

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO,  
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO**

**JOSÉ LUÍS MANTOVANI MARTURANO**

*“Análise Microestrutural da Liga Cu-Sn-Pb-Zn e  
correlação com variáveis térmicas de solidificação”*

**São Paulo**

**2022**

**JOSÉ LUÍS MANTOVANI MARTURANO**

*“Análise Microestrutural da Liga Cu-Sn-Pb-Zn e  
correlação com variáveis térmicas de solidificação”*

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA DO  
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE SÃO PAULO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. GIVANILDO ALVES DOS SANTOS**

**São Paulo**

**2022**

## FICHA CATALOGRÁFICA

m375a Marturano, Jose Luis Mantovani  
Análise microestrutural da cu-sn-pb-zn e  
correlação com variáveis térmicas de solidificação  
/ Jose Luis Mantovani Marturano. São Paulo:  
[s.n.], 2022.  
69 f. il.

Orientador: Givanildo Alves dos Santos

Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia  
Mecânica) - Instituto Federal de Educação, Ciência  
e Tecnologia de São Paulo, IFSP, 2022.

1. Liga Cu-sn-pb-zn.. 2. Microestrutura. 3.  
Variáveis Térmicas de Solidificação. I. Instituto  
Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São  
Paulo II. Título.

CDD 620.1

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE SÃO PAULO

**MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**“ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA LIGA Cu-Sn-Pb-Zn E  
CORRELAÇÃO COM VARIÁVEIS TÉRMICAS DE  
SOLIDIFICAÇÃO”**

Autor: José Luís Mantovani Marturano

Orientador: Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou essa  
dissertação:

*Givanildo A. Santos*  
Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos  
IFSP - SPO

*Givanildo A. Santos*  
Prof. Dr. Manuel Venceslau Canté  
IFSP - SPO

*Givanildo A. Santos*  
Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório  
Unicamp

São Paulo, 25 de março de 2022

## DEDICATÓRIA

Dedico à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por tudo que me proporciona.

Aos gestores do Instituto Federal de São Paulo, que facilitaram o uso das instalações para elaboração da pesquisa.

Ao meu orientador Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos pela compreensão, paciência e apoio nas diversas etapas desse trabalho.

Aos amigos Anderson Marciel Barreto, Felipe Lopes Suzart, Luiz Paiva, Juliano Gonçalves pelo apoio durante o projeto.

Ao parceiro e amigo de pesquisa Anderson do Bonfim Gonzaga pelo incentivo e ajuda no projeto.

A Termomecânica por doar os materiais para análises e designação de laboratórios para Análises por MEV.

Ao professor Maurício Silva Nascimento pelo auxílio e suporte nas etapas de pesquisa e conclusão desse trabalho.

Ao Professor e amigo Wislei Riuper Ramos Osório pelas conversas e incentivo para o início e conclusão deste trabalho.

A minha esposa Nilce e meus filhos Carolina, Camila, Luiz Felipe e Luiza Aimi pela paciência que tiveram comigo durante as diversas etapas deste trabalho.

*"Em tudo dai graças..."*  
*Bíblia Sagrada: 1º Tessalonicenses 5:18*

MARTURANO, J, L, M. *Análise Microestrutural da Liga Cu-Sn-Pb-Zn e correlação com variáveis térmicas de solidificação*. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2022.

## RESUMO

O objetivo neste trabalho é analisar as influências das variáveis térmicas de solidificação na microestrutura e dureza da liga Cu-Sn-Pb-Zn obtida após a solidificação do lingote. A solidificação da liga se deu através de extração de calor direcionada em uma lingoteira de aço inoxidável AISI 304 montada em um dispositivo de resfriamento unidirecional ascendente. As microestruturas foram analisadas através de microscopia ótica (MO). As variáveis térmicas de solidificação, tais como velocidade de deslocamento da *isoterma liquidus* (VL), taxa de resfriamento (T) e gradiente térmico (GL) foram avaliadas em função da distância da superfície de extração de calor. As durezas foram medidas em função das posições dos termopares do lingote com as variáveis térmicas de solidificação. Com os resultados obtidos, conclui-se que os valores da velocidade de deslocamento da *isoterma liquidus* (VL), da taxa de resfriamento (T), do gradiente térmico (GL) são maiores para as posições mais próximas da superfície de troca de calor, conforme a literatura abundante. As amostras no sentido longitudinal apresentaram estrutura bruta de fusão com dendritas colunares (próximos a base de refrigeração) apresentando variação considerável na dureza (HV) e no sentido transversal e distante da base um aumento na presença de intermetálicos de chumbo apresentaram estrutura bruta de fusão com dendritas equiaxiais, com ligeira variação de dureza (HV) de aproximadamente 10 por cento, da liga considerada

**Palavras-chave:** Liga Cu-Sn-Pb-Zn. Microestrutura. Variáveis térmicas de solidificação.

## ABSTRACT

The aim in this present work is focused on the analysis of the influence of solidification thermal variables upon the microstructural array and hardness of the Cu-Sn-Pb-Zn alloy. A unidirectional ascending solidification system is provided by using an AISI 304 stainless steel mold. Optical microscopy (OM) is utilized in order to the microstructural array be evaluated. The solidification thermal variables, such as liquidus isothermal growth rate (VL), cooling rate (T) and thermal gradient (GL) are evaluated as a function of the distance from the heat extraction surface. The hardness are measured as a function of the positions of the thermocouples located into the ingot. From the experimental results, it is found that the values of the isothermal growth rate (VL), the cooling rate (T), and the thermal gradient (GL) at positions closer to the heat exchange surface are higher than other evaluated ones, as previously reported. The samples in the longitudinal direction have constituted columnar dendritic arrays (close to bottom ingot). Consequently, a considerable variation in hardness



(HV) is attained. On the other hand, at transversal direction and away from the bottom ingot, the lead intermetallics has increased. Besides, equiaxed dendritic spacings are constituted; and a slight variation in hardness (HV) of approximately 10 percent is attained.

**Key words:** Cu-Sn-Pb-Zn alloys, dendritic array, solidification, mechanical properties

.

## SUMÁRIO

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO.....	1
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA DO INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO.....	2
FICHA CATALOGRÁFICA .....	3
DEDICATÓRIA .....	5
AGRADECIMENTOS .....	6
ABSTRACT.....	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	16
LISTA DE SÍMBOLOS .....	17
Letras latinas.....	17
1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Considerações Iniciais.....	19
1.2 Justificativas e Relevâncias.....	22
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo Principal.....	23
2.2 Objetivos Específicos .....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 Cobre e Suas Ligas.....	23
3.2 Ligas de Bronze .....	25
4 SOLIDIFICAÇÃO .....	28
4.1 Estrutura de Solidificação .....	28
4.2 Macroestrutura de Solidificação.....	29
4.3 Estrutura Celular.....	30
4.4 Estrutura Dendrítica.....	31
4.5 Coeficiente de Redistribuição .....	34
4.6 Super-Resfriamento Constitucional .....	34
4.7 Formação da Microestrutura.....	35
4.8 Solidificação Unidirecional.....	36
Dentre as várias formas de processos de solidificação, temos o sistema unidirecional ascendente e o sistema unidirecional descendente.....	36
5 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	37
5.1 Procedimentos Experimentais .....	37
5.2 Equipamentos e Materiais Utilizados.....	37
5.3 Preparação da Liga Realização do Ensaio .....	42
5.4 Análise Macroestrutural e Microestrutural.....	45
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	49
6.1 Variáveis Térmicas de Solidificação .....	49
6.1.1 Curvas de Resfriamento .....	49
6.1.2 Tempo de Passagem da Isotherma <i>Liquidus</i> nas Posições Específicas.....	50
6.1.3 Velocidade da Isotherma <i>Liquidus</i> (VL) .....	51
6.1.4 Determinação da Taxa de Resfriamento (T).....	52

6.1.5 Determinação do Gradiente Térmico (GL) .....	52
6.2 Macrografia .....	53
6.3 Micrografia.....	54
6.3.1 Micrografia Longitudinal .....	54
6.3.2 Micrografia Transversal.....	56
6.4 Espaçamento Dendrítico .....	57
6.4.1 Espaçamento Dendrítico Primário ( $\lambda_1$ ) .....	57
6.4.2 Espaçamento Dendrítico Secundário ( $\lambda_2$ ).....	58
6.5 DETERMINAÇÃO DA FASE SECUNDÁRIA .....	59
6.5.1 Amostras do sentido longitudinal do lingote .....	59
6.5.2 Intermetálicos (Chumbo) .....	60
7 DUREZA .....	62
7.1 Amostras do sentido longitudinal do lingote .....	62
7.2 Amostras do sentido transversal do lingote .....	62
8 CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
8.1 Conclusões.....	64
8.2 Propostas para trabalhos futuros .....	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução dos metais ao longo da história .....	24
Figura 2 - Relação das Ligas de Cobre.....	25
Figura 3 - Diagrama de fases (Callister,2007).....	26
Figura 4 - Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (Goulart, 2005).....	29
Figura 5 - Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007).....	29
Figura 6 – Representação da Microestrutura dendrítica e seus níveis de ramificações (ROSA,2007) .....	31
Figura 7 - Avanço da interface difusa no processo de solidificação com super-resfriamento. ....	32
Figura 8 - Direções de crescimento esquemáticas: morfologia celular (A), morfologia de transição celular a dendrítica (B) e morfologia dendrítica (C), onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos. (Flemings, 1974; Osório, 2004; Santos,2015).....	32
Figura 9 - Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional em que ( $\lambda_1$ ), ( $\lambda_2$ ) e ( $\lambda_3$ ) são, respetivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (OSÓRIO, 2002; SANTOS, 2005) .....	33
Figura 10 – Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $k_0 < 1$ ; (b) $k_0 > 1$ ; $T_{liq}$ = Temperatura liquidus e $T_{sol}$ = temperatura solidus (GARCIA, 2007).....	34
Figura 11 - Indicação da região com super-resfriamento constitucional (GARCIA, 2007) .....	35
Figura 12 - Influência das variáveis de solidificação na microestrutura resultante. (ROSA, 2006) .	36
Figura 13 - Técnicas experimentais de solidificação unidirecional: (a) vertical ascendente e (b) vertical descendente. (Brito,2016).....	37
Figura 14 - Fluxograma de etapas da análise experimental .....	37
Figura 15 - Cadinho com a liga Cu-Sn-Pb-Zn cortada em pequenas barras. ....	38
Figura 16 - Serra de fita horizontal (NASCIMENTO, 2017) .....	39
Figura 17 - Balança de precisão (NASCIMENTO, 2017).....	39
Figura 18 - Cadinho sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017).....	40
Figura 19 - Forno de fusão sobre atmosfera de argônio (NASCIMENTO, 2017).....	40
Figura 20 - Lingoteira bipartida de aço sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017) .....	41
Figura 21 - Detalhe do mecanismo de solidificação, mostrando região de resfriamento da lingoteira(a); dispositivo de solidificação unidirecional ascendente(b) (NASCIMENTO, 2017) .....	42
Figura 22 - Sistema de aquisição de dados National Instruments .....	42
Figura 23 – Cadinho revestidos com Alumina e com os tarugos já pré cortados.....	43
Figura 24 - Visualização do Aparato experimental de Solidificação.....	43
Figura 25 - Levantamento das Curvas do Gradiente Térmico da função P (t) .....	45
Figura 26 - Procedimento experimental para determinação da função VL e T (SANTOS, 2005)...	45
Figura 27 - Lingote sendo retirado da lingoteira (a); Tarugo de bronze com termopares (b). ....	46
Figura 28 - Esquema dos cortes realizados no lingote para confecção das amostras para análises. ....	47

Figura 29 - Desenho dos cortes realizados no lingote para confecção das amostras para análises macrográficas (a); Tarugo cortado conforme desenho em disco de corte (b).....	48
Figura 30 - - Perfil dos corpos de prova para análise metalográfica (a); Corpos de provas embutidos em baquelite (b).....	48
Figura 31 - Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos dendríticos primários numa seção transversal .....	49
Figura 32 - Curvas de resfriamento para posições específicas da liga Cu-Sn-Pb-Zn .....	50
Figura 33 - Posição (P) em função do tempo de passagem da isoterma liquidus (L) para liga Cu-Sn-Pb-Zn.....	51
Figura 34 - Relação de Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (VL) em função da Posição. (P) para liga Cu-Sn-Pb-Zn.....	51
Figura 35 - Relação entre a taxa de resfriamento (T) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde .....	52
Figura 36 - Relação entre o gradiente térmico (GL) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde .....	53
Figura 37 - Macrografia do lingote resfriado.....	54
Figura 38 - Corte das amostras para Microestrutura longitudinal. Posição: (1) 0 a 5 mm; (2) 5 a 10 mm; (3) 10 ás 15 mm; (4) 15 a 20 mm; (5) 20 a 25 mm; (6) 25 a 38 mm; (7) 38 a 75 mm e (8) 75 à 100mm.....	54
Figura 39 - Micrografia longitudinal da Amostra 1(a); Micrografia longitudinal da Amostra 2(b), onde observa-se estrutura bruta de fusão com dendritas colunares e presença de intermetálicos (chumbo) dispersos na estrutura.....	55
Figura 40 - Corte das amostras para Microestrutura transversal. Posição: (1) 4 mm; (2) 8 mm; (3) 12 mm; (4) 16 mm; (5) 35 mm; (6) 53 mm; (7) 73 mm e (8) 98 mm.....	56
Figura 41 - Micrografia Transversal da Amostra 1(a); Amostra 2(b); Micrografia Transversal da Amostra 3(c); Micrografia Transversal da Amostra 4(d); estrutura bruta de fusão com dendritas equiaxiais e aproximadamente 15% de intermetálicos (chumbo) dispersos na estrutura .....	57
Figura 43 - Apresenta a formação de grãos equiaxiais constituídos de dimensões e orientações variadas. ....	58
Figura 44 - Gráfico das medições médias( $\mu\text{m}$ ) dos EDS.....	58
Figura 45 – Correlação entre de EDS em relação e VL.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 45 - Imagem Segmentada da Amostra evidenciando a presença de intermetálicos de Chumbo;.....	59
Figura 46 - Imagem Segmentada da Amostra evidenciando a presença de intermetálicos de Chumbo;.....	59
Figura 47 - Imagem Segmentada da Amostra evidenciando a presença de intermetálicos de Chumbo;.....	59
Figura 48 - Gráficos das fases 1 e 2 referente as durezas .....	60
Figura 49 - Gráficos das amostragens das partículas de chumbo por área.....	61

Figura 50 - Visualização Área Total(a); Imagem com definição de intermetálicos de chumbo(b) – CP1.....	62
Figura 51 - - Dureza em relação a posição de vazamento do lingote .....	63
Figura 52 – Percentuais de chumbo nas fases e Dureza (HV) em relação a posição(mm) .....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química para liga de Cobre na classificação UNS (em % em massa) .....	21
Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos bronzes trabalhados .....	28
Tabela 3 - Direções de crescimento dendrítico (GARCIA, 2007).....	33
Tabela 4 - Composição química e seus percentuais (Termomecanica São Paulo SA).....	38
Tabela 5 – Propriedades Físicas e mecânicas (Termomecanica São Paulo SA). .....	38
Tabela 6 - Valores medidos para EDS da liga Cu-Sn-Pb-Zn.....	58
Tabela 7 - Percentagens das Fases 1 e 2micrografia transversal. ....	60
Tabela 8 - Amostragem das áreas dos intermetálicos (Chumbo). ....	61
Tabela 9 - Resultados dos valores de dureza global obtidos para a liga solidificada para amostras obtidas por corte longitudinal. ....	62
Tabela 10 - Resultados dos valores de dureza global obtidos para a liga solidificada para amostras obtidas por corte Transversal.....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**ABAL** = Associação Brasileira do Alumínio

**ABNT** = Associação Brasileira de Normas Técnicas;

**AISI** = *American Iron and Steel Institute*;

**ASM** = American Society for Metals;

**ASTM** = *American Society for Testing and Materials*;

**CCC** = Cúbica de Corpo Centrado (estrutura atômica/célula unitária);

**CFC** = Cúbica de Faces Centradas (estrutura atômica/célula unitária);

**CNC** = Comando Numérico Computadorizado;

**EDP** = Espaçamento Dendrítico Primário [ $\mu\text{m}$ ];

**EDS** = Espaçamento Dendrítico Secundário [ $\mu\text{m}$ ];

**HC** = Hexagonal Compacta (estrutura atômica/célula unitária);

**LE** = Limite de escoamento [Pa];

**LRT** = Limite de Resistência à Tração [Pa];

**NI** = National Instruments;

**SRC** = Super-Resfriamento Constitucional;

**USB** = *Universal Serial Bus*;



## LISTA DE SÍMBOLOS

### Letras latinas

$C_0$  = concentração nominal da liga [% p];

$C_L$  = percentagens de soluto nas fases líquida em equilíbrio [% p];

$C_S$  = percentagens de soluto nas fases sólida em equilíbrio [% p];

$E$  = módulo de elasticidade longitudinal ou módulo de Young [Pa];

EDP = Espaçamento Dendrítico Primário [ $\mu\text{m}$ ];

EDS = Espaçamento Dendrítico Secundário [ $\mu\text{m}$ ];

$GL$  = gradiente térmico à frente da isoterma liquidus ou no líquido [K/mm];

$k_0$  = coeficiente de redistribuição do soluto [adimensional];

$P$  = posição correspondente à distância da interface metal/molde [mm];

$\dot{T}$  = taxa de resfriamento [K/s];

$T_{Liq}$  = temperatura *liquidus* [K];

$T_{Sol}$  = temperatura *solidus* [K];

$GL$  = gradiente de temperatura [k/mm]

$V_L$  = velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* [mm/s];

### Letras Gregas

$\epsilon$  = deformação de engenharia do material [adimensional];

$\sigma_e$  = limite de escoamento [Pa];

$\sigma_{m\acute{a}x.}$  = tensão máxima de tração [Pa];

$\sigma_y$  = *yield tensile strength* [Pa];

$\lambda_c$  = Espaçamento celular [ $\mu\text{m}$ ];

$\lambda_1$  = Espaçamento dendrítico primário (EDP) [ $\mu\text{m}$ ];

$\lambda_2$  = Espaçamento dendrítico secundário (EDS) [ $\mu\text{m}$ ];

$\lambda_3$  = Espaçamento dendrítico terciário [ $\mu\text{m}$ ];

$\partial P/\partial t$  = velocidade da isoterma *liquidus* [mm/s];

$\partial T/\partial t$  = taxas de resfriamento ou aquecimento [K/s];

$\Delta t$  = intervalo de tempo [s];

$\Delta T$  = intervalo de temperatura [K];

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações Iniciais

Um dos aspectos que tornam as ligas de Cobre interessantes como materiais de construção mecânica é o fato de se combinar com a maioria dos metais de engenharia, chamados de elementos de liga. Com essas associações, torna-se possível obter características tecnológicas ajustadas de acordo com a aplicação do produto final. Mas para isso, é preciso conhecer bem as vantagens e limitações de cada elemento da liga para fazer a melhor seleção.

A grande possibilidade ao fazer essas seleções de liga é que oferece à indústria uma grande variedade de combinações de resistência mecânica, resistência à corrosão, ao ataque de substâncias químicas, condutibilidade elétrica, usinabilidade, ductibilidade, formabilidade, entre outros benefícios.

A função de cada elemento da liga se altera de acordo com a quantidade dos elementos presentes na liga e com a sua interação com outros elementos. Em geral, podemos dividir os elementos entre:

- Elementos que conferem à liga a sua característica principal (resistência mecânica, resistência à corrosão, fluidez no preenchimento de moldes, etc.);
- Elementos que têm função acessória, como o controle de microestrutura, de impurezas e traços que prejudicam a fabricação ou a aplicação do produto, os quais devem ser controlados no seu teor máximo.

No setor industrial tem surgido um aprofundamento em pesquisas no âmbito tecnológico com o objetivo de se obter materiais em condições de aplicações críticas. Substanciais melhorias podem surgir em termos de eficiência nas propriedades mecânicas.

Citam-se como exemplo: juntas, mancais, peças para caixas de mudança manual e automática, motores elétricos, motor de arranque, etc. As ligas de cobre são muito utilizadas na indústria de manufatura pela composição de máquinas e equipamentos, devido às excelentes características de fundição e por possuir resistência mecânica associada a ductibilidade e boa usinabilidade, além de razoável resistência à corrosão (Osório, 2004).

Segundo Garcia (2011) o início do processo de solidificação é a temperatura inicial do metal líquido e, dependendo inicialmente de como se dará as formas de transporte de energia térmica a partir daquele instante. As paredes do molde, além de definir o formato da peça, atuará na transferência de calor do metal garantindo a mudança de fase. Conforme a cinética de solidificação, ocorrerão as transferências de calor e as taxas de resfriamento do metal da peça irão variar numa função direta. Portanto, a transferência de calor empregada na mudança de fase da massa metálica condicionará o arranjo

microestrutural.

Havendo um controle no processo de solidificação, poderão obter-se materiais com propriedades pré-definidas num range cada vez melhor de propriedades. Conforme a literatura tem mostrado recentemente há parâmetros térmicos significativos para o controle da microestrutura de solidificação, como velocidades de deslocamento do isoterma liquidus (VL), gradientes térmicos à frente da interface sólido/líquido (GL), taxas de resfriamento (T), e a composição química da liga (C0), todos sintetizados para ligas binárias no critério do super-resfriamento (Garcia, 2011).

As estruturas obtidas após o processo de solidificação determinam as propriedades intrínsecas da liga, influenciando nas características mecânicas pois estas dependem do tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões e das porosidades formadas. Mesmo determinados defeitos da estrutura bruta podem desaparecer macroscopicamente em processos posteriores de deformação plástica, mas a maioria deles permanecerá até o produto final (GARCIA, 2011).

O cobre destaca-se por sua ductilidade, resistência à corrosão e elevadas *condutividades térmica* e elétrica. Hoje, mais da metade do cobre produzido é utilizada em aplicações elétricas e eletrônicas. Isso porque o cobre forma ligas metálicas com mais facilidade que a maioria dos metais. Existe uma grande quantidade de ligas de cobre, cada uma com uma combinação única de propriedades que se adaptam às mais variadas aplicações, processos de fabricação e exigências técnicas. Como em todas as ligas metálicas, elementos de liga são adicionados ao cobre para promover alterações nas propriedades deste metal. Defeitos cristalinos, como átomos solutos, impactam a condutividade, sob o conceito de resistividade. A prata é uma exceção nas ligas de cobre, aumentando a condutividade. O cobre é mecanicamente conformado com facilidade e não se fragiliza a baixas temperaturas. Também detém considerável resistência à fadiga, o que o torna um material ideal para submissão a tensões cíclicas sem o perigo de fragilização (perda de ductilidade) e ruptura (Termomecanica São Paulo SA).

A dificuldade para especificações de ligas de cobre torna-se complexo devido as centenas de composições e tipos de ligas, produzindo muitas vezes uma indefinição na escolha dessas ligas. Porém por mais opções que existam, não passam de meia dúzia as condições distintas de trabalho em que se poderiam usar algumas poucas ligas realmente diferentes. Relacionados as normas mais adotadas:

- ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas (Brasil);
- UNS Unified Numbering System (USA);
- SAE Society of Automotive Engineers (USA);

O Cobre e suas ligas por sua vez são divididos em nove grandes grupos conforme sua composição (DAVIS, 2001):

- Cobre que contém um mínimo de 99,3% em massa de Cu;
- Ligas de alto cobre, que contém até 5% de elementos de liga;
- Ligas de cobre-zinco (latões), que contém até 40% de Zn, em massa;
- Ligas de cobre-estanho (bronzes de fósforo), que contém até 10% de Sn e 0,2% de P (percentuais em massa);
- Ligas de cobre-alumínio (bronzes de alumínio), que contém até 10% de Al, em massa;
- Ligas de cobre-silício (bronzes de silício), que contém até 3% de Si, em massa;
- Ligas de cobre-níquel, que contém até 30% de Ni, em massa;
- Ligas de cobre-zinco-níquel (pratas de níquel), que contém até 27% de Zn e 18% de Ni, percentuais em massa;
- Ligas especiais, que contém elementos de liga para aprimorar uma propriedade ou característica específica, por exemplo, usinabilidade.

Esses nove grupos são designados por um Sistema Unificado de Numeração (UNS- *Unified Numbering System*), onde cada designação consiste de cinco números que tem uma letra do prefixo "C", sendo que neste sistema, os números a partir de C10000 até C79999 denotam-se ligas forjadas. Enquanto ligas fundidas possuem designações variando de C80000 até C99999, conforme Tabela 1. Dentro dessas duas categorias, as composições são agrupadas em distintas famílias de ligas de cobre, incluindo os seis maiores grupos: cobres, Cobre de Alta liga, latões, bronzes, cobre-níquel e níquel-prata. As ligas que não se enquadram em um desses seis ramos são classificadas como "outras ligas de cobre-zinco", composições forjadas ou "ligas especiais", e composições fundidas. (DAVIS, 2001). Um dos exemplos é a liga CU-SN-PB-ZN que costuma ser usada em mancais de rolamento devido à presença de chumbo que tem capacidade de provocar um efeito lubrificante na liga sem perder sua capacidade de aguentar grandes esforços mecânicos exigidos por este tipo de dispositivo mecânico.

Tabela 1 - Composição química para liga de Cobre na classificação UNS (em % em massa)

Liga	Classificação UNS	Composição
Cobre comercialmente puro	C80100 – C81100	> 99% Cu
Ligas de alto teor de cobre	C81300 – C82800	> 94% Cu
Latões vermelhos ao chumbo	C83300 – C85800	Cu-Zn-Sn-Pb (75-89% Cu)
Latões amarelos ao chumbo	C85200 – C85800	Cu-Zn-Sn-Pb (57-74% Cu)
Bronzes ao chumbo e ao manganês	C86100 – C86800	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb
Bronzes e latões ao silício	C87300 – C87900	Cu-Zn-Si

Bronzes ao estanho e ao chumbo	C90200 – C94500	Cu-Sn-Zn-Pb
Bronzes ao níquel e ao estanho	C94700 – C94900	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb
Bronzes ao alumínio	C95200 – C95810	Cu-Al-Fe-Ni
Cobre-níquel	C96200 – C96800	Cu-Ni-Fe
Níquel prata	C97300 – C97800	Cu-Ni-Zn-Pb-Sn
Cobres ao chumbo	C98200 – C98800	Cu-Pb
Ligas especiais	C99300 – C99750	-

## 1.2 Justificativas e Relevâncias

As ligas de cobre têm sido cada vez mais utilizadas na aplicação de dispositivos e peças críticas no sistema produtivo, objetivando principalmente a redução de peso, e maior resistência mecânica e à corrosão. Essas ligas proporcionam significativos benefícios na substituição de materiais mais tradicionais das indústrias aeroespacial, automotiva, naval, dentre outras, devido as características intrínsecas desse metal. Tais características, fomentam pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de novos processos de produção que permitam produtos com propriedades mecânicas e superficiais, em função de parâmetros microestruturas.

A liga Cu-Sn-Pb-Zn faz parte desse conjunto de materiais. É uma liga com composição específica com alto teor de chumbo. O Pb é insolúvel nas ligas sólidas de bronze, ficando isolado sob a forma de pequenos módulos em uma matriz ternária de Cu-Sn-Pb-Zn. Possui boa conformabilidade e resistência à fadiga. Excelente soldabilidade. Permite trabalhar em sistemas com lubrificação precária. A partir das aplicações e características citadas, e da limitação de literatura, quanto ao comportamento térmico e mecânico no processo de produção, torna-se necessário seu estudo.

Com isso, estudos desenvolvidos em processos de solidificação de ligas de Cu-Sn-Pb-Zn, permitem obter conhecimentos que serão de grande interesse da comunidade científica e industrial.

Foram propostas equações experimentais que interrelacionam a velocidade de descolamento do isoterma *liquidus*.

A solidificação foi realizada utilizando a técnica de solidificação direcional ascendente que permite, para cada posição em função da distância da base do lingote, um tempo de resfriamento diferente, permitindo relacionar o tipo de estrutura com uma velocidade de resfriamento.

Foram utilizados para a realização deste trabalho a estrutura dos laboratórios do IFSP (Instituto Federal de São Paulo), e as definições da linha de pesquisa na área de

materiais para as diversas ligas metálicas, as quais obedecem os mesmos padrões de solidificação (GARCIA, 2007).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Principal**

No trabalho tem-se por o objetivo analisar as variáveis térmicas da liga cobre-ferro Cu-Sn-Pb-Zn solidificada de forma unidirecional ascendente com o estudo da macroestrutura e microestruturas obtidas. Serão estudadas as variáveis térmicas de solidificação como velocidade de deslocamento do isoterma liquidus (VL), taxa de resfriamento (T) e gradiente térmico (GL) todas em função da distância da superfície de extração de calor.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Para atingir o objetivo algumas etapas foram definidas:

- Montagem do aparato experimental e vazamento da liga;
- Levantamento dos dados das variáveis térmicas: Velocidade de deslocamento (VL), Taxa de resfriamento (T) e Gradiente térmico (GL);
- Comparação dos resultados com dados experimentais;
- Exame metalográfico para obtenção dos dados de: Dureza e Microestrutura;
- Determinação das equações experimentais e Valores de EDP e EDS;
- Verificação das fases e intermetálicos formados durante a solidificação.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1 Cobre e Suas Ligas**

O cobre, devido ao fato de ser encontrado na superfície da terra, foi o primeiro metal usado pelo homem. Inicialmente utilizado para produção de ferramentas, armas e objetos de decoração, tornou-se fundamental pela facilidade de manuseio. O cobre destaca-se por sua ductilidade, resistência à corrosão e elevadas condutividades térmica e elétrica. Hoje, mais da metade do cobre produzido é utilizada em aplicações elétricas e eletrônicas. Isso porque o cobre forma ligas metálicas com mais facilidade que a maioria dos metais. Existe uma grande quantidade de ligas de cobre, cada uma com uma combinação única de propriedades que se adaptam às mais variadas aplicações, processos de fabricação e exigências técnicas. Conforme Figura 1, podemos observar a evolução dos metais e suas

ligas.



Figura 1 - Evolução dos metais ao longo da história

Como em todas as ligas metálicas, elementos de liga são adicionados ao cobre para promover alterações nas propriedades deste metal. Defeitos cristalinos, como átomos solutos, impactam a condutividade, sob o conceito de resistividade. A prata é uma exceção nas ligas de cobre, aumentando a condutividade. O cobre é mecanicamente conformado com facilidade e não se fragiliza a baixas temperaturas. Também detém considerável resistência à fadiga, o que o torna um material ideal para submissão a tensões cíclicas sem o perigo de fragilização (perda de ductilidade) e ruptura. Tanto no setor automotivo, naval e aeronáutico têm surgido um aprofundamento em pesquisas no âmbito tecnológico com o objetivo de se obter em condições de aplicações críticas.

O cobre é um elemento metálico com número atômico 29 e peso atômico de 63,57. O seu símbolo químico é Cu, e suas valências são +1 e +2. Não é magnético e pode ser utilizado puro ou em ligas com outros metais que lhe conferem excelentes propriedades químicas e físicas, tais como:

- Ponto de Fusão: 1083°C;
- Densidade: 8,96 g / cm<sup>3</sup> (20°C);
- Ponto de ebulição: 2595°C;
- Coeficiente de dilatação térmica linear: 16,5 x 10<sup>-6</sup> cm/cm/°C (20°C);
- Resistividade elétrica: 1,673 x 10<sup>-6</sup> ohm.cm(20°C);
- Pressão de vapor: 101 mm Hg à 20°C;
- Condutividade elétrica: 101 % IACS à 20 °C;
- Calor específico: 0,0912 cal/g/°C (20°C);
- Forma cristalina: Cúbica de faces centradas;

O cobre é normalmente usado em sua forma pura, mas também pode ser combinado com outros metais para produzir uma enorme variedade de ligas. Conforme figura 2. Cada elemento adicionado ao cobre permite obter ligas com diferentes características tais como: maior dureza, resistência a corrosão, resistência mecânica, sinabilidade ou até para obter uma cor especial para combinar com certas aplicações.



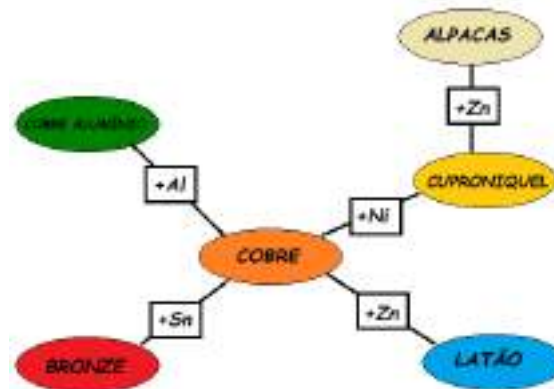


Figura 2 - Relação das Ligas de Cobre

### 3.2 Ligas de Bronze

Os bronzes, ligas cobre-estanho, apesar de serem largamente utilizadas pela indústria, ao longo dos anos foram sendo substituídos por outros tipos de matérias ou outras ligas. Mesmo assim, para determinados tipos de aplicações continuam sendo os materiais mais adequados, o que garante sua permanência no grupo dos materiais de engenharia mais utilizados na indústria.

Os átomos de estanho são maiores em comparação com os átomos de cobre, apesar disso possuem solubilidade relativamente elevada no cobre, e esses fatores conjugados proporcionam considerável resistência mecânica e dureza às ligas cobre-estanho, muito superior às dos latões com baixo teor de zinco. Por outro lado, ao contrário da resistência mecânica, a ductilidade diminui com o aumento do teor de estanho, e embora o bronze com 8 % de estanho seja bastante dúctil, não apresenta trabalhabilidade comparável à do latão com 30 % de zinco.

A solubilidade do estanho no cobre cai acentuadamente com o decréscimo da temperatura, mas abaixo de cerca de 300 °C a taxa de precipitação da fase épsilon é lenta, de modo que ligas que contêm até 10 % de estanho serão monofásicas (fase alfa) após homogeneização adequada e resfriamento até 25 °C. Termodinamicamente estas ligas poderiam ser endurecíveis por precipitação, já que a fase delta possui elevada dureza, porém a cinética de precipitação é muito lenta, o que faz com que o tempo necessário para atingir um valor de dureza seja excessivamente longo, inviabilizando a aplicação industrial deste tratamento térmico para estas ligas. Por exemplo, o envelhecimento do bronze com 10 % de estanho a 315 °C por 5 h não produz aumento significativo de dureza e resistência à tração.

O amplo intervalo entre as temperaturas liquidus e solidus fazem essas ligas suscetíveis à segregação durante a solidificação, mesmo as ligas com teores de estanho tão baixos como 8 %, que contêm fase delta, conforme Figura 3, como consequência da capacidade da região imediatamente externa às dendritas de fase alfa (matriz) conterem

até cerca de 13,5 %. A fase alfa reage com a fase líquida para formar uma certa quantidade de fase beta através de uma reação peritética. A fase beta assim formada decompõe-se por uma reação eutetóide em fase alfa e fase gama. Por sua vez a fase gama decompõe-se em fase alfa e fase delta. Esta sequência pode ser bastante complexa e depende da taxa de resfriamento.

Os bronzes com 10 % ou mais de estanho são usados em aplicações para mancais, que exigem elevada resistência mecânica para poder suportar pesadas cargas e o desgaste mecânico, o que só é possível devido ao significativo efeito de endurecimento por solução sólida (resistência mecânica) e à presença da fase delta, muito dura (resistência ao desgaste). Frequentemente estas ligas são usadas na condição fundida, sem tratamento térmico subsequente, para a fabricação de mancais, de modo que as propriedades iniciais dependem do desenvolvimento da fase delta durante o processo de solidificação. Se a liga for utilizada na condição fundida, as propriedades obtidas resultam unicamente das condições do processo de fundição. O fator principal é o tamanho do grão de fase alfa primária e a distribuição da fase delta na microestrutura da liga. Este tamanho de grão da fase alfa primária pode ser reduzida através do aumento da taxa de nucleação na fase líquida, conforme Figura 3 tanto por inoculação como pelo controle adequado da taxa de resfriamento. Quanto mais rápido o resfriamento, mais finas serão as dendritas de fase delta (Brooks,1988).

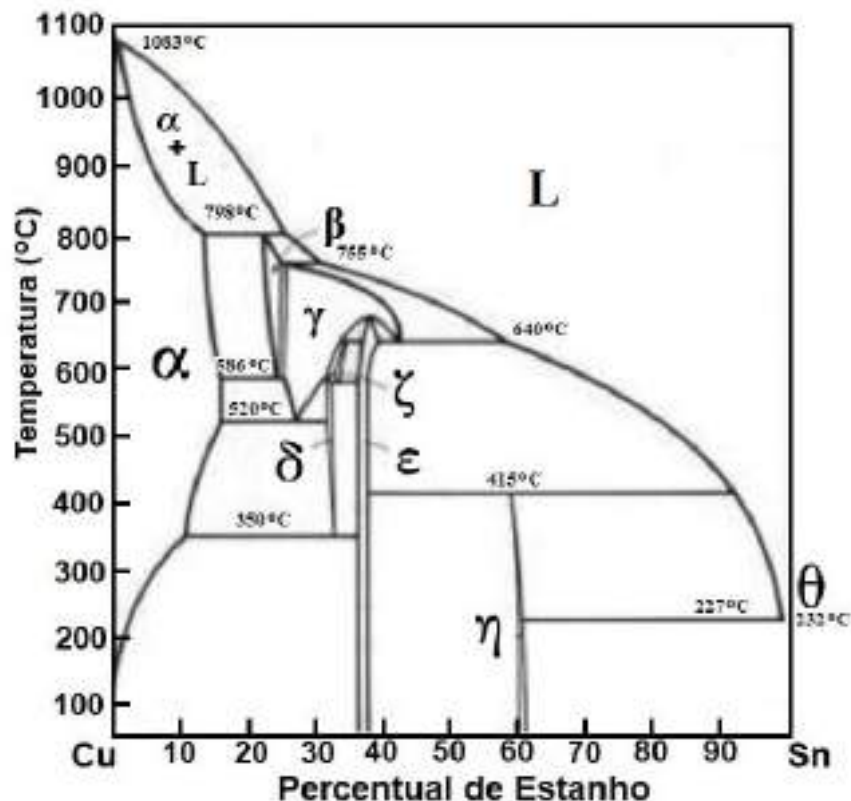


Figura 3 - Diagrama de fases (Callister,2007)

Os bronzes mais utilizados na indústria possuem teores de estanho variando entre

2 e 10 % para as ligas trabalhadas e entre 5 e 11 % para as ligas fundidas. À medida que o teor de estanho aumenta, também aumenta a resistência mecânica da liga até 15 % de estanho, porém a ductilidade diminui sensivelmente, principalmente a partir de 5 % de estanho. Entretanto, as propriedades mecânicas podem ser melhoradas com a adição de até 0,4 % de fósforo ou chumbo, o qual também atua como desoxidante, originando o chamado bronze fosforoso.

A microestrutura do bronze que contém até entre 8 e 16 % de estanho (dependendo das condições de resfriamento), é monofásica (fase alfa) e assim constituída por uma solução sólida de estanho em cobre. Acima desses teores inicia-se a precipitação de uma fase intermetálica, denominado delta, a qual é rica em estanho. A associação desta fase delta com uma matriz alfa dúctil resulta em um material com excelentes propriedades antifricção, o qual é muito usado para a fabricação de mancais.

Outra propriedade importante dos bronzes é a sua elevada resistência à corrosão, o que faz com que muitas de suas aplicações baseiem-se nesta propriedade. Em teores limitados o chumbo pode ser adicionado para melhorar as propriedades antifricção, a usinabilidade e a estanqueidade no caso de peças fundidas, enquanto a adição do zinco é importante para desoxidação (também no caso de peças fundidas) e para melhorar a resistência mecânica.

O sistema de classificação unificado do UNS divide o cobre em ligas trabalhadas e ligas fundidas, em uma análise individual das propriedades e aplicações dos bronzes mais utilizados industrialmente, temos:

Cu 89 – Sn 11 – Usado para a fabricação de engrenagens diversas.

Cu 88 – Sn 10 – Zn 2 – Utilizado em conexões de tubos grandes, engrenagens, parafusos, válvulas e flanges.

Cu 88 – Sn 6 – Zn 4,5 – Pb 1,5 – Usado em válvulas para temperaturas de até 290 °C, bombas de óleo e engrenagens.

Cu 87 – Sn 11 – Pb 1 – Ni 1 – Usado em buchas e engrenagens diversas.

Cu 85 – Sn 5 – Pb 9 – Zn 1 – É uma liga usada em mancais e buchas pequenas.

Cu 80 – Sn 10 – Pb 10 – Bronze usado na fabricação de mancais para altas velocidades e grandes pressões e mancais para laminadores.

Cu 78 – Sn 7 – Pb 15 – Bronze aplicado na fabricação de mancais para pressões médias e mancais para automóveis.

Cu 70 – Sn 5 – Pb 25 – Usado em mancais para altas velocidades e pequenas pressões.

Cu 85 – Sn 5 – Pb 5 – Zn 5 – É uma liga especial que apresenta alta fundibilidade, sendo utilizada na fabricação de peças de resistência média, mas com boa estanqueidade

e usinabilidade. É usada em geral na fabricação de válvulas para pequenas pressões e engrenagens de pequeno tamanho, entre outras aplicações (Gomes, 1987).

Na Tabela 2 apresentam-se um resumo de faixas de valores típicos das principais propriedades de alguns bronzes mais utilizados na indústria.

*Tabela 2 - Propriedades mecânicas dos bronzes trabalhados*

Liga (ASTM)	Composição	Limite de resistência à tração	Limite de escoamento	Alongamento (%)	Dureza Brinell (HB)	Limite de resistência à fadiga (MPa)
		(MPa)	(MPa)			
505	Cu98 Sn2	280-650	110-500	45-2	60-150	115-225
511	Cu96 Sn4	330-900	130-580	50-2	70-195	210-540
510	Cu95 Sn5	350-950	130-620	55-2	75-205	85-265
519	Cu94 Sn6	370-1000	150-760	60-2	80-225	195-210
521	Cu92 Sn8	420-1050	170-820	65-2	85-240	120-230
524	Cu90 Sn10	440-1000	190-850	65-3	95-245	120-225

## 4 SOLIDIFICAÇÃO

### 4.1 Estrutura de Solidificação

De todas as técnicas de processamento utilizadas na manufatura de materiais, a solidificação é provavelmente a mais importante. Todos os materiais metálicos e muitos materiais cerâmicos, vidros inorgânicos e polímeros termoplásticos são fundidos em algum momento durante o seu processamento. A solidificação inicia a partir da formação de pequenas partículas de sólido envolvidas pelo material líquido, que crescem atraindo mais átomos a sua superfície sólida, crescendo até completar a transformação total do material fundido em sólido (ASKELAND, 2010). A taxa de resfriamento desse material líquido influenciará a microestrutura resultante, que é associada a distribuição de defeitos e heterogeneidades químicas, o que definirá o perfil de características mecânicas e químicas do produto solidificado (GARCIA, 2007/2011). A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determina as propriedades do produto. Essa estrutura pode ser dividida em macroestrutura e microestrutura.

Considerando a devida preparação do material, a macroestrutura pode ser observada a olho nu ou com aumento ótico de até 10 vezes. Já a microestrutura pode ser observada com aumento ótico superior a 10 vezes. A figura 4 mostra a representação

esquemática de estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido por solidificação com fluxo de calor unidirecional, mostrando a transição colunar/equiaxial (SANTOS, 2015).

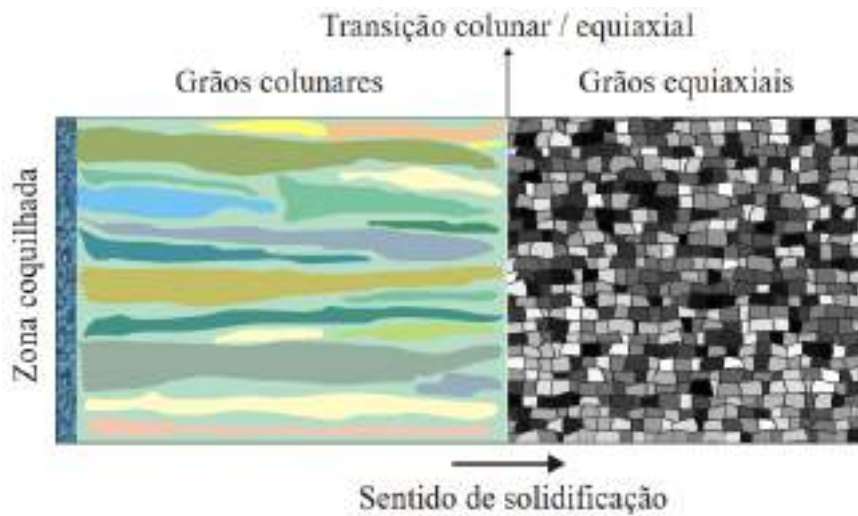


Figura 4 - Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (Goulart, 2005)

#### 4.2 Macroestrutura de Solidificação

A macroestrutura em lingotes fundidos geralmente apresenta três zonas distintas denominadas: zona coquilhada, zona colunar e zona equiaxial. Essas três zonas, apresentadas na figura 5, podem estar presentes num caso particular ou não. A origem de cada uma é objeto de intensa investigação teórica e experimental por causa da sua bem conhecida correlação entre sua estrutura e as propriedades mecânicas. (SIQUEIRA, 2002).

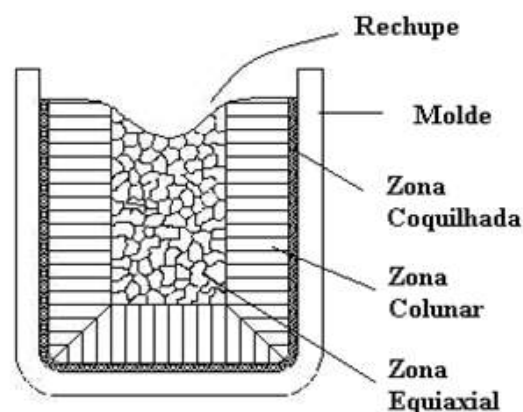


Figura 5 - Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007).

A zona coquilhada é uma banda estreita de grãos orientados de forma aleatória na superfície de contato com o molde de fundição e são os primeiros grãos a se formarem na solidificação. A zona colunar possui grãos alongados orientados que cresceram no sentido inverso a extração de calor. O crescimento da zona colunar ocorre a partir da zona coquilhada, já que os grãos que possuem direção cristalográfica no sentido da extração de calor têm crescimento preferencial em relação aos grãos que possuem direções diferentes.

Essa zona apresenta propriedades anisotrópicas. A zona equiaxial se forma após a zona colunar, normalmente posicionada na região central do lingote. Essa zona possui novos grãos, orientados aleatoriamente, caracterizando um comportamento isotrópico quanto as propriedades (ASKELAND, 2010). Dentre as macroestruturas apresentadas, a zona formada com grãos equiaxiais é a desejável na grande maioria das situações práticas, por causa da isotropia de suas propriedades mecânicas. A composição química da liga, a taxa de resfriamento e a interferência química no líquido a ser solidificado são determinantes para definir o tipo e o tamanho dos grãos formados.

O crescimento dos cristais colunares em direção ao centro do lingote continua enquanto o calor é progressivamente retirado por condução através do sólido e conduzido ao molde. Por outro lado, o líquido na região central do lingote também pode tornar-se super-resfriada tanto por efeito térmico quanto constitucional. Isso ocorrendo qualquer embrião de sólido que surgir cresce aleatoriamente, na forma de cristais e em direções aleatórias, conhecidos como equiaxiais. Dessa forma o crescimento da zona colunar pode ser bloqueado pela formação de uma zona equiaxial central.

Obviamente que a escolha do tipo da macroestrutura desejada dependerá fortemente das condições de projeto, da análise e conhecimento dos esforços mecânicos atuantes e principalmente da análise custo/benefício para obtenção da estrutura bruta.

### **4.3 Estrutura Celular**

Quando uma liga binária está em estado líquido e inicia seu processo de solidificação na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, geralmente se desenvolve na interface sólido/líquido uma estrutura celular. Esse super-resfriamento constitucional é suficiente para provocar instabilidade na interface sólido/líquido, o que provoca a formação de uma saliência que é responsável pela rejeição de soluto tanto longitudinalmente, quanto lateralmente provocando uma concentração do soluto nas regiões laterais superior ao encontrado em qualquer outro ponto do líquido e esta saliência adquire forma estável. Formando-se esta saliência estável ela espalha-se por toda a interface, o que se degenera em uma situação plana em uma rede de saliências, conhecidas como interface celular ou estrutura celular, este tipo de crescimento é mostrado na Figura 6. Esse crescimento de células regulares se dá a baixas velocidades e de forma perpendicular com a interface sólido/líquido e com sentido semelhante ao da extração de calor, não sendo dependente da orientação cristalográfica. Resultados experimentais com ligas de Pb - 0,01 Sn (% em massa) mostram a transição da interface plana a celular para esta liga relacionando um valor crítico de  $GL/VL$  proporcional com a concentração nominal de soluto. Em velocidades próximas à velocidade crítica com instabilidade na interface

planar, o espaçamento celular diminui com o aumento da velocidade. Entretanto em velocidades próximas da região de transição célula-dendrita, o espaçamento celular tem a tendência de aumentar de forma acentuada (ESHELMAN et al.,1988). Em sistemas com  $k > 1$  o solvente que é segregado nos contornos celulares, enquanto a concentração do soluto é maior no centro das células (GARCIA, 2007).

#### 4.4 Estrutura Dendrítica

Algumas vezes os grãos colunares desenvolvem várias ramificações, as quais são chamadas de estruturas dendríticas. O termo dendrita é de origem grega onde dendro significa árvore, devido a semelhança com a ramificação das árvores. Uma estrutura dendrítica totalmente desenvolvida possui três níveis de ramificações. O braço primário, correspondente à espinha dorsal da estrutura dendrítica, os braços secundários que são ortogonais ao braço primário e os braços terciários que crescem paralelos ao braço primário, conforme mostra-se na Figura 6. Visto que, as distâncias entre os braços dendríticos são definidos como espaçamento intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada (ROCHA, 2003)

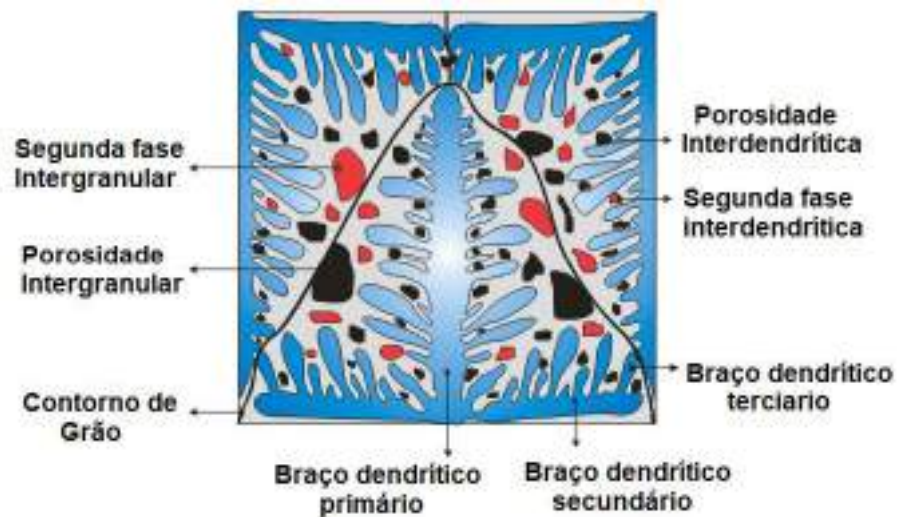


Figura 6 – Representação da Microestrutura dendrítica e seus níveis de ramificações (ROSA,2007)

Na solidificação de metais puros, conforme Figura 7, a formação de estrutura dendrítica ocorre devido à presença de super-resfriamento da fase líquida, ou seja, a temperatura da fase líquida se encontra abaixo da temperatura de fusão do metal. Esse super-resfriamento permite que instabilidades na interface sólido/líquido avancem para dentro da fase líquida e encontrem temperatura propícia para se desenvolver e criar ramificações (GARCIA, 2007)

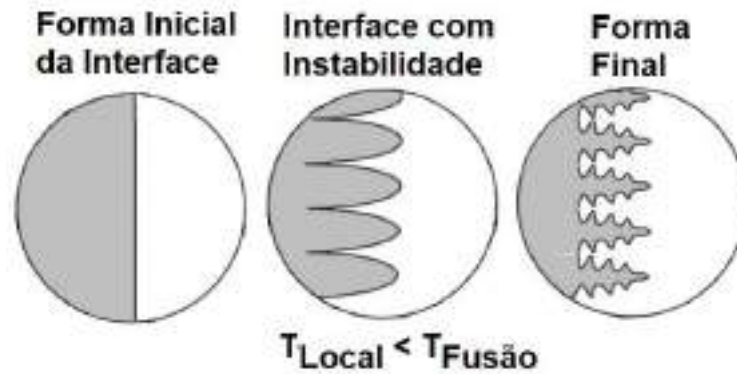


Figura 7 - Avanço da interface difusa no processo de solidificação com super-resfriamento. (Adaptado Garcia, 2007).

Já no processo de solidificação de ligas metálicas, as estruturas dendríticas formam-se devido ao super-resfriamento constitucional, que é provocado pelo acúmulo de soluto a frente da interface sólido/líquido (GARCIA, 2007).

Alguns autores como Flemings (1974) e Kurz & Fisher (1981; 1992) propõem que a transição morfológica celular para dendrítica, conforme figura 8, tende a ocorrer, quando as condições de solidificação são tais que a direção cristalográfica passa a exercer maior influência sobre a direção de crescimento

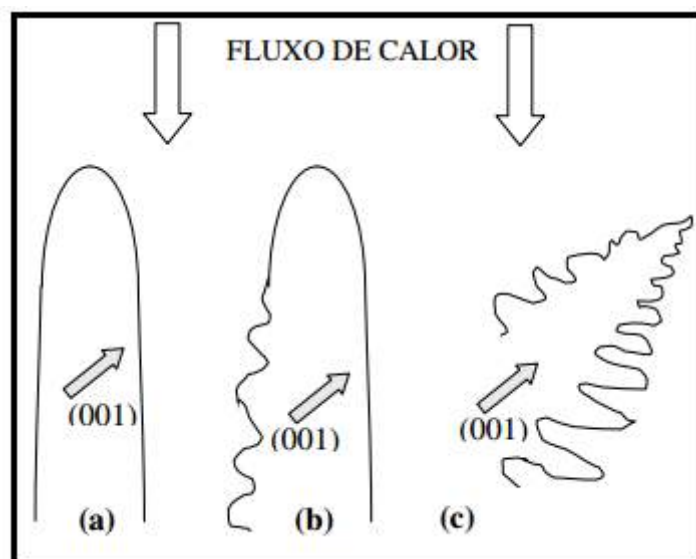


Figura 8 - Direções de crescimento esquemáticas: morfologia celular (A), morfologia de transição celular a dendrítica (B) e morfologia dendrítica (C), onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos. (Flemings, 1974; Osório, 2004; Santos, 2015)

À medida que a velocidade de crescimento é aumentada, começa o surgimento de perturbações laterais que são denominadas de ramificações ou braços secundários, e definem claramente o tipo de estrutura denominada dendrítica. As ramificações primárias crescem na direção dos eixos principais de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina, conforme apresentado na Tabela 3.



Tabela 3 - Direções de crescimento dendrítico (GARCIA, 2007).

Material	Estrutura	Direção preferencial
Fe, Latão $\beta$	cúbica de corpo centrado	$\langle 100 \rangle$
Al, Cu, Ag, Au, Pb	cúbica de face centrada	$\langle 100 \rangle$
Zn, Cd, Mg	hexagonal compacta	$\langle 1010 \rangle$
Sn	tetragonal	$\langle 110 \rangle$

Dentre os tipos de microestrutura, a dendrítica é a mais comumente observada durante o processamento de estruturas de solidificação de ligas (KURZ, TRIVEDI, 1990). Um modo muito utilizado para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada consiste na medida dos espaçamentos celulares ( $\lambda_c$ ) para crescimento celular ou dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) ou de maior ordem para crescimento dendrítico. Esses espaçamentos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação.

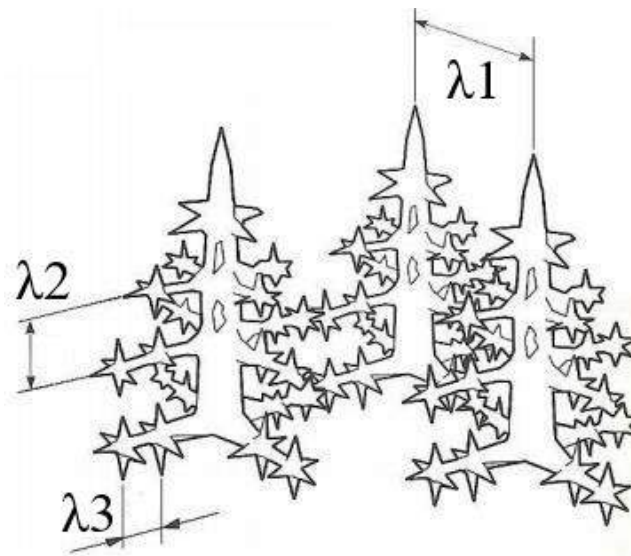


Figura 9 - Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional em que ( $\lambda_1$ ), ( $\lambda_2$ ) e ( $\lambda_3$ ) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (OSÓRIO, 2002; SANTOS, 2005)

Na Figura 9 ilustram-se condições esquemáticas de um crescimento unidirecional que permitem observar os espaçamentos interdendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) e terciários ( $\lambda_3$ ).

Sob os pontos de vista tecnológico e científico, as medidas dos espaçamentos interdendríticos primários (EDP ou  $\lambda_1$ ) e secundários (EDS ou  $\lambda_2$ ) têm a apresentado grande importância, já que exercem influência sobre as propriedades mecânicas, tanto de componentes fundidos quanto daqueles trabalhados mecanicamente. Existem vários trabalhos que propõem modelos analíticos e experimentais, correlacionando o crescimento dendrítico primário e secundário com parâmetros térmicos (gradiente térmico, velocidade de crescimento e tempo de solidificação) e/ou com a resposta mecânica da estrutura bruta

de solidificação (FLEMINGS, 1974; KURZ & FISHER, 1984; QUARESMA, 2000; OSÓRIO *et al.*, 2002; ROCHA *et al.*, 2003; PEIXOTO, 2009).

#### 4.5 Coeficiente de Redistribuição

A incorporação de um soluto a um solvente leva à formação de uma solução binária que pode ser caracterizada por um coeficiente de redistribuição ( $k$ ), que pode ser definida, em caso de soluções que apresentam fases com estados de agregação sólido e líquido a uma determinada temperatura como sendo a razão entre a concentração de soluto no sólido ( $C_S$ ) e a concentração de soluto no líquido ( $C_L$ ):

Os diagramas de fase permitem a determinação do coeficiente de redistribuição no equilíbrio em função da concentração de soluto e da temperatura. Supondo as linhas *solidus* e *liquidus* como retas, o valor de  $k$  será constante, facilitando as abordagens teóricas sem afetar significativamente as conclusões. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido for menor que no líquido, o coeficiente de redistribuição ( $k_0$ ) será menor que a unidade (Figura 10a) e na situação oposta será maior que a unidade, (Figura 10b).

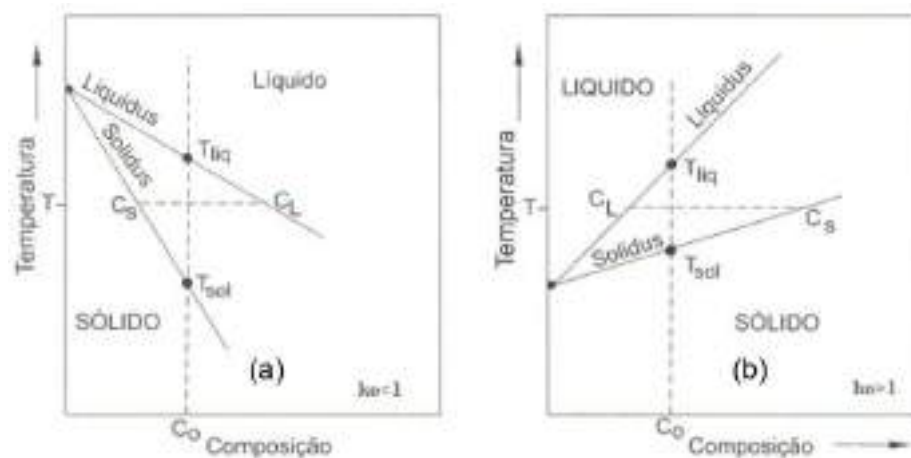


Figura 10 – Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a)  $k_0 < 1$ ; (b)  $k_0 > 1$ ;  $T_{liq}$ = Temperatura liquidus e  $T_{sol}$ = temperatura solidus (GARCIA, 2007)

#### 4.6 Super-Resfriamento Constitucional

A Figura 10a mostra um esquema representativo de um diagrama de fases para uma liga monofásica com  $k_0 < 1$ . Numa condição de equilíbrio o processo de solidificação inicia quando a temperatura do líquido atinge  $T_{liq}$  e termina quando se atinge a temperatura  $T_{sol}$ . A composição do sólido que se forma à temperatura difere da composição do líquido e é dada por  $k_0 C_0$ , que é menor que a concentração original do líquido ( $C_0$ , sendo o soluto em excesso rejeitado para a interface sólido/líquido. Se não houver tempo para que esse soluto em excesso sofra difusão no líquido, ele se acumulará

junto a interface sólido/líquido, formando um perfil de soluto que tem seu ponto máximo junto a esta interface e diminui progressivamente até a concentração uniforme do líquido, conforme esquematizado na figura 11a. O perfil de acumulação de soluto no líquido corresponderá um perfil inverso de temperaturas *liquidus*, já que  $T_{Sol}$  diminui à medida que a concentração aumenta, conforme figura 11b. Se o gradiente de temperaturas no líquido for igual a  $T_{R2}$ , haverá uma região sombreada conforme figura 11b na qual o líquido estará super-resfriado pelo efeito constitucional, caracterizando o super-resfriamento constitucional. Essa situação permite o crescimento estável de protuberâncias que se formam a partir da interface. No caso de um gradiente de temperatura  $T_{R1}$  não haverá super-resfriamento constitucional.

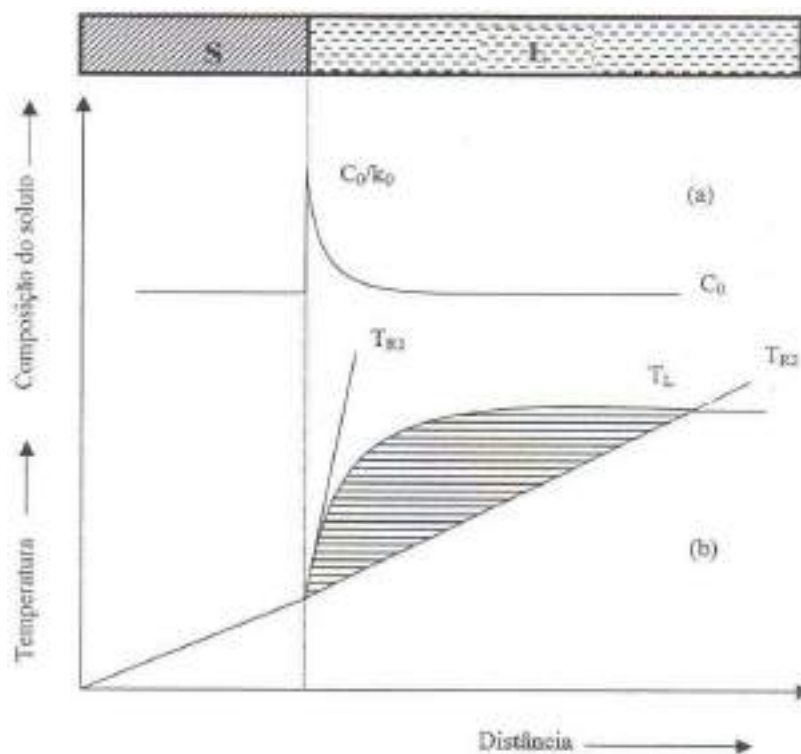


Figura 11 - Indicação da região com super-resfriamento constitucional (GARCIA, 2007)

#### 4.7 Formação da Microestrutura

Compreender e controlar microestruturas durante a solidificação continua a apresentar numerosos desafios científicos e tecnológicos (ASTA et al., 2009) sendo o controle da microestrutura essencial para qualquer atividade de processamento (BOETTINGER et al., 2000). O tipo de microestrutura de solidificação, apresentado na figura 12, que se forma na transição sólido/líquido depende de variáveis como o grau de super-resfriamento, o gradiente térmico à frente da interface, a velocidade da interface e a concentração de soluto. Uma interface plana, por exemplo, ocorre em situações de baixas velocidades de resfriamento ( $V_L$ ), baixa concentração de soluto ( $C_0$ ) baixo grau de super-

resfriamento constitucional (SRC) e altas taxas de gradiente térmico ( $G_L$ ) que se torna improvável obter essa estrutura em condições operacionais na maioria das operações metalúrgicas em um sistema metal/molde (GARCIA, 2007).

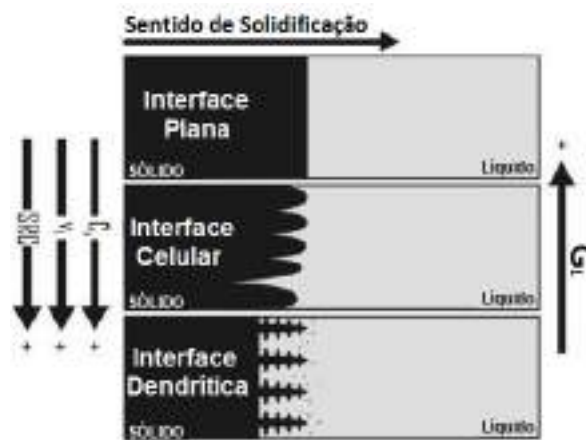


Figura 12 - Influência das variáveis de solidificação na microestrutura resultante. (ROSA, 2006)

#### 4.8 Solidificação Unidirecional

Dentre as várias formas de processos de solidificação, temos o sistema unidirecional ascendente e o sistema unidirecional descendente.

**Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente (SUVA):** Um fator interessante neste ensaio experimental é que, como a solidificação se dá no sentido vertical ascendente, o soluto/solvente rejeitado à frente da solidificação pode instabilizar o líquido. Dependendo da composição soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume total de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma estável em relação movimentação do líquido. Por outro lado, poderá ocorrer numa situação oposta uma convecção induzida por diferença de densidades. Como a temperatura no líquido é crescente na direção ascendente o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem transferências de calor por diferenças de temperatura, figura 13a.

**Solidificação Unidirecional Vertical Descendente (SUVD):** A solidificação ocorre em conjunto com a ação da força de gravidade, isto faz com que o lingote de desloque do contato da face refrigerada, proporcionando no processo, uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente. Nesse processo há uma tendência maior de ocorrer uma convecção natural, devido ao aumento da temperatura no líquido em direção a base que é isolada termicamente. Se o soluto rejeitado produzir um líquido interdendrítico de maior massa específica que o líquido nominal com certeza ocorrerá também movimento convectivo provocado por diferenças de concentração, figura 13b.

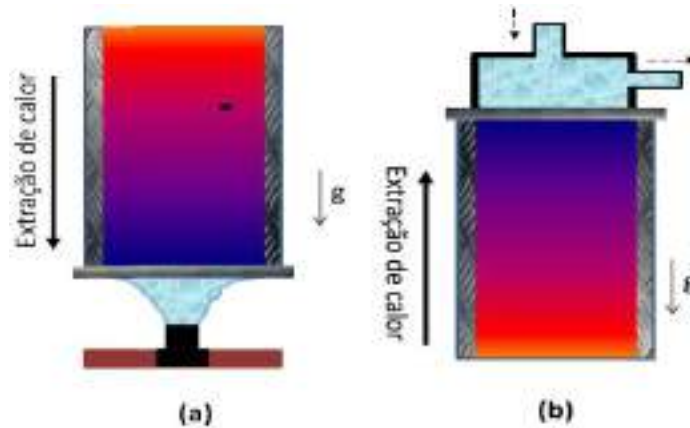


Figura 13 - Técnicas experimentais de solidificação unidirecional: (a) vertical ascendente e (b) vertical descendente. (Brito,2016)

## 5 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 5.1 Procedimentos Experimentais

A análise experimental obedecerá ao fluxograma apresentado na Figura 14.

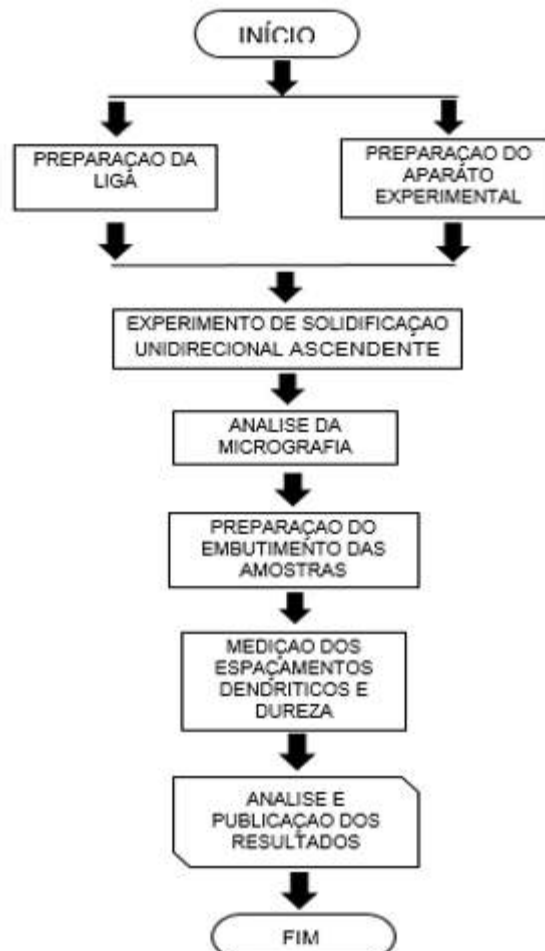


Figura 14 - Fluxograma de etapas da análise experimental

### 5.2 Equipamentos e Materiais Utilizados

O material disponibilizado pela Termomecânica para este experimento é uma liga de Bronze contendo as composições químicas conforme Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química e seus percentuais (Termomecanica São Paulo SA).

Liga	Norma	Elementos (% em massa)			
		Cu	Pb	Sn	Zn
Cu-Sn-PB-Zn	SAE	73,0	15,0	4,0	8,0

A liga Cu-Sn-Pb-Zn é uma liga de grande aplicabilidade tecnológicas devido as suas propriedades físicas e mecânicas, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades Físicas e mecânicas (Termomecanica São Paulo SA).

Propriedades	Valores
Limite de resistência à tração	265 MPa
Limite de escoamento (0,2%)	157 MPa
Alongamento	23%
Dureza	75 Brinell
Temperatura <i>Liquidus</i>	940 °C (1724 ° F)
Calor específico	380 J / kg K (0,09 Btu / lb ° F) a 20 ° C (68 ° F)
Condutividade térmica	0,17 cal/cms <sup>0</sup>
Condutividade elétrica	15,0% I.A.C.S
Resistividade elétrica	160 nm a 20 ° C (68 ° F)
Densidade	9,03 g/cm <sup>3</sup>

A liga costuma ser usada em mancais de rolamento devido a presença de chumbo que tem capacidade do provocar um efeito lubrificante na liga sem perder sua capacidade de aguentar grandes esforços mecânicos exigidos por este tipo de dispositivo mecânico.

Para a realização dos experimentos, tais como preparação, vazamento e cortes para análise foram utilizados os seguintes itens:

- A) Matéria-Prima: A Liga de Bronze, já fundida com os componentes químicos já mensurados em sua percentagem especifica, utilizado foi obtido em forma de tarugo, com medidas aproximadas de 120mm x diâmetro de 30mm, conforme Figura 15.



Figura 15 - Cadinho com a liga Cu-Sn-Pb-Zn cortada em pequenas barras.

Serra de Fita Horizontal Romarfra RMF.250-E: O equipamento foi utilizado para o corte dos tarugos em pedaços menores de forma a facilitar a colocação no cadinho e fusão da liga, conforme Figura 16.



Figura 16 - Serra de fita horizontal (NASCIMENTO, 2017)

- c) Balança Eletrônica: Balança marca Knwaagen com precisão de 0,01g. utilizada para pesagem da quantidade exata de material com base no cálculo de volume, obtido através do peso específico da material. Este equipamento está disponível no IFSP Campus São Paulo na área de Mecânica no Laboratório do Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica sala 811, conforme Figura 17



Figura 17 - Balança de precisão (NASCIMENTO, 2017)

- D) Cadinho: Para a fusão da Liga de Bronze, cuja temperatura liquidus (TL) é de 940°C, foi um cadinho de grafite-argila da marca Morgan do modelo SalamanderGrafinox A8, conforme figura 18.



Figura 18 - Cadinho sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017)

- E) Forno Elétrico: O forno que será utilizado para fundir a liga de bronze em uma temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$  é um forno tipo mufla da marca Fortelab Modelo MAC 1700/80, que pode alcançar a temperatura de operação de  $1720^{\circ}\text{C}$ , conforme Figura 19.



Figura 19 - Forno de fusão sobre atmosfera de argônio (NASCIMENTO, 2017)

- F) Lingoteira Bipartida: A lingoteira fabricada em Aço de aço inoxidável AISI 304, com diâmetro externo de 65mm e diâmetro interno de 60mm e comprimento de 150mm, sua base é uma chapa de grafite de 6mm de espessura, bipartida foi montada e fixada com braçadeiras com os termopares Tipo K devidamente posicionados para o levantamento dos coeficientes de temperatura, nas medidas de 4, 8, 12, 16, 35,



53, 73 e 98 milímetros em relação a base, conforme Figura 20, sendo revestido internamente com alumina, para isolamento térmico do molde



Figura 20 - Lingoteira bipartida de aço sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017)

G) Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: O referido equipamento é um forno elétrico com resistência de fio kanthal A1, alimentado por 220V, de aproximadamente 8 kW de potência, controlado por um controlador de temperatura eletrônico com controle On/Off, e com um sensor de temperatura Termopar a fio. O forno é revestido internamente com uma camada de 50mm de fibra de cerâmica, para isolamento térmico e resistências fundidas diretamente na estrutura. Na parte inferior possui um sistema tubular de aço inoxidável de entrada de água para refrigeração do molde, proveniente da bomba d'água, cuja finalidade é manter uma pressão constante no experimento. O sistema de bombeamento de água é composto por uma bomba e um medidor de vazão, o acionamento é manual e empírico, sendo este o sistema que controla a temperatura do processo de solidificação. A lingoteira alojada no interior do forno estará apoiada em um tubo, conectado ao duto responsável por levar a água bombeada a base do lingote. Há um tubo para a entrada e saída de água que retorna ao reservatório inicial, antes passando por um resfriamento para se garanta um processo contínuo de resfriamento, o que está em destaque na Figura 21.

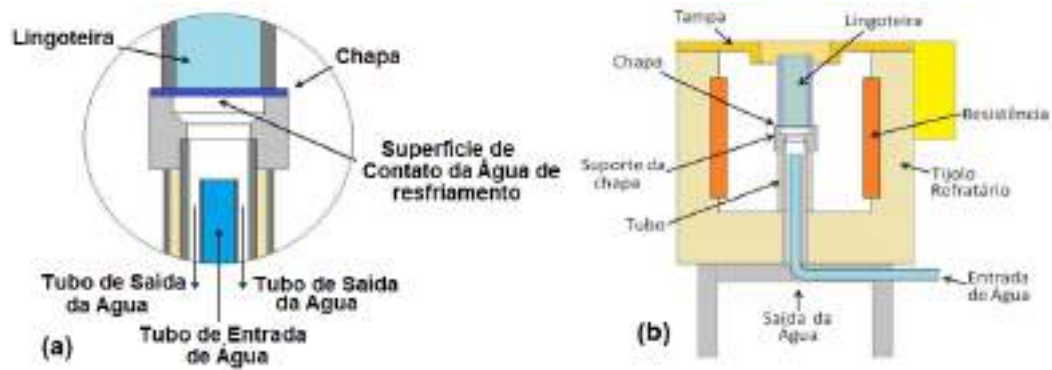


Figura 21 - Detalhe do mecanismo de solidificação, mostrando região de resfriamento da lingoteira(a); dispositivo de solidificação unidirecional ascendente(b) (NASCIMENTO, 2017)

H) Sistema de Aquisição de Dados: composto por dois componentes sendo: um módulo de entrada de termopar marca NI 9212 da National Instruments com oito canais, resolução de entrada analógica de 24 bits, faixa de tensão de -78,125 mV até 78,125 mV; um chassi NI cDAQ 9171 do mesmo fabricante que permite a transmissão dos dados a um computador pela porta USB, conforme figura 22



Figura 22 - Sistema de aquisição de dados *National Instruments*

### 5.3 Preparação da Liga Realização do Ensaio

A liga de bronze foi fornecida em tarugos que foram cortadas na serra de fita transversal em pedaços menores de aproximadamente 30mm no comprimento adequado para serem inseridas dentro do cadinho, conforme Figura 23 e levadas ao forno de fusão tipo mufla. O cadinho foi previamente preparado com alumina em seu interior.

A lingoteira foi preparada com os termopares e a alumina em seu interior sobre a chapa de grafite. Os termopares foram posicionados de forma não alinhada como forma de evitar a influência do metal líquido.



Figura 23 – Cadinho revestidos com Alumina e com os tarugos já pré cortados

Todo o aparato experimental é composto pelo dispositivo de solidificação unidirecional, painel de controle do forno, sistema de aquisição de dados ligados aos termopares, computador que possibilita a visualização e registro dos dados e mecanismo de resfriamento com mangueiras, bomba, tanque com água e ventoinha para resfriamento do fluido conforme Figura 24.



Figura 24 - Visualização do Aparato experimental de Solidificação

Na etapa de fusão da liga Cu-Sn-Pb-Zn foram necessário inserir o cadinho dentro do forno e fundir a uma temperatura acima da temperatura Liquidus ( $940^{\circ}\text{C}$ ), aproximadamente 10% a fim de assegurar que o material permanecesse no estado líquido durante a operação. O cadinho foi retirado do forno após atingir a temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$ , com auxílio de uma barra de grafite realizou-se a homogeneização do material. Em seguida

o material retornou ao forno por aproximadamente mais 10 minutos. Ao atingir uma temperatura de 15% acima da TL (TL = 940°C), o material foi vazado no cadinho no interior do forno já pré-aquecido para a temperatura de vazamento, a bomba d'água foi ligada, direcionando a água na parte inferior da lingoteira e o forno de solidificação foi simultaneamente desligado. Desta forma, a solidificação teve início no sentido ascendente. Após o metal líquido ser vazado na lingoteira, o sistema de aquisição de dados foi ligado e as temperaturas foram monitoradas e registradas durante a solidificação em condições transientes a extração de calor. Com auxílio do programa National Instruments V15 foi possível monitorar a curva de resfriamento lento, levando em consideração a evolução da temperatura em função do tempo. As variáveis térmicas de solidificação (VL, TSL,  $\dot{T}$ , GL) foram determinadas experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento lento. Todo o experimento foi realizado em ambiente controlado livre de contaminações principalmente química, pois a liga Cu-Sn-Pb-Zn é suscetível a corrosão em ambientes sobre a presença de elementos químicos como o cloro por exemplo por conter grande concentração de chumbo que atua como elemento lubrificante na liga. Elementos corrosivos costumam ser usados na limpeza da liga, mas atacam a liga provocando corrosão na mesma, para isso tem sido buscado alternativas para executar este processo de limpeza, sem ser tão agressivo, sendo que o ditiocarbamato parabânico (DTC) tem sido mais eficiente do que o DTC glicoril (D'ARS DE FIGUEIREDO et al., 2013).

As variáveis térmicas de solidificação são determinadas experimentalmente pelas curvas de perfil térmico, obtidas a partir do registro das temperaturas medidas pelos termopares durante a evolução do processo de solidificação para cada liga.

A velocidade experimental do isoterma *liquidus* (VL) é determinada por meio da derivada da função  $P=f(t)$ , isto é,  $VL=dP/dt$ . A função  $P=f(t)$  é obtida experimentalmente a partir das interseções da reta da temperatura *liquidus* (TL), traçada como uma reta paralela ao eixo dos tempos, com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, conforme Figura 25.

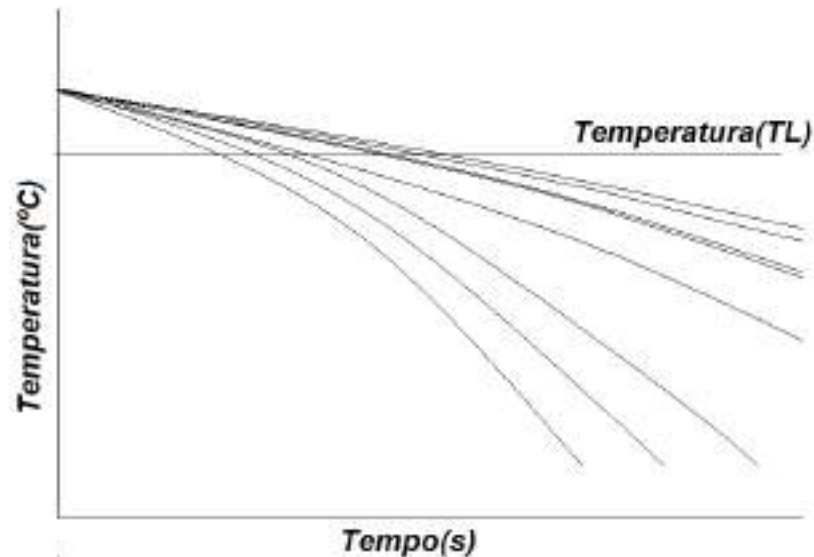


Figura 25 - Levantamento das Curvas do Gradiente Térmico da função  $P(t)$

Pelas interseções da reta da temperatura *liquidus* (TL) com os perfis térmicos obtém-se o tempo correspondente da passagem do isoterma *liquidus* em cada posição dos termopares. Os resultados dos pares ordenados  $(P, t)$ , obtidos permitem traçar um gráfico experimental da posição do isoterma *liquidus* em função do tempo e a derivada dessa função define a velocidade experimental do isoterma *liquidus* (VL), conforme Figura 26.

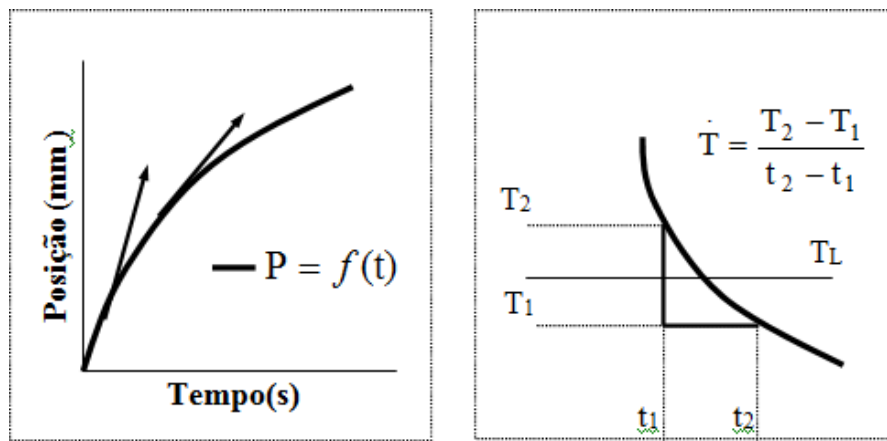


Figura 26 - Procedimento experimental para determinação da função VL e T (SANTOS, 2005).

A taxa de resfriamento ( $T$ ) é obtida experimentalmente a partir das interseções da reta da temperatura *liquidus* (TL) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da TL e dos tempos correspondentes, isto é,  $T = dT/dt$ .

#### 5.4 Análise Macroestrutural e Microestrutural

Após o processo de resfriamento lento o lingote fundido foi retirado da lingoteira conforme Figura 27.



Figura 27 - Lingote sendo retirado da lingoteira (a); Tarugo de bronze com termopares (b).

Para obtenção da macroestrutura, o bloco foi cortado na direção longitudinal na máquina de disco de corte, a fim de garantir um melhor acabamento na superfície e evitar alteração microestrutural na superfície da liga, devido ao processo de corte ser refrigerado a água. A superfície plana destinada para a macrografia passou por um processo de lixamento, com lixas d'água de 100 até 600 mesh e em seguida submersa por aproximadamente 12 segundos com uma solução composta por 50% de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e 50% de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Após o ataque químico foi feita a lavagem em água corrente e secagem da superfície com auxílio de um soprador térmico, conforme Figura 28.

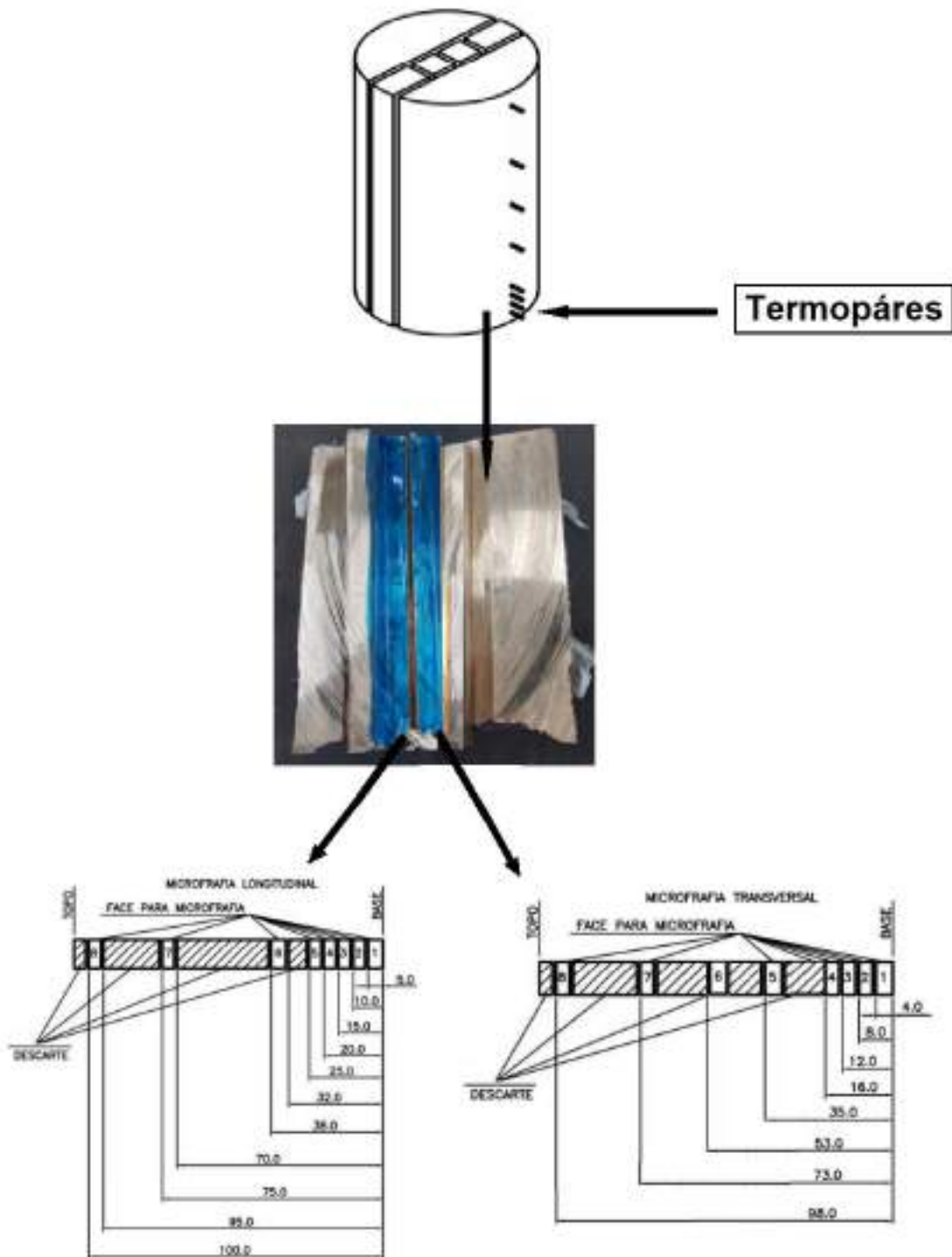


Figura 28 - Esquema dos cortes realizados no lingote para confecção das amostras para análises.

A Figura 29a mostra o topo do lingote com as descrições dos cortes para obtenção das amostras para micrografia e macrografia. As barras centrais do lingote destinadas a micrografia, conforme Figura 29b, foram traçadas e cortadas, sendo que uma barra sofreu cortes no sentido longitudinal do lingote nas alturas de 5, 10, 15, 20, 25, 32, 38, 70, 75, 95 e 100 mm e a outra barra no sentido transversal do lingote nas alturas de 4, 8, 12, 16, 35, 53, 73 e 98 mm para análise em microscópio ótico (MO) para análise de microestrutura, conforme figura 30.

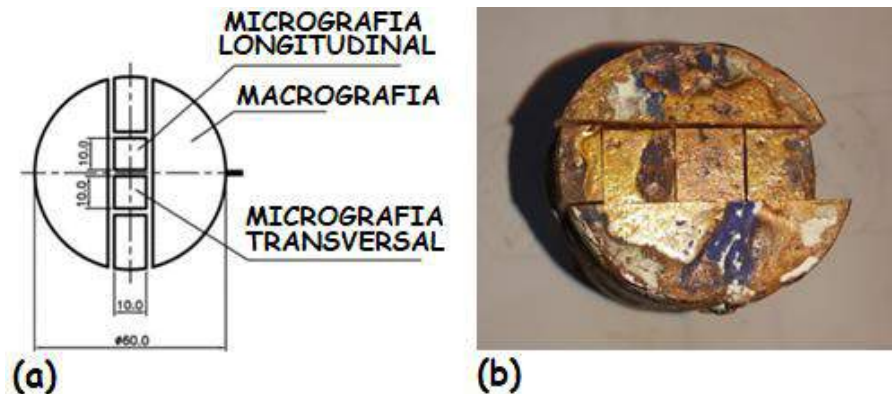


Figura 29 - Desenho dos cortes realizados no lingote para confecção das amostras para análises macrográficas (a); Tarugo cortado conforme desenho em disco de corte (b)

A caracterização da macroestrutura e da microestrutura, ocorreu a partir do seccionamento longitudinal e transversal do lingote, conforme figura 30a. As amostras foram selecionadas e embutidas em baquelite, para análise microestrutural, conforme figura 30b.

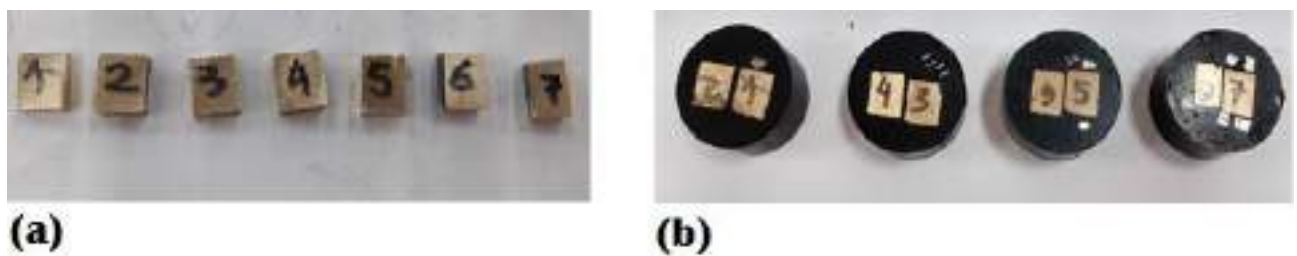


Figura 30 - - Perfil dos corpos de prova para análise metalográfica (a); Corpos de provas embutidos em baquelite (b)

Durante o processo de solidificação, e pelo fato de haver uma variação nas transferências de calor na zona coquilhada haverá um crescimento irregular das dendritas, dificultando a medição direta dos espaçamentos que existem entre elas. Para este tipo de limitação é usado o método do triângulo (GUNDUZ E ÇARDILI, 2002) que consiste em fazer a triangulação de três dendritas próximas em uma seção transversal ao crescimento das mesmas, conforme Figura 31. Para efeito de medidas é considerado o perímetro deste triângulo dividido por três. Foram realizadas 25 medições utilizando este método para cada uma das amostras transversais



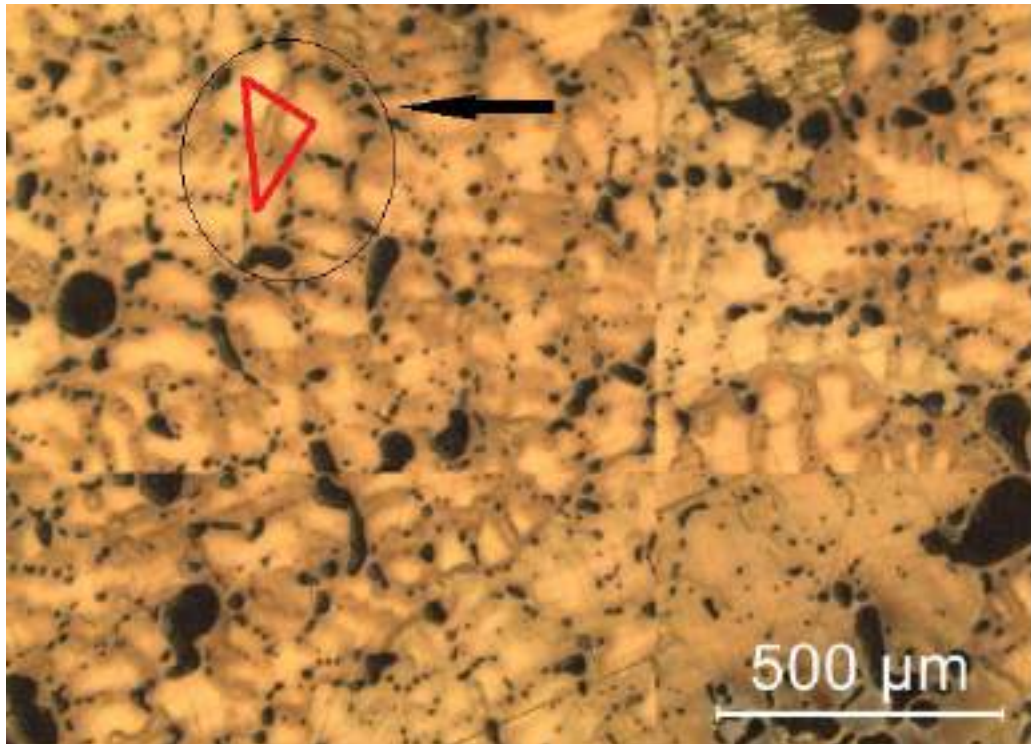


Figura 31 - Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos dendríticos primários numa seção transversal

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Variáveis Térmicas de Solidificação

#### 6.1.1 Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento obtidas no experimento são apresentadas na Figura 32. Os dados foram obtidos utilizando-se equipamentos, sistema experimental e procedimentos citados no capítulo anterior. Observa-se uma queda brusca de temperatura nos primeiros instantes do início do resfriamento, diminuindo a intensidade depois da passagem pela temperatura *liquidus*.

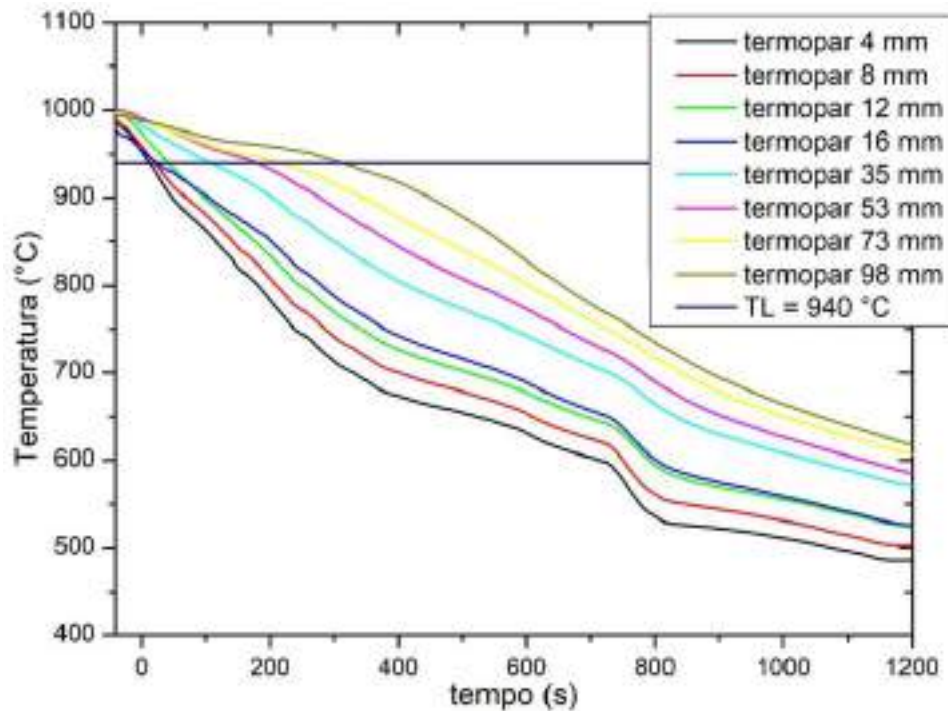


Figura 32 - Curvas de resfriamento para posições específicas da liga Cu-Sn-Pb-Zn

### 6.1.2 Tempo de Passagem da Isoterma *Liquidus* nas Posições Específicas

Após a obtenção dos dados das curvas de resfriamento foi possível determinar os tempos de passagem da isoterma *liquidus* ( $t_L$ ) em função das posições dos termopares. Com isso, foi possível obter equações experimentais que permitem a sua estimativa nos demais pontos do lingote e que pode ser representada pela equação 1:

$$P = C \cdot (t_L)^n \quad (\text{Equação 1})$$

em que: **P** = posição específica em estudo [mm];

**C** = valor constante para a liga, resultante de coeficientes da equação;

$t_L$  = tempo de passagem da isoterma *liquidus* numa posição [s]; e

**n** = expoente com valor sempre menor que a unidade.

Sabendo que  $P$  é a posição em relação ao ponto de resfriamento (mm),  $C$  é a constante para a liga em estudo, resultante de coeficientes da equação,  $t_L$  é o tempo de passagem da isoterma *liquidus* na posição em relação ao ponto de resfriamento (s) e  $n$  é o expoente com valor sempre menor que uma unidade.

Por meio dos dados obtidos durante a solidificação do lingote e tendo como referência a temperatura *liquidus* da liga de 940°C obteve-se o gráfico e a equação mostrados na Figura 33.

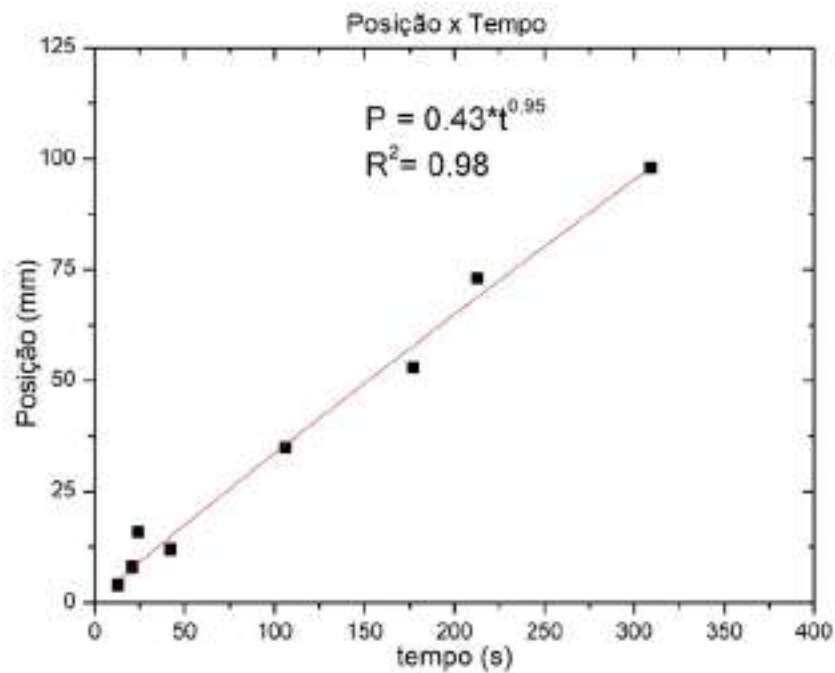


Figura 33 - Posição (P) em função do tempo de passagem da isoterma liquidus (VL) para liga Cu-Sn-Pb-Zn

### 6.1.3 Velocidade da Isoterma Liquidus (VL)

A velocidade experimental de deslocamento da isoterma *liquidus* (VL) pode ser determinada derivando-se a função  $P = f(t)$  obtida experimentalmente e mostrada na Figura 34, ou seja,  $V_L = dP/dt$ . Relacionando-se a função  $V_L = f(t)$  com  $P = f(t)$  pode-se obter a velocidade em função da posição,  $V_L = f(P)$ . Nota-se nas posições iniciais maiores velocidades evidenciando uma maior extração de calor nos instantes iniciais.

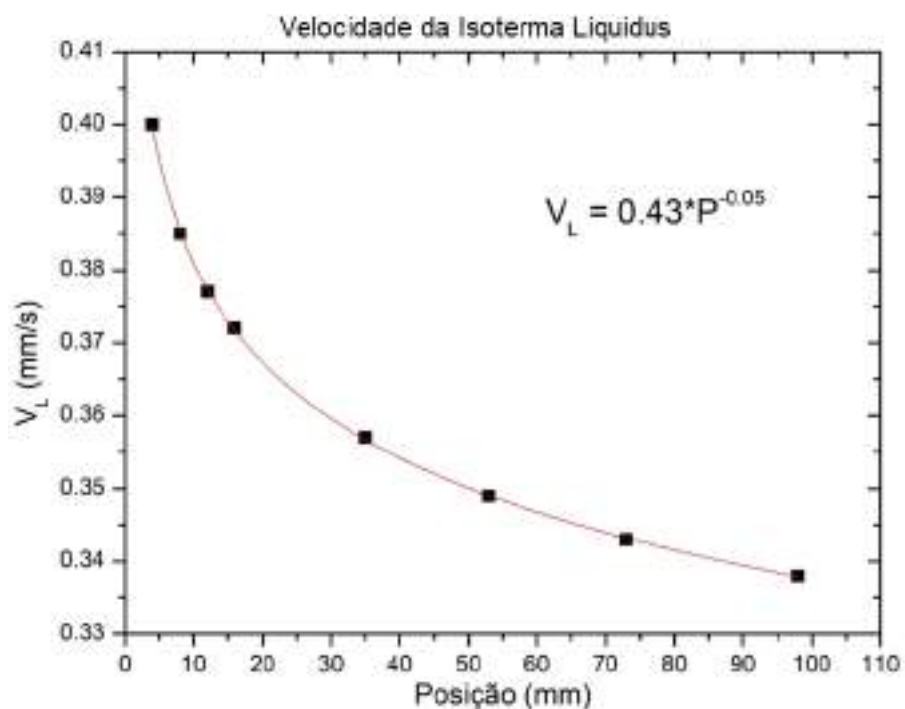


Figura 34 - Relação de Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (VL) em função da Posição. (P) para liga Cu-Sn-Pb-Zn

### 6.1.4 Determinação da Taxa de Resfriamento (T)

A taxa de resfriamento, apresentada na Figura 35, é determinada considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. Observa-se a diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

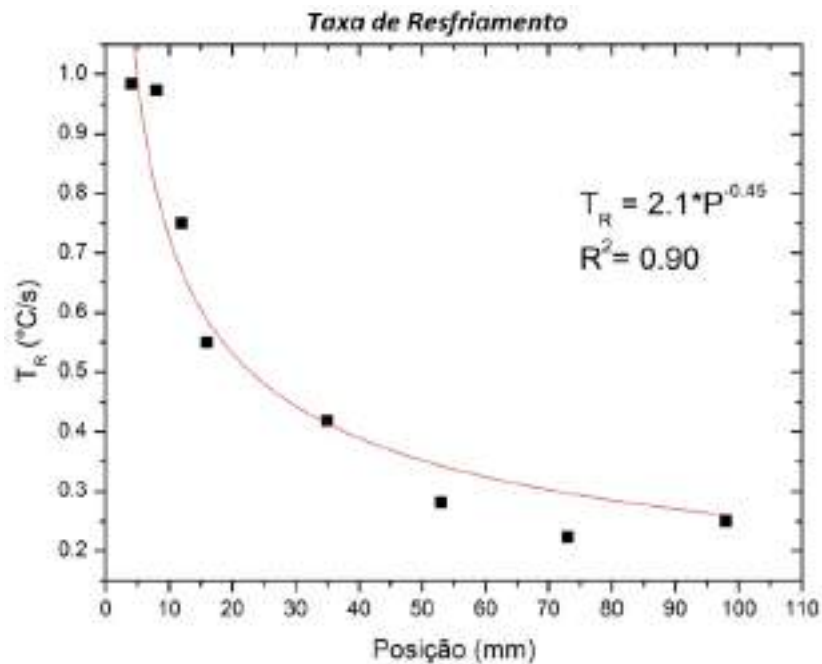


Figura 35 - Relação entre a taxa de resfriamento ( $T$ ) em função da posição ( $P$ ) a partir da interface metal/molde

### 6.1.5 Determinação do Gradiente Térmico (GL)

O gradiente térmico ( $GL$ ), conforme Figura 36, pode ser obtido por meio dos valores de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) e da taxa de resfriamento experimental ( $T$ ), conforme a equação experimental (GARCIA, 2007):

$$G_L = \frac{\dot{T}}{V_L}$$

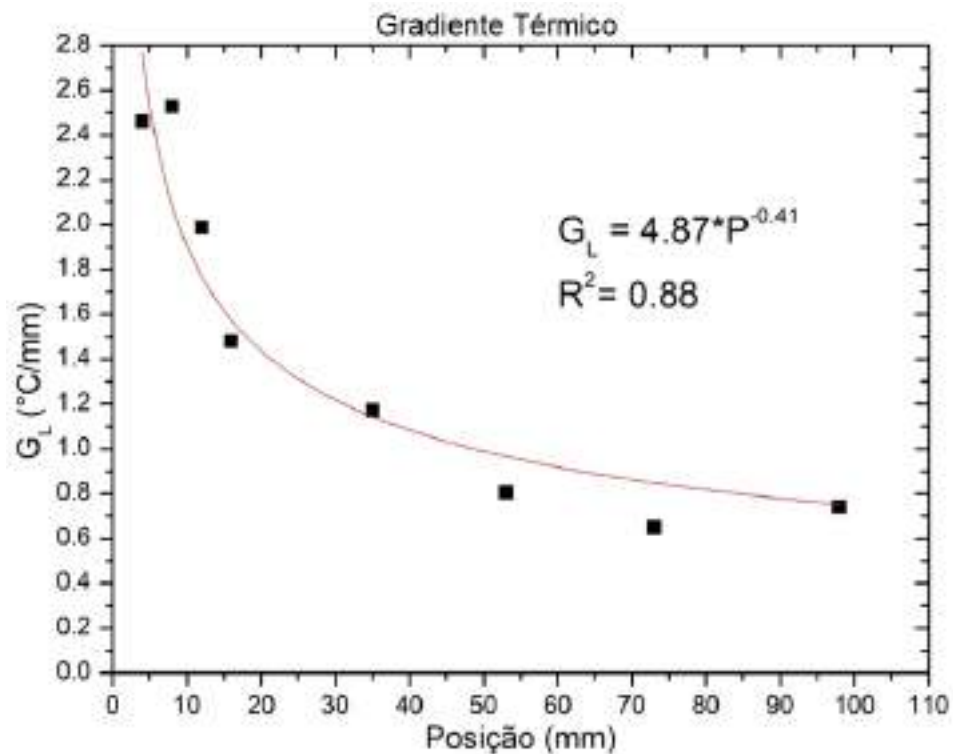


Figura 36 - Relação entre o gradiente térmico ( $G_L$ ) em função da posição ( $P$ ) a partir da interface metal/molde

Essa relação só se aplica em condições de transferência em que a influência de correntes convectivas durante a solidificação é desprezível, como no caso da solidificação unidirecional vertical ascendente (GOMES, 2012).

Conforme a Figura 37, para posições próximas a interface metal/molde, os valores do gradiente de temperatura são mais altos, decrescendo conforme aumenta a distância da interface. Isso se dá pelo progressivo aumento da resistência térmica da camada solidificada com a evolução da solidificação.

## 6.2 Macrografia

O lingote de bronze fundido foi cortado transversalmente e perpendicular separando-se amostras para a macroestrutura e microestrutura, após esta separação o corte destinado a macrografia, apresentou uma estrutura colunar até uma altura de aproximadamente 60mm, e acima disso apresentou uma região com grãos equiaxiais, evidenciando o efeito do resfriamento unidirecional.

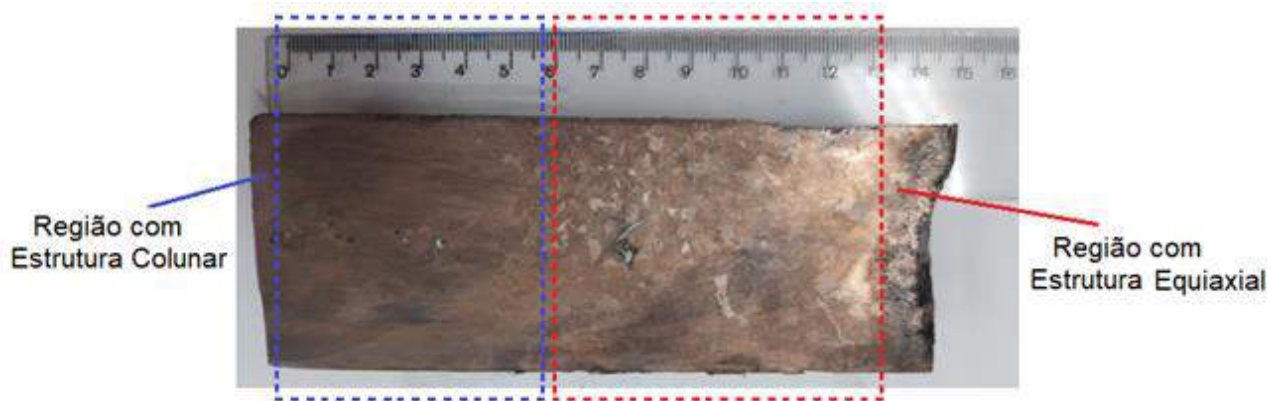


Figura 37 - Macrografia do lingote resfriado

## 6.3 Micrografia

### 6.3.1 Micrografia Longitudinal

A Figura 38 apresenta esquematicamente como foram feitos os cortes das amostras para a obtenção das micrografias no sentido longitudinal do lingote, em seguida foram embutidas em baquelite e identificadas. As amostras passaram por lixamento e polimento, seguido de ataque químico, com composição 10 ml HF, 25 ml HNO<sub>3</sub>, 15 ml HCl e 50 ml H<sub>2</sub>O. A posição mostrada utiliza a base de resfriamento do lingote como referência, em seguida com auxílio do microscópio ótico foram obtidas as micrografias mostradas na Figura 39, observando nitidamente que durante a solidificação houve formação colunar e formação equiaxial. Sendo esse procedimento realizado pela Termomecânica em que no momento das análises o laboratório estava com as seguintes condições ambientais, temperatura 22,4°C e Umidade 60%

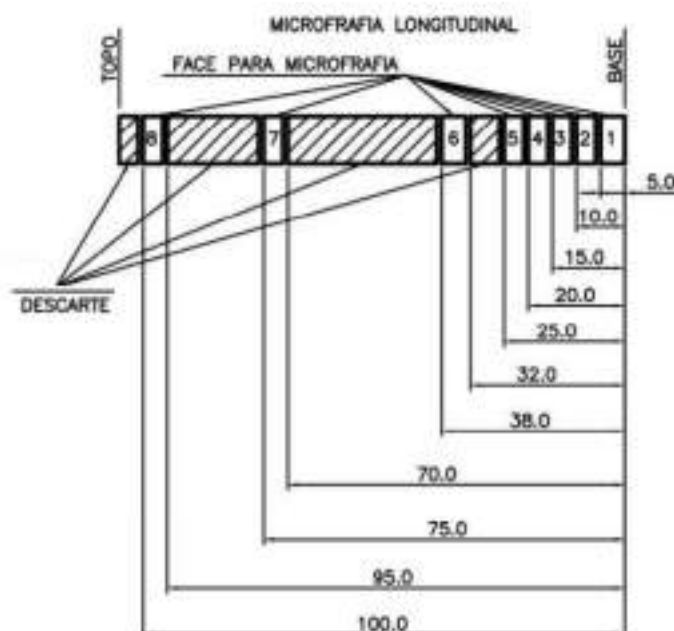


Figura 38 - Corte das amostras para Microestrutura longitudinal. Posição: (1) 0 a 5 mm; (2) 5 a 10 mm; (3)

10 às 15 mm; (4) 15 a 20 mm; (5) 20 a 25 mm; (6) 25 a 38 mm; (7) 38 a 75 mm e (8) 75 à 100mm.

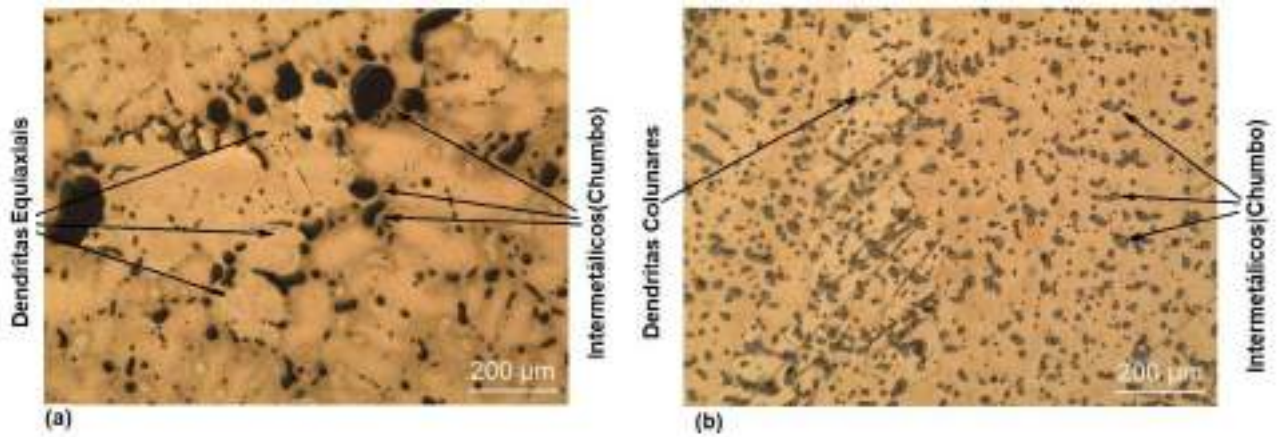


Figura 39 - Micrografia longitudinal da Amostra 1(a); Micrografia longitudinal da Amostra 2(b), onde observa-se estrutura bruta de fusão com dendritas colunares e presença de intermetálicos (chumbo) dispersos na estrutura.

### 6.3.2 Micrografia Transversal

A Figura 40 apresenta esquematicamente como foram feitos os cortes das amostras para a obtenção das micrografias no sentido transversal do lingote, em seguida foram embutidas em baquelite e identificadas. As amostras passaram por lixamento e polimento, seguido de ataque químico com composição 10 ml HF, 25 ml HNO<sub>3</sub>, 15 ml HCl e 50 ml H<sub>2</sub>O. A posição mostrada utiliza a base de resfriamento do lingote como referência, em seguida com auxílio do microscópio óptico foram obtidas as micrografias mostradas na Figura 41. Sendo esse procedimento realizado pela Termomecânica em que no momento das análises o laboratório estava com as seguintes condições ambientais, temperatura 22,4°C e Umidade 60%.

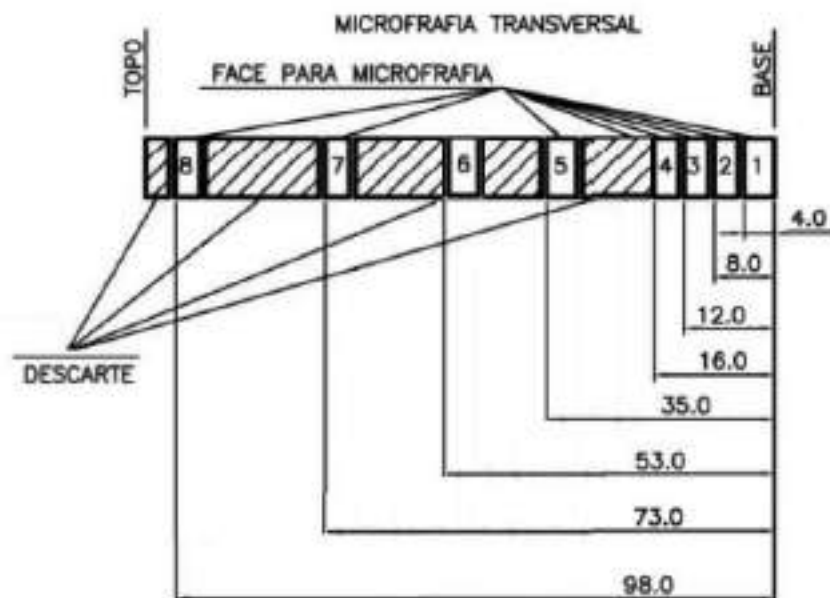


Figura 40 - Corte das amostras para Microestrutura transversal. Posição: (1) 4 mm; (2) 8 mm; (3) 12 mm; (4) 16 mm; (5) 35 mm; (6) 53 mm; (7) 73 mm e (8) 98 mm.



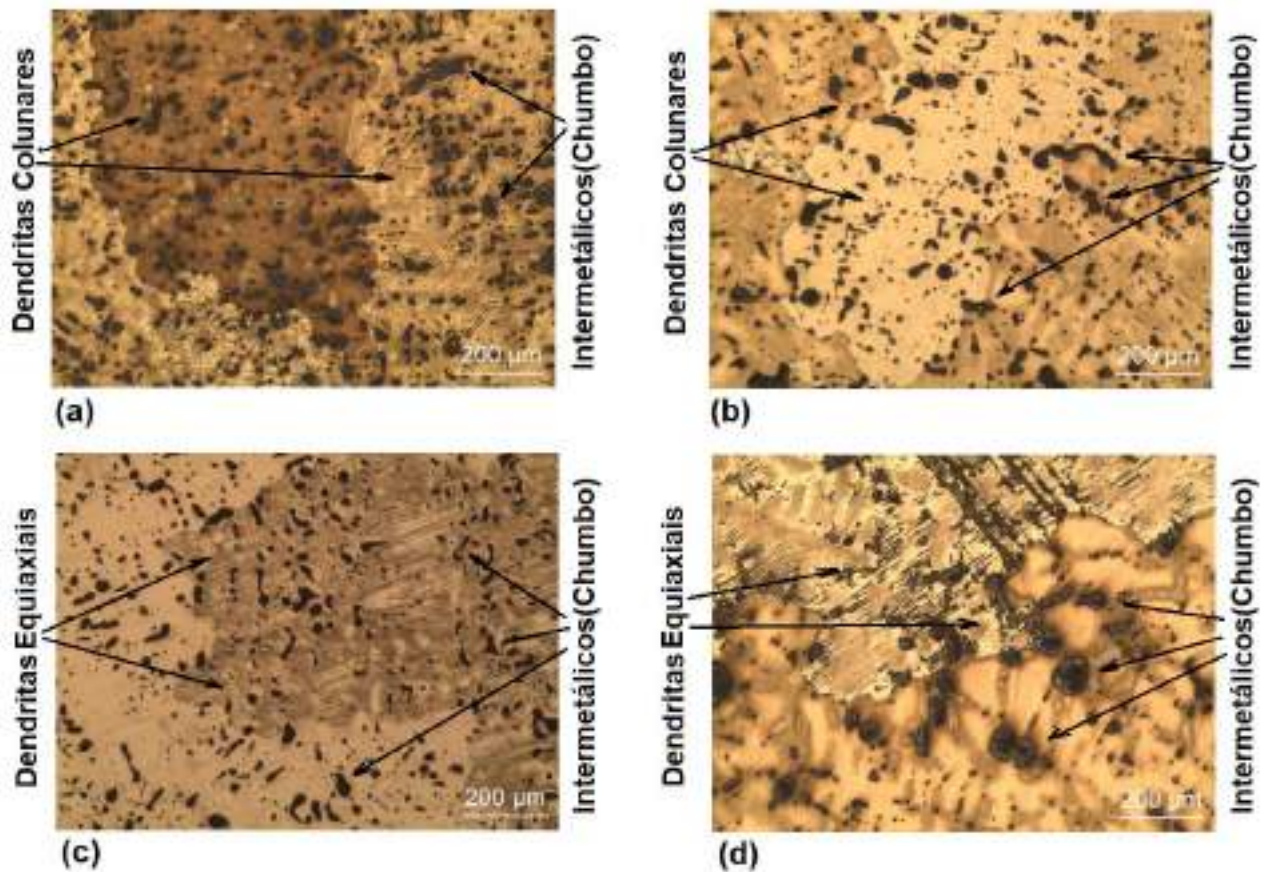


Figura 41 - Micrografia Transversal da Amostra 1(a); Amostra 2(b); Micrografia Transversal da Amostra 3(c); Micrografia Transversal da Amostra 4(d); estrutura bruta de fusão com dendritas equiaxiais e aproximadamente 15% de intermetálicos (chumbo) dispersos na estrutura

## 6.4 Espaçamento Dendrítico

### 6.4.1 Espaçamento Dendrítico Primário ( $\lambda_1$ )

A direcionalidade na estrutura obtida durante a solidificação unidirecional ascendente anteriormente na Figura 37 é constituída praticamente de grãos colunares dendríticos de grandes dimensões(a) cuja direção preferencial de crescimento foi perpendicular ao sistema de resfriamento, acompanhando o sentido da Isoterma Liquidus e a extração do fluxo de calor. Devido a formação colunar as análises metalográficas não obtiveram uma resolução clara dos contornos de grãos dificultando a medição e definição do EDP ( $\lambda_1$ ). Após a região colunar, pode ser observada a presença de grãos equiaxiais, constituídos de dimensões e orientações variadas, conforme Figura 43, localizados principalmente nas regiões mais distantes da base do lingote. Em função da transiência ocorrida pela transferência de calor nos momentos iniciais do processo, e devido as condições normais no processo de solidificação, a macroestrutura revelada é caracterizada visualmente pela existência de uma transição colunar-equiaxial.

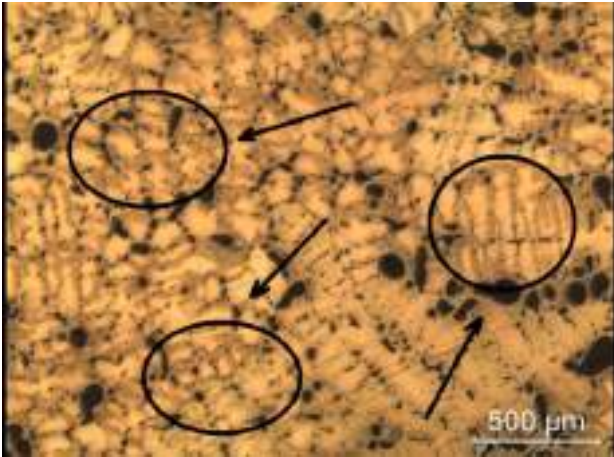


Figura 42 - Apresenta a formação de grãos equiaxiais *constituídos de dimensões e orientações variadas*.

### 6.4.2 Espaçamento Dendrítico Secundário ( $\lambda_2$ )

A Tabela 6 apresenta os valores de EDS ( $\lambda_2$ ) obtidos nas posições mais distantes da base da lingoteira (60mm), através do Software Imagej, de tamanhos homogêneos e constantes, conforme Figura 44, considerando a diminuição de transferência de calor. para as posições mais afastadas do ponto de extração de calor.

Tabela 6 - Valores medidos para EDS da liga Cu-Sn-Pb-Zn

	Area( $\mu\text{m}^2$ )	EDS ( $\mu\text{m}$ )
Média	152,43	128,66
Desvio Padrão	32,20	27,39
Min	93,67	78,35
Max	210,77	178,77

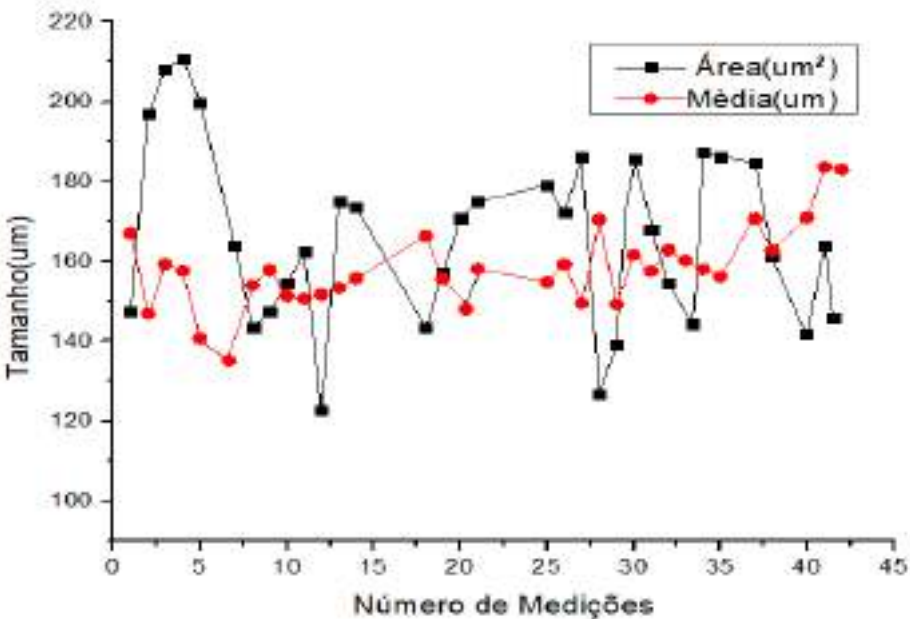


Figura 43 - Gráfico das medições médias( $\mu\text{m}$ ) dos EDS.

## 6.5 DETERMINAÇÃO DA FASE SECUNDÁRIA

### 6.5.1 Amostras do sentido longitudinal do lingote

Através do Software Electron nota-se nas Figuras 45, 46 e 47, observa-se um aumento na concentração de chumbo nos intermetálicos, provocado pela rejeição de soluto, durante o deslocamento da isoterma liquidus.

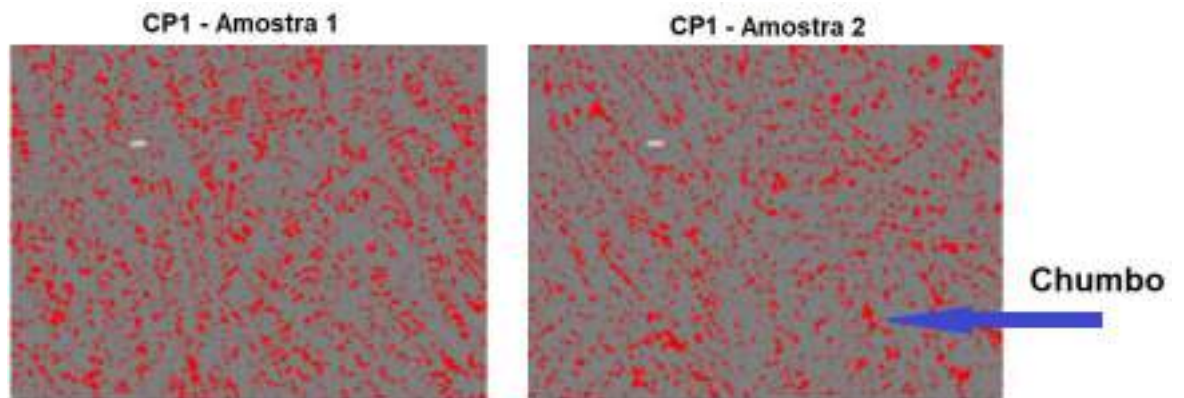


Figura 44 - Imagem Segmentada da Amostra evidenciando a presença de intermetálicos de Chumbo;

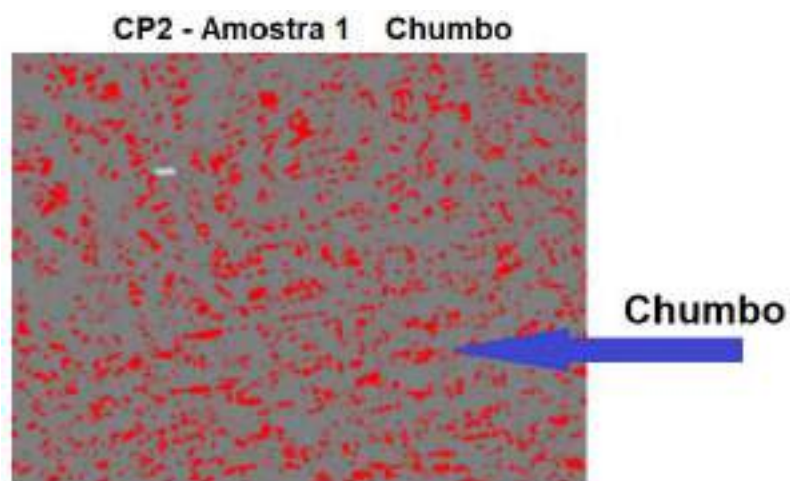


Figura 45 - Imagem Segmentada da Amostra evidenciando a presença de intermetálicos de Chumbo;

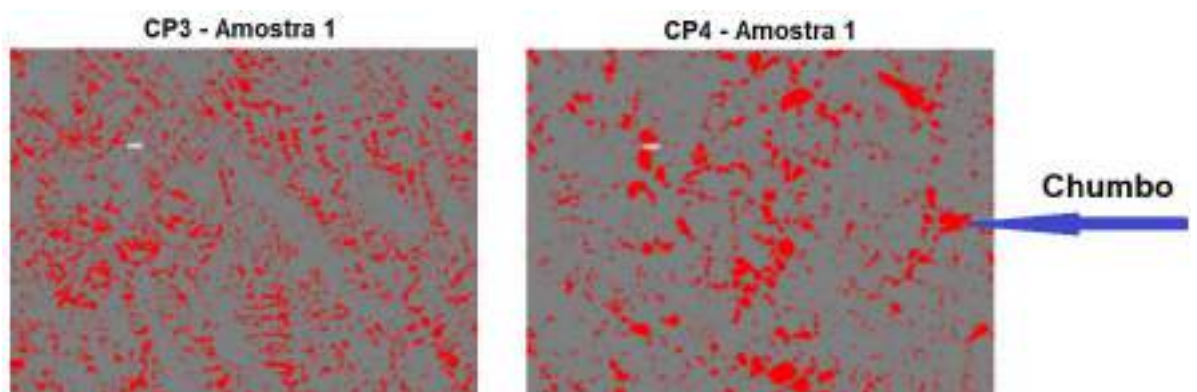


Figura 46 - Imagem Segmentada da Amostra evidenciando a presença de intermetálicos de Chumbo;

A Tabela 7 apresenta as percentagens das fases 1 e 2 nas micrografias longitudinais, obtido pelo Software Metalografia Electron, cujo procedimento foi realizado pela Termomecânica. Observa-se pelas percentagens da fase 2 conforme Figura 48, que houve predominância de formação de intermetálicos na formação da microestrutura, influenciando diretamente na dureza da liga.

Tabela 7 - Percentagens das Fases 1 e 2 micrografia transversal.

	Posição (mm)	Amostra	Fase 1(%)	Fase2(%)
CP1	4	1	16,69	83,31
	4	2	13,79	86,21
CP2	8	1	15,97	84,03
CP3	12	1	15,24	84
CP4	16	1	13,79	86,21

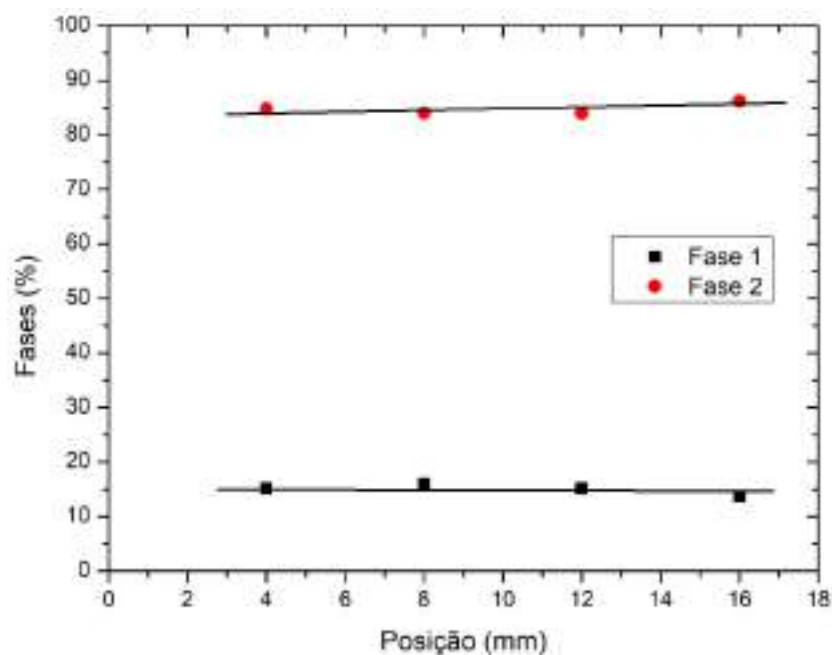


Figura 47 - Gráficos das fases 1 e 2 referente as durezas

### 6.5.2 Intermetálicos (Chumbo)

Os parâmetros térmicos de solidificação mostraram-se determinantes na definição da morfologia da microestrutura da liga Cu,Pb,Sn-Zn conforme Tabela 8, devido a percentagem do Chumbo na liga(15%), e sua alta densidade. Uma microestrutura mais grosseira obtida com taxas de resfriamento da ordem de  $T = 2,1 * (P)^{-0,45}$  induziu uma diminuição da densidade e por sua vez da dureza total, associando às formações nos contornos de grãos localizadas entre as fronteiras das partículas de

chumbo a correlação entre as taxas de resfriamento e propriedades mecânicas da liga, conforme Figura 49.

Tabela 8 - Amostragem das áreas dos intermetálicos (Chumbo).

Amostra	Contagem	Área Total( $\mu\text{m}^2$ )	Tamanho Medido( $\mu\text{m}$ )	Porcentagem da Área Total	Média
CP1	691	39320,79	56,90	14	91,92
CP2	946	35163,34	37,17	13	94,42
CP3	2130	38547,25	8,11	14	105,44
CP4	310	20069,62	64,74	7	83,84
CP5	1287	37956,88	29,49	14	104,75
CP6	816	35543,24	43,56	13	123,86

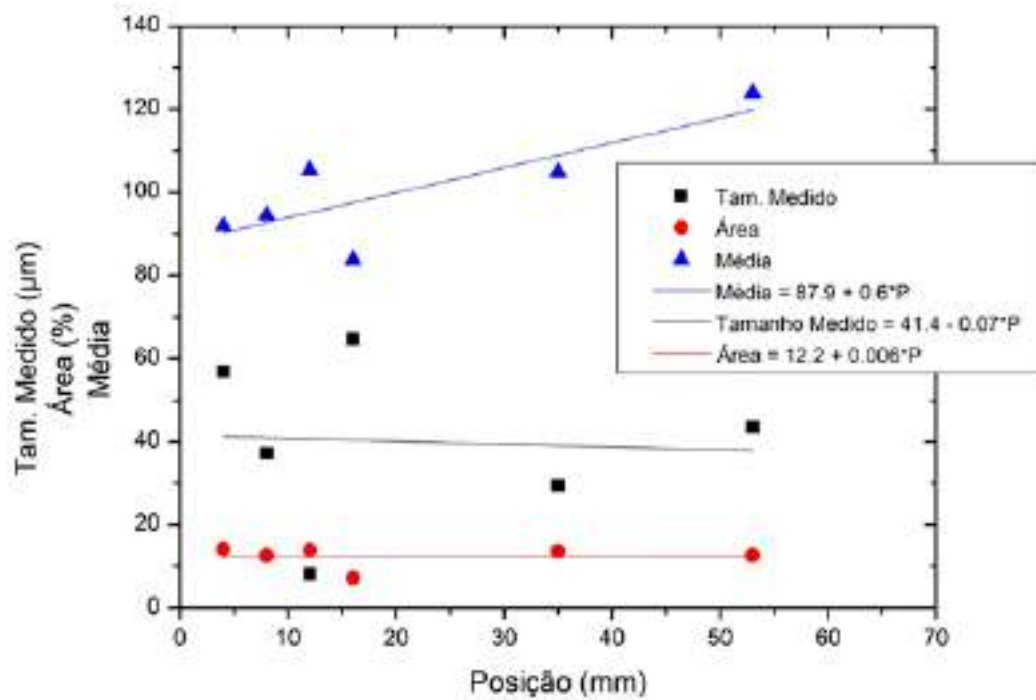


Figura 48 - Gráficos das amostragens das partículas de chumbo por área

Este efeito, por sua vez, influenciou diretamente na formação espaçada e consistente de intermetálicos, conforme análise dos corpos de prova da Figura 50.

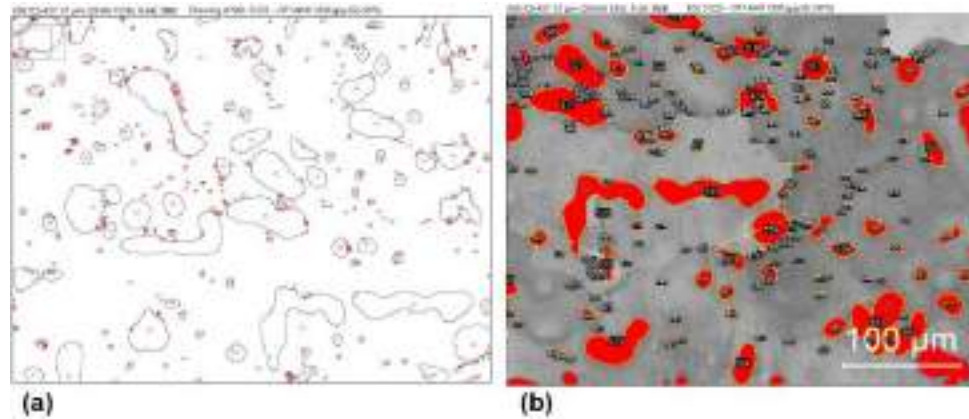


Figura 49 - Visualização Área Total(a); Imagem com definição de intermetálicos de chumbo(b) – CP1

## 7 DUREZA

### 7.1 Amostras do sentido longitudinal do lingote

A Tabela 9 apresenta o valor médio e o desvio padrão amostral da dureza encontrada em cada posição analisada, foram realizadas 5 medições para cada posição, sendo esse procedimento realizado pela Empresa Termomecânica SA. em que no momento das análises o laboratório estava com as seguintes condições ambientais, temperatura 23,4°C, Umidade 48% e Vibração 0,09 m/s. As análises foram realizadas segundo a Norma ASTM E92-17

Tabela 9 - Resultados dos valores de dureza global obtidos para a liga solidificada para amostras obtidas por corte longitudinal.

LONGITUDINAL								
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Posição(mm)	0 a 5	5 a 10	10 a 15	15 a 20	20 a 25	25 a 38	38 a 75	75 a 95
Média da Dureza (HV)	57,6	56,4	54,4	53,6	52,2	49,6	48,8	48,6
Desvio Padrão	0,55	1,67	0,55	1,67	1,1	0,55	1,1	0,89

Para as amostras do sentido longitudinal do lingote, observou maior dureza nas amostras próximas a base de refrigeração, diminuindo gradativamente nas regiões mais distantes da base, contudo esta variação foi gradativa e não significativa.

### 7.2 Amostras do sentido transversal do lingote

A Tabela 10 apresenta o valor médio e o desvio padrão amostral da dureza encontrada em cada posição analisada, foram realizadas 5 medições para cada posição, sendo esse procedimento realizado pela Termomecânica em que no momento das análises

o laboratório estava com as seguintes condições ambientais, temperatura 23,4°C, Umidade 48% e Vibração 0,09 m/s. Análises realizadas segundo a Norma ASTM E92-17.

Tabela 10 - Resultados dos valores de dureza global obtidos para a liga solidificada para amostras obtidas por corte Transversal.

TRANSVERSAL								
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Posição(mm)	4	8	12	16	35	53	73	98
Média Dureza (HV)	52,2	56	52	49	54	59,8	53,6	55,6
Desvio Padrão	1,3	2,35	2	1	1,22	3,03	0,55	2,61

As amostras do sentido transversal do lingote apresentaram valores de dureza homogêneos em todo em todo extensão do lingote, não havendo grandes alterações.

A Figura 51 mostra a correlação dos valores de dureza com as posições analisadas definindo uma equação experimental. Nota-se que há poucas variações de dureza em relação as posições mensuradas no lingote.

Correlacionando a grande presença de intermetálicos de chumbo na fase 2 em relação as faixas de dureza, observa-se que quanto mais distante da base de refrigeração há um leve aumento na presença de chumbo, não provocando alterações significativas na dureza (da ordem de 7%), conforme Figura 52.

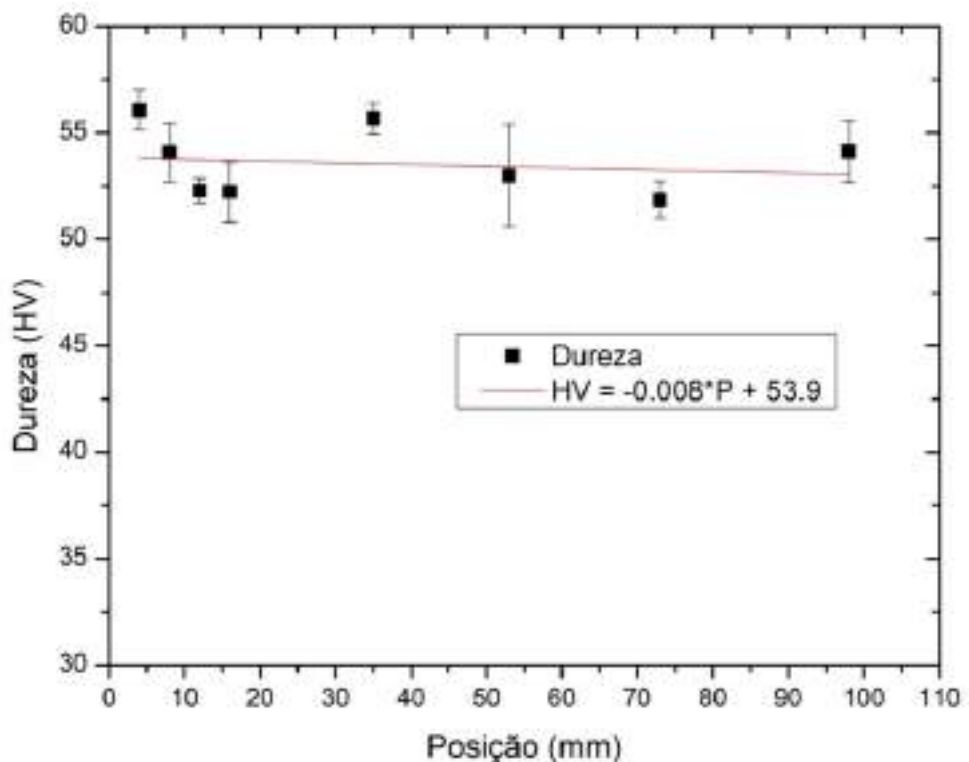


Figura 50 - - Dureza em relação a posição de vazamento do lingote

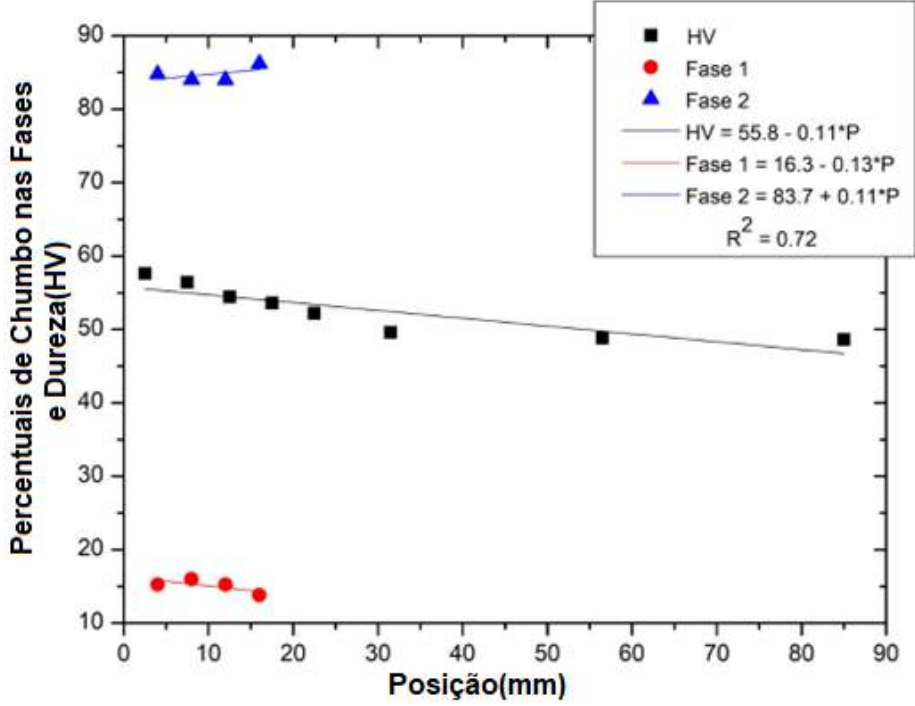


Figura 51 – Percentuais de chumbo nas fases e Dureza (HV) em relação a posição(mm)

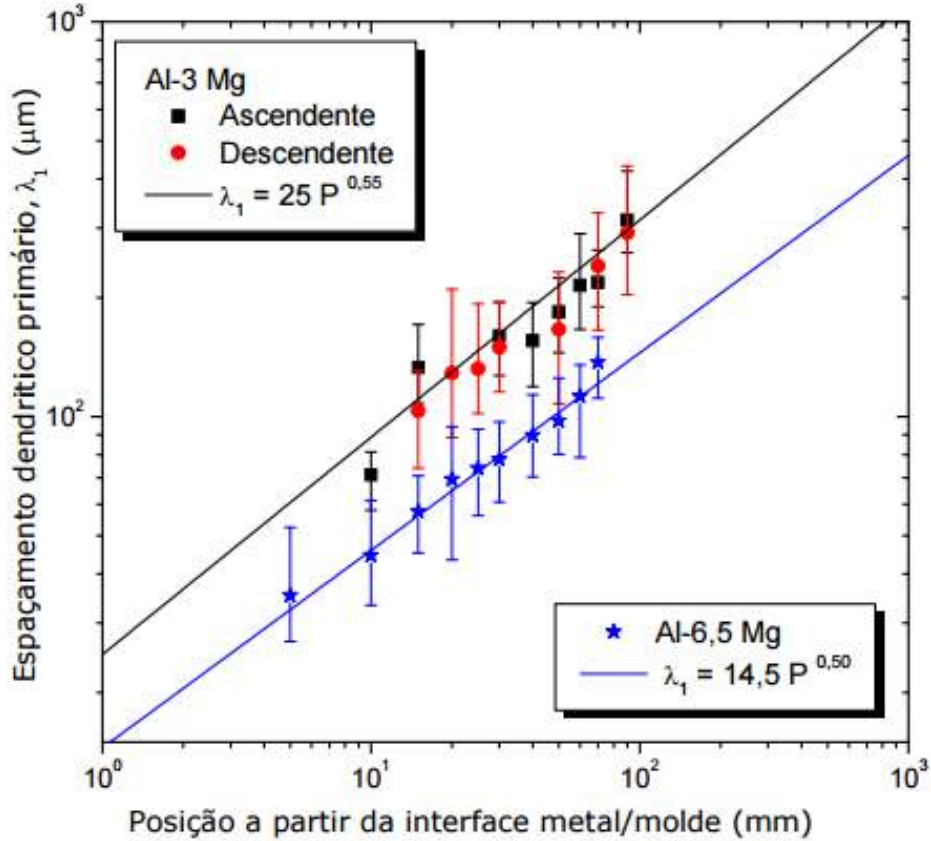


Figura 4.29 – Evolução de  $\lambda_1$  em função da posição para as ligas Al-3Mg e Al-6,5Mg.

## 8 CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

### 8.1 Conclusões



Os resultados experimentais obtidos e a correlação realizada entre os parâmetros térmicos de solidificação, macroestrutura e microestrutura, permitem a extração das seguintes conclusões:

- O EDS forma-se nas regiões mais distantes da zona de refrigeração, onde os valores de VL, T e GL diminuem progressivamente durante a solidificação em função do aumento da resistência térmica promovida pela formação do metal sólido e são mais refinados em distâncias mais próximas da interface metal/molde, característica do processo de solidificação unidirecional ascendente, conforme gráficos comparativos.
- Através da análise microestrutural não foi possível identificar o EDP, pois houve oxidação durante o processo de preparação dos corpos de prova. Porém através da macrografia observou-se uma estrutura alongada direcionada pela extração de calor, concluindo conforme a literatura que são mais refinados em distâncias mais próximas da interface metal/molde.
- Devido a presença de Chumbo há um aumento da densidade da liga, ocasionando maior resistência mecânica e condutividade térmica.
- O EDS da liga analisada é bastante heterogêneo e influenciado pela direção de crescimento do sólido em função da diminuição do coeficiente térmico e foram medidos através das amostras mais distantes da base através do Software ImageJ por amostragem.
- Nas micrografias transversais observou-se uma variação de 10 por cento nos percentuais das durezas, acompanhando a distância da base do lingote, ou seja, quanto mais distante da base, um leve aumento na porcentagem de intermetálicos (chumbo) dispersos na estrutura, porém dentro do limite da faixa de erro, mantendo a dureza na mesma faixa nesta mesma região.

CORRELAÇÃO	EQUAÇÃO DESENVOLVIDA
Posição (P) em função do tempo de passagem da isoterma liquidus 940 °C (tL)	$P = 0,43 \cdot t^{0,95}$
Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (VL) em função da posição (P)	$VL = 0,43 * (P)^{-0,01}$
Taxa de resfriamento (T) em função da posição (P)	$T = 2,1 * (P)^{-0,45}$
Gradiente térmico (GL) em função da posição (P)	$GL = 4,87 * (P)^{-0,41}$
Dureza (HV) em função da posição (P)	$HV = 0,008 * P^{+53,9}$

## 8.2 Propostas para trabalhos futuros

Em função dos resultados obtidos e pelas conclusões retiradas do presente trabalho, o autor sugere as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Estender as análises feitas neste estudo, utilizando a mesma liga, considerando taxas de resfriamento menores (moldes de areia) e maiores (moldes refrigerados), para a obtenção de formações morfológicas estruturais diferentes e, conseqüentemente, variações nas propriedades;
- Realizar novamente o ensaio a fim de se obter a medição dos EDP;
- Realizar o ensaio de microdureza e analisar os resultados para a liga estudada;
- Realizar o ensaio de resistência à corrosão para a liga estudada;
- Elaborar um aparato para maior precisão do controle das variáveis térmicas (temperatura e vazão do sistema de refrigeração) para a liga estudada;
- Modificar o aparato experimental possibilitando o ensaio de solidificação bidirecional.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKELAND, D. R., FULAY, P.P., WRIGHT, W. J. – **The Science and Engineering of Materials**, Cengage Learning. Sixth Edition, USA, 2010.

ASTA, M., BERKERMANN, C., KARMA, A., KURZ, W., NAPOLITANO, R., PLAPP, M., PURDY, G., RAPPAZ, M., TRIVEDI, R. – **Solidification Microstructures and Solid- State Parallels: Recent Developments, Future Directions**. Acta Materialia 57 (2009) pg. 941-971.

BOETTINGER, W. J., et al. – **Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions**, Acta Materialia, v.48, pp. 43-70, 2000.

BRITO, C. C., **Parâmetros Térmicos e Microestruturais na Solidificação Transitória de Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e Correlação com Resistências Mecânica e à Corrosão**, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2016.

BROOKS, C.R. - "**Heat Treatment, Structure and Properties of Nonferrous Alloys**", ed. ASM, Metals Park, 1988, capítulo 8.

CALLISTER, W. D. - **Ciências e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ed. LTC, 2007.

D'ARS DE FIGUEIREDO, JC; DE FC LINS, V.; DE BELLIS, VM - **Efeito inibidor do ditiocarbamato na corrosão da liga de bronze CU-SN-PB-ZN em meio ácido**. Engenharia de corrosão, ciência e tecnologia, v. 48, n. 4, pág. 288-293, 2013.

DAVIS, J. R. - **ASM Specialty Handbook: Copper and Copper Alloys,(2001)**. ASM International, Metals Park, Ohio, USA, pp. I-600.,2008

ESHELMAN, M. A., SEETHARAMAN, V. AND TRIVEDI, J. W. – **Cellular Spacings I: Steady State Growth**, Acta Metallurgica, v. 36, n. 4, pp. 1165-1174, 1988.

FLEMINGS, M. C. – **Solidification Processing**, McGraw-Hill Book Co., New York, 1974.

GARCIA, A. – **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**, Editora da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2º ed., Campinas, 2007.

GARCIA, A. - **Solidificação – Fundamentos e aplicações**, Editora: UNICAMP, 2ª Edição, 2011.

GOMES, M.R. & BRESCIANI FILHO, E. - "**Propriedades e Usos de Metais Não-ferrosos**", ed. ABM, São Paulo, 1987, capítulo 3.

GOMES, L. G. – **Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu**. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas (SP), 2012.

GOULART, P.R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestruturas e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Monografia de Mestrado

GUNDUZ, M. AND ÇARDILI, E. – **Directional solidification of aluminium–copper alloys**, *Materials Science and Engineering A*, v. 327 (2), pp. 167–185, 2002.

KURZ, W, R TRIVEDI. - **Solidification microstructures: Recent developments and future directions**. *Acta Metallurgica et Materialia*. Vol 38. Pg 1-17, 1990.

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

NASCIMENTO, M. A. - **Análise microestrutural da liga Al-10Si-2Cu (%p) e correlação com variáveis térmicas de solidificação e resistência mecânica**. (2017).

OSÓRIO, W. R AND GARCIA, A. – **Modeling Dendritic Structure and Mechanical Properties of Zn-Al Alloys as a Function of Solidification Conditions**, *Materials Science and Engineering*, v. 325A, pp.103-111, 2002.

OSÓRIO, W. R. R. – **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2004.

PEIXOTO, L. C. L. – **Microestrutura de Solidificação e Resistências Mecânica e à Corrosão de Ligas Pb-Sn Diluídas**, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2009.

QUARESMA, J. M. V., SANTOS, C. A. AND GARCIA, A. – **Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys**, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, pp. 3167-3178, 2000.

ROCHA, O. L., SIQUEIRA, C. A. AND GARCIA, A. – **Cellular/Dendritic Transition During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys**, *Materials Science and Engineering*, v. 347A, pp. 59-69, 2003.

ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. - **Tertiary Dendrite Arm Spacing During Downward Transient Solidification of Al-Si Alloys**. *Materials Letters*, v. 60, pp. 1871-1874, 2006

ROSA, D. M. **Estruturas celulares, transição celular/d dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007

SANTOS, G. A. – **Tecnologia dos Materiais Metálicos: Propriedades, Estruturas e Processos de Obtenção**. Editora Érica, 2015

SANTOS, G. A. – **Correlação entre Microestrutura, Resistência Mecânica e Resistência**

**à Corrosão da Liga ZA27**, *Dissertação de Mestrado*, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos (SP), 2005.

SIQUEIRA C. A.; CHEUNG N.; GARCIA A. – **Solidification Thermal Parameters Affecting the Columnar-to-Equiaxed Transition**, *Metallurgical and Materials Transaction A*, v. 33, pp. 2107-2118, 2002.

TERMOMECANICA SÃO PAULO SA. **Catálogo Capa de Bronze TM23**. São Paulo: IFSP, 2022.  
2 p.