInoc** e **Eq-SemInoc** e os índices de desvio de segregação (σ_m) foram calculados (tabela 5.3). A tabela 5.3 mostra uma visível discrepância entre os resultados fornecidos pelos modelos e os experimentais, que sempre indicam uma menor segregação. Além disso, o índice calculado pelo modelo de Scheil⁴⁰ não varia nas fatias de uma mesma amostra cilíndrica, o que era esperado. O índice fornecido pelo modelo **B-F-C-K** é constante para o ensaio **Eq-SemInoc**, porém variável para o ensaio **Col-SemInoc**. Entretanto, esta tendência de variação com a fatia de medida é exatamente

inversa àquela indicada pelos resultados experimentais. Os perfis de concentração resultantes dos dois modelos estão ilustrados na figura 5.21 junto à curva medida de teor de estanho em função da fração volumétrica acumulada de amostra.

Tabela 5.3 - Índices de desvio de microsegregação (σ_m) medidos nos ensaios e calculados pelos modelos de Brody e Flemings⁵⁴, corrigido por Clyne e Kurz¹¹⁶ (B-F-C-K), e pelo modelo de Scheil⁴⁰.

Ensaio	Fatia	σ_m - Ensaios	σ_m - Scheil	σ_m - B-F-C-K
Eq-SemInoc	1M	0,14	1,10	0,44
	3M	0,34	1,10	0,44
	4M	0,41	1,10	0,44
Col-SemInoc	1M	0,18	1,12	0,49
	3M	0,23	1,12	0,46
	4M	0,30	1,12	0,45

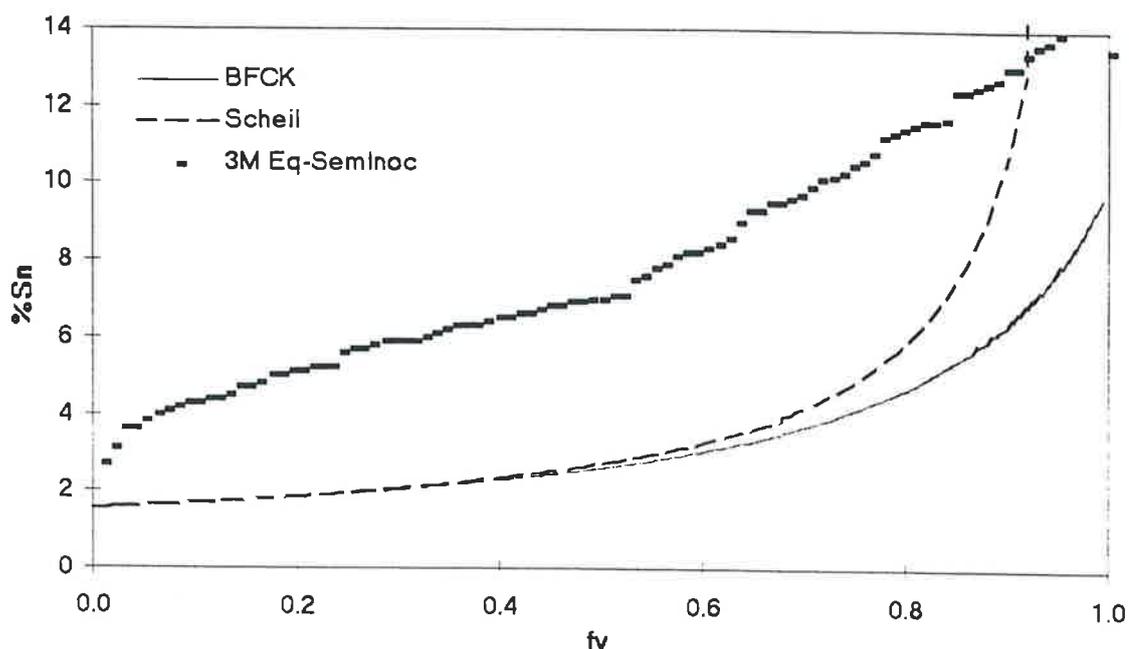


Figura 5.21 - Curva experimental (3M Eq-SemInoc) e curvas resultantes dos modelos de Scheil⁴⁰ e B-F-C-K^{54,116} para o teor de estanho (%peso) em função da fração volumétrica acumulada de amostra (fv).

É possível notar que nenhum dos perfis fornecidos pelos modelos aproxima-se do perfil experimental.

Conclui-se que os modelos analíticos amplamente utilizados na literatura para descrever a microsegregação não representam quantitativamente ou qualitativamente as medidas de microsegregação realizadas no presente trabalho. Conseqüentemente, um modelo numérico para o cálculo da microsegregação foi implementado com o principal objetivo de auxiliar na interpretação dos resultados experimentais obtidos e na identificação dos fenômenos mais importantes.

Descrição das Equações Básicas

Como foi discutido no item 5.2.2, a morfologia de plaquetas parece ser adequada para representar a estrutura dendrítica colunar. Foi ainda mencionado que a estrutura parece estar repleta de braços secundários, indicando que a distância entre estes braços deve ter um efeito importante nos processos difusivos que venham a ocorrer. Desta forma, para a estrutura colunar foi definido um elemento de volume no formato de paralelepípedo, posicionado entre os braços secundários de dendrita, possuindo área unitária e comprimento igual à metade da distância média entre os braços, como ilustra a figura 2.8(b). O vetor fluxo de soluto será assumido ter direção perpendicular à plaqueta dendrítica secundária.

Foi comentado no item 5.2.2 que a distância entre braços secundários da estrutura equiaxial não parece ser uma distância representativa do tamanho da região microsegregada. Entretanto, na ausência de uma melhor abordagem, adotou-se um mesmo tamanho para o volume de controle das estruturas equiaxial e colunar. Um segundo tipo de morfologia, ilustrado nas figuras 4.31 e 4.34, foi tratado. Para este caso considerou-se um elemento de volume esférico, onde o vetor fluxo de soluto é paralelo ao versor do eixo radial de um sistema de coordenadas esféricas localizado no centro da esfera. Este volume esférico está centrado na região de menor teor de estanho e seu contorno está posicionado na metade da distância entre duas regiões de menor teor de estanho.

Dentro de cada um destes elementos de volume, será feita uma análise do transporte de massa durante e após a solidificação (resfriamento à temperatura ambiente). O transporte de soluto por difusão precisa ser considerado na fase sólida; já na fase líquida, o transporte auxiliado por convecção também poderia ser importante. Há vários estudos na literatura, descritos no subitem 2.3.2.1, que discutem este aspecto e três tipos de hipóteses são geralmente adotadas: transporte por difusão, transporte por convecção e mistura completa. A partir das informações descritas no item 2.3.2.1, parece ser possível concluir que o transporte convectivo no líquido entre os braços de dendrita pode ser desprezado. Portanto, tanto no líquido como no sólido, o único mecanismo de transporte que será considerado é aquele por difusão. Logo as equações diferenciais aplicadas ao interior de cada elemento de volume serão definidas através da 2ª. Lei de Fick, como mostradas abaixo:

$$\boxed{\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{1}{x^n} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^n D_s \frac{\partial C_s}{\partial x} \right)}$$
 para $0 \leq x \leq S(t)$ (5.15)

$$\boxed{\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{1}{x^n} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^n D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \right)}$$
 para $S(t) \leq x \leq X(t)$ (5.16)

onde C_s e C_L são as concentrações no sólido e no líquido (mol.m^{-3}), respectivamente; D_s e D_L são os coeficientes de difusão no sólido e no líquido ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), respectivamente (as equações estão no apêndice); $n=0$ para a morfologia de plaquetas (coordenadas cartesianas); $n=2$ para a morfologia esférica (coordenadas esféricas); t é o tempo (s); x é a coordenada do eixo perpendicular às plaquetas no sistema cartesiano ou a coordenada radial no sistema esférico (m); $S(t)$ é a posição da interface sólido-líquido (m) e $X(t)$ é o comprimento ou o raio do volume de controle nos sistemas cartesianos ou esféricos (m), respectivamente. O tamanho do volume de controle ($X(t)$) será considerado variável com o tempo para que os efeitos de coalescimento possam ser incluídos, como será detalhado posteriormente.

Utilizando a simetria adotada no problema é possível considerar que não existe transporte de massa através das paredes dos contornos. Esta é uma prática usual adotada em todos os modelos de microsegregação, sejam eles analíticos ou numéricos, e definem as condições no contorno do domínio, como mostrado abaixo:

$$\boxed{\frac{\partial C_s}{\partial x} = 0}$$
 para $x = 0$ (5.17)

$$\boxed{\frac{\partial C_L}{\partial x} = 0}$$
 para $x = X(t)$ (5.18)

O modelo será aplicado após e durante a solidificação, período em que mais de uma fase sólida pode existir, portanto pode ser necessário que interfaces do tipo sólido-líquido e sólido-sólido sejam consideradas simultaneamente. Nestas interfaces, assumidas planas, o equilíbrio local será admitido. Esta hipótese é completamente justificável para a interface sólido-líquido do sistema em estudo e frequentemente utilizada em interfaces sólido-sólido nos problemas envolvendo o crescimento de camadas de intermetálicos²⁶⁷. Desta forma, as concentrações nas fases junto a qualquer interface do sistema podem ser obtidas pelo diagrama de fases desde que a temperatura seja conhecida. A segunda condição tradicionalmente imposta às interfaces entre fases envolve os fluxos de soluto, como mostrado no item 2.5. Esta condição permite a

determinação da velocidade de cada interface em função do tempo, conhecido o campo de soluto. porém ela será substituída por uma informação experimental: a temperatura da interface..

Na definição da condição inicial assume-se que o volume de controle é composto apenas da fase líquida de concentração uniforme C_0 :

$$\boxed{C_L = C_0} \quad \text{para } 0 \leq x \leq X(t) \text{ e } t = 0 \quad (5.19)$$

onde C_0 , que está indicada na tabela 5.4, foi obtida a partir das concentrações de estanho resultantes da análise química global, descrita na tabela 4.1.

Tabela 5.4 - Concentrações de estanho (%Sn em peso) utilizadas como condição inicial para as fatias onde foram realizadas as simulações matemáticas.

Fatia	Identificação do Ensaio				
	Eq-Inoc	Eq-SemInoc	Col-Inoc	Col-SemInoc	Rcol-SemInoc
1M	%Sn=8,5	%Sn=8,2	%Sn=8,3	%Sn=8,0	%Sn=7,4
3M	-	%Sn=8,2	-	%Sn=8,0	-
4M	%Sn=7,6	%Sn=7,9	%Sn=8,5	%Sn=8,0	-

A temperatura do volume de controle também foi considerada uniforme devido ao seu tamanho reduzido ($< 50 \mu\text{m}$) e devido ao gradiente de temperatura máximo nos ensaios ser da ordem de $0,015 \text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{m}$ ($150^\circ\text{C}/\text{cm}$). Este gradiente resultaria em diferenças de temperatura menores do que 1°C dentro do volume de controle. Conseqüentemente a temperatura de qualquer interface entre fases em um determinado instante pode ser considerada igual à temperatura do volume de controle.

O problema matemático definido pelo sistema de equações diferenciais (5.15) e (5.16), submetidas às condições de contorno e inicial discutidas e envolvendo coeficientes de difusão variáveis com a temperatura e composição, não possui solução analítica. Logo, o método dos volumes finitos²²⁴, na sua formulação implícita, foi moldado para resolver este problema de difusão multifásico. Como detalhado por Patankar²²⁴, a variável dependente, que no presente caso é a concentração de soluto, é assumida possuir um valor médio constante no interior de cada volume finito. Entretanto, no intuito de tratar o presente problema multifásico, quando existir uma interface entre fases no interior de algum elemento do volume de controle, a concentração de cada lado da interface dentro do elemento será assumida uniforme e dada pelo diagrama de fases com o auxílio da temperatura. Estas concentrações de cada

lado da interface serão utilizadas no cálculo dos fluxos de soluto para fora e dentro do elemento que a contém.

Cada elemento do volume de controle possui um nó associado, cuja posição define as distâncias a serem utilizadas no cálculo dos fluxos de soluto. No instante inicial todos estes nós estão localizados no centro do seu respectivo elemento de volume e permanecem imóveis ao longo do tempo. Porém, enquanto uma interface estiver dentro de algum volume, foi adotado no presente trabalho que o nó deste volume caminhará junto com a interface definindo as distâncias envolvidas no cálculo dos fluxos. Foi adotado, ainda, que nenhum volume finito deveria conter mais do que uma interface entre fases para que somente dois fluxos de soluto fossem calculados para cada volume, em cada passo de tempo.

Após discretização do domínio em volumes finitos, a equação de diferenças resultante para cada um destes volumes é:

$$\frac{V}{\Delta t} (\bar{C}_P^{k+1} - \bar{C}_P^k) = A_W Q_W - A_E Q_E \quad (5.20)$$

onde:

Δt : passo de tempo adotado;

$\bar{C}_P^{k+1}, \bar{C}_P^k$: concentração de soluto média (mol.m^{-3}) do volume finito **P** nos instantes $(k+1)\Delta t$ e $k\Delta t$, respectivamente. Estas concentrações são sempre as concentrações médias do elemento de volume independentemente da presença, ou não, de alguma interface entre fases em seu interior;

A_W : área da face do volume finito **P**, voltada para o centro do sistema de coordenadas (denominado lado esquerdo):

$$\begin{aligned} A_W &= 1 && \text{para a morfologia de plaquetas e} \\ A_W &= 4\pi(x_P - \delta x_W^-)^2 && \text{para a morfologia esférica;} \end{aligned}$$

A_E : área da face do volume finito **P** voltada no sentido crescente do eixo do sistema de coordenadas (denominado lado direito):

$$\begin{aligned} A_E &= 1 && \text{para a morfologia de plaquetas e} \\ A_E &= 4\pi(x_P + \delta x_E^-)^2 && \text{para a morfologia esférica;} \end{aligned}$$

x_P : coordenada do nó localizado no interior do volume finito **P**;

δx_W^- : distância entre o nó localizado no interior do volume **P** e a face esquerda deste elemento;

δx_E^- : distância entre o nó localizado no interior do volume **P** e a face direita deste elemento;

V : volume de cada elemento, definido como:

$$V = (\delta x_E^- + \delta x_W^-) \quad \text{para a morfologia de plaquetas}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi \left[(x_P + \delta x_E^-)^3 - (x_P - \delta x_W^-)^3 \right] \quad \text{para a morfologia esférica}$$

Q_W : fluxo de soluto ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) entrando no elemento **P** através da face comum com o elemento **W**, localizado à esquerda de **P** :

$$Q_W = 0 \quad \text{para o volume } \mathbf{P} = 0;$$

$$Q_W = \frac{(C_W^{k+1} - C_P^{k+1})}{\frac{(\delta x_W^+)}{D_W} + \frac{(\delta x_W^-)}{D_P}} \quad \text{para o volume } \mathbf{P} \neq 0;$$

δx_W^+ : distância entre a face esquerda do volume **P** e o nó localizado no interior do volume **W**;

C_W^{k+1} : concentração de soluto (mol.m^{-3}) no instante $(k+1)\Delta t$ do volume finito **W**. Se existir alguma interface entre fases no volume **W**, então esta concentração deve ser aquela da fase na parte direita deste volume e deve ser obtida do diagrama de fases a partir de sua temperatura;

C_P^{k+1} : concentração de soluto (mol.m^{-3}) no instante $(k+1)\Delta t$ do volume finito **P**. Se existir alguma interface entre fases no volume **P**, então esta concentração deve ser aquela da fase na parte esquerda do volume e deve ser obtida do diagrama de fases a partir de sua temperatura;

D_W : coeficiente de difusão calculado na concentração do volume finito **W**;

D_P : coeficiente de difusão calculado na concentração do volume finito **P**;

Q_E : fluxo de soluto ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) saindo do volume **P** através da face comum ao elemento **E**, localizado à direita de **P**:

$$Q_E = 0 \quad \text{para o volume } \mathbf{P} = (N-1);$$

$$Q_E = \frac{(C_P^{k+1} - C_E^{k+1})}{\frac{(\delta x_E^+)}{D_E} + \frac{(\delta x_E^-)}{D_P}} \quad \text{para o volume } \mathbf{P} \neq (N-1);$$

N: número de volumes finitos utilizados na discretização ($N=100$), indexados de 0 a 99;

δx_E^+ : distância entre a face direita do volume **P** e o nó localizado no interior do volume **E**;

C_E^{k+1} : concentração de soluto (mol.m^{-3}) no instante $(k+1)\Delta t$ do volume finito **E**. Se existir alguma interface entre fases no volume **E**, então esta concentração deve ser aquela da fase na parte esquerda deste volume e deve ser obtida do diagrama de fases a partir da temperatura dada;

C_P^{k+1} : concentração de soluto (mol.m^{-3}) no instante $(k+1)\Delta t$ do volume finito **P**. Se existir alguma interface entre fases no volume **P**, então esta concentração deve ser aquela da fase na parte direita do volume e deve ser obtida do diagrama de fases a partir da temperatura dada;

D_E : coeficiente de difusão calculado na concentração do volume finito **E**;

Transformações de Fase e Interfaces entre Fases

As equações para o cálculo da concentração média de cada volume finito foram apresentadas e permitem a obtenção da solução numérica da equação diferencial desde que a posição de cada interface entre fases seja conhecida. Como foi adotada a hipótese de equilíbrio local e, como a concentração de cada lado da interface foi assumida homogênea dentro do volume finito que a contém, pode-se escrever:

$$f_E^{k+1} = \frac{C_P^{k+1} - C_{PW}^*}{C_{PE}^* - C_{PW}^*} \quad (5.21)$$

onde f_E^{k+1} é a fração volumétrica da fase à direita da interface dentro do volume finito onde ela está localizada, no instante $(k+1)\Delta t$; C_{PW}^* e C_{PE}^* são as concentrações à esquerda e à direita da interface, respectivamente, no elemento de volume. Através desta fração volumétrica é possível calcular a posição da interface no interior do elemento. Para manter a característica do método implícito de ser incondicionalmente estável, percebeu-se que era necessário obter a fração f_E^{k+1} no instante de tempo seguinte, $(k+1)\Delta t$. Este processo envolve algumas iterações com sucessivas resoluções, através do algoritmo de Thomas²²⁴, do sistema de equações tridiagonal formado pela equação 5.20 aplicada a cada volume. Um outro artifício que auxiliou a convergência do sistema de equações foi o controle do passo de tempo de modo que a variação da concentração média de cada volume entre dois instantes sucessivos nunca excedesse o valor de 5% da sua concentração no instante anterior. O maior valor utilizado para o passo de tempo foi de $1,2 \times 10^{-3}$ s. Este artifício foi particularmente útil na presença de duas ou mais interfaces entre fases no volume de controle.

A aplicação da equação 5.21 envolve a obtenção das concentrações C_{PW}^* e C_{PE}^* através do diagrama de fases e da temperatura na interface, assumida igual à temperatura em todo o volume de controle. Esta temperatura pode ser obtida a partir dos chamados modelos macroscópicos, ou então a partir de medidas experimentais. A segunda alternativa foi adotada no presente trabalho, onde a temperatura do volume de controle localizado na região das fatias de medida foi obtida através de uma interpolação das curvas de temperatura medidas. As medidas de temperatura também

foram utilizadas para o cálculo do coeficiente de difusão $D_s(T)$ (equação definida no apêndice).

A fração fornecida pela equação 5.21 logicamente deve estar entre 0 e 1. Quando estes limites forem excedidos, o elemento de volume que contém a interface não pode mais suportá-la, portanto ela deve transladar para o volume vizinho mais próximo capaz de acomodá-la, ou seja, satisfazer a equação 5.21. Em várias situações nenhum dos dois elementos vizinhos foi capaz de alojar a interface. Nestes casos, a interface foi fixada junto à face do elemento candidato a recebê-la, permanecendo nesta posição até que a concentração média deste elemento atingisse um valor adequado para a equação 5.21.

As transformações de fase podem originar interfaces novas. Inicialmente o volume de controle está inteiramente líquido e a interface sólido-líquido surge no volume finito $P=0$. Conforme a temperatura diminui, a interface passa a se deslocar para o interior do volume de controle até que, à temperatura de 799°C , a reação peritética $L+\alpha\rightarrow\beta$ deve ocorrer. Neste instante foi assumida a hipótese de que, entre a fase α e o líquido, ocorre a formação instantânea de uma camada de fase β de espessura finita, cujo crescimento é naturalmente simulado pelas equações mostradas acima tratando-se cada uma das duas novas interfaces independentemente. As duas novas interfaces denominadas α - β e β -líquido surgem exatamente ao redor da posição da interface α -líquido, que é eliminada do sistema.

Mencionou-se que cada volume finito foi forçado a possuir somente uma interface entre fases. Portanto, como na transformação peritética surgem duas novas interfaces que inicialmente se movimentam em direções opostas, o volume é bipartido exatamente na posição da antiga interface α -líquido. Cada novo volume passa a alojar uma das duas novas interfaces e o processo prossegue naturalmente com o crescimento da camada de fase β .

Foi observado, após algumas simulações, que a fração volumétrica de fase líquida nunca ultrapassava 12% no momento da reação peritética, sendo totalmente consumida até cerca de 10°C abaixo da temperatura desta reação. Após o desaparecimento do líquido, a temperatura do volume de controle continuava decrescendo e as concentrações das fases junto à interface α - β eram dadas pelo diagrama de fases. Na temperatura de 586°C deveria ocorrer a transformação eutetóide $\beta\rightarrow\alpha+\gamma$. A morfologia do microconstituente resultante é classificada como a de um eutetóide não-lamelar envolvendo as fases α e γ ^{268,269}. Devido à espessura reduzida de cada fase do microconstituente eutetóide, foi assumido que as suas concentrações eram homogêneas. Esta hipótese, em conjunto com a de equilíbrio local nas interfaces, garante que não é possível existir gradientes de concentração nesta região de duas fases¹⁸¹ e conseqüentemente não deve existir transporte de soluto através desta camada

de duas fases. Este aspecto foi considerado pelo modelo impondo-se um coeficiente de difusão suficientemente pequeno, da ordem de $1 \times 10^{-40} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, na camada de duas fases. A fase β foi assumida decompor-se instantaneamente no eutetóide ($\alpha + \gamma$), apesar da sua curva de transformação isotérmica indicar um período de 10 a 300 segundos para que esta transformação se complete. Esta hipótese foi feita para simplificar o tratamento matemático e não deve originar erros graves, pois a fase β possuía gradientes de composição desprezíveis no momento da transformação eutetóide. Desta forma, tem-se uma situação muito semelhante àquela que existiria caso a transformação eutetóide ocorresse instantaneamente, pois a camada de eutetóide é assumida ter composição uniforme por toda a sua extensão.

Na temperatura de 520°C ocorre a transformação eutetóide $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$, cujo microconstituente resultante foi aquele observado nas amostras do presente trabalho e ilustrado na figura 3.11. Esta transformação é tratada de forma semelhante à anterior. A fase γ no interior do eutetóide $\alpha + \gamma$ deveria decompor-se em $\alpha + \delta$. Na verdade, devido ao tempo relativamente longo envolvido na decomposição de β , muitos de seus vestígios ainda devem existir nesta temperatura. Porém β também deve decompor-se no eutetóide²⁶⁹ $\alpha + \delta$. O transporte de massa no sistema é simulado até a temperatura final de 350°C , abaixo da qual nenhuma transformação deve ocorrer nos tempos de ensaio²⁷⁰.

Resumindo, as transformações eutetóides são tratadas apenas tornando o coeficiente de difusão desprezível na antiga fase β e mantendo a composição média do eutetóide constante e igual à da fase β no instante da sua primeira decomposição.

O diagrama de fases foi dividido em aproximadamente 25 intervalos de temperatura onde as concentrações de equilíbrio entre as diversas fases do sistema foram tabeladas (tabelas A.1, A.2, A.3 do apêndice). Nas temperaturas intermediárias, o cálculo da concentração foi obtido através de uma interpolação linear.

Efeito do Coalescimento

Como mostrado no item 2.3.1, há diversas evidências experimentais do processo de coalescimento durante a solidificação de ligas metálicas. Modelos matemáticos e experimentos mostram claramente que o tamanho médio de partículas aproximadamente esféricas imersas em uma matriz, ou mesmo a distância entre braços secundários de dendrita, seguem uma dependência em função do tempo expressa pela equação 2.8. Foi mostrado⁸⁸, também, que a equação empírica relacionando o espaçamento entre braços secundários de dendrita (S_{II}) e o tempo local de solidificação (t_L) poderia ser usada como uma primeira aproximação para se prever o efeito do coalescimento. Para isto é necessário substituir o tempo local pelo tempo decorrido após o início da solidificação. Esta abordagem será utilizada para definir o tamanho do

volume de controle $X(t)$ em função do tempo. A equação empírica a ser empregada foi mostrada na figura 5.19(b) e está reescrita abaixo:

$$\boxed{S_{II} = 6,71 t_L^{0,36}} \quad S_{II} (\mu\text{m}) ; t_L (\text{s}) \quad (5.22)$$

Na equação acima o tempo local de solidificação (t_L) foi calculado pela equação 3.1, o que significa assumir que a solidificação termina quando o volume de controle atinge a temperatura solidus. Porém, após as primeiras simulações observou-se que existia líquido até a temperatura da reação peritética. Logo, foi necessário se obter uma relação entre as medidas de S_{II} , e o tempo transcorrido entre a temperatura liquidus e a temperatura da reação peritética:

$$\boxed{S_{II} = 6,0 (t_{TP} - t_{TL})^{0,36}} \quad S_{II} (\mu\text{m}) ; t_L (\text{s}) \quad (5.23)$$

onde t_{TP} e t_{TL} são os instantes em que um determinado ponto atinge a temperatura peritética e liquidus, respectivamente. Esta equação foi utilizada para descrever o tamanho do volume de controle $X(t)$ (m) em função do tempo t (s) após o início da solidificação:

$$\boxed{X(t) = 1 \times 10^{-6} \left(\frac{6,0 t^{0,36}}{2} \right)} \quad (\text{m}) \quad \text{para } X(t) \geq 1 \times 10^{-6} \text{ m e } T \geq 799^\circ\text{C}$$

$$\boxed{X(t) = 1 \times 10^{-6}} \quad (\text{m}) \quad \text{para } X(t) < 1 \times 10^{-6} \text{ m} \quad (5.24)$$

$$\boxed{X(t) = \frac{S_{II}}{2}} \quad \text{para temperatura } < 799^\circ\text{C}$$

Estas equações foram utilizadas para se considerar o efeito do coalescimento no espaçamento entre braços secundários de dendrita durante o crescimento colunar e equiaxial.

Ao contrário do que sugeriram Kattamis et al.⁸⁵, a distância média entre os centros dos glóbulos da estrutura não-dendrítica da fatia 1M do ensaio **Col-Inoc** não obedeceu a equação 5.22. Porém, a distância média entre o centro das partículas esféricas sujeitas ao coalescimento foi assumida depender do tempo de acordo com uma equação análoga à equação 2.8. A medida de espaçamento entre glóbulos foi então utilizada para o cálculo da constante de proporcionalidade K da equação 2.8, resultando na seguinte equação :

$$\begin{aligned}
 X(t) &= 1 \times 10^{-6} \left(\frac{14,9 t^{0,33}}{2} \right) \text{ (m)} && \text{para } X(t) \geq 1 \times 10^{-6} \text{ m e } T \geq 799^\circ\text{C} \\
 X(t) &= 1 \times 10^{-6} \text{ (m)} && \text{para } X(t) < 1 \times 10^{-6} \text{ m} \\
 X(t) &= \frac{\varnothing}{2} && \text{para temperatura } < 799^\circ\text{C}
 \end{aligned}
 \tag{5.25}$$

onde \varnothing é a distância média entre os centros dos glóbulos e t (s) é o tempo após o início da solidificação. As equações 5.25 foram utilizadas para definir o tamanho do volume de controle esférico em função do tempo.

O valor mínimo de espaçamento inicial foi adotado arbitrariamente como sendo $1,0 \mu\text{m}$ pois se observou que o resultado final não era alterado para valores iniciais de $1,0 \mu\text{m}$ até $S_{II}/4$, efeito análogo ao verificado por outros autores^{122,123}.

Cálculo do Volume Molar

O perfil de concentrações final deve ser dado em porcentagem em peso para que seja possível comparar com os resultados experimentais da microsonda eletrônica. Porém, as equações de difusão 5.15 e 5.16 envolvem concentrações em mol.cm^{-3} . Caso a densidade da liga fosse assumida constante com a composição, os resultados seriam iguais em qualquer uma das duas unidades de concentração. Entretanto, quando se deseja incluir as variações de densidade com a composição, que Voller e Sundarraj¹⁶⁴ mostraram exercer um efeito importante no resultado final, cada concentração em porcentagem em peso deve ser convertida para (mol.m^{-3}) utilizando o volume molar associado. Neste trabalho, assim como feito por Voller e Sundarraj¹⁶⁴, os volumes molares foram calculados através da média dos volumes molares dos elementos puros ponderados pelas frações molares.

Super-Resfriamento na Ponta do Braço de Dendrita

Como mostrado no item 2.3.3 há diversas evidências experimentais diretas e indiretas da existência de um super-resfriamento na ponta do braço primário de uma dendrita em crescimento, afetando a sua concentração. A consideração deste efeito no cálculo da microsegregação foi feita de modo análogo ao descrito por Voller e Sundarraj¹⁶⁴ e Kraft et al.^{165,166}: o coeficiente de difusão do sólido foi assumido infinitamente grande até que a concentração do sólido fosse igual àquela dada na ponta

da dendrita. Este artifício causa a formação de um sólido inicial homogêneo de composição igual à da ponta da dendrita.

O modelo completo foi implementado na linguagem de computador C (ANSI) em um microcomputador Pentium/166MHz com 32Mbytes de memória RAM. O tempo de simulação variou de 2 horas até 24 horas dependendo do caso.

Validação do Programa Implementado

O código implementado para as simulações de microsegregação foi ajustado para que seu resultado fosse comparado com algumas soluções analíticas e numéricas publicadas na literatura. Dessa forma foi possível validar a técnica proposta para o tratamento das interfaces entre fases e detectar a possível existência de erros de programação.

A figura 5.22 mostra a comparação do perfil de concentrações fornecido pelo modelo analítico de Scheil⁴⁰ para plaquetas e esferas com o resultado do modelo proposto utilizando um coeficiente de partição de soluto constante $k = 0,19$, uma concentração média $C_0 = 8,0\%$ e um comprimento total do volume de controle igual a $20\mu\text{m}$.

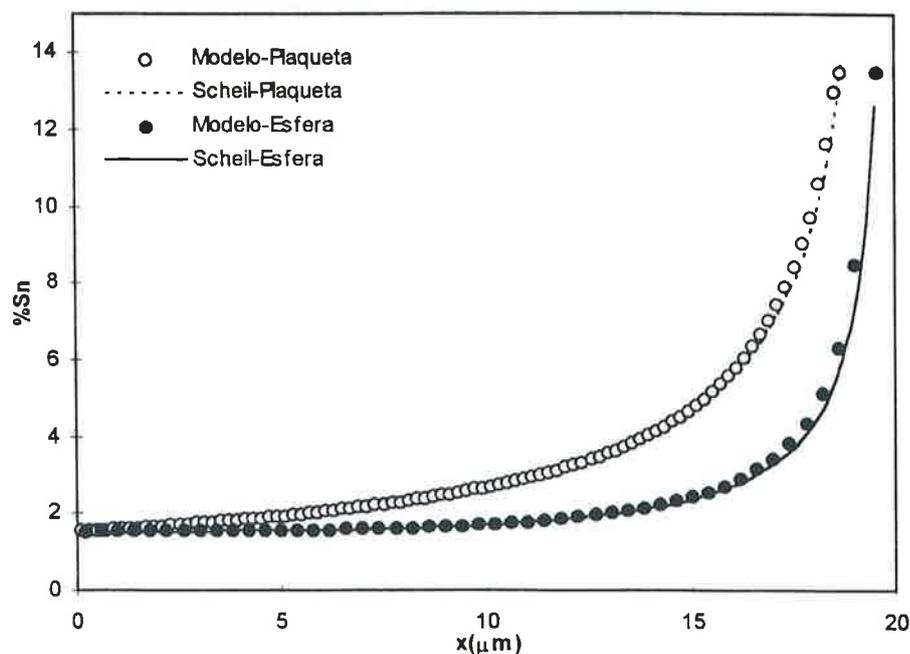


Figura 5.22 - Comparação entre os perfis de concentração fornecidos pelo modelo de Scheil⁴⁰ para plaquetas e esferas com os perfis calculados pelo modelo proposto, onde x é a distância ao longo do volume de controle.

A figura 5.23 mostra a comparação entre o resultado do modelo proposto e a solução analítica exata de Kobayashi¹¹⁸. Esta solução considera: morfologia de

plaquetas; avanço parabólico da interface (definido por um comprimento total do volume de controle de 20 μm e por um tempo local de solidificação de 10 s); coeficiente de difusão no sólido de $2,0 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; mistura completa no líquido; coeficiente de partição constante $k = 0,19$ e concentração média $C_0 = 8,0\%$.

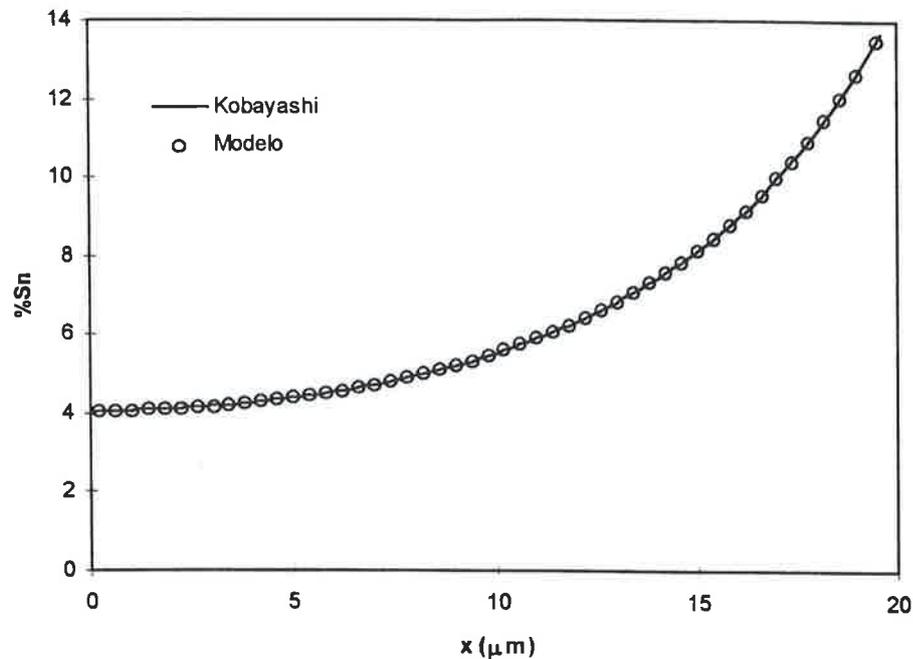


Figura 5.23 - Comparação entre o perfil de concentração de estanho fornecido pelo modelo de Kobayashi¹¹⁸ e o perfil dado pelo modelo proposto, onde x é a distância ao longo do volume de controle.

A figura 5.24 mostra a concentração do sólido na interface sólido-líquido durante a solidificação da morfologia esférica. Nesta figura estão o resultado do modelo matemático proposto e da solução analítica de Nastac e Stefanescu¹²⁰, calculada para as condições: morfologia de esfera, avanço parabólico da interface definido por um raio total do volume de controle esférico de 20 μm e por um tempo local de solidificação de 10 s; coeficiente de difusão no sólido de $2,0 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; coeficiente de difusão no líquido de $2,0 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; coeficiente de partição constante $k = 0,19$ e concentração média $C_0 = 8,0\%$.

Foi feita uma comparação (figura 5.25) entre os resultados do modelo proposto e do modelo de Tiller, Jackson, Rutter e Chalmers⁴⁵ (T-J-R-C) para o cálculo da concentração de soluto à frente de uma interface sólido-líquido movendo-se em estado estacionário. Foram usados: coeficiente de difusão no líquido $D_L = 1 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; coeficiente de difusão no sólido $D_s = 1 \times 10^{-16} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; concentração média $C_0 = 8,0$; coeficiente de partição de soluto $k = 0,19$; velocidade constante da interface $V = 2,0 \mu\text{m/s}$ e tamanho do volume de controle $S_{II} = 20 \mu\text{m}$.

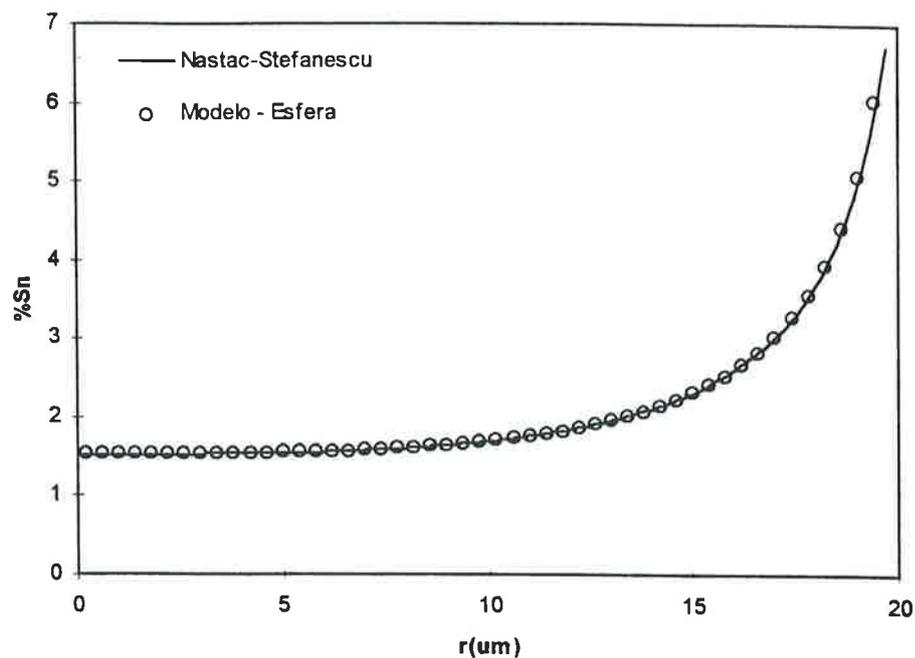


Figura 5.24 - Concentração do sólido na interface sólido-líquido em função da posição da interface durante a solidificação da morfologia esférica. Os resultados do modelo de Nastac e Stefanescu¹²⁰ e do modelo proposto estão mostrados, onde r indica a posição da interface ao longo do eixo radial do volume de controle esférico.

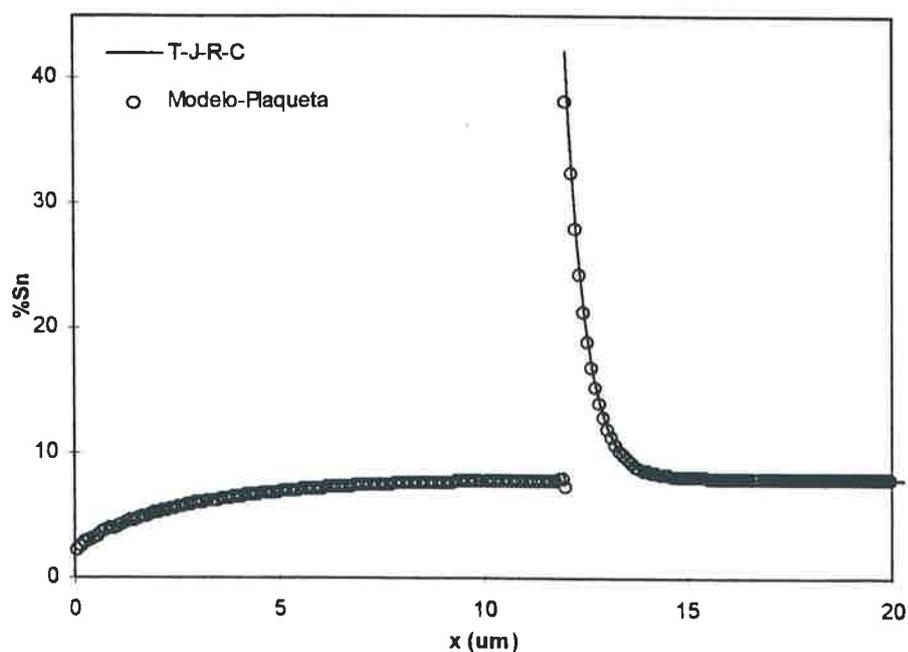


Figura 5.25 - Comparação entre o resultado do modelo proposto e o perfil calculado por Tiller, Jackson, Rutter e Chalmers⁴⁵ para a concentração à frente de uma interface sólido-líquido movendo-se em estado estacionário. x indica a distância ao longo do volume de controle.

Todas as situações analisadas acima envolvem a presença de apenas uma interface: a interface sólido-líquido. Para testar a habilidade do modelo em tratar

diversas interfaces entre fases, foi simulado o crescimento de camadas de fase a uma temperatura constante em um sistema onde coexistiam três fases presentes lado a lado. A fase central tinha espessura nula inicialmente e as fases dos extremos eram consideradas semi-infinitas. Foi assumido que há equilíbrio local nas duas interfaces e que os coeficientes de difusão das fases à esquerda, central e à direita eram respectivamente $1,0 \times 10^{-8}$, $1,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Iniciada a simulação a camada central crescia naturalmente e os perfis de concentrações ao longo das fases após 5 s estão mostrados na figura 5.26. Nesta figura estão ilustrados os perfis calculados pela solução exata de Mei et al.²⁷¹ e pelo modelo proposto. Note que este problema-teste foi escolhido pois é semelhante ao caso do crescimento da camada de fase β originada na transformação peritética e situada entre as fases α e líquida.

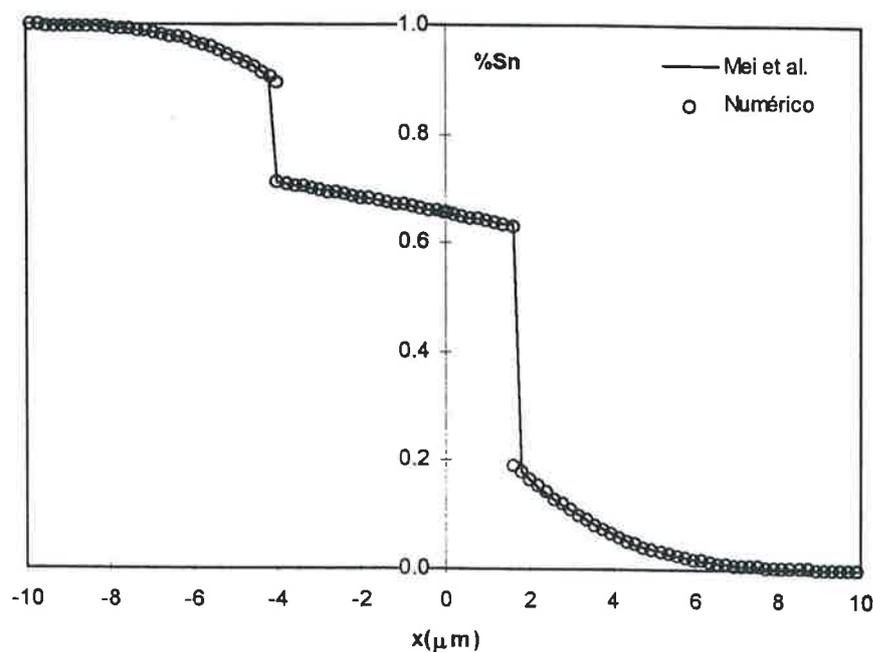


Figura 5.26 - Perfil de concentração em um sistema isotérmico unidimensional formado por três camadas de fases distintas após evolução durante um período de 5 segundos. Estão mostrados os resultados do modelo numérico proposto e a solução analítica exata de Mei et al.²⁷¹, onde x representa a distância ao longo do volume de controle na forma de plaqueta.

Um último teste foi realizado utilizando os dados experimentais de Sarreal e Abbaschian²⁰, sintetizados por Sundarraj e Voller¹²⁴. Os dados experimentais resumem-se na fração volumétrica de eutético da liga Al-4,9%Cu submetida a uma solidificação direcional onde a velocidade de solidificação era controlada. A fração volumétrica de eutético obtida por Sarreal e Abbaschian²⁰ e pelo modelo numérico, a taxa de resfriamento e tempo local de solidificação correspondentes estão indicados na tabela

5.5. Os dados e propriedades utilizados para cada simulação podem ser encontrados na publicação de Sundarraj e Voller¹²⁴.

Tabela 5.5 - Fração volumétrica de eutético medida por Sarreal e Abbaschian²⁰ (**Fve Medido**) e calculada (**Fve Modelo**) pelo modelo numérico para diversas amostras com suas correspondentes taxas de resfriamento (**R**) e tempos locais de solidificação (**t_L**).

N ^o	R (°C/s)	t _L (s)	Fve Medido	Fve Modelo
1	0,1	980	5,32	4,68
2	11,25	8,72	6,76	6,45
3	187	0,52	7,44	7,13

Deve-se enfatizar que o modelo empregado no último teste utilizou todos os efeitos discutidos anteriormente, especificamente o efeito de coalescimento e densidade variável com a composição.

Pode-se concluir, após os testes executados, que o modelo numérico parece estar resolvendo corretamente a equação diferencial proposta. Possíveis discrepâncias que venham a ocorrer entre os seus resultados e os dados experimentais devem originar-se de erros nas propriedades assumidas ou alguma hipótese incorreta, mas não devido a erros computacionais ou do método empregado para tratar a movimentação das interfaces.

O modelo numérico proposto será utilizado para calcular a microsegregação nas fatias escolhidas para as medidas de microsegregação do presente trabalho e os seus resultados serão comparados com os experimentais nos próximos itens. O modelo matemático será utilizado como um suporte para a interpretação dos efeitos mais importantes na formação da microsegregação em cada amostra.

5.2.4.2 Efeito da Posição de Medida na Microsegregação

Este subitem abordará especificamente o efeito da posição (em relação à superfície) da fatia de medida no seu nível de microsegregação. A tabela 5.6 mostra os índices de desvio de segregação (σ_m) medidos e calculados pelo modelo numérico e as respectivas coordenadas (z) das fatias medidas. Os índices calculados imediatamente após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) também estão incluídos para que se possa verificar o efeito da homogeneização durante resfriamento do sólido até a temperatura final (350°C). Nestas simulações foram considerados todos os efeitos mencionados no item 5.2.4.1, com exceção do super-resfriamento na ponta do braço de dendrita que, se incluído de forma rigorosa, deve ser aplicado apenas na ponta dos braços primários e não dos braços secundários, entre os quais o volume de controle foi posicionado.

Tabela 5.6 - Índice de desvio de microsegregação (σ_m) medido e calculado através do modelo numérico proposto. Dois índices foram fornecidos pelo modelo numérico: um índice logo após o término da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e outro após o resfriamento até a temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$). As coordenadas de cada fatia de medida também estão indicadas.

Ensaio	Fatia	z (mm)	σ_m (Medido)	σ_m (799°C)	σ_m (350°C)
Eq-Inoc	1M	8	0,24	0,28	0,23
	4M	45	0,36	0,42	0,34
Eq-SemInoc	1M	7	0,14	0,30	0,22
	3M	23	0,34	0,39	0,30
	4M	38	0,41	0,43	0,34
Col-Inoc	1M	5	0,15	0,28	0,17
	4M	36	0,43	0,46	0,39
Col-SemInoc	1M	5	0,18	0,40	0,25
	3M	23	0,23	0,40	0,28
	4M	40	0,30	0,45	0,39
RCol-SemInoc	1M	7	0,26	0,42	0,33

Os dados da tabela acima e os índices de desvio de segregação calculados a partir do modelo de Brody-Flemings-Clyne-Kurz^{54,116} para alguns ensaios estão apresentados nas figuras 5.27 a 5.30.

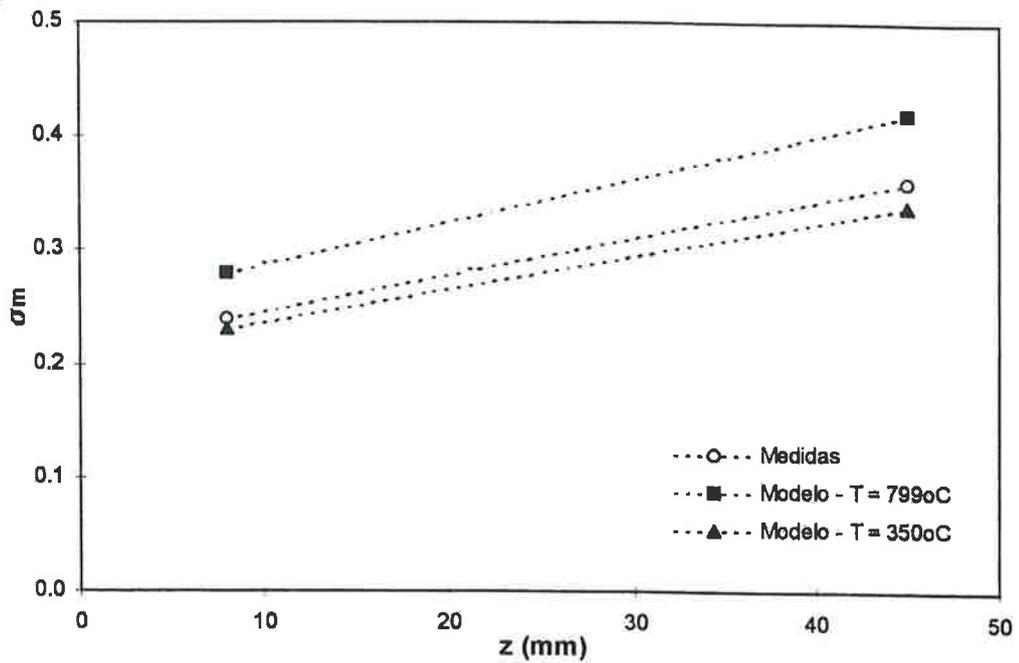


Figura 5.27 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio Eq-Inoc e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z).

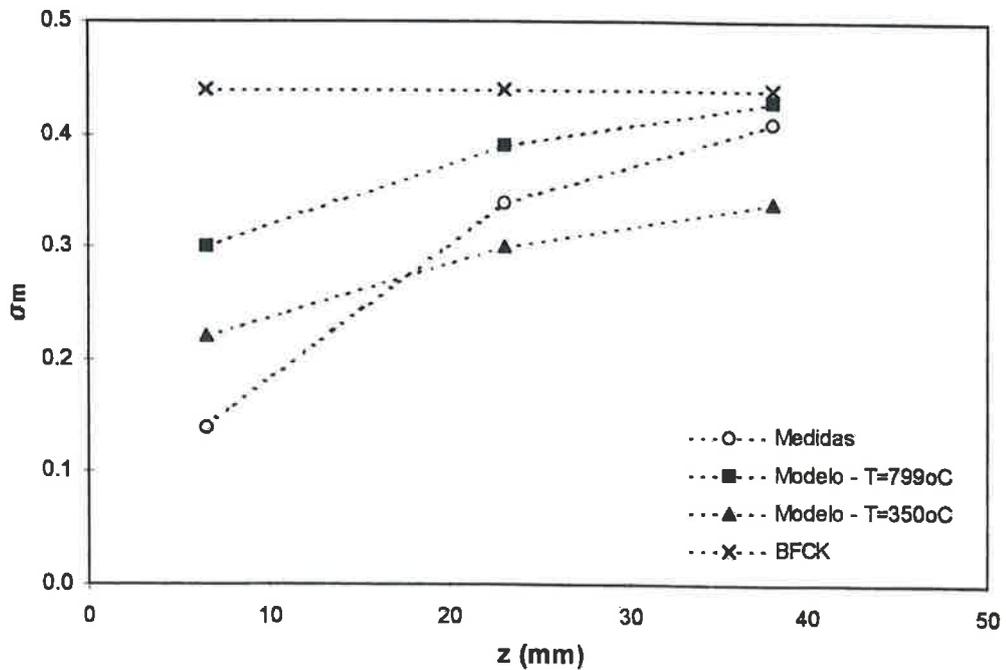


Figura 5.28 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio Eq-SemInoc e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z). O índice (σ_m) calculado pelo modelo B-F-C-K também está mostrado.

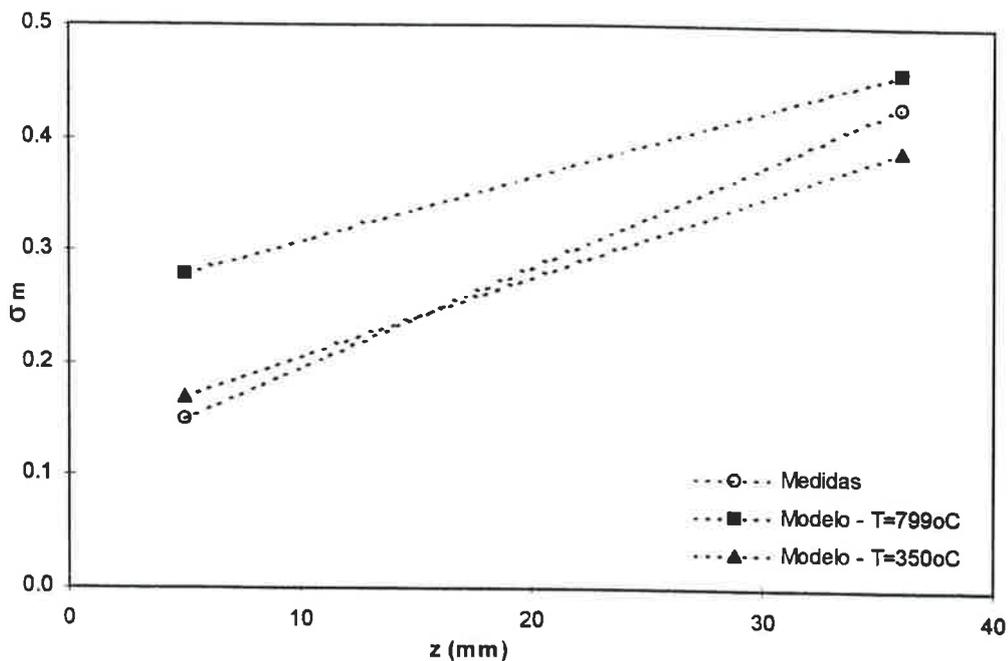


Figura 5.29 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio Col-Inoc e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z).

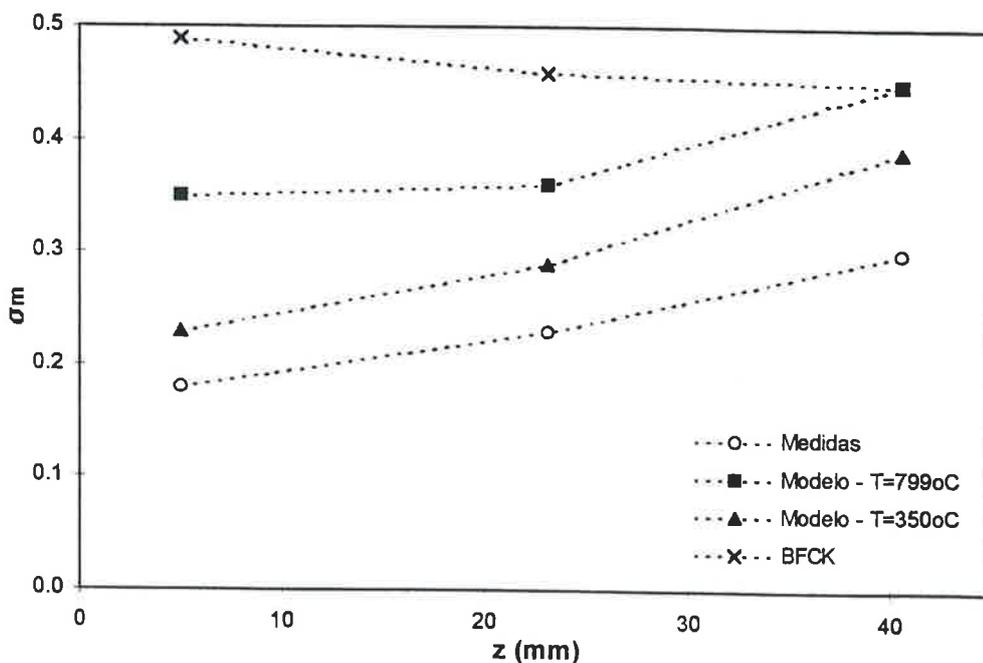


Figura 5.30 - Índice de desvio de segregação (σ_m) medido no ensaio Col-SemInoc e calculado pelo modelo numérico logo após a solidificação ($T=799^\circ\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) em função da posição da fatia medida (z). O índice (σ_m) calculado pelo modelo B-F-C-K também está mostrado.

Os outros índices de microsegregação, a saber, a fração de eutetóide (V_v) e a concentração mínima (C_{min}), mostrados na tabela 4.10, foram também relacionados com a coordenada (z) da fatia medida e ilustrados nas figuras 5.31 e 5.32.

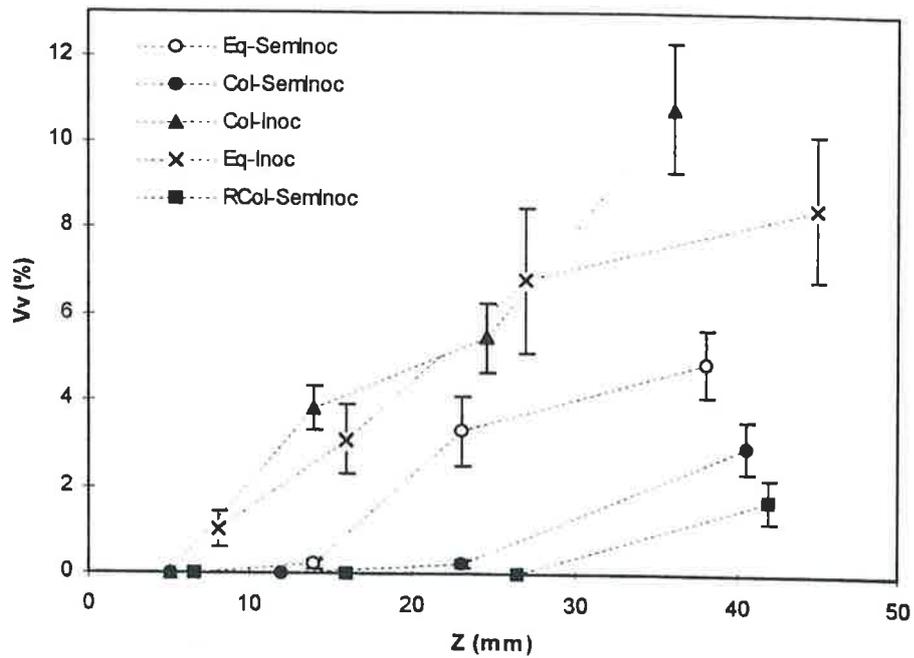


Figura 5.31 - Fração volumétrica (%) do microconstituente eutetóide (V_v) de cada ensaio em função da coordenada (z) de onde foram retiradas as fatias medidas. As barras de erro indicam o intervalo de estimativa da média para um nível de confiança de 95%.

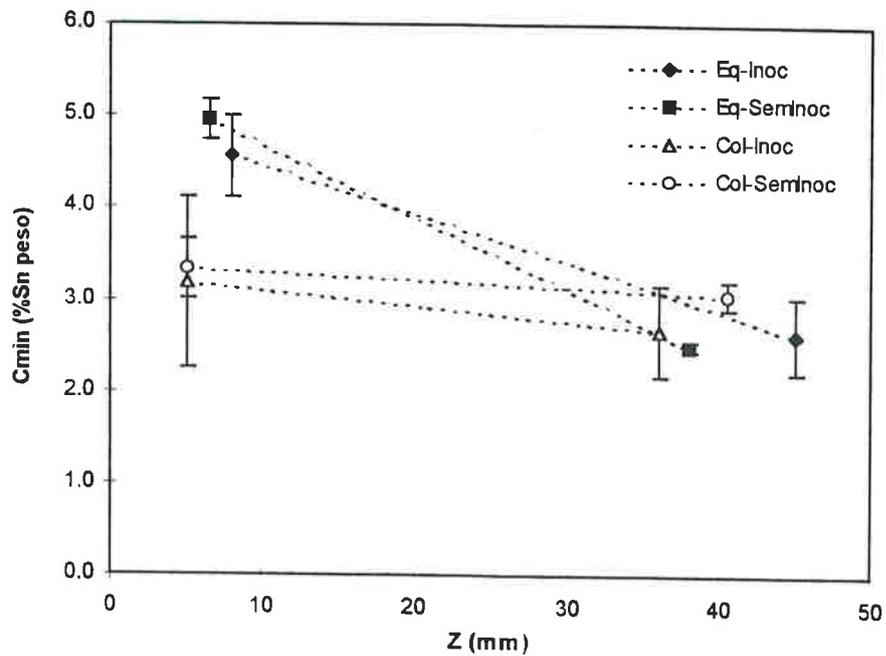


Figura 5.32 - Teor de estanho mínimo (%Sn peso) (C_{min}) medido no corpo das dendritas. O eixo das abcissas indica a posição (z) da fatia medida. O intervalo para estimativa da média tem um nível de confiança de 95% e está indicado por barras de erro.

As figuras 5.27 a 5.32 indicam uma mesma tendência: a diminuição do nível de microsegregação em direção à superfície em contato com a base de cobre. Os índices

de desvio de segregação (σ_m) diminuíram em direção à superfície, mostrando um decréscimo da severidade de microsegregação. A fração volumétrica de eutetóide diminuiu em direção à base, o que significa que há uma diminuição de microsegregação neste sentido. A concentração mínima, por sua vez, aumenta em direção à base, aproximando-se mais da concentração média da liga ($\approx 8\%Sn$), o que também indica uma diminuição do grau de microsegregação.

Como foi descrito no item 2.4.3, diversos pesquisadores^{7,16,22,34,53,55,64,97,170,296} utilizaram aparatos especialmente preparados para obtenção de uma estrutura dendrítica colunar, onde a microsegregação foi medida através da microsonda eletrônica e relacionada com a distância a uma base de extração de calor. Quase todos estes trabalhos indicaram uma tendência de diminuição da microsegregação quando a posição de medida se aproximava da superfície em contato com a base.

Foi também comentado no item 2.4.3 que há uma aparente contradição entre as idéias apresentadas por Brody e Flemings⁵⁴ e as evidências experimentais. Segundo Brody e Flemings⁵⁴ deveria existir um aumento de microsegregação em direção à superfície, exatamente ao contrário do observado. Entretanto, nenhum dos pesquisadores investigou a possível razão para tal discrepância, o que será feito a seguir.

Poderia ser levantada a hipótese de que a variação da microsegregação indicada pelas medidas teria sido causada pela ocorrência de macrosegregação, ou seja, por uma alteração do teor médio de estanho ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas. Esta hipótese é muito coerente já que existem evidências experimentais²⁷² da ocorrência de segregação inversa em uma liga de mesma composição daquela utilizada no presente trabalho. Uma variação de composição média, caso existisse, causaria alterações tanto na fração volumétrica de eutetóide (V_v) como na concentração mínima da dendrita (C_{min}). Entretanto o efeito deveria ser pequeno no índice de desvio de segregação (σ_m), pois este é normalizado pela composição média, como mostra a equação 2.2. Porém, a tendência de queda da microsegregação em direção à superfície existe também no coeficiente σ_m , indicando provavelmente uma variação de microsegregação e não necessariamente de composição média.

As análises químicas globais das fatias tipo "A" também podem mostrar a presença de macrosegregação. Estas análises químicas estão apresentadas na tabela 4.1 e indicam que, ao longo do eixo longitudinal das amostras cilíndricas, o teor médio de Sn sofre uma pequena alteração, que pode estar contida nos erros experimentais envolvidos. Além disso, mesmo que esta alteração existisse, a concentração média aumentaria em direção à base refrigerada, resultando em uma variação de microsegregação no sentido contrário ao observado. Logo, conclui-se que a diminuição dos índices de microsegregação em direção à base de cobre devem indicar uma

diminuição real de microsegregação, onde o efeito de variações macroscópicas de composição provavelmente é secundário.

Caso fosse desejado identificar alguma variável de processamento ligada ao fenômeno de microsegregação que estivesse causando a alteração observada ao longo das amostras cilíndricas, a escolha mais evidente seria a taxa de resfriamento (R) ou o tempo local de solidificação (t_L). Como mostrado nas figuras 4.8 a 4.12, estas variáveis apresentaram um comportamento bem definido em função da posição (z). O modelo de Brody e Flemings⁵⁴ poderia, então, ser utilizado para prever os efeitos destas variáveis na microsegregação. A teoria proposta inicialmente por estes autores indica que a severidade de microsegregação deveria diminuir com o aumento de uma distância de difusão adimensional (α), definida pela equação 2.12. Esta distância α foi calculada para cada fatia de medida utilizando o coeficiente de difusão na temperatura liquidus, o tempo local de solidificação e o espaçamento entre braços secundários de dendrita medidos. Os resultados estão apresentados na figura 5.33.

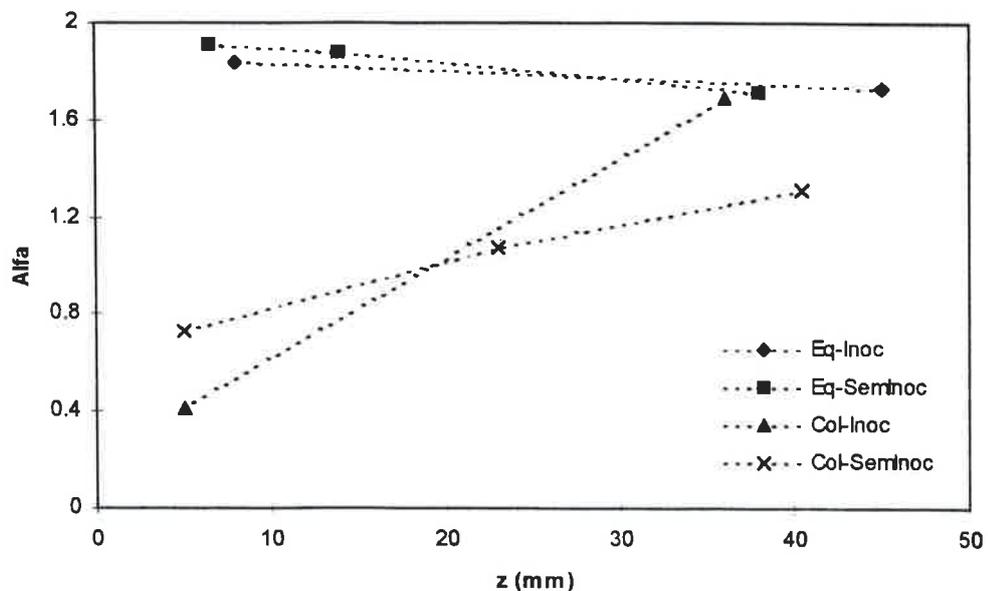


Figura 5.33 - Coeficientes α , definido por Brody-Flemings⁵⁴, em função da posição (z) da fatia medida.

Estas curvas indicam uma maior variação de α nos ensaios realizados com a base refrigerada de cobre do que nos ensaios com a base maciça. Observa-se que α diminui em direção à base refrigerada de cobre nos ensaios que envolveram a maior extração de calor (Col). Isto indica que, se o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ fosse adequado nesta situação, existiria uma diminuição de microsegregação em direção à base. Porém, o efeito contrário foi observado.

Nos ensaios de menor extração de calor (**Eq**) verifica-se um aumento de α em direção à base maciça de cobre, indicando que o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ parece representar corretamente a tendência observada na microsegregação.

A tendência de diminuição de microsegregação em direção à base refrigerada também foi verificada nos resultados de solidificação direcional de amostras de Cu-8%Sn, obtidos por Kodama et al.³⁴. Estes autores mencionaram que a microsegregação nestas ligas é fortemente dependente da taxa de resfriamento, como sugerido pela tabela 2.6. Com o objetivo de verificar alguma correlação entre os índices de desvio de segregação (σ_m) medidos no presente trabalho e as taxas de resfriamento medidas (**R**), a curva da figura 5.34 foi construída.

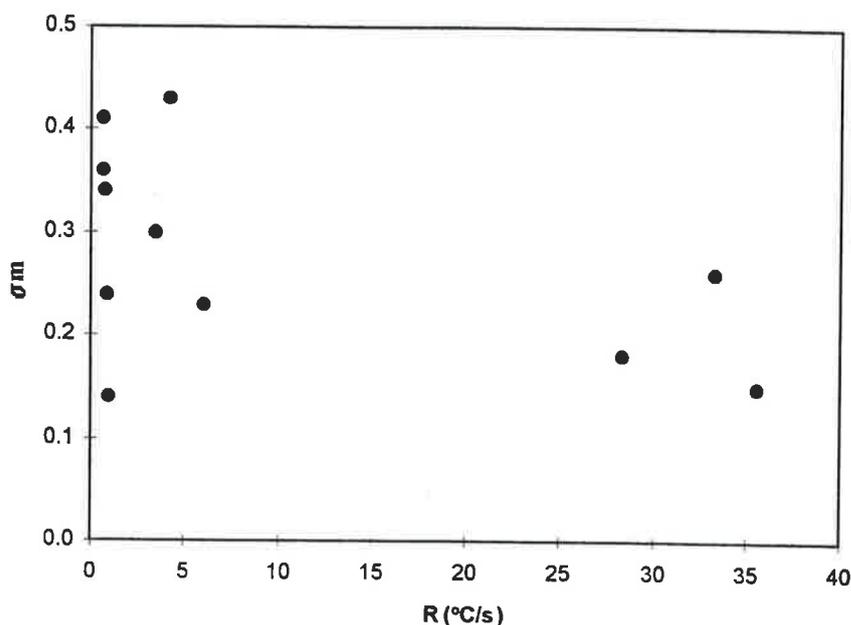


Figura 5.34 - Variação do índice de desvio de segregação medido (σ_m) em função da taxa de resfriamento medida (**R**).

Esta figura não parece indicar uma correlação bem definida. A mesma falta de correlação foi observada quando os outros índices de microsegregação, **Vv** e **Cmin**, foram representados em função da taxa de resfriamento. Esta ausência de influência da taxa de resfriamento ou tempo local de solidificação foi inicialmente sugerida por Brody e Flemings⁵⁴ e explicada através da equação 2.13.

Conclui-se que o motivo que levou Kodama et al.³⁴ a mencionar a existência de um forte efeito da taxa de resfriamento na microsegregação é a realização de análises apenas em amostras retiradas de uma mesma peça fundida (semelhante à uma única amostra cilíndrica do presente trabalho), obtida em uma única condição experimental. A dependência por eles observada era provavelmente uma correlação com a distância à

superfície da amostra, como obtida no presente trabalho, e não com a taxa de resfriamento. Como cada distância à superfície de uma mesma amostra cilíndrica possui uma clara relação com a taxa de resfriamento, a correlação entre algum índice de microsegregação e a taxa de resfriamento parece ser evidente. No entanto, se Kodama et al.³⁴ tivessem realizado medidas em peças fundidas submetidas a condições experimentais diferentes e os resultados representados em função da taxa de resfriamento, a correlação provavelmente não apareceria. Desta forma, é possível concluir que o efeito direto da taxa de resfriamento média durante a solidificação não parece impor a tendência de microsegregação observada ao longo das amostras.

Kodama et al.³⁴, que estudaram ligas Cu-8%Sn, sugeriram que a diminuição do nível de microsegregação em direção à superfície resfriada está relacionada com um aumento do efeito de super-resfriamento na ponta dos braços dendríticos. O aumento de C_{min} em direção à superfície foi um dos fatores que os levou a esta conclusão, pois poderia ser resultante de um acréscimo no super-resfriamento. A hipótese de Kodama et al.³⁴ é pertinente já que o super-resfriamento pode aumentar à medida que a velocidade de solidificação é maior, porém estes autores não quantificaram este efeito utilizando modelos adequados. Além disso, o super-resfriamento na ponta de um braço de dendrita não é o único fenômeno que pode causar variações em C_{min} . Michael e Bever⁵², Bower⁹⁷ e Bower et al.⁶⁴, como descrito no item 2.3.2.4, mostraram que a difusão no sólido durante a solidificação também pode.

As figuras 5.27 a 5.30 mostram que o modelo matemático implementado foi capaz de reproduzir a tendência experimental de variação do nível de microsegregação ao longo das amostras. Este modelo não envolveu o efeito de super-resfriamento na ponta do braço dendrítico, o que significa que, se ele existiu, não parece ser o principal causador da tendência observada. Entretanto, decidiu-se investigar, nas amostras do presente trabalho, a magnitude do efeito de super-resfriamento na composição da ponta de um braço dendrítico e posteriormente na microsegregação. Esta investigação será conduzida através de modelos matemáticos confiáveis de crescimento dendrítico.

Como mostrado no item 2.3.3, parece haver dois modelos que simulam adequadamente os dados experimentais de velocidade, raio de curvatura e concentração da ponta de um braço primário de dendrita em crescimento colunar: o modelo KFE ^{159,160} e o modelo LAX ¹⁵⁵. A aplicação destes modelos ao crescimento colunar só é possível quando a velocidade da ponta do braço primário e o gradiente de temperatura são conhecidos. Como o modelo matemático de transferência de calor produziu curvas de temperatura calculadas muito próximas das experimentais (vide figuras 5.8 a 5.12), ele foi utilizado para fornecer a velocidade da isoterma liquidus e o gradiente de temperatura na interface sólido-líquido. Na solidificação colunar, a ponta do braço primário de dendrita cresce com velocidade aproximadamente igual à velocidade da

isoterma liquidus^{78,79,104}. Os gradientes de temperatura calculados estavam todos na faixa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ a $160^{\circ}\text{C}\cdot\text{cm}^{-1}$ e as velocidades estão indicadas na tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Velocidade da isoterma liquidus, que deve ser aproximadamente igual à velocidade da ponta do braço primário da dendrita colunar.

Ensaio	Fatia	V ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
Eq-SemInoc	1M	0,8
Col-SemInoc	1M	2,7
	3M	1,6
	4M	1,3
RCol-SemInoc	1M	0,3

Utilizando as propriedades da liga Cu-8%Sn apresentadas no apêndice, os dados da tabela 5.7 e os modelos **KFE** e **LAX** foram calculados o raio de curvatura (ρ_d) e a concentração de estanho no sólido da ponta do braço primário de dendrita C_s^* em função da velocidade de crescimento (V). Os resultados estão mostrados nas figuras 5.35 a 5.38.

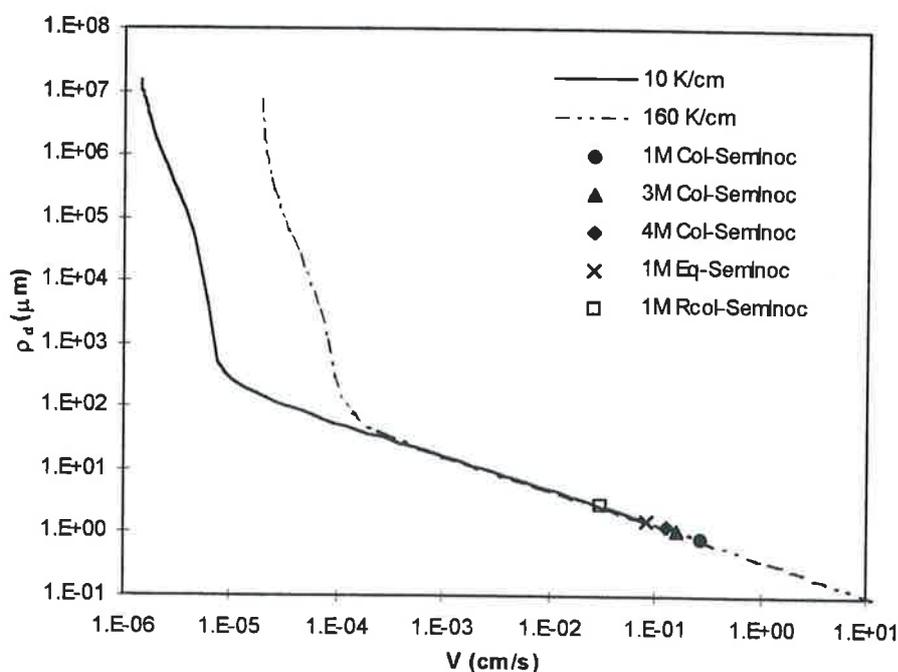


Figura 5.35 - Raio de curvatura da ponta do braço primário da dendrita (ρ_d) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Kurz-Fisher-Esaka^{159,160} (**KFE**), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente.

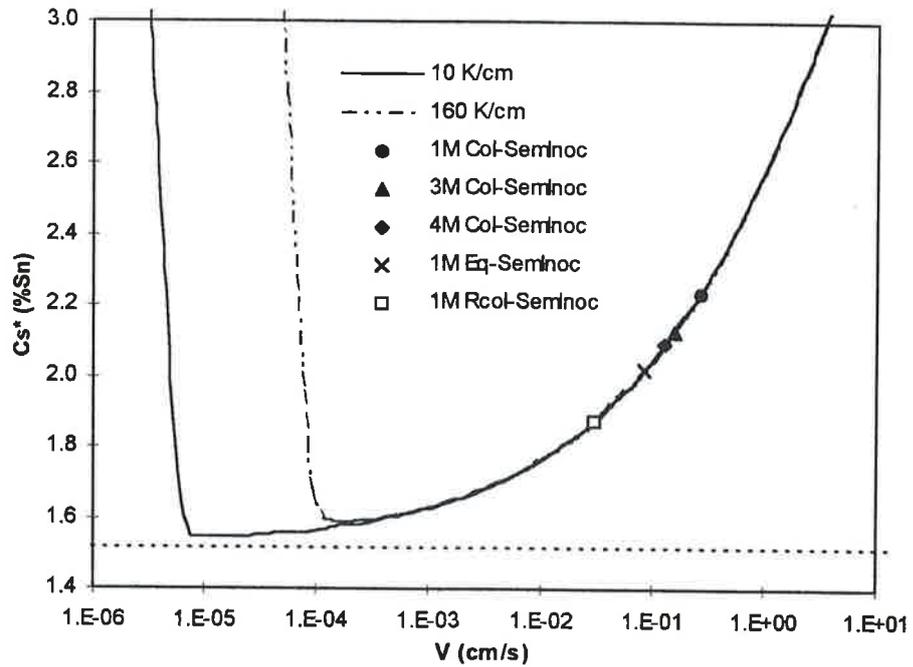


Figura 5.36 - Concentração de estanho (%Sn peso) no sólido da ponta do braço primário da dendrita (C_s^*) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Kurz-Fisher-Esaka^{159,160} (KFE), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente.

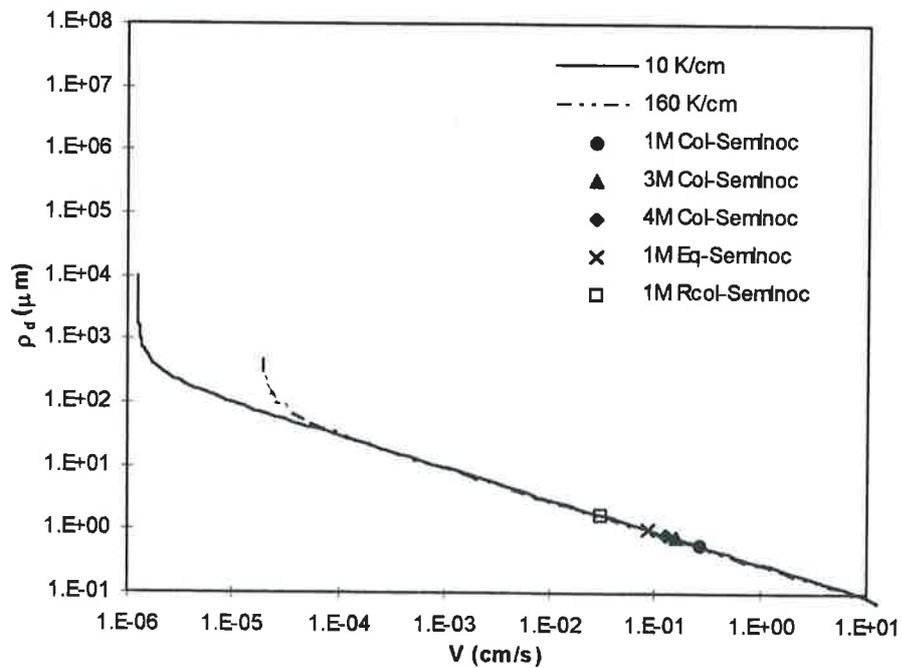


Figura 5.37 - Raio da ponta do braço primário da dendrita (ρ_d) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Laxmanan¹⁵⁵ (LAX), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente.

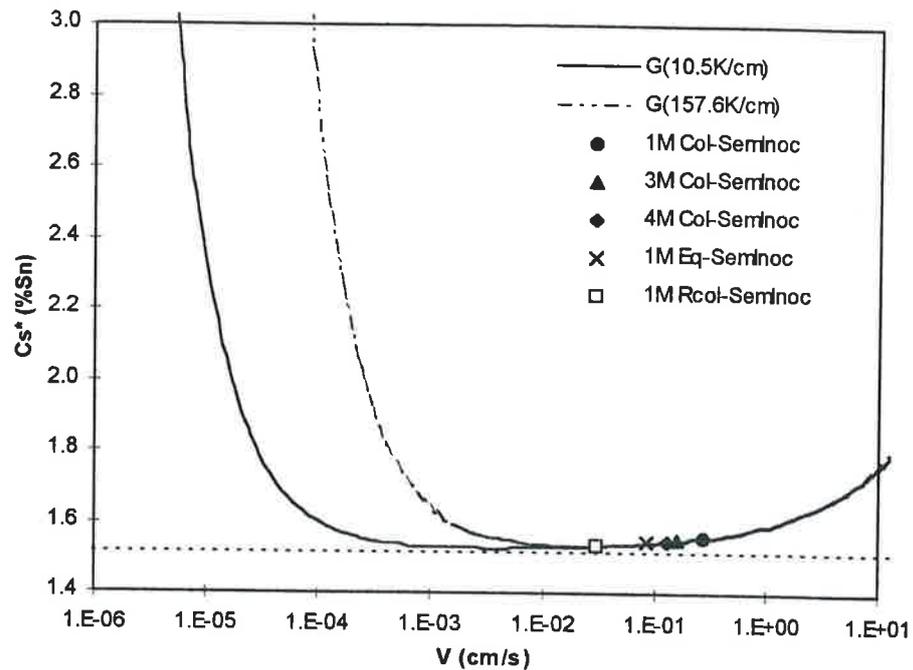


Figura 5.38 - Concentração de estanho (%Sn peso) no sólido da ponta do braço primário da dendrita (C_s^*) em função da sua velocidade (V) segundo o modelo de Laxmanan¹⁵⁵ (LAX), aplicado às amostras colunares. Os dois gradientes de temperatura indicados abrangem a faixa observada experimentalmente.

Os cálculos apresentados nas figuras 5.35 e 5.37 indicam que o raio de curvatura da ponta do braço primário tem cerca de $1\mu\text{m}$, o que parece estar coerente com a escala de espaçamento entre braços secundários de dendrita das amostras colunares, que variou de 9 a $42\mu\text{m}$. A concentração do sólido na ponta da dendrita variou de 1,9% a 2,3%Sn segundo o modelo KFE, e de 1,53% a 1,60%Sn segundo o modelo LAX. Os dois modelos mostram que a concentração do sólido na ponta do braço dendrítico, que está associada à concentração C_{\min} , aumenta quanto mais próxima da superfície está a fatia medida. Este resultado justifica a hipótese de Kodama et al.³⁴.

O teor de estanho na ponta do braço primário, caso não houvesse nenhum super-resfriamento, seria igual à 1,52%Sn, dado pelo diagrama de fases. Estas variações de concentração na ponta do braço dendrítico indicadas pelos modelos parecem ser desprezíveis no cálculo da microsegregação, o que será verificado a seguir.

No item 5.2.4.1 foi descrito como o efeito de super-resfriamento na ponta do braço dendrítico seria considerado no modelo numérico proposto. Deve-se enfatizar que, em uma análise rigorosa, o super-resfriamento que existe na ponta de um braço primário de uma dendrita colunar ou equiaxial deve ser diferente daquele na ponta de braços secundários. Porém, apesar do volume de controle ter sido posicionado entre braços secundários, os modelos para o cálculo do super-resfriamento na ponta de um braço primário serão utilizados para se obter uma idéia da ordem de grandeza do seu efeito nos braços secundários. Simulações considerando o super-resfriamento foram

executadas e notou-se que uma variação da concentração do sólido na ponta do braço dendrítico de 1,52% para 2,2%Sn não causa alterações perceptíveis no valor de σ_m . Parece ser possível, então, concluir que, segundo o modelo matemático, o efeito do super-resfriamento na ponta dos braços de dendrita não foi predominante em originar a tendência de microsegregação observada nas amostras com solidificação colunar, ao contrário do que foi afirmado por Kodama et al.³⁴.

Sarreal e Abbaschian²⁰ observaram uma influência significativa da taxa de resfriamento na microsegregação de ligas Al-Cu e Al-Si, o que foi atribuído ao super-resfriamento na ponta dos braços dendríticos. Entretanto estes autores mudaram a taxa de resfriamento algumas ordens de grandeza; além disto a taxa de resfriamento a partir da qual a diminuição de microsegregação passa a ocorrer é da ordem de 200 °C/s, muito acima da máxima taxa observada no presente trabalho (≈ 30 °C/s) e no trabalho de Kodama et al.³⁴ (3,7°C/s).

O item 2.3.3 mostra que o modelo matemático proposto por Lipton, Glicksman e Kurz^{152,153} (LGK) parece ser adequado para se calcular o raio de curvatura, a velocidade e a concentração do sólido da ponta do braço primário de dendritas equiaxiais em função do super-resfriamento do banho. A implementação deste modelo envolve o conhecimento da temperatura do banho no momento do crescimento dendrítico.

Foi observado por Feest⁹², Bäckerud e Chalmers¹⁷³, Philibert e Beaulieu⁵⁰ e Kohn e Philibert⁵¹ que grande parte das dendritas equiaxiais poderia crescer no patamar de temperatura ("arrest temperature") observado nas curvas de análise térmica. Logo, no presente trabalho a temperatura de crescimento das dendritas equiaxiais será estimada através das temperaturas dos patamares observados nas curvas de resfriamento (figuras 5.1 e 5.3). Notam-se temperaturas de 0,6°C até 10°C abaixo da liquidus da composição nominal Cu-8%Sn (1298°C), mas não foi observada uma correlação evidente entre estas temperaturas e a taxa de resfriamento, como apresentada por Doherty et al.⁵⁶.

Ao aplicar o modelo LGK utilizando o máximo super-resfriamento observado no banho ($\approx 10^\circ\text{C}$), verificou-se que a diferença entre a temperatura da ponta do braço de dendrita e do banho é menor do que 0,5°C. Conseqüentemente, é possível considerar que a ponta tem a mesma temperatura do banho. Como os efeitos de curvatura parecem ser desprezíveis⁷⁹, pode-se obter a composição do sólido da ponta diretamente do diagrama de fases a partir da temperatura nos patamares. Este regime de crescimento é, portanto, completamente controlado pelo transporte de soluto, como descrito por Doherty¹⁴⁰ e Trivedi¹³⁷. Um valor de super-resfriamento máximo igual a 10°C modificaria a concentração da ponta de 1,52%Sn (no equilíbrio), até aproximadamente 1,75%Sn. Segundo a discussão apresentada anteriormente, esta alteração da

concentração da ponta do braço dendrítico causa uma mudança imperceptível no índice de desvio de microsegregação (σ_m). Novamente, assim como no crescimento colunar, o efeito na microsegregação do super-resfriamento na ponta dos braços primários das dendritas equiaxiais parece ser desprezível e não deve explicar a tendência de microsegregação observada ao longo das amostras cilíndricas.

Feest⁹² e Doherty et al.⁵⁶ mediram a temperatura de crescimento de dendritas equiaxiais da liga de Cu-40%Ni e notaram que esta temperatura era influenciada pela taxa de resfriamento e afetava a concentração máxima de níquel no centro das dendritas*, causando alterações mensuráveis na microsegregação. O super-resfriamento existente durante o crescimento de suas dendritas também atingiu um valor máximo de 10°C, assim como no presente trabalho, mas o efeito na microsegregação parece ter sido significativo. Uma possível explicação para tais evidências é o fato de que a inclinação da linha solidus do diagrama Cu-Ni ao redor de 40% de Ni (-3,8 °C / %Sn) é uma ordem de grandeza menor (em módulo) do que a inclinação da solidus do diagrama Cu-Sn ao redor de 8%Sn (-41,2 °C / %Sn). Isto significa que uma alteração de 10°C na temperatura de crescimento dendrítico da liga Cu-40%Ni causaria uma variação de 2,6%Ni, enquanto que a mesma mudança de temperatura na liga Cu-8%Sn, causaria uma variação de aproximadamente 0,2%Sn. Parece que o sistema Cu-Sn é particularmente adequado para se estudar a microsegregação quando se deseja eliminar o efeito do super-resfriamento na ponta da dendrita, ao contrário do sistema Cu-Ni, ou mesmo do sistema Al-Cu, cuja a linha solidus tem inclinação de aproximadamente -16°C/%Sn.

Conclui-se, então, que as variações de C_{min} mostradas na figura 5.32 são provavelmente causadas por diferentes efeitos de difusão no sólido durante e após a solidificação e não devido a diferentes super-resfriamentos na ponta dos braços dendríticos.

Como o modelo numérico implementado representou muito bem a tendência de diminuição da microsegregação em direção à superfície, ele será utilizado a seguir para examinar e identificar os efeitos causadores desta tendência. Um exame dos valores de σ_m calculados e apresentados nas figuras 5.27 a 5.30 mostra que esta tendência já está presente logo após o término da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$), antes do resfriamento até a temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$). Portanto existe, durante o próprio processo de solidificação, algum efeito responsável pela tendência observada. Um estudo mais detalhado foi realizado nas fatias **1M** e **3M** do ensaio **Eq-SemInoc**. Foi analisada a variação do índice de desvio de segregação (σ_m) ao longo do tempo desde o início da solidificação até a temperatura final, como mostrado na figura 5.39.

* Esta liga possui coeficiente de partição de soluto $k > 1$, o que significa que a menor concentração de soluto está na região interdendrítica e a maior, na região intradendrítica.

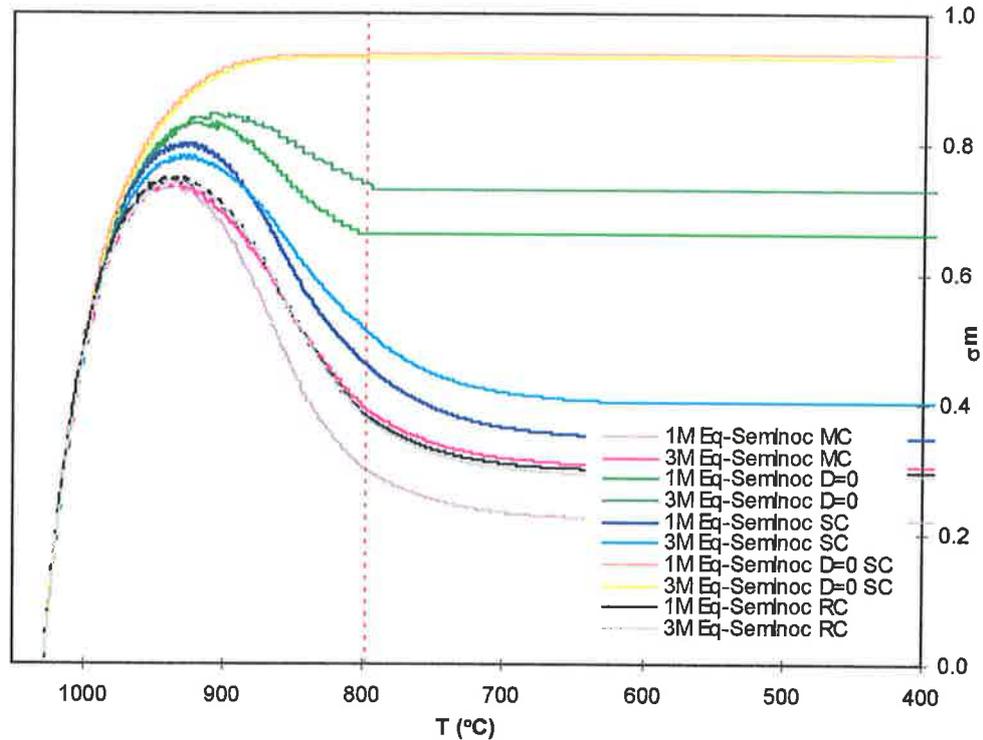


Figura 5.39 - Evolução do índice de desvio de segregação (σ_m) em diversas simulações das fatias **1M** e **3M** do ensaio **Eq-SemInoc** em função da temperatura instantânea do volume de controle. As seguintes condições foram testadas: ausência de difusão no sólido ($D=0$); ausência de coalescimento (**SC**) e taxa de resfriamento constante (**RC**). Os resultados do modelo completo (**MC**), onde nenhum efeito foi desconsiderado, também estão reportados. A linha pontilhada indica a temperatura de final de solidificação (temperatura da reação peritética).

Em todas as simulações, o índice σ_m é nulo no primeiro instante, pois o líquido inicial é assumido homogêneo. No entanto, à medida que a partição de soluto vai ocorrendo com a movimentação da interface sólido-líquido, a segregação aumenta constantemente até atingir um máximo, onde permanece se não existirem difusão no sólido ($D=0$) e nem coalescimento (**SC**). Porém, quando a difusão no sólido e/ou o coalescimento é incluído, nota-se que, abaixo de cerca de 930°C, ocorre uma diminuição de σ_m . A curva para ($D=0$) mostra o efeito do coalescimento em homogeneizar o volume de controle durante a solidificação. Este efeito ocorre porque o líquido enriquecido em soluto é constantemente diluído por um líquido de composição média. A curva (**SC**) mostra que o efeito de difusão no sólido também causa um decréscimo em σ_m , como era esperado. Este efeito passa a ser significativo abaixo de cerca de 930°C, o que coincide com a temperatura onde passam a aparecer gradientes de concentração significativos no sólido, como mostrado na figura 5.40. A figura 5.39 também indica que a microsegregação é afetada pela homogeneização abaixo da

temperatura de final de solidificação (799°C), ou seja, o efeito em σ_m da difusão no sólido após a solidificação não é desprezível.

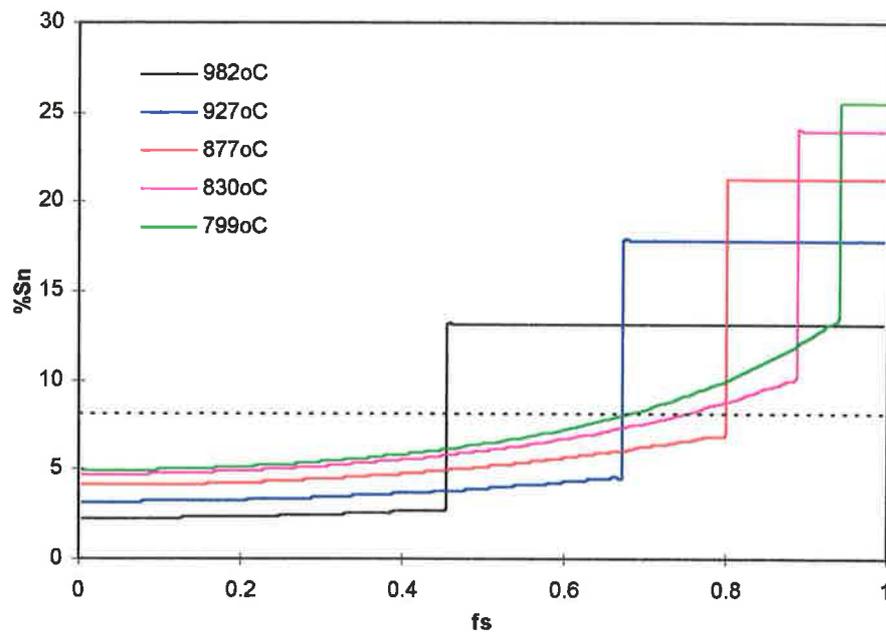


Figura 5.40 - Perfis de concentração obtidos em diversas temperaturas a partir do modelo numérico proposto aplicado à fatia 1M do ensaio Eq-SemInoc.

As curvas da figura 5.39 calculadas pelo modelo completo (MC) mostram que a microsegregação é menor na fatia 1M do que na 3M, como havia sido notado anteriormente. Apesar desta tendência já existir no final da solidificação, foram calculados os módulos das diferenças entre σ_m na temperatura final e σ_m logo após a solidificação para verificar o efeito da homogeneização após solidificação. Estas diferenças estão mostradas na figura 5.41.

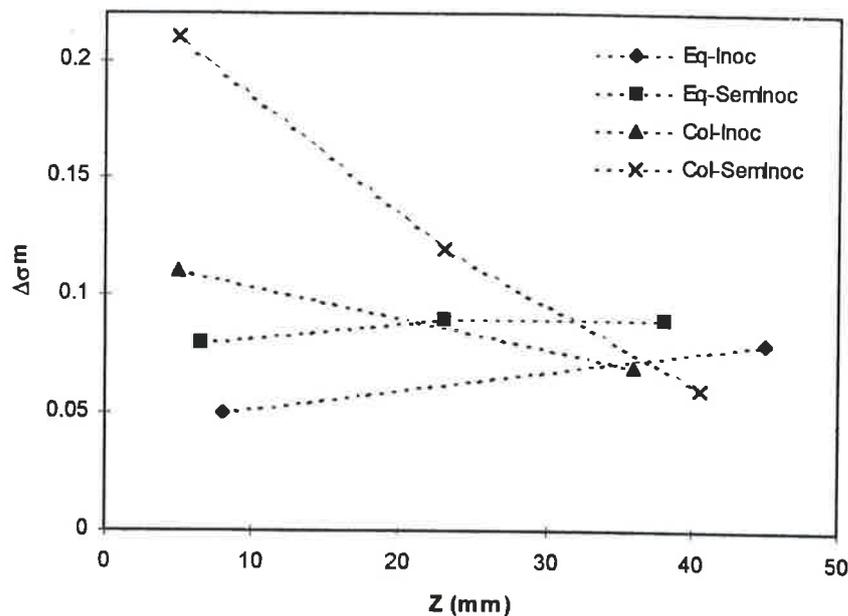


Figura 5.41 - Módulo da diferença entre σ_m na temperatura final ($T=350^\circ\text{C}$) e σ_m no final da solidificação ($T=799^\circ\text{C}$), obtidos a partir do modelo numérico, em função da posição da fatia medida.

A figura 5.41 indica que a homogeneização após a solidificação contribuiu à tendência observada apenas nos ensaios cujas condições térmicas foram favoráveis ao crescimento colunar, mas teve um efeito contrário nos ensaios onde as condições térmicas foram favoráveis ao crescimento equiaxial.

A figura 5.39 mostra, ainda, curvas de σ_m calculadas a partir de uma taxa de resfriamento constante (RC), igual à taxa média apresentada na tabela 4.3. Neste caso, a movimentação da interface e o coeficiente de difusão foram calculados pelo modelo numérico baseado em uma taxa de resfriamento média constante, válida durante toda a solidificação, em lugar de utilizar as curvas experimentais de temperatura. Estes cálculos foram motivados pelo fato de que os modelos analíticos de microsegregação, como o modelo de Brody e Flemings⁵⁴, ou mesmo os modelos numéricos como o de Kirkwood e Evans¹¹³, utilizaram um padrão de movimentação da interface. Nestes modelos não são admitidas variações particulares deste padrão dentro da faixa de solidificação. Por exemplo, o modelo de Brody e Flemings⁵⁴ e diversos outros modelos analíticos^{105,117,118,121,162} assumem que a interface sólido-líquido se movimenta segundo uma lei parabólica. Portanto a interface de qualquer amostra tratada por este modelo possuirá um padrão de crescimento semelhante, a menos de um efeito de escala que depende do espaçamento entre braços dendríticos e do tempo local de solidificação. Já no modelo numérico de Kirkwood e Evans¹¹³, o fluxo de calor através do contorno do volume de controle foi assumido constante durante todo o intervalo de solidificação, impondo também um padrão de crescimento semelhante para todas as simulações. Da

mesma forma, a taxa de resfriamento constante utilizada nas simulações **RC** da figura 5.39 imprime o padrão de movimentação da interface que está mostrado na figura 5.42 para as fatias **1M** e **3M**. As curvas da figura 5.39 mostram que o σ_m final da fatia **1M** é maior do que o da fatia **3M** quando se utiliza a taxa de resfriamento média constante (**RC**), ao contrário da tendência experimental observada. A figura 5.43 mostra a variação de σ_m em função da coordenada z das fatias **1M**, **3M** e **4M** dos ensaios **Eq-SemInoc** e **Col-SemInoc** obtida pelo modelo numérico baseado em uma taxa de resfriamento média constante (**RC**).

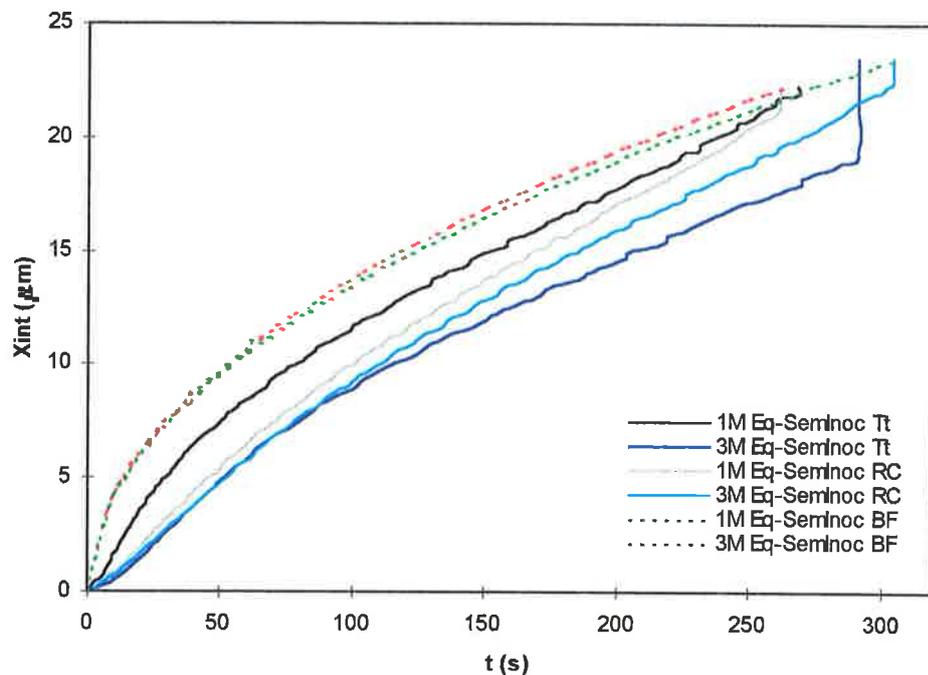


Figura 5.42 - Posição da interface sólido-líquido nas fatias **1M** e **3M** do ensaio **Eq-SemInoc** obtida através do modelo numérico proposto. A indicação **RC** das curvas significa que uma taxa de resfriamento constante média foi utilizada, enquanto que as curvas **Tt** utilizaram as curvas medidas de temperatura para definir a temperatura do volume de controle. As curvas com indicação **BF** mostram a movimentação parabólica assumida no modelo de Brody e Flemings⁵⁴ e outros modelos analíticos.

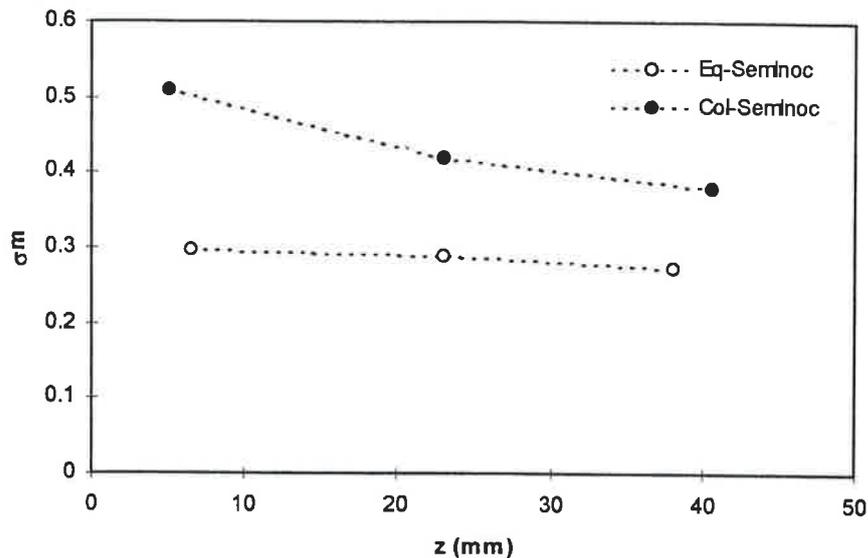


Figura 5.43 - Índices de desvio de segregação (σ_m) calculados pelo modelo numérico proposto baseado em uma taxa de resfriamento média constante (RC) por toda a simulação.

A tendência representada por esta figura é aproximadamente a mesma indicada pelo parâmetro α , apresentado na figura 5.33 e sugerido por Brody e Flemings⁵⁴: há um aumento de microsegregação em direção à superfície nas amostras com estrutura colunar; a variação de microsegregação é mais acentuada no ensaio **Col-SemInoc** do que no **Eq-SemInoc** e a microsegregação é maior no ensaio **Col-SemInoc**. Isto mostra que, sem a consideração da curva experimental de temperatura, não seria possível representar a tendência medida do índice de desvio de segregação σ_m ao longo das amostras mesmo que um dado experimental de taxa de resfriamento média fosse utilizado.

Conclui-se, então, que a utilização das curvas de temperatura medidas para o cálculo do coeficiente de difusão e da movimentação da interface imprime a tendência observada na microsegregação das amostras cilíndricas. Poderia ser cogitada a hipótese de que na verdade o efeito observado é um resultado da dependência do coeficiente de difusão na temperatura. Para investigar este efeito, a distribuição de soluto foi simulada nas fatias **1M** e **3M** do ensaio **Eq-SemInoc** utilizando-se um coeficiente de difusão e coeficiente de partição constantes, e desconsiderando o efeito de coalescimento. Observou-se que o σ_m da fatia **1M** mesmo assim era menor que o da fatia **3M**, ou seja, a tendência de microsegregação continua sendo representada corretamente pelo modelo e não ocorre especificamente devido a um efeito da temperatura no coeficiente de difusão.

Foram calculadas curvas que mostram a movimentação da interface sólido-líquido nos ensaios onde a temperatura medida foi utilizada e naqueles onde se optou pela utilização da taxa de resfriamento média. As curvas de movimentação parabólica sugerida em diversos modelos analíticos como o de Brody e Flemings⁵⁴ também estão apresentadas na figura 5.42. Observa-se que as maiores diferenças de velocidades entre as interfaces sólido-líquido das fatias **1M** e **3M** aparecem nas simulações que utilizaram as curvas de temperatura medidas, principalmente no início da solidificação.

Apesar do tamanho do volume de controle da fatia **1M** ser menor que o da fatia **3M**, a velocidade de sua interface sólido-líquido foi maior. Esta movimentação inicial mais rápida, indica que uma maior fração de sólido se formou no início da solidificação, permitindo que este sólido sofresse maior homogeneização nos instantes posteriores. Assim, a fatia **1M** provavelmente passou por uma maior homogeneização do que a fatia **3M** durante a solidificação, apesar do seu tempo local de solidificação ser menor. Um exame da figura 4.2 mostra que as curvas dos termopares **TM1** e **TM3** possuem uma curvatura positiva durante o início da solidificação, indicando um decréscimo de temperatura mais acentuado do que aquele dado pela taxa de resfriamento média. Já a curva **TM4**, que possui uma curvatura negativa no intervalo de solidificação, indica um movimento inicial mais lento do que aquele dado pela taxa de resfriamento média, o que está coerente com a figura 5.42. Exatamente o mesmo tipo de efeito foi observado nas curvas de resfriamento mostradas na tese de doutoramento de Bower⁹⁷, resultantes da solidificação direcional de ligas Al-Cu utilizando bases refrigeradas. As suas medidas de microsegregação, que estão mostradas na tabela 2.2, também indicaram uma diminuição de microsegregação em direção à base. Os modelos analíticos que empregam uma interface sólido-líquido com movimentação parabólica não representariam esta tendência. Doherty e Melford⁷ obtiveram curvas de temperatura em função do tempo em diversas posições, a diferentes distâncias da superfície, em lingotes de 2,5 toneladas de aço SAE 4340. Nestas curvas também pode ser observado o mesmo tipo de efeito, concordando com uma diminuição de microsegregação em direção à superfície do lingote.

Dessa forma, parece ser possível concluir que os modelos de microsegregação que não consideram as curvas de temperatura medidas, com todas as suas particularidades, dificilmente poderiam prever de forma correta a tendência de microsegregação em amostras obtidas nos aparatos de solidificação direcional mencionados.

5.2.4.3 Escalas de Microsegregação

Neste item serão discutidos a aderência entre os perfis de concentração obtidos pela técnica de microanálises em coordenadas aleatórias e os resultados do modelo numérico proposto. Serão analisados, ainda, os índices alternativos de microsegregação, a saber: concentração mínima no eixo do braço primário (C_{min}) e fração volumétrica de microconstituente eutetóide (V_v).

As figuras 4.17 a 4.21 mostram os perfis de concentração construídos a partir da técnica de microanálises em coordenadas aleatórias. Dado um determinado ponto deste perfil, a coordenada do eixo das abcissas fornece a fração volumétrica de amostra que tem uma concentração de estanho menor ou igual ao valor dado pela coordenada indicada no eixo das ordenadas. Entretanto, a estimativa da fração volumétrica através da medida da fração de ponto segundo o método utilizado no presente trabalho tem um erro estatístico inerente. Hilliard e Cahn⁶⁸ propuseram uma abordagem que permite calcular a variância deste erro quando diversos campos da amostra são analisados por uma rede de pontos ordenados, ou por pontos aleatórios. Eles comentaram que há uma variância associada à medida de fração volumétrica dentro de cada campo e outra associada à variação de fração entre os campos.

No presente trabalho, cada amostra utilizada para medida foi considerada como um único campo dentro do qual as microanálises foram realizadas em coordenadas estipuladas aleatoriamente. Cada determinação de coordenadas pode ser considerada como um evento independente que tem duas possibilidades: estar na região de concentração menor ou na região de concentração maior do que um determinado valor. O número de pontos que está na região de concentração menor deve pertencer a uma distribuição binomial⁶⁸, cuja variância é definida como²⁷³:

$$\sigma^2 = n p q \quad (5.26)$$

onde n é o número total de pontos aleatoriamente posicionados; p é a probabilidade do ponto estar dentro da região de menor concentração e q é a probabilidade do ponto estar fora desta região. A variância associada à fração de pontos que está na região de menor concentração será, então:

$$\sigma_f^2 = \frac{p q}{n} \quad (5.27)$$

Como a fração volumétrica (f_v) de uma determinada região é uma estimativa para a probabilidade das coordenadas aleatórias representarem um ponto sobre tal região:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{f_v (1 - f_v)}{n}} \quad (5.28)$$

onde σ_f é o desvio padrão da medida de fração volumétrica de regiões com um teor de estanho menor ou igual a um dado valor. Foi possível, então, estimar um intervalo de confiança de 95% para cada uma destas medidas aproximando-se a distribuição binomial por uma normal²⁷³:

$$\text{I.C. (95\%)} \approx 1,96 \sigma_f \quad (5.29)$$

A partir dos resultados das microanálises determinou-se a fração de pontos cujas análises forneceram teor de Sn menor ou igual a um determinado valor dentro da faixa observada de concentrações. Os valores escolhidos estavam espaçados de um teor de 1% de Sn dentro da faixa total. Estes dados permitiram o cálculo do intervalo de confiança para as frações volumétricas acumuladas e a construção de um histograma de teor de Sn em função da fração volumétrica acumulada de amostra. Os resultados deste tratamento estatístico aplicado aos perfis de microanálises aleatórias estão mostrados nas figuras 5.44 a 5.54.

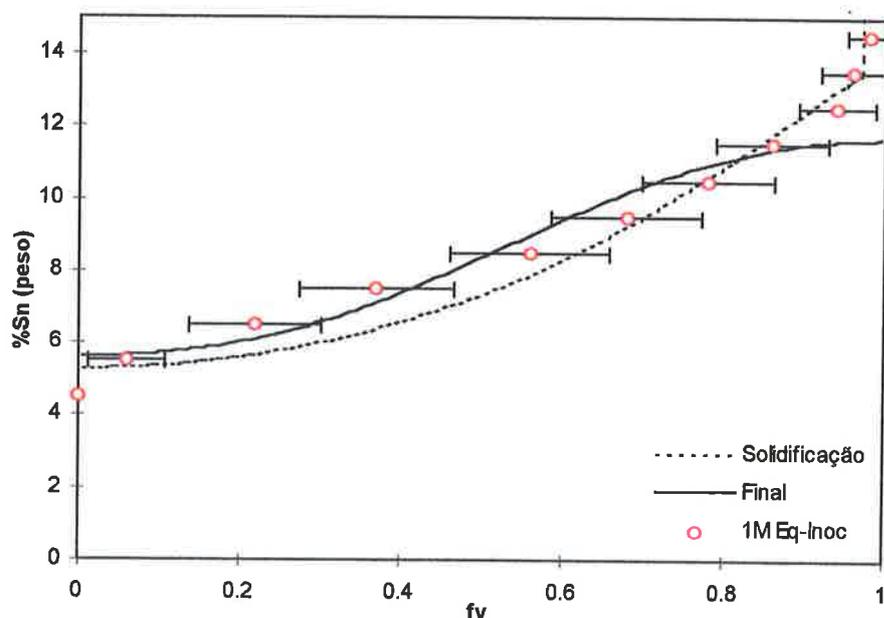


Figura 5.44 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia 1M do ensaio Eq-Inoc. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

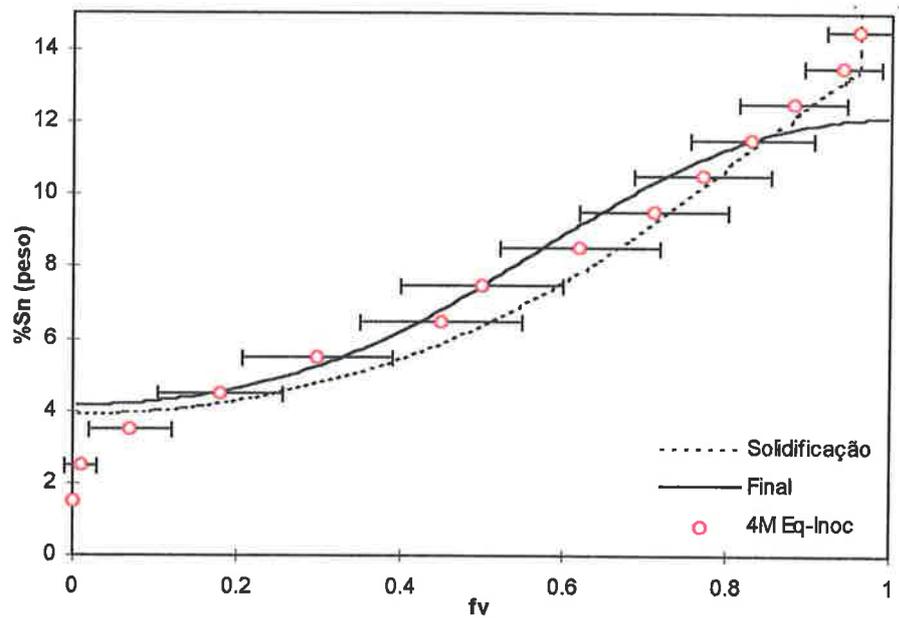


Figura 5.45 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **4M** do ensaio **Eq-Inoc**. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

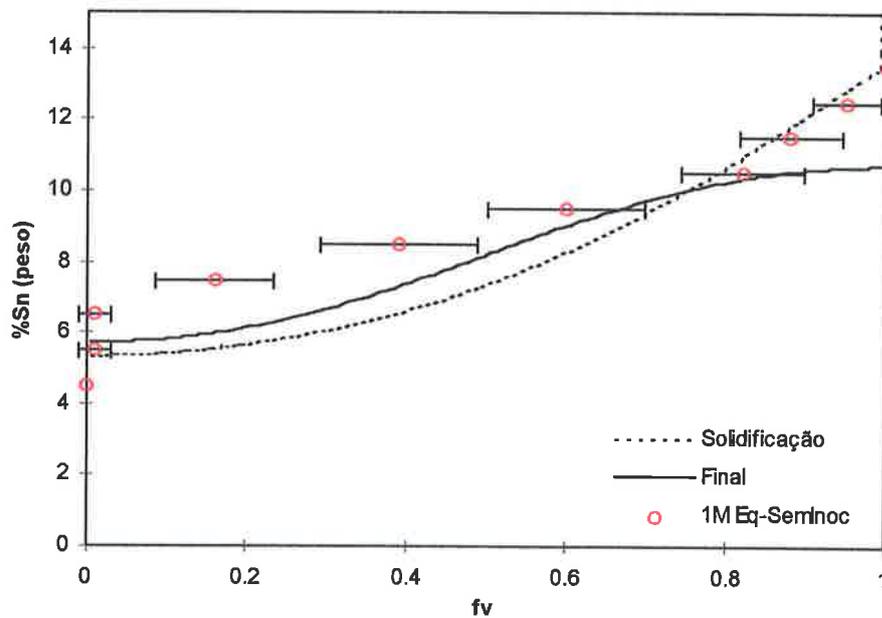


Figura 5.46 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **1M** do ensaio **Eq-SemInoc**. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

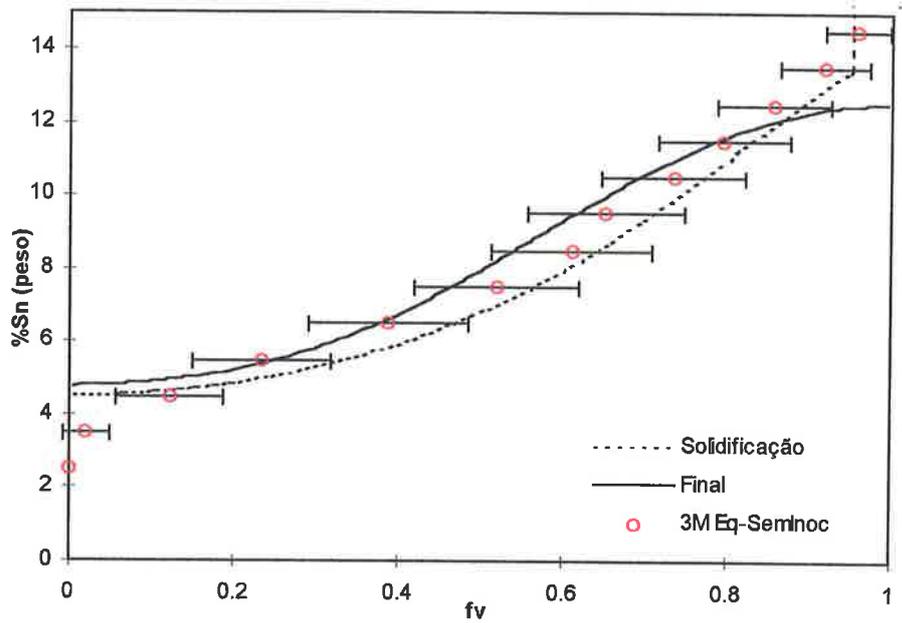


Figura 5.47 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia 3M do ensaio Eq-SemInoc. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

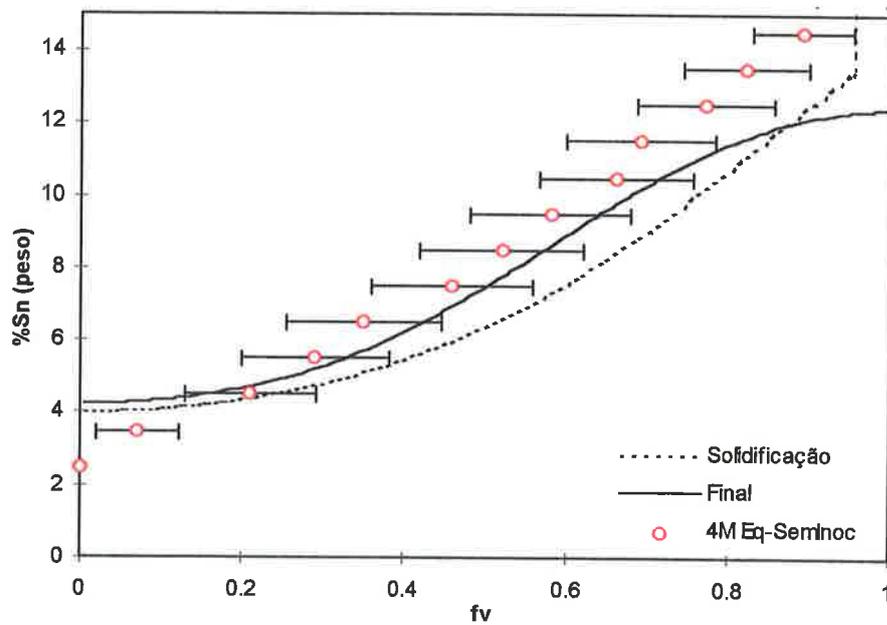


Figura 5.48 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia 4M do ensaio Eq-SemInoc. Os perfis calculados logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

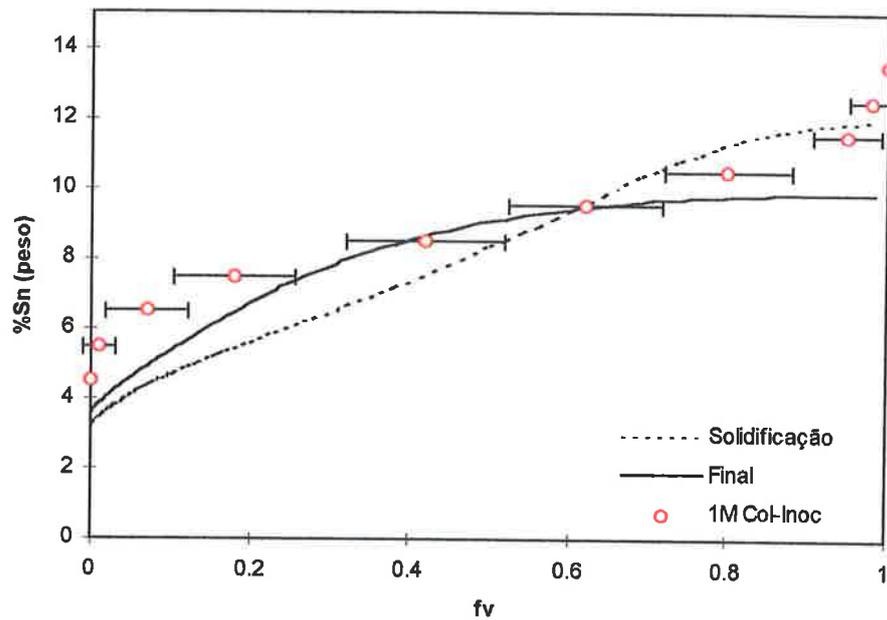


Figura 5.49 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia 1M do ensaio Col-Inoc. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

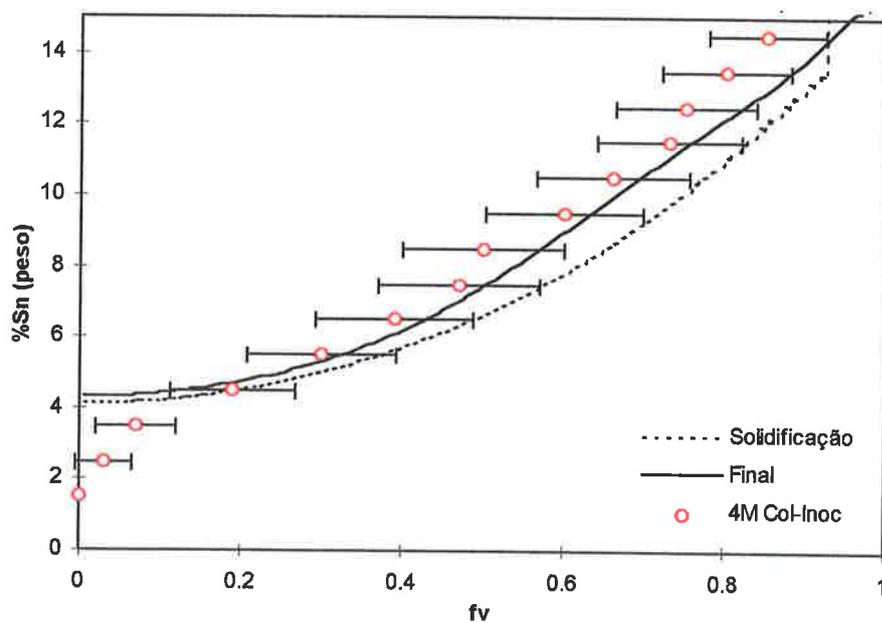


Figura 5.50 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia 4M do ensaio Col-Inoc. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

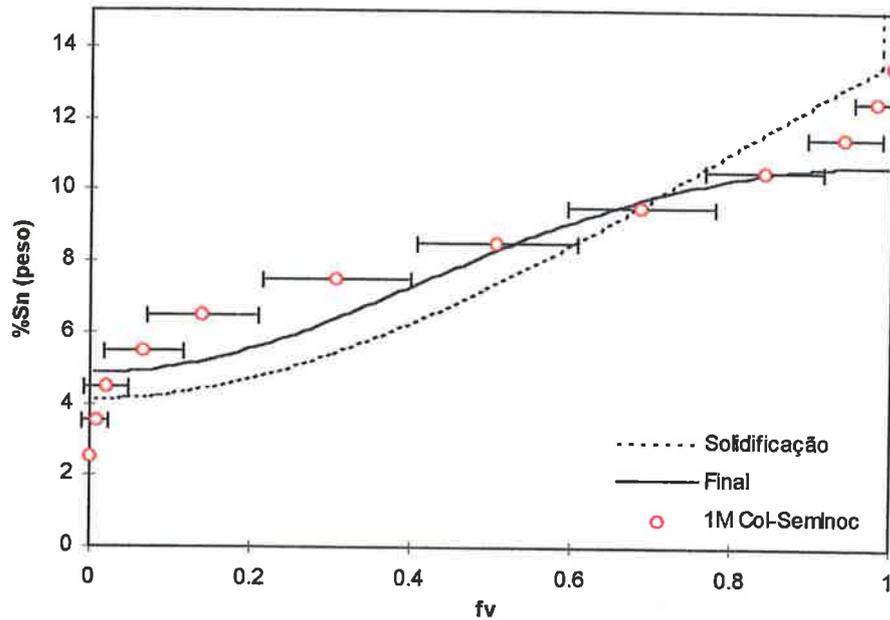


Figura 5.51 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia 1M do ensaio Col-SemInoc. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

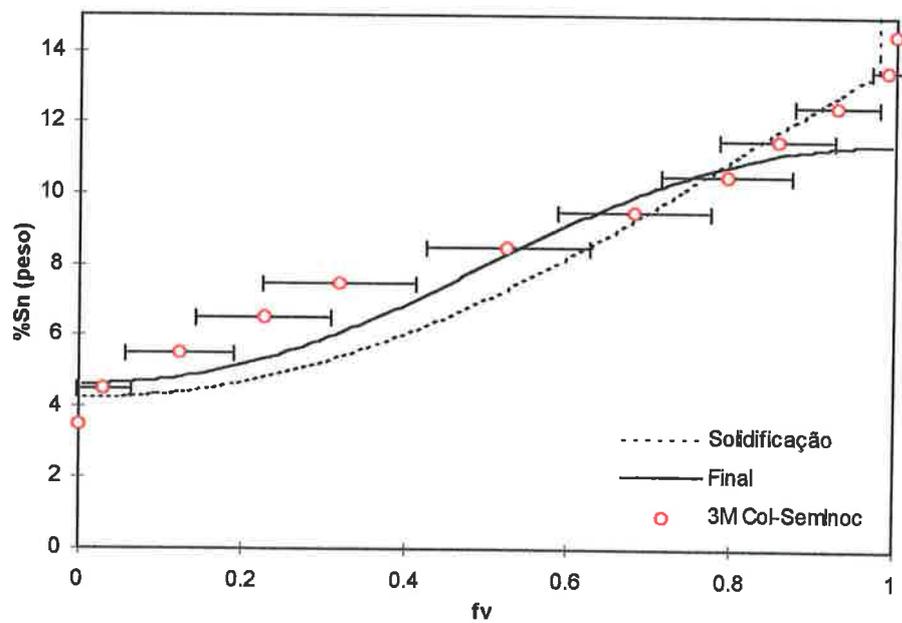


Figura 5.52 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia 3M do ensaio Col-SemInoc. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

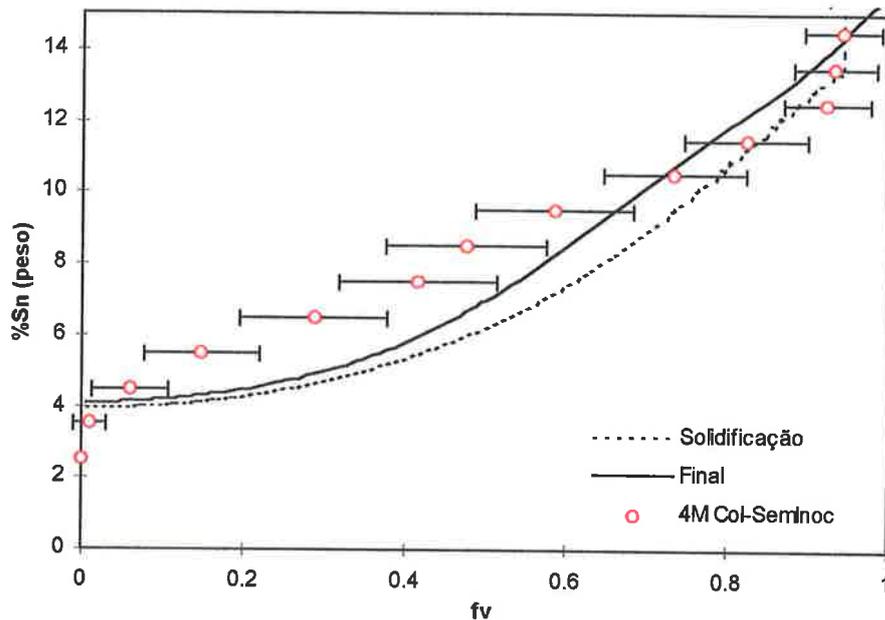


Figura 5.53 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **4M** do ensaio **Col-SemInoc**. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

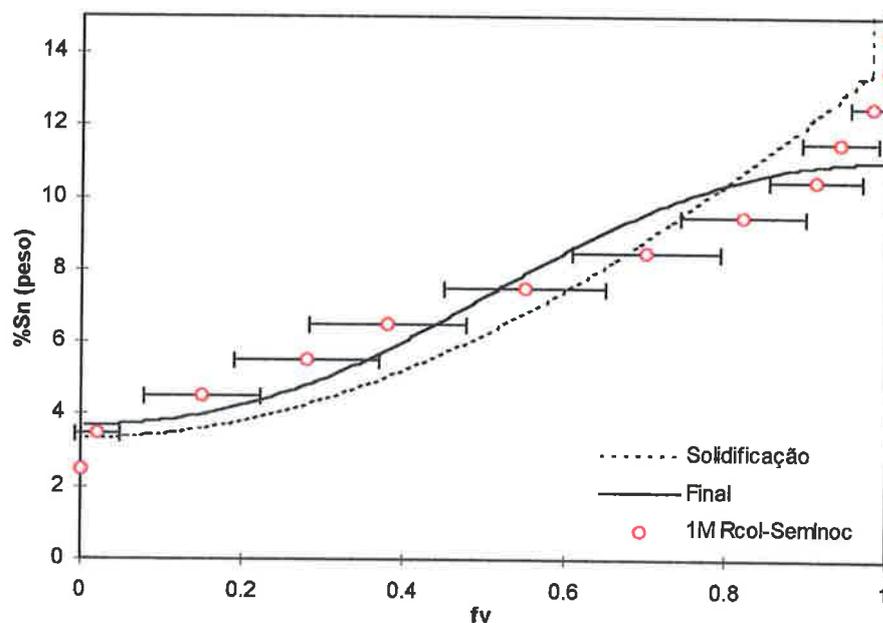


Figura 5.54 - Perfil de concentração medido pela técnica de microanálises aleatórias e tratado estatisticamente para a fatia **1M** do ensaio **RCol-Inoc**. Os perfis calculados pelo modelo matemático logo após o final da solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$) também estão mostrados.

Nestas figuras também estão incluídos os perfis de concentração obtidos pelo modelo numérico proposto em duas temperaturas diferentes, a saber: logo após a solidificação ($T=799^{\circ}\text{C}$) e na temperatura final ($T=350^{\circ}\text{C}$).

Pode-se observar nas figuras acima uma aderência muito melhor do que aquela ilustrada na figura 5.21, onde se comparou o perfil experimental com o resultado do modelo analítico de Brody e Flemings⁵⁴ e de Scheil⁴⁰. Nota-se, ainda, que a aderência é relativamente boa na porção central do perfil, porém é pobre nos extremos, ou seja, nas regiões de menor e maior concentração da amostra. Isto explicaria a concordância razoável entre os valores de σ_m calculados e medidos (Figuras 5.27 a 5.30) e a pobre aderência entre os índices **Cmin** e **Vv** calculados e medidos (vide tabela 5.8). Os dois últimos índices estão associados às regiões de menor e maior concentração dos perfis, enquanto σ_m é fortemente influenciado pela região central, da qual uma grande quantidade de pontos é envolvida em seu cálculo. Observa-se, também, que a discrepância nas regiões extremas dos perfis não ocorre devido aos erros estatísticos envolvidos no método de medida de fração volumétrica.

Tabela 5.8 - Índices **Cmin** e **Vv** medidos e reportados na tabela 4.10, comparados com os índices calculados pelo modelo numérico proposto.

Ensaio	Fatia	Cmin (%Sn) Medida	Cmin (%Sn) Calculada	Vv (%) Medida	Vv (%) Calculada
Eq-Inoc	1M	4,6±0,3	5,6	1,0±0,4	0,0
	4M	2,6±0,3	4,2	8,5±1,7	0,0
Eq-SemInoc	1M	5,0±0,2	5,5	0,0	0,0
	3M	-	-	3,3±0,8	0,0
	4M	2,50±0,04	4,0	4,9±0,8	0,0
Col-Inoc	1M	3,2±0,7	3,5	0,0	0,0
	4M	2,7±0,4	4,3	10,8±1,5	1,9
Col-SemInoc	1M	3,3±0,2	4,8	0,0	0,0
	3M	-	-	0,21±0,09	0,0
	4M	3,1±0,1	4,1	2,9±0,6	0,0
RCol-SemInoc	1M	-	-	0,0	0,0

Os teores médios utilizados no modelo (tabela 5.4) foram menores do que as médias das microanálises aleatórias nas diversas fatias (tabela 4.9), portanto poderia ser cogitada a hipótese de que o modelo empregou concentrações médias menores do que as reais. Se este erro existisse, o modelo forneceria uma fração volumétrica de eutetóide menor do que a medida, como observado; porém a concentração mínima (**Cmin**) também seria menor, o que não foi verificado. Foram, ainda, realizadas simulações em cada fatia utilizando-se a média das microanálises aleatórias apresentadas na tabela 4.9 em lugar das análises químicas da tabela 5.4 e novamente a maior parte destas simulações forneceu **Vv** nulo. Logo, parece que o possível erro no valor da concentração média utilizada pelo modelo não foi significativo.

As discrepâncias observadas entre os valores calculados e medidos de C_{min} e V_v foram todas de mesma característica, ou seja, C_{min} calculado foi sempre maior do que o medido e V_v calculado foi sempre menor do que o medido. Estes dois índices indicam, então, que a microsegregação medida foi sempre maior do que a calculada. As evidências experimentais apresentadas a seguir podem explicar parte destas discrepâncias.

Kodama et al.³⁴ mostraram em mapas de isoconcentração do tipo ilustrado na figura 2.3 que havia diferenças de até 2%Sn entre a mínima concentração no braço secundário e a mínima concentração no eixo do braço primário. Sugiyama et al.⁷⁴, utilizando o mesmo tipo de mapa, mas em aços inoxidáveis austeníticos, mostraram diferenças de até 1%Cr entre as concentrações mínimas associadas ao braço primário e secundário. Singh et al.²⁷⁴ apresentaram um mapa de isoconcentração da seção transversal de dendritas colunares da liga Al-4,5%Cu onde também é possível se observar diferenças de até 4%Cu entre a concentração mínima associada a um braço primário e aquela associada ao eixo do braço secundário. Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵ mostraram que os índices de microsegregação I_s^* são maiores entre dois braços primários do que entre dois braços secundários em ligas Cu-Ni e Cu-Ag. Já os resultados de Thresh et al.¹⁷⁰ e Kattamis e Flemings⁵³ mostram que esta diferença parece ser desprezível em aços SAE4340. Conclui-se que algumas ligas submetidas a um determinado processo de solidificação possuem maior microsegregação entre dois braços primários do que entre dois braços secundários e isto explicaria a presença de C_{min} menor e V_v maior do que aqueles calculados pelo modelo, que utilizou um volume de controle inserido entre braços secundários.

Os perfis de concentração de Sn tipo "H" medidos entre braços de dendrita e apresentados na figura 4.22 foram comparados com os resultados do modelo para as fatias 3M dos ensaios Col-SemInoc e Eq-SemInoc, como ilustra a figura 5.55. No ensaio Eq-SemInoc, os braços envolvidos são os secundários, enquanto que no ensaio Col-SemInoc os braços envolvidos são os terciários, cujo espaçamento é semelhante àquele entre braços secundários.

* $I_s = C_i/C_c$, onde C_i = concentração de soluto na região interdendrítica e C_c = concentração de soluto na região intradendrítica.

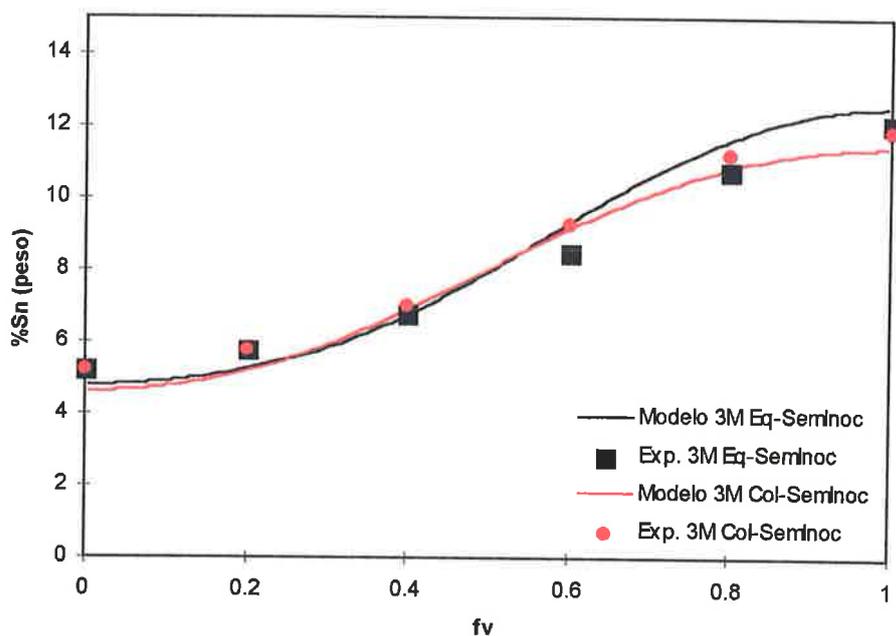


Figura 5.55 - Perfis de concentração obtidos a partir do modelo matemático proposto aplicado às fatias 3M dos ensaios Col-SemInoc e Eq-SemInoc e perfis tipo "H" medidos entre braços de dendrita nas mesmas fatias.

Os perfis calculado pelo modelo matemático aderem muito bem aos perfis medidos entre braços secundários e terciários, inclusive nas regiões de pequenos e altos teores de Sn. Isto confirma as idéias expostas acima, utilizadas para explicar parte das discrepâncias observadas. Roósz et al.¹⁷⁶ também obtiveram uma excelente aderência dos perfis medidos entre braços secundários e o seu modelo matemático. Este modelo matemático foi aplicado entre braços secundários e foi baseado em um espaçamento igual àquele entre os dois braços onde o perfil de concentração foi medido, em lugar de um espaçamento médio, como feito no presente trabalho.

A presença do microconstituente eutetóide observada na microestrutura das amostras do presente trabalho está associada às regiões de maiores teores de estanho. Pode-se dizer ainda que, ao se comparar duas regiões ao redor de braços dendríticos, aquela que possui o eutetóide foi originada de um líquido mais rico em Sn do que aquela onde não se observa a presença deste microconstituente. A figura 4.28 ilustra o posicionamento do eutetóide em relação à estrutura dendrítica colunar da fatia 4M, obtida no ensaio Col-SemInoc. Na seção longitudinal observa-se grande quantidade de partículas entre braços secundários de dendrita, porém a seção transversal mostra partículas também entre braços primários. Estas microestruturas e os resultados da literatura que serão comentados a seguir parecem indicar a existência de pelo menos dois tipos de microsegregação sobrepostos. Portanto a microsegregação total é na verdade uma composição da microsegregação associada a diversas regiões de tamanhos e talvez até, concentrações médias diferentes. Resultados que parecem ser

evidências experimentais confirmando estas idéias foram mostrados na figura 2.13. Nesta figura, Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵ apresentaram diversos perfis de concentração através de braços secundários de dendritas colunares de Cu-5%Ni. Estes perfis foram obtidos a diferentes distâncias em relação ao tronco do braço primário e observa-se que possuem um formato senoidal cuja amplitude aumenta quanto maior esta distância. Nota-se que a concentração média destes perfis varia de 7,5%, no tronco do braço primário, para 5,0%Ni, longe do mesmo. Isto pode estar indicando a sobreposição de dois níveis de microsegregação, um entre braços secundários, outro entre braços primários vizinhos.

Cada nível de microsegregação presente na amostra seria causado, então, por uma diferente escala de tamanho e composição, que sofreria efeitos diferentes, por exemplo, de homogeneização e coalescimento. Provavelmente, em um tratamento de homogeneização, o microconstituente eutetóide entre os braços secundários deve sofrer dissolução completa antes daquele entre os braços primários devido às menores distâncias de difusão envolvidas no primeiro caso. Este efeito foi observado por Singh et al.²⁷⁴ em tratamentos de homogeneização de dendritas colunares da liga Al-4,5%Cu, onde foi notado que a quantidade de partículas de eutético era sempre maior entre braços primários do que entre braços secundários. Estes autores observaram que um modelo matemático para homogeneização baseado no espaçamento entre braços secundários era adequado para descrever todo o tratamento, exceto nos estágios finais. Nestes estágios os precipitados entre braços primários pareciam persistir por tempos maiores do que aqueles entre braços secundários.

Talvez estas idéias, que se aplicam à homogeneização de ligas totalmente sólidas, possam ser extrapoladas para a homogeneização durante a própria solidificação. Desta forma, a microsegregação deve ser maior entre os braços primários do que entre os braços secundários, pois estes últimos provavelmente sofrem maior homogeneização. Além disso, nos braços primários não há efeito significativo de coalescimento, que também deve auxiliar em uma maior homogeneidade entre braços secundários. Isto significa que, apesar da distância entre braços secundários ser uma boa escala de tamanho nas estruturas colunares, a sua influência pode ser limitada na microsegregação entre braços primários.

A distância entre braços secundários ou braços primários reportada para cada fatia de medida representa um valor médio de uma distribuição de tamanhos ao qual está associado um desvio padrão geralmente elevado (tabela 4.7). Este desvio padrão nunca é menor do que 10% da média e chega a mais de 20% em alguns casos nas amostras do presente trabalho. Portanto, existem distâncias maiores e menores do que o valor médio, o que significa que o nível de microsegregação pode ser diferente entre dois braços secundários escolhidos aleatoriamente. Weinberg e Teghtsoonian⁵⁵, em

ligas Cu-Ni e Cu-Ag e Nogueira e Padilha⁶⁷, em ligas Cu-Ni, mostraram que ao se medir perfis de concentração ao longo de uma reta atravessando diversos braços secundários, obtém-se uma curva aproximadamente senoidal, com uma amplitude que pode variar dependendo do braço. Isto pode estar evidenciando diferentes níveis de microsegregação entre pares de braços secundários diferentes.

Roósz et al.¹⁷⁶ mostram que a evolução da microsegregação no tratamento de homogeneização de ligas Al-Cu pode ser calculada adequadamente por modelos envolvendo a distância média entre braços secundários, porém apenas até um determinado nível, abaixo do qual há uma discrepância clara. Os autores concluem que, a partir deste nível, o grau de homogeneização é controlado pelas maiores distâncias entre braços secundários. Ou seja, uma idéia análoga àquela proposta por Singh et al.²⁷⁴, mencionada acima.

A figura 4.33 (b) mostra a imagem de uma dendrita equiaxial característica da fatia 3M, ensaio Eq-SemInoc, obtida com contraste de elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura. Nota-se que o eutetóide está presente entre alguns braços secundários, mas entre outros, não. Isto pode ser uma evidência de uma diferente microsegregação entre conjuntos de braços secundários distintos.

A figura 4.29 apresenta a microestrutura de uma região equiaxial típica observada ao microscópio ótico. Nota-se uma estrutura fragmentada e a presença de alguns braços secundários. O eutetóide, apresentando cor azulada, não aparece entre braços secundários e sim dendritas. Este tipo de arranjo foi observado em diversas regiões do plano de polimento e parece indicar que o nível de microsegregação entre braços secundários é menor do que aquele entre as dendritas, evidenciando diferentes escalas de microsegregação. Alguns autores parecem observar estas diferentes escalas, como é o caso de Larén e Fredriksson²⁵, que notaram, em aços baixa-liga, um maior acúmulo de soluto entre grãos equiaxiais do que entre os braços secundários no seu interior. Rappaz e Thévoz¹⁸² propuseram modelos para a distribuição de soluto em dendritas equiaxiais envolvendo claramente duas escalas de transporte de massa: uma entre os braços secundários, onde o líquido foi assumido homogêneo, e outra entre os grãos, onde no líquido foi considerado somente o transporte difusivo.

Todas as idéias expostas acima levam à conclusão de que há diversas escalas de microsegregação devido à inerente heterogeneidade microestrutural, sempre presente nas estruturas brutas de fundição. Estes diferentes níveis de microsegregação local parecem impedir a boa aderência entre o perfil de concentração obtido pelos modelos matemáticos e aqueles medidos através da técnica de microanálises aleatórias. Os perfis medidos devem sofrer efeitos de todas as escalas de microsegregação presentes.

Como descrito no item 2.6, diversos autores obtiveram curvas de teor de soluto em função da fração volumétrica acumulada semelhantes àquelas apresentadas nas

figuras 4.17 a 4.21. Eles observaram uma certa discrepância entre as curvas experimentais e os resultados dos modelos matemáticos. Parte desta discrepância, que é particularmente difícil de se explicar e também foi observada nas curvas do presente trabalho, aparecia devido a uma curvatura negativa na região de baixos teores de Sn do perfil medido.

Os trabalhos de Lacaze e Lesoult^{71,188} mostram a variação do perfil de concentração do sólido obtido pela técnica de microanálises aleatórias com a evolução da solidificação. Nota-se que a curvatura negativa aumenta ao longo do tempo, após o início da solidificação. Isto contraria a 2ª Lei de Fick, que geralmente mostra uma diminuição de curvaturas dos perfis com o tempo. Isto parece indicar que as análises presentes na curvatura negativa não pertencem a pontos vizinhos da amostra, já que elas foram obtidas pela técnica aleatória e, portanto este trecho do perfil não deve necessariamente obedecer à Lei de Fick. A curvatura negativa pode, então, ser uma somatória de perfis pertencentes a locais distintos, com escalas de microsegregação diferentes, como exemplificado na figura 5.56. Na montagem desta figura, considerou-se que perfis obtidos pelo modelo de Scheil⁴⁰ utilizando concentrações médias de 5,0% até 10,0% eram pertencentes a diferentes regiões da amostra. Os pontos de cada perfil foram misturados como se obtidos em microanálises aleatórias e o perfil do teor de soluto em função da fração volumétrica acumulada foi construído.

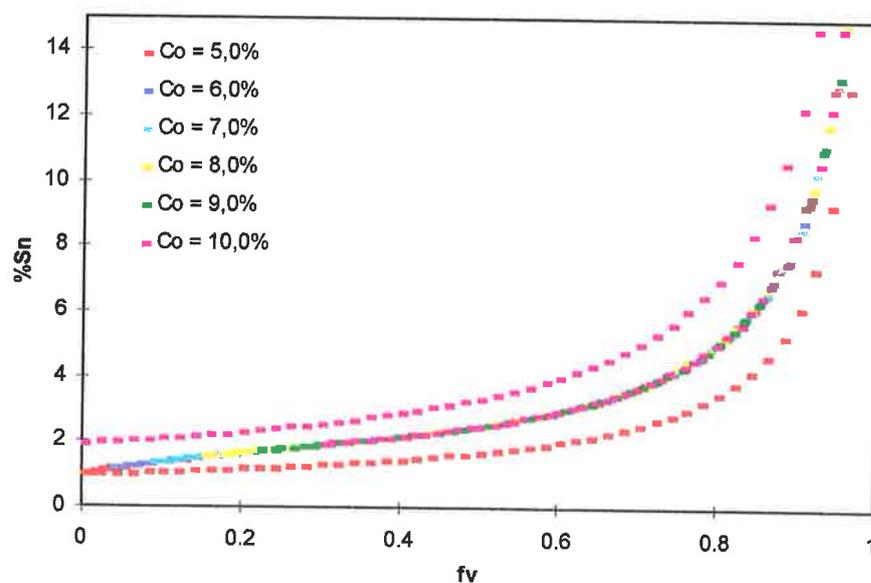


Figura 5.56 - Montagem do perfil de concentração baseado em valores obtidos a partir dos perfis dados pelo modelo de Scheil⁴⁰ para concentrações médias de 5,0 a 10,0%. Os perfis de Scheil com concentrações nos extremos da faixa escolhida também estão mostrados.

A figura 5.56 mostra que, apesar de cada perfil dado pela equação de Scheil⁴⁰ não apresentar a curvatura negativa, ela aparece na montagem aleatória dos perfis. As cores do perfil indicam que os pontos das regiões com teor de soluto abaixo da média concentram-se no extremo esquerdo da curva, enquanto que aqueles dos perfis de concentração acima da média concentram-se principalmente no extremo direito. Diferentes regiões da amostra devem contribuir com pontos vizinhos no perfil aleatório, portanto resultam em uma curvatura negativa que não segue a 2ª Lei de Fick. Na micrografia da seção longitudinal da zona colunar apresentada por Lacaze e Lesoult⁷¹, observa-se que a ponta dos braços primários atingem primeiro qualquer região da amostra, portanto são responsáveis pelas características dos perfis aleatórios medidos pelos autores em tempos menores. Nestes perfis praticamente não há curvatura. Uma curvatura aparece conforme os braços secundários começam a ocupar o espaço do líquido, provavelmente porque uma outra escala de microsegregação está surgindo no sistema e alguns de seus pontos estão se somando ao perfil de análises aleatórias.

Foi realizada uma mistura de perfis calculados pelo modelo numérico para a fatia **3M**, ensaio **Eq-SemInoc**, utilizando-se várias concentrações médias dentro da faixa 7,3% a 9,3%Sn. O perfil resultante desta composição e aquele calculado para 8,2%Sn (concentração média desta fatia) estão mostrados na figura 5.57.

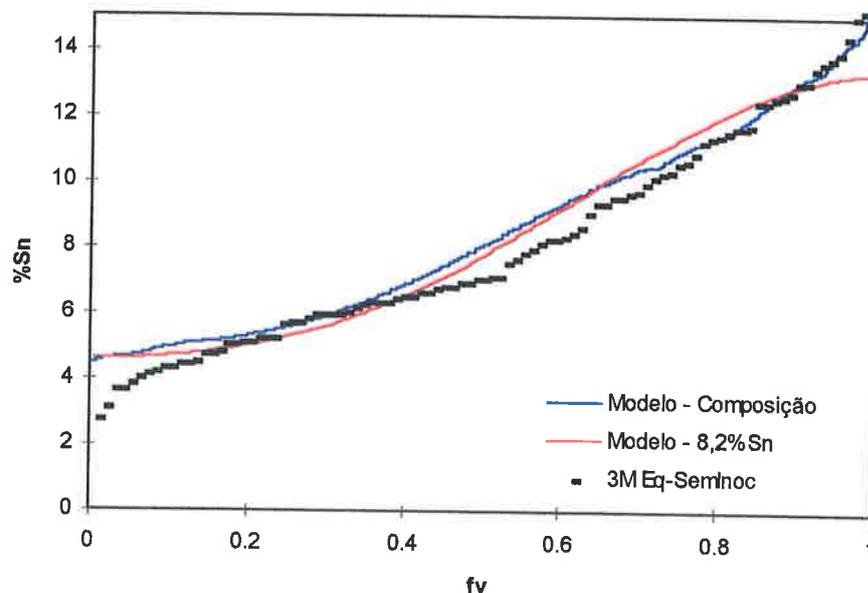


Figura 5.57 - Perfis de teor de estanho em função da fração volumétrica acumulada de amostra obtidos a partir das microanálises aleatórias da amostra **3M Eq-SemInoc** e calculados pelo modelo matemático proposto.

Nota-se que o perfil composto concorda melhor com o perfil experimental do que aquele calculado a partir da concentração média de 8,2%Sn, principalmente nas regiões de maiores teores de Sn.

Uma outra composição de perfis foi construída a partir de cálculos considerando vários espaçamentos entre braços secundários dentro da faixa de 34 a 66 μm . Esta composição (modelo composto I) está mostrada na figura 5.58 ao lado do perfil calculado com o espaçamento médio ($\approx 50\mu\text{m}$). Pode-se notar que a aderência ao perfil experimental é muito boa nas regiões de maiores teores de Sn e também melhorou na região de menores teores. Um perfil calculado utilizando-se o espaçamento entre braços primários também foi misturado ao modelo composto I e o resultado é o modelo composto II. Como era esperado, os novos pontos concentraram-se na região de menores e maiores teores de Sn e parecem ter melhorado a aderência ao perfil experimental, principalmente na região de menores teores.

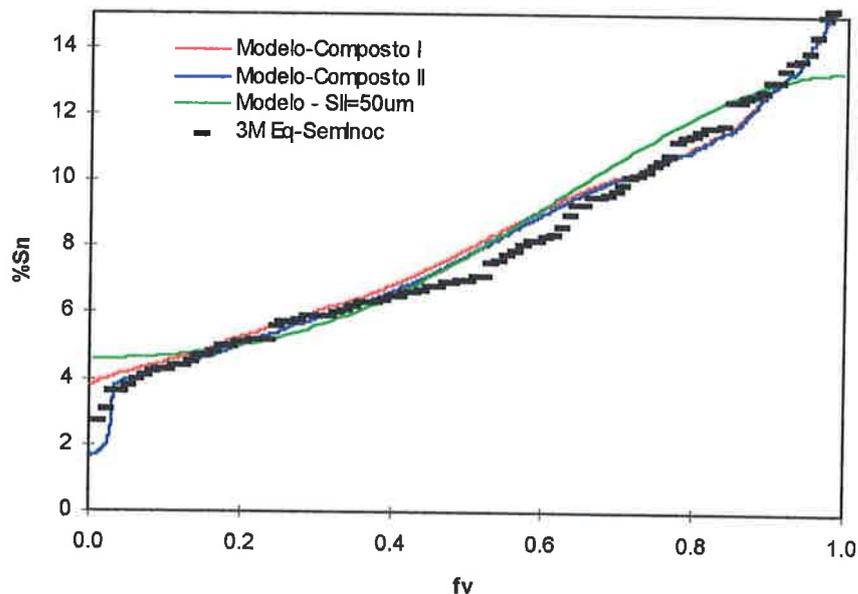


Figura 5.58 - Perfis de teor de Sn em função da fração volumétrica acumulada de amostra para a fatia 3M, ensaio Eq-SemInoc. O modelo composto I é uma composição de vários perfis obtidos pelo modelo para diversos valores de S_{II} , enquanto que o modelo composto II é o modelo composto I adicionado de um perfil calculado a partir do espaçamento entre braços primários S_I .

Utilizando os perfis medidos entre braços secundários (tipo “H”) e entre braços primários (tipo “X”), apresentados na figura 4.22, uma composição de perfis foi construída para as fatias 3M dos ensaios Eq-SemInoc e Col-SemInoc. Estas composições, construídas misturando-se e ordenando-se as análises, foram comparadas com os perfis obtidos pelas microanálises aleatórias (figuras 5.59 e 5.60). As curvas

resultantes da composição de perfis são promissoras pois estão mais próximas daquelas obtidas pelas análises aleatórias do que os perfis individuais.

Apesar das discrepâncias comentadas entre as medidas de microsegregação e os resultados dos modelos matemáticos, os modelos de Battle e Pehlke¹²³, Sundarraj e Voller¹²⁴ e o modelo proposto no presente trabalho (tabela 5.5) forneceram valores de fração volumétrica de eutético próximos aos medidos nas amostras de Sarreal e Abbaschian²⁰. Não se encontrou uma explicação para a boa aderência dos modelos, visto que, além de utilizarem uma taxa de resfriamento constante, o formato das estruturas dendríticas é muito semelhante àquele observado na transição celular-dendrítica, que apresenta uma grande quantidade de soluto entre os braços primários. Desta forma, a distância entre braços secundários utilizada pelos modelos não deveria ser a escala de tamanho predominante das regiões microsegregadas.

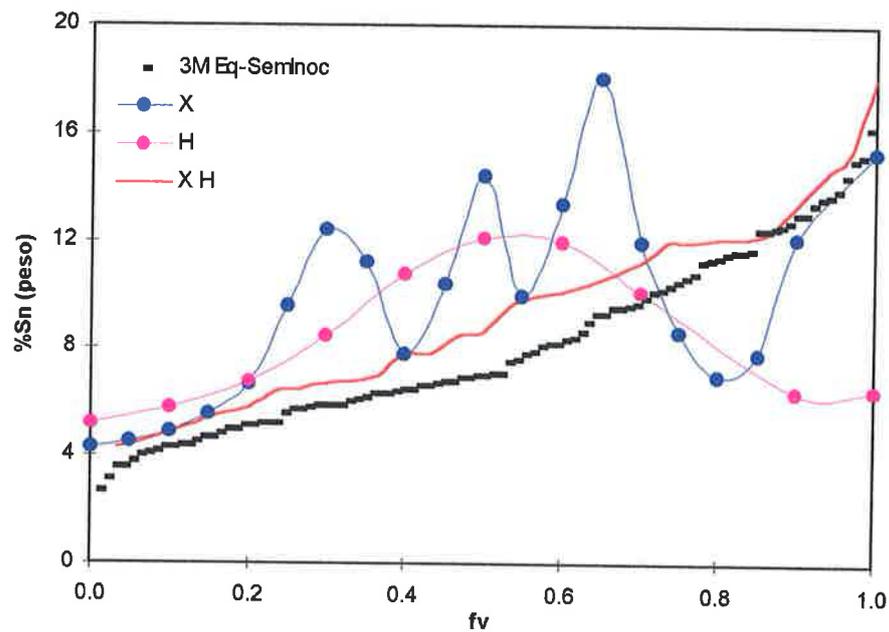


Figura 5.59 - Perfil (XH) construído a partir de uma mistura dos perfis de concentração medidos entre braços primários (X) e secundários (H) na fatia 3M do ensaio Eq-SemInoc. O perfil obtido por microanálises aleatórias (3M Eq-SemInoc) também está mostrado para comparação.

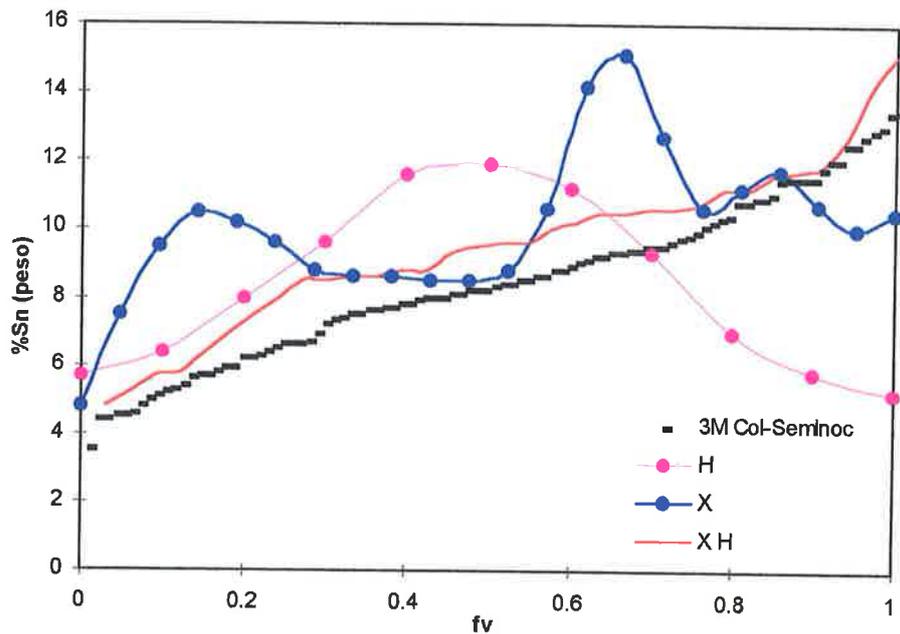


Figura 5.60 - Perfil (XH) construído a partir de uma mistura dos perfis de concentração medidos entre braços primários (X) e secundários (H) na fatia 3M do ensaio Col-SemInoc. O perfil obtido por microanálises aleatórias (3M Col-SemInoc) também está mostrado para comparação..

A partir das idéias expostas acima, conclui-se que os modelos matemáticos de microsegregação só calcularão precisamente os perfis construídos através das microanálises em coordenadas aleatórias quando considerarem as diversas escalas de microsegregação da amostra. De uma outra forma, pode-se dizer que a utilização de uma distância média de microsegregação no modelo não fornece um resultado igual àquele obtido a partir da consideração de diferentes cálculos de microsegregação, cada um baseado em uma escala distinta da amostra.

5.2.4.4 Efeito do Modo de Solidificação

Este item discutirá os resultados que mostram as diferenças entre a microsegregação medida na zona equiaxial e colunar das amostras do presente trabalho. No item 2.4.2 foi mencionado que diversos autores compararam o nível de microsegregação de regiões colunares com o de regiões equiaxiais de lingotes e concluíram que a microsegregação era sempre menor na zona colunar. Algumas explicações foram formuladas para tal fato, mas ainda não existe um consenso.

Alguns índices de microsegregação medidos no presente trabalho estão apresentados em pares na tabela 5.9, onde a primeira medida foi realizada em uma estrutura colunar e a segunda, em uma estrutura equiaxial. Os dois primeiros pares têm a indicação T para informar que a mudança de estrutura colunar para equiaxial foi realizada através das variáveis térmicas, ou seja, diminuição da temperatura de

vazamento e do fluxo extraído pela base de cobre (mudança da base refrigerada para a base maciça). Os dois últimos pares possuem a indicação I para indicar que a mudança de estrutura colunar para equiaxial foi obtida com a adição de inoculante.

Tabela 5.9 - Comparação da microsegregação entre estruturas colunares e equiaxiais, onde Var indica o método utilizado para alterar a estrutura (variáveis térmicas -T; adição de inoculante-I), Vv é fração volumétrica de eutetoide, σ_m^M e σ_m^C são os coeficientes de desvio de segregação medidos e calculados pelo modelo proposto, respectivamente; C e E indicam uma estrutura colunar e equiaxial, respectivamente.

Var.	Amostra	Est.	Vv(%)	Cmin (%Sn peso)	σ_m^M	σ_m^C
T	3M Col-SemInoc	C	0,21±0,09	-	0,23	0,28
	3M Eq-SemInoc	E	3,3±0,8	-	0,34	0,30
				$\Delta\sigma_m =$	0,11	0,02
T	4M Col-SemInoc	C	2,9±0,6	3,1±0,1	0,30	0,39
	4M Eq-SemInoc	E	4,9±0,8	2,50±0,04	0,41	0,34
				$\Delta\sigma_m =$	0,11	-0,05
I	4M Col-SemInoc	C	2,9±0,6	3,1±0,1	0,30	0,39
	4M Col-Inoc	E	10,8±1,5	2,7±0,4	0,43	0,39
				$\Delta\sigma_m =$	0,13	0,00
I	1M Eq-SemInoc	C	0,0	5,0±0,2	0,14	0,22
	1M Eq-Inoc	E	1,0±0,4	4,6±0,3	0,24	0,23
				$\Delta\sigma_m =$	0,10	0,01

Todos os índices medidos indicaram um menor nível de microsegregação na zona colunar do que na zona equiaxial, confirmando os resultados da literatura. Observa-se que a mudança da estrutura colunar para a equiaxial, independente do método empregado, aumentou σ_m de aproximadamente 0,11. Parece que a variável mais importante na microsegregação destas amostras é o tipo de crescimento, ou seja, colunar ou equiaxial, e não a influência direta da adição do inoculante ou das alterações da temperatura de vazamento e do método de extração de calor.

Feest e Doherty²⁴ aumentaram a temperatura de vazamento causando alterações na microsegregação de lingotes da liga Cu-Ni. Estes autores notaram, como no presente trabalho, que as alterações na microsegregação eram originadas da mudança do modo de solidificação e não de algum efeito direto da temperatura de vazamento.

A tabela 5.9 apresenta também os resultados de σ_m das estruturas equiaxial e colunar calculados pelo modelo proposto. Observa-se que o modelo matemático não reproduziu a variação observada experimentalmente em σ_m causada pela alteração do modo de solidificação. As variações calculadas através do modelo são cerca de uma

ordem de grandeza menores do que as variações medidas. Isto pode indicar que a menor microsegregação da zona colunar não é causada por nenhum dos efeitos considerados no modelo numérico proposto.

Foi descrito no item 2.6 que diversos autores observaram a presença de um patamar de concentração ao medirem o perfil através de braços de dendritas equiaxiais. Mencionaram que este patamar poderia ser a causa da maior microsegregação na zona equiaxial em relação à zona colunar e que estava associado a um patamar na temperatura das curvas de análise térmica. Como o modelo numérico proposto utilizou as curvas de temperatura medidas, qualquer efeito deste tipo seria automaticamente considerado no cálculo da microsegregação. Além disso, as curvas de temperatura medidas no presente trabalho nas amostras com estrutura equiaxial possuem um patamar de duração menor do que 10% do tempo local de solidificação, indicando que seu efeito pode ser desprezível.

No item 2.4.2 foi mencionado que a diferença entre a microsegregação das dendritas colunares e equiaxiais poderia estar relacionada com a sua temperatura de crescimento. Segundo estas teorias, as dendritas colunares crescem a uma menor temperatura e maior velocidade, originando um maior acúmulo de soluto na ponta dos seus braços primários. A figura 5.37 mostrou que a concentração do sólido na ponta das dendritas colunares das amostras do presente trabalho pode atingir até 2,2%Sn. Porém, no item 5.2.4.2 foi mencionado que a alteração do perfil de concentração era desprezível quando este efeito era considerado no modelo numérico proposto. Então, com o auxílio do modelo matemático, é possível concluir que talvez este efeito de diferentes temperaturas de crescimento não seja importante no caso das ligas Cu-8%Sn.

A adição de inoculante transformou o crescimento colunar da fatia **4M**, ensaio **Col-SemInoc** e **1M**, **Eq-SemInoc**, em equiaxial. As estruturas equiaxiais correspondentes estão na fatia **4M**, ensaio **Col-Inoc** e na fatia **1M**, ensaio **Eq-Inoc**, respectivamente. A tabela 5.10 indica que os espaçamentos médios entre braços secundários de dendrita de todas estas fatias são estatisticamente iguais, o que era esperado já que o inoculante não deve afetar o valor de S_{II} . Entretanto, já foi mencionado que na estrutura equiaxial há uma concentração maior de partículas entre as dendritas do que entre seus braços secundários. Por outro lado, a estrutura colunar apresenta um maior número de partículas que parecem estar entre braços secundários. Um resultado semelhante também foi observado por Larén e Fredriksson²⁵ em dendritas equiaxiais e colunares de lingotes de aço baixa-liga. A estrutura colunar das amostras do presente trabalho parece estar repleta de plaquetas secundárias, que acabam definindo a principal escala de microsegregação. A estrutura equiaxial não possui esta característica e a principal escala de microsegregação parece ser a distância entre as dendritas. Dessa forma, é esperada uma menor homogeneização da estrutura equiaxial

durante a solidificação e durante o posterior resfriamento até a temperatura final, o que poderia resultar em uma maior microsegregação.

Em uma tentativa de mostrar evidências entre as diferentes escalas de microsegregação nas zonas colunar e equiaxial das amostras, o método de medida proposto por Alberney et al.²⁴³ e Crepeau et al.²⁴⁴ foi utilizado. Como descrito no item 3.5.5, o método consiste em se contar o número de partes de dendrita interceptadas por linhas-teste posicionadas aleatoriamente sobre a microestrutura. A partir desta contagem é possível calcular a distância média entre regiões interdendríticas (tabela 5.10), que pode indicar uma escala de microsegregação média. A tabela 5.10 apresenta os resultados destas medidas e dos espaçamentos entre braços secundários de dendrita.

Tabela 5.10 - Medida da distância entre regiões interdendríticas (**DI**) e do espaçamento entre braços secundários de dendrita (S_{II}), já reportados na tabela 4.7. Estão também indicadas as estimativas de intervalos com confiança de 95%. As fatias com estrutura colunar estão identificadas como **C**, enquanto aquelas com estruturas equiaxiais, como **E**.

Amostra	Est.	DI*(μm)	S_{II} (μm)
4M Col-SemInoc	C	54 \pm 5	26 \pm 2
4M Col-Inoc	E	62 \pm 5	22 \pm 1
1M Eq-SemInoc	C	59 \pm 6	42 \pm 3
1M Eq-Inoc	E	86 \pm 8	44 \pm 3
4M Eq-SemInoc	E	130 \pm 10	49 \pm 7
4M Eq-Inoc	E	140 \pm 10	49 \pm 8

* Os valores representam a média de 30 campos medidos.

Com exceção do primeiro par de valores apresentados na tabela 5.10, os espaçamentos entre os braços secundários das duas amostras de cada par podem ser considerados estatisticamente iguais, independente da estrutura dendrítica. Esta conclusão era esperada pois as amostras de cada par foram submetidas intencionalmente às mesmas condições térmicas, o que deveria resultar em espaçamentos S_{II} semelhantes. Porém, através de um teste de hipótese concluiu-se que as distâncias interdendríticas (**DI**) da região colunar têm 95% de probabilidade de serem menores do que as distâncias nas regiões equiaxiais correspondentes. Já no último par, onde as duas estruturas são equiaxiais, o teste de hipóteses revela 95% de probabilidade das distâncias interdendríticas médias serem iguais. Dessa forma, parece que o efeito mais importante em originar uma menor microsegregação nas dendritas colunares está relacionado com

um maior efeito de homogeneização durante a solidificação e/ou resfriamento à temperatura ambiente. Esta homogeneização deve ocorrer em maior extensão nas zonas colunares devido à estrutura mais compacta e organizada, com menores distâncias interdendríticas, através das quais a difusão deve ocorrer.

5.2.4.5 Efeito da Adição de Inoculante

Este item apresentará uma discussão dos resultados relacionados com o efeito da adição de inoculante na microsegregação das ligas Cu-8%Sn. Não foram encontrados dados sistemáticos na literatura deste efeito na microsegregação de ligas metálicas.

A tabela 5.11 apresenta uma comparação entre os índices de microsegregação medidos em alguns pares de amostras. Em cada par, as condições de resfriamento foram muito semelhantes, porém uma das amostras sofreu a adição de inoculante.

Tabela 5.11 - Comparação do índice de desvio de segregação (σ_m), concentração mínima da dendrita (Cmin) e fração volumétrica de eutetóide (Vv) obtidos em pares de amostras onde as condições térmicas foram semelhantes, mas uma das amostras sofreu adição de inoculante. O valor $\Delta\sigma_m$ indica a variação de σ_m devido à adição do inoculante. As estruturas estão identificadas como: Col=colunar, Eq=equiaxial e Glob=estrutura não-dendrítica ou globular.

Amostra	Est.	σ_m	Cmin %Sn (peso)	Vv (%)
1M Eq-SemInoc	Col	0,14	5,0 ± 0,2	0,0
1M Eq-Inoc	Eq	0,24	4,6 ± 0,3	1,0 ± 0,4
	$\Delta\sigma_m$	0,10		
4M Eq-SemInoc	Eq	0,41	2,50 ± 0,04	4,9 ± 0,8
4M Eq-Inoc	Eq	0,36	2,6 ± 0,3	8 ± 2
	$\Delta\sigma_m$	-0,05		
1M Col-SemInoc	Col	0,18	3,3 ± 0,2	0,0
1M Col-Inoc	Glob	0,15	3,2 ± 0,7	0,0
	$\Delta\sigma_m$	-0,03		
4M Col-SemInoc	Col	0,30	3,1 ± 0,1	2,9 ± 0,6
4M Col-Inoc	Eq	0,43	2,7 ± 0,4	11 ± 2
	$\Delta\sigma_m$	0,13		

A tabela indica que o índice de desvio de segregação (σ_m) sofreu um aumento muito semelhante nos dois casos onde a estrutura foi modificada de colunar para equiaxial pela adição do inoculante. A alteração observada em σ_m não aparenta ser significativa onde a adição de inoculante não modificou a estrutura, ou seja, onde esta

era formada por dendritas equiaxiais antes e após a adição. Parece, então, que o efeito da adição do inoculante está intimamente ligado à alteração da estrutura dendrítica e não às possíveis mudanças causadas no tamanho de grão. Além disso, há evidências experimentais^{193,194} de que o espaçamento entre braços secundários não é modificado com a adição de inoculantes, mesmo que o tamanho de grão se torne menor. Como concluído no item anterior, se a estrutura colunar é transformada em equiaxial seja pela adição de inoculante ou alteração das variáveis térmicas, o nível de microsegregação deve diminuir independente do tamanho de grão.

Um caso especial a ser observado é aquele onde a estrutura se torna não-dendrítica, também denominada globular. Nesta situação a adição do inoculante parece não ter alterado significativamente o nível de microsegregação da estrutura que anteriormente era colunar. Kattamis e diversos colaboradores^{85,86,101} observaram que esta estrutura globular poderia ser obtida ou através de uma inoculação eficiente, ou através de um aumento do super-resfriamento na nucleação. Eles notaram que esta estrutura globular definia a escala de heterogeneidade de composição e que o espaçamento médio entre os centros dos glóbulos era aproximadamente o espaçamento entre os braços secundários da estrutura colunar ou equiaxial obtida nas mesmas condições de resfriamento. É possível verificar, nas microestruturas apresentadas nas figuras 4.31 e 4.34, que a estrutura globular é relativamente bem organizada e o espaçamento entre os centros dos glóbulos parece ser uma escala de tamanho representativa das regiões microsegregadas de toda amostra. Esta escala de tamanho é menor do que aquela relativa a uma estrutura equiaxial resfriada nas mesmas condições. A estrutura equiaxial apresentaria grande parte do soluto segregado entre dendritas e não entre seus braços secundários. Esta comparação entre escalas pode explicar, então, o fato da microsegregação na estrutura globular ser menor do que na estrutura equiaxial e ser comparável à da estrutura colunar resfriada em condições semelhantes.

A tabela 5.6 mostra que o modelo numérico proposto parece calcular corretamente o valor do índice de desvio de segregação (σ_m) na estrutura globular (1M Col-Inoc), captando os efeitos mais importantes. A figura 5.49 apresenta o perfil de concentrações medido pela técnica de microanálises em coordenadas aleatórias e o perfil obtido pelo modelo numérico para a estrutura globular. No cálculo do perfil utilizou-se um espaçamento médio entre glóbulos igual a 22 μ m, porém outros valores de espaçamento ao redor do valor médio foram testados e os perfis resultantes apresentados na figura 5.61. Como descrito no item 5.2.4.1, o cálculo do perfil de concentração de estanho na estrutura globular foi realizado a partir de uma morfologia esférica, pois é aquela que mais se assemelha à morfologia real. Visando uma comparação, também se calculou um perfil de concentração a partir da morfologia de plaquetas. O resultado está apresentado na figura 5.61.

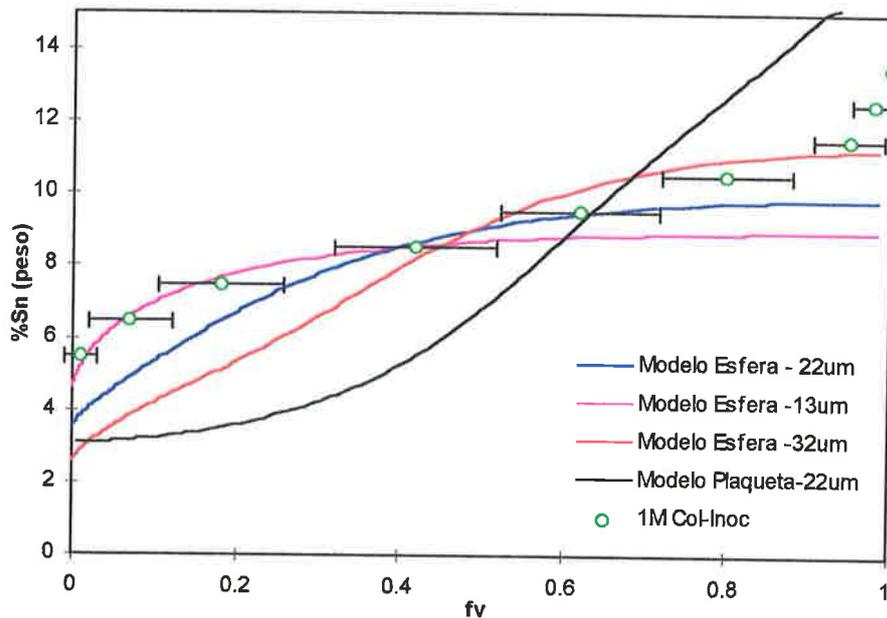


Figura 5.61 - Perfis de concentração de estanho medido (1M Col-Inoc) e calculado pelo modelo numérico proposto aplicado à estrutura globular e de plaqueta.

Nota-se que o perfil calculado com base no espaçamento medido (22µm) e na morfologia esférica (modelo-esfera) está próximo ao perfil experimental, porém novamente ocorrem discrepâncias elevadas nos extremos. Admite-se, como nos perfis calculados para as outras estruturas, que um motivo para a discrepância do modelo, principalmente nos extremos, pode estar relacionado com as diferentes escalas de microsegregação. Como pode ser observado nas microestruturas apresentadas nas figuras 4.31 e 4.34, a morfologia não é exatamente esférica e há uma distribuição de distâncias entre os centros dos glóbulos, apesar do modelo ter empregado uma distância média. Quando um espaçamento menor e outro maior são utilizados no cálculo, observa-se uma melhor aderência do perfil calculado em relação ao perfil experimental nas regiões de menores e maiores concentrações, respectivamente.

Kattamis e Flemings²⁷⁵ mediram o perfil de concentração de níquel em uma liga Fe-25%Ni na direção radial de uma estrutura globular. O perfil medido mostra um menor nível de microsegregação em relação à morfologia dendrítica usual. No intuito de comparar o formato deste perfil medido por Kattamis e Flemings²⁷⁵ com o formato do perfil calculado pelo modelo, a figura 5.62 foi construída apresentando o teor de Sn calculado em função da distância radial.

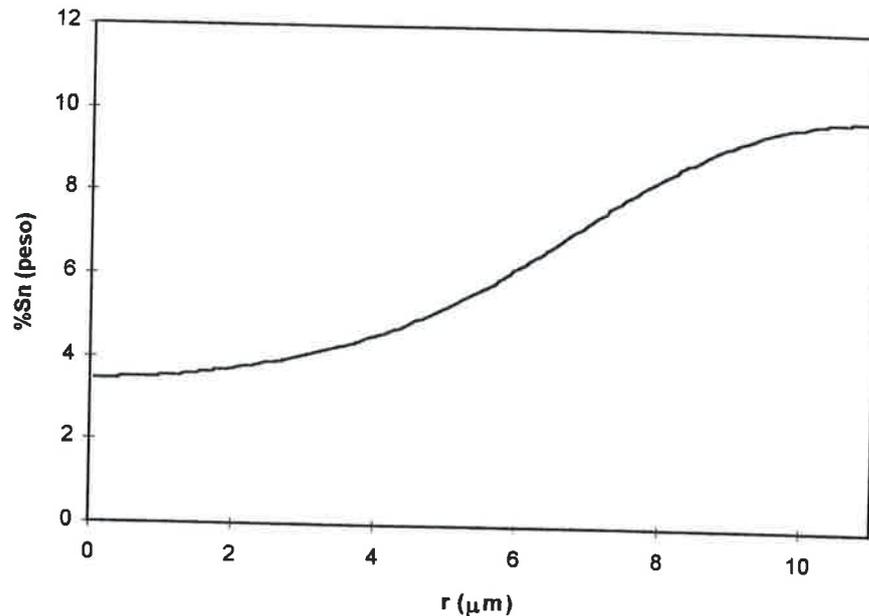


Figura 5.62 - Perfil de concentração de Sn em função da distância radial, onde $r=0\mu\text{m}$ representa o centro do glóbulo e $r=11\mu\text{m}$ representa a região entre dois glóbulos. Este perfil foi obtido pelo modelo que utiliza a morfologia esférica.

O formato do perfil mostrado na figura 5.62 é muito semelhante àquele medido por Kattamis e Flemings²⁷⁵ na estrutura globular, mas ambos são diferentes daquele medido no presente trabalho pela técnica de microanálises em coordenadas aleatórias. Isto parece evidenciar novamente que o perfil obtido através das microanálises em coordenadas aleatórias é uma somatória de diversos perfis distintos, resultantes de várias escalas de microsegregação.

Acredita-se que uma outra razão para a menor microsegregação da estrutura globular seja o seu formato esférico. Este efeito pode ser notado na figura 5.61, comparando-se o perfil fornecido pelo modelo para morfologia esférica e para a morfologia de plaquetas. A morfologia de plaquetas apresentou maior microsegregação. Portanto, apesar do espaçamento médio entre glóbulos ser maior do que o espaçamento entre braços secundários da estrutura colunar correspondente (**1M Col-SemInoc**), a microsegregação foi aproximadamente a mesma, provavelmente devido à diferença de morfologia.

A partir das idéias expostas acima, parece possível concluir que o efeito da adição do inoculante no nível de microsegregação tem uma ligação estreita com a alteração que este inoculante causa no tipo de estrutura dendrítica. Como a estrutura equiaxial tem a tendência de apresentar maior microsegregação do que a colunar, se o inoculante transformar a região colunar em equiaxial, haverá um aumento de microsegregação. Se a estrutura é equiaxial antes e após a adição do inoculante, a microsegregação não deve ser alterada sensivelmente. Entretanto, se a estrutura for

transformada em globular através de uma inoculação eficiente, a alteração deve depender da estrutura anterior. Se esta era colunar, a microsegregação deve ser pouco alterada, o que foi observado no presente trabalho; porém, se a estrutura anterior for equiaxial, deverá ocorrer uma diminuição no nível de microsegregação.

5.2.4.6 Análise do Projeto Fatorial

O plano experimental apresentado na tabela 3.1 constitui um projeto fatorial completo que permite estimar os efeitos principais e de interação das condições térmicas e da adição de inoculante²¹⁵. A tabela 5.12 foi construída para facilitar a obtenção de cada efeito na microsegregação das fatias de cada amostra.

Tabela 5.12 - Índice de desvio de microsegregação (σ_m) medido nas fatias 1M e 4M dos ensaios realizados nas diversas condições experimentais indicadas no projeto fatorial da tabela 3.1.

Amostra	σ_m	σ_m
	Fatia 1M	Fatia 4M
Eq-Inoc	0,24	0,36
Eq-SemInoc	0,14	0,41
Col-Inoc	0,15	0,43
Col-SemInoc	0,18	0,30

Os efeitos principais e de interação calculados estão mostrados na tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Efeitos principais e de interação das condições térmicas e da adição de inoculante sobre o índice de desvio de segregação (σ_m).

Efeito		Fatia	Fatia
		1M	4M
Condições Térmicas	(- → +)	-0,025	-0,020
Adição de Inoculante	(- → +)	0,035	0,040
Condições Térm. + Adição de Inoc	(- → +)	-0,065	0,090

Pode-se observar que cada efeito, com exceção do efeito de interação, parece ser aproximadamente igual nas duas fatias das amostras. Como não se tem réplicas fiéis dos experimentos, não é possível determinar a variância do erro experimental. Porém algum efeito de valor muito menor que os outros poderia ser utilizado para o cálculo desta variância²¹⁵. No entanto, de acordo com a tabela 5.13, aparentemente não há nenhum efeito de valor muito menor; logo ou todos os efeitos são desprezíveis, ou nenhum efeito pode ser ignorado. Para que seja possível dar prosseguimento a

discussão, será assumido que todos os efeitos são importantes e a análise realizada nos itens anteriores será usada para verificar a consistência desta hipótese.

A mudança das variáveis térmicas favoráveis ao crescimento equiaxial àquelas favoráveis ao crescimento colunar causa, em média, uma diminuição da microsegregação, reduzindo σ_m em aproximadamente 0,02. Este resultado está confirmando a tendência discutida anteriormente de que o crescimento colunar possui um menor nível de microsegregação do que o equiaxial. A adição de inoculante, por sua vez, causa, em média, um aumento do nível de microsegregação, elevando σ_m de um valor de cerca de 0,04. Como foi observado nos itens anteriores, ou a microsegregação aumenta quando a estrutura é transformada de colunar para equiaxial, ou então a variação é muito pequena, pois a estrutura era equiaxial e não foi alterada, ou era colunar e tornou-se globular. Desta forma o efeito médio deve ser um aumento de microsegregação.

Na fatia 1M, o efeito de interação entre as variáveis térmicas e a adição de inoculante mostra que a mudança das variáveis térmicas propícias ao crescimento equiaxial para aquelas favoráveis ao crescimento colunar causa uma diminuição maior na microsegregação das amostras inoculadas do que daquelas sem adição de inoculante. Isto está coerente, pois nas amostras inoculadas a estrutura equiaxial é transformada em globular (com a mudança das variáveis térmicas), que deve possuir um nível de microsegregação menor. Porém, sem a adição de inoculante as duas estruturas (antes e após a alteração das variáveis térmicas) foram colunares e apresentaram níveis semelhantes de microsegregação. O efeito de interação na fatia 4M foi oposto, ou seja, a mudança para condições térmicas favoráveis ao crescimento colunar diminuiu mais o nível de microsegregação quando as amostras não são inoculadas. Este efeito está coerente com o que foi discutido, pois a presença do inoculante nestas fatias impõe uma estrutura equiaxial nas duas condições térmicas, evitando a sua transformação para colunar, que apresentaria menor microsegregação.

Dessa forma, os resultados fornecidos pelo projeto fatorial parecem estar todos coerentes com os aspectos discutidos nos itens anteriores. Isto reforça a validade dos projetos experimentais em auxiliar na identificação e interpretação dos efeitos das variáveis importantes sobre um determinado fenômeno.

6 - CONCLUSÕES

As conclusões foram agrupadas para uma melhor assimilação e apresentadas nos seis subitens abaixo.

Aspectos Térmicos

- 1) O modelo matemático de transferência de calor alimentado com os valores de coeficiente de transferência de calor obtidos pelo método do Domínio Completo (“Complete Domain Method”) fornece curvas de temperatura em função do tempo que apresentam uma diferença menor do que aproximadamente 10°C em relação às curvas de temperatura medidas.
- 2) O modelo matemático de transferência de calor forneceu curvas de temperatura cuja diferença em relação às curvas experimentais está próxima da precisão dos termopares comerciais, mostrando que é possível modelar adequadamente o campo térmico sem a consideração detalhada dos fenômenos macro e microestruturais.
- 3) A mudança de estrutura dendrítica colunar para equiaxial através da adição de inoculante causa alterações menores do que 10°C nas curvas experimentais de temperatura dentro da faixa entre as temperaturas liquidus e solidus da liga.
- 4) O método do Domínio Completo (“Complete Domain Method”) fornece valores de coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de cobre em função do tempo coerentes qualitativamente e quantitativamente com os dados publicados na literatura, mostrando que este coeficiente decresce em função do tempo, principalmente nos ensaios com a base refrigerada.
- 5) Os valores dos coeficientes de transferência de calor na interface entre o metal e a parede cilíndrica isolante calculados pelo Método do Domínio Completo apresentaram uma dispersão excessivamente alta em comparação aos valores absolutos.
- 6) Cálculos aproximados, baseados na analogia entre o fluxo de calor e a corrente elétrica, mostram que a resistência térmica entre a superfície do metal fundido e a superfície do revestimento isolante sobre a base maciça de cobre pode representar cerca de metade da resistência térmica total entre a superfície do metal fundido e a base de cobre maciça.
- 7) Segundo cálculos aproximados, o coeficiente de transferência de calor entre a superfície do metal fundido e a superfície da base refrigerada representa a maior parcela da resistência térmica total, definida como aquela entre a superfície do metal e a água de refrigeração.

Aspectos morfológicos da estrutura dendrítica

- 1) O tempo local de solidificação e o espaçamento entre braços secundários e primários de dendrita diminuem em direção à superfície em contato com a base de cobre. Por outro lado, a taxa de resfriamento aumenta em direção a esta mesma superfície.
- 2) O espaçamento entre braços secundários e primários de dendrita diminuem com o aumento da taxa de resfriamento e com o decréscimo do tempo local de solidificação, apresentando uma dependência coerente com a maior parte dos dados publicados para a liga estudada.
- 3) As imagens de microestrutura obtidas por microscopia ótica e por microscopia eletrônica de varredura mostram a presença de plaquetas primárias e secundárias na estrutura dendrítica colunar e a presença de plaquetas secundárias na estrutura dendrítica equiaxial, concordando com as observações publicadas na literatura.

Modelo Matemático Proposto e o Efeito da Posição de Medida na Microsegregação

- 1) Em cada amostra cilíndrica o índice de desvio de segregação (σ_m) e a fração volumétrica de eutetóide ($\alpha+\delta$) diminuem em direção à superfície em contato com a base de cobre, enquanto que a concentração mínima medida no corpo das estruturas dendríticas (**Cmin**) aumenta em direção a esta mesma superfície.
- 2) Em cada amostra cilíndrica os três índices de segregação medidos, a saber, o índice de desvio de segregação (σ_m), a fração volumétrica de eutetóide (**Vv**) e a concentração mínima no centro do corpo das dendritas (**Cmin**), indicam uma tendência de diminuição da microsegregação em direção à superfície em contato com a base de cobre.
- 3) Não se observa nenhuma correlação entre qualquer um dos três índices de microsegregação medidos e a taxa de resfriamento média durante a solidificação (**R**).
- 4) Os modelos matemáticos recentes de crescimento dendrítico, em conjunto com o modelo matemático proposto para o cálculo da microsegregação, indicam que o super-resfriamento na ponta dos braços de dendrita das amostras do presente trabalho possui uma influência desprezível nos índices de microsegregação e perfis de concentração calculados.
- 5) Os índices de desvio de segregação (σ_m) calculados a partir do modelo matemático de Brody e Flemings⁵⁴, corrigido por Clyne e Kurz⁸⁹, não representam qualitativamente ou quantitativamente a variação dos índices de microsegregação observada ao longo de amostras obtidas na maior parte dos aparatos de solidificação direcional.

- 6) Os índices de desvio de segregação (σ_m) calculados a partir do modelo matemático proposto representam corretamente a tendência observada nas medidas experimentais realizadas ao longo do eixo longitudinal de cada amostra cilíndrica. Esta representação só é correta quando o modelo matemático considera as curva de temperatura medidas em função do tempo.
- 7) A fração volumétrica de eutetóide (V_v) e a concentração mínima (C_{min}) calculadas a partir do modelo numérico proposto para a microsegregação apresentam uma pobre aderência aos dados experimentais.
- 8) Os perfis de concentração de estanho obtidos através do modelo numérico proposto mostram uma certa aderência à região central dos perfis construídos através das microanálises aleatórias. Nesta região a diferença entre os perfis calculados e medidos é menor do que os erros estatísticos de medida de fração volumétrica. Porém, nas regiões de menores e maiores teores de estanho, há uma discrepância que não aparece exclusivamente devido a erros estatísticos.

Aspectos Macroestruturais e sua Influência na Microsegregação

- 1) O aumento da temperatura de vazamento de 1110°C para 1270°C simultaneamente à substituição da base maciça de cobre revestida pela base de cobre refrigerada alteram o tamanho da zona colunar das amostras cilíndricas de 18mm para 40mm.
- 2) A adição de 0,08% de Zr (%peso) na forma da liga mãe Cu-50%Zr transformou todas as estruturas colunares dendríticas em equiaxiais dendríticas ou não-dendríticas e causou a diminuição do tamanho de grão em regiões da amostra mais próximas da superfície em contato com a base de cobre.
- 3) O índice de desvio de segregação (σ_m) e a fração volumétrica de eutetóide ($\alpha+\delta$) medidos em uma mesma distância à superfície em contato com a base de cobre são menores quando a região de medida possui uma estrutura colunar em lugar de equiaxial. Por outro lado, a concentração mínima no corpo da dendrita (C_{min}) é maior quando a posição de medida pertence a uma região de estrutura dendrítica colunar. Estes resultados indicam que a microsegregação de uma região com estrutura dendrítica colunar é menor do que uma com estrutura equiaxial desde que a posição de medida relativa à superfície seja a mesma.
- 4) Independentemente das condições térmicas ou da adição de inoculante, o índice de desvio de segregação (σ_m) medido à uma mesma distância da superfície em contato com a base de cobre é menor em cerca de 0,12 quando a região de medida possui uma estrutura colunar em lugar de equiaxial.
- 5) Os modelos matemáticos recentes de crescimento dendrítico em conjunto com o modelo matemático proposto para a microsegregação indicam que o efeito do super-resfriamento na ponta dos braços de dendrita não pode ser a causa principal da

menor microsegregação na zona colunar do que na equiaxial, particularmente nas ligas Cu-8%Sn.

Efeito da Adição de Inoculante

- 1) A adição de inoculante não alterou o comportamento do coeficiente de transferência de calor entre o metal e base de cobre.
- 2) A adição de inoculante causa um aumento de aproximadamente 0,12 no índice de desvio de segregação (σ_m) quando a estrutura colunar é transformada para a estrutura equiaxial dendrítica. Entretanto, quando a estrutura colunar é transformada em globular ou não-dendrítica, ou quando uma estrutura que é equiaxial não muda com a adição do inoculante, há uma diminuição do índice de desvio de segregação de cerca de 0,05.

Análise do Projeto Experimental Fatorial

- 1) A análise dos efeitos principais e de interação fornecidos pelo projeto experimental fatorial permite formular as seguintes conclusões: a mudança das variáveis térmicas favoráveis ao crescimento equiaxial para aquelas favoráveis ao crescimento colunar causa, em média, uma diminuição do índice de desvio de segregação (σ_m); a adição de inoculante causa, em média, um aumento do índice de desvio de segregação (σ_m); nas fatias próximas à superfície em contato com a base de cobre, a mudança de variáveis térmicas propícias ao crescimento equiaxial para aquelas favoráveis ao crescimento colunar causa uma maior diminuição no índice σ_m quando a estas amostras for adicionado o inoculante; por outro lado, nas fatias mais distantes da superfície, a diminuição de σ_m é maior quando não se adiciona o inoculante.

7 - REFERÊNCIAS

- [1] SCHWERDTFEGER, K. Strip casting with the belt/roll process. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEW SMELTING REDUCTION AND NEAR NET SHAPE CASTING TECHNOLOGIES FOR STEEL, Korea, 1990. **Proceedings** United Kingdom, The Korean Institute of Metals & The Institute of Metals, 1990. p.514-524.
- [2] REICHELT, W.; KAPPELLNER, W. Near-net-shape casting of flat products. **Metallurgical Plant and Technology**, p.18-35, Feb. 1988.
- [3] BIRAT, J.P. Continuous casting for tomorrow: near-net shape casting. **La Revue de Métallurgie**, p.317-334, avr. 1989.
- [4] HIBUYA, K.; OZAWA, M. Strip casting techniques for steel. **ISIJ International**, v.31, n.7, p.661-668, 1991.
- [5] HERTZBERG, R.W. **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. 2.ed. New York, McGraw-Hill, 1983. Cap. 10, p.353-424.
- [6] DIETER Jr., G.E. **Mechanical metallurgy**. New York, McGraw-Hill., 1961. Part III: Applications of Materials Testing.
- [7] DOHERTY, R.D. ; MELFORD, D.A. Solidification and microsegregation in killed steel ingots with particular reference to 1%C, 1,5%Cr steel. **Journal of The Iron and Steel Institute**, p.1131-1143, 1966.
- [8] WOLF, M. ; KURZ, W. The effect of carbon content on solidification of steel in the continuous casting mold. **Metallurgical Transactions B**, v.12B, p.85-92, 1981.
- [9] SCHUBERT, T. Micro and macrosegregations of twin-roll cast stainless steel. In: METEC CONGRESS' 94, Düsseldorf, 1994. **Proceedings** vol. 1, p.463-468.
- [10] ÄSTRÖM, H. ; LOBERG, B. ; BENGTTSSON, B. ; EASTERLING, K.E. Hot cracking and micro-segregation in 18-10 stainless steel welds. **Metal Science**, v.10, n.7, p.225-234, 1976.

- [11]FLEMINGS, M.C. Microsegregation in castings and ingots. **Modern Castings**, v.46, n.1, p.353-362, July 1964.
- [12]BRICK, R.M. Fundamental Principles Involved in Segregation in Alloy Castings. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.161, p.65-72, 1945.
- [13]FLEMINGS, M.C. **Solidification processing**. New York, McGraw-Hill Inc., 1974.
- [14]TURKDOGAN, E.T. Causes and effects of deoxidation occurring during cooling and solidification of steel. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.233, p.2100-2112, 1965.
- [15]COHEN A. Heat treating of copper alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. **ASM Handbook**. Metals Park, ASM, 1991. v.4, p.880.
- [16]AHEARN, P.J. ; QUIGLEY, C. Dendritic morphology of high-strength steel castings. **Journal of The Iron and Steel Institute**, p.16-22, 1966.
- [17]LAVENDER, J.D. ; JONES, F.W. An investigation on banding. **Journal of The Iron and Steel Institute**, p.14-17, 1949.
- [18]BRENNER, P. ; KOSTRON, H. Macro- and micro-segregation in ingots of two aluminium alloys. **Metallurgia**, vol.XLI, p.209-218, 1950.
- [19]FLEMINGS, M.C. ; POIRIER, D.R. ; BARONE, R.V. ; BRODY, H.D. Microsegregation in iron-base alloys. **Journal of The Iron and Steel Institute**, p.371-381, Apr. 1970.
- [20]SARREAL, J.A. ; ABBASCHIAN, G.J. The effect of solidification rate on microsegregation. **Metallurgical Transactions A**, v.17A, p.2063-2073, 1986.
- [21]CLAYTON, D.B. ; SMITH, T.B. ; BROWN, J.R. The application of electron-probe microanalysis to the study of microsegregation in a low-alloy steel. **Journal of The Institute of Metals**, v.90, p.224-228, 1961-62.

- [22]DOHERTY, R.D. ; FEEST, A. Solute measurements during solidification of binary alloys. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1967. p.102-107.
- [23]COLE, G.S. Inhomogeneities and their control via solidification. **Metallurgical Transactions**, vol.2, p.357-370, 1971.
- [24]FEEST, E.A.; DOHERTY, R.D. Dendritic solidification of Cu-Ni alloys: Part II: The influence of initial dendrite growth temperature on microsegregation. **Metallurgical Transactions A**, v.4A, n.1, p.125-136, Jan. 1973.
- [25]LARÉN, I.; FREDRIKSSON, H. Relations between ingot size and microsegregations. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.1, n.2, p.59-68, 1972.
- [26]SAUNDERS, N. ; MIODOWNIK, A.P. The Cu-Sn (Copper-Tin) System. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v.11, p.278-287, 1990.
- [27]SCHMIDT, R.F.; SCHMIDT, D.G.; SAHOO, M. Copper and Copper Alloys. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. **ASM Handbook**, Metals Park, ASM, 1992. v.15, p.771.
- [28]SUBRAMANIAN, S.V. ; HAWORTH, C.W. ; KIRKWOOD, D.H. Development of interdendritic segregation in an iron-arsenic alloy. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p.1124-1130, Nov. 1968.
- [29]LOISEAU, M.M.R. ; LEMOINE, G. ; PICARD, P. Facteurs Agissant sur les Propriétés et les Caractéristiques des Bronzes a l'Étain. **Fonderie**, v.195, p.157-173, 1962.
- [30]CENTRE TECHNIQUE DES INDUSTRIES DE LA FONDERIE. **Atlas Métallographique**. Paris, Éditions Techniques des Industries de la Fonderie, 1967/68. p.12.
- [31]TYLER, D.E. Wrought Copper and Copper Alloy Products. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS . **Metals Handbook**, 10.ed. Metals Park, ASM, 1988. v.2, p.241.

- [32]ALTMAYER, M. ; GUILLET, L. **Métallurgie du cuivre et alliages de cuivre.** Paris, J.B. Bailliere, 1925. p.416-606.
- [33]BRESCIANI FILHO, E. **Seleção de metais não-ferrosos.** Campinas, EDUNICAMP, 1992. p.45-59.
- [34]KODAMA, H. ; NAGASE, K. ; UMEDA, T. ; SUGIYAMA, M. Microsegregation during dendritic growth in Cu-8%Sn alloys. **Imono**, v.49, n.5, p.287-292, 1976.
- [35]PORTEVIN, M.A. Les phénomènes de solidification et de transformation dans les alliages. **Revue de Metallurgie**, p.915-925, 1907.
- [36]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.
- [37]REPORT on the heterogeneity of steel ingots. **Iron and Steel Institute**, 1926. p.89.
- [38]SCHEUER, E. Zum kornseigerungsproblem. **Zeitschrift für Metalkunde**, p.237-241, 1931.
- [39]HAYES, A. ; CHIPMAN, J. Mechanism of solidification and segregation in a low-carbon rimming-steel ingot. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.135, p.85-132, 1939.
- [40]SCHEIL, E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. **Zeitschrift für Metalkunde**, p.70-72, 1942.
- [41]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.
- [42]PFANN, W.G. Principles of zone melting. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, p.747-753, 1952.
- [43]RUTTER, J.W. ; CHALMERS, B. A prismatic substructure formed during solidification of metals. **Canadian Journal of Physics**, v.31, p.15-39, 1953.

- [44]BURTON, J.A. ; PRIM, R.C. ; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. **The Journal of Chemical Physics**, v.21, p.1987-1991, 1953.
- [45]TILLER, W.A. ; JACKSON, K.A. ; RUTTER, J.W. ; CHALMERS, B. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. **Acta Metallurgica**, v.1, p.428-437, 1953.
- [46]CATTIER, P. ; DUBOIS, Ch. ; BLETON, J. ; BASTIEN, P. Contribution à l'étude de la structure de bandes dans l'acier forgé. Influence conjuguée de la ségrégation mineure, de la migration du carbone et du traitement thermique. **Revue de Metallurgie** , p.275-290, 1953.
- [47]BEAULIEU, MM.C. ; KOHN, A. Étude de la ségrégation dendritique de quelques éléments métalliques dans le fer. **Comptes Rendus des Séances de l'Academie des Sciences**, v.245, p.1244-1246, 1957.
- [48]BEAULIEU, MM.C. ; PHILIBERT, J. Étude quantitative de l'hétérogénéité dendritique dans alliages de fer. **Comptes Rendus des Séances de l'Academie des Sciences**, v.246, p.3615-3618, 1958.
- [49]KOHN, A. ; PHILIBERT, J. Contribution à l'étude de la solidification des alliages. **Comptes Rendus des Séances de l'Academie des Sciences**, v.249, p.2073-2075, 1959.
- [50]PHILIBERT, J. ; BEAULIEU, M.M. C. Etude quantitative de l'hétérogénéité dendritique dans des alliages de fer. **Revue de Metallurgie** , v.56, p.171-178, 1959.
- [51] KOHN, A ; PHILIBERT, J. Contribution à l'étude de la solidification des alliages. **Memoires Scientifiques Rev. Metallurg.** , v.57, p.291-312, 1960.
- [52]MICHAEL, A.B. ; BEVER, M.B. Solidification of aluminum-rich aluminum-copper alloys. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, p.47-56, 1954.

- [53]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.
- [54]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.
- [55]WEINBERG, F.; TEGHTSOONIAN, E. Microsegregation in unidirectionally cast copper alloys. **Metallurgical Transactions**, v.3, p.94-111, Jan. 1972.
- [56]DOHERTY, R.D. ; FEEST, E.A. ; HOLM, K. Dendritic solidification of Cu-Ni alloys: Part I: Initial growth of dendrite structure. **Metallurgical Transactions A**, v.4A, n.1, p.115-124, Jan. 1973.
- [57]OGILVY, A.J.W.; KIRKWOOD, D.H. A model for the numerical computation of microsegregation in alloys. **Applied Scientific Research**, v.44, p.43-49, 1987.
- [58]KRAFT, T. ; CHANG, Y.A. Predicting microstructure and microsegregation in multicomponent alloys. **JOM**, v.49, n.12, p.20-28, Dec. 1997.
- [59]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.
- [60]PHLIBERT, J. ; WEINRYB, E. ; ANCEY, M. A quantitative study of dendritic segregation in iron-base alloys with electron probe microanalyser. **Metallurgia**, p.203-211, 1965.
- [61]YAKOWITZ, H. ; GOLDSTEIN, J.I. Practical aspects of X-ray microanalysis. In: GOLDSTEIN, J.I. ; YAKOWITZ, H. **Practical Scanning Electron Microscopy**. New York, Plenum Press, 1975. p.401-432.
- [62]PORTER, D.A. ; EASTERLING, K.E. **Phase transformations in metals and alloys**. England, Van Nostrand Reinhold, 1981.
- [63]FLEMINGS, M.C. Application of solidification theory to large castings and ingots. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1967. p.277-288.

- [64]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.
- [65]BILONI, H. ; CHALMERS, B. Predendritic Solidification. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.233, p.373-379, 1965.
- [66]NOGUEIRA, R.A. **Estudo da segregação e da homogeneização na liga Cu-50%Ni: influência da deformação e da recristalização na homogeneização.** São Paulo, 1995. 98p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [67]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.
- [68]HILLIARD, J.E.; CAHN, J.W. An evaluation of procedures in quantitative metallography for volume-fraction analysis. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.221, p.344-352, Apr. 1961.
- [69]GUNGOR, M.N. A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.20A, p.2529-2533, Nov. 1989.
- [70]LACAZE, J. ; CHEHAIBOU, A. ; LESOULT, G. Microsegregation during directional solidification of a Ni-Al-Ta alloy. **Zeitschrift für Metallkunde**, p.15-20, 1989.
- [71]LACAZE, J. ; LESOULT, G. Experimental investigation of the development of microsegregation during solidification of an Al-Cu-Mg-Si aluminum alloy. In: **SYMPOSIUM ON ADVANCES IN SOLIDIFICATION PROCESSES**, Strasbourg, 1993. **Proceedings** Amsterdam, North Holland, 1993. p.119-122.
- [72]SALVADORI, D. ; BOBADILLA, M. ; LESOULT, G. ; BENOIT, D. ; DEBIESME, B. Modelling segregation during equiaxed dendritic growth: application to the solidification of steel. **Mémoires et Études Scientifiques Revue de Métallurgie**, p.211-218, 1993.

- [73]UNDERWOOD, E.E. Quantitative Metallography. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS., Metals Handbook. 9.ed. Metals Park, ASM, 1986. v.9, p.123.
- [74]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.
- [75]BLANK, J.R. ; PICKERING, F.B. Effect of solidification in large ingots on segregation of non-metallic inclusions. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1967. p.370-376.
- [76]GUIDE TO THE SOLIDIFICATION OF STEELS. Jernkontoret, Jern Contoires Sigill, 1977.
- [77]POIRIER, D.R. **Microsegregation in ternary iron-carbon-chromium alloys**. Massachusetts, USA, 1966. 145p. Tese (Doutorado) - Massachusetts Institute of Technology.
- [78]CHALMERS, B. **Principles of solidification**. New York, John Wiley & Sons, 1964. Cap.5, p.126-183.
- [79]KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of solidification**. Aedermannsdorf, Trans Tech Publications Ltd., 1989.
- [80]KURZ, W.; ESAKA, H. Solidification microstructures. **Prakt. Met.**, v.25, p.207-213, 1988.
- [81]FLEMINGS, M.C. ; KATTAMIS, T.Z. ; BARDES, B.P. Dendrite arm spacing in aluminum alloys. **Transactions of the American Foundrymen's Society (AFS)**, p.501-506, 1991.
- [82]FLEMINGS, M.C. Segregation and structure in rapidly solidified cast metals. In: METALLURGICAL TREATISES - CONFERENCE, Beijing, 1981. **Proceedings** Warrendale, AIME, 1981. p.291-300.

- [83]KIRKWOOD, D.H. Microsegregation. **Materials Science and Engineering**, v.65, p.101-109, 1984.
- [84]SUGIYAMA, M. ; UMEDA, T. ; KODAMA, H. Study on the columnar of Cu-Sn alloy. **Imono**, v.46, p.116-123, 1974.
- [85]KATTAMIS, T.Z. ; HOLMBERG, U.T. ; FLEMINGS, M.C. Influence of coarsening on dendrite arm spacing and grain size of magnesium-zinc alloy. **Journal of the Institute of Metals**, v.95, p.343-347, 1967.
- [86]SKOLIANOS, S. ; LIU, P-S. ; KATTAMIS, T.Z. Effect of coarsening during solidification on grain size. In: GRAIN REFINEMENT IN CASTINGS AND WELDS, St. Louis, Missouri, 1982. **Proceedings** New York, The Metallurgical Society of AIME, 1982. p.97-116.
- [87]PAPAPETROU, V.A. Untersuchungen über dendritisches wachstum von kristallen. **Zeitschrift für Kristallographie**, v.92, p.89-130, 1935.
- [88]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.
- [89]KAHLWEIT, M. On the ageing of dendrites. **Scripta Metallurgica**, v.2, n.5, p.251-254, 1968.
- [90]YOUNG, K.P. ; KIRKWOOD, D.H. The dendrite arm spacings of aluminum-copper alloys solidified under steady-state conditions. **Metallurgical Transactions A**, v.6A, p.197-205, Jan. 1975.
- [91]TAHA, M.A. ; JACOBI, H. ; IMAGUMBAL, M. ; SCHWERDTFEGGER, K. Dendrite morphology of several steady state unidirectionally solidified iron base alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.13A, p.2131-2141, Dec. 1982.
- [92]FEEST, E.A. **Dendritic solidification of binary alloys**. U.K., Oct. 1969. 117p. Tese (Doutorado) - Applied Sciences School, University of Sussex.

- [93]HUANG, S.-C. ; GLICKSMAN, M.E. Fundamentals of dendritic solidification – II Development of sidebranch structure. **Acta Metallurgica**, v.29, p.717-734, 1981.
- [94]GLICKSMAN, M.E. ; VOORHEES, P.W. Ostwald ripening and relaxation in dendritic structures. **Metallurgical Transactions A**, v.15A, p.995-1001, June 1984.
- [95]MORTENSEN, A. On the rate of dendrite arm coarsening. **Metallurgical Transactions A**, v.22A, p.569-574, Feb. 1991.
- [96]MARSH, S.P. ; GLICKSMAN, M.E. Overview of geometric effects on coarsening of mushy zones. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.27A, p.557-567, Mar. 1996.
- [97]BOWER, T.F. **Dendrite morphology**. Massachusetts, USA, Apr. 1965. 192p. Tese (Doutorado) - Massachusetts Institute of Technology.
- [98]SUBRAMANIAN, S.V. ; HAWORTH, C.W. ; KIRKWOOD, D.H. Growth morphology and solute segregation in the solidification of some iron alloys. **Journal of the Iron and Steel Institute**, p.1027-1032, Oct. 1968.
- [99]CHIEN, K.-H.; KATTAMIS, T.Z. Role of dendritic coarsening and coalescence in the establishment of cast microstructure. **Z. Metallkde.**, v.61, p.475-480, 1970.
- [100]HAMMAR, Ö. ; GRÜNBAUM, G. Influence of back diffusion on microsegregation during solidification of low-alloy steels. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.3, p.11-20, 1974.
- [101]KATTAMIS, T.Z. ; FLEMINGS, M.C. Dendrite structure and grain size of undercooled melts. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, v.236, p.1523-1532, Nov. 1966.
- [102]FREDRIKSSON, H. Segregation phenomena in iron-base alloys. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.5, p.27-32, 1976.
- [103]HORNBOGEN, E. Fractals in Microstructure of Metals. **International Materials Reviews**, v.34, p.277-296, 1989.

- [104]RAPPAZ, M. Modelling of microstructure formation in solidification processes. **International Materials Reviews**, v.34, n.3, p.93-123, 1989.
- [105]OHNAKA, I. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase. **Transactions ISIJ**, v.26, p.1045-1051, 1986.
- [106]SMITH, V.G. ; TILLER, W.A. ; RUTTER, J.W. A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. **Canadian Journal of Physics**, v.33, p.723-745, 1955.
- [107]HELLAWELL, A. Some quantitative aspects of coring. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1967, p.83-86.
- [108]WEINBERG, F. Solute distributions in directionally solidified rods of dilute Sn-Ag alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.227, p.231-238, Feb. 1963.
- [109]YUE, A.S. ; CLARK, J.B. Directional freezing of magnesium alloys. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.218, p.55-58, Feb. 1960.
- [110]BURTON, J.A. ; PRIM, R.C. ; SLICHTER, W.P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. **The Journal of Chemical Physics**, v.21, n.11, p.1987-1990, Nov. 1953.
- [111]GEIGER, G.H.; POIRIER, D.R. **Transport Phenomena in Materials Processing**. Pennsylvania, Mineral, Metals & Materials Society, 1994.
- [112]BATTLE, T.P. The effects of solid and liquid-phase diffusion on microsegregation in castings. In: F. WEINBERG INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLIDIFICATION PROCESSING, Hamilton, 1990. **Proceedings** New York, Pergamon Press, 1990. p.157-170.
- [113]KIRKWOOD, D.H.; EVANS, D.J. Calculations on Microsegregation in binary alloys. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1967. p.108-111.

- [114]HAMMAR, O.; GRUMBAUM, G. Influence of back diffusion on microsegregation during solidification of low-alloy steel. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.3, p.11-20, 1974.
- [115]KADALBAL, R. ; MONTOYA-CRUZ, J.J. ; KATTAMIS, T.Z. Solute redistribution during and after solidification of Ni-Al-Ta dendritic monocrystals. **Metallurgical Transactions A**, v.11A, p.1547-1553, Sept. 1980.
- [116]CLYNE, T.W.; KURZ, W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion. **Metallurgical Transactions A**, v.12A, p.965-970, June 1981.
- [117]HOWE, A.A. Extension of analytical expressions for microsegregation. **Ironmaking and Steelmaking**, v.18, n.4, p.284-287, 1991.
- [118]KOBAYASHI, S. Solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase: A theoretical analysis. **Journal of Crystal Growth**, v.88, p.87-96, 1988.
- [119]KOBAYASHI, S. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification based on a columnar dendrite model. **Transactions ISIJ**, v.28, p.728-735, 1988.
- [120]NASTAC, L. ; STEFANESCU, D.M. An analytical model for solute redistribution during solidification of planar, columnar, or equiaxed morphology. **Metallurgical Transactions A**, v.24A, p.2107-2118, Sept. 1993.
- [121]BASARAN, M. Dendrite coarsening and microsegregation in Al-Cu alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.12A, p.1235-1243, July 1981.
- [122]ROÓSZ, A. ; HALDER, E. ; EXNER, H.E. Numerical calculation of microsegregation in coarsened dendritic microstructures. **Materials Science and Technology**, v.2, p.1149-1154, Nov. 1986.
- [123]BATTLE, T.P.; PEHLKE, R.D. Mathematical modeling of microsegregation in binary metallic alloys. **Metallurgical Transactions B**, v.21B, p.357-375, Apr. 1990.

- [124]SUNDARRAJ, S. ; VOLLER, V.R. The binary alloy problem in an expanding domain: The microsegregation problem. **International Journal Heat Mass Transfer**, v.36, n.3, p.713-723, 1993.
- [125]MATSUMIYA, T. ; KAJIOKA, H. ; MIZOGUCHI, S. ; UESHIMA, Y. ; ESAKA, H. Mathematical analysis of segregations in continuously-cast slabs. **Transactions ISIJ**, v.24, p.873-882, 1984.
- [126]KRAMER, J.J. ; BOLLING, G.F. ; TILLER, W.A. Solute segregation during cellular solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.227, p.374-381, Apr. 1963.
- [127]BURDEN, M.H. ; HUNT, J.D. Cellular and dendritic growth. II. **Journal of Crystal Growth**, v.22, p.109-116, 1974.
- [128]PALACIO, H.A. ; SOLARI, M. ; BILONI, H. Microsegregation in cellular dendritic growth in binary alloys of Al-Cu. **Journal of Crystal Growth**, v.73, p.369-378, 1985.
- [129]TEWARI, S.N. Microsegregation in directionally solidified Pb-8.4 at.pct Au alloy. **Metallurgical Transactions A**, v.19A, p.1351-1364, May 1988.
- [130]WU, Y. ; PICCONE, T.J. ; SHIOHARA, Y. ; FLEMINGS, M.C. Dendritic growth of undercooled nickel-tin: Part I. **Metallurgical Transactions A**, v.18A, p.915-924, May 1987.
- [131]IVANTSOV, G.P. Temperature field around spherical, cylindrical and needleshaped crystals which grow in supercooled melt. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v.58, n.4, p.567-569, 1947.
- [132]ABRAMOWITZ, M. ; STEGUN, A.I. **Handbook of Mathematical Functions**, Washington D.C., Dover, 1965.
- [133]TEMKIN, D.E. On the growth kinetics of needleshaped crystals in undercooled melts. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v.132, n.6, p.1307-1310, 1960.

- [134]HORVAY, G. ; CAHN, J.W. Dendritic and spheroidal growth. **Acta Metallurgica**, v.9, p.695-705, July 1961.
- [135]BOLLING, G.F.; TILLER, W.A. Growth from the melt - III: Dendritic Growth. **Journal of Applied Physics**, v.32, n.12, p.2587-2605, Dec. 1961.
- [136]HOLZMANN, E.G. Excess velocity potential of the needle crystal. **Journal of Applied Physics**, v.41, n.4, p.1460-1469, Mar. 1970.
- [137]TRIVEDI, R. Growth of dendritic needles from a supercooled melt. **Acta Metallurgica**, v.18, p.287-296, Mar. 1970.
- [138]NASH, G.E. ; GLICKSMAN, M.E. Capillarity-limited steady-state dendritic growth – I. Theoretical development. **Acta Metallurgica**, v.22, p.1283-1290, Oct. 1974.
- [139]NASH, G.E. ; GLICKSMAN, M.E. Capillarity-limited steady-state dendritic growth – II. Numerical results. **Acta Metallurgica**, v.22, p.1291-1299, Oct. 1974.
- [140]DOHERTY, R. Dendritic Growth. **Crystal Growth**, Cap.15, p.577, 1975.
- [141]TRIVEDI, R. ; TILLER, W.A. Interface morphology during crystallization – I. single filament, unconstrained growth from a pure melt. **Acta Metallurgica**, v.26, p.671-678, 1978.
- [142]TRIVEDI, R. ; TILLER, W.A. Interface morphology during crystallization – II. single filament, unconstrained growth from a binary alloy melt. **Acta Metallurgica**, v.26, p.679-687, 1978.
- [143]ZENER, C. Kinetics of the decomposition of austenite. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.167, p.550-583, 1946.
- [144]GLICKSMAN, M.E. ; SCHAEFER, R.J. ; AYERS, J.D. Dendritic growth – A test of theory. **Metallurgical Transactions A**, v.7A, p.1747-1759, Nov. 1976.
- [145]HUANG, S.-C. ; GLICKSMAN, M.E. Fundamentals of dendritic solidification – I. Steady-state tip growth. **Acta Metallurgica**, v.29, p.701-715, 1981.

- [146]MULLINS, W.W. ; SEKERKA, R.F. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. **Journal of Applied Physics**, v.34, n.2, p.323-329, Feb. 1963.
- [147]MULLINS, W.W. ; SEKERKA, R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. **Journal of Applied Physics**, v.35, n.2, p.444-451, Feb. 1964.
- [148]LANGER, J.S. ; MÜLLER-KRUMBHAAR, H. Theory of dendritic growth – I. Elements of a stability analysis. **Acta Metallurgica**, v.26, p.1681-1687, 1978.
- [149]LANGER, J.S. ; MÜLLER-KRUMBHAAR, H. Theory of dendritic growth – II. Instabilities in the limit of vanishing surface tension. **Acta Metallurgica**, v.26, p.1689-1695, 1978.
- [150]MÜLLER-KRUMBHAAR, H. ; LANGER, J.S. Theory of dendritic growth – III. Effects of surface tension. **Acta Metallurgica**, v.26, p.1697-1708, 1978.
- [151]GLICKSMAN, M.E. Free dendritic growth. **Materials Science and Engineering**, v.65, p.45-55, 1984.
- [152]LIPTON, J. ; GLICKSMAN, M.E. ; KURZ, W. Dendritic growth into undercooled alloy melts. **Materials Science and Engineering**, v.65, p.57-63, 1984.
- [153]LIPTON, J. ; GLICKSMAN, M.E. ; KURZ, W. Equiaxed dendrite growth in alloys at small supercooling. **Metallurgical Transactions A**, v.18A, p.341-345, Feb. 1987.
- [154]BURDEN, M.H.; HUNT, J.D. Cellular and dendritic growth - II. **Journal of Crystal Growth**, v.22, p.109-116, 1974.
- [155]LAXMANAN, V. Cellular and dendritic growth in a binary alloy melt: A marginal stability approach. **Journal of Crystal Growth**, v.75, p.573-590, 1986.
- [156]TRIVEDI, R. Theory of dendritic growth during the directional solidification of binary alloys. **Journal of Crystal Growth**, v.49, p.219-232, 1980.

- [157]TEWARI, S.N. ; LAXMANAN, V. A critical examination of the dendrite growth models: Comparison of theory with experimental data. **Acta Metallurgica**, v.35, n.1, p.175-183, 1987.
- [158]ESAKA, H. ; KURZ, W. Columnar dendrite growth: Experiments on tip growth. **Journal of Crystal Growth**, v.72, p.578-584, 1985.
- [159]KURZ, W.; FISHER, D.J. Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing. **Acta Metallurgica**, v.29, p.11-20, 1981.
- [160]ESAKA, H. ; KURZ, W. Columnar dendrite growth: A comparison of theory. **Journal of Crystal Growth**, v.69, p.362-366, 1984.
- [161]TIAN, H. ; STEFANESCU, D.M. Dendritic growth during directional solidification of hypoeutectic Fe-C-Si alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.23A, p.681-687, Feb. 1992.
- [162]SOLARI, M.; BILONI, H. Microsegregation in cellular and cellular dendritic growth. **Journal of Crystal Growth**, v.49, p.451-457, 1980.
- [163]GIOVANOLA, B. ; KURZ, W. Modeling of microsegregation under rapid solidification conditions. **Metallurgical Transactions A**, v.21A, p.260-263, Jan. 1990.
- [164]VOLLER, V.R. ; SUNDARRAJ, S. Modelling of microsegregation. **Materials Science and Technology**, v.9, p.474-481, 1993.
- [165]KRAFT, T. ; ROÓSZ, A. ; RETTENMAYR, M. Undercooling effects in microsegregation modelling. **Scripta Materialia**, v.35, n.1, p.77-82, 1996.
- [166]KRAFT, T. ; RETTENMAYR, M. ; EXNER, H.E. An extended numerical procedure for predicting microstructure and microsegregation of multicomponent alloys. **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.**, v.4, p.161-177, 1996.
- [167]LIU, Y.L. ; KANG, S.B. Solidification and segregation of Al-Mg alloys and influence of alloy composition and cooling rate. **Materials Science and Technology**, v.13, p.331-336, Apr. 1997.

- [168]OLSEN Jr., W.T. ; HULTGREN, R. Effect of rate of freezing on degree of segregation in alloys. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME (Journal of Metals)**, v.188, p.1323, Nov. 1950.
- [169]FLEMINGS, M.C. Solidification processing at near-rapid and rapid rates. In: F. WEINBERG INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SOLIDIFICATION PROCESSING, Hamilton, 1990. **Proceedings** New York, Pergamon Press, 1990. p.173-194.
- [170]THRESH, H. ; BERGERON, M. ; WEINBERG, F. ; BUHR, R.K. Microsegregation in steel castings. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.242, p.853-858, May 1968.
- [171]MELFORD, D.A. ; GRANGER, D.A. Relationship between microsegregation and macrostructure in killed steel ingots. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1967. p.289-294.
- [172]DOHERTY, R.D. ; COOPER, P.D. ; BRADBURY, M.H. ; HONEY, F.J. On the columnar to equiaxed transition in small ingots. **Metallurgical Transactions A**, v.8A, p.397-402, Mar. 1977.
- [173]BÄCKERUD, L. ; CHALMERS, B. Some aspects of dendritic growth in binary alloys: Study of the aluminum-copper system. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.245, p.309-318, Feb. 1969.
- [174]CRANK, J. **Free and moving boundary problems**. Oxford, Oxford University Press, 1984.
- [175]BATTLE, T.P. ; PEHLKE, R.D. Microsegregation in cast alloys. In: COMPUTER SOFTWARE IN CHEMICAL AND EXTRACTIVE METALLURGY. **Proceedings** 1988. p.163-177.
- [176]ROÓSZ, A. ; GÁCSI, Z. ; FUCHS, E.G. Solute redistribution during solidification and homogenization of binary solid solution. **Acta Metallurgica**, v.32, n.10, p.1745-1754, 1984.

- [177]ROÓSZ, A. ; HALDER, E. ; EXNER, H.E. Numerical analysis of solid and liquid diffusion in microsegregation of binary alloys. **Materials Science and Technology**, v.1, p.1057-1062, Dec. 1985.
- [178]YEUM, K.S. ; LAXMANAN, V. ; POIRIER, D.R. Efficient estimation of diffusion during dendritic solidification. **Metallurgical Transactions A**, v.20A, p.2847-2856, Dec. 1989.
- [179]SUNDARRAJ, S. ; VOLLER, V.R. Effect of macro scale phenomena on microsegregation. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v.21, n.2, p.189-197, 1994.
- [180]GERALD, C.F. ; WHEATLEY, P.O. **Applied numerical analysis**. Massachusetts, Addison-Wesley, 1989.
- [181]RHINES, F.N. **Phase diagrams in metallurgy – their development and application**. New York, McGraw-Hill Inc., 1956.
- [182]RAPPAZ, M. ; THÉVOZ, PH. Solute Diffusion model for equiaxed dendritic growth. **Acta Metallurgica**, v.35, n.7, p.1487-1497, 1987.
- [183]CHUANG, Y.K. ; REINISCH, D. ; SCHWERDTFEGER, K. Kinetics of the diffusion controlled peritectic reaction during solidification of iron-carbon-alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.6A, p.235-238, Jan. 1975.
- [184]HOWE, A.A. Development of a computer model of dendritic microsegregation for use with multicomponent steels. **Applied Scientific Research**, v.44, p.51-59, 1987.
- [185]UESHIMA, Y. ; MIZOGUCHI, S. ; MATSUMIYA, T. ; KAJIOKA, H. Analysis of solute distribution in dendrites of carbon steel with δ/γ transformation during solidification. **Metallurgical Transactions B**, v.17B, p.845-859, Dec. 1986.
- [186]KOSEKI, T. ; MATSUMIYA, T. ; YAMADA, W. ; OGAWA, T. Numerical modeling of solidification and subsequent transformation of Fe-Cr-Ni alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.25A, p.1309-1321, June 1994.

- [187]OHSASA, K. ; NAKAUE, S. ; KUDOH, M. ; NARITA, T. Analysis of solidification path of Fe-Cr-Ni ternary alloy. **ISIJ International**, v.35, n.6, p.629-636, 1995.
- [188]LACAZE, J. ; LESOULT, G. Modelling the development of microsegregation during solidification of an Al-Cu-Mg-Si alloy. **ISIJ International**, v.35, n.6, p.658-664, 1995.
- [189]HO, K.; PEHLKE, R.D. Metal-mold interfacial heat transfer. **Metallurgical Transactions B**, v.16B, p.585-594, Sept. 1985.
- [190]CAMPOS FILHO, M.P.; DAVIES, G.J. **Solidificação e Fundição de Metais e Suas Ligas**. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1978. Cap.5, p.85-125.
- [191]SHARMA, D.G.R.; KRISHNAN, M. Simulation of heat transfer at casting metal-mold interface. **Transactions of The American Foundrymen's Society (AFS)**, p.429-438, 1991.
- [192]HO, K.; PEHLKE, R.D. Mechanisms of heat transfer at a metal-molde interface. **Transactions of The American Foundrymen's Society (AFS)**, p.587-598, 1984.
- [193]CHIESA, F. Measurement of the thermal conductance at the mold/metal interface of permanent molds. **Transactions of The American Foundrymen's Society (AFS)**, p.193-200, 1990.
- [194]HO, K.; PEHLKE, R.D. Transient methods for determination of metal-mold interfacial heat transfer. **Transactions of The American Foundrymen's Society (AFS)**, p.689-698, Sept. 1983.
- [195]ZENG, X.C.; PEHLKE, R.D. Numerical simulation of solidification for a copper-base alloy casting. **Transactions of The American Foundrymen's Society (AFS)**, p.479-488, 1984.

- [196]CLYNE, T.W. ; GARCIA, A. ; ACKERMANN, P. ; KURZ, W. The use of empirical, analytical and numerical models to describe solidification of steel during continuous casting. In: MODELING OF CASTING AND WELDING PROCESSES, New Hampshire, 1980. **Proceedings** New York, The Metallurgical Society of AIME, 1981. p.93-110.
- [197]ADENIS, D.J.-P.; RAGONE, D.V. An analysis of the direct-chill-casting process by numerical methods. **Journal of The Institute of Metals**, v.91, p.395-403, 1963.
- [198]HENZEL Jr., J.G.; KEVERIAN, J. Gap formation in permanente mold castings. **Journal of Metals**, p.373-379, 1960.
- [199]DAVIES, V. de L. Heat transfer in gravity die castings. **British Foundryman**, v.73, p.331-334, 1980.
- [200]SUN, R.C. Simulation and study of surface conductance for heat flow in the early stage of casting. **Cast Metals Research Journal of the AFS**, p.105-110, Sept. 1970.
- [201]GRANT, J.W. Thermal modeling of a permanent mold casting cycle. In: MODELING OF CASTING AND WELDING PROCESSES, New Hampshire, 1980. **Proceedings** New York, The Metallurgical Society of AIME, 1981. p.19-37.
- [202]BECK, J.V. Determination of optimum, transient experiments for thermal contact conductance. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.12, p.621-633, 1969.
- [203]OZGU, M.R. ; BRIGTH, D.H. ; WATKINS, D.L. Experimental and mathematical study of ingot solidification, mold wall deflection and ingot-mold interfacial gap formation. In: STEELMAKING CONFERENCE, Detroit, 1985. **Proceedings** London, Iron and Steel Society, 1985. v.68, p.315-331.
- [204]NISHIDA, Y. ; DROSTE, W. ; ENGLER, S. The air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism through the gap. **Metallurgical Transactions B**, v.17B, p.833-844, Dec. 1986.

- [205]OHTSUKA, Y. ; MIZUNO, K. ; YAMADA, J. Application of a computer simulation system to aluminum permanent mold castings. **Transactions of The American Foundrymen's Society (AFS)**, p.635-646, 1982.
- [206]SULLY, L.J.D. The thermal interface between castings and chill molds. **Transactions of The American Foundrymen's Society (AFS)**, v.84, p.735-744, 1976.
- [207]FRANK, I. An application of least squares method to the solution of the inverse problem of heat conduction. **Journal of Heat Transfer**, p.378-379, Nov. 1963.
- [208]SPITZER, K.H. Investigation of heat transfer between metal and a water-cooled belt using a least square method. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.34, n.8, p.1969-1974, 1991.
- [209]BECK, J.V., BLACKWELL, B., ST.CLAIR JR., C.R. **Inverse heat conduction**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1985.
- [210]DANIELS, R.W. **An introduction to numerical methods and optimization techniques**. New York, Elsevier, 1978.
- [211]BECK, J.V. Transient sensitivity coefficients for the thermal contact conductance. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.10, p.1615-1617, 1967.
- [212]LAMBERT, N.; ECONOMOPOULOS, M. Measurement of the heat-transfer coefficients in metallurgical processes, In: MATHEMATICAL MODELS IN METALLURGICAL PROCESS DEVELOPMENT, London, 1969. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1970. p.133-146.
- [213]ECONOMOPOULOS, M. New calculation method of the heat transfer coefficients in Steelmaking processes - Theoretical Aspects. **C.N.R.M.**, n.14, p.45-58, Mar. 1968.
- [214]CHOPRA, M.A. ; GLICKSMAN, M.E. ; SINGH, N.B. Dendritic solidification in binary alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.19A, p.3087-3096, Dec. 1988.
- [215]BOX, G.E.P. ; HUNTER, W.G. ; HUNTER, J.S. **Statistics for experimenters**. New York, John Wiley & Sons, 1978.

- [216]OHNO, A. **The solidification of metals**. Japan, Chijin Shokan Co. Ltd, 1976.
- [217]BOCCALINI Jr., M. **Aspectos macro e microestruturais de ligas Cu-Zn binárias brutas de fundição**. São Paulo, 1989. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [218]FOSECO INDUSTRIAL E COMERCIAL Ltda. **Tintas para fundição: Catálogo**.
- [219]NEFF, V.D. Nonferrous molten metal processes. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. **ASM Handbook**, 10.ed. Metals Park, ASM, 1992. v.15, p.44.
- [220]FLEMINGS, M.C. ; BARONE, R.V. ; URAM, S.Z. ; TAYLOR, H.F. Solidification of steel castings and ingots. **Transactions of the American Foundrymen's Society (AFS)**, p.422-435, 1961.
- [221]FOSECO INDUSTRIAL E COMERCIAL Ltda. **Sistemas de alimentação: Catálogo**.
- [222]MANUAL on the use of thermocouples in temperature measurement. Philadelphia, ASTM, 1981. (ASTM Special Technical Publication, 470B)
- [223]YOUDELIS, W.V. Theory of inverse segregation. In: THE SOLIDIFICATION OF METALS, Brighton, 1967. **Proceedings** London, Iron and Steel Institute, 1967. p.112-118.
- [224]PATANKAR, S.V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. New York, Hemisphere Publishing Co., 1980.
- [225]ÖZISIK, M.N. **Heat conduction**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1980. Cap.11, Cap.12.
- [226]CROFT, D.R. ; LILLEY, D.G. **Heat transfer calculation using finite difference equations**. London, Applied Science Publishers Ltd, 1977. p.56.

- [228]SHAMSUMDAR, N. ; ROOZ, E. Numerical methods for moving boundary problems. In: MINKOWYCZ, W.J. **Handbook of Numerical Heat Transfer**. New York, John Wiley & Sons, 1988. p.747-786.
- [229]SWAMINATHAN, C.R. ; VOLLER, V.R. A general enthalpy method for modelling solidification processes. **Metallurgical Transactions B**, v.23B, p.651-664, 1992.
- [230]LALLY, B. ; BIEGLER, L. ; HENEIN, H. Finite difference heat-transfer modeling for continuous casting. **Metallurgical Transactions B**, v.21B, p.761-770, Aug. 1990.
- [231]CARNAHAN, B.; LUTHER, H.A.; WILKES, J.O. **Applied numerical methods**. New York, John Wiley & Sons Inc., 1969. Cap.7, p.429-530.
- [232]CARSLAW, H.S. ; JAEGER, J.C. **Conduction of heat in solids**. 2.ed. Oxford, Oxford University Press, 1959. p.214.
- [233]CHO, S.H. ; SUNDERLAND, J.E. Heat conduction problems with melting or freezing. **Journal of Heat Transfer**, p.421-425, 1969.
- [234]PATERSON, S. Propagation of a boundary of fusion. **Proc. Glasgow Math. Assoc.**, v.1, p.42-47, 1952-53.
- [235]GUPTA, R.S. ; KUMAR, D. Variable time step methods for one-dimensional stefan problem with mixed boundary condition. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.24, p.251-259, 1981.
- [236]GARCIA, A. ; CLYNE, T.W. ; PRATES, M. Mathematical model for the unidirectional solidification of metals - II. Massive molds. **Metallurgical Transactions B** ,v.10B, p.85-92, 1979.
- [237]HOU, T.X. ; PEHLKE, R.D. ; WILKES, J.O. Solidification modeling: reduction of computing time in the mold region. **Transactions of the American Foundrymen's Society (AFS)**, p.325-332, 1991.
- [238]KOTLER, G.R. ; CASEY, K.W. ; COLE, G.S. Experimental observations of dendritic growth. **Metallurgical Transactions**, v.3, p.723-726, Mar. 1972.

- [239]JACOBI, H.; SCHWERDTFEGER, K. Dendrite morphology of steady state unidirectionally solidified steel. **Metallurgical Transactions A**, v.7A, p.811-820, June 1986.
- [240]GEYING, AN ; LIXIN, L. Dendrite spacing in unidirectionally solidified Al-Cu alloy. **Journal of Crystal Growth**, v.80, p.383-392, 1987.
- [241]BAMBERGER, M. ; WEISS, B.Z. ; STUPEL, M.M. Heat flow and dendritic arm spacing in chill-cast Al-Si alloys. **Materials Science and Technology**, v.3, p.49-56, Jan. 1987.
- [242]ALEXANDER, B.H. ; RHINES, F.N. Dendritic crystallization of alloys. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME (Journal of Metals)**, v.188, p.1267-1273, Oct. 1950.
- [243]ALBERNY, R. ; SERRA, J. ; TURPIN, M. Use of covariograms for dendrite arm spacing measurements. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.245, p.55-59, Jan. 1969.
- [244]CREPEAU, P.N. ; GOKHALE, A.M. ; MEYERS, C.W. Quantitative analysis of cast microstructure. **JOM**, p.16-21, Feb. 1989.
- [245]SPEAR, R.E. Dendrite cell size. **Modern Castings**, v.43, n.5, p.209-215, May 1963.
- [246]HORWATH, J.A.; MONDOLFO, L.F. Dendritic growth. **Acta Metallurgica**, v.10, p.1037-1042, Nov. 1962.
- [247]KLAREN, C.M. ; VERHOEVEN, J.D. ; TRIVEDI, R. Primary dendrite spacing of lead dendrites in Pb-Sn and Pb-Au alloys. **Metallurgical Transactions A**, v.11A, p.1853-1861, Nov. 1980.
- [248]McCARTNEY, D.G. ; HUNT, J.D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacings in directionally solidified aluminium alloys. **Acta Metallurgica**, v.29, p.1851-1863, 1981.

- [249]SCHIEVENBUSCH, A. ; ZIMMERMANN, G. ; MATHES, M. Comparison of different analysis techniques to determine the cellular and dendritic spacing. **Materials Science and Engineering**, v.A173, p.85-88, 1993.
- [250]YAKOWITZ, H. Methods of quantitative X-ray analysis used in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy. In: GOLDSTEIN, J.I. ; YAKOWITZ, H. **Practical Scanning Electron Microscopy**. New York, Plenum Press, 1975. p.327-370.
- [251]REED, S.J.B. **Electron microprobe analysis**. 2.ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1993. p.47.
- [252]**VIRTUAL STANDARDS PACK**. Operating Instructions SR2-500-USP-1183. Link Analytical, 1985: Manual.
- [253]EDWARDS, J.O. The mode of solidification of copper-base alloys. **Modern Castings**, p.680-689, 1966.
- [254]ACHARYA, N.N. ; MUKUNDA, P. G. Metallography of copper-tin alloys. **Metallography**, v.21, p.137-150, 1988.
- [255]OWEN, E.A. ; WILLIAMS, E.C. Further study of copper-tin alloys by x-ray analysis. **Journal of the Institute of Metals**, vol.58, p.153-167, 1936.
- [256]WINEGARD, W.C. ; CHALMERS, B. Supercooling and dendritic freezing in alloys. **Transactions of American Society for Metals**, v.46, p.1214-1223, 1954.
- [257]**ALUMINIUM Casting Technology**. Illinois, American Foundrymen's Society, Inc. 1993.
- [258]CHIESA, F. Heat losses during filling of permanent molds. **AFS Transactions**, p.17-26, 1989.
- [259]VAN VLACK, L.H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. Trad. de Luiz Paulo Camargo Ferrão. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 1970.

- [260]HO, K. ; PEHLKE, R.D. Metal-mold interfacial heat transfer. **Metallurgical Transactions B**, v.16B, p.585-594, Sept. 1985.
- [261]TILLMAN, E.S. ; BERRY, J.T. Influence of thermal contact resistance on the solidification rate of long freezing range alloys. **AFS Cast Metals Research Journal**, p.1-6, Mar. 1972.
- [262]PRATES, M. ; BILONI, H. Variables affecting the nature of the chill zone. **Metallurgical Transactions**, v.3, p.1501-1510, June 1972.
- [263]MORALES, A. ; GLICKSMAN, M.E. ; BILONI, H. Influence of mould wall microgeometry on casting structure. In: SOLIDIFICATION AND CASTING OF METALS, Sheffield, 1977. **Proceedings** London, The Metals Society, 1979, p.184-192.
- [264]NEALE, M.J. **Tribology Handbook**. London, Butterworths, 1973.
- [265]ECIL Sistemas de Automação e Controle S.A.. **Termopares: Catálogo**, São Paulo.
- [266]BOWER, T.F. ; RANDLETT, M.R. Solidification Structures of Copper Alloy Ingots. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. 9.ed. Metals Park, ASM, 1985. v.9, p.637.
- [267]MARQUES, K. **Estudo das reações entre arames de aço e banhos de Zn-Al**. São Paulo, 1994, 151p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [268]AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. 9.ed., Metals Park, ASM, 1985. v.9, p.658-661.
- [269]CORTIE, M.B. ; MAVROCORDATOS, C.E. The decomposition of the beta phase in the copper-tin system. **Metallurgical Transactions A**, v. 22A, p.11-18, Jan. 1991.
- [270]WANG, C.C. ; HANSEN, M. Eutectoid decomposition of the delta phase of the copper-tin system. **Journal of Metals**, p.1212, Dec. 1951.

- [271]MEI, Z. ; SUNWOO, A.J. ; MORRIS Jr., J.W. Analysis of low-temperature intermetallic growth in copper-tin diffusion couples. **Metallurgical Transactions A**, v.23A, p.857-864, Mar. 1992.
- [272]HULL, D.R. Some practical observations on inverse segregation. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v.143, p.98-106, 1941.
- [273]FONSECA, J.S. ; MARTINS, G.A. **Curso de estatística**. 3.ed. São Paulo, Atlas, 1987.
- [274]SINGH, S.N. ; BARDES, B.P. ; FLEMINGS, M.C. Solution treatment of cast Al-4.5 pct Cu alloy. **Metallurgical Transactions**, v.1, p.1383-1388, May 1970.
- [275]KATTAMIS, T.Z. ; FLEMINGS, M.C. Solidification of highly undercooled castings. **Modern Casting**, v.52, n.1, p.97-104, July 1967.
- [276]DEHOFF, R.T. **Thermodynamics in Materials Science**. New York, McGraw-Hill Inc., 1993.
- [277]IIDA, T. ; GUTHRIE, R.I. **The Physical Properties of Liquid Metals**. Oxford, Clarendon, 1988.
- [278]BRANDES, E.A. **Smithells Metals Reference Book**. 6.ed. London, Butterworths & Co., 1983. Cap.13: Diffusion in Metals.
- [279]FABER, T.E. ; ZIMAN, J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals – III. The resistivity of binary alloys. **Phil. Mag.**, v.11, p.153-155, 1965.
- [280]PEHLKE, R.D. ; JEYARAJAN, A. ; WADA, H. **Summary of Thermal Properties for Casting Alloys and Mold Materials**. Ohio, National Technical Information Service, 1982.
- [281]ROY, A.K. ; CHHABRA, R.P. Prediction of solute diffusion coefficients in liquid metals. **Metallurgical Transactions A**, v.19A, p.273-279, Feb. 1988.
- [282]OIKAWA, H. ; HOSOI, A. Interdiffusion in Cu-Sn solid solutions. Confirmation of anomalously large kirkendall effect. **Scripta Metallurgica**, v.9, n.8, p.823-828, 1975.

- [283]SHEWMON, P. **Diffusion in solids**. 2.ed. Pennsylvania, The Minerals, Metals & Materials Society, 1989.
- [284]PHILIBERT, J. **Atom movements diffusion and mass transport in solids**. France, Les Éditions de Physique, 1991.
- [285]GARSIDE, J.E. **Process and physical metallurgy**. 2.ed., London, Charles Griffin, 1957. (Apud 286)
- [286]COUTINHO, T.A. **Análise e prática - metalografia de não-ferrosos**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1980.
- [287]ENGINEERED Materials HandBook Ceramics and Glasses. ASM International. v.4.
- [288]THERMOPHYSICAL Properties of High Temperature Solid Materials. New York, The Macmillan Co., 1967. v.4.
- [289]KUBASCHEWSKI, O. ; ALCOCK, C.B. **Metallurgical thermochemistry**. 5.ed. Great Britain, Pergamon Press Ltd., 1979.
- [290]INCROPERA, F.P. ; DEWITT, D.P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 4.ed. New York, John Willey & Sons, 1996.
- [291]COOK, M. ; TALLIS, W.G. The physical properties and annealing characteristics of standard phosphor-bronze alloys. **Journal of the Institute of Metals**, v.67, p.49-65, 1941.
- [292]OHNAKA, I. Microsegregation and macrosegregation. In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS INTERNATIONAL. **ASM Handbook**. Metals Park, ASM, 1992. v.15, p.136-141.
- [293]BATTLE, T. P. Mathematical modelling of solute segregation in solidifying materials. **International Materials Reviews**, v.37, n.6, p.249-270, 1992.

- [294]MIETTINEN, J. Mathematical simulation of interdendritic solidification of low-alloyed and stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v.23A, p.1155-1170, Apr. 1992.
- [295]KRAFT, T. ; RETTENMAYR, M. ; EXNER, H.E. An extended numerical procedure for predicting microstructure and microsegregation of multicomponent alloys. **Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.**, v.4, p.161-177, 1996.
- [296]GRANGER, D.A. ; BOWER, T.F. Techniques for the interpretation of cast structures in two semi-continuous cast copper alloys. **Journal of the Institute of Metals**, v.98, p.353-363, 1970.

APÊNDICE

Neste apêndice serão apresentados os dados relativos às propriedades do metal, da parede cilíndrica isolante e do coeficiente de transferência de calor entre a parede e o meio-ambiente utilizados em todos os cálculos realizados no presente trabalho.

A.1 Propriedades da Liga Cu-Sn

• *Diagrama de Fases Cu-Sn*

As linhas liquidus e solidus do equilíbrio entre as fases α e líquida do diagrama de fases²⁶ Cu-Sn, mostrado na figura 2.1, foram tabeladas e estão apresentadas abaixo.

Tabela A.1 - Coordenadas da linhas liquidus e solidus do diagrama Cu-Sn²⁶.

Temperatura (°C)	%Sn (Solidus)	%Sn (Liquidus)
1084	0,00	0,0
1075	0,38	1,67
1050	0,90	5,00
1028	1,52	8,00
1000	2,20	11,20
975	2,96	13,75
950	3,71	16,01
925	4,66	17,97
900	5,80	19,78
875	7,09	21,39
850	8,57	22,85
825	10,64	24,31
799	25,5	13,5

As temperaturas liquidus e solidus adotadas para a liga Cu-8%Sn foram 1028°C e 858°C, respectivamente.

A linha solvus da fase α e a correspondente composição de equilíbrio da fase β estão tabeladas e mostradas a seguir.

Tabela A.2 - Coordenadas da linha solvus da fase α e as concentrações de equilíbrio correspondentes da fase β obtidas do diagrama Cu-Sn²⁶.

Temperatura (°C)	%Sn (Fase α)	%Sn (Fase β)
799	13,5	22,0
775	13,7	22,1
750	13,8	22,4
725	14,0	22,7
700	14,3	23,0
675	14,4	23,3
650	14,8	23,6
625	15,3	23,9
586	15,8	24,6

A concentração de equilíbrio da fase α entre as temperaturas 586°C e 520°C foi considerada constante, igual à 15,8%Sn, e a composição do microconstituente eutetóide originário da fase β foi assumido possuir um teor de Sn médio de 24,6%. As concentrações da fase α entre a temperatura de 520°C e a temperatura de final de simulação, 350°C, foram tabeladas e estão mostradas abaixo.

Tabela A.3 - Coordenadas da linha solvus da fase α obtida do diagrama Cu-Sn²⁶.

Temperatura (°C)	%Sn (Fase α)
520	15,80
500	15,0
475	14,0
450	13,2
425	12,4
400	11,8
375	11,4
350	11,0

• *Calor Específico*

O calor específico da liga Cu-8%Sn sólida foi obtido através dos dados de calor específico para os metais puros²⁷¹ ponderados pelas frações molares de cada elemento, fornecendo a equação abaixo:

$$C_p \approx 329,79 + 8,278 \times 10^{-2} T(K) \quad (\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (\text{A.1})$$

O calor específico da liga Cu-8%Sn líquida foi obtido substituindo-se a temperatura liquidus (1028°C) da liga na equação (A.1), resultando no valor abaixo:

$$C_p \approx 437,5 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\text{A.2})$$

• *Densidade*

A densidade da liga Cu-8%Sn líquida foi estimada através do recíproco do volume molar da liga líquida, obtido através de uma ponderação dos volumes molares dos metais líquidos puros²⁷³ pelas frações molares de Cu e Sn. O valor final foi:

$$\rho \approx 7903,9 \text{ kg.m}^{-3} \quad (\text{A.3})$$

A densidade da liga Cu-8%Sn sólida foi obtida diretamente da literatura²⁷²:

$$\rho \approx 8800 \text{ kg.m}^{-3} \quad (\text{A.4})$$

• *Calor Latente de Fusão*

O calor latente de fusão adotado para a liga Cu-8%Sn foi estimado a partir de uma ponderação dos calores latentes de fusão dos metais puros²⁷¹ pelas frações molares de Cu e Sn, resultando no valor:

$$\Delta H_f \approx 193.577 \text{ J.kg}^{-1} \quad (\text{A.5})$$

• *Condutividade Térmica*

A condutividade térmica da liga Cu-8%Sn líquida foi estimada utilizando-se a lei de Wiedemann-Franz-Lorenz, recomendada por Iida e Guthrie²⁷³. Esta lei relaciona a condutividade térmica de materiais onde a movimentação dos elétrons é o principal mecanismo responsável pela condução de calor¹⁰⁷. A resistividade elétrica da liga Cu-8%Sn líquida foi fornecida por Faber e Ziman²⁷⁴ à temperatura de 1200°C no valor aproximado de $37,8 \times 10^{-8} \text{ } \Omega.\text{m}$, resultando em uma condutividade térmica de:

$$K_L (\text{Cu-8\%Sn}, T = 1200^\circ\text{C}) \approx 95,48 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\text{A.6})$$

Pehlke, Jeyarajan e Wada²⁷⁵ utilizaram a relação $K_S \approx 1,99.K_L$, onde K_S e K_L são as condutividades do sólido e do líquido, respectivamente, próximas à temperatura liquidus. Esta relação foi empregada para estimar a condutividade térmica de algumas ligas de cobre líquidas a partir da condutividade no sólido. Esta relação foi, então, utilizada no presente trabalho para estimativa da condutividade térmica da liga Cu-

8%Sn sólida próxima à temperatura liquidus a partir da condutividade térmica da liga líquida. Através dos valores da condutividade térmica na temperatura liquidus e na temperatura de 20°C ($62 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)³² fez-se uma interpolação linear para o cálculo da condutividade em temperaturas intermediárias e a seguinte equação final foi obtida para a condutividade da liga sólida:

$$K_S (\text{Cu-8\%Sn}) \approx 24,8 + 0,13.T (\text{K}) \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (\text{A.7})$$

Esta equação aproximada fornece um valor de cerca de $86 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, para a condutividade térmica à 200°C, em boa concordância com o valor medido²⁷⁶ de $83,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para ligas Cu-6,65%Sn.

• *Energia de Interface Sólido-Líquido*

A energia de interface sólido-líquido da liga Cu-8%Sn foi estimada a partir de uma equação proposta na literatura²⁷⁸ para o cálculo da energia de interface sólido-líquido do cobre puro, resultando no seguinte valor para a temperatura liquidus:

$$\gamma_{\text{SL}} (T = 1028^\circ\text{C}) \approx 1,29 \text{ J.m}^{-2} \quad (\text{A.8})$$

• *Coefficiente de Difusão*

O coeficiente de difusão de estanho na liga Cu-8%Sn líquida foi estimado pela equação proposta por Roy e Chhabra²⁷⁷, que mostrou ser válida para o cálculo do coeficiente de difusão de diversos solutos em vários sistemas. O valor fornecido pela equação na temperatura de 1028°C é :

$$D_L (\text{Cu-8\%Sn}, T = 1028^\circ\text{C}) \approx 3,23 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1} \quad (\text{A.9})$$

O coeficiente de interdifusão na fase α ($\tilde{D}\alpha_{\text{Cu-Sn}}$) CFC do sistema Cu-Sn foi medido por Oikawa e Hosoi²⁷⁸ através do método de Matano-Boltzmann²⁷⁹ e a seguinte equação foi proposta e utilizada no presente trabalho:

$$\tilde{D}\alpha_{\text{Cu-Sn}} \approx 2,0 \times 10^{-6} \times 10^{13,3.N_{\text{Sn}}} \exp\left(\frac{-156.000}{8,314 \times T(\text{K})}\right) \quad (\text{m}^2.\text{s}^{-1}) \quad (\text{A.10})$$

onde N_{Sn} é a fração atômica de Sn e T , a temperatura.

Não há dados experimentais ou estimativas do coeficiente de interdifusão na fase β ($\tilde{D}\beta_{\text{Cu-Sn}}$) CCC, não-ordenada²⁶, do sistema Cu-Sn. Philibert²⁸⁰ apresentou

algumas regras empíricas para estimativa do coeficiente de autodifusão em diversos materiais metálicos e não-metálicos:

- o coeficiente de autodifusão em metais puros na temperatura de fusão $D(T_f)$ é aproximadamente igual para todos os materiais com uma mesma estrutura;
- a razão entre a energia de ativação para difusão e a temperatura de fusão (Q/T_f) é aproximadamente igual para todos os materiais com uma mesma estrutura;

Philibert²⁸⁰ mencionou, ainda, que estas regras poderiam ser aplicadas ao caso de ligas na falta de estimativas melhores.

Observa-se que as estruturas das fases α e β do sistema Cu-Sn são semelhantes às das fases α e β do sistema Cu-Zn e os diagramas de fase Cu-Sn e Cu-Zn são muito parecidos na região rica em Cu quando a temperatura de transformação peritética e o teor de saturação de soluto na fase α são ajustadas. As estruturas dos sistemas Cu-Zn e Cu-Sn são tão parecidas que existe até uma proposta de Zn equivalente²⁸¹, onde a adição de 1% (peso) de Sn tem efeito aproximado no diagrama de fases Cu-Zn equivalente ao se adicionar 2%(peso) de Zn. Conseqüentemente, uma estimativa do coeficiente de difusão na fase β do sistema Cu-Sn será obtida a partir de valores medidos no sistema Cu-Zn.

Utilizando-se os coeficientes de difusão medidos na solubilidade máxima de soluto (à temperatura dos peritéticos) na fase α para o sistema Cu-Sn²⁷⁸ e na fase α para o sistema Cu-Zn²⁷², observou-se que a relação $(\tilde{D}\alpha_{\text{Cu-Sn}}/\tilde{D}\alpha_{\text{Cu-Zn}}) \approx 0,15$ era aproximadamente constante para uma temperatura adimensional definida como $(T/T_{\text{peritético}})$ entre os valores de 0,8 a 1,0. $T_{\text{peritético}}$ é a temperatura da transformação peritética em cada sistema e T é a temperatura do sistema. Dessa forma, assumiu-se que :

$$\frac{\tilde{D}\beta_{\text{Cu-Sn}}}{\tilde{D}\beta_{\text{Cu-Zn}}} \approx \frac{\tilde{D}\alpha_{\text{Cu-Sn}}}{\tilde{D}\alpha_{\text{Cu-Zn}}} \approx 0,15 \quad (\text{A.11})$$

Logo:

$$\tilde{D}\beta_{\text{Cu-Sn}} \approx 0,15 \cdot \tilde{D}\beta_{\text{Cu-Zn}}(T^*) \approx 2,3 \times 10^{-7} \times \exp\left(\frac{-79.629}{8,314 \times 1,09 \times T(\text{K})}\right) \quad (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (\text{A.12})$$

onde $\tilde{D}\beta_{\text{Cu-Zn}}$ é o coeficiente de interdifusão da fase β não-ordenada do sistema Cu-Zn²⁷² e $T^* = T_x (T_{\text{peritético Cu-Zn}} / T_{\text{peritético Cu-Sn}})$.

Foi verificado que variações de uma ordem de grandeza do coeficiente $\tilde{D}\beta_{\text{Cu-Sn}}$ em relação ao estimado pela equação acima causavam alterações desprezíveis nos perfis de concentração de Sn obtidos pelo modelo numérico proposto.

A.2 Propriedades do Material da Parede Cilíndrica Isolante

• *Densidade*

O material da parede cilíndrica isolante (meio poroso), denominado Kalmin¹⁴⁰ TH, foi mencionado pelo fabricante ser basicamente um silicato de alumínio (Mulita). A densidade aparente do material foi obtida a partir das suas dimensões e seu peso, resultando no valor abaixo:

$$\rho \approx 340 \text{ kg.m}^{-3} \quad (\text{A.13})$$

A densidade teórica da Mulita é aproximadamente²⁸² 3.160 Kg.m^{-3} , permitindo estimar uma fração de vazios de cerca de 0,89.

• *Condutividade Térmica*

Não há dados experimentais ou estimativas para a condutividade térmica efetiva (K_{eff}) do material poroso da parede cilíndrica isolante à base de Mulita com uma fração de vazios de 0,89. Entretanto, existem dados²⁸³ para o caso da fração de vazios (w) 0,1 e 0,3, que estão descritos abaixo:

$$K_{\text{eff}}(w = 0,1) \approx 4,8 - 8,8 \times 10^{-4} \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (675\text{K} < T < 1475\text{K}) \quad (\text{A.14})$$

$$\approx 6,4 - 3,3 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (375\text{K} < T < 675\text{K}) \quad (\text{A.15})$$

$$K_{\text{eff}}(w = 0,3) \approx 3,2 - 3,8 \times 10^{-4} \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (675\text{K} < T < 1475\text{K}) \quad (\text{A.16})$$

$$\approx 5,0 - 3,0 \times 10^{-3} \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (475\text{K} < T < 675\text{K}) \quad (\text{A.17})$$

Estas equações foram obtidas a partir de interpolações dos dados de condutividade térmica obtidos no extremo das faixas de temperatura indicadas.

Utilizando estes dados experimentais em conjunto com o procedimento descrito por Geiger e Poirier¹⁰⁷, desenvolvido para o cálculo da condutividade térmica efetiva de leitos empacotados, obteve-se a condutividade térmica na Mulita com fração de vazios de 0,89. A utilização deste método requer a condutividade térmica do gás nos vazios (K_g), que será assumido como sendo ar. A condutividade térmica do ar está escrita abaixo:

$$K_g \approx 1,26 \times 10^{-2} + 5,3 \times 10^{-5} \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (\text{A.18})$$

O método sugerido por Geiger e Poirier¹⁰⁷ permite que a relação **Ks/Kg** (**Ks** = condutividade térmica das partículas sólidas) seja obtida a partir da relação **Keff/Kg** quando o transporte de calor por radiação entre as partículas for desprezível. Então, calcula-se **Ks/Kg** a partir de **Keff/Kg** disponível para as frações de vazios de 0,1 e 0,3. Em uma próxima etapa, o caminho inverso é feito, ou seja utiliza-se o valor de **Ks/Kg** estimado (este valor deveria ser igual para as duas frações de vazios) para calcular **Keff/Kg** para uma fração de vazios de 0,8. Conseqüentemente, obtendo-se **Keff/Kg** para fração de vazios de interesse, utiliza-se a equação de **Kg** para se obter **Keff**, que está indicado abaixo:

$$K_{eff} \approx 2,6 \times 10^{-2} + 1,1 \times 10^{-4} \cdot T \text{ (K)} \quad (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (\text{A.19})$$

• *Calor Específico*

O calor específico do material poroso do qual a parede cilíndrica isolante é feita foi calculado a partir de uma ponderação dos calores específicos da Mulita²⁸⁴ e do ar¹⁰⁷ utilizando suas frações volumétricas. A equação resultante utilizada está mostrada abaixo:

$$C_p \approx 1109 + 9,05 \times 10^{-3} \cdot T - \frac{5,9 \times 10^6}{T^2} \quad (\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (\text{A.20})$$

A.2 Coeficiente de Transferência de Calor entre a Parede Cilíndrica e o Meio Ambiente

O coeficiente de transferência de calor por convecção natural entre a superfície externa da parede cilíndrica e o meio-ambiente (**hc**) foi obtido a partir das relações entre números adimensionais para o caso de paredes ou cilindros verticais²⁸⁵. A equação final utilizada está escrita abaixo:

$$hc \approx 0,259 + 2,465 \cdot (T_{s\infty} \text{ (K)} - T_{\infty} \text{ (K)})^{1/4} \quad (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}) \quad (\text{A.21})$$

onde **T_{s∞}** é a temperatura na superfície externa da parede cilíndrica isolante e **T_∞** é a temperatura do meio-ambiente.