

PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA (PPGEM)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO EFEITO DA  
TEMPERATURA SOBRE A MACROESTRUTUTURA,  
MICROSSEGREGAÇÃO E MACROSSEGREGAÇÃO  
EM PLACAS DE AÇO PRODUZIDAS VIA  
LINGOTAMENTO CONTÍNUO**

UNIVERSIDADE  
FEDERAL  
FLUMINENSE

Mestrando: Fernando Paulucio Quinelato  
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Furtado Ferreira

Volta Redonda  
2019

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA (PPGEM)

**Fernando Paulucio Quinelato**

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A  
MACROESTRUTUTURA, MICROSSEGREGAÇÃO E MACROSSEGREGAÇÃO EM  
PLACAS DE AÇO PRODUZIDAS VIA LINGOTAMENTO CONTÍNUO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

**Simulação de Processos e Fenômenos**

Linha de Pesquisa:

**Microestrutura e Propriedades de  
Materiais**

**ORIENTADOR:** Prof. Alexandre Furtado Ferreira, Dr. Sc.

**Volta Redonda**

**2019**

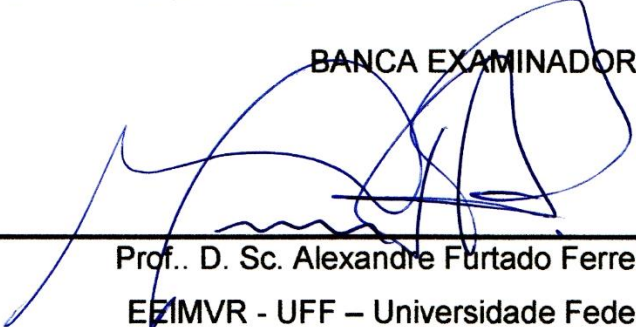
**Fernando Paulucio Quinelato**

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A  
MACROESTRUTUTURA, MICROSSEGREGAÇÃO E MACROSSEGREGAÇÃO EM  
PLACAS DE AÇO PRODUZIDAS VIA LINGOTAMENTO CONTÍNUO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

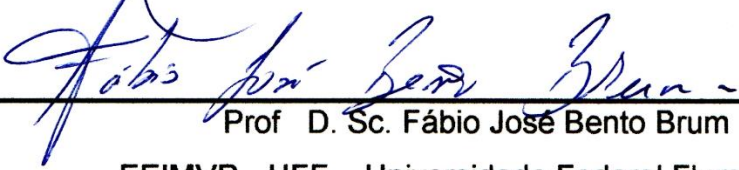
Aprovada em 15 de julho de 2019.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof.. D. Sc. Alexandre Furtado Ferreira – Orientador  
EZIMVR - UFF – Universidade Federal Fluminense



---

Prof. D. Sc. Fábio José Bento Brum

EEIMVR - UFF – Universidade Federal Fluminense



---

Prof.. D. Sc. Dener Martins dos Santos

Faculdade de Tecnologia (FAT) - UERJ – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

**Volta Redonda**

**2019**

## Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Gelseir Quinelato e Maria José Paulucio Quinelato.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus que está sempre ao meu lado,

Aos meus pais, a quem devo todas minhas conquistas,

À Universidade Federal Fluminense pela oportunidade a mim concedida, é uma honra fazer parte desta instituição,

Ao professor Alexandre Furtado, meu orientador, que me direcionou em toda a realização deste trabalho com muita sabedoria e empenho,

Aos docentes da UFF, detentores de grande conhecimento, fundamentais para o desenvolvimento tecnológico e científico do país,

Aos companheiros de trabalho de minha equipe, do Centro de Pesquisas da CSN, do Laboratório da Laminação, do Pátio de Placas, da operação do Lingotamento Contínuo, da oficina de Manutenção do Lingotamento da CSN, todos vocês constituem parte presente deste trabalho,

Aos colegas da pós graduação, companheiros sempre presentes, dispostos a ajudar e aprender juntos,

Aos meus familiares, que tanto me apoiaram, desde sempre,

À CSN, que me concedeu a oportunidade de exercer a Engenharia Metalúrgica em sua plenitude e de desenvolver este trabalho, em paralelo às atividades e projetos diários,

**MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS.**

## EPÍGRAFE

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

## RESUMO

A solidificação tem papel fundamental nas propriedades finais do aço, uma vez que parâmetros como temperatura, composição química e velocidade influenciam diretamente na micro e macroestrutura resultante. Durante o processo de solidificação ocorre o fenômeno da rejeição de soluto da fase sólida para a líquida, que é resultado da diferença de solubilidade do soluto nestas fases. Este fenômeno, inerente ao processo, gera no material solidificado um perfil de concentração de soluto em escala microscópica, também conhecido como microsegregação, além de influenciar, juntamente com fenômenos fluidodinâmicos, na macrosegregação. O modelo proposto por Clyne e Kurz (1981) foi utilizado para a verificação do perfil de microsegregação de soluto em placas de aço produzidas via lingotamento contínuo. Através de análises experimentais e utilização de correlações empíricas, foram avaliados parâmetros que permitiram o ajuste do modelo. O efeito do superaquecimento foi quantificado em relação à microsegregação, macrosegregação e macroestrutura resultantes tomando-se comparações de 5 amostras. Os resultados mostraram que para baixos superaquecimentos, da ordem de 8°C, ocorreu a formação de macroestruturas mais refinadas e com um menor efeito sobre o perfil de microsegregação e sobre a macrosegregação, além da verificação de uma macroestrutura globular, não visualizada para maiores superaquecimentos. Além disso, para maiores superaquecimentos, estudos experimentais permitiram a quantificação química e mostraram que o efeito sobre a macrosegregação foi potencializado.

**Palavras chave:** Lingotamento Contínuo. Microsegregação, Macrosegregação. Superaquecimento.

## ABSTRACT

The solidification has a fundamental role in the final properties of the steel, since parameters such as temperature, chemical composition and speed directly influence the final micro and macrostructure. During the solidification process occurs the phenomenon of solute rejection from the solid to the liquid phase, which is the result of the solubility difference of the solute in these phases. This phenomenon, inherent in the process, generates in the solidified material a profile of solute concentration on a microscopic scale, also known as microsegregation, in addition to influencing, together with fluid dynamics phenomena, in macrosegregation. The model proposed by Clyne and Kurz (1981) was used to verify the microsegregation profile of solute in slabs produced by continuous casting. Through experimental analyzes and the use of empirical correlations, parameters that allowed the adjustment of the model were evaluated. The effect superheating was quantified with respect to microsegregation profile, macrosegregation and macrostructure resulting from comparisons of 5 samples. The results showed that, for low superheating of around 8 ° C, it occurs the formation of more refined macrostructures and with a smaller effect on the micro and macrosegregation, besides the verification of a globular macrostructure, not visualized for greater superheating. In addition, for greater superheating, experimental studies allowed the chemistry quantification and showed that the effect on macrosegregation is potentialized.

**Key words:** Continuous Casting. Microsegregation. Macrosegregation. Superheating.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da Máquina de Lingotamento 4 da CSN. Fonte: Arquivo Técnico CSN.....	22
Figura 2 - Evolução da produção de aços via Lingotamento Contínuo. Fonte: WORLD STEEL - Steel Statistical Yearbooks. ....	23
Figura 3 - a) Molde sem a barra de partida. b) Molde pronto para início de lingotamento. Fonte: Arquivo Técnico CSN.....	24
Figura 4 - Esquema da solidificação de aço no molde. Adaptado de NASCIMENTO, A.D., 2008. ....	25
Figura 5 - Resfriamento de elemento puro a partir do estado líquido com super-resfriamento nítido. Adaptado de GARCIA, 2007.....	27
Figura 6 - Resfriamento de uma liga monofásica a partir do estado líquido e em condições de equilíbrio. Adaptado de GARCIA, 2007.....	28
Figura 7 - Diagrama Ferro-Carbeto de Ferro (CALLISTER, 2000).....	29
Figura 8 - Perfil de concentração de soluto na fase sólida (STEFANESCU, 2009)...	30
Figura 9 - Indicação da região com super-resfriamento constitucional, área hachurada: a) perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; b) perfil inverso de temperatura <i>liquidus</i> correspondente e região super-resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em 2.(GARCIA, 2007). ....	31
Figura 10 - Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação da microestrutura de solidificação (ROSA et al., 2008) .....	32
Figura 11 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas (ROSA et al., 2008) .....	33
Figura 12 - Representação esquemática de microestrutura de fundido (ROSA et. al., 2008). ....	34
Figura 13 - Macroestruturas de uma placa. A) Colunar, b) Equiaxial e C) Globular. Atacado com ácido pícrico, áreas enriquecidas com soluto aparecem em branco (PIKKARAINEN et al., 2016). ....	35
Figura 14 - Influência da agitação eletromagnética na proporção da zona equiaxial no lingotamento de placas (IRVING, 1993).....	37
Figura 15 - Esquema de crescimento dendrítico apontando as direções do movimento de soluto (GARCIA, 2007).....	38

Figura 16 - Esquema de formação positiva e negativa de segregação quando há variação de velocidade (STEFANESCU, 2009). .....	40
Figura 17 - Segregação central revelada com macroataque a partir de persulfato de amônio. (RÉGER et al., 2014). .....	42
Figura 18 - Seção paralela a direção de lingotamento atacada com reagente Oberhoffer. Áreas enriquecidas com soluto aparecem escuras (PIKKARAINEN et al., 2016). .....	43
Figura 19 - Fluxograma experimental. ....	47
Figura 20 - Dimensão das placas de aço. ....	48
Figura 21 - Esquema de amostragem da placa. ....	49
Figura 22 - Amostra de placa de aço para macroataque. ....	50
Figura 23 - Detalhe da região da amostragem para quantificação da macrossegregação. ....	51
Figura 24 - Matriz para análise de composição química por espectrometria ótica. ....	52
Figura 25 - Detalhamento do corte do bloco de 250mm x 40mm x 40mm. ....	53
Figura 26 - Detalhamento da região do corte do bloco a partir da amostra de placa. ....	53
Figura 27 – Esquema de subdivisão e identificação das amostras a partir dos blocos. ....	54
Figura 28 - Amostras cortadas prontas para embutimento. ....	54
Figura 29 – Desenho esquemático com o método de medição dos espaçamentos dendríticos secundários. ....	56
Figura 30 - Saída gráfica do ThermoCalc® para simulação de formação de fases versus temperatura para a placa 1. ....	60
Figura 31 - Diagrama Fe- C com representação esquemática do intervalo de solidificação e fases presentes durante o processo de solidificação. ....	62
Figura 32 - Resultado do macroataque. ....	63
Figura 33 - Macroataque para superaquecimentos de 22°C, 25°C e 28°C. ....	64
Figura 34 - Macroataque para superaquecimentos de 8°C e 34°C. ....	64
Figura 35 - Macroataque para superaquecimentos de 8°C, 25°C e 34°C. ....	65
Figura 36 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Carbono. ....	65
Figura 37 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Fósforo. ....	66
Figura 38 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Enxofre. ....	66
Figura 39 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Manganês. ....	66

Figura 40 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Silício.....	67
Figura 41 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Alumínio.....	67
Figura 42 - Macroestrutura da amostra com superaquecimento de 28°C.....	69
Figura 43 - Comparativo entre a transição de região Coquilhada e Colunar para os superaquecimentos de 8, 25 e 34°C. ....	71
Figura 44 - Ampliação da macrografia da região Coquilhada da amostra com superaquecimento de 8°C.....	71
Figura 45 - Ampliação da macrografia da região Coquilhada da amostra com superaquecimento de 34°C.....	72
Figura 46 - Zonas Equiaxiais para superaquecimentos de 8, 25 e 34°C.....	73
Figura 47 - Estrutura Globular para amostra de superaquecimento de 8°C.....	74
Figura 48 - Desenho esquemático da placa mostrando a região analisada para a montagem da Figura 49. ....	74
Figura 49 - Macrografias obtidas através de sobreposição de imagens. Da esquerda para a direita: superaquecimentos de 8°C, 25°C e 34°C. ....	75
Figura 50 - Imagem da amostra com superaquecimento de 34°C, região colunar. Ampliação de 12,5x.....	76
Figura 51 - Imagem da amostra com superaquecimento de 34°C, região colunar, com medições realizadas no ImageJ®. Ampliação de 12,5x. ....	77
Figura 52 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Zona Coquilhada. ....	78
Figura 53 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Zona Colunar 1.....	79
Figura 54 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Zona Colunar 2.....	79
Figura 55 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Região 3.....	80
Figura 56 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Região 4.....	81
Figura 57 - Espaçamentos dendríticos secundários para as regiões das 5 amostras. ....	81
Figura 58 - Correlação entre os espaçamentos dendríticos secundários para $\Delta T_v$ de 22°C a 34°C e a distância da superfície da placa. ....	82

Figura 59 - Taxa de resfriamento em função do espaçamento dendrítico secundário no intervalo de 10 a 80µm para os teores de carbono de cada amostra.....	84
Figura 60 - Taxa de resfriamento em função do espaçamento dendrítico secundário no intervalo de 80 a 200µm para os teores de carbono de cada amostra e para valores abaixo de 2 °C/s. ....	84
Figura 61 - Perfil de microsegregação de carbono para a zona coquilhada das amostras.....	87
Figura 62 - Perfil de microsegregação de carbono para a região colunar 1 das amostras.....	88
Figura 63 - Perfil de microsegregação de carbono para a região colunar 2 das amostras.....	88
Figura 64 - Perfil de microsegregação de carbono para a região 3 das amostras. .	89
Figura 65 - Perfil de microsegregação de fósforo para a região 3 das amostras. ...	89
Figura 66 - Perfil de microsegregação de enxofre para a região 3 das amostras. ..	90
Figura 67 - Perfil de microsegregação de carbono em função da posição na placa para as amostras com $\Delta T_v$ de 22°C a 34°C. ....	91
Figura 68 - Perfil de microsegregação de fósforo em função da posição na placa para as amostras com $\Delta T_v$ de 22°C a 34°C.....	91
Figura 69 - Perfil de microsegregação de enxofre em função da posição na placa para as amostras com $\Delta T_v$ de 22°C a 34°C.....	92
Figura 70 – Imagem Zona Coquilhada. Aumento de 25x. ....	99
Figura 71 - Imagem Zona Coquilhada. Aumento de 50x. ....	99
Figura 72 - Imagem Zona Coquilhada. Aumento de 100x. ....	100
Figura 73 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x. ....	100
Figura 74 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x. ....	101
Figura 75 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x. ....	101
Figura 76 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x. ....	102
Figura 77 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x. ....	102
Figura 78 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x. ....	103
Figura 79 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x. ....	103
Figura 80 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x. ....	104
Figura 81 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x. ....	104

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Macroestrutura em função do superaquecimento. ....	36
Tabela 2 – Faixa de composição química do aço (% em peso). ....	48
Tabela 3 - Formulação do reagente Persulfato de Amônio. ....	50
Tabela 4 - Procedimento para análise micro e macroestrutural. ....	55
Tabela 5 - Formulação do reagente Oberhoffer. ....	55
Tabela 6 - Composição Química das placas selecionadas (% em peso). ....	58
Tabela 7 - Características de processo das placas de aço. ....	59
Tabela 8 - Características de temperatura referentes a cada placa. ....	61
Tabela 9 - Coeficientes de partição no equilíbrio para solutos na fase delta em ligas binárias com Fe (BATTLE; PEHLKE, 1989) associadas às relações C/C <sub>0</sub> máximas, obtidas experimentalmente. ....	68
Tabela 10 - Macroestrutura em função do superaquecimento ....	70
Tabela 11 - Relação entre regiões estudadas das amostras e distância da superfície. ....	78
Tabela 12 - Coeficientes de redistribuição de soluto e difusividade. ....	85
Tabela 13 - Relação das variáveis, unidades e origem para aplicação ao modelo de microsegregação. ....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API – *American Petroleum Institute*

CET – Transição Colunar para Equiaxial

CSN – Companhia Siderúrgica Nacional

EDS – *Energy Dispersive Spectrometers*

Fe-C – Diagrama Ferro - Carbetto de Ferro

S/L – Interface Líquido/Sólido

SRC – Super-resfriamento Constitucional

WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometers*

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $C_L$  – Concentração de soluto no líquido  
 $C_o$  – Concentração de soluto inicial  
 $C_s$  - Concentração de soluto no sólido  
 $D_L$  – Difusividade de soluto no líquido  
 $D_s$  – Difusividade de soluto no sólido  
 $f_s$  – Fração sólida  
 $G_L$  – Gradiente térmico frente a interface S/L  
 $k$  – Coeficiente de redistribuição de soluto  
 $k_{ef}$  – Coeficiente de redistribuição de soluto efetivo  
 $L$  – Comprimento  
 $t_{SL}$  – tempo de solidificação local  
 $T_f$  – Temperatura de fusão  
 $T_L$  – Temperatura *Liquidus*  
 $T_R$  – Temperatura de super-resfriamento  
 $T_S$  – Temperatura *Solidus*  
 $T_v$  – Temperatura de vazamento  
 $V_L$  – Velocidade da interface S/L  
 $Z_o$  – Parâmetro de difusão de retorno  
 $\Delta T$  – Intervalo de solidificação  
 $\Delta T_R$  – Super-resfriamento  
 $\Delta T_v$  – Superaquecimento  
 $\lambda_1$  – Espaçamento dendrítico primário  
 $\lambda_2$  – Espaçamento dendrítico secundário  
 $\lambda_3$  – Espaçamento dendrítico terciário  
 $\lambda_c$  – Espaçamento celular  
 $\dot{T}$  – Taxa de resfriamento local  
 $\alpha$  – Parâmetro de difusão de retorno  
 $\alpha'$  – Parâmetro de difusão de retorno de Clyne-Kurz  
 $\alpha''$  – Parâmetro de difusão de retorno de Ohnaka  
 $\xi_n$  – Função complexa de  $\alpha$   
 $\gamma$  – Fase austenita do aço  
 $\delta$  – Fase ferrita do aço

$\delta'$  – Espessura da camada difusa



## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	OBJETIVOS.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	22
3.1	Lingotamento Contínuo .....	22
3.2	Aspectos teóricos de solidificação .....	26
3.3	Macroestrutura de uma placa de aço .....	34
3.4	Micro e Macrossegregação .....	37
3.5	Caracterização de microssegregação .....	40
3.6	Medida de microssegregação. ....	41
3.7	Caracterização de macrossegregação.....	42
3.8	Modelos analíticos de microssegregação .....	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
4.1	Materiais.....	47
4.2	Seleção e amostragem das placas .....	48
4.3	Simulações com Thermocalc®.....	49
4.4	Preparação e análise com macroataque.....	50
4.5	Corte das amostras para quantificação da macrossegregação .....	50
4.5.1	Quantificação da macrossegregação .....	51
4.6	Corte das amostras para avaliação da macroestrutura e medição dos espaçamentos dendríticos secundários.....	52
4.6.1	Embutimento, lixamento e polimento.....	54
4.6.2	Ataque químico.....	55
4.6.2.1	Avaliação macroestrutural.....	55
4.6.2.2	Medição dos espaçamentos dendríticos secundários.....	56
4.7	Análise de microssegregação .....	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
5.1	Seleção das amostras.....	58
5.2	Determinação das temperaturas <i>Liquidus</i> e <i>Solidus</i> .....	59
5.3	Análise de macrossegregação com macroataque .....	62
5.4	Quantificação da macrossegregação.....	63
5.5	Avaliação da macroestrutura.....	68

5.6	Análise de microsegregação .....	76
5.6.1	Espaçamento dendríticos secundários e taxa de resfriamento local .....	76
5.6.2	Determinação dos perfis de microsegregação.....	85
6	CONCLUSÃO .....	93
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	95
	APÊNDICE A – EXEMPLOS DE IMAGENS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS.....	99

## 1 INTRODUÇÃO

A segregação é um fenômeno presente no processo de solidificação, no qual existem dois ou mais elementos químicos misturados em solução, e ocorre devido às diferenças de solubilidade de determinado soluto, nas fases líquida e sólida, (GHOSH, 2001).

Em uma liga existem elementos que são adicionados visando uma faixa percentual de composição química e os ditos residuais, que geralmente possuem restrição de teor máximo. Cada elemento químico possui uma “afinidade” de ligação diferente, que depende de suas estruturas atômicas. Em termos de segregação, esta afinidade pode ser estimada pelo valor do coeficiente de redistribuição de soluto,  $k$ , que é a relação entre a concentração de soluto no sólido,  $C_s$ , e a concentração de soluto no líquido,  $C_L$ . Quanto menor o valor de  $k$ , maior será a tendência de ocorrer segregação. No caso de ligas de ferro na fase  $\delta$ , elementos como enxofre e fósforo possuem baixos valores de  $k$ , 0,02 e 0,13 respectivamente, enquanto o manganês possui um valor de  $k$  de 0,90. Neste caso, enxofre e fósforo terão maior tendência à segregação durante o processo de solidificação de ligas à base de ferro.

A segregação durante o lingotamento contínuo de aços, apesar de inevitável, não é desejada e deve ser controlada, a fim de minimizar efeitos deletérios nos produtos. Para determinadas aplicações de engenharia, as micro e macrossegregações são fenômenos indesejáveis, visto que podem levar o material a falhar em operação. Isto decorre em função de pontos frágeis na microestrutura do material, que podem causar descontinuidades, que com o tempo e ciclos de trabalho, levarão a falha. Além disso, podem afetar os processamentos subsequentes e as propriedades finais (ZHANG; STRANGWOOD, 2013). Um exemplo pode ser visto na indústria do petróleo, onde tubos de aço API (*American Petroleum Institute*) são submetidos a ensaios de ultrassonografia para garantir isenção de descontinuidades internas. Tratando ainda de tubos de aço API, um defeito bastante comum que pode, dentre outros fatores, ser causado por segregações é o chamado *Hook Crack*, que são micro trincas geralmente presentes próximos à região de solda dos tubos (JOO et al.; 2015).

A macroestrutura formada numa placa proveniente de lingotamento contínuo exerce influência direta sobre as micro e macrossegregações, uma vez que estruturas

mais grosseiras ou mais refinadas impactam na criticidade das segregações (PIKKARAINEN et al., 2016).

Neste contexto, o entendimento profundo das relações entre os processos de micro e macrossegregação e macroestruturas, em placas de lingotamento contínuo, podem auxiliar em propostas para ajustes de processo, visando reduzir efeitos deletérios causados pelas segregações.

O presente trabalho propõe uma discussão acerca do efeito do superaquecimento sobre a macroestrutura resultante e segregações. Para este propósito, técnicas de avaliação de macroestrutura e macrossegregação foram aplicadas, utilizando como referência trabalhos publicados por Pikkarainen et al. (2016) e Réger et al. (2014). Em ambos os trabalhos foram abordadas as influências de parâmetros do processo industrial sobre a macroestrutura e macrossegregação e a importância do controle para as aplicações de engenharia.

O modelo proposto por Clyne e Kurz (1981) para avaliação de microsegregação foi abordado pelo presente trabalho de forma a avaliar as micro heterogeneidades de composição química em função da temperatura e espaçamento dendrítico secundário. Won e Thomas (2001) e Zhang e Strangwood (2013) aplicaram o citado modelo de Clyne e Kurz para placas de aço produzidas via lingotamento contínuo em seus respectivos trabalhos. Destaca-se a importância deste estudo, uma vez que a segregação de soluto pode levar a formação de fases fora do equilíbrio, trincas e outros problemas que levam a redução das propriedades mecânicas nos produtos finais (WON, THOMAS; 2001).

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal do presente trabalho foi avaliar experimentalmente a influência do superaquecimento sobre a macroestrutura, microsegregação e macrosegregação resultantes do processo de solidificação de placas de aço produzidas via Lingotamento Contínuo.

Como objetivos específicos propostos têm-se:

1. Quantificar a macroestrutura para diferentes superaquecimentos.
2. Quantificar experimentalmente a macrosegregação dos elementos C, P, S, Mn, Si e Al para diferentes superaquecimentos.
3. Medir os espaçamentos dendríticos secundários ao longo da espessura da placa e relacioná-los aos diferentes superaquecimentos.
4. Determinar as taxas de resfriamento local a partir dos dados de espaçamento dendrítico secundário.
5. Obter o perfil de microsegregação de C, P e S, aplicando o modelo proposto por Clyne e Kurz.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Lingotamento Contínuo

O lingotamento contínuo é o processo por onde se obtém produtos semiacabados, através do vazamento contínuo de aço por um molde vazado, onde se inicia o processo de solidificação (KLIEMANN, 2012). A Figura 1 apresenta esquematicamente uma máquina de lingotamento.

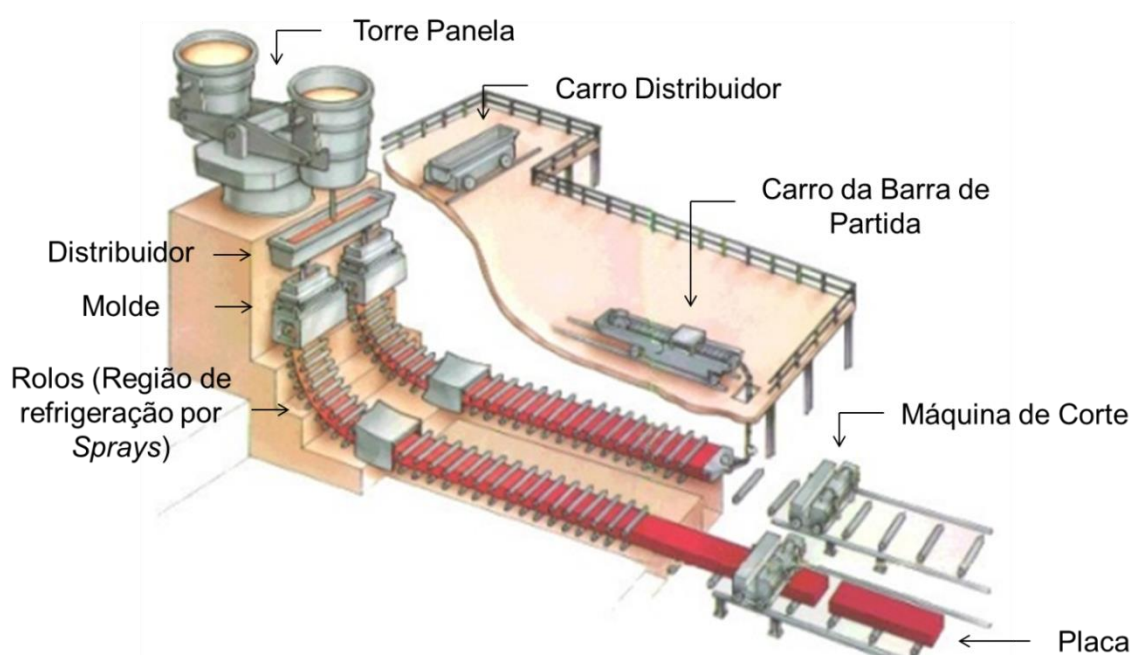


Figura 1 - Esquema da Máquina de Lingotamento 4 da CSN. Fonte: Arquivo Técnico CSN.

A produção de aços via lingotamento contínuo tem se intensificado ao longo dos últimos anos no Brasil e em todo o mundo, conforme pode ser verificado com a Figura 2, o que mostra a grande importância deste processo na produção de aços.

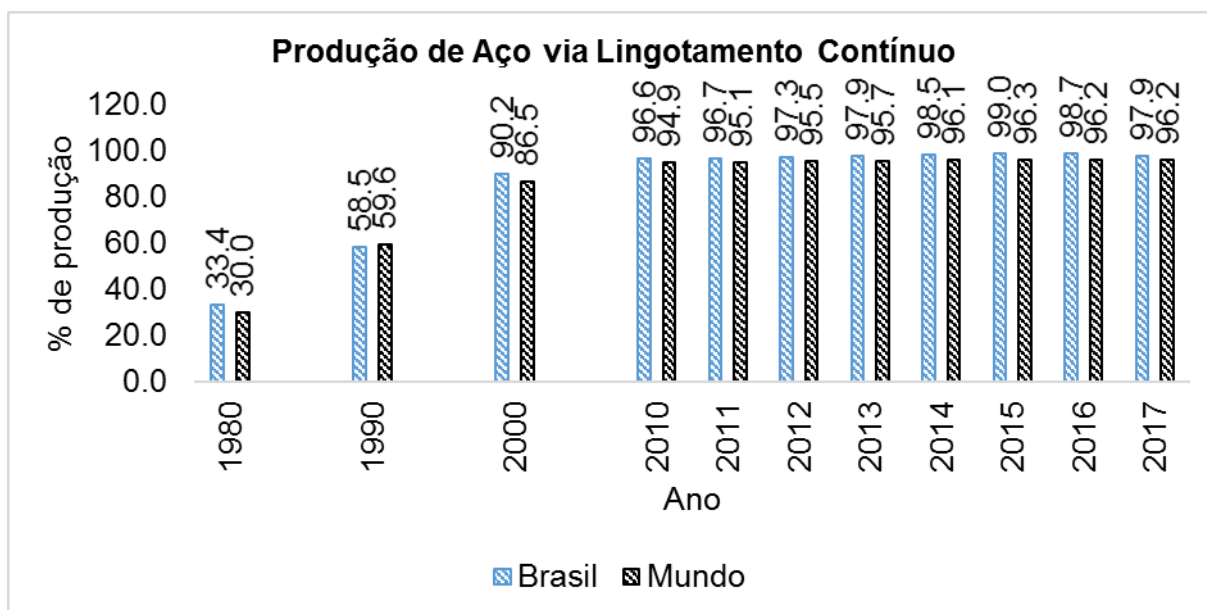


Figura 2 - Evolução da produção de aços via Lingotamento Contínuo. Fonte: WORLD STEEL - Steel Statistical Yearbooks.

A grande participação do lingotamento contínuo na produção dos aços se deveu a uma série de vantagens quando comparado ao processo convencional, como pode ser verificado a seguir (NASCIMENTO, A.D., 2008):

- Aumento substancial no rendimento da transformação do aço líquido em produto semiacabado;
- Eliminação de custos com lingoteiras;
- Eliminação dos fornos, poços e laminadores desbastadores;
- Melhor qualidade de superfície das peças, eliminando defeitos provenientes do processo de lingotamento convencional e laminação;
- Redução do consumo de energia;
- Redução de custos com mão de obra;
- Melhorias das condições ambientais de trabalho.

Antes do início do lingotamento de uma corrida de aço líquido, é necessária a inserção de uma barra de partida no veio. Tal inserção pode ser feita pelo topo, através do equipamento “carro da barra de partida” ou pela parte inferior da máquina, através dos rolos extratores até a região superior do molde. Após esta fase é realizada a selagem da cabeça de barra falsa, utilizando materiais cerâmicos e refrigerantes. A Figura 3 apresenta o molde sem inserção da barra (3a) e outro pronto para o início de lingotamento (3b).

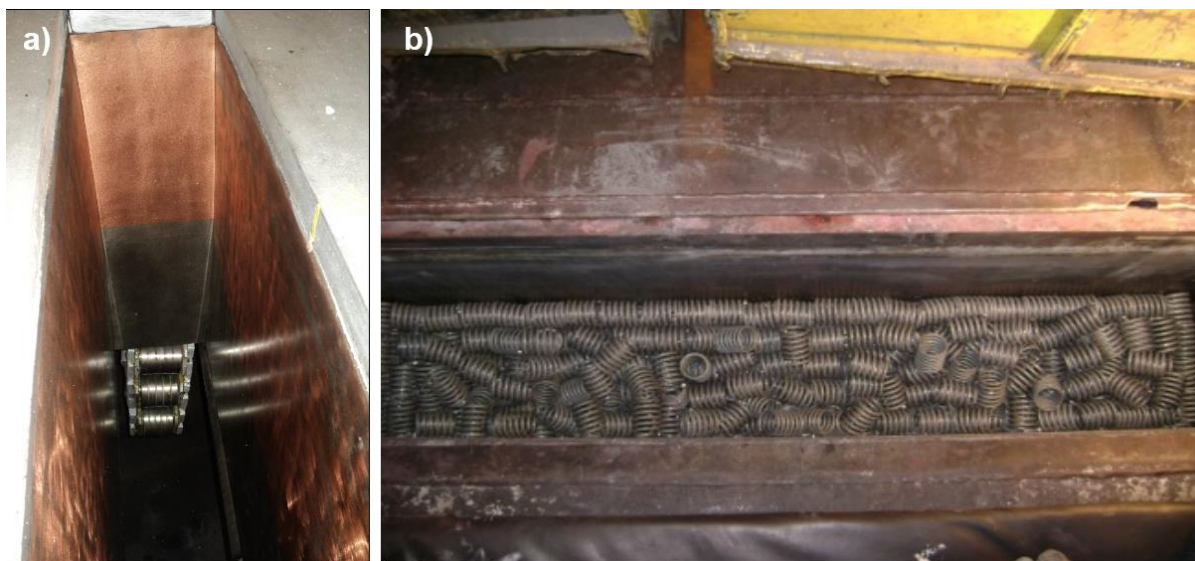


Figura 3 - a) Molde sem a barra de partida. b) Molde pronto para início de lingotamento. Fonte: Arquivo Técnico CSN.

Após a abertura da panela, o aço líquido é direcionado para o distribuidor, equipamento cuja principal função é atuar como um reservatório de aço para garantir a continuidade do processo durante as trocas de panela. O aço fluirá através da válvula longa, que tem por finalidade principal proteger o jato do ar atmosférico, prevenindo assim, a reoxidação do aço.

A partir do distribuidor, o aço líquido seguirá para os moldes através da válvula submersa, iniciando-se o enchimento do mesmo.

O aço rapidamente solidifica-se ao contato com a cabeça de barra falsa que é então extraída, utilizando uma curva de aceleração de máquina, até atingir a velocidade recomendada, definida em função da produtividade e qualidade requeridas do produto.

O molde é formado por placas de ligas de cobre refrigeradas à água, onde se iniciará o processo de solidificação. Esta etapa é conhecida como resfriamento primário. O objetivo é formar uma camada solidificada com uma espessura tal que suporte a pressão ferrostática do líquido e as solicitações mecânicas externas. A Figura 4 demonstra esquematicamente a solidificação no molde.



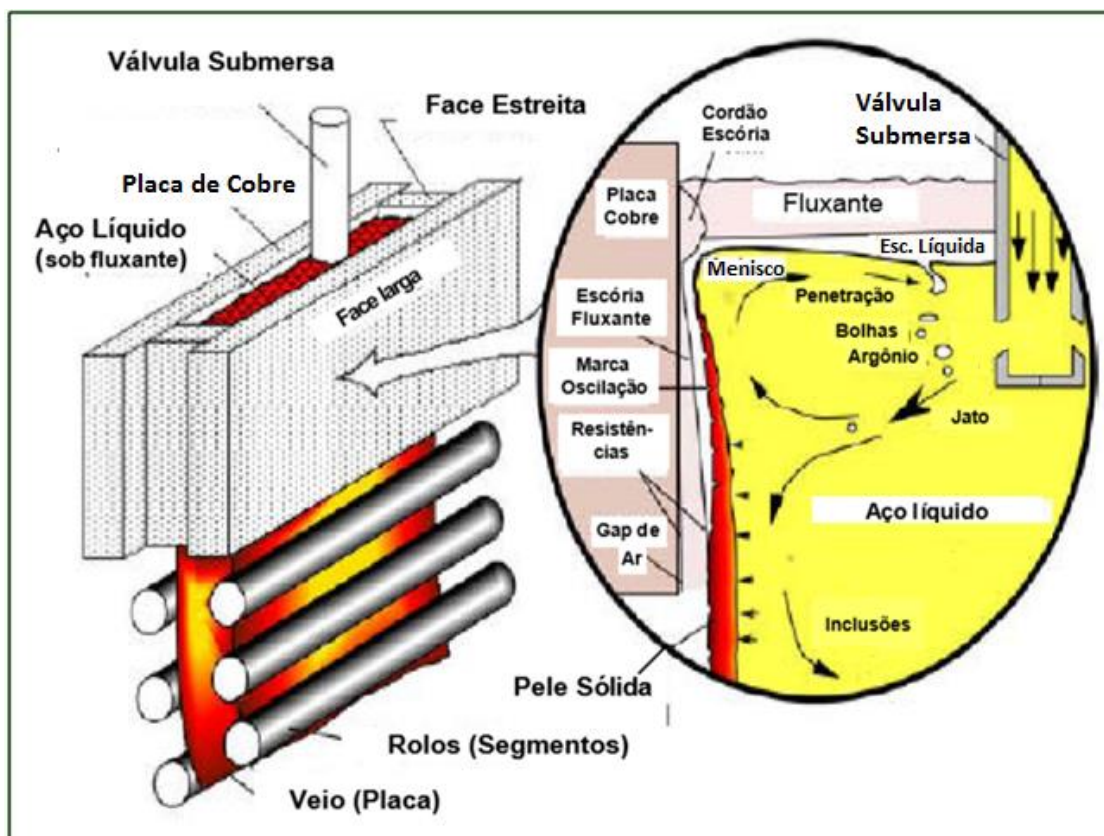


Figura 4 - Esquema da solidificação de aço no molde. Adaptado de NASCIMENTO, A.D., 2008.

Durante todo o processo o molde está sujeito a um movimento de oscilação vertical, que permite facilitar a lubrificação na interface molde e aço solidificado (pele solidificada). A lubrificação é feita através de uma escória líquida, resultado da fusão do pó fluxante, que é adicionado sobre o aço líquido no molde.

Após o molde, o produto é guiado por rolos e o resfriamento é realizado através do contato direto com a água proveniente de uma bateria de bicos de *spray* e por radiação térmica. Esta etapa é conhecida como resfriamento secundário e o objetivo é completar a solidificação do produto (NASCIMENTO, A.D., 2008).

O resfriamento por *sprays* deve ser realizado de tal modo que a superfície seja resfriada de forma contínua e tenha uma temperatura o mais constante possível em toda a superfície de uma seção transversal do produto. Para cada tipo de aço utiliza-se uma curva de refrigeração secundária diferente, em função da natureza de solidificação do aço e da qualidade superficial requerida (NASCIMENTO, A.D., 2008).

Após total solidificação, o produto é então cortado pelas máquinas de corte e direcionados aos processos subsequentes.

### 3.2 Aspectos teóricos de solidificação

Em situações práticas de solidificação, para que o líquido possa tomar completamente a forma geométrica que se deseje ao sólido, é necessário que o vazamento desse líquido ocorra a uma temperatura superior à de início de solidificação, de forma a promover o escoamento e preenchimento de todo espaço e contornos da peça desejada. Tal diferença de temperatura é denominada superaquecimento e pode ser expressa pela Equação 3.1 (GARCIA, 2007).

$$\Delta T_V = T_V - T_f \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde:

$\Delta T_V$  – Superaquecimento

$T_V$ - Temperatura de vazamento

$T_f$  – Temperatura de fusão

Nota-se com frequência o surgimento de partículas sólidas a temperaturas inferiores a  $T_f$ . Tal diferença é denominada super-resfriamento e é expressa pela Equação 3.2.

$$\Delta T_R = T_f - T_R \quad \text{Eq. 3.2}$$

Onde:

$\Delta T_R$  - Super-resfriamento

$T_R$  - Temperatura de super-resfriamento

Em materiais puros a temperatura dita de solidificação se trata da temperatura de fusão, mas que na verdade é uma temperatura de equilíbrio entre a fase líquida e sólida, pois, como visto anteriormente, existe o fenômeno do super-resfriamento. Entretanto, em grande parte dos casos práticos de solidificação, ao invés de elementos puros, são utilizadas misturas de dois ou mais componentes sob a forma de liga, o que amplia o espectro de características físicas e mecânicas dos produtos. Nestes casos, se tem o intervalo de solidificação com a definição da temperatura *liquidus* e *solidus*, que representam, didaticamente, o início e final de solidificação, isto

em condições de equilíbrio para uma liga monofásica (GARCIA, 2007). O intervalo de solidificação pode ser expresso conforme Equação 3.3.

$$\Delta T = T_L - T_S \quad \text{Eq. 3.3}$$

Onde:

$\Delta T$  – Intervalo de solidificação

$T_L$  - Temperatura *liquidus*

$T_S$  – Temperatura *solidus*

As Figuras 5 e 6 mostram graficamente todos os conceitos abordados até aqui, referentes à solidificação de elementos puros e ligas binárias monofásicas.

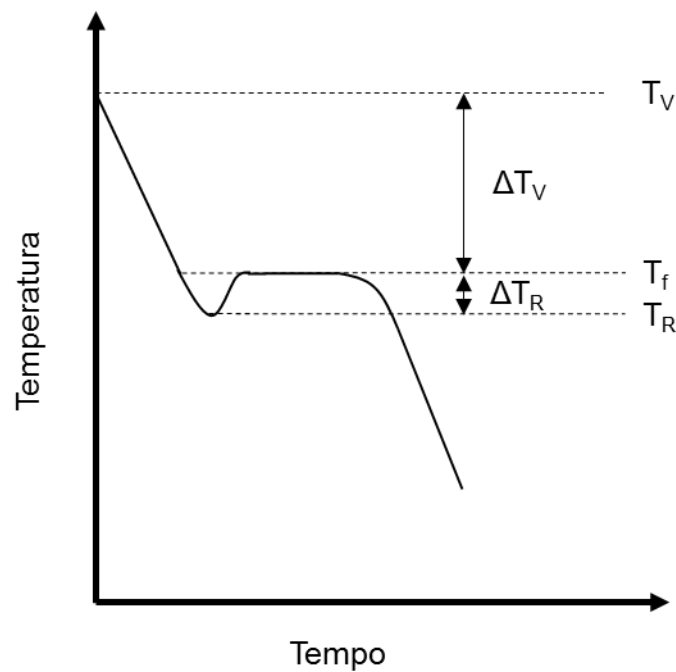


Figura 5 - Resfriamento de elemento puro a partir do estado líquido com super-resfriamento nítido.

Adaptado de GARCIA, 2007.

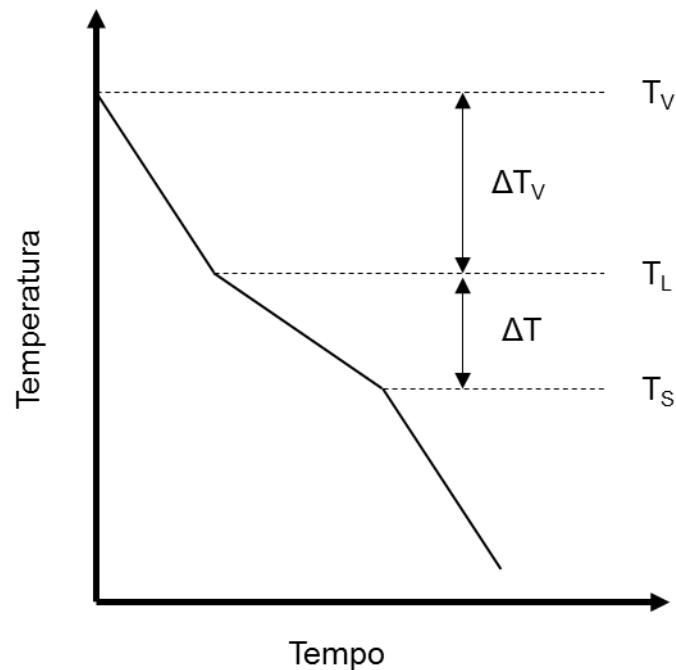


Figura 6 - Resfriamento de uma liga monofásica a partir do estado líquido e em condições de equilíbrio. Adaptado de GARCIA, 2007.

A solidificação de ligas metálicas se divide em duas etapas: nucleação e crescimento. As condições que favorecem a ocorrência da nucleação dependem dos aspectos termodinâmicos e cinéticos da transformação (GARCIA, 2007). Dentre tais aspectos destacam-se a temperatura de fusão para metais puros, temperatura *liquidus* para ligas, super-resfriamento, agentes externos que aceleram a nucleação, taxa de resfriamento e etc.

Os diagramas de fases apresentam que um sólido e um líquido a uma determinada temperatura geralmente possuem composições químicas diferentes, como pode ser visto no sistema Fe-C, apresentado na Figura 7.

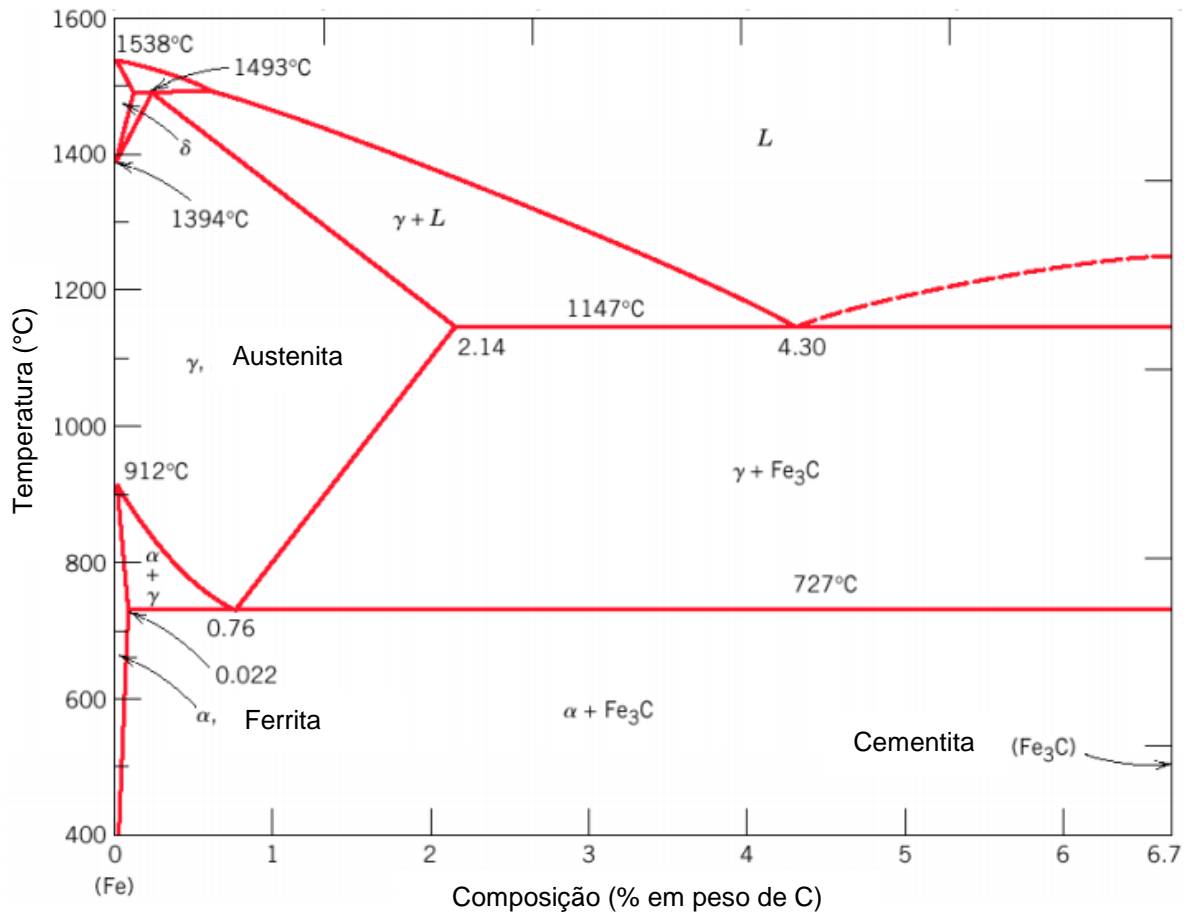


Figura 7 - Diagrama Ferro-Carbeto de Ferro (CALLISTER, 2000).

As composições de equilíbrio, tanto no sólido ( $C_s$ ) como no líquido ( $C_L$ ) mudam. Define-se então o coeficiente de partição ou redistribuição de soluto no equilíbrio ( $k$ ) entre o sólido e líquido numa determinada temperatura como:

$$k = \frac{C_s}{C_L} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Quanto mais próximo de um for o valor de  $k$ , menor será o efeito do particionamento, com conseqüente menor impacto na microsegregação (BATLLE; PEHLKE, 1989).

Quando uma liga binária é resfriada lentamente, o processo de solidificação ocorre próximo às condições de equilíbrio termodinâmico, isto é, seguindo o diagrama de fases. À medida que a temperatura diminui, há tempo suficiente para o soluto se difundir e então a composição do soluto em ambas as fases líquida e sólida se reajustam continuamente (TRIGUEIRO, 2013).

Como escrito anteriormente, o valor de  $k$  é calculado em condições de equilíbrio, considerando uma situação de solidificação muito lenta, o que não ocorre geralmente na prática. A fim de atingir melhores resultados, Burton, Prim e Slichter (1953) propuseram a inclusão da velocidade de deslocamento da interface no cálculo do coeficiente de redistribuição de soluto,  $k$ . Sendo assim, surge o  $k_{ef}$ , coeficiente de redistribuição de soluto efetivo, mais representativo, visto que as concentrações em fases sólidas e líquidas variam ao longo do processo.

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k)e^{\left(\frac{V_L \delta'}{D_L}\right)}} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde:

$V_L$  – Velocidade da interface sólido/líquido (m/s).

$D_L$  – Difusividade de soluto no líquido (m/s)

$\delta'$  – Espessura da camada difusa (m).

Para uma liga hipotética de composição  $C_0$ , considerando a solidificação fora do equilíbrio, o primeiro sólido formado será de composição  $kC_0$ , onde  $k$  é o coeficiente de partição ou redistribuição de soluto. Imediatamente haverá um enriquecimento local do líquido para  $k$  inferiores a 1 (um) em torno do núcleo sólido. Sendo assim, a próxima camada solidificada neste local terá uma composição um pouco mais enriquecida e assim sucessivamente até o término de solidificação conforme pode ser observado na Figura 8.

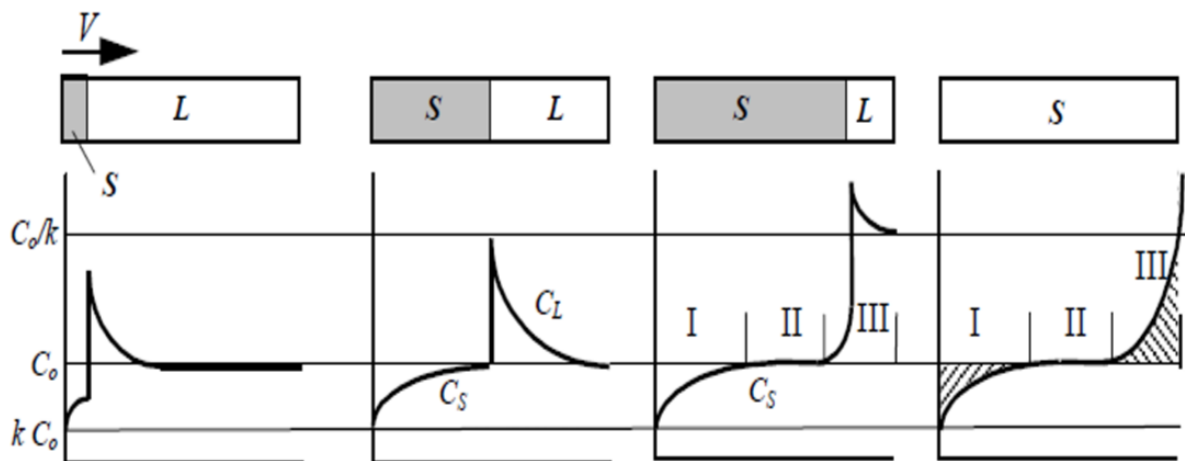


Figura 8 - Perfil de concentração de soluto na fase sólida (STEFANESCU, 2009).

Ainda em relação à Figura 8, são observadas três regiões bem distintas quanto ao perfil de concentração de soluto, sendo a região I conhecida como Transiente Inicial; a II como Estado Estacionário e a III como Transiente Final. Vale lembrar que sempre ocorrerá conservação de massa, de modo que as áreas hachuradas da Figura 8 deverão ser iguais, uma vez que a composição média do sólido formado permaneça  $C_0$ .

A solidificação ocorre com o crescimento da interface sólido/líquido (S/L). O tipo de interface depende fortemente do valor do super-resfriamento constitucional, que é um efeito da redução da temperatura *liquidus* provocada pelo enriquecimento de soluto na frente de solidificação, resultado da rejeição de soluto. A Figura 9 ilustra a formação do super-resfriamento constitucional. Quanto maior for este parâmetro, maior a tendência à formação de estruturas dendríticas (GARCIA, 2007).

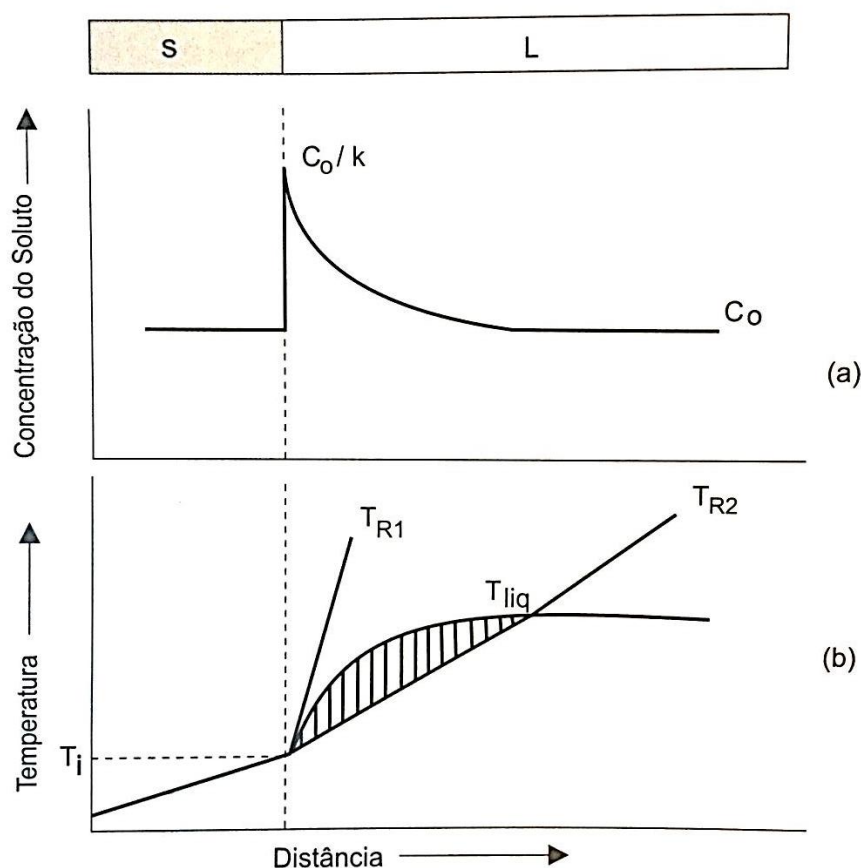


Figura 9 - Indicação da região com super-resfriamento constitucional, área hachurada: a) perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; b) perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente e região super-resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em 2.(GARCIA, 2007).

De acordo com Garcia (2007) podem ocorrer 3 tipos de interfaces S/L: plana, celular e dendrítica. Além do super-resfriamento constitucional (SRC), outros fatores também interferem no tipo de instabilidade da interface S/L, são eles: Concentração de soluto ( $C_0$ ), Gradiente Térmico frente à interface ( $G_L$ ) e velocidade da interface ( $V_L$ ). A contribuição de cada parâmetro está representada esquematicamente na Figura 10.

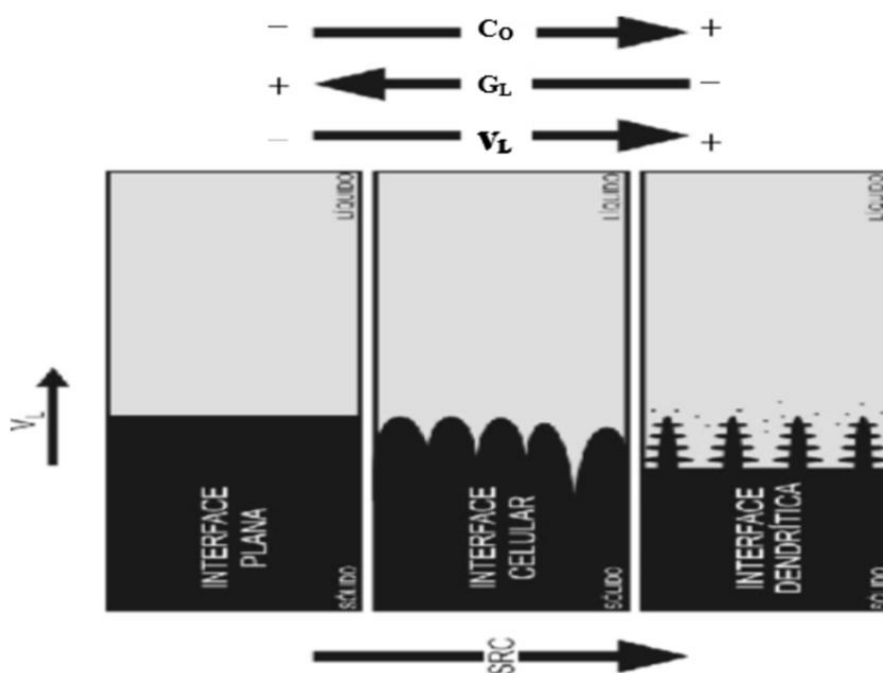


Figura 10 - Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação da microestrutura de solidificação (ROSA et al., 2008).

Uma estrutura dendrítica totalmente desenvolvida possui três níveis de ramificações: braço primário, correspondente a espinha dorsal da estrutura; braços secundários, que são ortogonais ao primário e os braços terciários que são paralelos aos primários (FERREIRA, 2005).

As distâncias entre as ramificações são definidas como espaçamentos interdendríticos, que são muito utilizados para caracterizar quantitativamente a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 11, onde  $\lambda_1$  é a distância entre os braços primários,  $\lambda_2$  entre os secundários e  $\lambda_3$  entre os terciários.



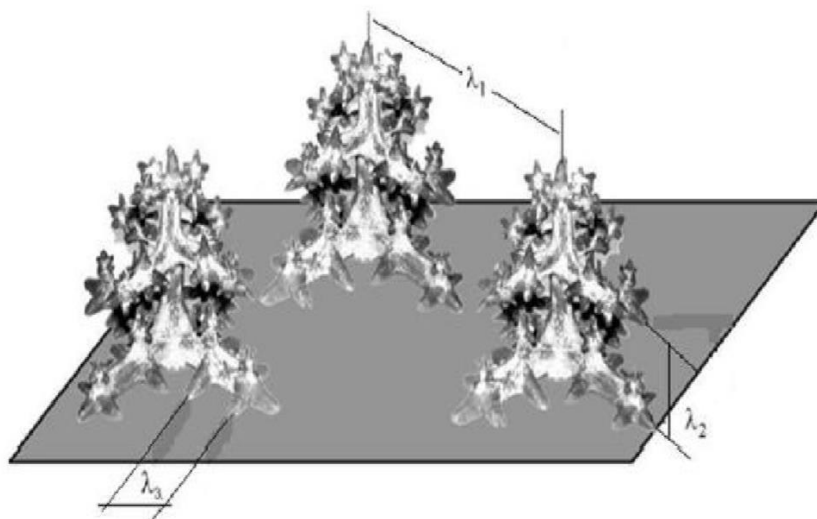


Figura 11 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas (ROSA et al., 2008)

O espaçamento entre os braços dendríticos é uma medida dos efeitos das condições de solidificação. Em velocidades de crescimento elevadas podem se formar apenas braços primários, mas à medida que a velocidade decresce, desenvolvem-se também ramificações laterais (GARCIA, 2007).

Os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação, já que espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico.

A microestrutura e macroestrutura são determinadas pelo tamanho e formato das dendritas durante o processo de solidificação. Nesse sentido é fundamental a determinação precisa dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação. A Figura 12 mostra uma representação esquemática de uma microestrutura com os elementos resultantes da solidificação.

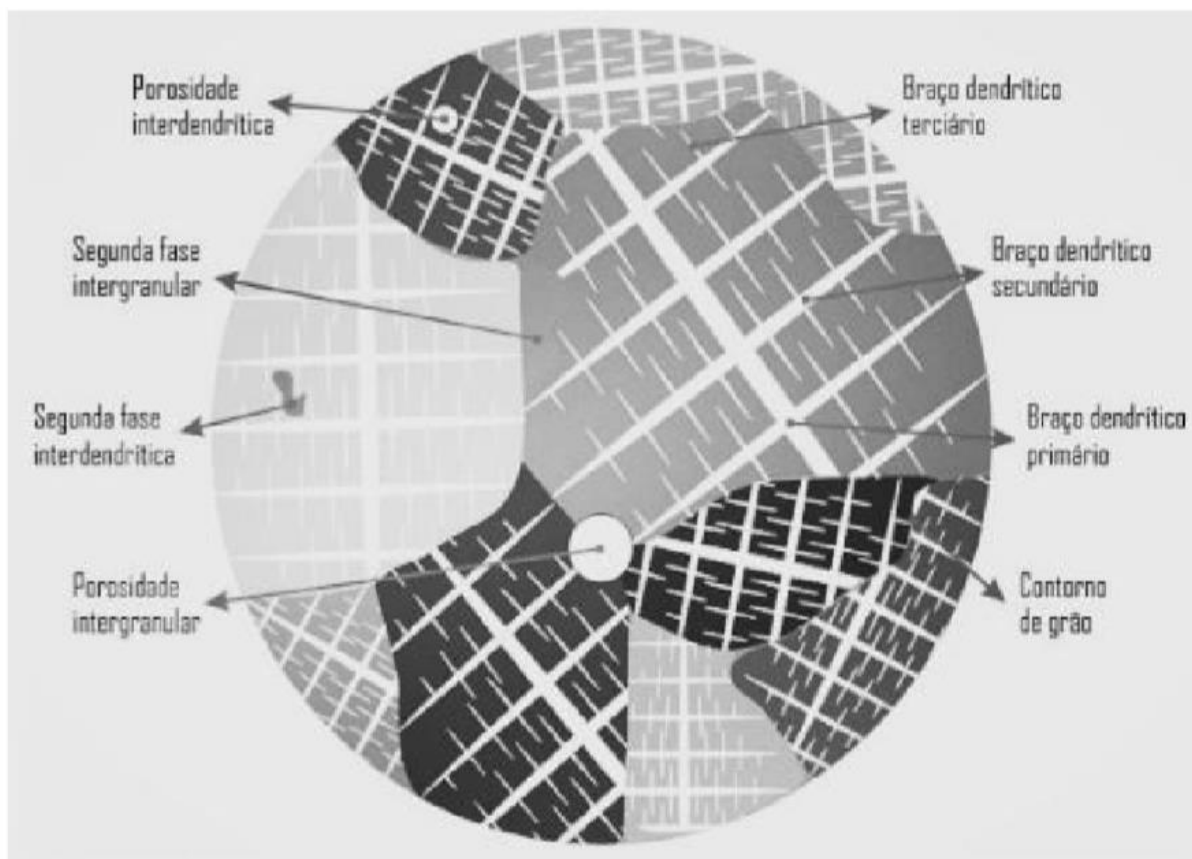


Figura 12 - Representação esquemática de microestrutura de fundido (ROSA et. al., 2008).

### 3.3 Macroestrutura de uma placa de aço

Dependendo do tipo de aço e condições de solidificação é possível observar três estruturas clássicas e distintas ao longo da seção transversal da placa: coquilhada, colunar e equiaxial (GARCIA et al., 2006).

A macroestrutura da placa está em grande parte relacionada com a temperatura do aço líquido, com as dimensões dos veios, o resfriamento e a composição química do aço (PIKKARAINEN et al., 2016). Em seus estudos, Pikkarainen et. al. (2016), além das três estruturas citadas, apresenta uma estrutura globular central, que se forma com baixos superaquecimentos, da ordem de  $10^{\circ}\text{C}$ . A Figura 13 apresenta as macroestruturas presentes em uma placa de lingotamento contínuo de um aço com carbono de 0,16% com baixa adição de ligas.

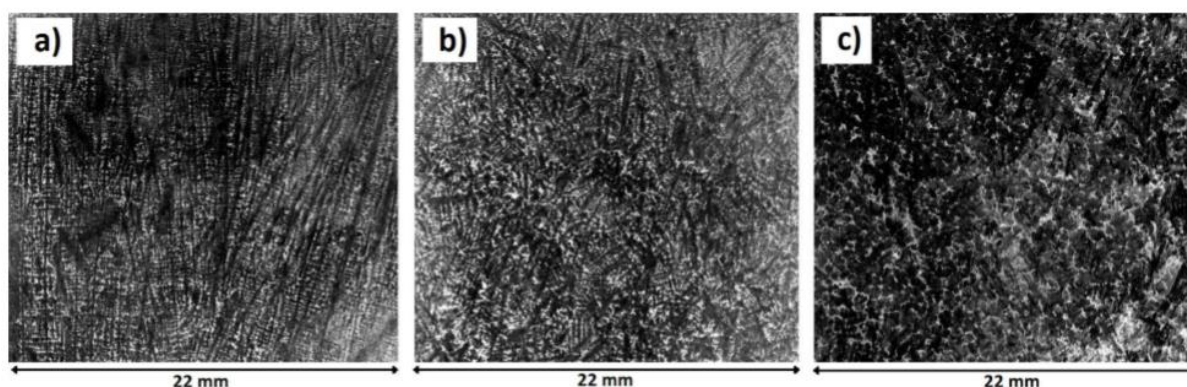


Figura 13 - Macroestruturas de uma placa. A) Colunar, b) Equiaxial e C) Globular. Atacado com ácido pícrico, áreas enriquecidas com soluto aparecem em branco (PIKKARAINEN et al., 2016).

A zona coquilhada é composta por diversos grãos dendríticos com formato equiaxial que crescem em direções aleatórias (FERREIRA, 2005). Região próxima à superfície, é resultado da rápida solidificação que ocorre com o contato do aço líquido com o molde. A nucleação é facilitada devido ao elevado super-resfriamento, que resulta na formação de pequenos grãos equiaxiais.

À medida que a frente de solidificação se afasta das paredes do molde, ocorre uma redução do super-resfriamento e a nucleação é dificultada. Os grãos crescerem a partir da zona coquilhada, perpendicularmente à superfície da placa, no sentido contrário ao fluxo de calor, formando assim, a zona colunar. Os grãos que nucleiam com orientação cristalográfica favorável ao fluxo de calor bloqueiam o crescimento dos grãos de orientação desfavorável e crescem progressivamente em direção ao líquido remanescente (VALADARES, 2007).

Na região central da placa pode-se formar grãos equiaxiais de orientação cristalográfica aleatória, a partir da precipitação de cristais sólidos no centro da placa (VALADARES, 2007). O aparecimento da zona equiaxial central pode também ocorrer graças à nucleação heterogênea provocada por nucleantes artificiais. Essa estrutura cresce concomitantemente com a zona colunar, bloqueando o crescimento progressivo desta, tal região de transição é conhecida como CET (*Columnar to Equiaxed Transition*). O bloqueio da transição colunar-equiaxial pode advir de duas maneiras: bloqueio mecânico de grãos colunares e bloqueio devido à interação entre os campos de concentração de soluto (TOMASZEWSKI, 2015).

Com a redução do superaquecimento ocorre a redução de formação da zona colunar e aumento das regiões equiaxial e globular. Não é observada grandes alterações na fração de estrutura coquilhada com diferentes superaquecimentos (PIKKARAINEN et al., 2016).

No seu trabalho, Pikkarainen et al. (2016) quantificou as frações de cada macroestrutura para diferentes superaquecimentos em um aço baixa liga através de ataques químicos utilizando reagente Oberhoffer para revelação das dendritas (Composição do aço: C = 0,16%; Mn = 1,15%; Si = 0,60%, Cr = 0,60%; Ni = 0,20%; Mo = 0,40%). Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Macroestrutura em função do superaquecimento.

	<b>Amostra A</b>	<b>Amostra B</b>	<b>Amostra C</b>
<b>Superaquecimento (°C)</b>	44	22	7
<b>Zona Coquilhada (%)</b>	7	7	7
<b>Zona Colunar dendrítica (%)</b>	75	70	0
<b>Zona Equiaxial dendrítica (%)</b>	18	4	44
<b>Zona Globular</b>	0	19	49

Fonte: PIKKARAINEN et al., 2016.

Pode-se verificar nos resultados apresentados pela Tabela 1 que ocorre aumento da fração da zona equiaxial e globular à medida que ao superaquecimento diminui.

Ainda em seus estudos, Pikkarainen et al. (2016) apresentam análises de composição química ao longo da amostra cujos resultados mostram um menor pico de segregação central à medida que há a diminuição do superaquecimento, o que permite correlacionar a macroestrutura resultante com o perfil de segregação ao longo da espessura da amostra solidificada. Este fenômeno, bem como detalhes de referentes à micro e macrossegregação serão abordados com mais detalhes nos próximos tópicos desta dissertação.

Existem maneiras de se aumentar a região equiaxial além da diminuição do superaquecimento, como por exemplo, com o uso de agitadores eletromagnéticos

acoplados ao molde ou às regiões do veio de uma máquina de lingotamento. O agitador favorece a formação de uma estrutura equiaxial devido à quebra dos ramos dendríticos pelas correntes induzidas pelo campo magnético, bem como homogeneiza a concentração de soluto no líquido, evitando a formação de segregação central (YURGEL, 2014).

Em seus estudos, Irving (1993) investigou a influência de agitadores na formação da zona equiaxial em função do superaquecimento, que é retratado na Figura 14, onde é possível verificar que o tamanho da fração equiaxial formada com agitação eletromagnética é, em geral, superior quando não são utilizados agitadores, principalmente para superaquecimentos superiores a 30°C.

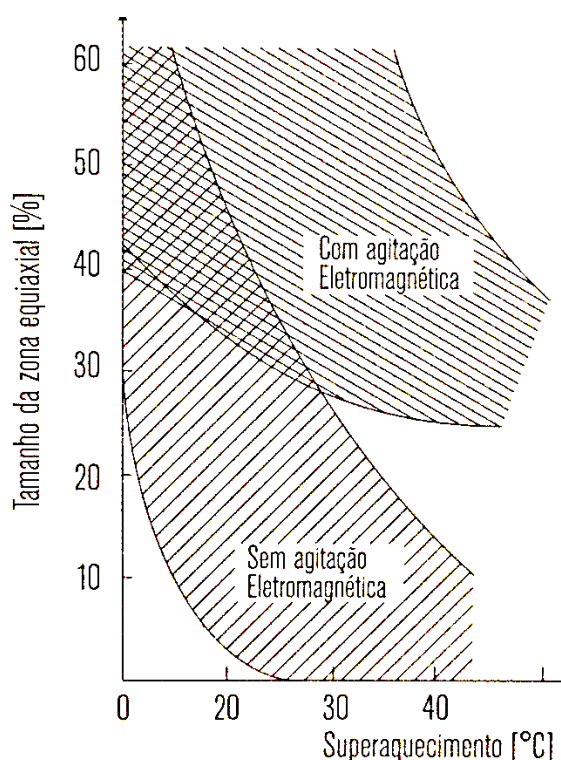


Figura 14 - Influência da agitação eletromagnética na proporção da zona equiaxial no lingotamento de placas (IRVING, 1993).

### 3.4 Micro e Macrossegregação

Microsssegregação é a consequência da rejeição de soluto do sólido para o líquido interdendrítico que ocorre durante a solidificação (GHOSH, 2001). Uma outra definição, verificada em Dobrovská et. al. (2013) relata que a microsssegregação

refere-se à variação de composição química no interior da estrutura dendrítica que tem uma escala de comprimento da ordem de apenas alguns micrômetros.

A macrossegregação é resultado do enriquecimento de soluto no líquido remanescente, geralmente em regiões centrais do lingote (GARCIA et al., 2006) ou em zonas de transição de estrutura colunar para equiaxial, como verificado por Pikkarainen et al. (2016).

Tanto a micro quanto a macrossegregação são decorrentes do processo de rejeição de soluto que ocorre durante a solidificação (GHOSH, 2001), conforme relação que descreve o coeficiente de redistribuição de soluto, apresentada anteriormente.

A Figura 15 mostra que o transporte de soluto longitudinal ocorre de forma paralela às ramificações ou eixos dendríticos primários provocando a macrossegregação. Já a rejeição lateral de soluto em direção perpendicular ao eixo dendrítico dá origem à microsegregação (GARCIA, 2007).

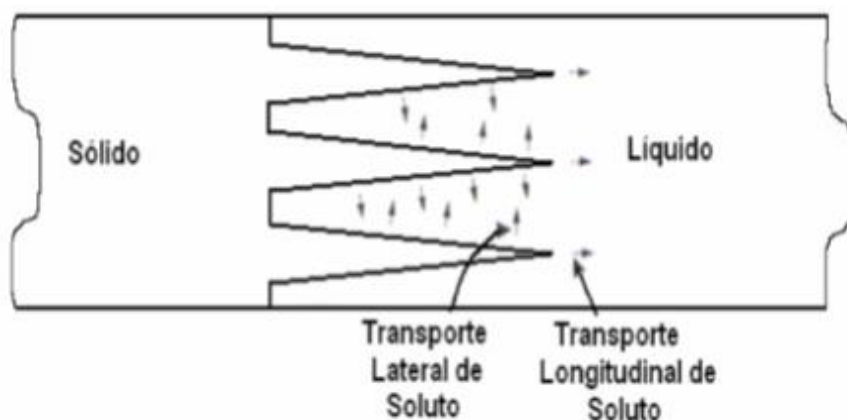


Figura 15 - Esquema de crescimento dendrítico apontando as direções do movimento de soluto (GARCIA, 2007).

Garcia (2007) indica que as forças motrizes para a macrossegregação são: contração do volume específico do metal durante a solidificação, as diferenças de massa específica causada pela formação de uma única fase sólida ou por diferenças de composição, forças de origem externa ao sistema metal/molde, a ação de forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos, deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas e a formação de bolhas de gás.

Réger et al. (2014) descreve que a deformação da parte solidificada modifica o volume disponível para o líquido dentro da placa e isto altera as condições de fornecimento de líquido para o término da solidificação. Tal fenômeno é altamente relevante para a formação de segregação central, ou macrossegregação, em condições industriais. Seguindo esta teoria, o autor cita que os mais importantes efeitos resultantes da deformação da parte solidificada são: contração da fração sólida devido à solidificação e resfriamento; os rolos de suporte ao longo do comprimento da máquina de lingotamento, por exemplo, a redução da distância entre os rolos superiores e inferiores em função do comprimento metalúrgico; a formação de abaulamento entre os rolos de suporte; erros de posicionamento ou desgaste dos rolos; excentricidade de rolos, etc.

Jiang et al. (2017) demonstra que as contrações térmicas são fatores principais para a formação de segregação positiva no centro das placas solidificadas e segregação negativa em zonas periféricas. A segregação positiva refere-se a regiões que apresentam uma relação de concentração de composição química  $C/C_0$  superiores a 1, enquanto a segregação negativa apresenta valores inferiores a 1. Sendo assim, o movimento do líquido no interior das placas é fator determinante para a intensidade e formação de macrossegregação.

Conforme discutido anteriormente, os superaquecimentos baixos favorecem a formação de estrutura equiaxial porque aumenta a precipitação de cristais sólidos que agem como núcleos de solidificação. Por outro lado, superaquecimentos altos estão associados à maior fração de zona colunar, que por sua vez, ocorre devido ao maior gradiente térmico no líquido que favorece o crescimento colunar dendrítico (GARCIA et al., 2006). Logo, como o fenômeno de rejeição de soluto gera enriquecimento do líquido remanescente na região central do lingote, para superaquecimentos mais altos, são esperados maiores efeitos no que se refere a macrossegregação.

Segundo Stefanescu (2009), a maioria dos processos de solidificação não acontece a velocidade constante e se a velocidade ou acúmulo de soluto na camada limite varia periodicamente, então periódicas mudanças de composição são produzidas. A Figura 16 mostra que quando a velocidade ( $V$ ) é aumentada ou diminuída subitamente num ponto da solidificação, então um novo valor de  $k$  passa a

controlar rejeição de soluto e poderemos verificar a ocorrência de segregação positiva ou negativa, caso  $V > V_0$  ou  $V < V_0$ , respectivamente.

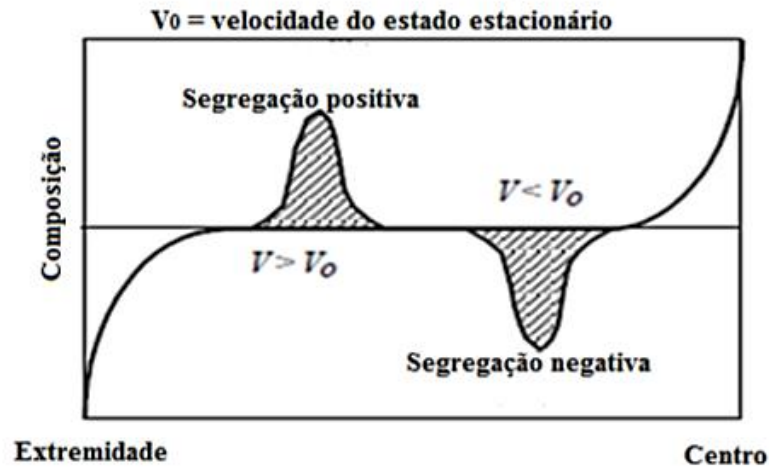


Figura 16 - Esquema de formação positiva e negativa de segregação quando há variação de velocidade (STEFANESCU, 2009).

### 3.5 Caracterização de microsegregação

O resultado da segregação de soluto em escala microestrutural no sólido formado causado pelas diferentes composições químicas no líquido e na interface sólido/líquido durante a solidificação define a microsegregação. Garcia (2007) define 3 tipos de microsegregação:

**Intercelular:** Ocorre redistribuição de soluto entre as células em função dos efeitos cumulativos de difusão no líquido em várias direções. Para equacionar esse tipo de segregação se faz necessário assumir algumas hipóteses e estabelecer um balanço de massa.

**Microsegregação interdendrítica:** Ocorre a redistribuição de soluto por todo emaranhado da rede dendrítica, por isso, é considerada mais complexa que para os casos celulares.

**Microsegregação intergranular:** ocorre redistribuição de soluto junto aos contornos de grão, esse tipo de segregação geralmente abriga segundas fases



frágeis ou especialmente fracas a altas temperaturas, o que torna um problema sério para lingotes que serão laminados ou forjados.

Capocchi e Martorano (2000) estudaram diversos autores e todos os resultados para diversas ligas indicaram um aumento do nível de microsegregação com a diminuição do tempo de solidificação local ou aumento da taxa de resfriamento.

### **3.6 Medida de microsegregação.**

A técnica mais frequentemente utilizada para verificar uma estrutura com microsegregação é o polimento metalográfico e o ataque químico com reagentes especiais. Regiões da amostra com composições diferentes reagem de forma diferente ao ataque químico, possibilitando um contraste capaz de revelar a estrutura dendrítica zonada (CAPOCCHI; MARTORANO, 2000).

Os efeitos da microsegregação também podem ser verificados através da variação nos resultados das medidas de microdureza realizada através de microrregiões, conforme diversos estudos citados em Martorano (1998).

As técnicas descritas podem, em muitos casos, indicar a presença da microsegregação, porém, a quantificação deste fenômeno necessita de procedimentos mais elaborados, como:

Medida de fração volumétrica de segunda fase: a quantificação é feita pelo produto da reação de ponto invariante que é influenciado pela intensidade da microsegregação.

Construção de perfis de concentração: a quantificação é feita pela aplicação de microsonda eletrônica através de microanálises ao longo de caminhos que atravessam braços dendríticos e são construídos os perfis de concentração.

A técnica aplicada para a construção de perfis de concentração pode ser verificada em Baptista et. al. (2018), onde uma linha é traçada do centro de um braço dendrítico ao centro de outro braço adjacente e os perfis são determinados através de aplicação de EDS (*Energy Dispersive Spectrometers*) ou WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometers*).

### 3.7 Caracterização de macrossegregação

Como descrito anteriormente, a macrossegregação é um resultado de diversos fatores, mas todos eles remetem a fluidodinâmica induzida pelo processo de solidificação ou pelo equipamento.

A macrossegregação é caracterizada comumente a partir de um corte de uma amostra da seção transversal da placa, na direção do lingotamento. Tal amostra passa por um processo de fresagem ou usinagem para posterior ataque químico.

Jiang et al. (2017) utilizaram em seus estudos uma solução ácida para avaliar o comportamento da segregação e estruturas de solidificação, onde foi possível observar a macrossegregação no centro da placa.

Réger et al. (2014) utilizaram de técnica parecida a de Jiang et al. (2017), entretanto, aplicaram um outro tipo de reagente, uma solução de persulfato de amônio, onde também foi possível evidenciar a macrossegregação, conforme apresentado na Figura 17.

Ambas técnicas descritas anteriormente são chamadas de macroataques.

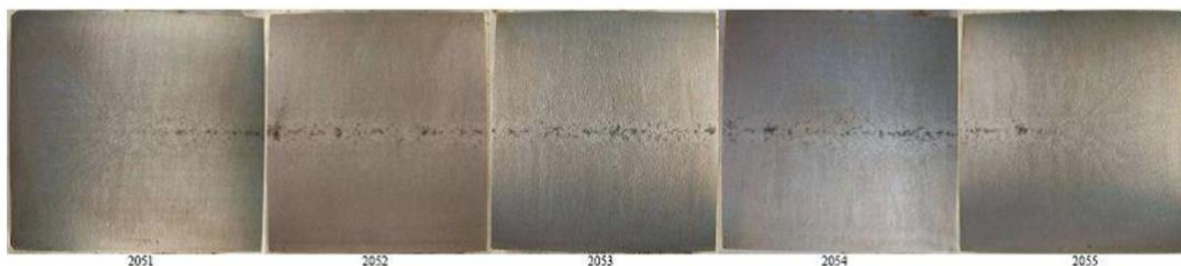


Figura 17 - Segregação central revelada com macroataque a partir de persulfato de amônio. (RÉGER et al., 2014).

Pikkarainen et al. (2016) descrevem que para a revelação de estruturas primárias de solidificação foi utilizado o reagente Oberhoffer. Todavia, não fora mais utilizada em toda seção transversal da placa, mas sim em uma fatia ao longo da espessura polida e atacada para a obtenção das imagens. Nas imagens deste trabalho foi possível identificar estruturas dendríticas a olho nu, e a segregação central, conforme apresentado na Figura 18.

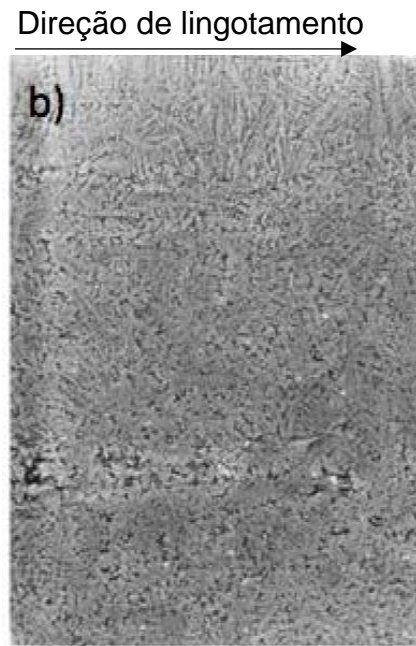


Figura 18 - Seção paralela a direção de lingotamento atacada com reagente Oberhoffer. Áreas enriquecidas com soluto aparecem escuras (PIKKARAINEN et al., 2016).

### 3.8 Modelos analíticos de microsegregação

Existem diversos modelos propostos para avaliar o perfil de distribuição de soluto ou perfil de microsegregação, que levam em consideração algumas premissas e condições. Destacam-se: Regra da Alavanca, a equação de Scheil, solução de Brody e Flemings, Clyne-Kurz, Ohnaka e Kobayashi.

Os modelos analíticos de microsegregação descrevem o transporte de soluto rejeitado durante a solidificação das ligas, relacionando a fração sólida formada com a concentração de soluto ou com a temperatura (MEZA, 2013).

Para solidificação em condições de equilíbrio, a Regra da Alavanca pode ser utilizada para determinar o perfil de segregação (GARCIA, 2007) e é definida pela Equação 3.6.

$$C_s = \frac{k C_0}{1 - (1 - k)f_s} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Onde:

$C_s$  = Concentração no sólido

$k$  = coeficiente de redistribuição de soluto

$C_o$  = concentração inicial

$f_s$  = fração sólida

Os demais modelos apresentados a seguir são para previsões considerando a solidificação em condições fora do equilíbrio.

Para situações em que o soluto rejeitado durante o processo de solidificação é sempre homogeneamente distribuído no líquido e a difusão no sólido é desprezada, o perfil de segregação pode ser expresso pela Equação 7, conhecida como Equação de Scheil (GARCIA, 2007).

$$C_s = kC_o (1 - f_s)^{(k-1)} \quad \text{Eq. 3.7}$$

A Equação de Scheil ficou restrita a situações nas quais o fluxo de soluto no sólido formado é insignificante, a ponto de ser desprezado. Entretanto, nos casos em que a difusão no sólido é apreciável, como em casos de solução sólida intersticial, tal consideração não pode mais ser desprezada. A este fenômeno de difusão, que ocorre em sentido contrário ao de solidificação, dá-se o nome de difusão de retorno.

Brody e Flemings (1966) propuseram uma solução que consideram a difusão no sólido, além da mistura completa do soluto no líquido, que é expressa pela Equação 3.8.

$$C_s = kC_o [1 - (1 - 2\alpha k)f_s]^{\frac{k-1}{1-2\alpha k}} \quad \text{Eq. 3.8}$$

Onde:

$$\alpha = \frac{D_s t_{SL}}{L^2} \quad \text{Eq. 3.9}$$

Sendo  $D_s$  a difusividade do soluto no sólido,  $L$  o comprimento da amostra e  $t_{SL}$  o tempo de solidificação local, que pode ser expresso por:

$$t_{SL} = \frac{\Delta T}{T} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Onde  $\Delta T$  é a diferença entre as temperaturas *líquidus* e *solidus* e  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento local.

Quando a hipótese de ausência de movimentação atômica no sólido, conforme modelo de Scheil, a difusividade tende a zero, o que leva  $\alpha$  também a zero. Se  $\alpha = 0$ , a solução de Brody e Flemings assume a forma da Equação de Scheil. Contudo, quando a difusão no sólido é completa,  $\alpha$  tende ao infinito e a composição do soluto no sólido deve se aproximar do equilíbrio, conforme expressa pela Regra da Alavanca, entretanto, com a inserção de um  $\alpha = 0,5$ , a solução já recai na Regra da Alavanca. Esta observação mostra que para altos valores de  $\alpha$  a equação de Brody e Flemings pode não traduzir a realidade do soluto segregado.

Com a finalidade de reduzir o erro proveniente da determinação da concentração de soluto para  $\alpha$  elevados, Clyne e Kurz (1981) desenvolveram uma modificação na solução de Brody e Flemings de forma a satisfazer toda a faixa de  $\alpha$ , desde zero até o infinito. A modificação consiste num novo parâmetro de difusão de retorno  $\alpha'$ , que é função de  $\alpha$ , conforme Equação 3.11.

$$\alpha' = \alpha \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right) \right] - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad \text{Eq. 3.11}$$

A substituição de  $\alpha$  por  $\alpha'$  na Equação 3.8 permite a quantificação do perfil de segregação em situações de alta mobilidade atômica no sólido. Dessa forma, a Equação 3.8 passa a refletir corretamente as duas condições limites de difusão no sólido, sendo  $\alpha = 0$ , recaindo na Equação de Scheil e  $\alpha = \infty$ , recaindo na Regra da Alavanca ou condição de equilíbrio.

Na Equação 3.9 o comprimento da amostra  $L$ , utilizado no cálculo do parâmetro  $\alpha$ , é o elemento de volume utilizado como referência para análise de microsegregação, que pode ser representado pelas Equações 3.12 e 3.13.

$$L = \frac{\lambda_c}{2} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Ou:

$$L = \frac{\lambda_2}{2} \quad \text{Eq. 3.13}$$

Sendo  $\lambda_c$  o espaçamento celular e  $\lambda_2$  o espaçamento entre os braços secundários da dendrita (KURZ et al., 1992)

Uma outra alternativa proposta para modificar a equação original de Brody e Flemings (1966) foi formulada por Ohnaka (1986). A solução difere da original através da inclusão de um novo parâmetro,  $\alpha''$ , que também é função de  $\alpha$ , conforme Equação 3.14.

$$\alpha'' = \frac{\alpha}{1+2\alpha} \quad \text{Eq. 3.14}$$

A substituição de  $\alpha$  por  $\alpha''$  na Equação 3.8 amplia o espectro de aplicação desta equação até os casos de elevada movimentação atômica de soluto no sólido. Embora bastante diversas na forma, as equações dos parâmetros  $\alpha'$  e  $\alpha''$ , quando analisadas quantitativamente, produzirão resultados muito próximos. Isto permite concluir que as equações de Clyne e Kurz (1981) e de Ohnaka (1986) devem refletir essencialmente o mesmo perfil de segregação de soluto (GARCIA, 2007).

Kobayashi (1988) desenvolveu soluções que partem das equações representativas da difusão no sólido e da conservação de massas sem simplificações, chegando a uma solução exata para concentrações no sólido na interface sólido/líquido, expressa pela Equação 3.15.

$$C_S = kC_0 \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n f_s^n \quad \text{Eq. 3.15}$$

Onde  $\xi_n$  é uma função complexa de  $\alpha$ . A aplicação desta solução exata não é imediata e implica na expansão de uma série que geralmente necessita de um número elevado de termos para quantificar o fenômeno sem que ocorram reflexos negativos na precisão dos resultados (GARCIA, 2007).

Kobayashi (1988) também desenvolveu soluções aproximadas, sendo uma delas expressa na Equação 3.16.

$$C_S = kC_0 \left[ 1 - (1 - 2\alpha''k) f_s \sqrt{\frac{1+2z}{1+2z_0}} \right]^{k-1} \quad \text{Eq. 3.16}$$

Onde  $z_0 = \frac{1}{4} \alpha$ . Para  $z = z_0$ , esta equação é idêntica a solução de Ohnaka.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste desenvolvimento, para uma melhor compreensão das etapas experimentais e analíticas do trabalho, é apresentado um fluxograma na Figura 19.

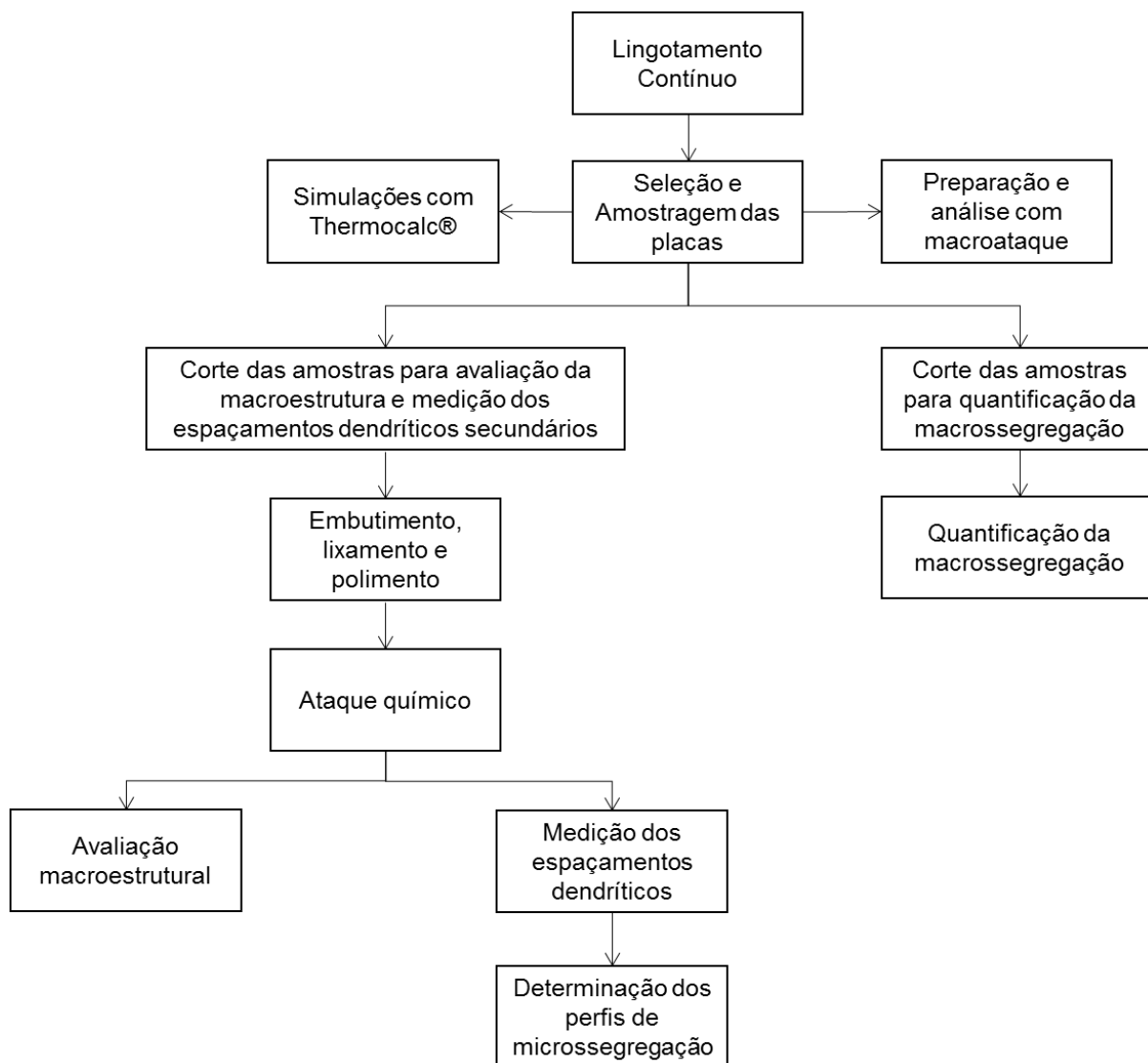


Figura 19 - Fluxograma experimental.

### 4.1 Materiais

O aço a ser estudado possui faixa de composição química conforme apresentado pela Tabela 2, a qual se assemelha a composições utilizadas para aplicações em tubos de petróleo (API).

Tabela 2 – Faixa de composição química do aço (% em peso).

Elementos	C	Mn	P	S	Al	Si
<b>Mínimo</b>	0,180	1,400	-	-	0,020	0,200
<b>Máximo</b>	0,220	1,600	0,020	0,008	0,060	0,350

Fonte: Autor, 2019.

Demais elementos se encontraram de forma residual ao aço e não são desejáveis.

A dimensão das placas selecionadas para amostragem após o lingotamento contínuo possuíam largura de 1.300mm, espessura de 250mm e comprimento de 10.000mm, conforme Figura 20.

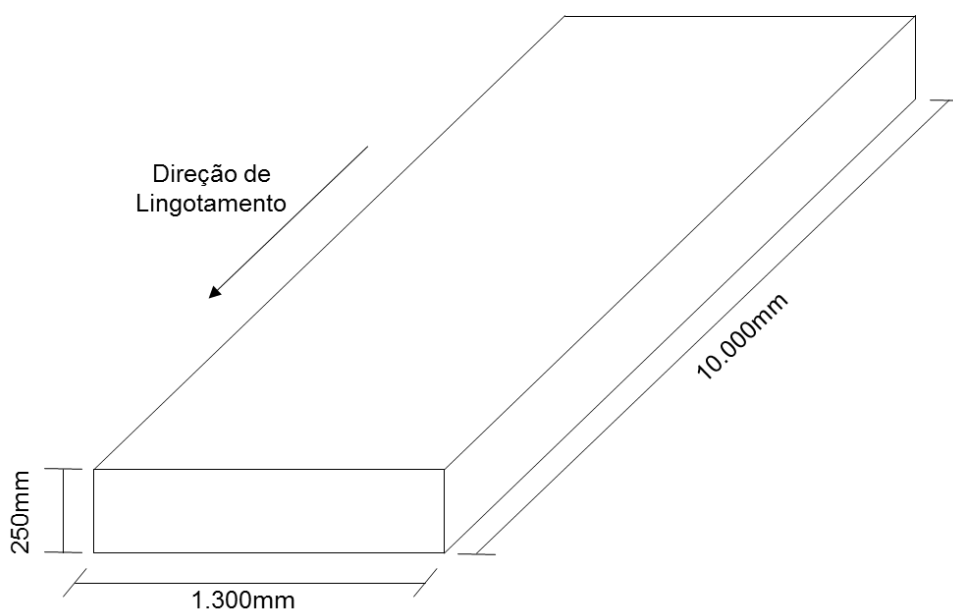


Figura 20 - Dimensão das placas de aço.

#### 4.2 Seleção e amostragem das placas

A amostragem foi realizada em placas com condições de processamento controladas, de forma a variar-se apenas a temperatura de vazamento. A composição química das amostras poderá variar dentro das faixas estabelecidas do aço, conforme Tabela 2.



Foram objetivadas 5 amostras com variações de superaquecimento entre 5°C e 40°C, sendo selecionadas placas com 8°C, 22°C, 25°C, 28°C e 34°C, cortadas na direção transversal ao lingotamento, ao longo de toda a espessura e largura da placa e com comprimento de 100mm, conforme Figura 21.

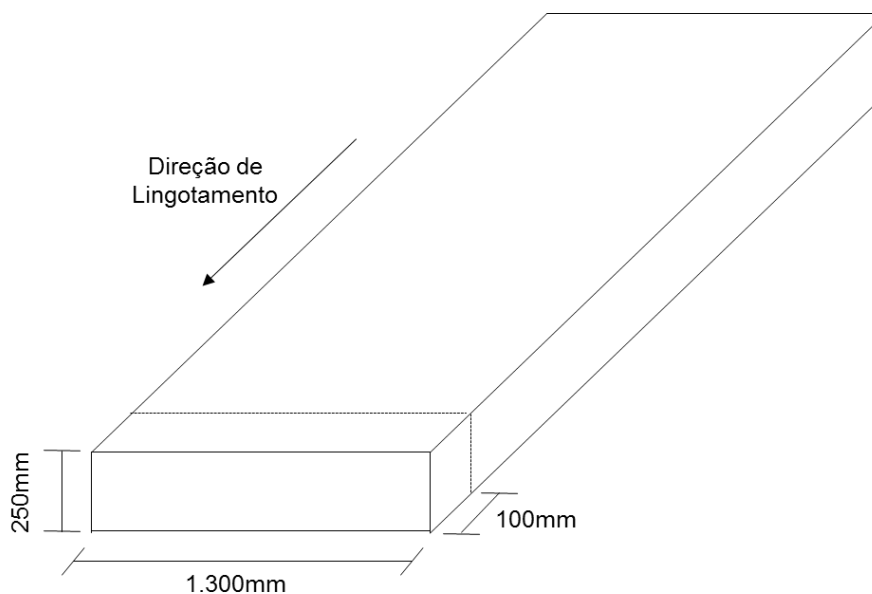


Figura 21 - Esquema de amostragem da placa.

### 4.3 Simulações com Thermocalc®

A partir da composição química de cada placa amostrada foram identificados, através de simulações com o software Thermocalc®, as temperaturas *Liquidus* e *Solidus*, necessárias para a determinação do intervalo de solidificação, que posteriormente foi aplicado na determinação dos perfis de microsegregação.

Para identificação das temperaturas, foi avaliada a formação das fases no intervalo de temperatura de 1.300°C a 1.600°C. Quando a primeira porção sólida aparecer na simulação, define-se a Temperatura *Liquidus* e quando não houver mais líquido no sistema, define-se a Temperatura *Solidus*.

#### 4.4 Preparação e análise com macroataque

A amostra de placa com dimensão 1.300 x 250 x 100mm será fresada na face perpendicular a direção de lingotamento para obtenção de uma superfície uniforme, conforme apresentado na Figura 22.

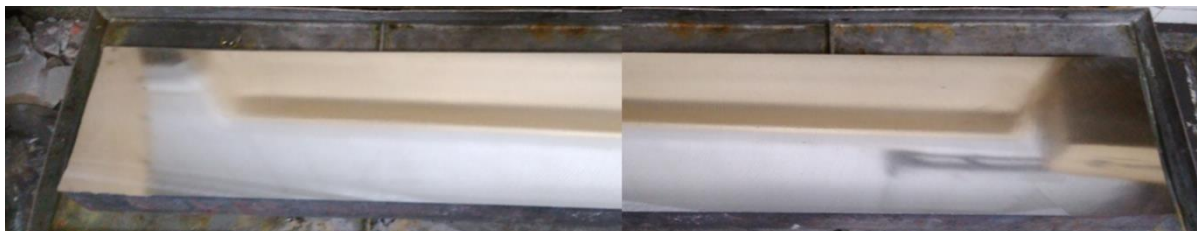


Figura 22 - Amostra de placa de aço para macroataque.

Após esta etapa, a amostra recebeu o ataque químico de solução aquosa de persulfato de amônio para revelação de segregações. A formulação da solução de ataque é apresentada na Tabela 3. O Ataque foi feito por aplicação direta do reagente sobre toda a superfície com duração de três minutos. Após este período, foi aplicado água sobre a superfície para remover o excesso de reagente e foram feitos os registros fotográficos.

Tabela 3 - Formulação do reagente Persulfato de Amônio.

<b>Composto</b>	<b>Quantidade</b>
<b>Água</b>	1000ml
<b>Persulfato de Amônio - <math>(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8</math> P.A.</b>	200g

Fonte: Autor,2019.

#### 4.5 Corte das amostras para quantificação da macrossegregação

De forma a quantificar a macrossegregação e buscar correlação com a temperatura de vazamento, foram cortadas 5 amostras de dimensão 50mm x 40mm x 40mm do centro de cada placa, a partir da amostra inicial de 1.300m x 250mm x 100mm, conforme apresentado na Figura 23.

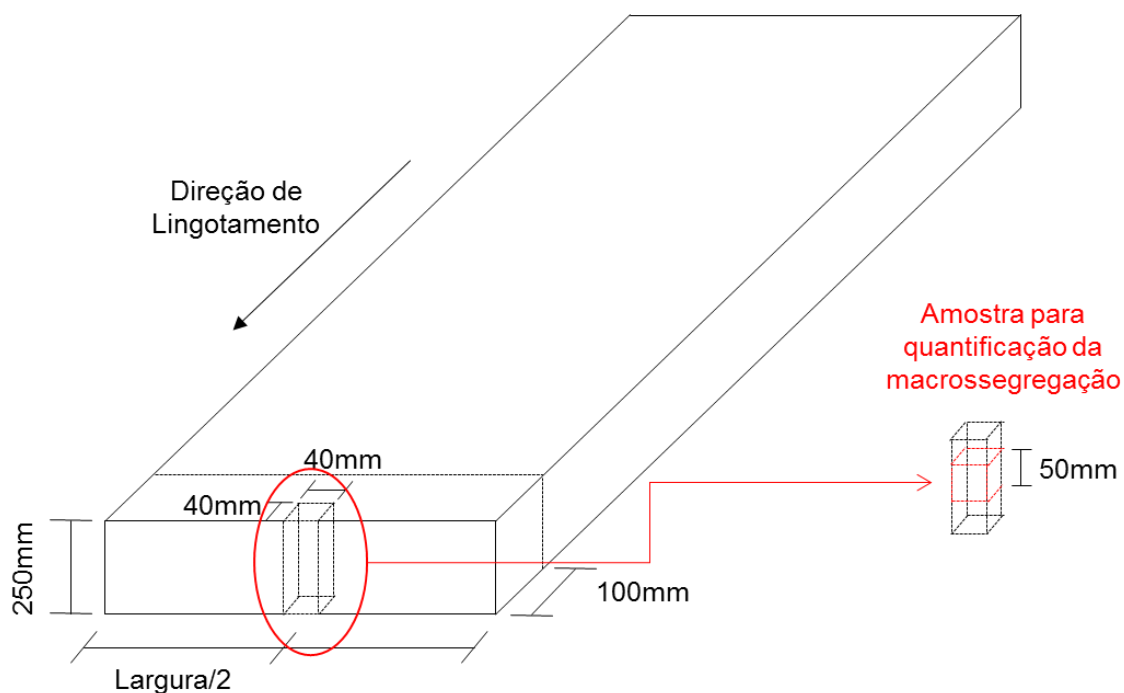


Figura 23 - Detalhe da região da amostragem para quantificação da macrosegregação.

#### 4.5.1 Quantificação da macrosegregação

As amostras com dimensão 50mm x 40mm x 40mm foram previamente atacadas com persulfato de amônio para detalhamento qualitativo da segregação.

Após isto, foram lixadas com lixa 600mesh e submetidas a análise química por espectrometria de emissão ótica, seguindo metodologia de análise conforme apresentada por Pikkarainen et. al. (2016). A metodologia citada propõe as leituras de composição química com espectrômetro de emissão ótica a partir de uma matriz numerada com a ordem das análises sobre a amostra, conforme mostrado na Figura 24.

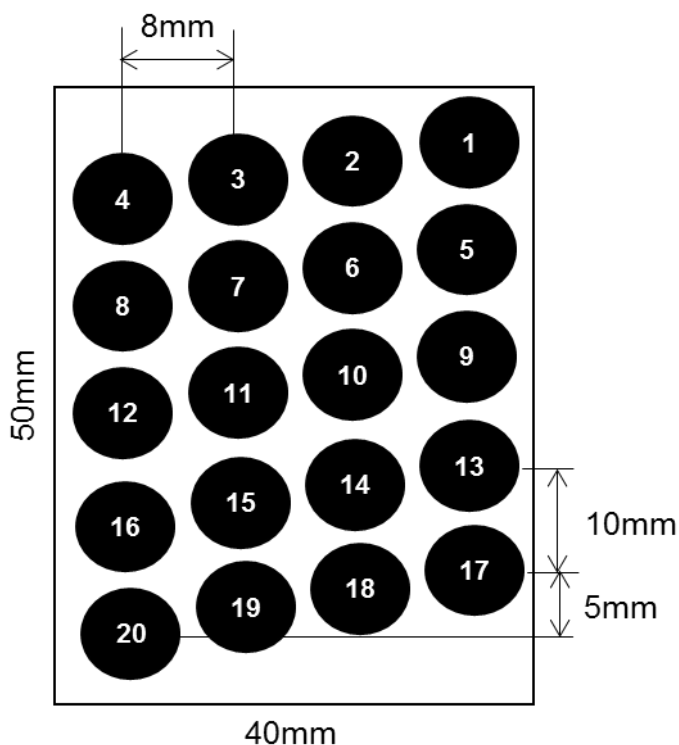


Figura 24 - Matriz para análise de composição química por espectrometria ótica.

Com os resultados, foram montados gráficos com a relação  $C/C_0$  para os elementos C, P, S, Mn, Si e Al.

#### 4.6 Corte das amostras para avaliação da macroestrutura e medição dos espaçamentos dendríticos secundários

A partir da amostra inicial de 1300mm x 250mm x 100mm, foi cortado um bloco ao longo da espessura, no centro da largura, conforme apresentado nas Figuras 25 e 26. O corte ocorreu por serra, não podendo ser realizado através de chama devido ao comprometimento da estrutura ocasionado pelo aporte térmico.

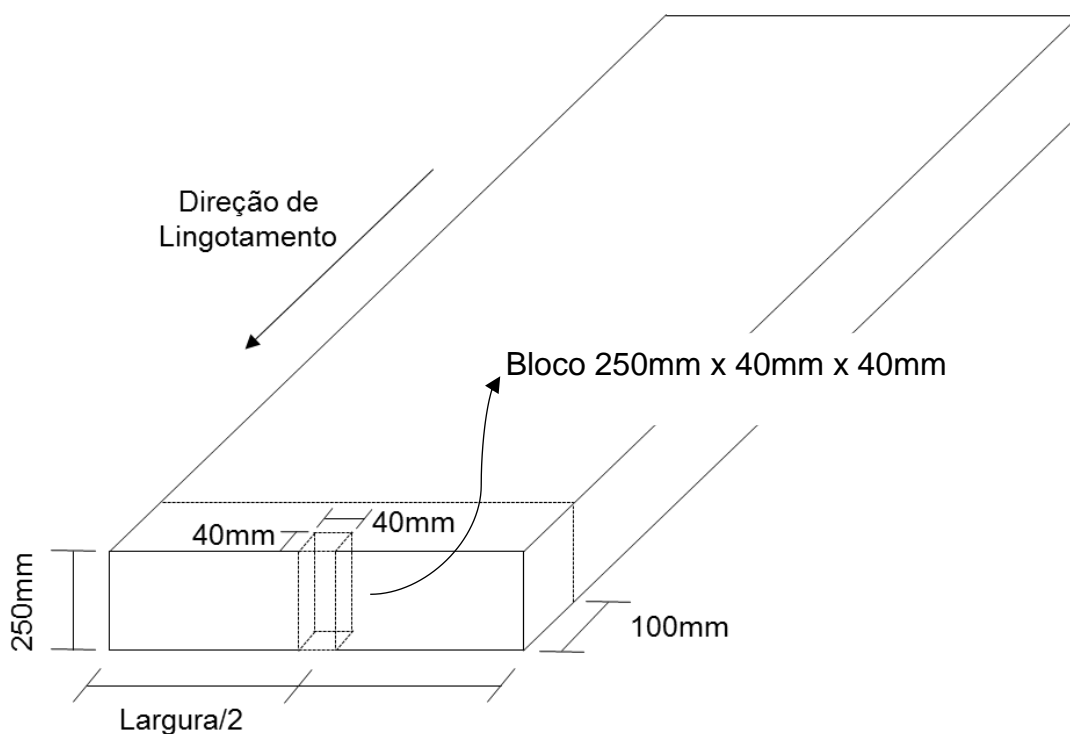


Figura 25 - Detalhamento do corte do bloco de 250mm x 40mm x 40mm.



Figura 26 - Detalhamento da região do corte do bloco a partir da amostra de placa.

A posição escolhida foi em função do centro da placa ser a região mais crítica em relação à segregação de soluto, uma vez que o término de solidificação ocorre ao longo da linha central no meio da espessura.

Cada uma das 5 amostras de 40mm x 40mm x 250mm foram subdivididas em 10 partes. Esta divisão teve por objetivo facilitar a preparação das amostras para as análises subsequentes. As amostras foram identificadas como A1, A2, A3, A4..., B1, B2 ..., E8, E9 e E10, totalizando, ao final, 50 amostras de 25mm x 25mm x 20mm. A Figura 27 ilustra o processo de divisão e identificação e a Figura 28 apresenta as amostras cortadas.

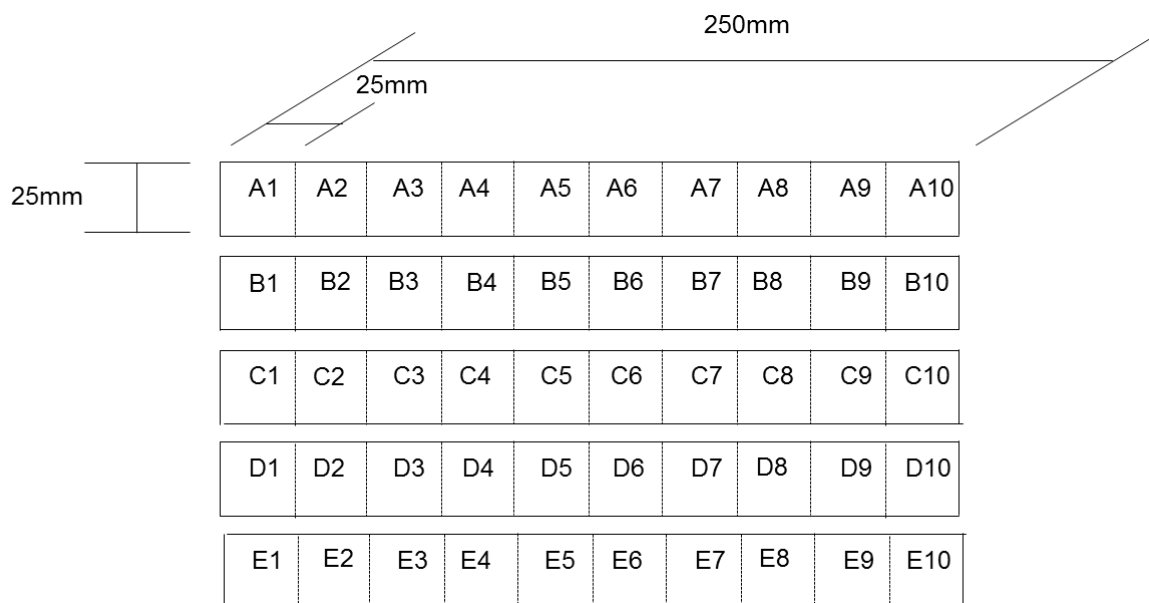


Figura 27 – Esquema de subdivisão e identificação das amostras a partir dos blocos.



Figura 28 - Amostras cortadas prontas para embutimento.

#### 4.6.1 Embutimento, lixamento e polimento

As amostras com dimensão 25mm x 25mm x 20mm foram embutidas em baquelite. Após esta etapa, foram lixadas e polidas seguindo-se a sequência de lixas e granulometria de pasta diamante conforme apresentado pela Tabela 4. Esta preparação visou promover as análises macro e microestrutural.

Tabela 4 - Procedimento para análise micro e macroestrutural.

<b>Tipo de análise</b>	<b>Lixamento</b>	<b>Polimento</b>
<b>Macroestrutural e</b>	Lixas: 120, 220, 400, 600,	Pasta diamante: 6, 3 e 1
<b>Microestrutural</b>	800, 1000, e 1200 mesh.	µm.

Fonte: Autor, 2019.

#### 4.6.2 Ataque químico

O reagente Oberhoffer foi utilizado para revelação da macroestrutura, e posteriormente, na medição do espaçamento dendrítico. O ataque ocorreu por imersão de 10 segundos após as amostras 25mm x 25mm x 20mm estarem polidas. O reagente possui formulação conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Formulação do reagente Oberhoffer.

<b>Composto</b>	<b>Quantidade</b>
<b>Cloreto férrico</b>	30,0g
<b>Cloreto de cobre</b>	1,0g
<b>Cloreto de estanho</b>	0,5g
<b>Ácido clorídrico</b>	50ml
<b>Álcool Etílico</b>	500ml
<b>Água destilada</b>	500ml

Fonte: STEWARD et al., 1999.

##### 4.6.2.1 Avaliação macroestrutural

Após o ataque químico, foram verificadas e marcadas as regiões de transição entre as zonas coquilhada, colunar e equiaxial de forma a quantificar cada uma delas. A fração de cada região foi correlacionada aos superaquecimentos aplicados durante o lingotamento.

#### 4.6.2.2 Medição dos espaçamentos dendríticos secundários

Os espaçamentos dendríticos secundários foram determinados com auxílio do microscópio e do software ImageJ®, onde foi realizada a contagem dos braços da dendrita (n) ao longo de um comprimento “L” da amostra, que terá início e fim no centro do braço das dendritas, conforme esquema da Figura 29. À esquerda desta figura é verificada uma micrografia apresentando formações dendríticas e à direita um desenho esquemático mostrando a metodologia empregada para medição dos espaçamentos secundários.

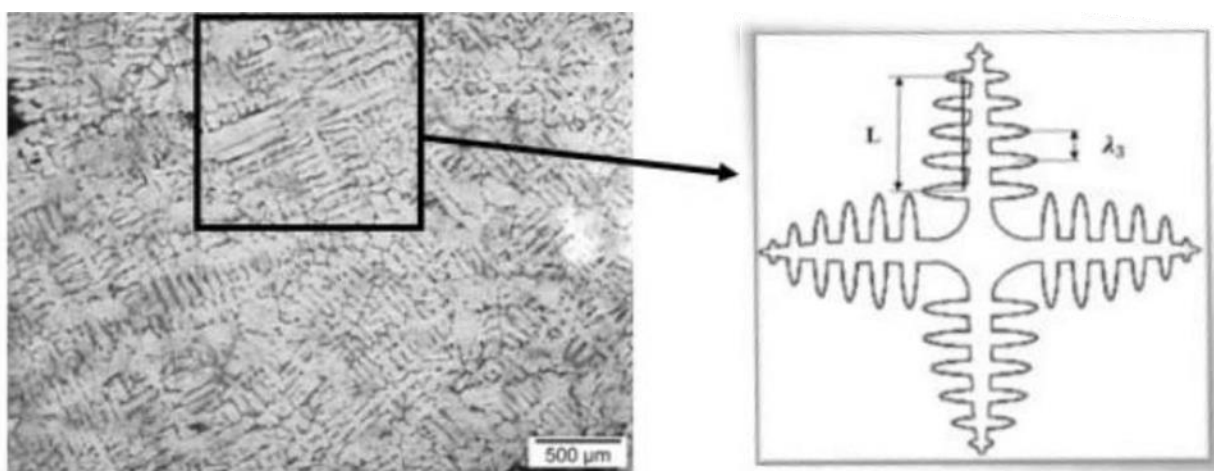


Figura 29 – Desenho esquemático com o método de medição dos espaçamentos dendríticos secundários.

A medida do espaçamento secundário foi obtida conforme Equação 4.1.

$$\lambda_2 = \frac{L}{1-n} \quad \text{Eq. 4.1}$$

#### 4.7 Análise de microsegregação

O modelo a ser adotado para a previsão da microsegregação é baseado no fenômeno conhecido como “*back-diffusion*”, conforme proposto inicialmente por Clyne e Kurz (CLYNE, KURZ., 1981), sendo representado pelas Equações 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11.

A medição do espaçamento dendrítico foi realizada experimentalmente conforme descrito no item 4.6.2.2.



A partir do espaçamento dendrítico foi possível obter  $\dot{T}$  aplicando a relação empírica apresentada pelas Equações 4.2 e 4.3 (THOMAS; WON, 2001).

$$\lambda_2 (\mu\text{m}) = (169,1 - 720,9 \times C) \times \dot{T}^{-0,4935} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Para  $0 \leq C \leq 0,15\%$  em peso e:

$$\lambda_2 (\mu\text{m}) = 143,9 \times \dot{T}^{-0,3616} \times C^{(0,5501 - 1,996 \times C)} \quad \text{Eq. 4.3}$$

Para  $C > 0,15\%$  em peso.

Em seus estudos, Thomas e Won (2001), avaliaram que o espaçamento dendrítico secundário varia em função da taxa de resfriamento local e composição química. Utilizando o espaçamento dendrítico secundário obtido por vários pesquisadores, para várias taxas de resfriamento e percentuais de carbono, esses autores obtiveram empiricamente as Equações 4.2 e 4.3.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Seleção das amostras

As placas foram selecionadas com composição química as mais próximas possíveis. A diferença de composição química entre cada uma se deu em função de variabilidade dentro de um processo industrial. A Tabela 6 apresenta os resultados.

Tabela 6 - Composição Química das placas selecionadas (% em peso).

Placa	C	Mn	P	S	Al	Si	N
1	0,187	1,448	0,017	0,007	0,026	0,262	0,005
2	0,191	1,443	0,020	0,007	0,031	0,275	0,005
3	0,201	1,510	0,018	0,008	0,046	0,283	0,006
4	0,201	1,510	0,018	0,008	0,046	0,283	0,006
5	0,182	1,474	0,014	0,007	0,050	0,278	0,006

Fonte: Autor, 2019.

Em relação às características de processo das placas, foram escolhidas de forma a serem as mais similares possíveis, variando-se, apenas, a Temperatura de Vazamento ( $T_v$ ), o qual pretendeu-se verificar a influência sobre a macrossegregação, macroestrutura, espaçamentos dendríticos secundários e microsegregação. As placas foram produzidas na mesma máquina de lingotamento, mesmo veio, com velocidades de lingotamento similares e com a mesma curva de refrigeração secundária. As informações são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características de processo das placas de aço.

Placa	Temperatura de Vazamento ( $T_v$ ) - °C	Velocidade de Lingotamento (m/min)
1	1538	1,03
2	1544	1,00
3	1535	1,05
4	1532	0,95
5	1518	0,95

Fonte: Autor, 2019.

## 5.2 Determinação das temperaturas *Liquidus* e *Solidus*

A partir da composição química de cada placa, foi possível definir a Temperatura *Liquidus*, utilizada para o cálculo do superaquecimento. Foi definida, também, a Temperatura *Solidus*, cuja diferença em relação à Temperatura *liquidus* define o intervalo de solidificação ( $\Delta T$ ), que, posteriormente, foi aplicado ao modelo de Clyne e Kurz (1981).

Com o auxílio do software Thermocalc® foi possível definir a temperatura de início de solidificação, isto é, Temperatura *Liquidus*, através da verificação no eixo X do ponto correspondente ao início de decréscimo da fase líquida, ou seja, onde ocorreu a formação da primeira fase sólida, conforme apresentado na Figura 30. A Temperatura *Solidus* correspondeu ao ponto em que não existirá mais líquido no sistema, ou seja, o final da solidificação, que também foi indicado na Figura 30.

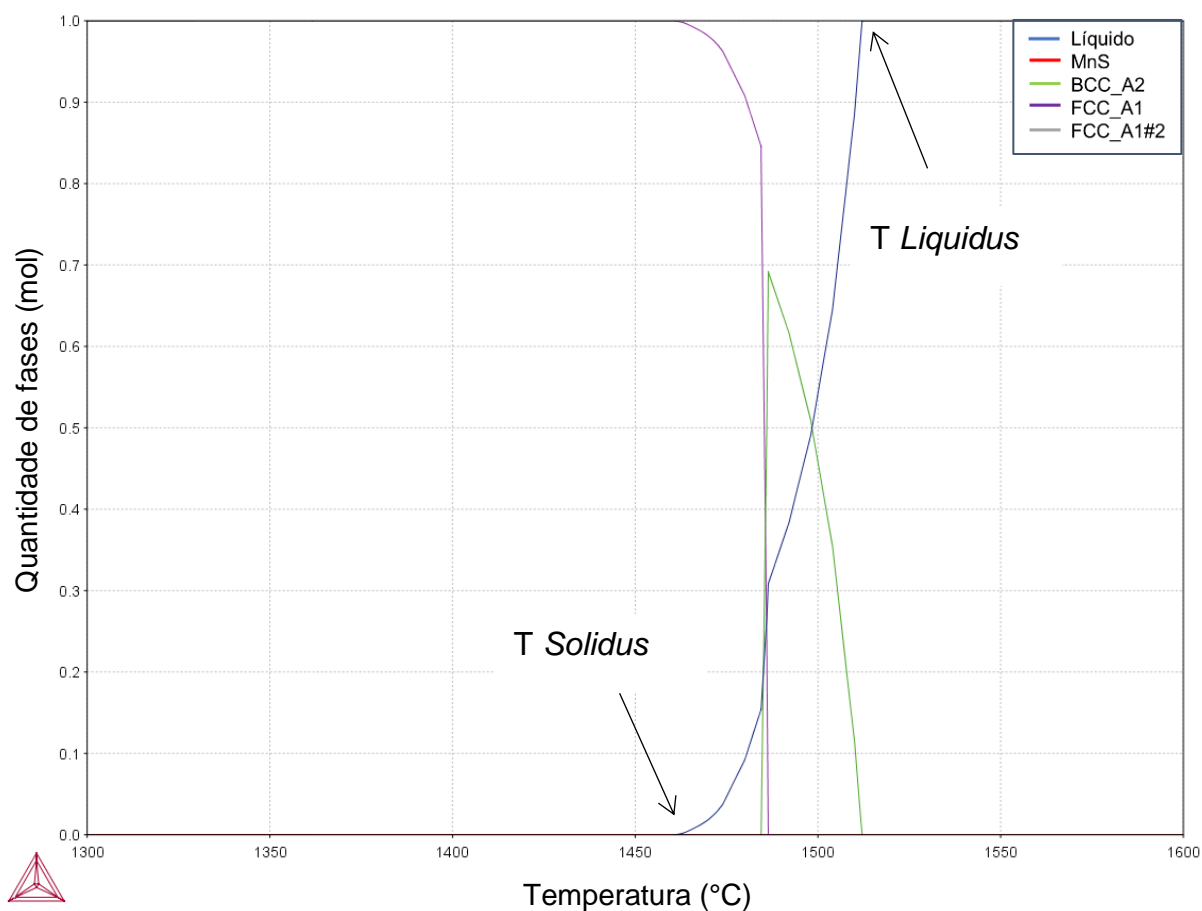


Figura 30 - Saída gráfica do Thermocalc® para simulação de formação de fases versus temperatura para a placa 1.

Para cada composição química de cada placa foi produzido um gráfico similar ao da Figura 30. O Thermocalc® permite a extração dos dados gráficos através de tabelas, o que permite a leitura direta das Temperaturas *Liquidus* e *Solidus* em função do início de decréscimo da fase líquida e ausência total desta fase, respectivamente. De posse de tais dados foi possível calcular o superaquecimento e o Intervalo de Solidificação. Os resultados estão compilados na Tabela 8.

Tabela 8 - Características de temperatura referentes a cada placa.

Placa	T <i>Liquidus</i> (°C)	T <i>Solidus</i> (°C)	T de Vazamento (°C)	Superaquecimento (°C)	Intervalo de Solidificação (°C)
1	1510	1464	1538	28	46
2	1510	1464	1544	34	46
3	1510	1464	1535	25	46
4	1510	1464	1532	22	46
5	1510	1464	1518	8	46

Fonte: Autor, 2019.

A partir da Tabela 8, verificou-se que todas as amostras apresentam similaridades de temperatura *liquidus*, *solidus* e intervalo de solidificação. A diferença se deu apenas na temperatura de vazamento e, conseqüentemente no superaquecimento. A similaridade foi resultante das composições químicas muito próximas entre as amostras, que fizeram não haver diferenças significativas em relação a temperatura de formação da primeira fração sólida e em relação à temperatura onde não se existirá mais a fase líquida.

A simulação com o Thermocalc® permitiu, ainda, verificar como ocorreu a solidificação, isto é, quais as fases presentes ao longo do processo. O início de solidificação ocorreu com a formação de ferrita  $\delta$  abaixo da T *liquidus*, sendo que à temperatura de 1484°C existiu a formação de austenita  $\gamma$ . O processo encerrou-se a 1464°C, temperatura a qual não existiu mais líquido no sistema. A Figura 31 apresenta uma parte do diagrama de fases Fe-C obtido através de simulação no Thermocalc® a partir da composição química das amostras. Nesta figura foi destacado o intervalo de solidificação entre as temperaturas 1464°C e 1510°C, bem como as fases presentes durante a solidificação.

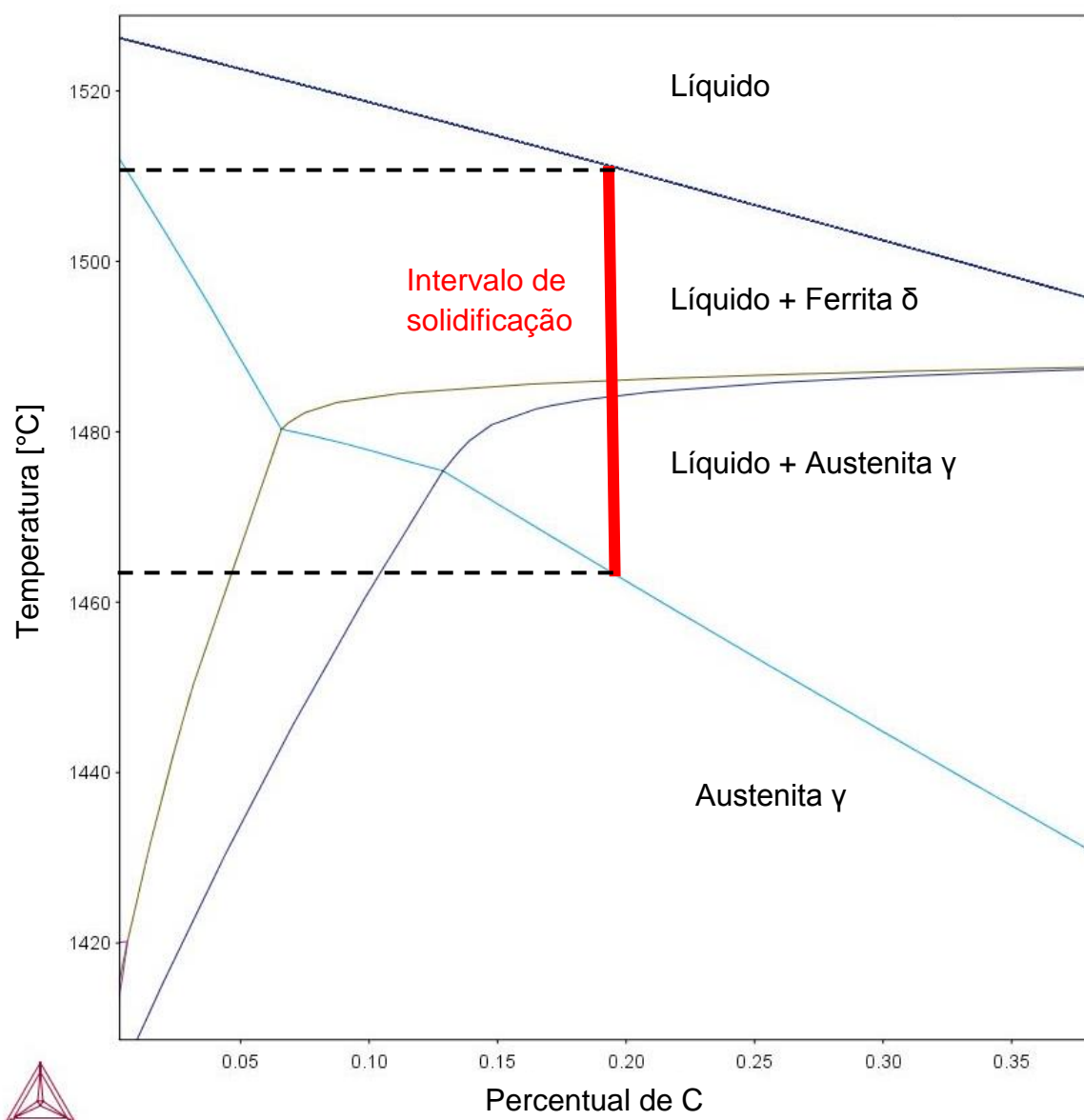


Figura 31 - Diagrama Fe- C com representação esquemática do intervalo de solidificação e fases presentes durante o processo de solidificação.

### 5.3 Análise de macrossegregação com macroataque

O macroataque com persulfato de amônio foi realizado na superfície perpendicular à direção de lingotamento, na amostra de 1.300mm x 250mm x 100mm. A Figura 32 apresenta os resultados obtidos para os superaquecimentos de 8°C, 22°C, 28°C e 34°C. Foi possível notar, visualmente, nesta figura, uma menor intensidade da segregação central em relação à amostra com superaquecimento de 8°C quando comparada às demais. Acima de 22°C de superaquecimento,

qualitativamente e visualmente, não se observou diferenças na intensidade da macrossegregação central. O resultado obtido foi de acordo com Garcia (2007) que associou maiores superaquecimentos a maior intensidade de segregação central. Não foi observada em nenhuma amostra concentração de segregação fora da região central.

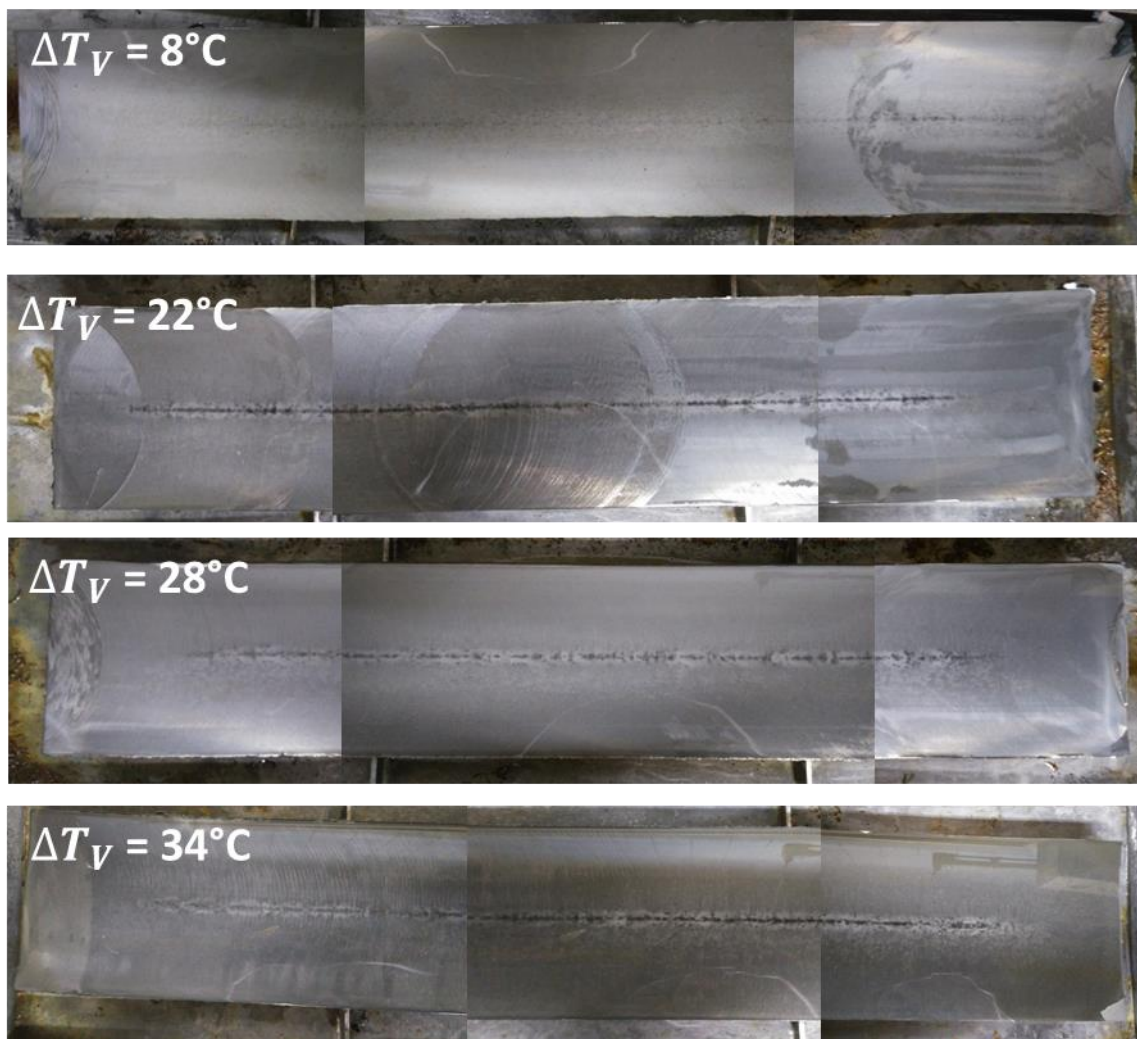


Figura 32 - Resultado do macroataque.

#### 5.4 Quantificação da macrossegregação

De forma a quantificar o efeito da temperatura sobre a macrossegregação, a técnica utilizada por Pikkarainen et al. (2016) foi empregada conforme descrito no item 4.5.1.

Foi realizado anteriormente à quantificação química, um ataque com persulfato de amônio nas amostras de 50mm x 40mm x 40mm, retiradas da região central da

placa. Notou-se que para os superaquecimentos de 22°C, 25°C e 28°C, visualmente, praticamente não há variação da intensidade da segregação, conforme pode ser visto na Figura 33. Tal resultado foi devido às proximidades de superaquecimento.

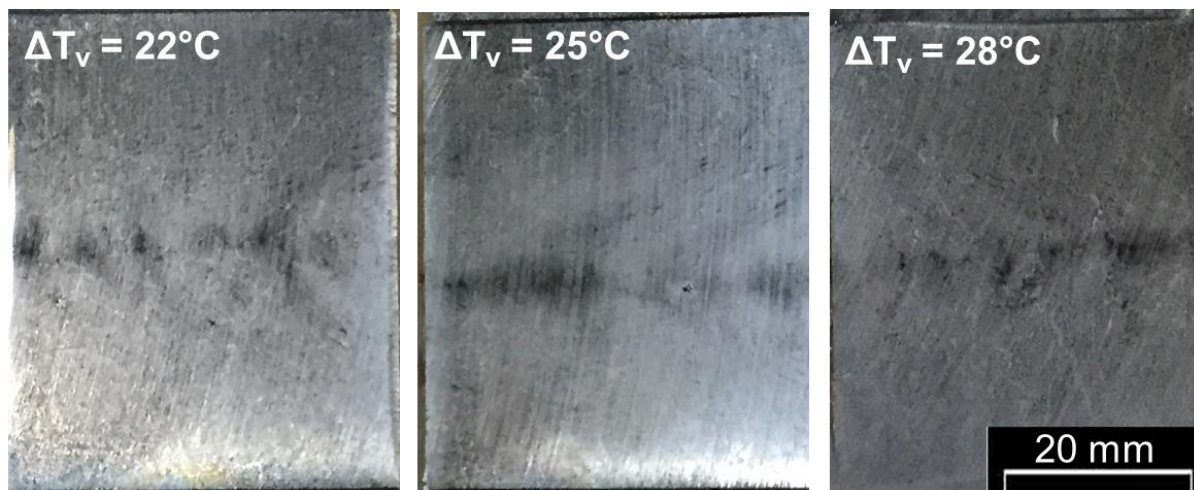


Figura 33 - Macroataque para superaquecimentos de 22°C, 25°C e 28°C.

No entanto, para a menor temperatura de superaquecimento, 8°C, e para a maior, 34°C, notou-se, visualmente, diferença de intensidades de segregação central conforme pode ser verificado na Figura 34.

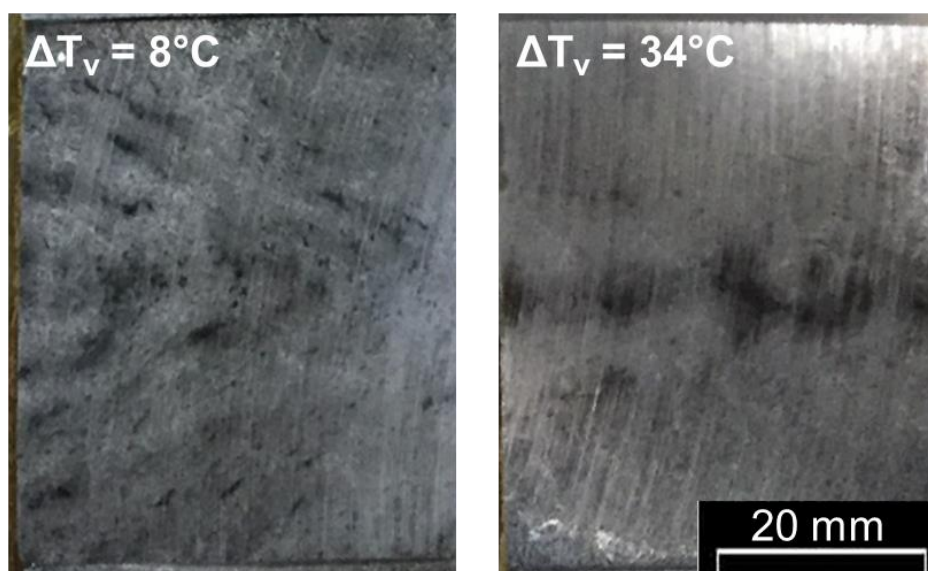


Figura 34 - Macroataque para superaquecimentos de 8°C e 34°C.

Em função dos resultados anteriores, foram selecionados para análise química as amostras com superaquecimento de 8, 25 e 34°C por apresentarem diferenças visuais na intensidade de segregação central e por representarem os extremos e o



valor intermediário de superaquecimentos. Para ilustrar a diferença na intensidade, as amostras foram apresentadas lado a lado na Figura 35.

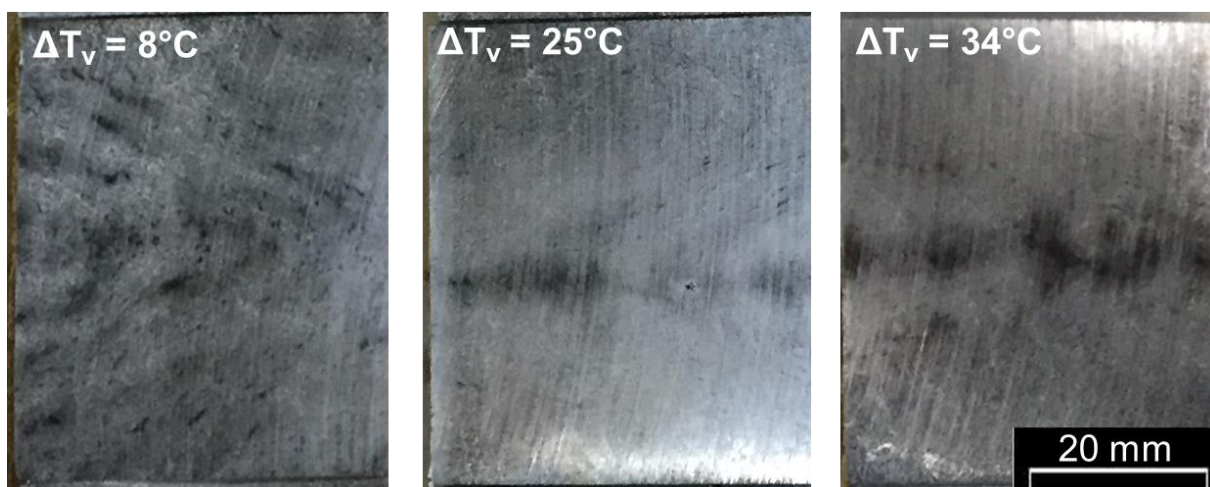


Figura 35 - Macroataque para superaquecimentos de 8°C, 25°C e 34°C.

Após as análises por espectrometria ótica foi possível avaliar as relações  $C/C_0$ , que representam a concentração no ponto sobre a concentração inicial. As Figuras 36 a 41 mostram o resultado da metodologia empregada para os elementos C, P, S, Mn, Si e Al.

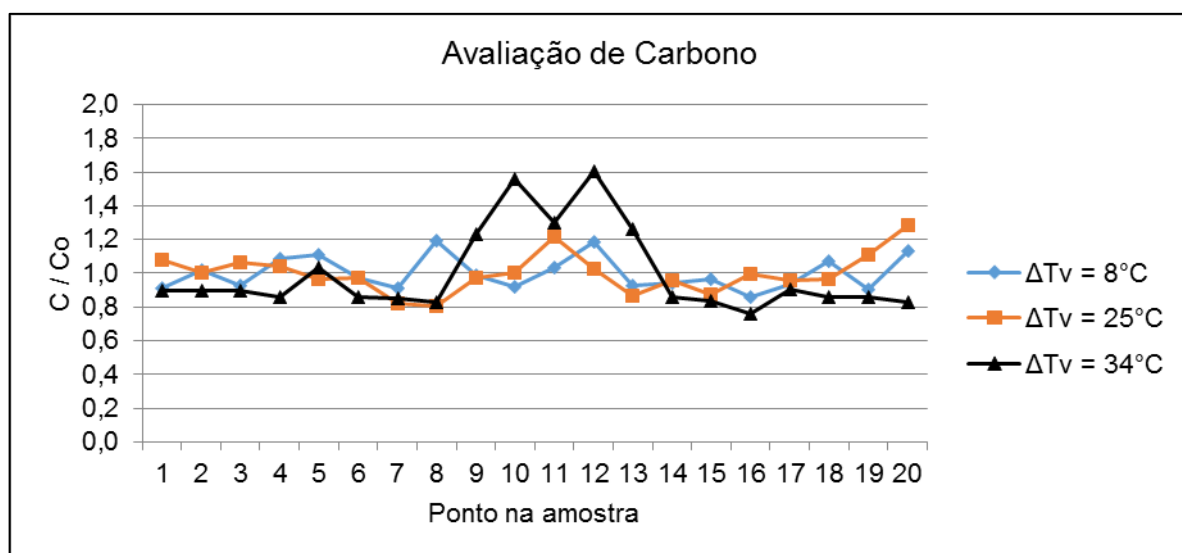


Figura 36 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Carbono.

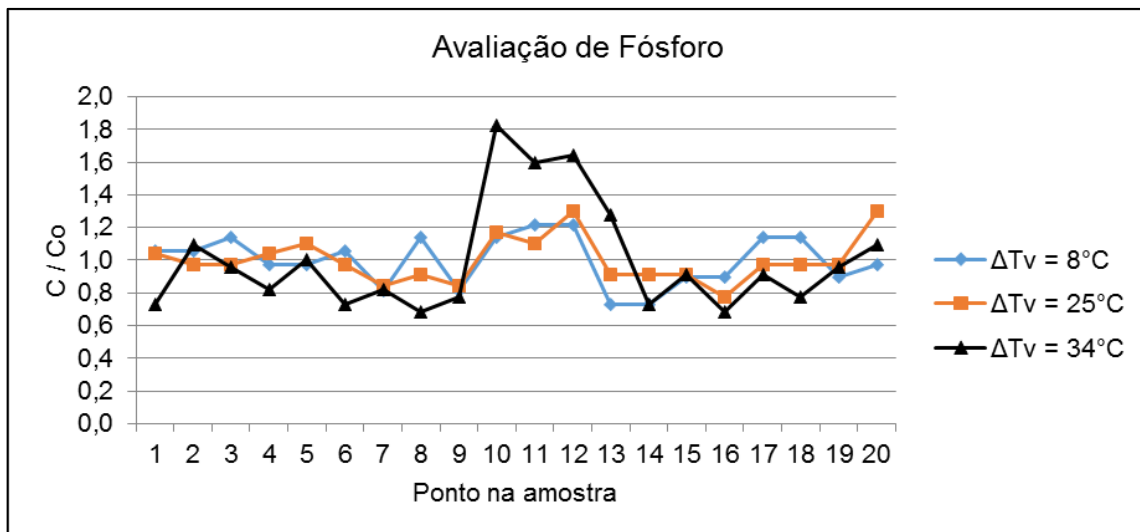


Figura 37 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Fósforo

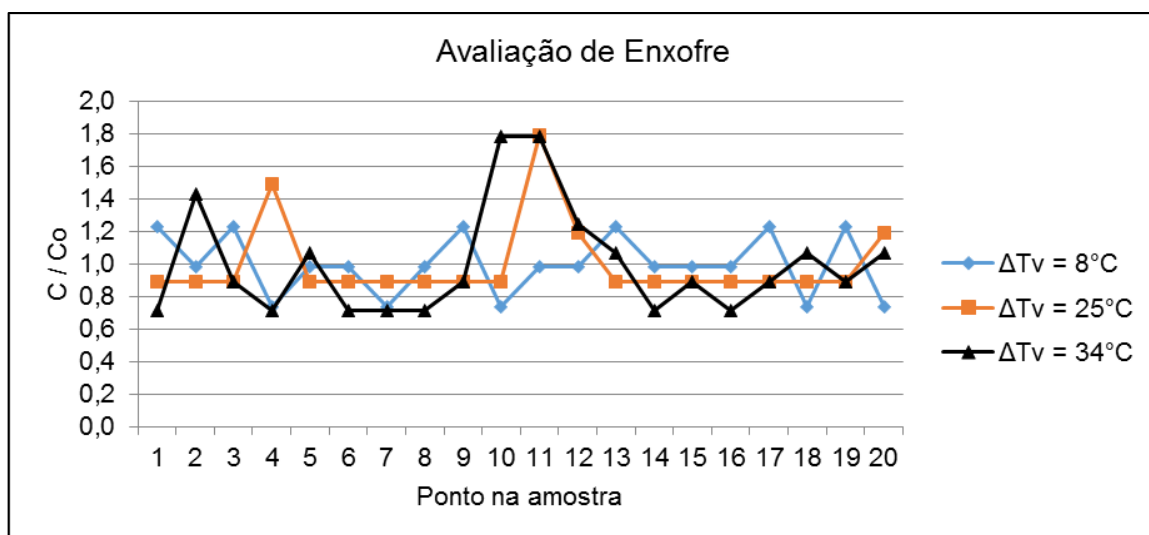


Figura 38 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Enxofre.

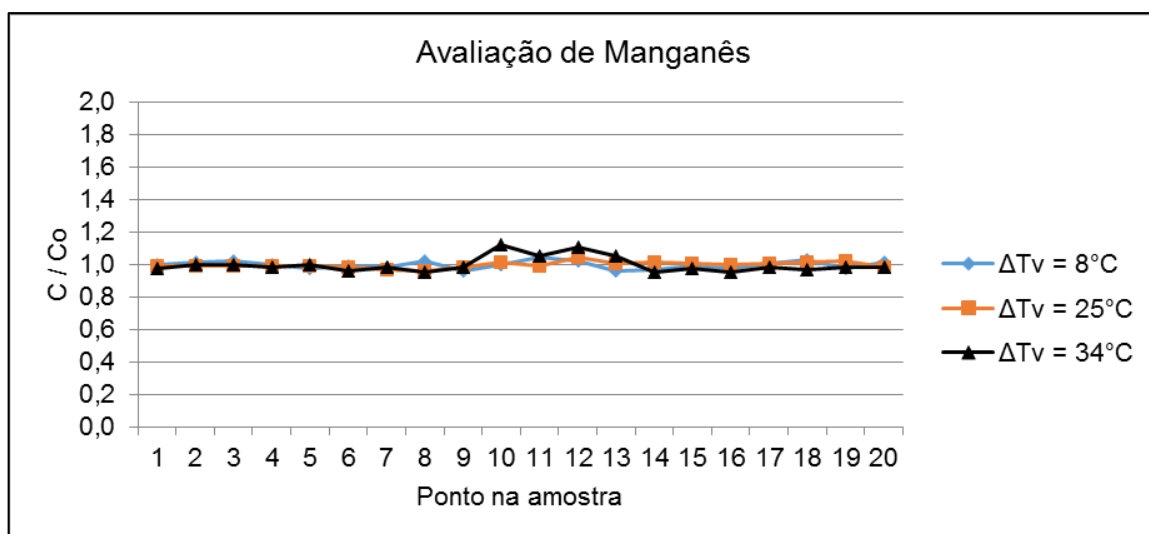


Figura 39 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Manganês.

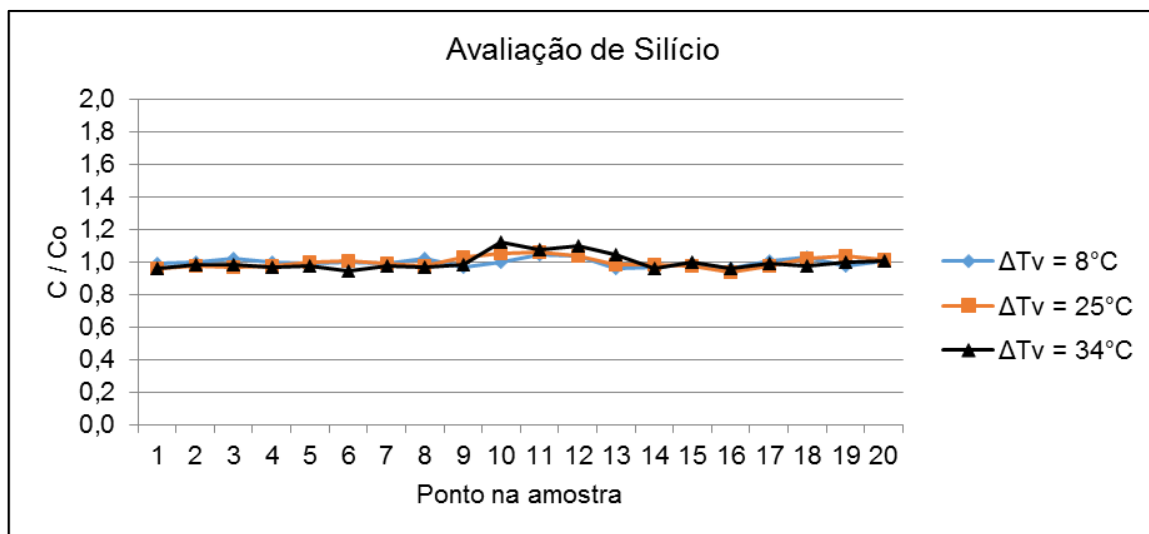


Figura 40 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Silício.

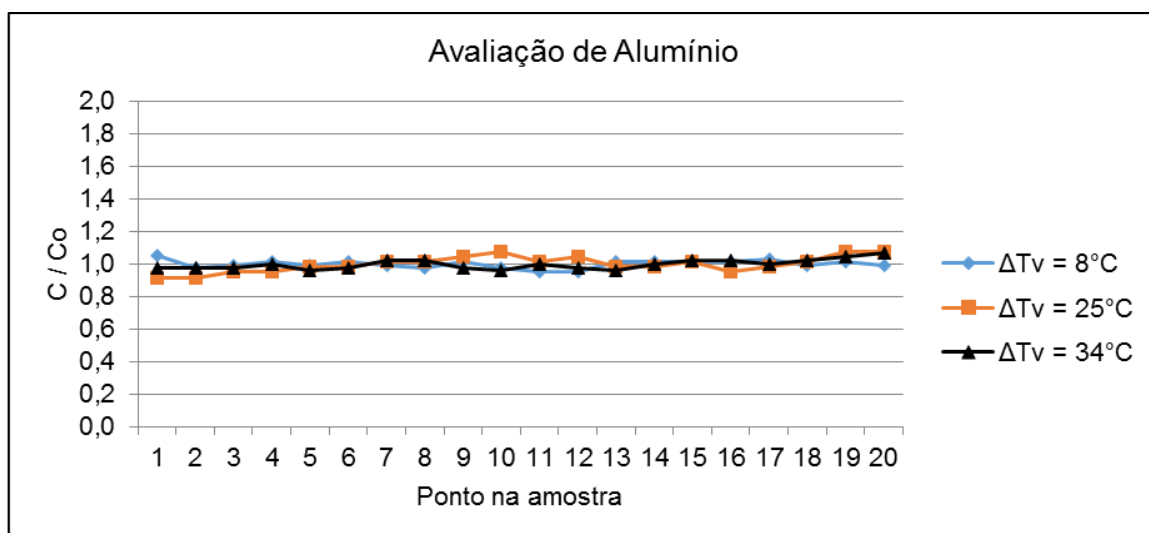


Figura 41 - Resultado da quantificação da macrossegregação para o Alumínio.

Observou-se que as maiores relações  $C/C_0$  ocorreram para os elementos C, P e S, que são os que possuem coeficientes de partição menores quando comparados aos coeficientes dos elementos Si, Mn e Al em fase  $\delta$  do ferro, logo, teriam maior tendência à segregação. Os valores de cada coeficiente foram apresentados na Tabela 9, referentes ao trabalho de Battle e Pehlke (1989). Nesta tabela, também foram apresentados os valores máximos experimentais, obtidos neste trabalho, das relações  $C/C_0$  de cada elemento.

Tabela 9 - Coeficientes de partição no equilíbrio para solutos na fase delta em ligas binárias com Fe (BATTLE; PEHLKE, 1989) associadas às relações  $C/C_0$  máximas, obtidas experimentalmente.

<b>Soluto</b>	<b>Coeficiente de Partição na fase <math>\delta</math></b>	<b><math>C/C_0</math> máximo</b>
<b>P</b>	0,13	1,82
<b>S</b>	0,02	1,79
<b>C</b>	0,20	1,61
<b>Si</b>	0,83	1,13
<b>Mn</b>	0,90	1,13
<b>Al</b>	0,92	1,07

Fonte: Adaptado de BATTLE; PEHLKE, 1989.

Vale destacar que os coeficientes da Tabela 9 foram determinados para ligas binárias de Ferro e no equilíbrio. As condições de solidificação que as amostras foram submetidas não remeteram ao equilíbrio e a liga estudada foi multicomponentes. Portanto, poderiam ocorrer variações nos valores dos coeficientes no caso real do estudo, entretanto, os dados foram utilizados apenas para efeito de comparação.

## 5.5 Avaliação da macroestrutura

As amostras da placa 1, com superaquecimento de 28°C, foram as primeiras preparadas para um teste com o reagente Oberhoffer. Tal teste teve o objetivo de verificar a eficiência de revelação do ataque e se haveria simetria em relação à macroestrutura formada na parte inferior e superior à placa. O resultado encontra-se apresentado na Figura 42, onde a escala representa uma sobreposição das imagens obtidas, que retratam 150mm dos 250mm total da espessura da placa.

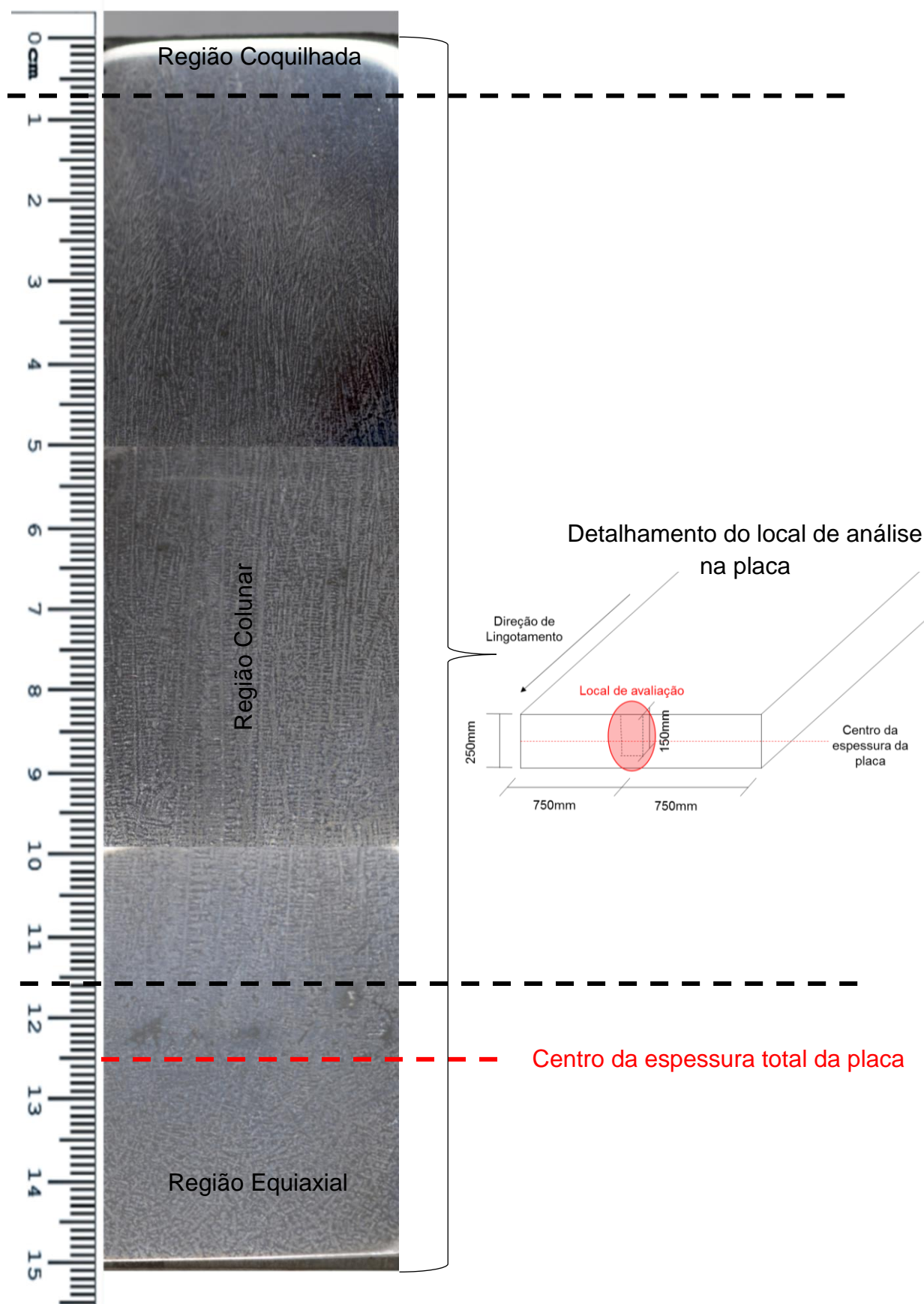


Figura 42 - Macroestrutura da amostra com superaquecimento de 28°C.

Notou-se na Figura 42 que o reagente foi capaz de revelar toda macroestrutura da placa. Também se observou que não há simetria na parte central da placa, pois, de um lado foi possível observar dendritas colunares e do outro dendritas equiaxiais. Tal resultado foi devido a precipitação de cristais que ocorre no veio durante a etapa de refrigeração secundária na máquina de lingotamento, conforme apresentado no item 3.3 da revisão bibliográfica.

Seguindo com as análises, após ataque químico por imersão com o reagente Oberhoffer em todas as amostras, cada amostra foi fotografada e determinou-se por medição de comprimento, a fração das macroestruturas. Os resultados foram expressos na Tabela 10.

Tabela 10 - Macroestrutura em função do superaquecimento

	<b>Placa 5</b>	<b>Placa 4</b>	<b>Placa 3</b>	<b>Placa 1</b>	<b>Placa 2</b>
<b>Superaquecimento (°C)</b>	8	22	25	28	34
<b>Zona Coquilhada (%)</b>	9	3	3	3	2
<b>Zona Colunar dendrítica (%)</b>	26	77	79	80	79
<b>Zona Equiaxial dendrítica (%)</b>	25	20	18	17	19
<b>Zona Globular</b>	40	0	0	0	0

Fonte: Autor, 2019.

Notou-se que o menor superaquecimento apresentou o maior valor de fração de zona coquilhada e acima de 22°C o valor se manteve constante, salvo no maior superaquecimento, de 34°C, onde notou-se uma fina camada de zona coquilhada, de aproximadamente 3mm de espessura, correspondente a 2% de fração de macroestrutura. Tal resultado se deveu a dificuldade de precipitação de cristais para maiores superaquecimentos, uma vez que a temperatura maior do líquido no interior da placa inibiu a formação de novos cristais e o crescimento da zona coquilhada, favorecendo assim, o crescimento de cristais já existentes em direção ao centro da placa, formando desta forma, a zona colunar. A Figura 43 mostra o comparativo entre os superaquecimentos e as zonas coquilhadas e as Figuras 44 e 45 apresentam a



amostra com menor e maior superaquecimento ampliadas (8°C e 34°C, respectivamente), onde se pôde observar com clareza a transição da macroestrutura coquilhada para colunar.

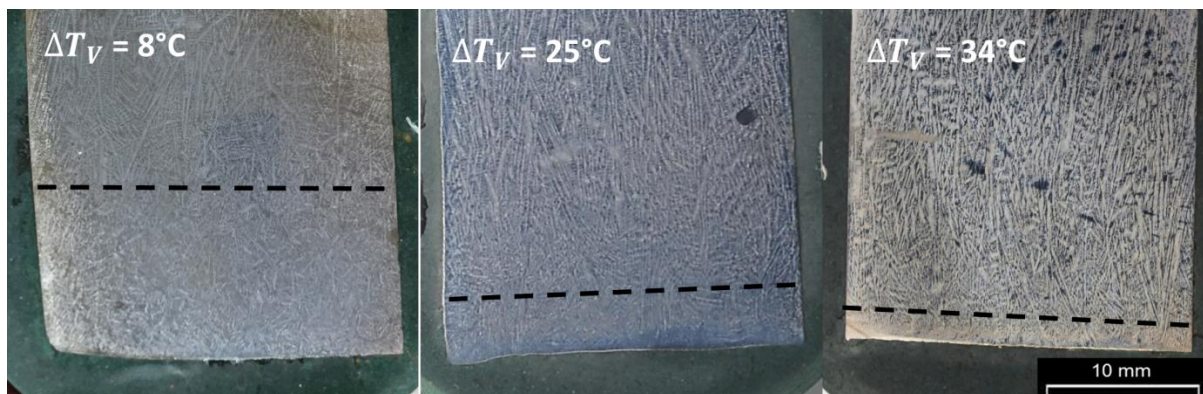


Figura 43 - Comparativo entre a transição de região Coquilhada e Colunar para os superaquecimentos de 8, 25 e 34°C.

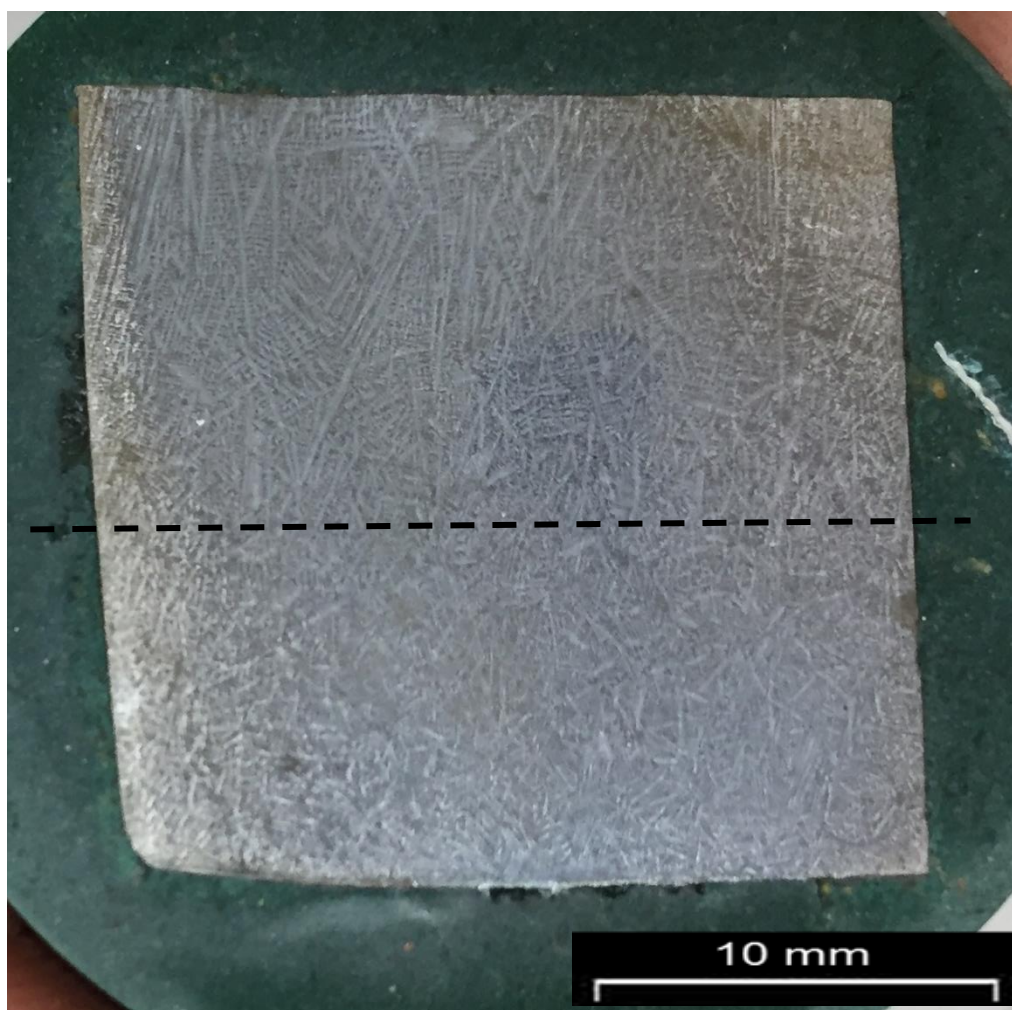


Figura 44 - Ampliação da macrografia da região Coquilhada da amostra com superaquecimento de 8°C.

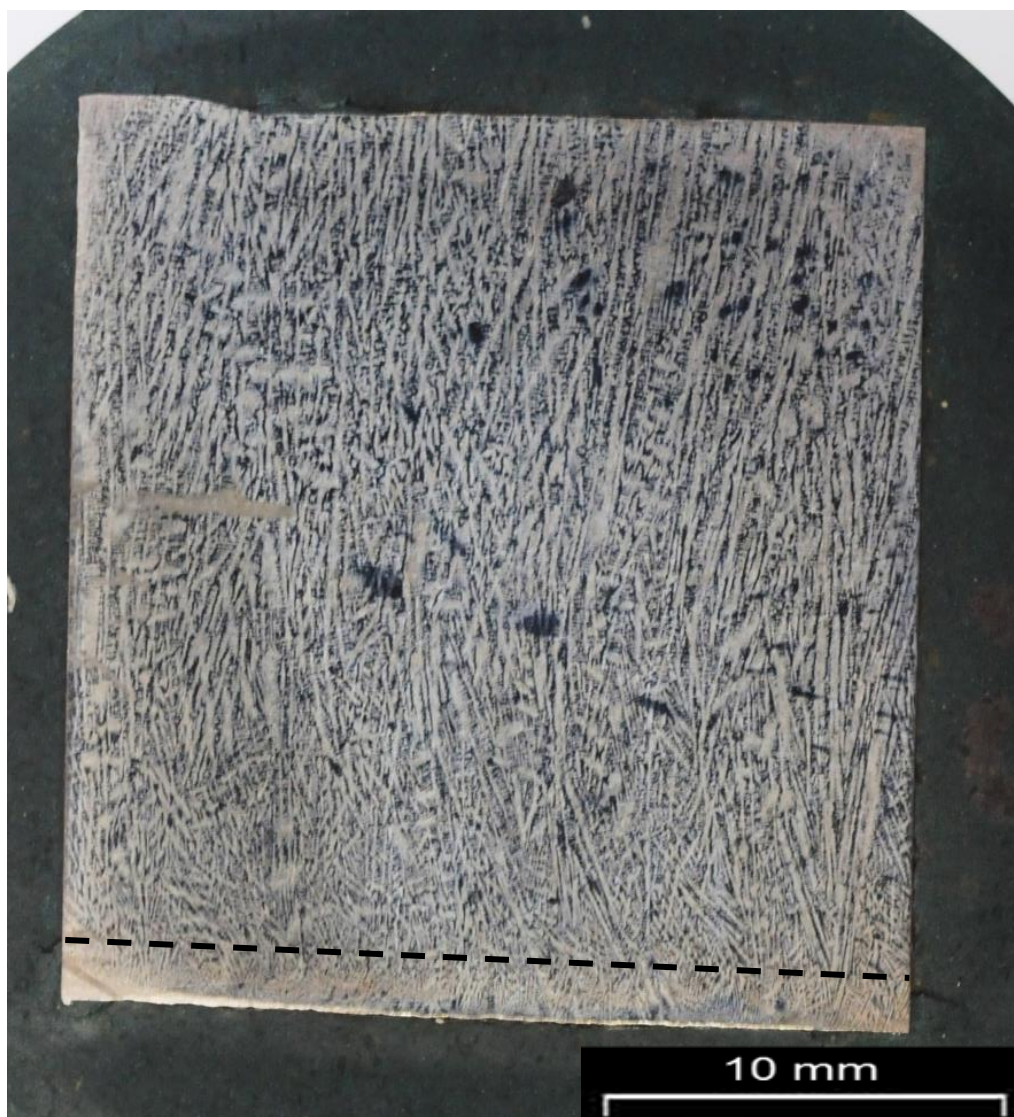


Figura 45 - Ampliação da macrografia da região Coquilhada da amostra com superaquecimento de 34°C.

Vale destacar que todas as amostras foram submetidas às mesmas condições de refrigeração no molde, variando-se apenas o superaquecimento.

Para as zonas colunares, foi observada diferença de fração desta macroestrutura apenas para o superaquecimento de 8°C. Para valores acima de 22°C praticamente não houve variação percentual, o que indicou que o intervalo de superaquecimento de 22°C a 34°C não foi relevante para variação de fração da região colunar.

Em relação à zona equiaxial, observou-se pouca diferença de quantidade entre as cinco placas, sendo o maior valor, de 25%, detectado para o menor



superaquecimento e o menor de valor, de 17%, para o superaquecimento de 28°C. Apesar de o menor valor não ter sido registrado para o superaquecimento maior, as frações desta macroestrutura variaram apenas de 17 a 20% entre os superaquecimentos de 22 a 34°C. O menor superaquecimento apresentou-se, aparentemente, mais refinado, conforme pôde ser verificado na Figura 46. Tal afirmação verificar-se-á com a medição dos espaçamentos dos braços dendríticos secundários, que serão abordados posteriormente.

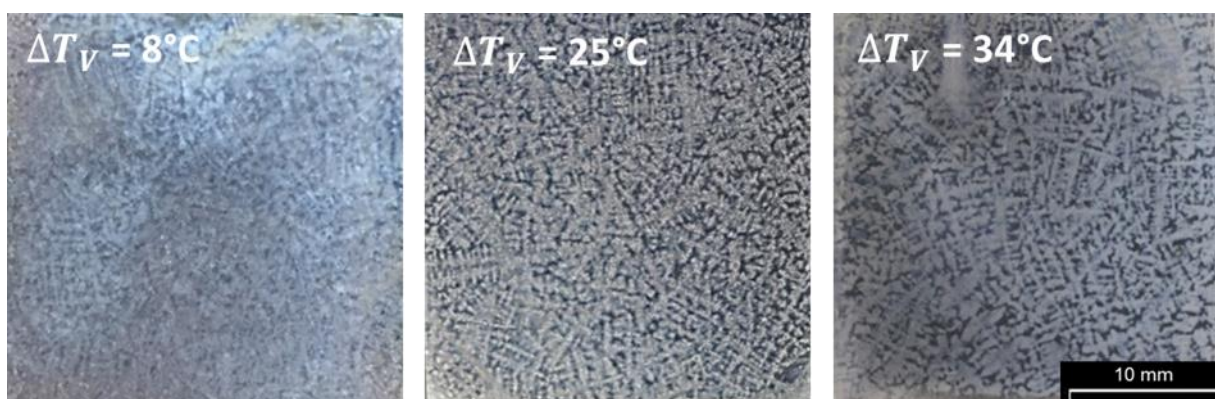


Figura 46 - Zonas Equiaxiais para superaquecimentos de 8, 25 e 34°C.

Vale destacar que, diferente das outras amostras, a amostra com superaquecimento de 8°C apresentou zona equiaxial a partir de 50 mm de distância da superfície inferior, enquanto as demais apresentaram a partir de aproximadamente 75 mm. Tal fenômeno foi associado ao fato de maiores temperaturas favorecerem o crescimento colunar e dificultarem a formação de novas dendritas (novos sítios de solidificação). Após a zona equiaxial, a amostra de superaquecimento de 8°C apresentou uma estrutura globular, conforme apresentado na Figura 47. O fenômeno não foi observado nas demais amostras.

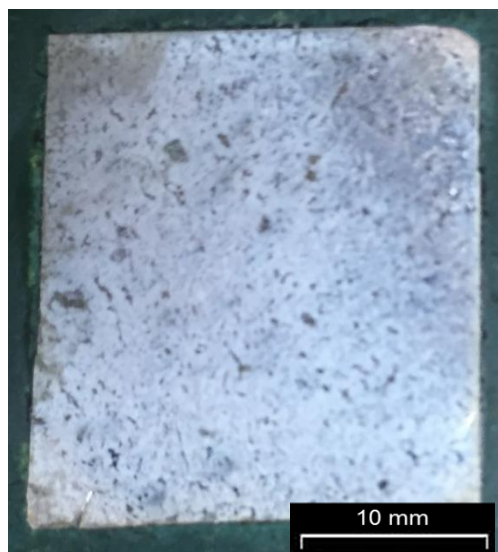


Figura 47 - Estrutura Globular para amostra de superaquecimento de 8°C.

Vale destacar que não foram observadas segregações nas transições de macrorregiões, em especial na CET, nem no macroataque nem com o ataque com o reagente Oberhoffer.

As macrografias para as amostras de superaquecimento 8 °C, 25 °C e 34° C são apresentadas na Figura 49 e retrataram a quantificação das macroestruturas realizadas. Para a montagem desta figura foi realizada uma sobreposição de imagens de cada amostra 25mm x 25mm x 20mm, de forma a retratar a placa desde a sua superfície até o centro (posição 125 mm), conforme esquema apresentado na Figura 48.

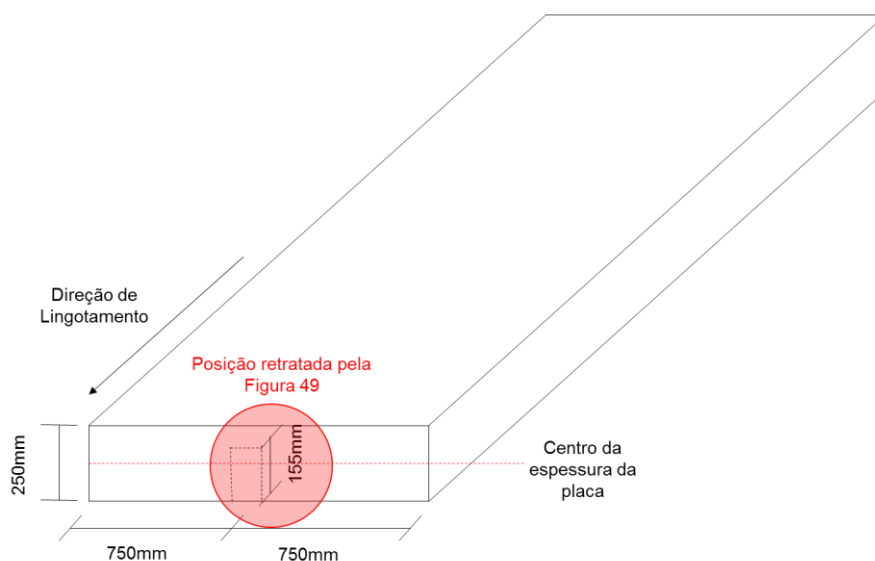


Figura 48 - Desenho esquemático da placa mostrando a região analisada para a montagem da Figura

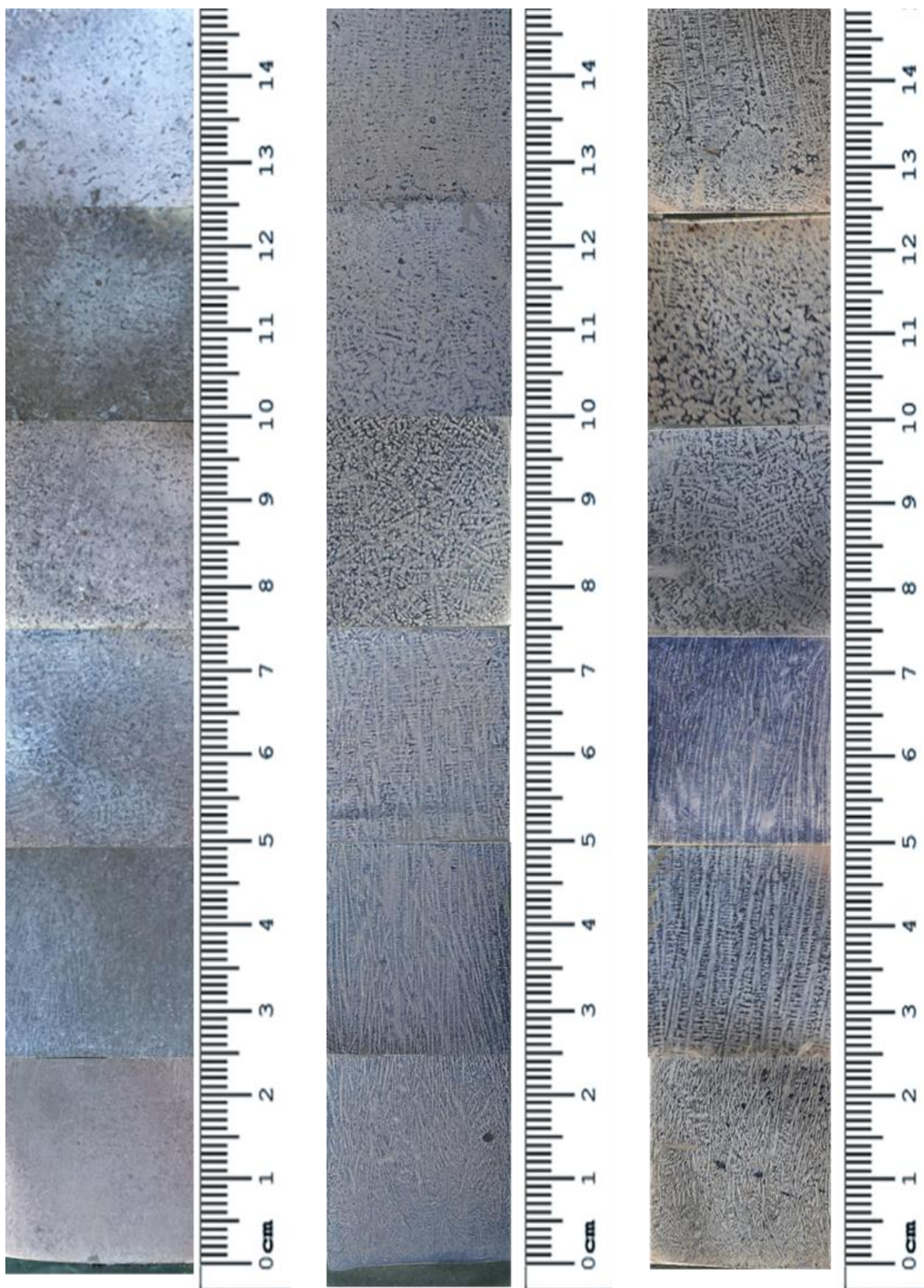


Figura 49 - Macrografias obtidas através de sobreposição de imagens. Da esquerda para a direita: superaquecimentos de 8°C, 25°C e 34°C.



## 5.6 Análise de microsegregação

Para a aplicação do modelo de Clyne e Kurz (1981) foi necessário a avaliação dos espaçamentos dendríticos secundários para possibilitar o cálculo da taxa de refrigeração local, conforme apresentado no tópico 4.7 de Materiais e Métodos.

### 5.6.1 Espaçamento dendríticos secundários e taxa de resfriamento local

Os espaçamentos dendríticos secundários foram medidos através de imagens obtidas com ampliação de 12,5x, 25x e 50x. As menores ampliações foram realizadas nas regiões colunar e equiaxial, por estas apresentarem dendritas mais grosseiras, como podem ser vistos na Figura 50. Já as ampliações de 25x e 50x foram utilizadas na região coquilhada devido às dendritas apresentarem-se mais refinadas nesta região.

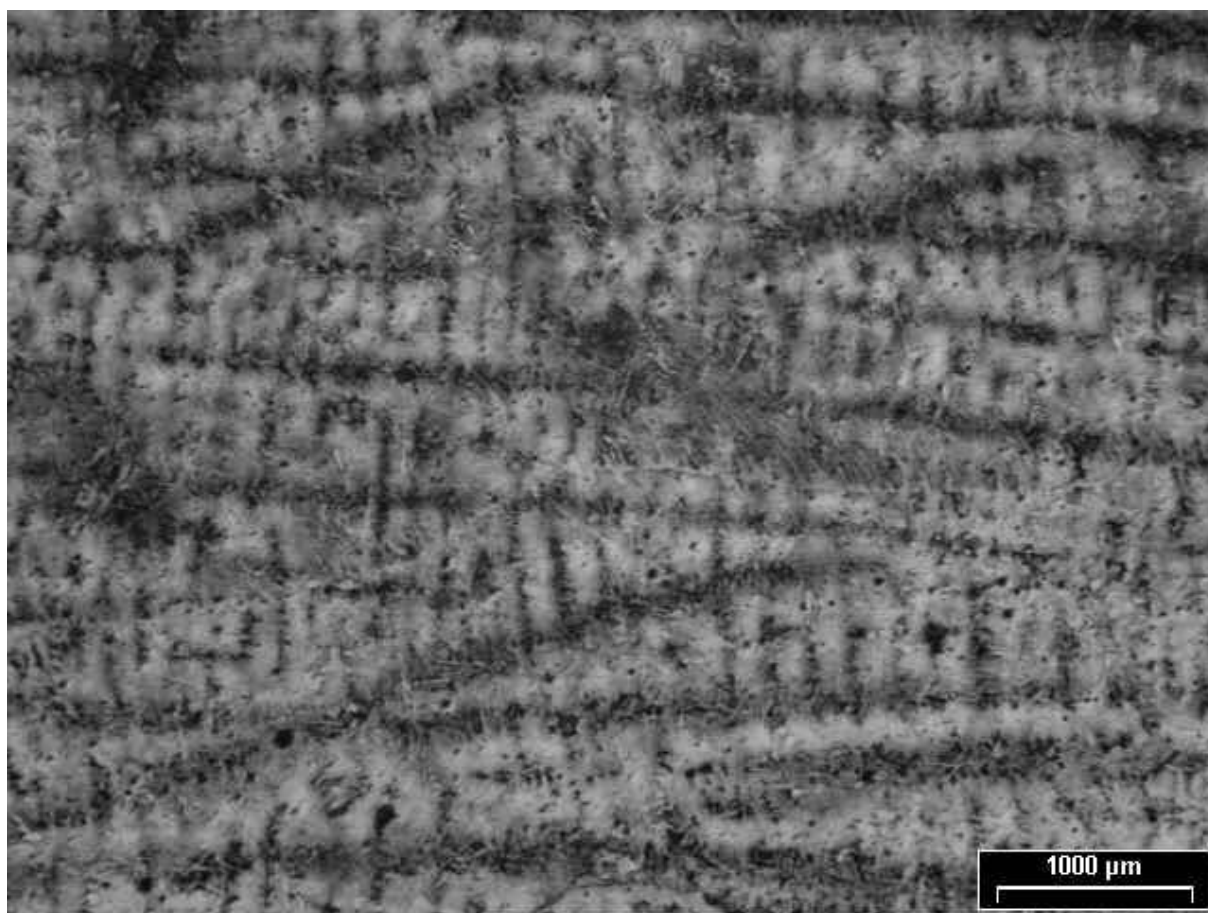


Figura 50 - Imagem da amostra com superaquecimento de 34°C, região colunar. Ampliação de 12,5x.

A medição foi realizada com auxílio do software ImageJ® através do posicionamento e medição de linhas entre os centros dos braços secundários das dendritas, conforme apresentado na Figura 51. A Equação 4.1, apresentada no tópico 4.6.2.2 de Materiais e Métodos, foi aplicada para obtenção das distâncias entre os braços.

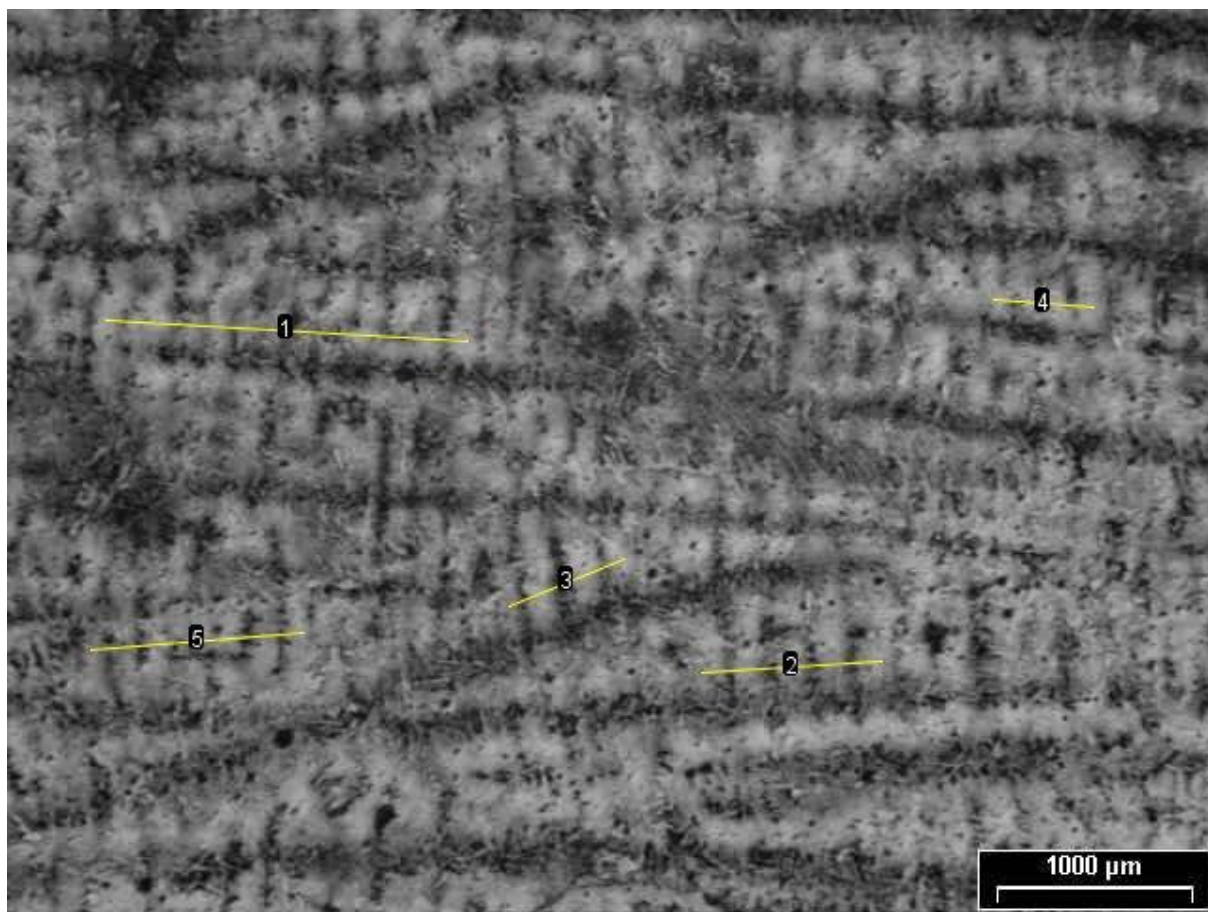


Figura 51 - Imagem da amostra com superaquecimento de 34°C, região colunar, com medições realizadas no ImageJ®. Ampliação de 12,5x.

Foram avaliados, ao total, 908 braços dendríticos secundários somando-se todas as amostras.

Para um melhor entendimento, os espaçamentos secundários foram abordados por região de análise, conforme expresso na Tabela 11. A única exceção está na amostra de superaquecimento de 8°C por apresentar região coquilhada maior e em níveis destoantes das demais amostras, conforme já apresentado.

Foi abordado neste tópico a distância de 0 a 100 mm entre a superfície e o interior da placa, uma vez que esta distância compreende todas as macroestruturas presentes na placa.

Tabela 11 - Relação entre regiões estudadas das amostras e distância da superfície.

<b>Região</b>	<b>Distância da superfície (mm)</b>
<b>Coquilhada</b>	0 a 5
<b>Colunar 1</b>	6 a 25
<b>Colunar 2</b>	26 a 50
<b>Região 3</b>	51 a 75
<b>Região 4</b>	76 a 100

Fonte: Autor, 2019.

Observou-se que o espaçamento dendrítico secundário na zona coquilhada foi similar em todas as amostras, como pode ser visto na Figura 52. Este resultado foi associado à elevada taxa de extração de calor no molde, que deu início a solidificação rapidamente, fazendo com que a temperatura de superaquecimento não influenciasse nos espaçamentos secundários.

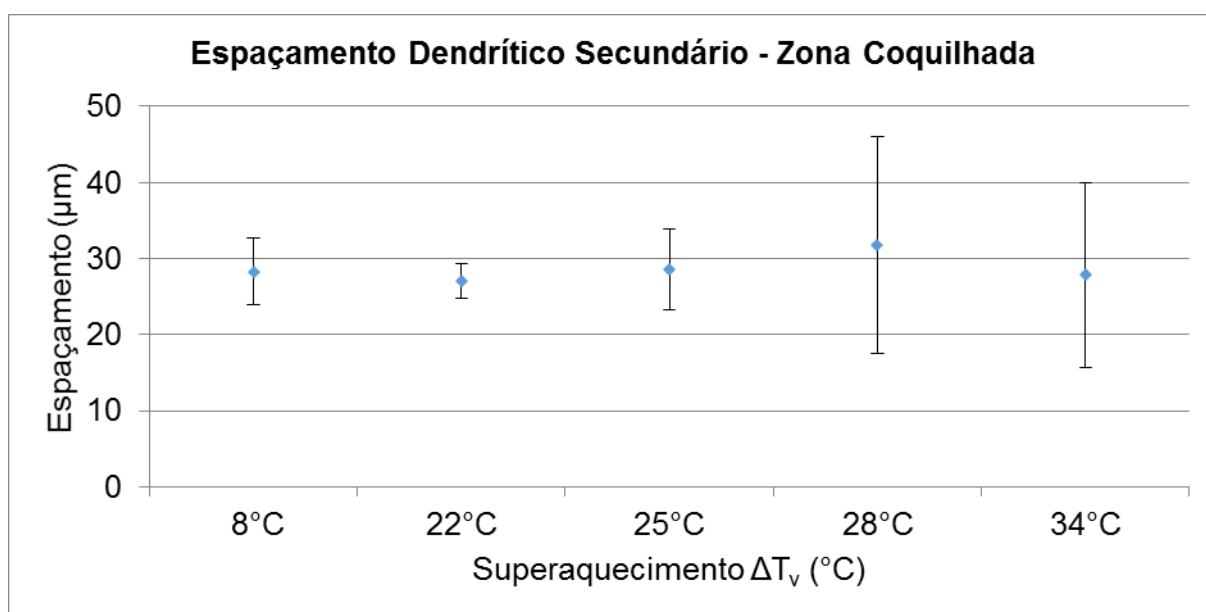


Figura 52 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Zona Coquilhada.

Para a região adjacente à coquilhada, chamada neste trabalho por colunar 1, observou-se um leve aumento no espaçamento para superaquecimentos acima de 22°C. O mesmo efeito foi observado na região colunar 2. Tal fenômeno pôde estar associado ao maior gradiente de temperatura com maiores superaquecimentos, que diminuiu a velocidade de avanço da interface sólido/líquido, fazendo com que o crescimento dos braços dendríticos ocorresse a uma velocidade menor, consequentemente aumentando o espaçamento. Os espaçamentos para as regiões colunar 1 e colunar 2 são apresentadas pelas Figuras 53 e 54, respectivamente.

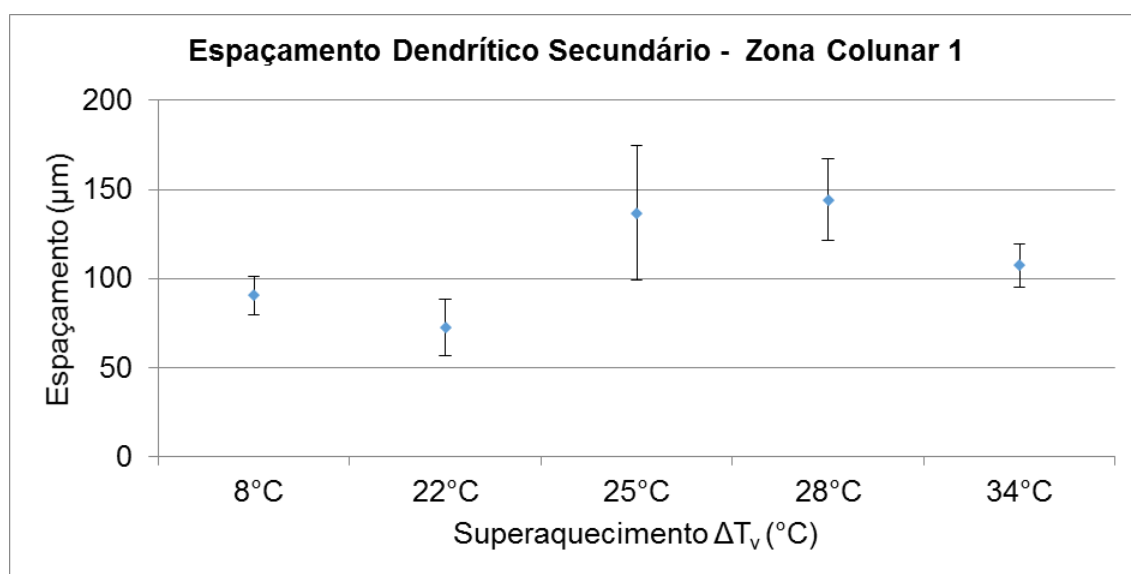


Figura 53 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Zona Colunar 1.

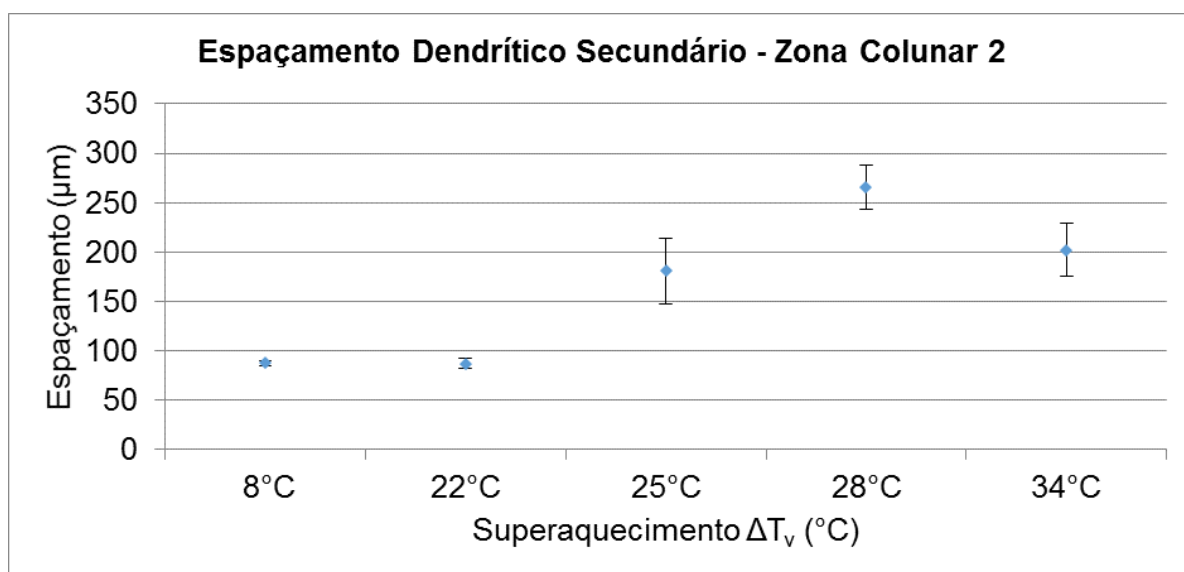


Figura 54 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Zona Colunar 2.

Na Região 3 a grande diferença se deu para a amostra com superaquecimento de 8°C, enquanto as demais apresentaram resultados similares. Vale destacar que apenas esta amostra apresentou estrutura equiaxial nesta região, as demais apresentaram estrutura colunar. A Figura 55 retrata os resultados da região 3.

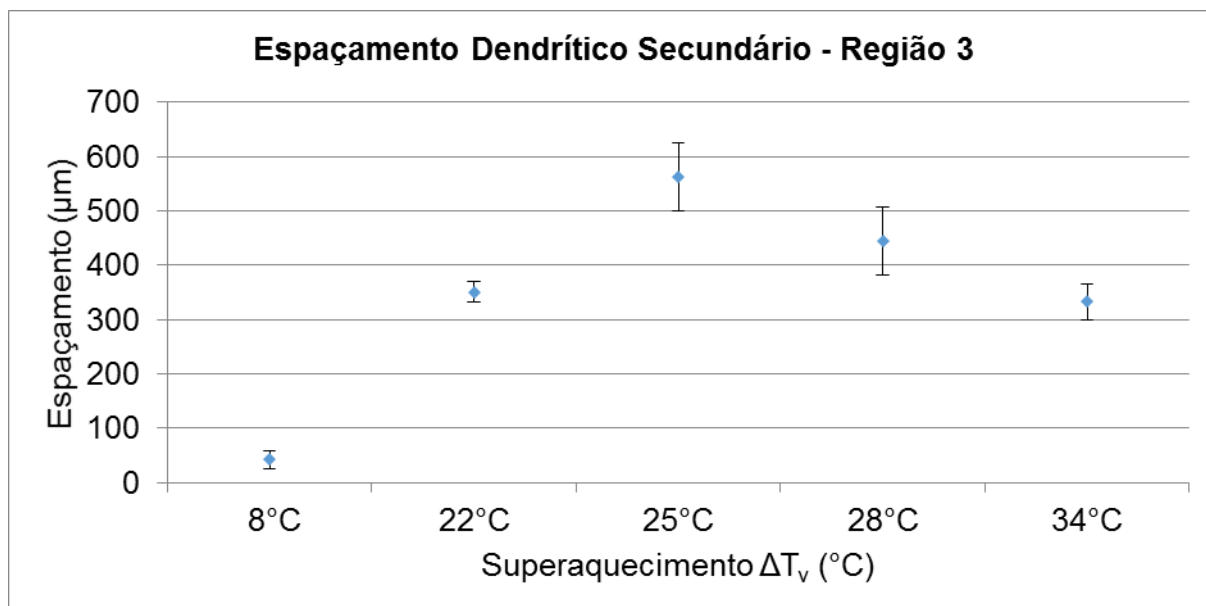


Figura 55 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Região 3.

A região 4 não apresentou nenhuma tendência em relação ao espaçamento e temperatura. Na amostra de superaquecimento 8°C não foi possível identificar dendritas com o ataque químico utilizado, mas somente a estrutura globular, que pode estar associada a velocidades elevadas de solidificação, decorrentes do menor superaquecimento, uma vez que maiores velocidades podem inibir a formação da estrutura dendrítica completa com braços secundários e terciários. Os espaçamentos secundários medidos na região adjacente à globular já apresentavam menores resultados quando comparadas às demais amostras, fato que corrobora com a suposição de uma maior velocidade de solidificação inibir a formação dendrítica com ramificações secundárias e terciárias. Já para os outros superaquecimentos, a região 4 apresentou macroestrutura equiaxial. A Figura 56 apresenta os resultados obtidos.



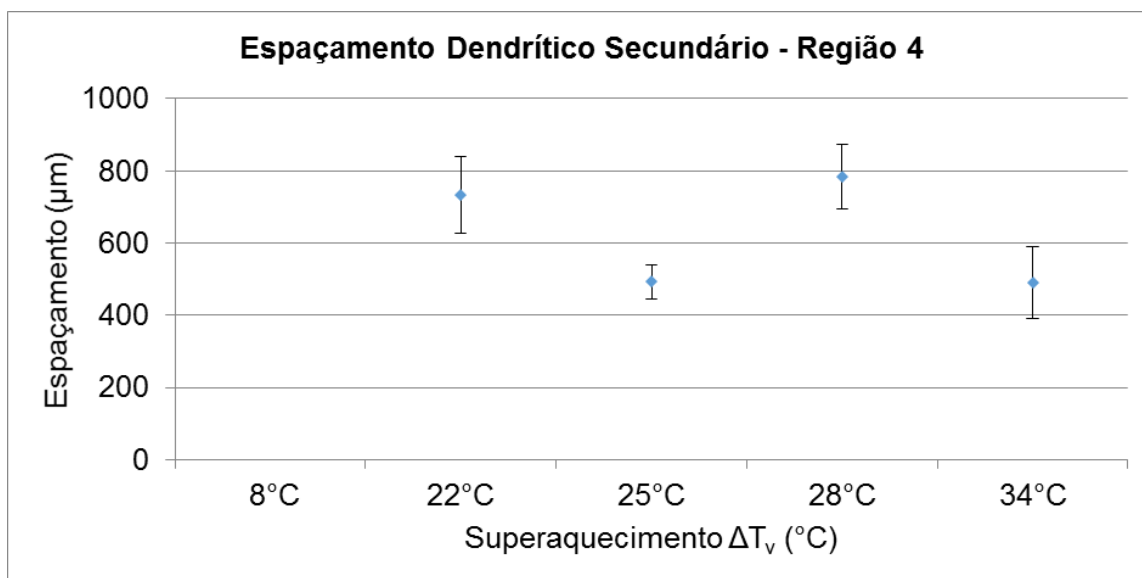


Figura 56 - Espaçamento dendrítico secundário versus superaquecimento, referente à Região 4.

Com todas as comparações apresentadas, os resultados de todas as amostras foram plotados num gráfico para verificar o comportamento e tendência do espaçamento em função da região analisada, conforme apresentado na Figura 57. Notou-se um comportamento definido para as amostras, com exceção a de superaquecimento de 8°C. Esta exceção está relacionada às diferentes macroestruturas resultantes em função da posição quando comparada aos demais superaquecimentos. Devido ao baixo superaquecimento, a macroestrutura apresentou-se mais refinada uma vez que baixas temperaturas favorecem o aparecimento de novos cristais.

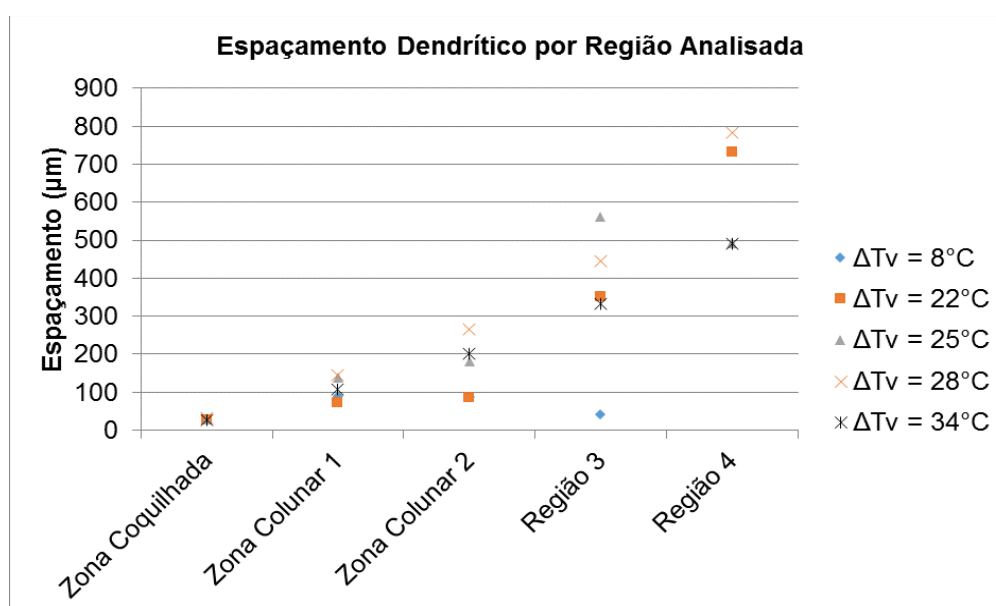


Figura 57 - Espaçamentos dendríticos secundários para as regiões das 5 amostras.

De forma a verificar a tendência identificada anteriormente, os dados para a amostra com superaquecimento de 8°C foram retirados do gráfico, uma vez que apresentou comportamento contrário às demais. Cada região foi traduzida a uma posição na placa, de 0 a 100mm. Fazendo-se ajuste dos dados a uma equação que represente o fenômeno, o resultado foi uma correlação alta, com  $R^2$  de 0,88, conforme apresentado na Figura 58.

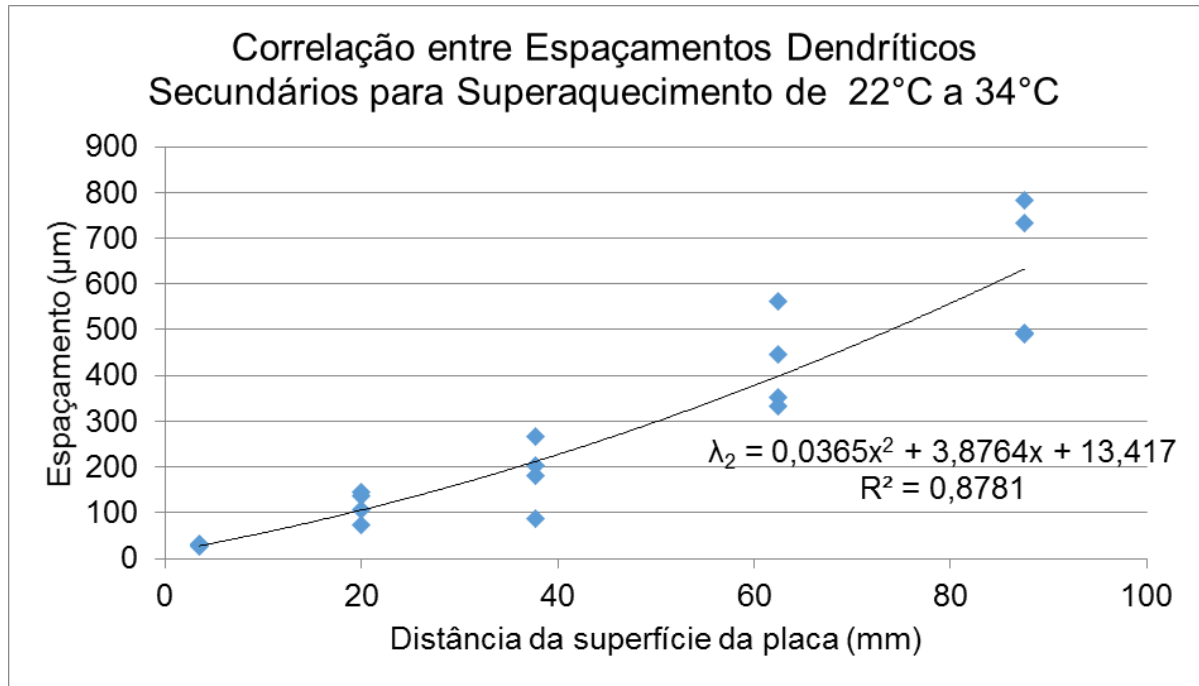


Figura 58 - Correlação entre os espaçamentos dendríticos secundários para  $\Delta T_v$  de 22°C a 34°C e a distância da superfície da placa.

Tal comportamento permitiu concluir que, para superaquecimentos entre 22 e 34°C, a curva construída de espaçamento dendrítico secundário em função da distância da superfície da placa pode ser utilizada para estimar o espaçamento para qualquer ponto no intervalo de 0 a 100 mm de espessura da placa.

De posse dos espaçamentos secundários, foi possível determinar as taxas de resfriamento local conforme definido na equação 4.3, isolando-se o termo  $\dot{T}$ , como demonstrado abaixo:

$$\lambda_2 (\mu\text{m}) = 143,9 \times \dot{T}^{-0,3616} \times C^{(0,5501-1,996 \times C)} \quad \text{Eq. 5.1}$$

Fazendo-se o termo  $C^{(0,5501-1,996 \times C)} = a$ , temos:

$$\frac{\lambda_2 (\mu\text{m})}{a \times 143,9} = \dot{T}^{-0,3616} \quad \text{Eq. 5.2}$$

Aplicando ln à equação X (acima) e fazendo o termo  $\frac{\lambda_2 (\mu\text{m})}{a \times 143,9} = b$ , temos:

$$\ln (\dot{T}) = - \frac{\ln (b)}{0,3616} \quad \text{Eq. 5.3}$$

Por fim, isolando-se  $\dot{T}$ :

$$\dot{T} = e^{\frac{-\ln (b)}{0,3616}} \quad \text{Eq. 5.4}$$

As amostras utilizadas neste trabalho possuíram 4 composições de carbono distintas, que foram utilizadas para a obtenção das curvas apresentadas nas Figuras 59 e 60, onde se pôde observar que no intervalo de espaçamento de 10 $\mu\text{m}$  a 30 $\mu\text{m}$  ocorreu uma queda abrupta na taxa de resfriamento que, posteriormente, foi suavizada. Foi apresentado que os menores espaçamentos secundários foram medidos para a zona coquilhada, que foi a região submetida à elevada extração de calor, logo, o resultado maior apresentado no gráfico para menores espaçamentos estaria associado à elevada taxa de extração de calor ao qual a placa foi submetida no molde. Foi verificado, ainda, que o espaçamento dendrítico aumentou conforme se avançou em direção ao centro da placa. Isto ocorreu porque a taxa de resfriamento é reduzida, o que ofereceu condições para o crescimento das dendritas em direção ao centro da placa, portanto, a queda da taxa de refrigeração apresentada nos gráficos das Figuras 59 e 60 estariam em concordância com os resultados obtidos neste trabalho. Notou-se, também, similaridade entre os 4 teores de carbono das amostras, os quais foram utilizados para obtenção das 4 curvas de taxa de resfriamento versus espaçamento dendrítico secundário. Tal efeito ocorreu porque, apesar de diferentes, os teores de C foram muito próximos, o que remeteram a resultados similares.

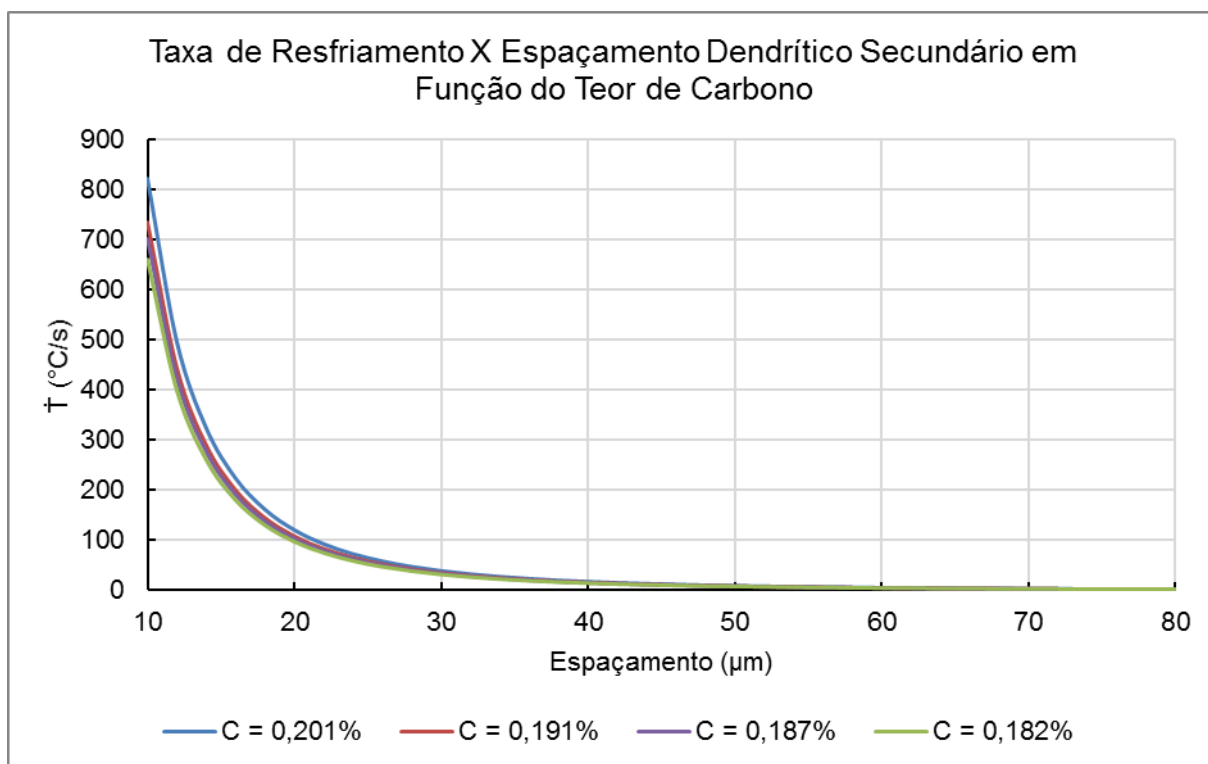


Figura 59 - Taxa de resfriamento em função do espaçamento dendrítico secundário no intervalo de 10 a 80 $\mu\text{m}$  para os teores de carbono de cada amostra.

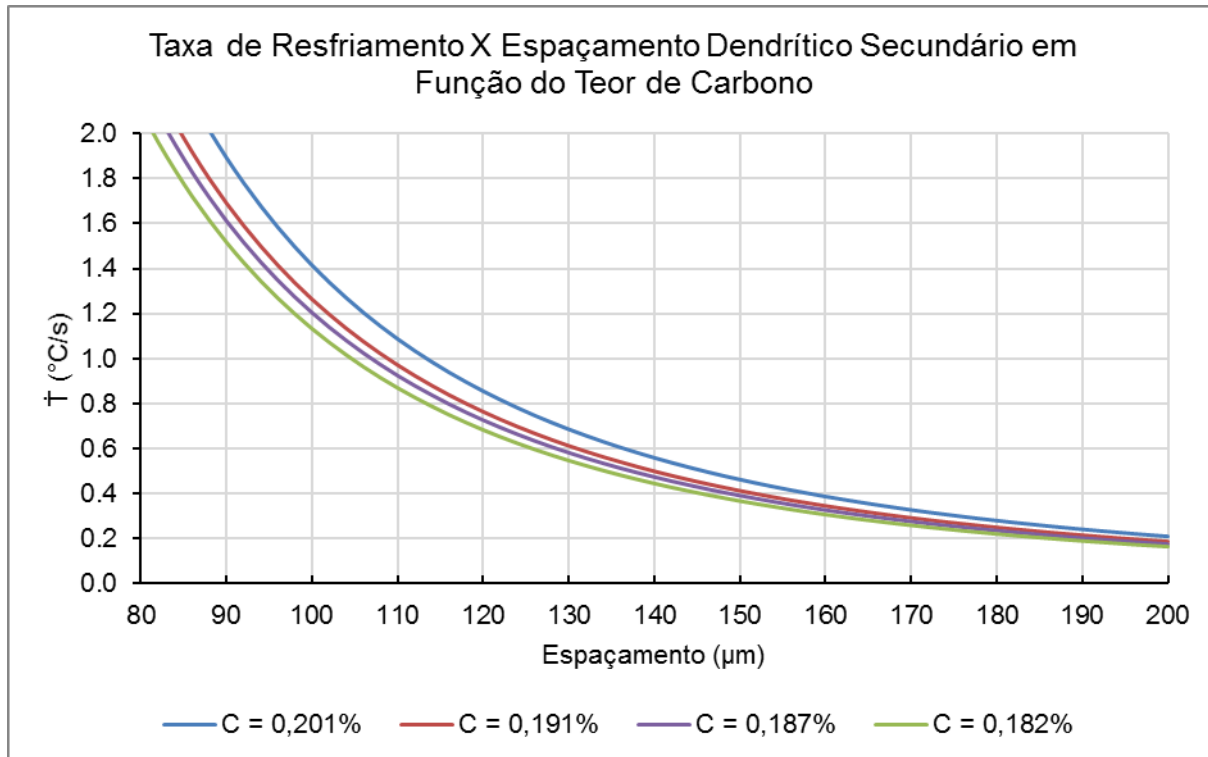


Figura 60 - Taxa de resfriamento em função do espaçamento dendrítico secundário no intervalo de 80 a 200 $\mu\text{m}$  para os teores de carbono de cada amostra e para valores abaixo de 2 °C/s.

### 5.6.2 Determinação dos perfis de microsegregação

Para aplicação do modelo de Clyne e Kurz (1981) foram utilizados os resultados de medição dos espaçamentos dendríticos secundário e o cálculo das taxas de resfriamento local. Algumas considerações foram seguidas, assim como em Zhang e Strangwood (2013) e Won e Thomas (2001). O coeficiente de partição na fase  $\delta$  foi assumido como constante, efeitos de nucleação com super-resfriamentos foram desconsiderados, bem como os efeitos fluidodinâmicos. A taxa de refrigeração e o coeficiente de difusividade na fase  $\delta$  foram admitidos constantes durante o intervalo de solidificação.

Para os coeficientes de partição e a difusividade em meio sólido foram utilizados os dados apresentados no estudo conduzido por Won e Thomas (2001), que estiveram em concordância com o uso e obtenção de coeficientes de partição de outros estudos tais como Gosh (2001), Battle e Pehlke (1989), e Dobrovská et al. (2013). Os coeficientes são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Coeficientes de redistribuição de soluto e difusividade.

<b>Soluto</b>	<b>Fase</b>	<b>k</b>	<b>D<sub>s</sub></b>
<b>C</b>	$\delta$	0,20	0,0127 exp (-19,450/RT)
	$\gamma$	0,30	0,0761 exp (-32,160/RT)
<b>P</b>	$\delta$	0,13	2,9 exp (-55,000/RT)
	$\gamma$	0,06	0,01 exp (-43,700/RT)
<b>S</b>	$\delta$	0,02	4,56 exp (-51,300/RT)
	$\gamma$	0,05	2,4 exp (-53,400/RT)

Nota: R é a constante dos gases: 1,987 cal/mol. K, e T é temperatura em Kelvin.

Fonte: WON; THOMAS, 2001.

A Tabela 13 resume a origem e unidade de cada variável necessária à determinação dos perfis.

Tabela 13 - Relação das variáveis, unidades e origem para aplicação ao modelo de microsegregação.

<b>Variável</b>	<b>Unidade</b>	<b>Origem</b>
<b>C<sub>s</sub></b>	% em peso	Cálculo do modelo de Clyne e Kurz
<b>K</b>	adimensional	Tabela 12
<b>C<sub>o</sub></b>	% em peso	Tabela 6
<b>f<sub>s</sub></b>	adimensional	Cálculo do modelo de Clyne e Kurz. Variação de 0 a 1
<b>α'</b>	adimensional	Cálculo do modelo de Clyne e Kurz
<b>D<sub>s</sub></b>	m <sup>2</sup> /s	Tabela 12
<b>t<sub>sL</sub></b>	S	Cálculo
<b>λ<sub>2</sub></b>	M	dados experimentais. Tópico 5.6.1
<b>ΔT</b>	Kelvin	Tabela 8
<b>T<sub>i</sub></b>	Kelvin	Tabela 8
<b>T<sub>s</sub></b>	Kelvin	Tabela 8
<b>Ḥ</b>	k/s	dados experimentais. Tópico 5.6.1

Fonte: Autor, 2019.

O perfil de concentração de Carbono na Zona Coquilhada foi calculado para os 5 superaquecimentos e não houve variação entre eles, conforme apresentado pela Figura 61. Tal resultado se deu em função dos espaçamentos dendríticos similares, que resultaram em taxas de resfriamento local similares, fazendo com que os perfis fossem equivalentes.

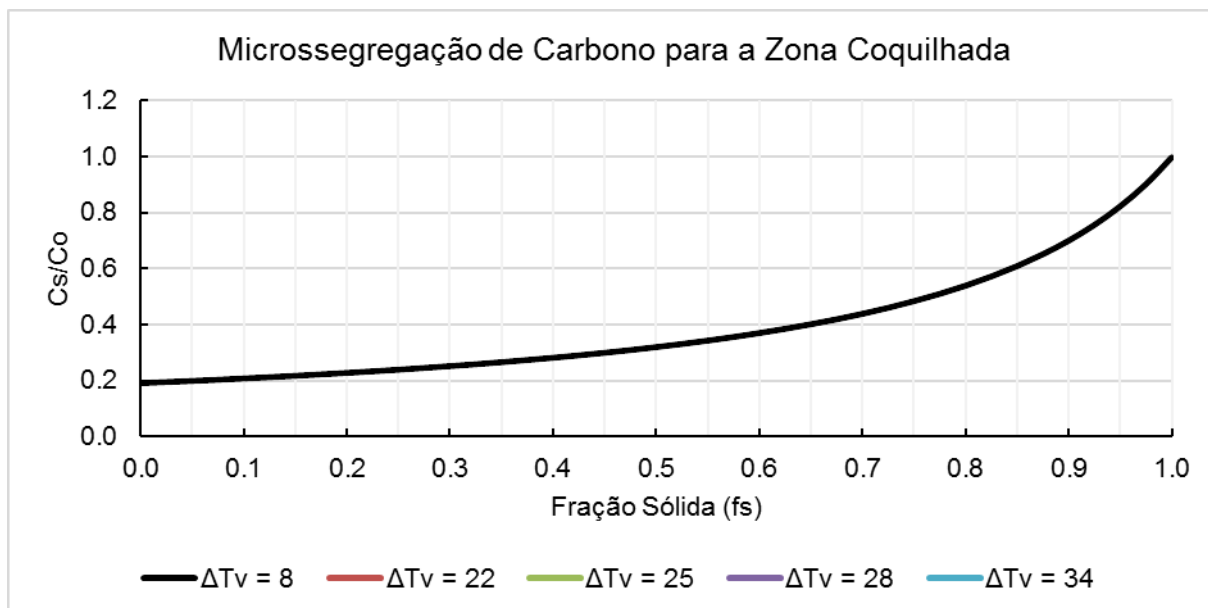


Figura 61 - Perfil de microsegregação de carbono para a zona coquilhada das amostras.

Foram calculados os perfis para a Região Colunar 1, Colunar 2 e Região 3. Nestas avaliações, como os espaçamentos dendríticos secundários para os superaquecimentos de 22 a 34°C mostraram elevada correlação conforme expresso na equação empírica apresentada na Figura 58, a amostra de menor superaquecimento, que não seguiu a correlação, foi comparada às demais.

Para a Região Colunar 1 e 2 notou-se similaridade entre os perfis, conforme pôde ser visto nas Figuras 62 e 63. Já para a Região 3, apresentada na Figura 64, foi observada uma pequena diferença para fração sólida acima de 0,9 devido ao menor espaçamento dendrítico para o superaquecimento de 8°C. Tal resultado mostrou que, quanto mais refinada a estrutura, menor será o efeito no perfil de microsegregação de carbono para fração sólida acima de 0,9, ou seja, menor será a relação  $C_s/C_o$ .

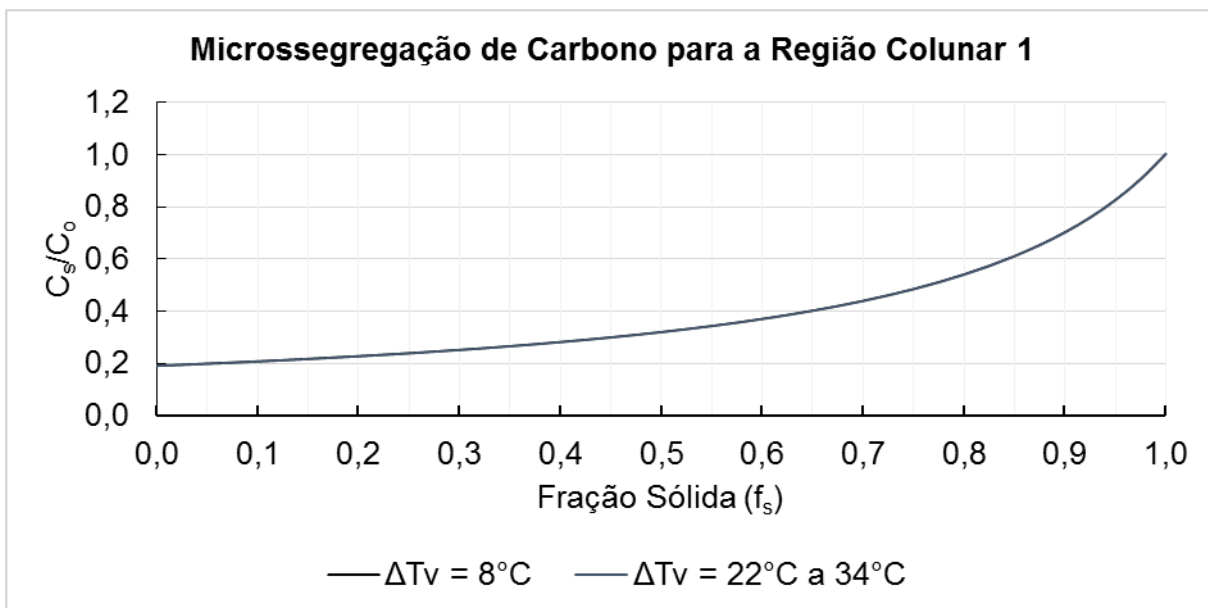


Figura 62 - Perfil de microsegregação de carbono para a região colunar 1 das amostras.

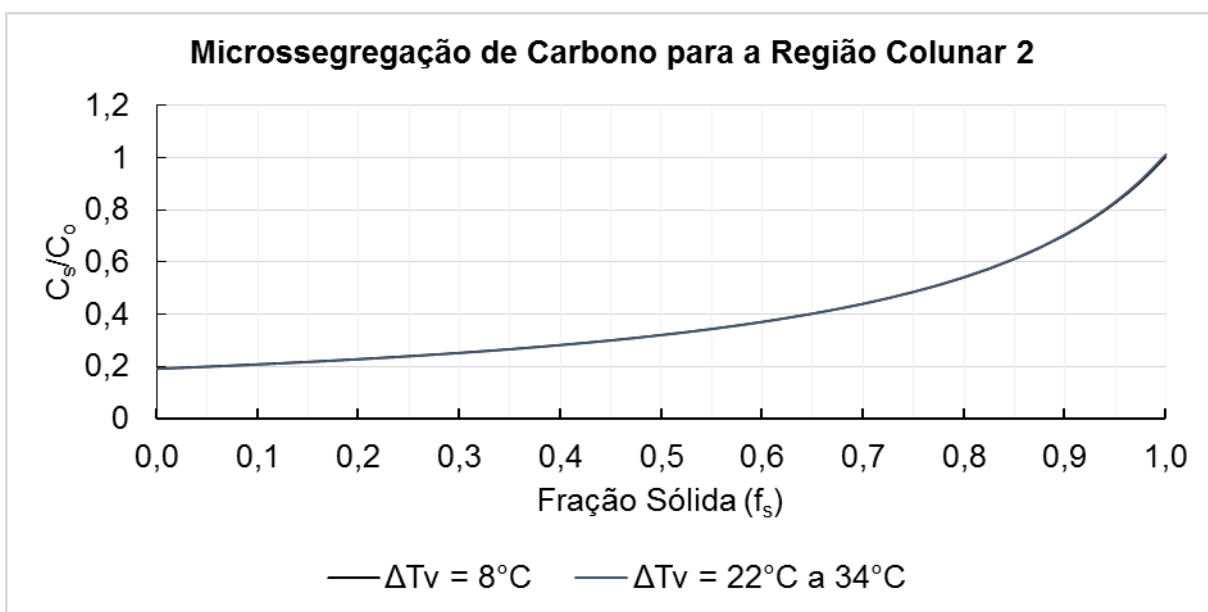


Figura 63 - Perfil de microsegregação de carbono para a região colunar 2 das amostras.



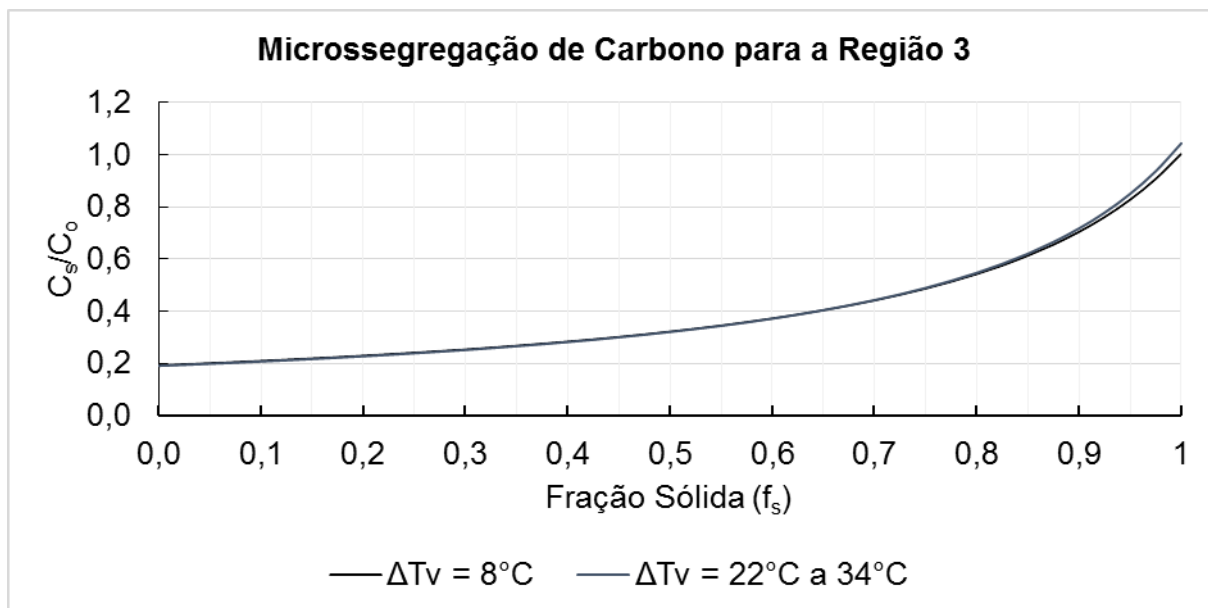


Figura 64 - Perfil de microsegregação de carbono para a região 3 das amostras.

Os perfis de microsegregação de P e S mostraram similaridade para todas as regiões, inclusive para a região 3. Tais resultados se deram em função da maior difusividade do S e P na fase  $\delta$  quando comparados à difusividade do C nesta mesma fase.

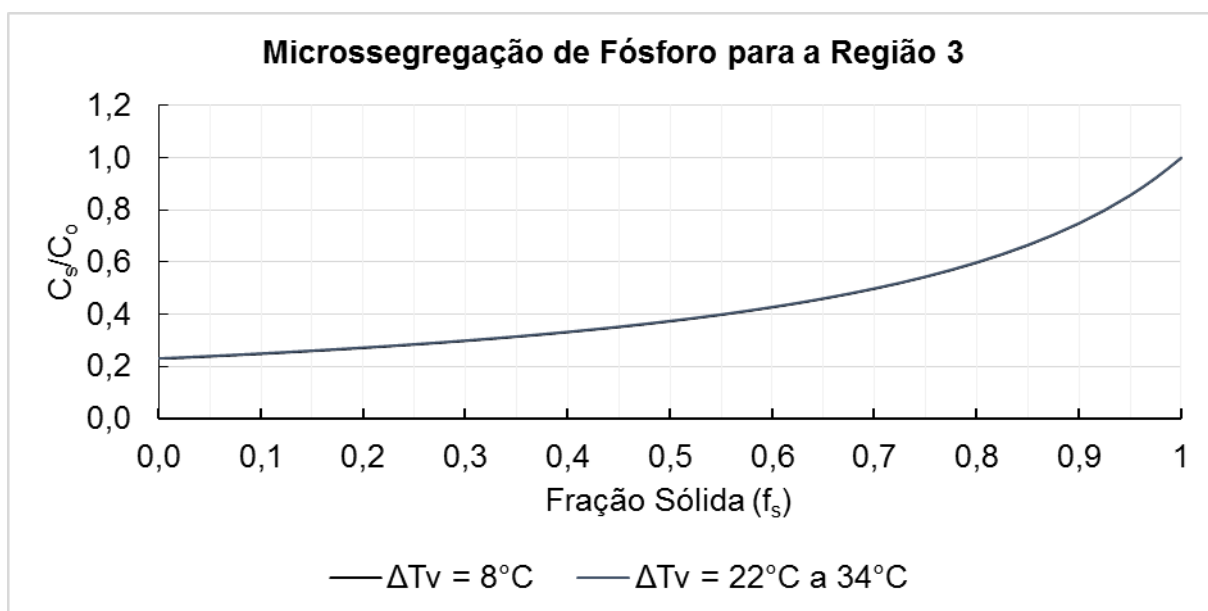


Figura 65 - Perfil de microsegregação de fósforo para a região 3 das amostras.

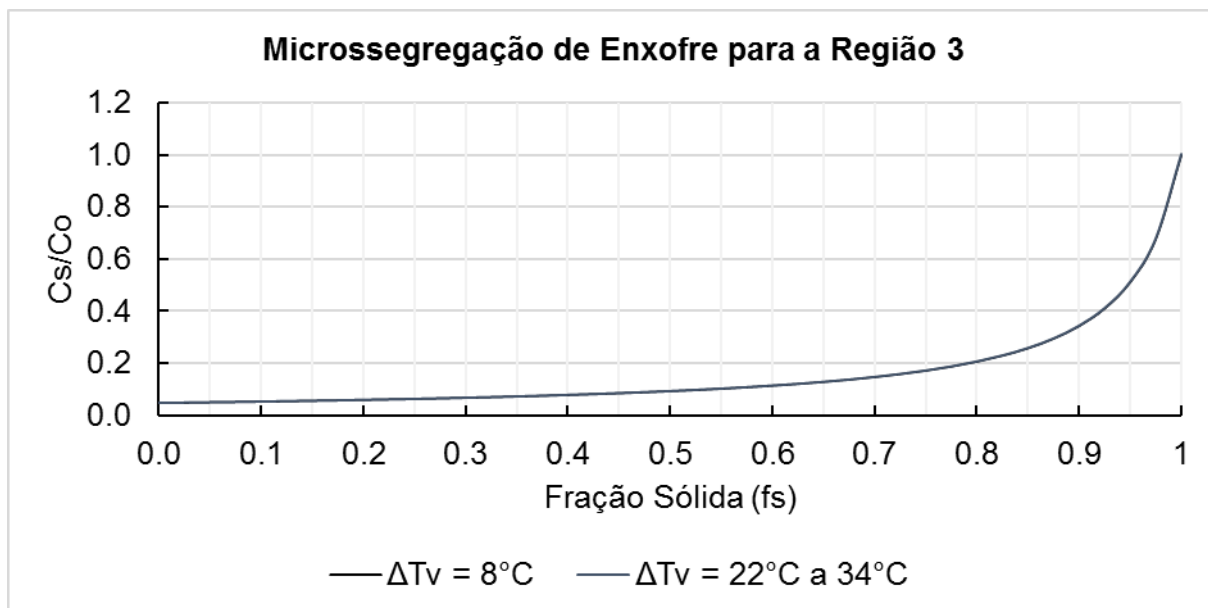


Figura 66 - Perfil de microsegregação de enxofre para a região 3 das amostras.

Para o intervalo de superaquecimento de  $22^\circ\text{C}$  a  $34^\circ\text{C}$  foi avaliado o perfil de microsegregação de C, P e S ao longo do comprimento da amostra de placa ( $L_p$ ) partindo da superfície, posição 4mm, até a posição 100mm. Apenas o perfil de C apresentou leve diferença em relação à posição quando comparado aos perfis de S e P, o que se deveu a menor difusividade quando comparada a difusividade do P e S na fase  $\delta$ . Para a posição 100mm da placa, a microsegregação de C apresentou-se mais acentuada a partir da fração sólida de 0,8, quando comparada à posição 4mm e 50mm, isto devido ao maior espaçamento dendrítico obtido nesta região da placa. Tais resultados são apresentados nas Figuras 67, 68 e 69.

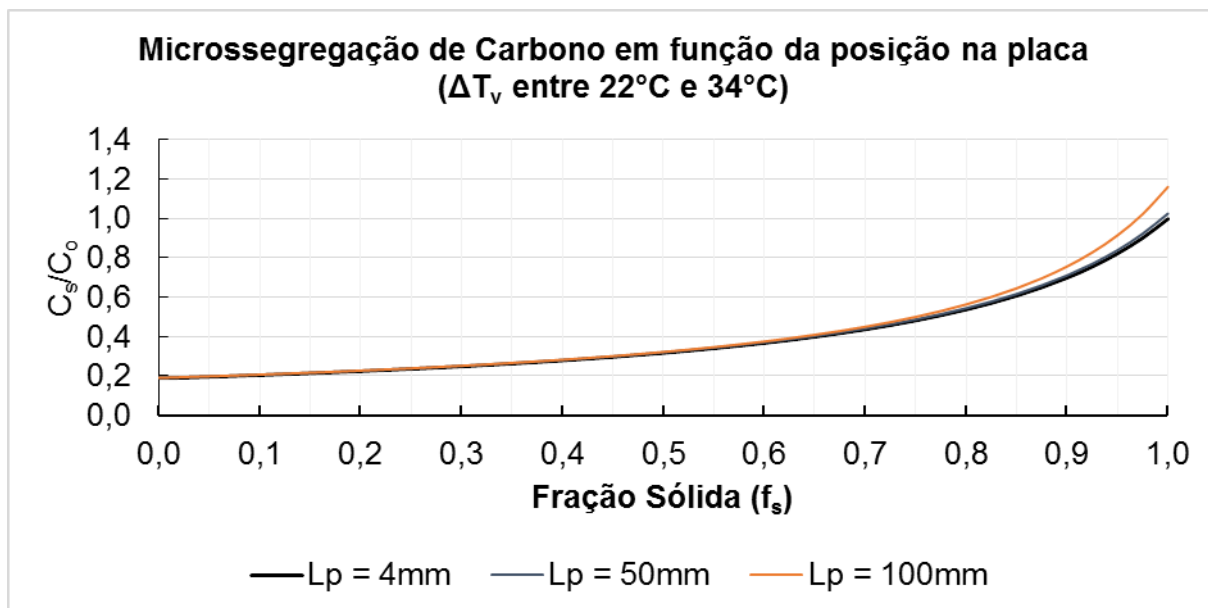


Figura 67 - Perfil de microsegregação de carbono em função da posição na placa para as amostras com  $\Delta T_v$  de 22°C a 34°C.

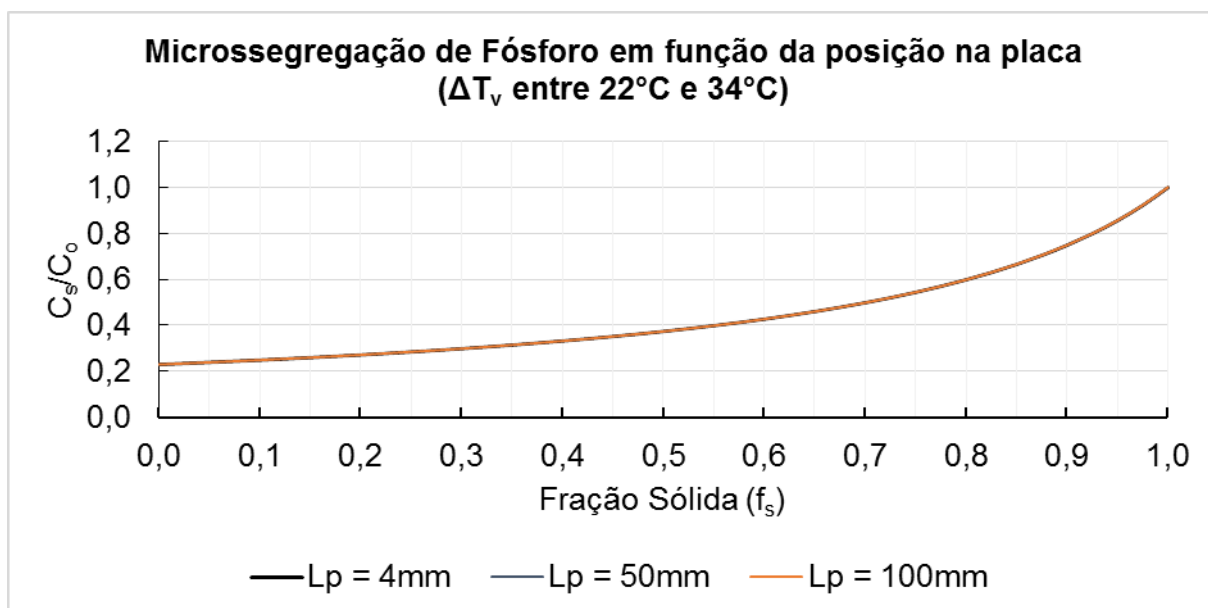


Figura 68 - Perfil de microsegregação de fósforo em função da posição na placa para as amostras com  $\Delta T_v$  de 22°C a 34°C.

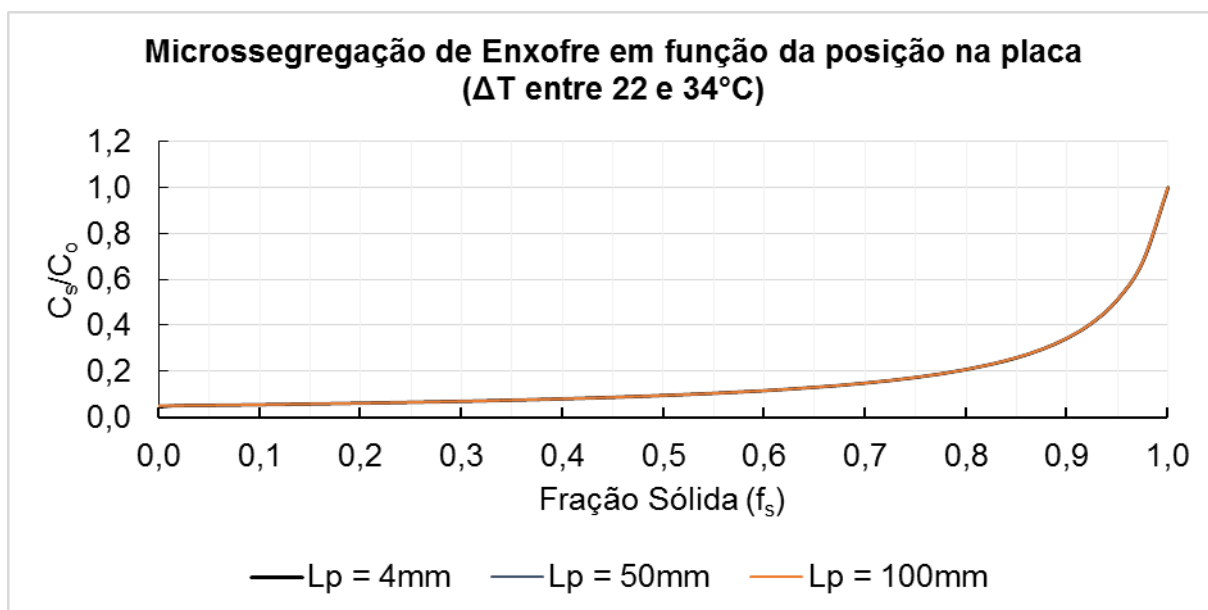


Figura 69 - Perfil de microsegregação de enxofre em função da posição na placa para as amostras com  $\Delta T_v$  de 22°C a 34°C.

## 6 CONCLUSÃO

A partir das técnicas propostas e aplicadas foi possível quantificar as macroestruturas, de uma estrutura bruta de solidificação, de placas de aço produzidas via lingotamento contínuo num intervalo de temperatura de superaquecimento de 8°C a 34°C. Os resultados revelaram que para superaquecimentos superiores a 22°C o efeito da temperatura sobre as macroestruturas foi irrelevante, no entanto, para o superaquecimento de 8°C foi verificado um perfil macroestrutural totalmente diferente, com uma zona coquilhada três vezes maior e uma zona colunar três vezes menor, além da formação da estrutura globular.

A técnica de quantificação da macrossegregação mostrou-se eficiente e revelou que os maiores gradientes de composição química ocorreram para superaquecimentos mais elevados, no caso, 34°C. Os elementos com natureza de formação de solução sólida intersticial com o ferro (carbono, fósforo e enxofre), apresentaram maiores picos de segregação, uma vez que possuem maior tendência à segregação, conforme expresso em números pelos coeficientes de partição. Já os elementos que formam solução sólida substitucional com o ferro (manganês, silício e alumínio) apresentaram picos sensivelmente menores quando comparados aos elementos intersticiais. Apesar de a força motriz para a formação da macrossegregação durante o lingotamento contínuo não ser a temperatura, mas sim fenômenos fluidodinâmicos que ocorrem durante a solidificação, conforme apresentado no trabalho, os resultados mostraram que a temperatura teve influência no resultado de macrossegregação quando o aço está submetido ao mesmo equipamento. Tal fenômeno foi associado a maior dificuldade de crescimento de um cristal no centro da placa quando submetido à maiores temperaturas, que faz com que o líquido segregado se concentre mais facilmente no centro da placa, ponto final de solidificação. Vale destacar que o P e S foram elementos residuais no aço estudado, logo, tendo em vista os resultados obtidos, devem ter seus teores muito bem controlados e reduzidos, dentro do possível, de forma a evitar a formação de regiões frágeis nos produtos, seja pela formação de uma fase frágil ou de sulfetos.

O ataque químico com reagente Oberhoffer permitiu, além da avaliação macroestrutural, a obtenção dos espaçamentos dendríticos secundários, que posteriormente foram aplicados a uma equação empírica para a determinação das

taxas de resfriamento locais. Os resultados mostraram uma estrutura destoante para o superaquecimento de 8°C, mais refinada quando comparada aos superaquecimentos acima de 22°C. Para os superaquecimentos entre 22°C e 34°C foi obtida uma equação empírica, através das medições ao longo da espessura da placa, que forneceu o espaçamento dendrítico secundário para qualquer ponto no intervalo de 0 a 100mm. Tal equação apresentou um elevado coeficiente de correlação e foi utilizada, posteriormente, para os cálculos dos perfis de microsegregação. Os resultados dos perfis de microsegregação mostraram que para estruturas mais grosseiras, com maiores espaçamentos, houve um maior gradiente de composição química. Como os maiores espaçamentos dendríticos foram verificados para as maiores temperaturas, foi possível correlacionar a temperatura ao perfil de microsegregação. Todavia, não foi possível quantificar experimentalmente a microsegregação, e conseqüentemente, não se pôde afirmar que o mesmo retratou o perfil real, porém, como as condições e premissas foram aplicados para todos os casos, os resultados puderam ser utilizados para uma leitura qualitativa dos efeitos da temperatura sobre os perfis.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAPTISTA, L. A. S; PARADELA, K. G; FERREIRA, I. L; GARCIA, A; FERREIRA, A. F. Experimental study of the evolution of tertiary dendritic arms and microsegregation in directionally solidified Al – Si – Cu alloys castings, *Journal of Materials Research and Technology*, 2018.

BATTLE, Thomas P.; PEHLKE, Robert D. Coefficients in Iron-Based Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Vol 20B. USA, 1989. p. 149-160.

BRODY, H. D.; FLEMINGS, M. C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*.V.232, 1966. p. 615.

BURTON, J. A., PRIM, R. C. e SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, p. 1987 – 1991, 1953.

CLYNE, T. W.; KURZ, W. *Metallurgical Transactions*, v. 12A, 1981. p. 965.

DOBROVSKÁ, J.; KAVIKA, F.; DOBROVSKÁ, V.; STRÁNSKÝ, K.; FRANCOVÁ, H. A New Approach to Evaluating the Chemical Micro-Heterogeneity of a Continuously Cast Steel Slab. Czech Republic, 2013.

FERREIRA, A. F. Modelamento do Processo de Solidificação e Formação de Microestrutura pelo Método de Campo de Fase. Tese de doutorado em Engenharia Metalúrgica. EEIMVR, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2005.

GARCIA, Amauri. Solidificação: Fundamentos e Aplicações. 2ª ed. Campinas-SP, 2007.

GARCIA, Amauri; SPIM, Jaime A. SANTOS, Carlos Alexandre; CHEUNG, Noé. *Lingotamento Contínuo de Aços*. Associação Brasileira de Metalurgia, São Paulo, 2006.

GHOSH A., *Segregation in Cast Products*. Vol. 26. Department of Materials and Metallurgical Engineering, Indian Institute of Technology, Kanpur, India, 2001.

IRVING, W. R. *Continuous Casting of Steel*. London: The Institute of Materials, 1993.

JIANG, D; LUO, S; WANG, W; JI, C. Mechanism of Macrosegregation Formation in Continuous Casting Slab: A Numerical Simulation Study, Metallurgical and Materials Transactions B, October 2017.

Joo, Min Sung; Noh, Kyung-Min; Kim, Wan-Keun Kim; Bae, Jin-Ho; Lee Chang-Sun. A Study of Metallurgical Factors for Defect Formation in Electric Resistance Welded API Steel Pipes, Metallurgical and Materials Transactions E, June 2015.

KLIEMANN, Luiz Pedro. Estudo da Formação de Trincas Transversais Faciais em Aços Peritéticos Produzidos no Lingotamento Contínuo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

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

MARTORANO, M. A; CAPOCCHI, J.D.T. Microsegregação em Ligas Binárias. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. BT/PMP/0003, 2000.

MARTORANO, M. A, Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8%Sn, Tese de doutorado, Escola Politécnica, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, SP, 1998.

MEZA, S. E; BERTELLI, B; GOULART, P.R.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. The effect of the growth rate on microsegregation. Experimental investigation in hypoeutectic Al-Fe and Al-Cu alloys directionally solidified. Journal of Alloys and Compounds. 561, p. 193-200, 2013.

NASCIMENTO, Altemar D. Influência das Variáveis Físicas do Oscilador do Molde nas Características das Marcas de Oscilação das Placas de Lingotamento Contínuo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PIKKARAINEN T.; VUORENMAA V.; RENTOLA I; LEINONEN M.; PORTER D. Effect Of Superheat On Macrostructure And Macrosegregation In Continuous Cast Low-Alloy Steel Slabs. 4th International Conference on Advances in Solidification Processes (ICASP-4). Centre for Advanced Steels Research, University of Oulu, Oulu, Finland, 2016.



RÉGER, M; VERO, B; JÓZCA, R. Control of Centerline Segregation in Slab Casting, Acta Polytechnica Hungarica, 2014.

ROSA, D. M., SPINELLI, J. E., FERREIRA, I. L., et al., Cellular/Dendritic Transition and Microstructure Evolution During Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys, Metallurgical and Materials Transactions, v.39, pp. 161-2174, Sep. 2008.

SHEIL, E. Zeitschrift fur Metallkunde. V. 34, 1942. p. 70.

Steel Statistical Yearbooks 2000 to 2009 and 2010 to 2016. Disponível em <https://www.worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/steel-statistical-yearbook-.html>. Acesso em 29 de março de 2019.

STEFANESCU, D. M. Science and Engineering of Casting Solidification. 2<sup>a</sup> ed., Springer: Columbus, p. 402, 2009.

STEWART, J. W.; CHARLES, J. A.; WALLACH, E. R. Iron – phosphorus system Part 2 – Metallographic behavior of Oberhoffer's reagent. Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, UK, 1999.

THOMAS, B. G.; WON, Y. Simple Model of Microsegregation during Solidification of Steels. Metallurgical and Materials Transactions, Volume 32A, 2001.

TOMASZEWSKI, I. M. S. Simulação e Modelagem do Processo de Solidificação de Ligas Al-Cu via Modelo de Campo de Fase Acoplado a Técnica de Transição Colunar-Equiaxial. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, RJ, 2015.

TRIGUEIRO, P.A., Simulação Numérica do Perfil de Microsegregação na Solidificação Rápida de um Sistema Ag – Cu. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.

VALADARES, C. A. G. Lingotamento Contínuo de Placas. ABM – Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais e Mineração, 2007.

WILLIAM D. CALLISTER. JR. Materials Science and Engineering: and Introduction. 5<sup>a</sup> ed. Utah, p. 189, 2000

YURGEL, Charles C. Efeito da Agitação Eletromagnética nas Propriedades de Aços AISI 1025 Forjados. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

ZHANG, Dayue. STRANGWOOD, Martin. Characterization And Modelling Of Microsegregation In Low Carbon Continuously Cast Steel Slab. School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, UK, 2013.

**APÊNDICE A – EXEMPLOS DE IMAGENS UTILIZADAS PARA OBTENÇÃO  
DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS**

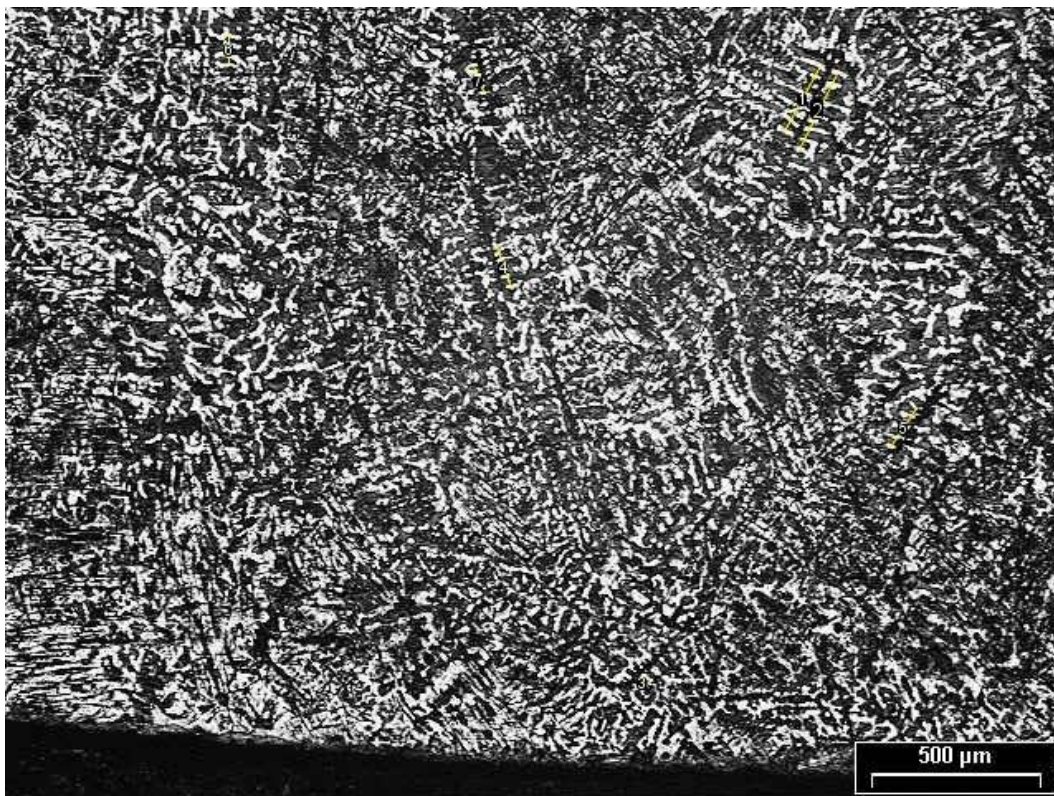


Figura 70 – Imagem Zona Coquilhada. Aumento de 25x.

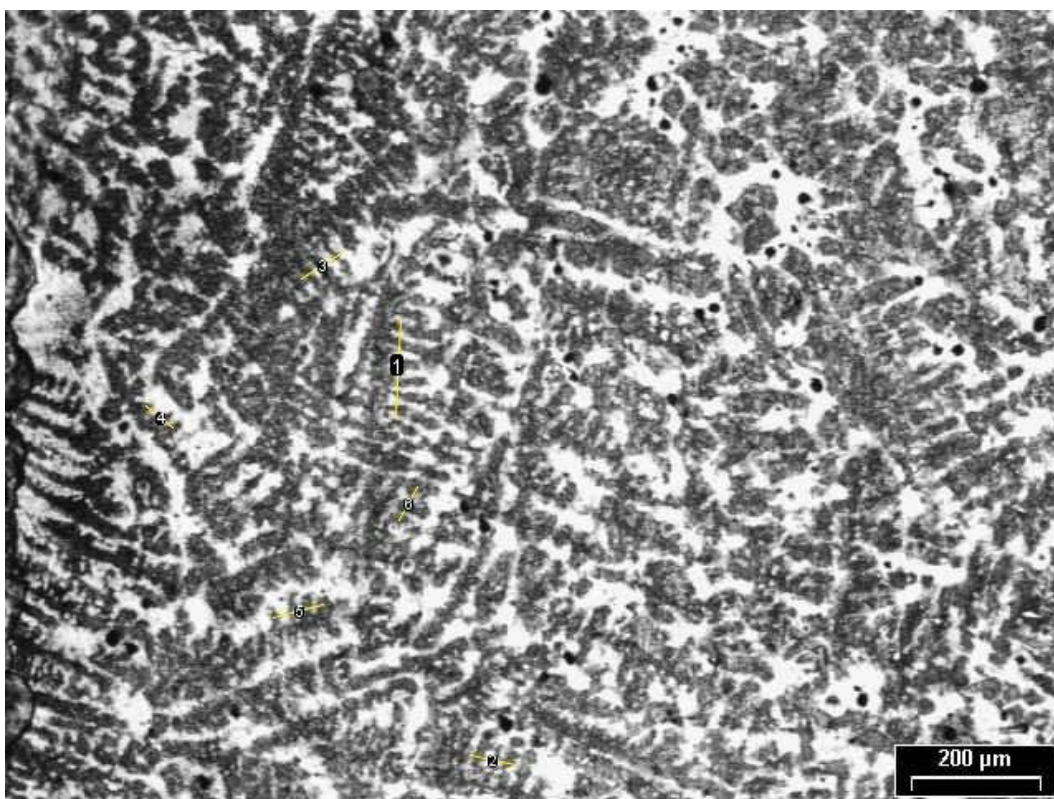


Figura 71 - Imagem Zona Coquilhada. Aumento de 50x.



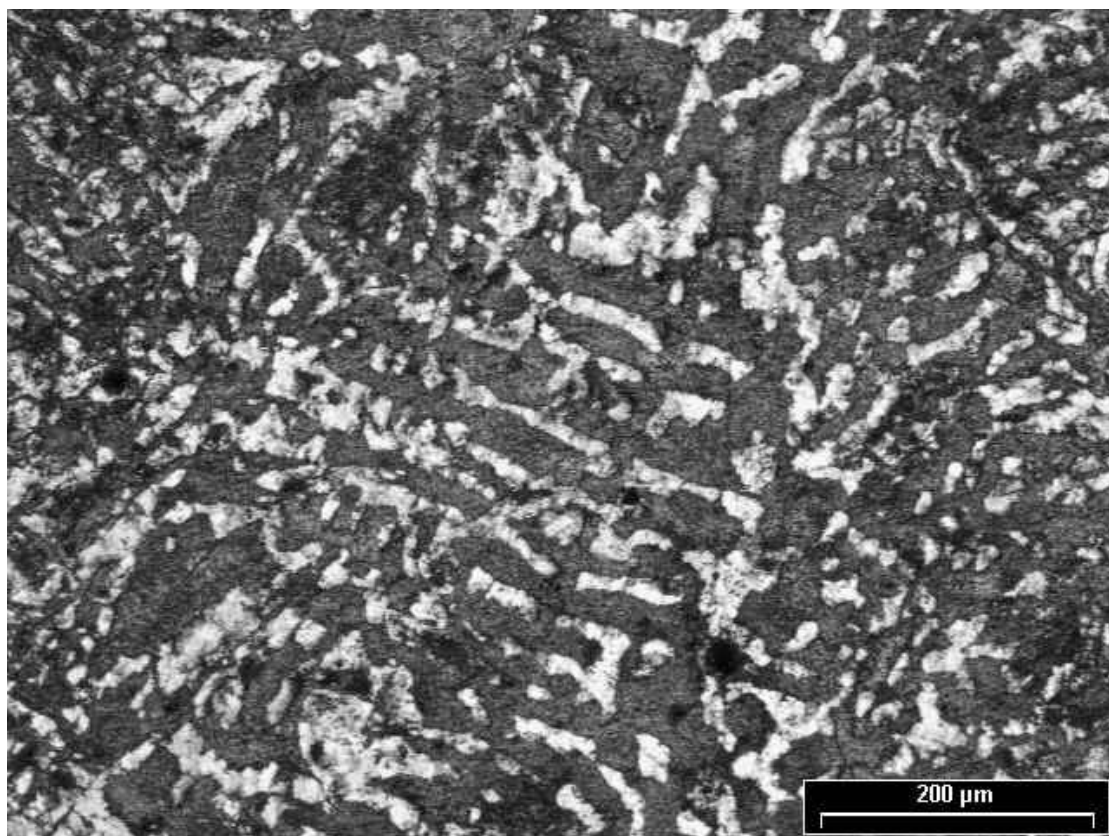


Figura 72 - Imagem Zona Coquilhada. Aumento de 100x.

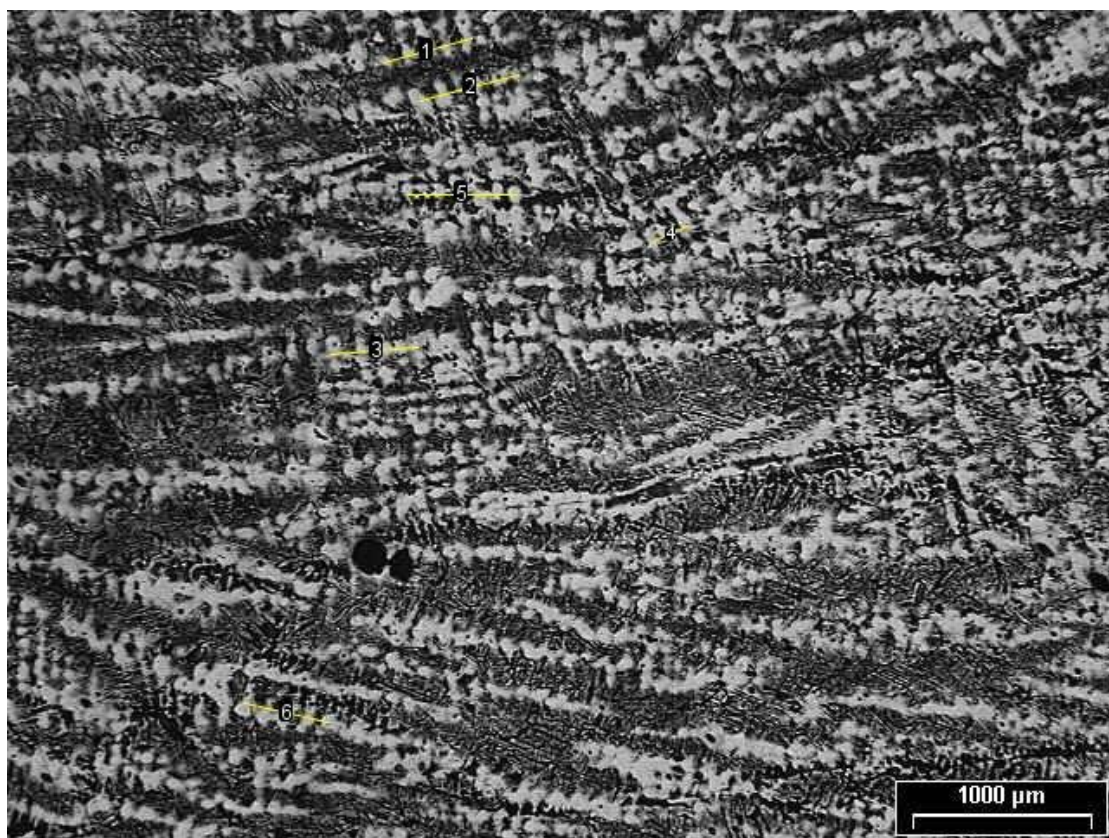


Figura 73 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x.



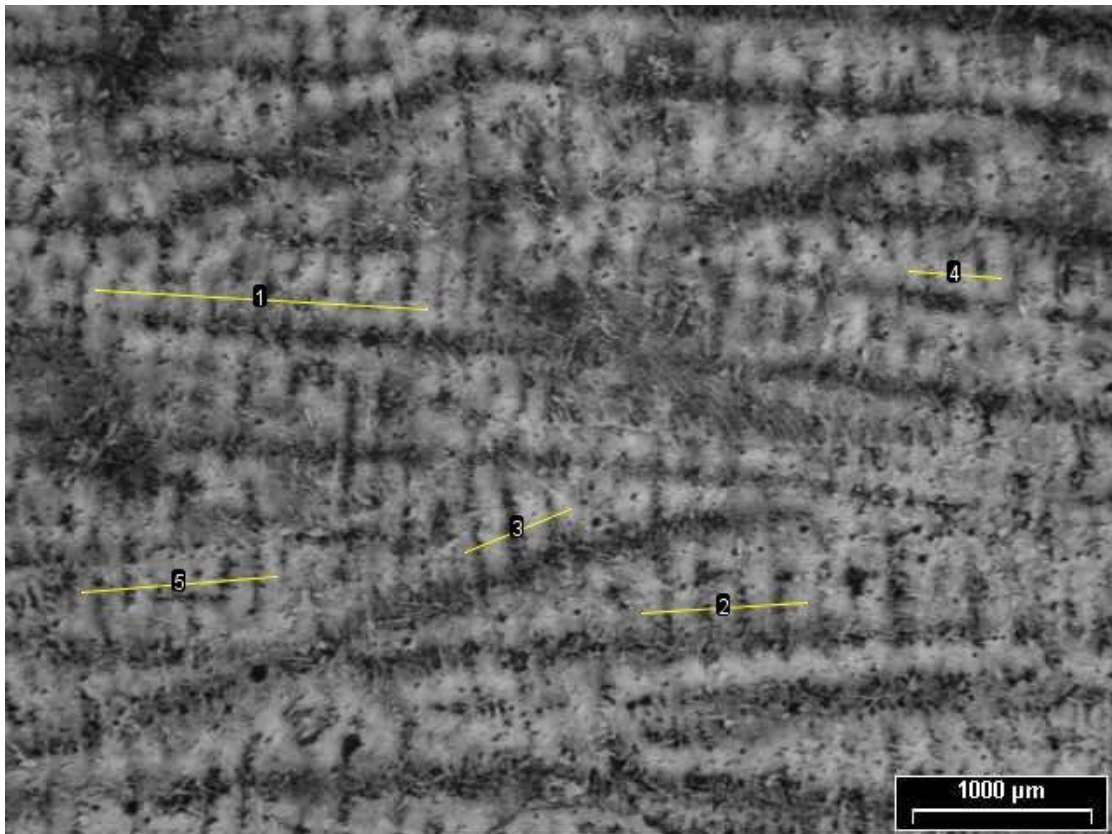


Figura 74 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x.

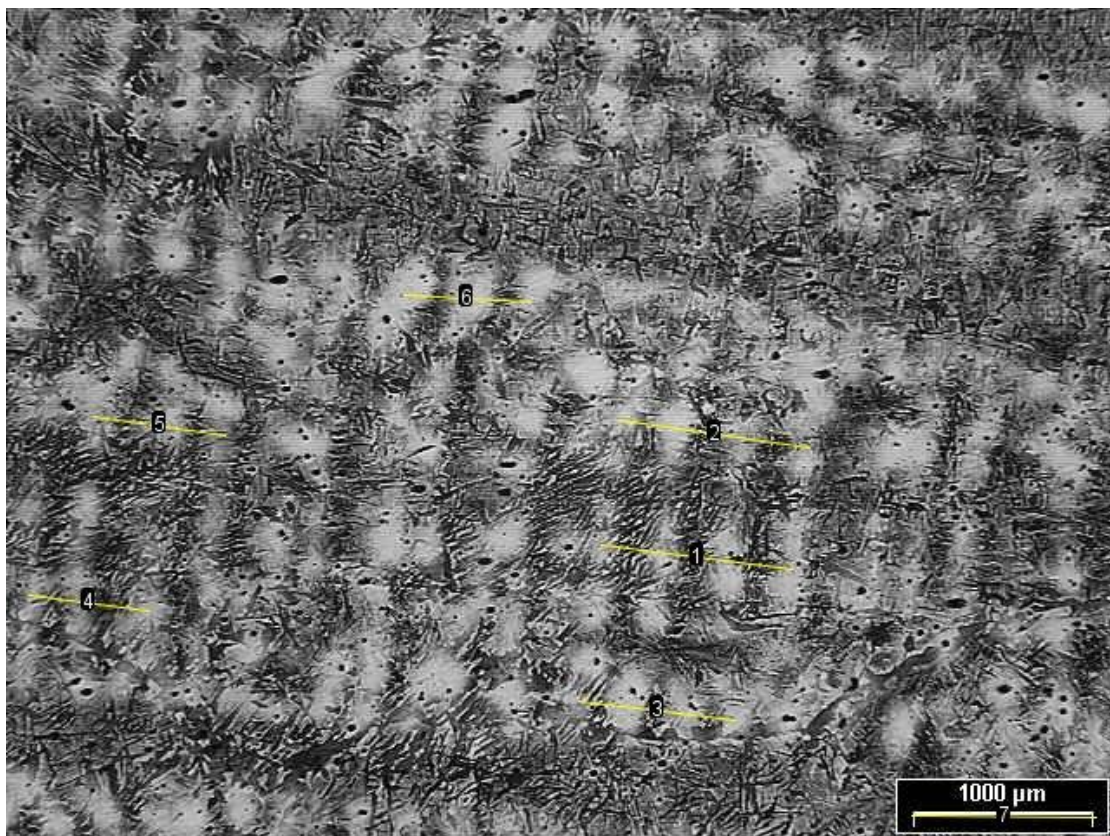


Figura 75 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x.



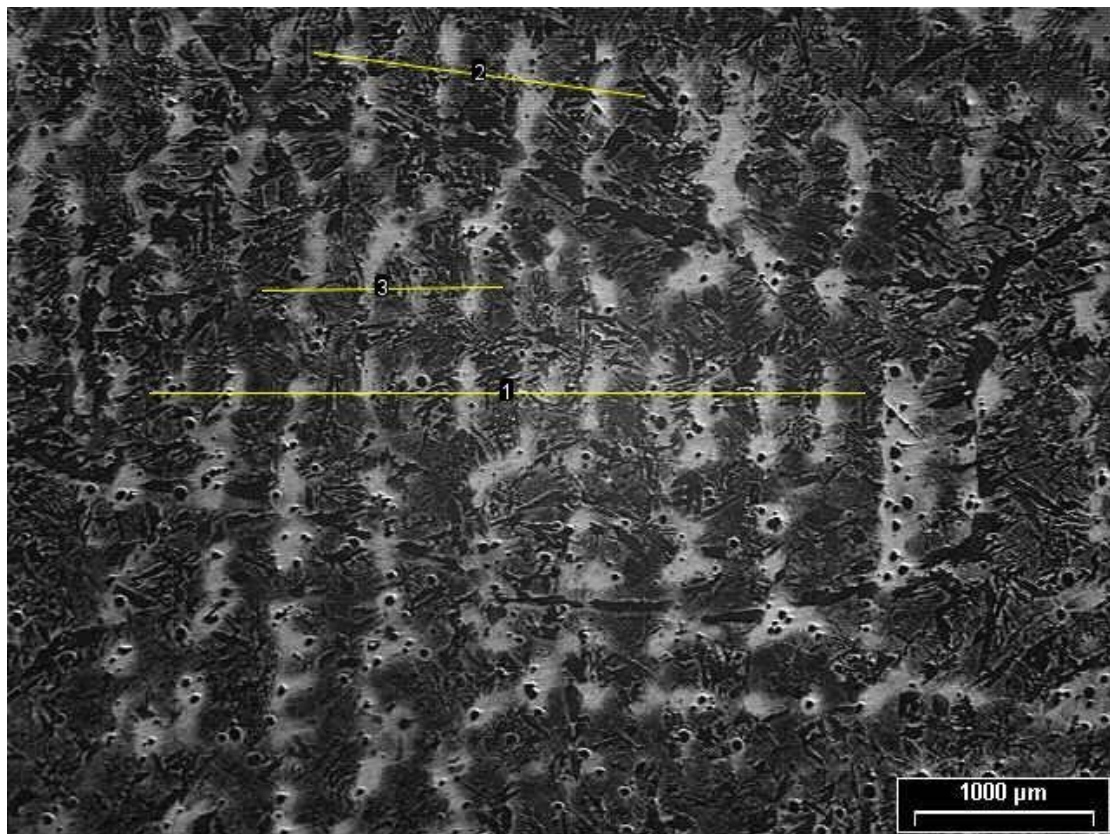


Figura 76 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x.

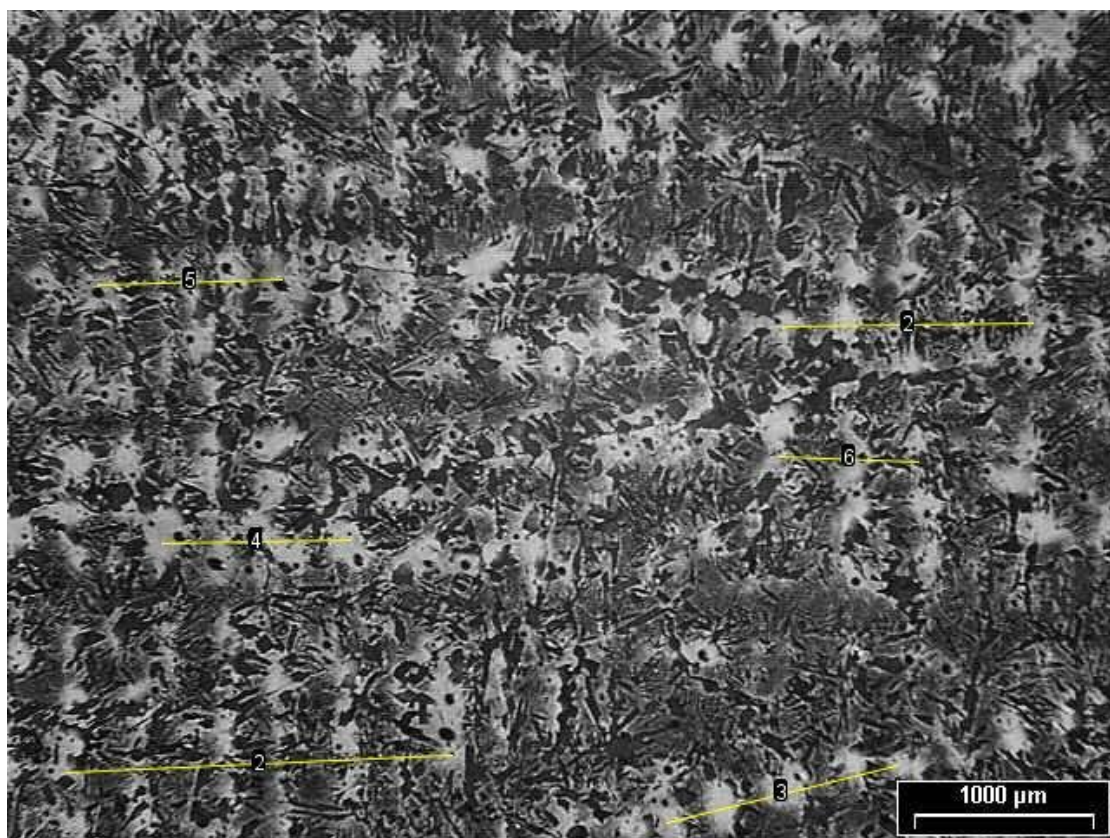


Figura 77 - Imagem Zona Colunar. Aumento de 12,5x.



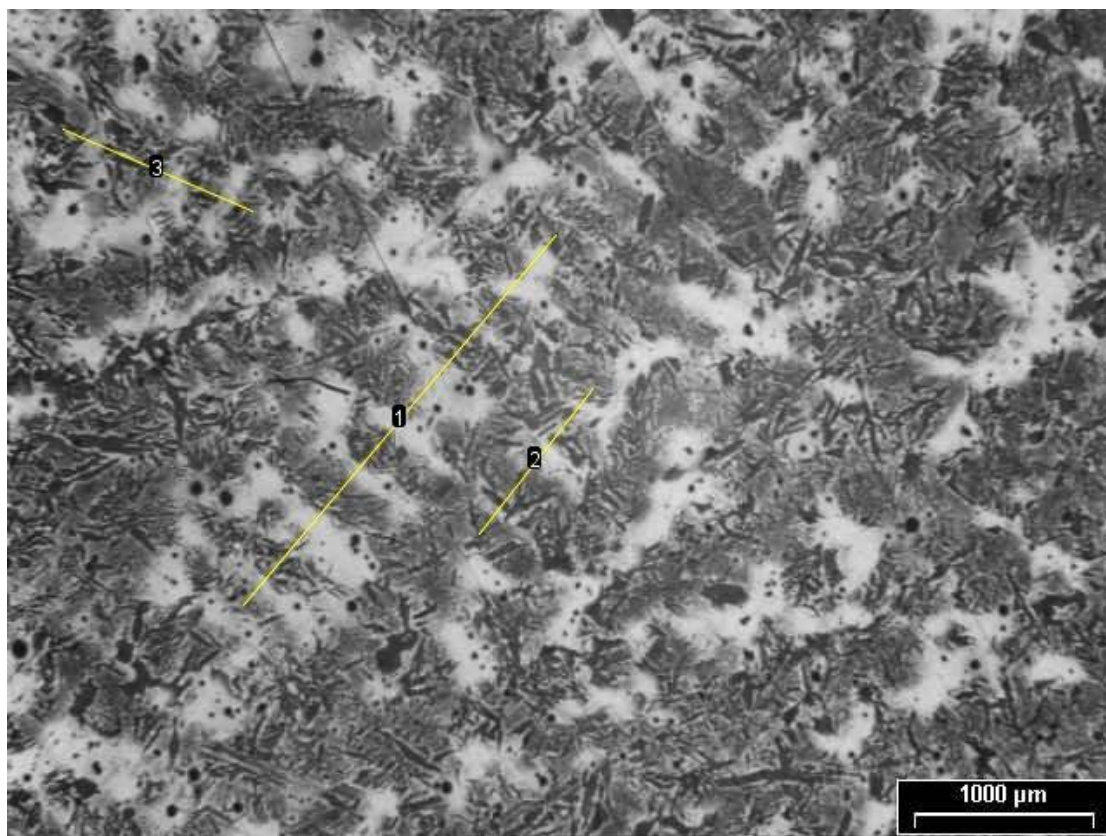


Figura 78 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x.

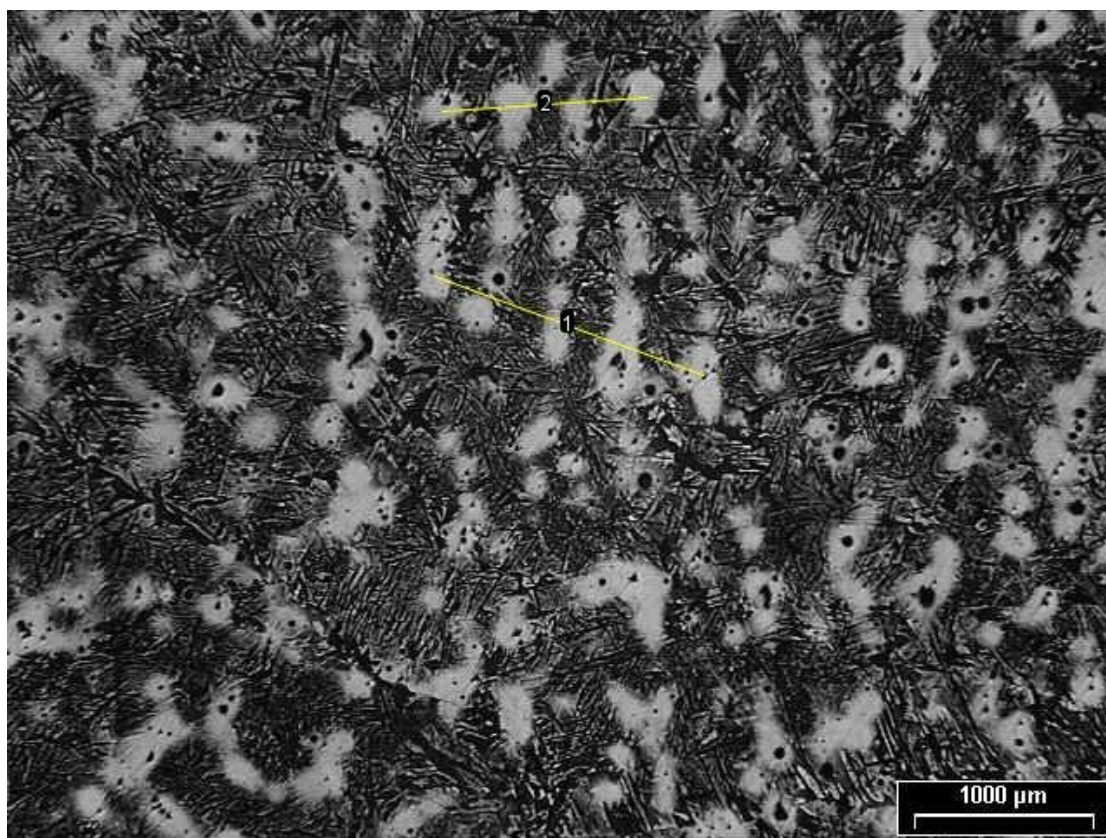


Figura 79 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x.



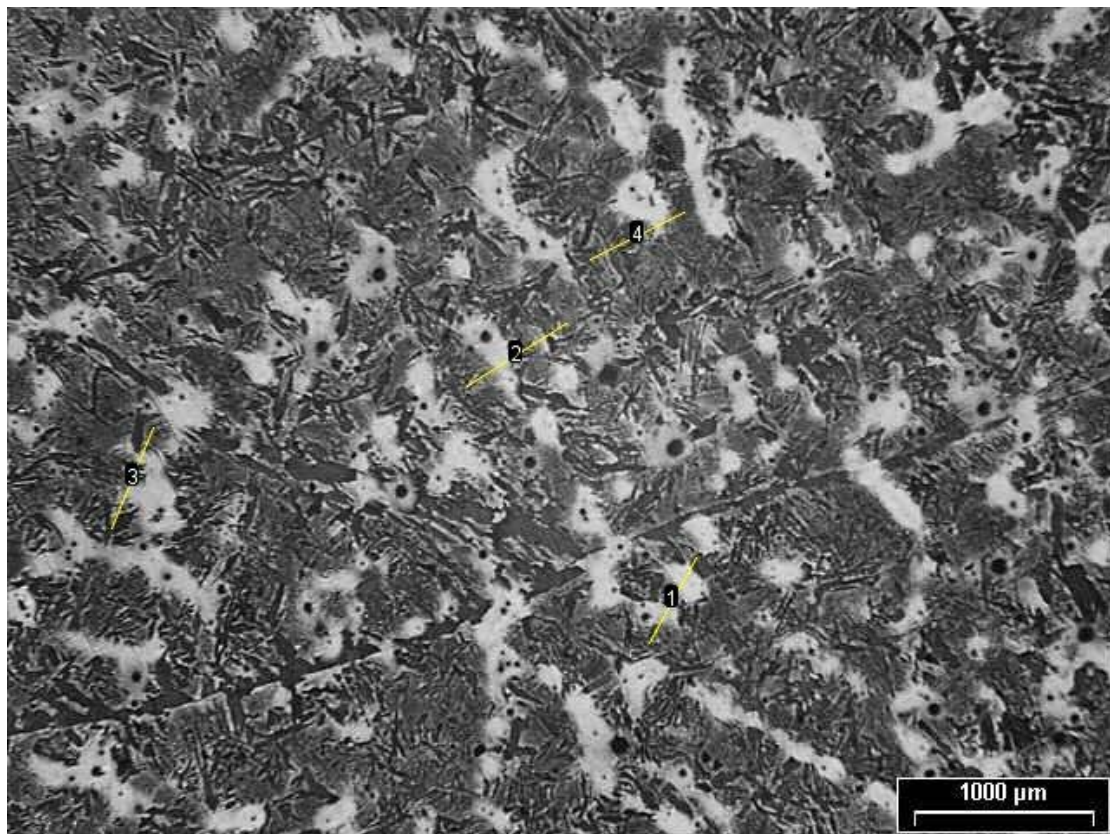


Figura 80 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x.

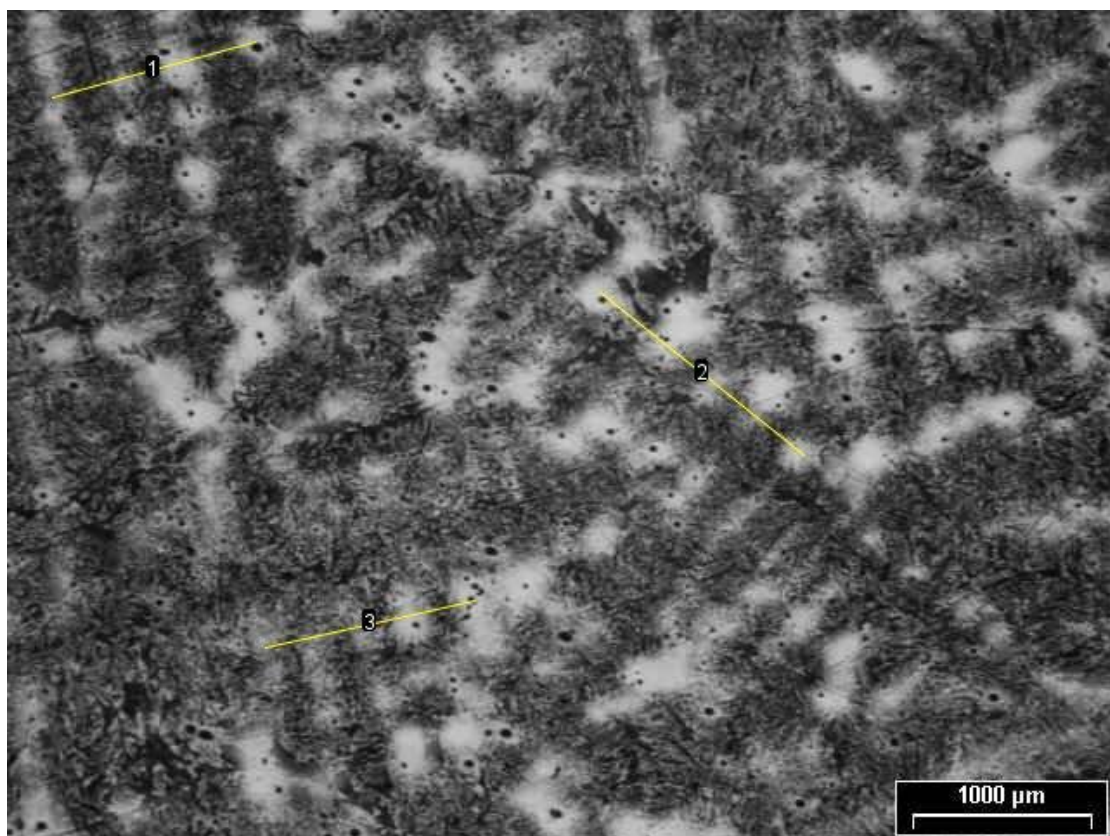


Figura 81 - Imagem Zona Equiaxial. Aumento de 12,5x.