Universidade Federal Fluminense

Polo Universitário de Volta Redonda

Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda

Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

NATHÁLIA DE PAULA SOUSA

“Um Estudo Experimental Comparativo da Solidificação da Liga Hipoeutética Al-4%Cu: Efeito da Solidificação Unidirecional Ascendente e Descendente na Microssegregação e Formação Microestrutural**”.**

Volta Redonda

2019

NATHÁLIA DE PAULA SOUSA

“UM ESTUDO EXPERIMENTAL COMPARATIVO DA SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA HIPOEUTÉTICA AL-4%CU: EFEITO DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL ASCENDENTE E DESCENDENTE NA MICROSSEGREGAÇÃO E FORMAÇÃO MICROESTRUTURAL”.

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

Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

Prof.: Dr. ALEXANDRE FURTADO FERREIRA

Volta Redonda

2019

NATHÁLIA DE PAULA SOUSA

"UM ESTUDO EXPERIMENTAL COMPARATIVO DA SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA HIPOEUTÉTICA AL-4%CU: EFEITO DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL ASCENDENTE E DESCENDENTE NA MICROSSEGREGAÇÃO E FORMAÇÃO MICROESTRUTURAL".

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

Área de concentração: Processamento e caracterização de materiais.

Aprovada em 16 de julho de 2019.

Prof.: Dr. Alexandre Furtado Ferreira – Orientador
EEIMVR/UFF

Prof.: Dr. Claudinei dos Santos
EEIMVR/UFF – UERJ

Prof.: Dr. Carlos Roberto Xavier
UNIFOA

Volta Redonda
2019

Dedico esse trabalho a Deus, que foi minha maior força nos momentos difíceis e à minha família, que sempre esteve disposta a me proporcionar as melhores oportunidades.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, que foi um verdadeiro guia nessa jornada. Sem a sua infinita sabedoria, jamais teria conseguido.

Aos meus pais Sandra Pinto de Paula e Eguimar dos Santos de Sousa, pelos valores ensinados e por serem os alicerces da minha vida.

Aos meus irmãos e familiares por todos os conselhos, incentivos e apoio para que eu conseguisse seguir em frente.

Ao meu orientador, Alexandre Furtado Ferreira pela competência nos ensinamentos e conhecimentos adquiridos.

Aos mestrandos e doutorandos do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e aos técnicos dos laboratórios da Universidade Federal Fluminense não somente pelo apoio e dedicação no desenvolvimento deste trabalho, mas por todo aprendizado e contribuição para minha formação.

A todos que acreditaram na minha capacidade, muito obrigada. Vocês foram essenciais para que eu conseguisse seguir em frente.

RESUMO

O Alumínio e suas ligas constituem um dos materiais metálicos mais versáteis, econômicos e atrativos para uma vasta gama de aplicações. Sua aplicação como metal estrutural só é menor que a dos aços. O cobre é adicionado às ligas de alumínio para aumentar sua resistência mecânica, dureza, resistência à fadiga e usinabilidade. As primeiras e mais utilizadas ligas de alumínio são aquelas contendo entre 4 a 10% Cu, em peso. Diversas aplicações industriais, tais como nos setores automotivo e aeronáutico, que necessitam de resistência e tenacidade, utilizam ligas do sistema Al-Cu. Estas ligas possuem amplo intervalo entre as temperaturas *liquidus* e *solidus* que fazem com que sejam susceptíveis à segregação durante a solidificação. Essa segregação resulta em heterogeneidades químicas e juntamente com as da distribuição de defeitos é que definirá as características mecânicas do produto solidificado. Como as condições do processo de solidificação influenciam também na microestrutura, nesse trabalho foi proposto um estudo da relação entre as variáveis térmicas na macro/microestrutura, nos espaçamentos dendríticos terciários e na microssegregação na liga binária hipoeutética Al-Cu. Adicionalmente foi correlacionado a microdureza Vickers com tais variáveis e comparado os resultados nas solidificações ascendente e descendente. A princípio, na análise experimental para a liga Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente no sentido vertical ascendente e descendente em regime transitório, foi investigada a macro/microestrutura, variáveis térmicas, espaçamentos dendríticos terciários, microssegregação e microdureza. As variáveis são: velocidade de solidificação, tempo local de solidificação, gradiente térmico e taxa de resfriamento. Para análise de microssegregação, as composições químicas de regiões interdendrítica, foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS). Para a análise da microdureza, foi utilizado um microdurômetro que possui cabeçotes micrométricos interconectados.

Palavras-chave: liga binária hipoeutética Al-Cu, macro/microestrutura, microssegregação, variáveis térmicas, solidificação unidirecional ascendente e descendente.

ABSTRACT

Aluminum and its alloys are one of the most versatile, economical and attractive metal materials for a wide range of applications. Its application as a structural metal is only smaller than that of steels. Copper is added to aluminum alloys to increase their mechanical strength, hardness, fatigue strength and machinability. The first and most widely used aluminum alloys are those containing 4 to 10% Cu by weight. Several industrial applications, such as automotive and aeronautics, which require strength and toughness, use Al-Cu system alloys. These alloys have a wide range between liquidus and solidus temperatures which make them susceptible to segregation during solidification. This segregation results in chemical heterogeneities and together with defect distribution it will define the mechanical characteristics of the solidified product. As the conditions of the solidification process also influence the microstructure, this work proposed a study of the relationship between the thermal variables in the macrostructure, tertiary dendritic spacing and microsegregation in the Al-Cu hypoeutectic binary alloy. Additionally, Vickers microhardness was correlated with such variables and the results of upward and downward solidification were compared. At first, in the experimental analysis for the unidirectionally solidified Al-4%Cu alloy in transient upward and downward vertical direction, the macro/microstructure, thermal variables, tertiary dendritic spacing, microsegregation and microhardness were investigated. The variables are: solidification velocity, local solidification time, thermal gradient and cooling rate. For microsegregation analysis, the chemical compositions of interdendritic regions were obtained with the aid of a scanning electron microscope (SEM) coupled to a energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). For microhardness analysis, a microhardness meter with interconnected micrometric heads was used.

Keywords: Al-Cu hypoeutectic binary alloy, macro/microstructure, microssegregation, thermal variables, unidirectional upward and downward solidification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Morfologias da interface de crescimento na solidificação do composto orgânico CBr4: (a) Transição celular/dendrítica e (b) Estrutura tipicamente dendrítica. (GARCIA, 2011). 19

Figura 2: Curva típica de temperaturas de resfriamento (GARCIA, 2011). 22

Figura 3: Diagrama de fase parcial Al-Cu destacando a composição da liga estudada. Software Thermo-Calc. 25

Figura 4: Representação esquemática da atuação de fatores de influência na formação de estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; GL – gradiente térmico à frente da interface; VL- velocidade da interface; e C0- concentração de soluto (GOULART, 2005). 26

Figura 5: Direções de crescimento esquemáticas: morfologia celular (A), morfologia de transição celular a dendrítica (B) e morfologia dendrítica (C), onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos. (FLEMINGS, 1974). 27

Figura 6: Representação dos espaçamentos dendríticos primários (λ1), secundários (λ2) e terciários (λ3) (OSÓRIO, 2002). 28

Figura 7: Curva de resfriamento (GOULART, 2005)..... 30

Figura 8: Esquema para cálculo de VL e T˙. a) Cálculo de VL; b) Cálculo de T˙ (GOULART, 2005). 30

Figura 9: Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais (GARCIA, 2011). 33

Figura 10: Representação esquemática das estruturas macroscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSÓRIO, 2002)..... 33

Figura 11: Perfil de concentração de soluto onde CE é a concentração eutética, CS é a concentração de soluto no sólido, C0 é a composição nominal da liga, k'.C0 é a composição do primeiro sólido formado e CSm é a composição do sólido limite dado pelo diagrama de fases. (GARCIA, 2011)..... 37

Figura 12: Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (GOULART, 2005). 41

Figura 13: Esquema do ensaio de microdureza Vickers (GARCIA, 2011). 41

Figura 14: Fluxograma das principais etapas do procedimento experimental. 42

Figura 15: Balança digital de precisão. 43

Figura 16: (a) cadinho de carboneto de silício; (b) cadinho contendo a alumínio puro. 44

Figura 17: Forno tipo Mufla do laboratório de Solidificação da EEIMVR-UFF. 44

Figura 18: Termopar Tipo K com 1,6 mm de espessura. 45

Figura 19: Equipamento de aquisição de dados e microcomputador. 45

Figura 20: Máquinas de corte utilizada para os cortes longitudinais. 46

Figura 21: (a) Lingoteira bipartida com refrigeração a água (b) Posição dos termopares na lingoteira 47

Figura 22: Metal líquido sendo vazado no forno de solidificação pré-aquecido 48

Figura 23: Cortes longitudinais (a) reaproveitamento dos termopares; (b) caracterização macro e microestrutural 49

Figura 24: Lixadeira e politriz metalográfica. 49

Figura 25: (a) Representação esquemática para obtenção das amostras para análise microestrutural; (b) máquina de corte utilizada para os cortes transversais. 50

Figura 26: Microscópio utilizado para obtenção das micrografias para medição dos espaçamentos dendríticos. 52

Figura 27: Representação para medidas dos espaçamentos dendríticos terciários. (MCCARTNEY e HUNT, 1981) 52

Figura 28: Microscópio eletrônico de varredura EVO MA10 53

Figura 29: Imagem de uma linha entre braços adjacentes de dendritas terciárias. 54

Figura 30: Microdurômetro Shimadzu HMV 55

Figura 31: Curva de resfriamento lento solidificação unidirecional vertical descendente. 56

Figura 32: Perfil Térmico da liga binária Al-4%Cu. 57

Figura 33: Posição da isoterma liquidus em função do tempo. 58

Figura 34: Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote 59

Figura 35: Tempo local de solidificação (t_{sl}) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote..... 59

Figura 36: Taxa de resfriamento ($\dot{T}$) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote. 60

Figura 37: Gradiente térmico (GL) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote. 61

Figura 38: Macroestrutura da liga binária Al-4%Cu. 62

Figura 39: Micrografias obtidas por microscopia óptica na seção transversal da liga Al-4%Cu. 63

Figura 40: Espaçamentos dendríticos terciários em função da posição. 64

Figura 41: Espaçamentos dendríticos terciários em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus. 65

Figura 42: Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento. 65

Figura 43: Espaçamentos dendríticos terciários em função do gradiente térmico. 66

Figura 44: Coeficientes de redistribuição de soluto em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus. 67

Figura 45: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 5 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com k=0,1. 67

Figura 46: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 40 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com k=0,1. 68

Figura 47: concentração de soluto em função da fração sólida na posição 80 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com k=0,1. 68

Figura 48: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 5 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos considerando com kef=0,499. 69

Figura 49: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 40 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com kef=0,347..... 69

Figura 50: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 80 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com kef=0,304..... 70

Figura 51: Perfil de concentração de soluto em função da fração sólida considerando a equação experimental. 71

Figura 52: Microdureza Vickers em função da posição a partir do topo refrigerado do lingote. 73

Figura 53: Microdureza Vickers em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus. 74

Figura 54: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição. 76

Figura 55: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a taxa de resfriamento em função da posição..... 77

Figura 56: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para os espaçamentos terciários em função da posição. 78

Figura 57: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microssegregação em função da fração sólida na posição de 5 mm..... 74

Figura 58: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microssegregação em função da fração sólida na posição de 40 mm. 75

Figura 59: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microssegregação em função da fração sólida na posição de 80 mm. 75

Figura 60: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microdureza. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas da liga binária Al-Cu (FERREIRA et al., 2017) 43

Tabela 2: Procedimentos metalográficos para análise de macroestrutura (GOULART, 2005); (COUTINHO, 1980). 50

Tabela 3: Procedimentos metalográficos para análise de microestrutura. (GOULART, 2005); (COUTINHO, 1980). 51

Tabela 4: Posição e velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para a liga Al-4%Cu. 58

Tabela 5: Parâmetros das equações experimentais para o perfil de microssegregação. 71

Tabela 6: Resultados do ensaio de microdureza Vickers para a liga binária Al-4%Cu..... 72

LISTA DE SÍMBOLOS

Abreviações

HV	Dureza Vickers
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica

Letras Gregas

α_{c1}	Constante adotada por Clyne-Kurz
α_{c2}	Constante adotada por Kobayashi
λ_1	Espaçamento dendrítico primário
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário
α	Parâmetro de difusão de retorno

Letras Latinas

Ds	Coeficiente de difusão no sólido
k	Coeficiente de distribuição de soluto
kef	Coeficiente efetivo distribuição de soluto
L	Comprimento do material solidificado
Co	Concentração de soluto em equilíbrio
CL	Concentração de soluto no líquido
CS	Concentração de soluto no sólido
Cmáx	Concentração máxima do soluto
Cmín	Concentração mínima do soluto
K	Condutividade Térmica
dP	Deslocamento da frente de Solidificação
fs	Fração sólida
G_L	Gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido
Is	Índice de microssegregação
t_{sl}	Tempo local de solidificação

dtSL	Intervalo de tempo em que a frente de solidificação se deslocou
L	Líquido
mm	milímetro
a	Parâmetro de difusão de retorno
P	Posição dos termopares
S	Sólido
S/L	Sólido e líquido
d	Tamanho da camada limite de difusão no líquido
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento
T	Temperatura
T_f	Temperatura de fusão
T_L	Temperatura liquidus
DT	Variação de temperatura
Dt	Variação de tempo
V_L	Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus

Siglas

ASTM	American Society for testing Materials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al	Elemento químico Alumínio
Cu	Elemento químico Cobre
Si	Ememento químico Silício
NBR	Norma Brasileira
AL_2O_3	Óxido de Alumínio ou Alumina

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 18
1.1. Motivação 20
1.2. Objetivos 21
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
2.1. Fundamentos teóricos da solidificação 22
2.1.1. Nucleação de partículas sólidas 22
2.1.2. Crescimento de cristais num metal líquido e formação da estrutura de grão 23
2.2. Diagrama de fase Al-Cu 24
2.3. A instabilidade da interface sólido/líquido 25
2.4. Estrutura dendrítica 27
2.5. Variáveis térmicas na solidificação 28
2.5.1. Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus 29
2.5.2. Taxa de resfriamento 29
2.5.3. Gradiente térmico 30
2.5.4. Tempo local de solidificação 31
2.6. Macroestruturas de solidificação 31
2.6.1. Zonas coquilhada, colunar e equiaxial 31
2.6.2. Controle da macroestrutura 33
2.7. Coeficiente efetivo de redistribuição do soluto 34
2.8. Microssegregação 35
2.9. Modelos analíticos de microssegregação 36
2.9.1. Modelo analítico de Scheil 36
2.9.2. Modelo analítico de Clyne-Kurz 37
2.9.3. Modelo analítico de Kobayashi 38
2.10. Sistema de solidificação unidirecional vertical 39

2.11. Ensaio de microdureza Vickers 41
3. MATERIAIS E MÉTODOS 42
3.1. Características da liga binária Al-4%Cu 42
3.2. Elaboração da liga e preparação do lingote 43
3.3. Procedimento experimental para determinação da curva de resfriamento lento 46
3.4. Procedimento experimental para determinação de variáveis térmicas 47
3.5. Procedimentos experimentais para caracterização da morfologia macro/microestrutural 48
3.6. Medição dos espaçamentos dendríticos terciários na liga Al-4%Cu 51
3.7. Procedimentos experimentais para a medição da Microssegregação 53
3.8. Procedimentos experimentais para a microdureza Vickers 54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 55
4.1. Curva de resfriamento lento 55
4.2. Mapeamento do perfil térmico do lingote 56
4.3. Tempo de passagem da isoterma liquidus 57
4.4. Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, V_L (mm/s) 58
4.5. Tempo local de solidificação, t_{SL} (s) 59
4.6. Taxa de resfriamento, $\dot{T}$ (°C/s) 60
4.7. Gradiente térmico, G_L (ºC/mm) 60
4.8. Caracterização da macroestrutura 61
4.9. Caracterização da microestrutura 63
4.10. Espaçamento dendrítico terciário 64
4.11. Análise da microssegregação 66
4.12. Análise da microdureza Vickers 72
4.13. Comparação das variáveis térmicas para a solidificação vertical ascendente 74
4.14. Comparação dos espaçamentos terciários em função da posição 78
4.15. Comparação da microssegregação com os resultados experimentais para a solidificação vertical ascendente 74

4.16. Comparação da microdureza Vickers..... 79
5. CONCLUSÃO..... 80
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 82
7. REFERÊNCIAS 83
8. PRODUÇÕES NO MESTRADO..... 89

1. INTRODUÇÃO

Os processos de obtenção de materiais metálicos por meio da fusão e solidificação estão presentes nos mais variados produtos que se encontram ao nosso redor, sendo esse um dos métodos de fabricação mais antigos. Os primeiros indícios do uso da solidificação estão entre 5000 e 3000 a.C. Uma peça metálica fabricada por intermédio da solidificação terá suas características e propriedades mecânicas fortemente influenciadas pelas condições em que ela foi solidificada. Dessa maneira torna-se fundamental o controle dos parâmetros térmicos da solidificação. Com o controle desses parâmetros pode-se alterar as características da macro e microestrutura das peças tendo a possibilidade de obtenção de metais multicristalinos com grãos muito refinados até materiais monocristalinos e, dessa maneira, controlar diversas propriedades das mesmas (GARCIA, 2011).

De acordo com Beskow (2008), a estrutura formada imediatamente após a solidificação determina as propriedades do metal. Para metais de alto grau de pureza, as características vão depender diretamente do tamanho de grão, da forma e distribuição das porosidades formadas. Todos esses aspectos, macro e microestruturais, dependem fortemente das condições de solidificação, desde o início do processo, com o metal líquido, até a peça final solidificada.

A solidificação inicia-se quando o material no estado líquido atinge, durante o resfriamento, as condições termodinâmicas necessárias à transformação da fase líquida para sólida. Nessas condições, havendo gradientes de temperatura entre o material e o meio que absorve o calor, o calor latente liberado é removido através de um ou mais mecanismos de transferência de calor. O controle dos parâmetros térmicos de solidificação, para determinada composição química da liga, definirá a microestrutura final (KURZ, 2002).

Segundo Goulart (2010), o ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura inicial do metal líquido e, dependendo subsequentemente das formas de transporte de energia térmica a partir daquele instante. As paredes do molde, além de conferir forma à peça, atuam na transferência de calor do metal garantindo a mudança de fase. Se a cinética de transferência de calor variar, as taxas de resfriamento do metal da peça variarão numa função direta. Portanto, a transferência de calor empregada na mudança de fase da massa metálica condicionará o arranjo microestrutural.

Ao se controlar, rigorosamente, o processo de solidificação, obter-se-ão materiais com propriedades controladas em faixas cada vez mais estreitas. Estudos recentes têm mostrado que há parâmetros térmicos significativos para o controle da microestrutura de solidificação, como

velocidades de deslocamento da isoterma liquidus (V_L), gradientes térmicos à frente da interface sólido/líquido (GL), taxas de resfriamento ($\dot{T}$), e a composição química da liga (C_0), todos sintetizados para ligas binárias no critério do super-resfriamento (Garcia, 2011).

Estes parâmetros podem ser correlacionados com a morfologia e aspectos quantitativos da microestrutura resultante e com a distribuição das fases, devidamente determinados pela metalografia quantitativa, óptica e eletrônica.

A Figura 1 mostra uma representação de formas microestruturais típicas de ligas metálicas: (a) células e transição celular/dendrítica e (b) dendritas, sendo que os espaçamentos entre ramificações adjacentes permitem a caracterização quantitativa destas estruturas (espaçamentos intercelulares ou interdendríticos).

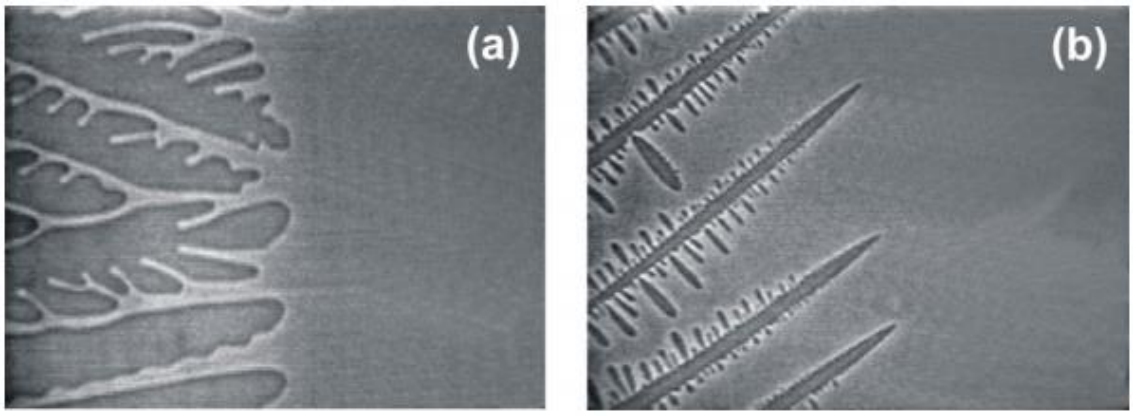

Figura 1: Morfologias da interface de crescimento na solidificação do composto orgânico CBr4: (a) Transição celular/dendrítica e (b) Estrutura tipicamente dendrítica. (GARCIA, 2011).

A literatura apresenta ainda trabalhos que mostram como ocorre a transição celular/dendrítica, sua dependência da composição e dos parâmetros térmicos de solidificação, de acordo com Hunt e Lu (HUNT, 1996), e as condições em que cada tipo de morfologia é estável para crescer e constituir a matriz do arranjo microestrutural de ligas solidificadas em regime transiente (ROCHA, 2003A; ROSA, 2007).

Uma sequência de trabalhos de pesquisa vem sendo desenvolvida objetivando estabelecer correlações entre microestruturas de solidificação de ligas à base de Al e propriedades de aplicação.

Foram desenvolvidos estudos onde a macrossegregação e a formação de porosidade são investigadas por meio de modelagem numérica e experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente. (BOEIRA, 2004).

Segundo Moutinho (2012) a caracterização e quantificação microestrutural e suas correlações com os parâmetros térmicos da solidificação de ligas Al-Cu-Si são investigadas

juntamente com a macros segregação e formação de porosidade tanto através de simulações numéricas quanto através de experimentos de solidificação direcional em regime transitório.

Foram realizados estudos em estruturas de solidificação de três ligas hipoeutéticas Al-Fe, as quais foram solidificadas direcionalmente sob condições transitórias de extração de calor. Uma abordagem teórico-experimental foi desenvolvida para determinar quantitativamente as variáveis térmicas de solidificação, tais como velocidades de deslocamento da isoterma liquidus e taxas de resfriamento ao longo da peça fundida. (GOULART, 2010).

De acordo com Goulart (2005), em seus experimentos com ligas hipoeutéticas de Al-Si, solidificação unidirecional horizontal em condições transitórias de fluxo de calor, algumas de suas constatações são que os espaçamentos dendríticos primários e secundários diminuem com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e da taxa de resfriamento. Logo, leis experimentais foram desenvolvidas e validadas pelo confronto com modelos analíticos.

Este presente trabalho propõe-se a estudar o efeito da solidificação unidirecional ascendente e descendente com extração de calor em regime transiente sobre a macro/microestrutura, variáveis térmicas, espaçamentos dendríticos terciários e microssegregação de uma liga binária hipoeutética de Al-4%Cu, dados em peso. A metodologia consiste em manter o superaquecimento em 15% acima da temperatura *liquidus* e constante os parâmetros de refrigeração e composição química, realizando monitoramento da solidificação através das curvas de resfriamento com determinação experimental das variáveis térmicas: tempo local de solidificação, velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, taxa de resfriamento e gradiente térmico.

1.1. Motivação

Ligas à base de alumínio têm sido cada vez mais utilizadas na substituição de materiais metálicos mais tradicionais como os aços, objetivando principalmente a redução de peso, e maior resistência à corrosão. Elas proporcionam significativos benefícios na substituição de materiais mais tradicionais da indústria aeroespacial, automotiva, naval, dentre outras, já que as características intrínsecas desse metal (e de suas ligas) conferem, geralmente, melhor desempenho com economia no consumo de combustíveis, redução na emissão de poluentes e maior resistência à degradação por corrosão (VARGEL, 2004).

Essas características tornam atraente o desenvolvimento de pesquisas direcionadas ao desenvolvimento de ferramentas que permitam projetar níveis de propriedades mecânicas e superficiais, em função de parâmetros microestruturais.

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

1.2. Objetivos

Considerando que a convecção no metal líquido causada tanto por gradiente de temperatura, quanto por gradiente de concentração pode influenciar no comportamento das variáveis térmicas da solidificação, torna-se fundamental o estudo da formação da microestrutura de solidificação nessas condições. Assim sendo, este trabalho foi planejado no sentido de desenvolver uma análise do efeito da solidificação unidirecional ascendente e descendente na microssegregação e formação microestrutural, para a qual foram estabelecidos os seguintes objetivos:

1. Revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito aos métodos matemáticos para a análise do processo de solidificação, à técnica de solidificação unidirecional desenvolvida para regime transiente de fluxo de calor, à formação da microestrutura e à influência das correntes convectivas nas estruturas dendríticas;
2. Realização de experimentos de solidificação em condições transitórias de extração de calor utilizando-se um sistema de solidificação unidirecional vertical descendente com molde refrigerado à água;
3. Determinação das variáveis térmicas da liga ao longo do lingote: velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L); tempo local de solidificação (t_{sl}); taxa de resfriamento ($\dot{T}$) e gradiente térmico (G_L), a partir dos registros térmicos experimentais;
4. Caracterização da macroestrutura e das microestruturas da liga binária Al-4%Cu;
5. Análise da correlação entre as variáveis térmicas e o espaçamento dendrítico;
6. Estudo comparativo dos modelos analíticos de Scheil, Kobayashi e Clyne-Kurz com os dados experimentais para concentração;
7. Análise do efeito das variáveis térmicas sob a microdureza.
8. Estudo comparativo dos resultados obtidos para a solidificação unidirecional vertical ascendente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Fundamentos teóricos da solidificação

Em grande parte das situações práticas de solidificação, no lugar de elementos puros, utiliza-se misturas de dois componentes na forma de ligas, permitindo assim, ampliar o espectro de características físicas e mecânicas. (GARCIA, 2011).

O estudo da solidificação envolve duas abordagens distintas. Na abordagem termodinâmica analisa-se as energias envolvidas na solidificação enquanto na abordagem cinética, analisa-se a velocidade com que os processos de nucleação e crescimento acontecem. Trataremos aqui da abordagem termodinâmica.

A solidificação é composta dos processos de nucleação e crescimento de cristais a partir de um líquido e ocorre no resfriamento, conforme a curva de temperatura na Figura 2.

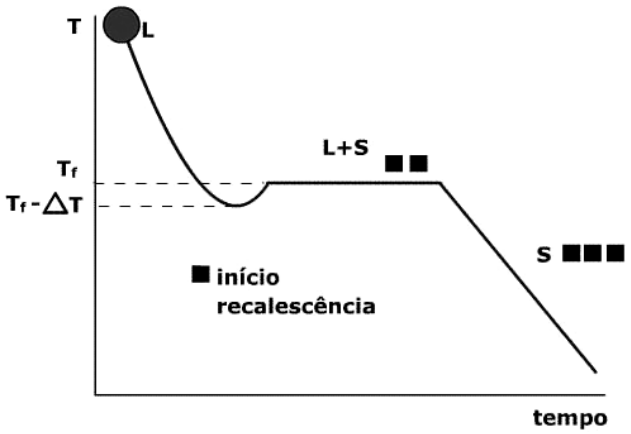

Figura 2: Curva típica de temperaturas de resfriamento (GARCIA, 2011).

Na região L (estado líquido), a temperatura diminui por efeito de transmissão de calor através do molde. A temperatura aumenta a partir de Tf - ΔT pelo efeito de recalescência, ΔT representa o grau de super-resfriamento. Inicia-se a solidificação, através do aparecimento dos primeiros núcleos sólidos. No patamar L + S há a coexistência dos estados líquidos e sólidos. Ao final do patamar toda a massa está solidificada (início da região S).

2.1.1. Nucleação de partículas sólidas

No caso da solidificação, a nucleação envolve a formação de partículas de sólido envolvidas pelo material líquido. Os dois principais mecanismos pelos quais ocorre a nucleação de partículas sólidas num metal líquido são a nucleação homogênea e a nucleação heterogênea.

Na nucleação homogênea, o sólido se forma dentro do próprio líquido sem o auxílio de qualquer tipo de estimulante energético externo. (GARCIA, 2011).

Nos metais, pode ocorrer o surgimento de regiões de ordenação cristalina de curto alcance, mesmo a temperaturas acima da temperatura de fusão. Essas regiões constituem-se de embriões da fase sólida e, não são estáveis, podendo continuar instáveis mesmo a temperaturas abaixo do ponto de fusão (KURZ, 2002).

Do ponto de vista experimental questiona-se a ocorrência ou não de nucleação homogênea visto que cada fase real contém algum tipo de defeito, como inclusões sólidas, impurezas, superfícies estranhas etc.

A nucleação heterogênea ocorre sob ação catalizadora de um agente externo num meio líquido. Os agentes catalizadores podem ser partículas sólidas em suspensão no líquido, paredes do molde ou compostos inseridos propositalmente como refinadores de grãos. Esses agentes atuam como facilitadores energéticos da nucleação. Sendo assim, a nucleação inicia-se exatamente nessas partículas estranhas ao sistema (PAES, 2004; KURZ, 2002; GARCIA, 2011).

A nucleação heterogênea tem início nas partículas estranhas ao sistema, que podem ser tanto partículas sólidas em suspensão no líquido, paredes de molde, uma película de óxido na superfície do líquido, ou elementos ou compostos inseridos de forma proposital. (GARCIA, 2011).

Na prática, a nucleação heterogênea sobre superfícies ocorre com muito maior frequência do que a nucleação homogênea. Nestes casos, um raio de curvatura maior do que o raio crítico é possível com uma energia interfacial líquido-sólido bem menor do que aquela da nucleação homogênea. Consequentemente, a energia associada à formação desta superfície é também consideravelmente menor. Portanto, a barreira termodinâmica é reduzida pela presença de superfícies facilmente "molhadas" pelo líquido e pelo sólido. (MANRICH, 1992).

2.1.2. Crescimento de cristais num metal líquido e formação da estrutura de grão

Logo após o estabelecimento do núcleo sólido, segue-se uma fase de crescimento dependente da maior ou menor facilidade que os átomos encontrem para se ligar à interface de crescimento. Destacam-se dois tipos de estruturas de interface. Na primeira, a transição líquido/sólido verifica-se ao longo de uma série de camadas atômicas à qual se dá o nome de interface rugosa ou difusa. O segundo tipo consiste em uma interface densamente compactada e plana em nível atômico, na qual admite-se esquematicamente que a transição líquido/sólido

ocorra em uma única camada atômica. Esse tipo de interface chama-se lisa ou facetada. (WAINER, 2002).

Estes núcleos estáveis crescem e formam cristais. Em cada cristal, os átomos estão dispostos da mesma maneira, mas a orientação varia de cristal para cristal. Quando a solidificação do metal está completa, os cristais, com diferentes orientações, juntam-se uns aos outros e originam fronteiras nas quais as variações de orientação têm lugar numa distância de alguns átomos. Do metal solidificado contendo muitos cristais, diz-se que é policristalino. Os cristais, no metal solidificado, designam-se por grãos e as superfícies entre eles por limites de grão ou fronteiras de grão. (GARCIA, 2011).

De acordo com Smith (2012), o número de locais de nucleação disponíveis no metal a solidificar afetará a estrutura de grão do metal sólido produzido. Se, durante a solidificação, o número de locais de nucleação for relativamente pequeno, produzir-se-á uma estrutura grosseira ou de grão grosso. Se, durante a solidificação, estiverem disponíveis muitos locais de nucleação, resultará uma estrutura de grão fino. A maior parte dos metais e ligas de engenharia é vazada de modo a obter uma estrutura de grão fino, já que esta é a estrutura mais desejável em termos de resistência mecânica e de uniformidade dos produtos metálicos acabados.

2.2. Diagrama de fase Al-Cu

O diagrama de fase binário representa as relações entre a temperatura e as composições químicas e quantidades das fases em equilíbrio, as quais influenciam na microestrutura de uma liga, conforme demonstrado na Figura 3. As condições de solidificação em equilíbrio são aquelas em que as taxas de resfriamento são extremamente lentas, responsáveis por permitir uma homogeneização na redistribuição do soluto nas fases sólido e líquido devido ao processo difusional ser dependente do tempo. Ou seja, o sistema deve ser mantido tempo suficiente em cada temperatura para que ocorram os reajustes das composições.

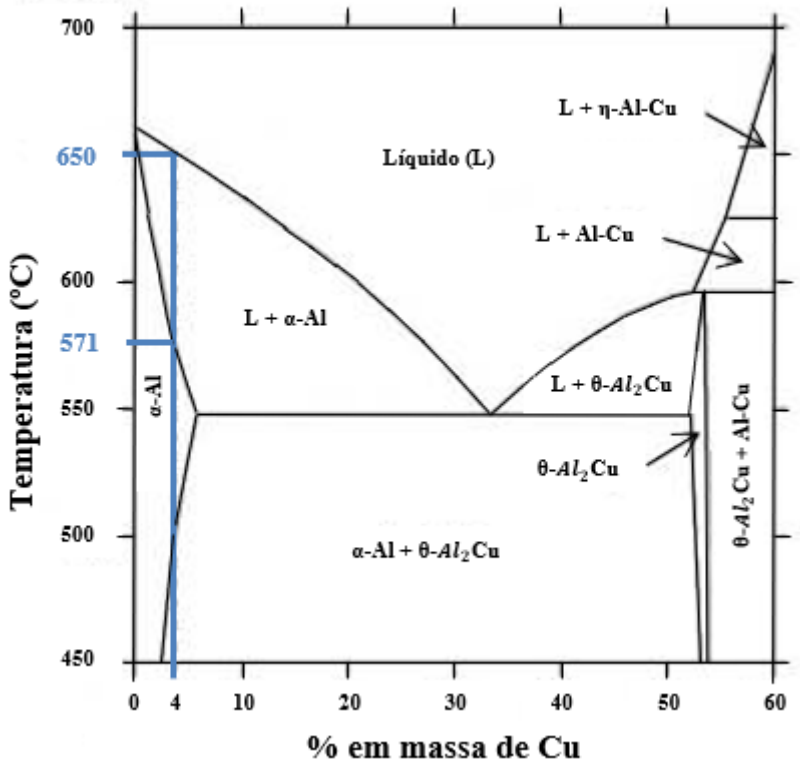

Figura 3: Diagrama de fase parcial Al-Cu destacando a composição da liga estudada. Software Thermo-Calc.

Considerando um resfriamento lento de uma liga de composição nominal (C_0) igual a 4% de Cu a partir do estado líquido, este diagrama de fases indica que há uma temperatura de 650°C que caracteriza o início da solidificação, denominada temperatura liquidus (T_L). Abaixo desta temperatura, coexistem as fases líquidas, com sua quantidade em declínio e, a sólida com o aumento da sua fração volumétrica até a temperatura da liga atingir 571°C, temperatura solidus (T_S), onde a solidificação é concluída e abaixo desta há somente a fase sólida.

Na prática, a solidificação ocorre em altas taxas de resfriamento e não permite os ajustes das composições como ocorre na condição de equilíbrio como preconizadas pelos diagramas de fases.

2.3. A instabilidade da interface sólido/líquido

Modificações que ocorrem na interface entre o sólido e o líquido durante a solidificação são responsáveis pelas microestruturas presentes na liga, que podem passar da forma plana típica nos metais puros para estruturas celulares e dendríticas.

De acordo com Mager (2008), a instabilidade da interface plana é ocasionada pela segregação de soluto que provoca um aumento dos seus teores frente à interface de solidificação, que pode implicar em uma distribuição não uniforme dos mesmos no líquido. O

acúmulo de teor de soluto à frente desta interface, juntamente com condições térmicas favoráveis produz um fenômeno chamado de super-resfriamento constitucional que é responsável pela instabilidade da interface plana.

Dependendo do valor do super-resfriamento constitucional, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 4.

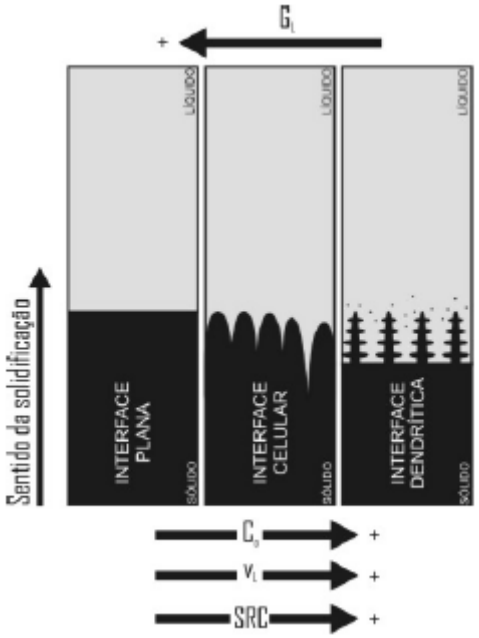

Figura 4: Representação esquemática da atuação de fatores de influência na formação de estruturas de solidificação: SRC - grau de super-resfriamento; GL – gradiente térmico à frente da interface; VL- velocidade da interface; e C0- concentração de soluto (GOULART, 2005).

Para Garcia (2011), quando uma liga binária é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional a interface sólido/líquido desenvolve normalmente uma estrutura celular, o super-resfriamento constitucional acarreta a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado. Ao crescer esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido, nestas condições adquire uma forma instável que se estende por toda a interface gerando uma morfologia celular.

O crescimento celular ocorre em velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido, na direção do fluxo de calor, independente da orientação cristalográfica. Quando ocorre um aumento do super-resfriamento têm-se a formação de instabilidades de maior ordem e a estrutura celular se transforma em estrutura dendrítica.

2.4. Estrutura dendrítica

Alguns autores (FLEMINGS, 1974; KURZ, 1992) propõem que a transição morfológica celular para dendrítica tende a ocorrer, quando as condições de solidificação são tais que a direção cristalográfica passa a exercer maior influência sobre a direção de crescimento, conforme pode ser visto na Figura 5.

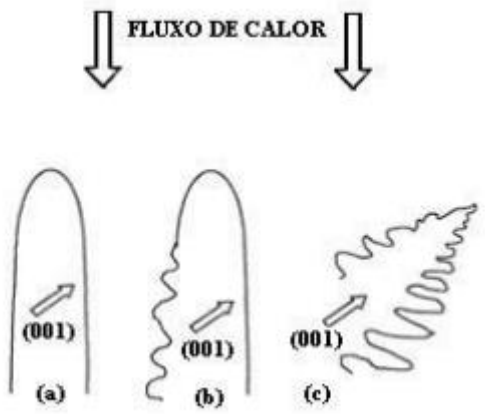

Figura 5: Direções de crescimento esquemáticas: morfologia celular (A), morfologia de transição celular a dendrítica (B) e morfologia dendrítica (C), onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos. (FLEMINGS, 1974).

Quando ocorre uma redução no gradiente de temperatura do líquido e um aumento na velocidade, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e a célula começa a mudar suas características. O crescimento ocorre de acordo com a direção cristalográfica preferencial. Simultaneamente a seção transversal da célula, também devido aos efeitos de natureza cristalográfica, começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração tipo cruz de malta. (DIAS FILHO, 2015).

De acordo com Gomes (2012), à medida que a velocidade de crescimento é aumentada ainda mais, começa o surgimento de perturbações laterais que são denominadas de ramificações ou braços secundários e acabam por definir claramente o tipo de estrutura definida como dendrítica (uma palavra de origem grega que significa árvore). As ramificações primárias crescem na direção dos eixos principais e de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina.

A estrutura dendrítica formada pode caracterizar-se também pelo desenvolvimento de perturbações ao longo de seu eixo principal, denominadas ramificações dendríticas secundárias,

provocadas desta vez pela instabilidade da interface entre o eixo principal da dendrita primária e o líquido adjacente (MAGER, 2008).

Se a distância entre os eixos principais é significativa, a mesma instabilidade pode ocorrer com os braços secundários ou ramificações secundárias e haver formação de braços ou ramos terciários, como pode ser observado na Figura 6.

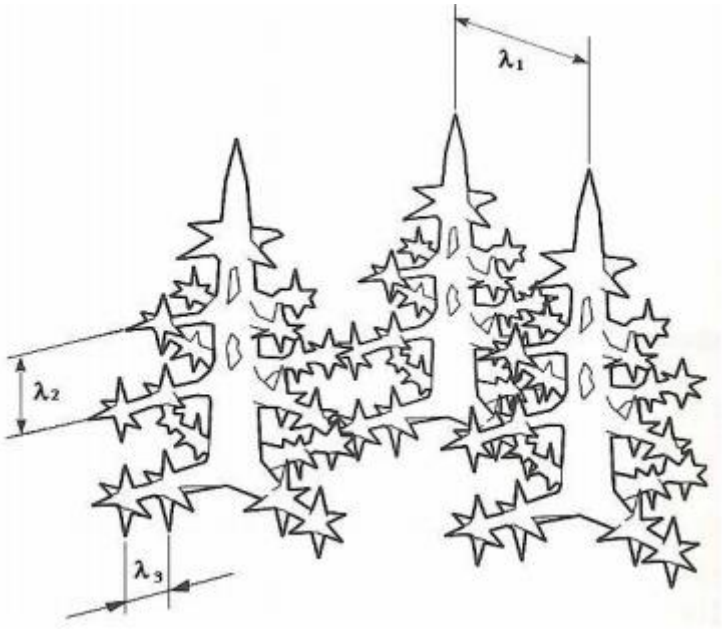

Figura 6: Representação dos espaçamentos dendríticos primários (λ1), secundários (λ2) e terciários (λ3) (OSÓRIO, 2002).

2.5. Variáveis térmicas na solidificação

Nos processos de solidificação, as características mecânicas da peça vão ser fortemente influenciadas pela macroestrutura de solidificação que pode ser correlacionada com as variáveis térmicas de solidificação.

A determinação dessas variáveis através de métodos numéricos é consideravelmente complexa devido, principalmente, à contínua geração de calor latente na interface sólido/líquido e pelo movimento dessa fronteira, o que torna o problema não linear. Além disso, existem as complicações ocasionadas pela interface metal/molde, onde surge uma resistência à transferência de calor (ROCHA, 2003; SÁ, 2004). São comumente utilizados métodos experimentais para determinar essas variáveis e, consequentemente, desenvolver e aferir modelos matemáticos para representar o mais fielmente possível a realidade. Porém, apesar dos experimentos resumirem-se na medição da temperatura em diferentes pontos durante o processo

de solidificação, há algumas limitações técnicas, principalmente para metais com alto ponto de fusão.

Na solidificação em regime estacionário, os valores de V_L e G_{TL} são controlados independentemente e condições operacionais artificiais podem ser reproduzidas para estabilizar a interface planar. Por outro lado, em condições transitórias de extração de calor, essas variáveis térmicas são interdependentes, ou seja, não podem ser controlados e variam continuamente ao longo do processo (DA SILVA, 2008).

As variáveis térmicas do processo de solidificação são determinadas experimentalmente após a obtenção dos perfis de temperaturas (GOULART, 2005).

2.5.1. Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus

A velocidade de deslocamento da isoterma liquidus refere-se ao deslocamento da interface sólido/líquido com relação ao tempo. Na obtenção experimental da função P = f(t), em um processo de solidificação unidirecional, a velocidade do deslocamento da interface sólido/líquido é determinada através da derivada dessa função, conforme a Equação (2.1). Ao longo do processo de solidificação transiente ocorre a diminuição de V_L para as posições mais afastadas da superfície de extração de calor. Tal fato pode ser explicado em função do crescente aumento da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação (DA SILVA, 2008).

$$V_L = \frac{dP}{dt} \tag{2.1}$$

onde: V_L = Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus [mm/s],
dP = Deslocamento da frente de solidificação [mm],
dt = Intervalo de tempo em que a frente de solidificação se deslocou [s].

2.5.2. Taxa de resfriamento

As taxas de resfriamento $\dot{T}$, para cada posição dos termopares, são obtidas experimentalmente a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares conforme as Figuras 7 e 8, através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes (OKAMOTO, 1975), conforme a Equação (2.2).

$$\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \qquad (2.2)$$

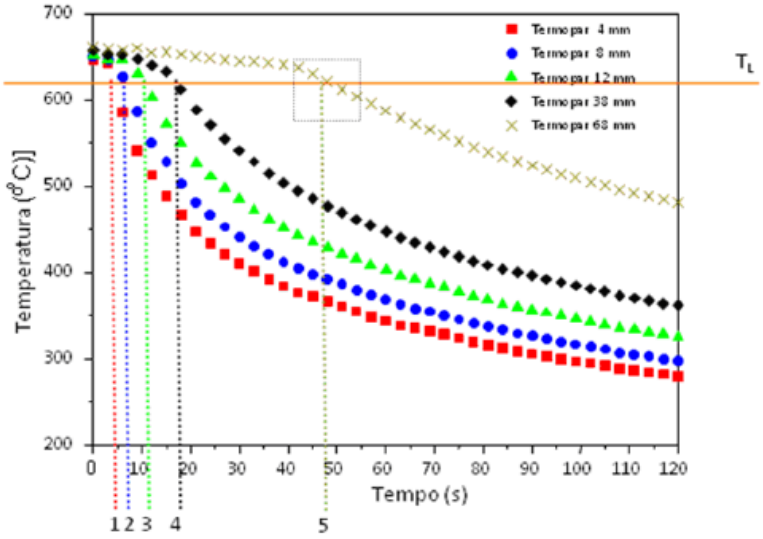

Figura 7: Curva de resfriamento (GOULART, 2005).

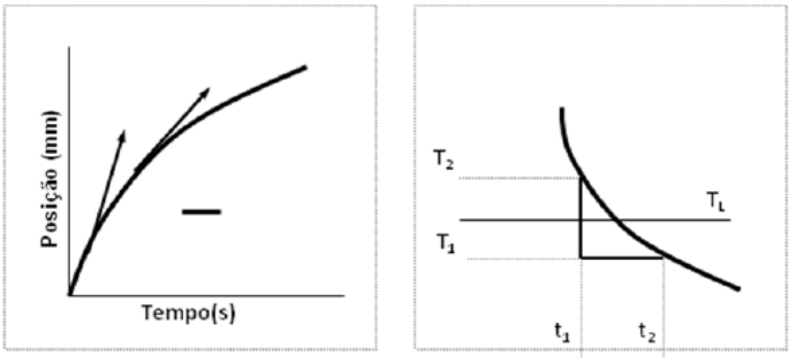

Figura 8: Esquema para cálculo de VL e T˙. a) Cálculo de VL; b) Cálculo de T˙ (GOULART, 2005).

2.5.3. Gradiente térmico

O gradiente térmico de solidificação é a diferença de temperatura que existe entre a interface já solidificada e o metal líquido logo a frente dessa interface. Em processos de solidificação unidirecional a existência de elevados gradientes térmicos favorece a formação de grão colunares (GARCIA, 2011).

Sua determinação experimental pode ser feita a partir dos valores experimentais da velocidade e da taxa de resfriamento pela Equação (2.3) (GOULART, 2005).

$$G_L = \frac{\dot{T}}{V_L} \tag{2.3}$$

2.5.4. Tempo local de solidificação

O tempo local de solidificação é definido como a diferença entre o tempo de passagem da isoterma solidus (ts) e o tempo de passagem da isoterma liquidus (tl) por um determinado ponto da peça em solidificação, conforme Equação (2.4) (BRITO, 2016).

$$t_{sl} = t_l - t_s \tag{2.4}$$

Ainda, de forma aproximada pode-se calcular o tempo local de solidificação como a Equação (2.5).

$$t_{sl} = \frac{\Delta T_{sl}}{\dot{T}} \tag{2.5}$$

onde $\Delta T_{sl} = T_L - T_S$ é o intervalo de solidificação para condições transientes de extração de calor.

2.6. Macroestruturas de solidificação

2.6.1. Zonas coquilhada, colunar e equiaxial

A estrutura bruta de solidificação pode ser discutida a partir das macroestruturas observadas em lingotes. A partir do momento que o metal líquido é vazado em uma lingoteira, a parte que entra em contato com as paredes frias da lingoteira é rapidamente super-resfriada, e, nessa fina camada de líquido super-resfriado, ocorre uma nucleação intensa de grãos cristalinos de orientação aleatória. Esta região de grãos pequenos finamente dispersos localizada na superfície do lingote chama-se zona coquilhada.

O tamanho dessa zona depende de uma série de fatores dentre os quais pode-se citar as propriedades termofísicas do material do molde, o coeficiente de transferência de calor metal/molde e a temperatura de vazamento do metal líquido. Diversos autores apresentam teorias para explicar detalhes e mecanismos de formação da zona coquilhada (BOWER, 1967; CHALMERS, 1964; BILONI, 1970; GOULART, 2005).

De acordo com Garcia (2011), o calor latente de solidificação liberado, associado ao calor que flui do líquido aquecido em direção ao molde, remove o super-resfriamento do metal líquido inicialmente existente nas proximidades das paredes do molde, e a taxa de resfriamento diminui rapidamente. Como o líquido no centro da lingoteira está a temperaturas acima da temperatura de transformação (temperatura de fusão ou temperatura liquidus), não poderá ocorrer a formação de grãos nessa região nesses instantes iniciais e, portanto, os únicos grãos que se desenvolverão são aqueles que estão crescendo a partir da parede do molde e em direção ao líquido.

Desses grãos, aqueles que tiverem direções de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de calor, ou seja, perpendicularmente à parede do molde, crescerão mais rapidamente, porque a direção preferencial de crescimento dendrítico é próxima dessa direção, e têm sua seção transversal aumentada à medida que a frente de solidificação se afasta do molde. Os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuarem a crescer, dando origem a região da zona colunar. (GARCIA, 2011).

No caso de solidificação de ligas, essa região é caracterizada por um crescimento de dendritas orientadas e em equilíbrio térmico com o líquido que as envolvem, e crescem tão rapidamente quanto o calor latente possa fluir para as paredes do molde.

O crescimento dos cristais colunares em direção ao centro do lingote continua enquanto o calor é progressivamente retirado por condução através do sólido e conduzido ao molde. Por outro lado, o líquido na região central do lingote também pode tornar-se super-resfriado tanto por efeito térmico quanto constitucional, e isso ocorrendo qualquer embrião de sólido que surgir pode crescer aleatoriamente, na forma de cristais conhecidos como equiaxiais.

Dessa forma, o crescimento da zona colunar pode ser bloqueado pela formação de uma zona equiaxial central. A Figura 9 mostra uma representação esquemática das três zonas que podem constituir a macroestrutura de um lingote.

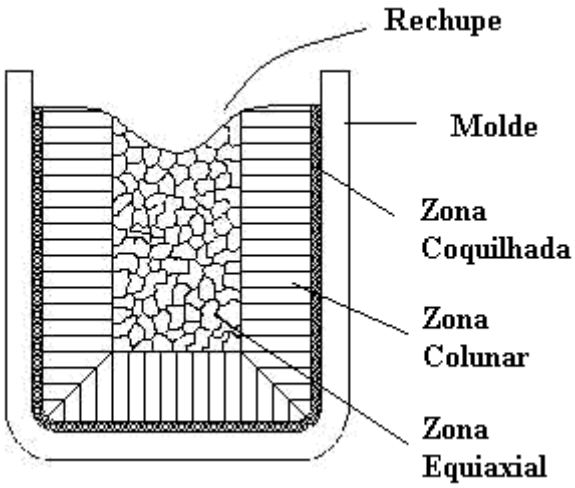

Figura 9: Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais (GARCIA, 2011).

2.6.2. Controle da macroestrutura

Na transição colunar-equiaxial, os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles serão adicionados a essa frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica, enquanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais têm tempo suficiente para formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar (SIQUEIRA, 2003). Na Figura 10, tem-se a representação esquemática da transição colunar/equiaxial.

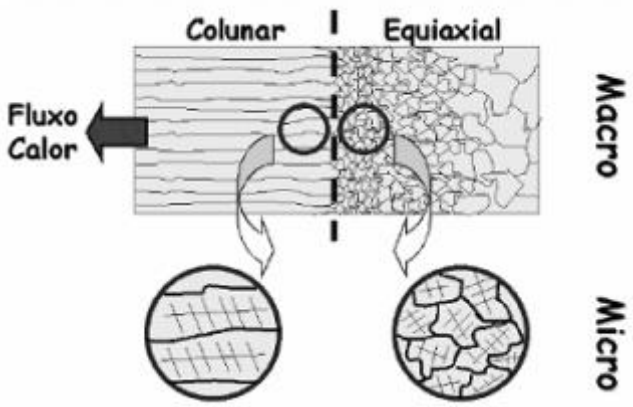

Figura 10: Representação esquemática das estruturas macroscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSÓRIO, 2002).

A literatura apresenta trabalhos teóricos (SIQUEIRA, 2002; CANTÉ, 2009), que revelam os fatores principais do aumento da área útil da zona colunar (reduzindo a equiaxial), tais como:

- Super-resfriamento: este artifício pode ser utilizado para eliminar totalmente ou quase totalmente a zona equiaxial;
- Pré-aquecimento: o pré-aquecimento do molde provoca algo semelhante ao superaquecimento;
- Velocidade de solidificação: quanto maior for à velocidade, mais favorável ao desenvolvimento da zona colunar;
- Gradiente térmico: quanto maior o gradiente térmico, mais favorável ao desenvolvimento da zona colunar.

Em grande parte das situações práticas é desejável que a estrutura bruta de solidificação se apresente na forma de grãos equiaxiais, já que esse tipo de estrutura se caracteriza pela isotropia de suas propriedades mecânicas.

Porém, em algumas situações particulares pode ser mais interessante produzir estruturas colunares utilizando de forma apropriada a decorrente anisotropia de suas propriedades mecânicas, já que em algumas importantes aplicações as tensões mais significativas se alinham unidirecionalmente ao longo de um único eixo. (GARCIA, 2011).

2.7. Coeficiente efetivo de redistribuição do soluto

À medida que a solidificação evolui, ocorre a rejeição progressiva de soluto, tendo como decorrência um aumento de sua concentração no líquido e um perfil crescente de soluto no sólido formado. Caso o processo não ocorra de maneira lenta, os átomos do soluto são rejeitados pela progressão do sólido a uma taxa maior que a necessária para que sejam difundidos através do volume do líquido, provocando um acúmulo de soluto à frente da interface sólido/líquido. Esta região enriquecida de soluto irá determinar sua taxa de incorporação ao sólido (GARCIA, 2011).

O coeficiente de redistribuição de soluto (k) é determinado pela relação entre a concentração de soluto no sólido (CS) e a concentração de soluto no líquido (CL), conforme demonstrado na Equação (2.6) (GARCIA, 2011).

$$k = \frac{C_S}{C_0} \tag{2.6}$$

Substituindo o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k) por k_{ef} pode-se quantificar o perfil de soluto. Considerando a velocidade da isoterma liquidus, o kef assume valores de k (V_L tendendo a zero) a um (V_L tendendo ao infinito), ou seja, ($k \leq kef \leq 1{,}0$).

De acordo com Burton (1953), o cálculo do coeficiente efetivo de distribuição de soluto é obtido pela Equação (2.7).

$$k_{ef} = \frac{k}{k+(1-k)\exp\left(\frac{-v\delta}{D}\right)} \tag{2.7}$$

O valor de δ depende da velocidade da isoterma liquidus, da viscosidade do líquido e das condições de agitação à frente da interface sólido/líquido, e pode variar aproximadamente entre 10^{-6} a 10^{-3} m (MEZA et al., 2013).

2.8. Microssegregação

Microssegregação é o resultado da segregação do soluto em escala microestrutural no sólido formado, causado pelas diferentes composições químicas no líquido e na interface sólido/líquido durante a solidificação (MARTORANO, 2000).

A metalografia é a técnica mais utilizada para se observar uma estrutura com microssegregação que começa com lixamento, polimento e o ataque químico com reagentes especiais. As posições de cada amostra reagem de forma diferente ao ataque químico, possibilitando um contraste capaz de revelar a estrutura dendrítica zonada.

Métodos experimentais e analíticos têm sido usados para prever o grau de microssegregação nos materiais.

Os procedimentos utilizados para a quantificação da microssegregação podem ser divididos em: medida de fração volumétrica de segunda fase, levantamento de perfis de concentração através de braços dendríticos, levantamento de perfis de concentração em função da fração volumétrica acumulada de amostra e mapeamento bidimensional do campo de concentrações em uma estrutura dendrítica.

A microssegregação varia consideravelmente com a forma de crescimento do sólido, sendo mais intensa na estrutura equiaxial do que na estrutura colunar, e de acordo com algumas literaturas, uma forma de controle da microssegregação seria pela manipulação da transição colunar/equiaxial (MARTORANO, 2000).

A taxa de resfriamento (Ṫ) representa outra variável de processo que influencia diretamente a evolução da microssegregação em estruturas equiaxiais e colunares. De um modo geral, a microssegregação aumenta com a taxa de resfriamento no caso de solidificação dendrítica equiaxial e diminui com o aumento de $\dot{T}$ no caso de crescimento colunar na solidificação unidirecional.

2.9. Modelos analíticos de microssegregação

Os modelos analíticos de microssegregação, que descrevem o transporte de soluto rejeitado durante a solidificação de ligas, relacionam a fração sólida formada com a concentração de soluto ou com a temperatura. Várias formulações foram determinadas por pesquisadores para cada condição de solidificação. Esses modelos são tratados matematicamente em duas condições de contorno bem definidas: solidificação em condições de equilíbrio e solidificação fora de equilíbrio (LEAL, 1988).

A seguir serão apresentados os principais modelos analíticos da evolução do perfil de concentração de soluto. Neste trabalho, para o modelo matemático que se constitui do mapeamento térmico, a fração sólida é expressa em função da temperatura, e, para a análise da microssegregação, a mesma é expressa em função da concentração de soluto.

2.9.1. Modelo analítico de Scheil

O modelo proposto por Scheil (Garcia, 2011) permite quantificar o perfil de concentração de soluto no sólido considerando o caso de mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido. O soluto rejeitado durante a solidificação é homogeneamente distribuído no líquido, como se uma nova liga fosse formada com o avanço da frente de solidificação, até o limite definido pelo diagrama de fases, conforme a Equação (2.8).

$$C_S = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \tag{2.8}$$

A Figura 11 mostra o perfil de soluto resultante da solidificação de uma liga nas condições já mencionadas. O soluto rejeitado no líquido durante o processo é considerado sempre homogeneamente distribuído no líquido. Tudo se passa como se a cada avanço da fronteira sólido/líquido uma nova liga de composição mais rica em soluto fosse submetida à

solidificação, até o limite imposto pelo diagrama de fases, que neste caso, é o líquido de composição eutética em equilíbrio com o sólido de composição.

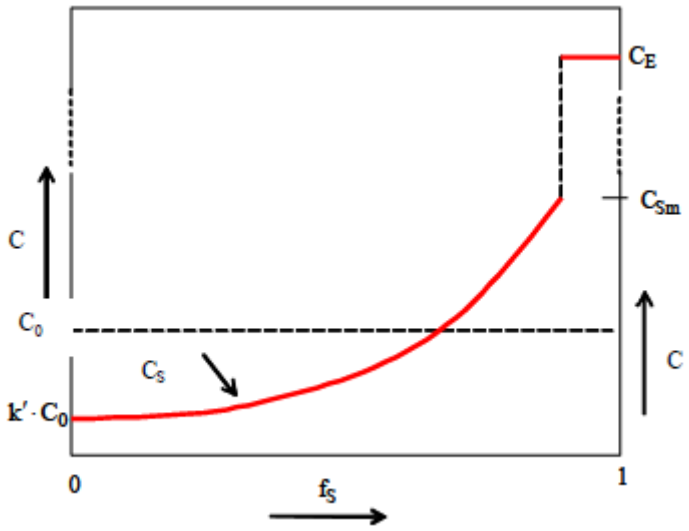

Figura 11: Perfil de concentração de soluto onde CE é a concentração eutética, CS é a concentração de soluto no sólido, C0 é a composição nominal da liga, k'.C0 é a composição do primeiro sólido formado e CSm é a composição do sólido limite dado pelo diagrama de fases. (GARCIA, 2011).

2.9.2. Modelo analítico de Clyne-Kurz

Em casos de existência da solução sólida intersticial, a hipótese de não haver difusão de retorno de soluto no sólido não pode ser mais assumida. Devido à elevada mobilidade atômica do soluto intersticial, é necessário quantificar as modificações do perfil de concentração de soluto em cada instante, levando-se em conta a difusão de retorno no sólido formado. Brody e Flemings (1966) propuseram a solução que leva em consideração a difusão no estado sólido, representada pelas Equações (2.9) e (2.10).

$$f_S = \left(\frac{1}{1-2\alpha k}\right).[(1-\left(\frac{T_f - T}{T_f - T_{líq}}\right)^{\left(\frac{1-2\alpha k}{k-1}\right)}] \quad (2.9)$$

onde,

$$\alpha = \frac{D_S . t_{SL}}{L^2} \quad (2.10)$$

na qual, D_S é a difusividade do soluto no sólido, t_{SL} é o tempo local de solidificação, T é a taxa de resfriamento, L é o comprimento do elemento de volume tomado como referência para a análise da microssegregação.

A concentração de soluto no sólido, nestas hipóteses, é encontrada através da Equação (2.11).

$$C_S = k.C_0.[1-(1-2\alpha k).f_S]^{\frac{k-1}{1-2\alpha k}} \quad (2.11)$$

Se α na Equação (2.11) tende a zero, esta se aproxima da Equação de Scheil (Equação 2.8), entretanto, quando a difusão no sólido é completa (α tendendo ao infinito), a composição de soluto no sólido deve se aproximar da equação de equilíbrio.

Clyne e Kurz (CLYNE, 1981) propuseram uma modificação da Solução de Brody e Flemings de modo a satisfazer toda faixa de α (0 ao infinito). As expressões formuladas por Clyne e Kurz podem ser representadas pelas Equações (2.12) e (2.13).

$$f_s = \left(\frac{1}{1-2\alpha_{c1}k}\right)\left[1-\left(\frac{T_f-T}{T_f-T_L}\right)\right]^{\left(\frac{1-2\alpha_{c1}k}{k-1}\right)} \quad (2.12)$$

em que,

$$\alpha_{c1} = \alpha\left[1-exp\left(-\frac{1}{\alpha}\right)\right]-\frac{1}{2}exp\left(-\frac{1}{2\alpha}\right) \quad (2.13)$$

A equação de Clyne e Kurz em termos da concentração de soluto no sólido é dada pela Equação (2.14).

$$C_S = kC_0[1-(1-2\alpha_{c1}k).f_S]^{\frac{k-1}{1-2\alpha_{c1}k}} \quad (2.14)$$

2.9.3. Modelo analítico de Kobayashi

O modelo proposto por Kobayashi (KOBAYASHI, 1988) também busca minimizar erros associados a difusão de soluto no sólido para α elevados. Entretanto, o parâmetro de difusão de retorno usado neste modelo, α_{c2}, é o mesmo desenvolvido por Ohnaka (OHNAKA, 1986), que é apresentado na Equação (2.15).

$$\alpha_{c2} = \left(\frac{\alpha}{1+2\alpha}\right) \tag{2.15}$$

O modelo proposto por Kobayashi considera equações da difusão no sólido e da conservação de massas. A sua equação aproximada é apresentada abaixo, conforme as Equações (2.16), (2.17), (2.18) e (2.19).

$$C_s = kC_o\xi^{\frac{k-1}{1-2\propto c2k}}\left\{1+\Gamma`\left[\left(1-\frac{1+2\alpha_{c2}k}{2}\right)\left(\frac{1}{\xi^2}-1\right)-5\left(1-\frac{2+6\alpha_{c2}k}{5}\right)\left(\frac{1}{\xi}-1\right)-3\left(1-\frac{1+4\alpha_{c2}k}{3}\right)\ln\xi\right]\right\} \tag{2.16}$$

onde,

$$\alpha_{c2} = \frac{\alpha}{(1+2\alpha)} \tag{2.17}$$

$$\xi = 1-(1-2\alpha_{c2}k)f_s \tag{2.18}$$

$$\Gamma` = \frac{k(1-k)8\alpha_{c2}^3}{4\alpha(1-2\alpha_{c2}k)^3} \tag{2.19}$$

2.10. Sistema de solidificação unidirecional vertical

Do ponto de vista experimental, a técnica de solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, microestrutura e de análise da segregação de soluto (PERES et al., 2004).

Para o estudo da solidificação unidirecional vertical, os tipos de dispositivos mais simples encontrados na bibliografia são: solidificação unidirecional ascendente e solidificação unidirecional descendente.

Um aspecto típico no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente é que, como o processo de solidificação se dá no sentido vertical, o soluto/solvente rejeitado na frente de solidificação pode eventualmente instabilizar o líquido. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Numa situação oposta ocorrerá convecção induzida por diferença de densidades. Como o perfil de temperatura no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, o líquido mais denso localiza-se junto à

fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas por diferenças de temperatura (BRITO, 2016).

Na solidificação unidirecional vertical ascendente, o metal é fundido e, quando a temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, inicia-se a solidificação através do acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde.

Um conjunto de termopares inseridos dentro do metal em diferentes posições a partir da base permite o registro da evolução térmica durante todo o processo, que será utilizado posteriormente para a determinação das variáveis térmicas da solidificação. Nesse tipo de dispositivo, a solidificação se processa em sentido contrário ao da ação da gravidade e, consequentemente, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada.

Já o dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força da gravidade, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com o topo refrigerado. Isto proporciona, mais precocemente no processo, uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente.

Nesse dispositivo há uma maior tendência de ocorrer convecção natural, em função do perfil crescente de temperatura no líquido na direção da base do lingote, que é isolada termicamente (BRITO, 2016).

Se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior massa específica do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo provocado por diferenças de concentração. Esse tipo de dispositivo experimental é importante exatamente para análises comparativas com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas na estrutura de solidificação, e mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição (BRITO, 2016).

Um esquema de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente é apresentado na Figura 12.

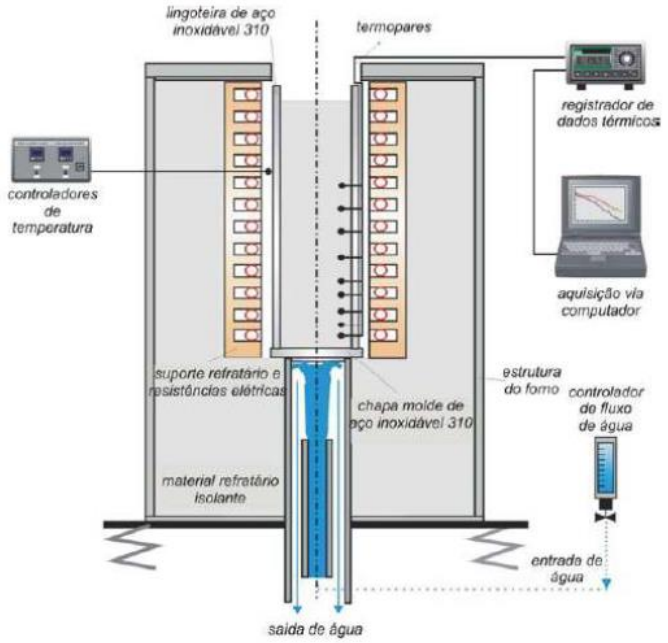

Figura 12: Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente (GOULART, 2005).

2.11. Ensaio de microdureza Vickers

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136º, conforme Figura 13 (GARCIA, 2011) com cargas aplicadas entre 1 e 1000 gf, segundo a norma ABNT NBR ISSO 6507-1 (Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers).

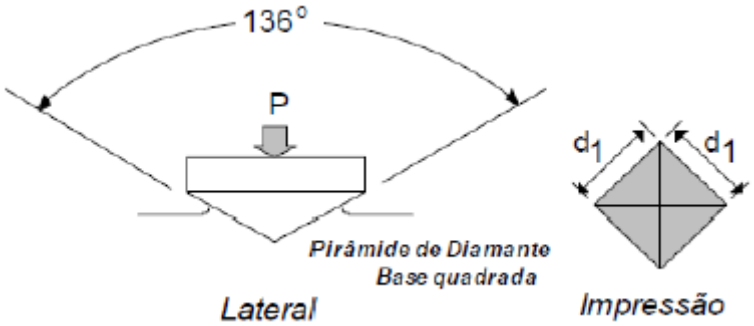

Figura 13: Esquema do ensaio de microdureza Vickers (GARCIA, 2011).

Este ensaio é aplicável principalmente em materiais metálicos quando há interesse em conhecer a dureza para pequenas regiões do corpo de prova, por exemplo: microconstituintes de uma estrutura metalográfica, superfícies metálicas etc.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As principais etapas experimentais para desenvolvimento deste trabalho são apresentadas no fluxograma da Figura 14.

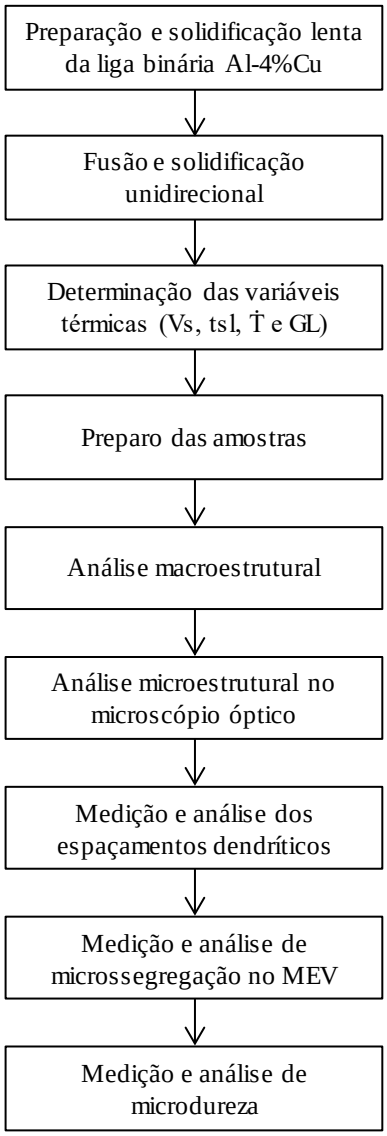

Figura 14: Fluxograma das principais etapas do procedimento experimental.

3.1. Características da liga binária Al-4%Cu

A liga binária hipoeutética Al-4%Cu analisada neste estudo foi constituída de alumínio comercialmente puro (99,9%), em forma de lingote, fabricado pela Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) S.A. e cobre também comercialmente puro (99,9%), em forma de arame picotado, fabricado pela ICA Ltda.

A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas da liga binária Al-Cu.

Tabela 1: Propriedades físicas da liga binária Al-Cu (FERREIRA et al., 2017)

Propriedade física	Símbolo	Valor	Unidade
Temperatura de fusão do alumínio puro	T_f	933	K
Temperatura de fusão do cobre puro	T_f	1358	K
Difusividade do soluto na fase líquida	D_L	$3,6x10^{-9}$	m^2s^{-1}
Difusividade do soluto na fase sólida	D_S	$3,6x10^{-13}$	m^2s^{-1}
Coeficiente de redistribuição de soluto de equilíbrio	K	0,10	-
Condutividade térmica do alumínio sólido	K	213	W/mK
Condutividade térmica do alumínio líquido	K	91	W/mK
Condutividade térmica do cobre sólido	K	330	W/mK
Condutividade térmica do cobre líquido	K	166	W/mK

3.2. Elaboração da liga e preparação do lingote

A elaboração da liga para obtenção do lingote neste estudo, trata-se do preparo, fusão e solidificação unidirecional descendente da liga binária hipoeutética Al-4%Cu.

Uma balança digital marca SHIMADZU, modelo UW6200H, carga máxima de 6200 g e carga mínima de 0,5 g, de elevada precisão, foi utilizada durante as pesagens dos materiais puros para a preparação da liga Al-4%Cu, na proporção exata de cada material, conforme Figura 15.

Figura 15: Balança digital de precisão.

Para a fusão dos materiais puros e o vazamento correspondente na lingoteira do forno vertical refrigerado a água, utilizou-se um cadinho de carboneto de silício, modelo AS 6, fornecido pela Carbosil, revestido internamente com uma camada consistente de uma suspensão à base de alumina, evitando a contaminação do banho de metal líquido, além de preservá-lo por mais tempo, conforme Figura 16.

(a) (b)

Figura 16: (a) cadinho de carboneto de silício; (b) cadinho contendo a alumínio puro.

A temperatura de fusão foi alcançada utilizando-se de um forno tipo Mufla, fabricado pela Fornos Jung Ltda., instalado no Laboratório de Solidificação da EEIMVR-UFF, com temperatura máxima de trabalho de 1200°C, interior revestido de placas refratárias e com controle de processamento de temperatura, conforme Figura 17.

Figura 17: Forno tipo Mufla do laboratório de Solidificação da EEIMVR-UFF.

A curva de resfriamento permite verificar termicamente a composição da liga através da comparação das temperaturas *liquidus* e *solidus* obtidas experimentalmente com aquelas especificadas teoricamente pelo diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário em questão. Os equipamentos utilizados nesta etapa foram termopares tipo K, que devem resistir a altas temperaturas, com diâmetro externo com bainha de aço inoxidável de 1,6 mm e faixa de utilização de 0 à 900 ºC, conforme Figura 18, equipamento de aquisição de dados, conforme Figura 19, que é um sistema de fabricação Lynux de 12 bits, modelo ADS500 acoplado ao microcomputador. Este sistema de aquisição possui uma placa de 16 canais tipo K, sendo que

um canal é reservado para medir a temperatura ambiente (junta fria). Os dados de temperatura são registrados com auxílio do software Aqdados que permite acompanhar, registrar e armazenar os dados obtidos pelos termopares durante o processo de solidificação, além de possibilitar um monitoramento em tempo real dos dados medidos.

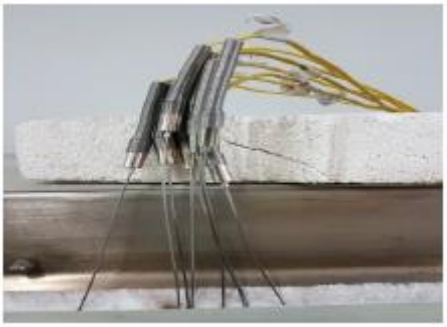

Figura 18: Termopar Tipo K com 1,6 mm de espessura.

Figura 19: Equipamento de aquisição de dados e microcomputador.

Para os cortes longitudinais do lingote foi utilizada uma serra fita, fabricação Franho conforme Figura 20.

Figura 20: Máquinas de corte utilizada para os cortes longitudinais.

Outros acessórios foram utilizados como auxiliares no processo de solidificação, quais sejam: haste de aço inoxidável revestida com suspensão à base de alumina utilizada para homogeneização por agitação, do metal líquido; e garra metálica, utilizada para introduzir e retirar o cadinho de dentro do forno tipo mufla durante a operação de vazamento.

3.3. Procedimento experimental para determinação da curva de resfriamento lento

O procedimento experimental para a determinação da curva de resfriamento lento consiste em:

- Fusão do material em temperatura maior que a TL;
- Homogeneização do material fundido;
- Inserção de um termopar de curva no material e;
- Aquisição de dados através do software Aqdados.

Na etapa de fusão da liga Al-4%Cu foi necessário inserir o cadinho contendo o Al dentro do forno e fundir a uma temperatura acima da temperatura *liquidus*, a fim de assegurar que o material permaneça no estado líquido durante a operação.

O cadinho foi retirado do forno após 60 minutos. Com auxílio de uma garra metálica, acrescentou-se o Cu de forma gradual e com auxílio de uma haste de aço inoxidável revestida com suspensão à base de alumina realizou-se a homogeneização do material. Logo após, o material retornou para o forno por mais 40 minutos. Em seguida, o cadinho foi colocado sob a zona de proteção, no qual foi inserido o termopar de curva tipo K, com 1,6 mm de diâmetro.

O termopar foi incluído no canal 1 do sistema de aquisição de dados e as temperaturas foram monitoradas e registradas durante a solidificação em condições normais de equilíbrio.

3.4. Procedimento experimental para determinação de variáveis térmicas

O aparato de solidificação foi projetado de tal modo que a extração de calor seja realizada somente pela parte superior refrigerada a água, promovendo uma solidificação unidirecional vertical descendente, conforme Figura 21 (a). Para iniciar a solidificação, as resistências elétricas foram desligadas e ao mesmo tempo o fluxo de água foi iniciado. As temperaturas no metal fundido foram monitoradas durante a solidificação através dos termopares localizados no metal líquido nas seguintes posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 10 mm, 15 mm, 30 mm, 40 mm, 55 mm e 80 mm.

Tais termopares foram montados no molde de forma que ficassem paralelos entre si, com o objetivo de minimizar possíveis interferências do fluxo de calor em relação à posição conforme Figura 21 (b).

(a) (b)

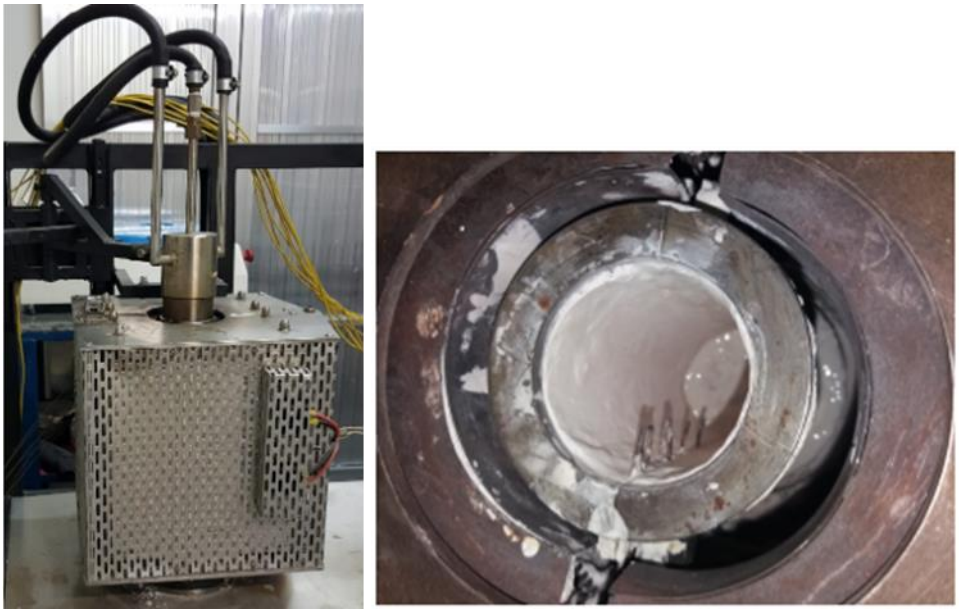

Figura 21: (a) Lingoteira bipartida com refrigeração a água (b) Posição dos termopares na lingoteira.

Após a preparação dos termopares, o cadinho foi inserido no forno elétrico e mantido até 900ºC. Logo após, retirou-se o cadinho com auxílio de uma garra metálica e colocou-o na zona de proteção para a homogeneização do material. Em seguida, o material retornou para o forno por mais 10 minutos.

O líquido foi vazado na lingoteira, que se encontrava no forno de solidificação pré-aquecido em 750ºC, como mostrado na Figura 22.

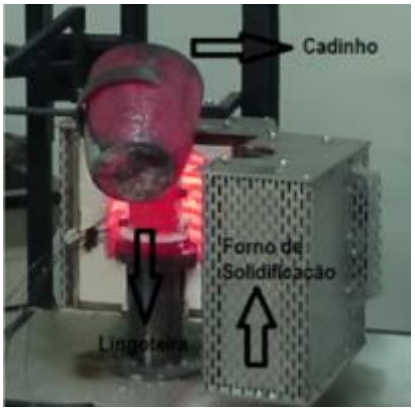

Figura 22: Metal líquido sendo vazado no forno de solidificação pré-aquecido.

Ao atingir uma temperatura de aproximadamente 15% acima da TL (TL = 651ºC), a bomba hidráulica foi ligada, direcionando a água na parte superior da lingoteira e o forno de solidificação foi simultaneamente desligado. Desta forma, a solidificação foi processada no sentido descendente.

Após o metal líquido ter sido vazado no molde, o sistema de aquisição de dados foi ligado e as temperaturas foram monitoradas e registradas durante a solidificação em condições transientes a extração de calor. Com auxílio do programa Tecplot 360 foi possível montar a curva de resfriamento lento, levando em consideração a evolução da temperatura em função do tempo.

As variáveis térmicas de solidificação (V_L, t_{sl}, $\dot{T}$ e G_L) foram determinadas experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento lento.

3.5. Procedimentos experimentais para caracterização da morfologia macro/microestrutural

Após a obtenção dos perfis térmicos, o lingote foi seccionado longitudinalmente ao meio na serra de fita, sendo uma das metades utilizada para a caracterização macro e microestrutural, conforme Figura 23. A outra metade foi refundida visando o aproveitamento dos termopares e do material. Dessa forma, os lingotes foram submetidos às técnicas metalográficas para caracterizar as macroestruturas.

(a) (b)

Figura 23: Cortes longitudinais (a) reaproveitamento dos termopares; (b) caracterização macro e microestrutural.

A caracterização da macroestrutura ocorreu a partir do seccionamento longitudinal do plano médio do lingote. As amostras foram lixadas com lixas com granulometria de 180 a 1500 mesh, sendo que a cada troca de lixa a amostra é rotacionada 90º em relação as ranhuras provocadas pela lixa anterior. Posteriormente foi realizado o polimento em pano com pasta de diamante de 6 µm, tornando a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico, que foi realizado com 5 ml de HF, 30 ml de HNO_3, 60 ml de HCl e 5 ml de H_2O. Foi realizada a imersão da amostra por 10 segundos, para a revelação da macroestrutura e lavagem em água corrente. O lixamento e o polimento foram realizados na lixadeira e politriz metalográfica da Figura 24, modelo Arapol VV, fabricante Arotec, localizada no Laboratório de Solidificação da EEIMVR.

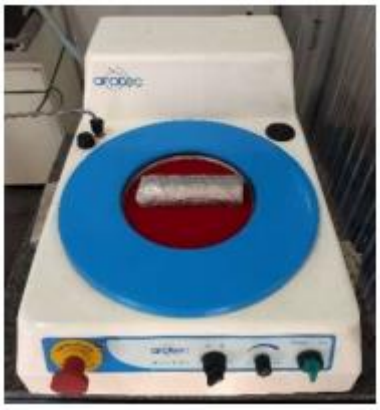

Figura 24: Lixadeira e politriz metalográfica.

Logo após o ataque químico, a amostra foi lavada em água corrente por 1 minuto e secada. Em seguida, foi avaliada a forma, a orientação e a dimensão da macroestrutura a olho nu. A Tabela 2 mostra as etapas para a caracterização da macroestrutura.

Tabela 2: Procedimentos metalográficos para análise de macroestrutura (GOULART, 2005); (COUTINHO, 1980).

Lixamento	Polimento	Ataque químico	Procedimento
Lixas: 180 300 400 600 800 1000 1200 1500	Pano: 6 µm Pasta de diamante: 6 µm Lubrificante para materiais não ferrosos	5 ml HF 30 ml HNO_3 60 ml HCl 5 ml H_2O	Imersão da amostra por 10s. Lavagem em água corrente durante 1 min.

Nas análises microestruturais são usados os materiais obtidos do meio do lingote, evitando assim que ocorra algum desvio em decorrência da perda de calor pelas paredes da lingoteira. As amostras foram cortadas de forma transversal nas posições de 5 mm, 10 mm, 15 mm, 30 mm, 40 mm, 55 mm e 80 mm, conforme Figura 25 (a), na máquina de corte de alta precisão, fabricação Buehler, modelo Isomet, com passo de 0,01 mm, localizada no Laboratório de Caracterização Microestrutural da EEIMVR, conforme Figura 25 (b).

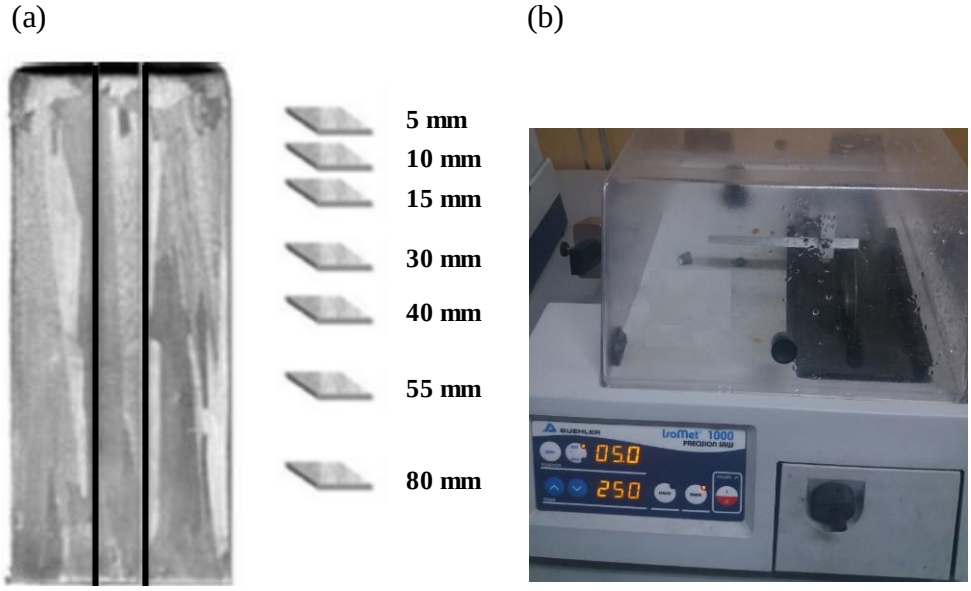

Figura 25: (a) Representação esquemática para obtenção das amostras para análise microestrutural; (b) máquina de corte utilizada para os cortes transversais.

As amostras foram embutidas à frio com resina acrílica e catalisador. Com as amostras embutidas, iniciaram-se os lixamentos com lixas com granulometria de 320 a 2000 mesh. Durante a troca de cada lixa a amostra é rotacionada 90º em relação às ranhuras provocadas

pela lixa anterior. Após, as amostras foram lavadas e estando limpas, iniciou-se o procedimento de polimento com pasta de diamante de 6µm, 3µm e 1µm.

Posteriormente, as amostras passaram pelo processo de ataque químico com o reagente HF durante 3 segundos, para a revelação das microestruturas. A Tabela 3 mostra as etapas para a caracterização da microestrutura.

Tabela 3: Procedimentos metalográficos para análise de microestrutura. (GOULART, 2005); (COUTINHO, 1980).

Lixamento	**Polimento**	**Ataque químico**	**Procedimento**
Lixas: 320 400 600 800 1000 1200 1500 2000	Pano para polimento com pasta de diamante Pasta de diamante: 6, 3 e 1 µm Lubrificante para materiais não ferrosos	Solução: 0,5% HF	Imersão da amostra por 3 s. Lavagem em água corrente durante 1 min.

3.6. Medição dos espaçamentos dendríticos terciários na liga Al-4%Cu

Para a medição dos espaçamentos dendríticos terciários foi necessário obter micrografias das amostras por meio do software Stream Basic interconectado com o microscópio óptico, modelo SC30, fabricado pela Olympus, localizado no Laboratório de Microscopia e Preparação de Amostras da EEIMVR, conforme Figura 26.

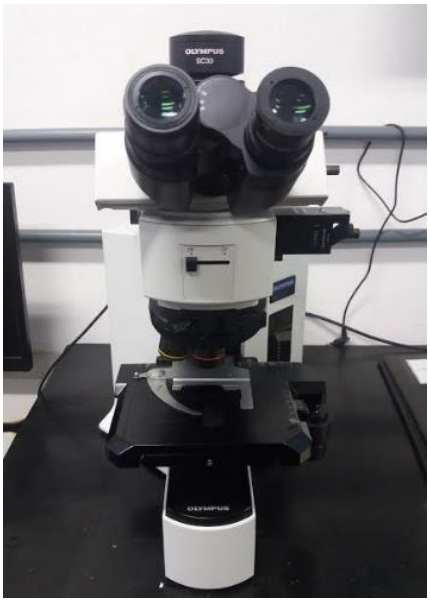

Figura 26: Microscópio utilizado para obtenção das micrografias para medição dos espaçamentos dendríticos.

Segundo o modelo proposto por McCartney e Hunt (1981), os valores de λ_3 (espaçamentos dendríticos terciários) foram medidos de acordo com a Figura 27. O respectivo método se baseia em calcular o valor de λ_3 pela média das distâncias entre os braços adjacentes (ramificações terciárias) sobre a seção longitudinal (paralela ao eixo de calor ou a direção de crescimento) de uma ramificação dendrítica primária, onde n é o número de braços terciários.

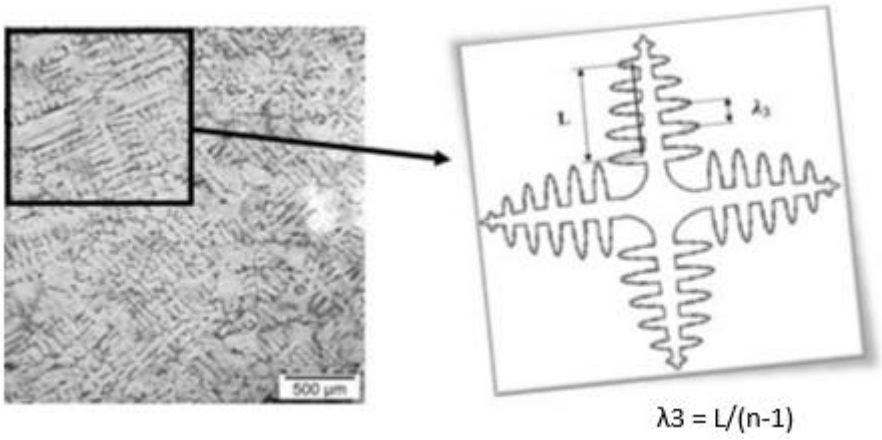

Figura 27: Representação para medidas dos espaçamentos dendríticos terciários. (MCCARTNEY e HUNT, 1981).

Dez medições foram realizadas para cada amostra utilizando-se o software ImageJ, a partir das micrografias obtidas no microscópio óptico, já mencionado. Ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de confiança, conforme distribuição de t-Student.

É importante ressaltar que a evolução dos espaçamentos microestruturais tem um caráter muito específico e ligado a cada experimento. O que confere um caráter geral a esses resultados será a correlação a ser estabelecida com as variáveis térmicas.

3.7. Procedimentos experimentais para a medição da Microssegregação

A medição de microssegregação das amostras foi obtida através do auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo EVO MA10, fabricante Zeiss, com filamento LaB6 e software EDAX Genesis para análise química através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), instalado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) da EEIMVR-UFF, conforme apresentado na Figura 28.

Figura 28: Microscópio eletrônico de varredura EVO MA10.

As amostras devidamente preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção de preparação e análise microestrutural, foram usadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para definição das regiões a serem feitas as microanálises químicas pelo software EDAX, através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Em cada uma das amostras relacionadas com as posições de afastamento do topo refrigerado do lingote solidificado, foram definidas 10 linhas, correspondentes à distância entre dois braços adjacentes de dendritas terciárias para medições pontuais de concentração de soluto, conforme mostrado na Figura 29, para cada amostra referente a posição de afastamento do topo

refrigerado do lingote solidificado.

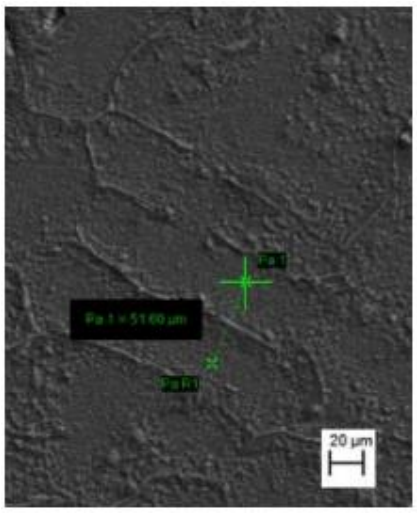

Figura 29: Imagem de uma linha entre braços adjacentes de dendritas terciárias.

Ao longo da linha selecionada, o programa EDAX Genesis fez o escaneamento em medições pontuais equidistantes com quantidade variando entre 30 e 80 resultados de concentração de soluto. A partir destes resultados, foram definidos 11 pontos como sendo as concentrações médias de segmentos desta linha.

Com os resultados das concentrações de soluto, foram construídos gráficos com o perfil de concentração de soluto em função da fração sólida ao longo do avanço da solidificação.

Os resultados experimentais de microssegregação obtidos neste trabalho foram comparados com os modelos analíticos de Scheil, Clyne-Kurz e Kobayashi, apresentados anteriormente, que buscam quantificar o perfil de concentração de soluto no sólido formado.

3.8. Procedimentos experimentais para a microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado conforme a norma ABNT NBR NM ISO 6507-1 (Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers Parte 1: Método de ensaio) a fim de medir o comportamento de dureza do material nas diferentes condições do experimento.

As amostras utilizadas para o ensaio de microdureza foram as mesmas que foram utilizadas para análise da microestrutura, tendo em vista as 7 posições ao longo do lingote.

Foi utilizado o microdurômetro Shimadzu HMV, que possui dois cabeçotes micrométricos interconectados, instalado no Laboratório de Caracterização Microestrutural da EEIMVR, conforme Figura 30.

O ensaio experimental foi realizado com uma carga de 100 gf em um intervalo de 15s em 10 posições distintas.

Figura 30: Microdurômetro Shimadzu HMV.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões dos experimentos realizados no processo de solidificação unidirecional vertical descendente da liga binária Al-4%Cu.

4.1. Curva de resfriamento lento

A curva de resfriamento lento obtida experimentalmente para a liga binária Al-4%Cu solidificada no sentido vertical descendente, apresentada na Figura 31, obteve taxa de resfriamento média de 0,3ºC/s.

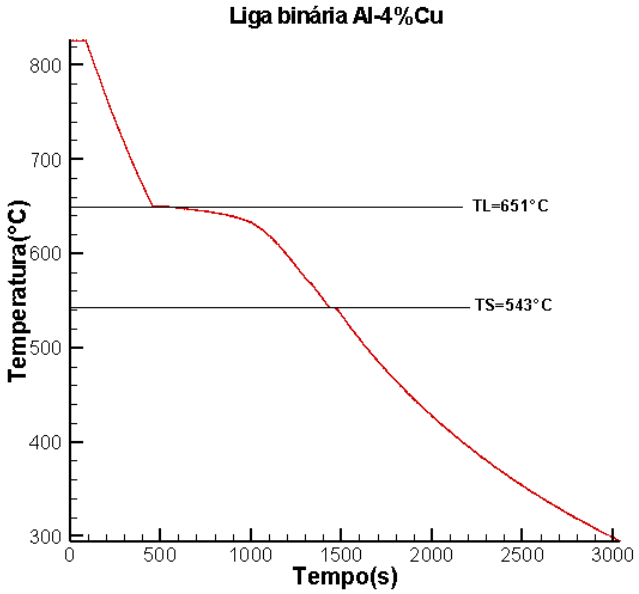

Figura 31: Curva de resfriamento lento solidificação unidirecional vertical descendente.

Esta curva de resfriamento lento apresentou os patamares característicos durante a transformação de fase líquido-sólido, onde o contínuo resfriamento desde a temperatura de vazamento (T_V = 825°C) é interrompido devido à liberação de calor latente.

Estas mudanças de comportamento no resfriamento experimental desta liga ocorreram nas temperaturas de 651 e 543°C, que são as temperaturas liquidus e solidus, respectivamente.

Observa-se que a temperatura liquidus experimental foi 1°C acima da teórica, conforme mostrado na Figura 3, atestando desta forma a eficácia do experimento realizado.

4.2. Mapeamento do perfil térmico do lingote

A Figura 32 apresenta o histórico térmico monitorado durante o experimento para a liga Al-4%Cu solidificada no sentido vertical descendente. Quando atingida a temperatura *liquidus* tem início a liberação de calor latente de fusão, ao passo que a linha *solidus* representa o final da solidificação.

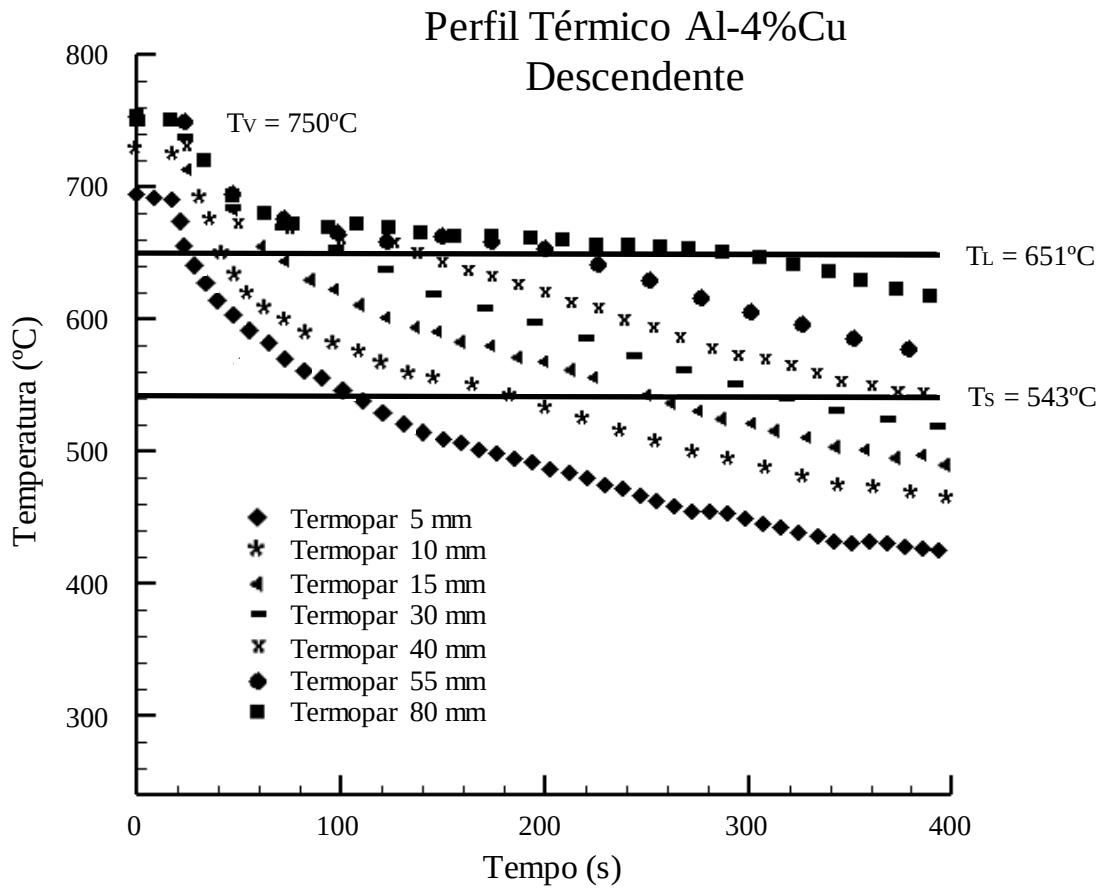

Figura 32: Perfil Térmico da liga binária Al-4%Cu.

De acordo com o mapeamento realizado, a temperatura de vazamento (T_V) foi de aproximadamente 750ºC. Tal temperatura permite que o metal líquido se acomode no molde antes do início da solidificação, pois ela corresponde a cerca de 15% acima da T_L.

As inclinações das curvas de resfriamento podem ser justificadas pela queda abrupta da temperatura ao acionar o sistema de resfriamento do forno de solidificação. A maior inclinação das curvas foi obtida nos termopares mais próximos ao topo refrigerado.

Este fenômeno esperado ocorre logo após que o sistema de refrigeração é acionado devido a troca de calor mais intensa no topo do molde metálico que é refrigerado com jatos de água a temperatura ambiente.

4.3. Tempo de passagem da isoterma liquidus

O tempo de passagem da isoterma liquidus foi determinado por meio do perfil térmico do lingote de Al-4%Cu. O gráfico apresentado na Figura 33 representa o tempo (t) em que cada termopar, com sua respectiva posição (P) a partir da interface metal/molde, atingiu a TL para a liga binária.

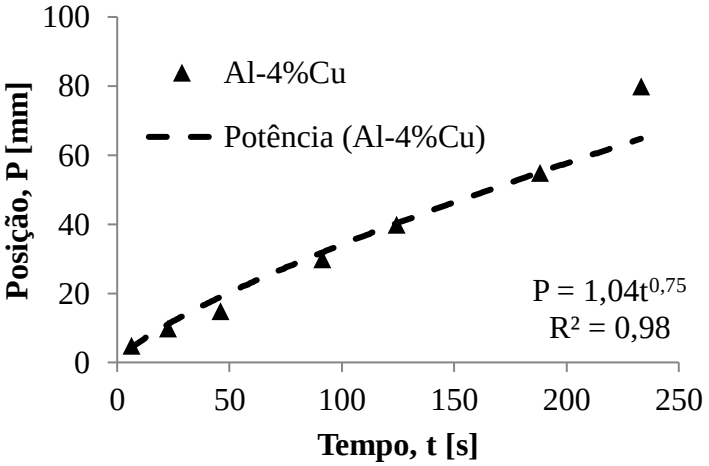

Figura 33: Posição da isoterma liquidus em função do tempo.

O gráfico de posição versus tempo de deslocamento da isoterma liquidus demonstra que nas posições iniciais este tempo é menor quando comparado com as finais. Isto é explicado pela maior troca de calor no topo do molde metálico pelo resfriamento forçado.

4.4. Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, V_L (mm/s).

A partir da equação apresentada na Figura 33 foi possível calcular a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus por meio da derivada da função P = f (t), conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Posição e velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para a liga Al-4%Cu.

Posição em função do tempo, $P = f(t)$	$P = 1{,}04t^{0{,}75}$
Velocidade em função da posição, $V_L = f(P)$	$V_L = 0{,}78P^{-0{,}25}$

A Figura 34 apresenta a relação entre a velocidade da isoterma liquidus (V_L) e a posição (P) para a liga binária Al-4%Cu.

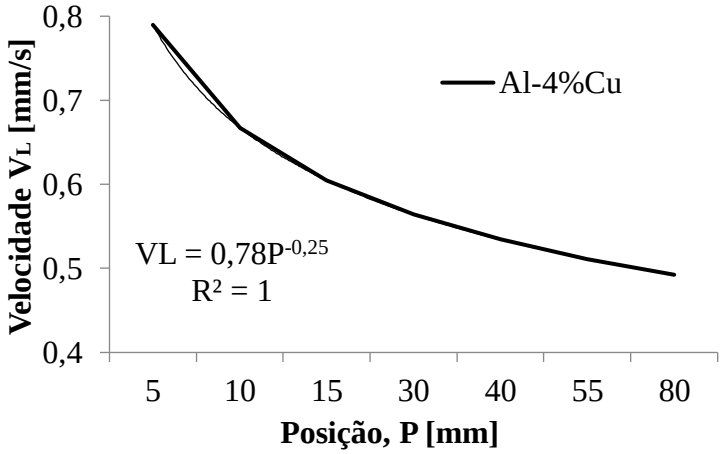

Figura 34: Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote.

Constata-se que a velocidade da isoterma liquidus diminui quando iniciado o processo de solidificação, devido à proximidade com o topo refrigerado. À medida que a interface liquidus/solidus avança, ocorre uma diminuição gradual da velocidade ao longo do tempo, devido ao aumento da resistência térmica da camada solidificada, ou seja, o aumento da região sólida exerce influência na cinética de solidificação, assim como em estudos de Ferreira et al., 2019.

4.5. Tempo local de solidificação, t_{SL} (s)

O tempo local de solidificação está apresentado na Figura 35.

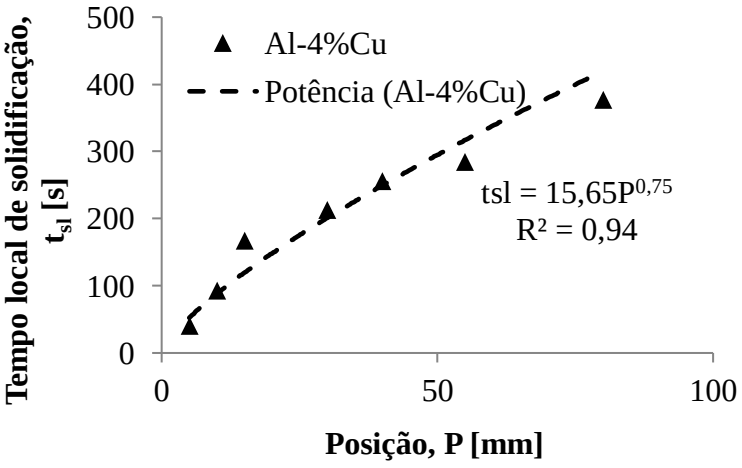

Figura 35: Tempo local de solidificação (t_{sl}) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote.

Verifica-se que o tempo local de solidificação aumenta para posições mais distantes da interface metal/molde, isto ocorre como consequência da diminuição da velocidade de solidificação devido ao aumento do volume de metal solidificado.

4.6. Taxa de resfriamento, $\dot{T}$ (°C/s)

A taxa de resfriamento da isoterma liquidus foi determinada por meio do perfil térmico do lingote de Al-4%Cu, apresentado na Figura 36 em função da posição. O cálculo foi baseado no quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da T_L, em relação ao tempo correspondente para cada posição dos termopares.

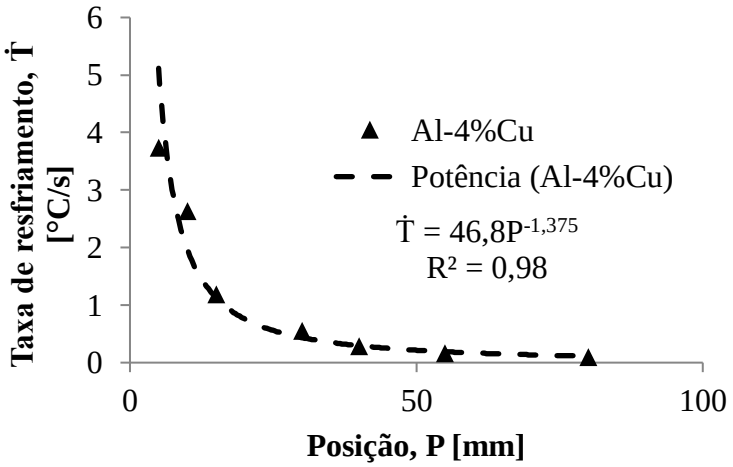

Figura 36: Taxa de resfriamento ($\dot{T}$) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote.

Observa-se que a taxa de resfriamento diminui com o afastamento da interface metal/molde, perfil semelhante ao encontrado para a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L). Os mesmos fatores que influenciaram os resultados de V_L também tiveram efeito sobre $\dot{T}$.

4.7. Gradiente térmico, G_L (ºC/mm).

O gradiente térmico foi determinado por meio dos perfis térmicos do lingote da liga Al-4%Cu, apresentados na Figura 32. O cálculo foi baseado no quociente das taxas de resfriamento e das velocidades de deslocamento da isoterma liquidus correspondentes para cada posição dos termopares, conforme Figura 37.

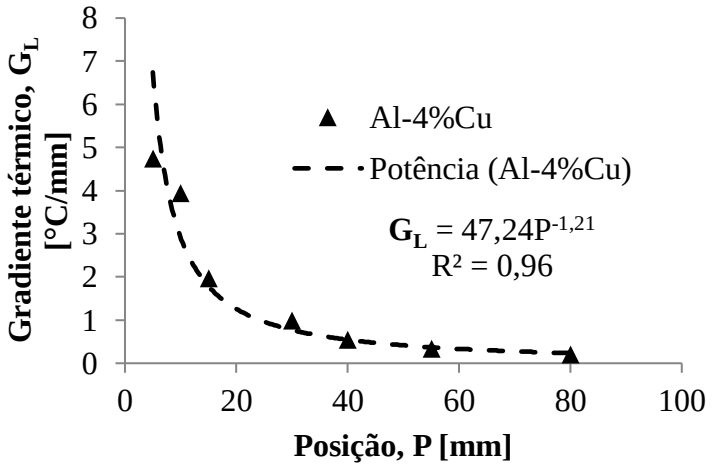

Figura 37: Gradiente térmico (GL) versus posição (P) ao longo do comprimento do lingote.

Constata-se que o gradiente térmico foi maior nas regiões mais próximas ao topo refrigerado. O sistema de refrigeração à água favorece uma maior taxa de solidificação no início do processo, diminuindo gradativamente a mesma.

4.8. Caracterização da macroestrutura

A Figura 38 apresenta o lingote obtido para a solidificação da liga Al-4%Cu com a macroestrutura com predominância colunar.

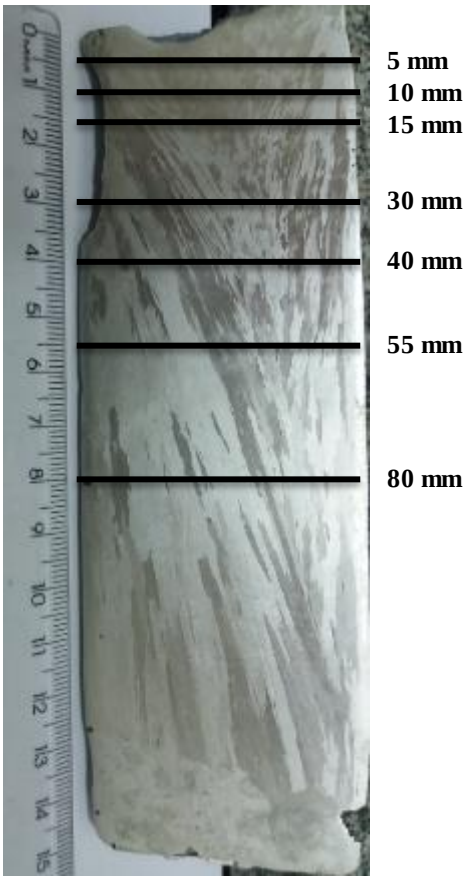

Figura 38: Macroestrutura da liga binária Al-4%Cu.

Nota-se grãos colunares com uma direcionalidade no sentido vertical descendente, atestando a eficácia da extração de calor no processo de solidificação unidirecional, conforme em outros estudos (MEZA, 2012; RODRIGUES et al., 2014; BAPTISTA et al., 2018; FERREIRA et al., 2017; BOEIRA, 2004).

A estrutura colunar é favorecida com o aumento da temperatura de vazamento, com o pré-aquecimento do molde metálico e devido ao experimento de solidificação unidirecional. Teores de soluto baixos também contribuem para a formação de estruturas colunares (GARCIA, 2011; CHRISÓSTIMO, 2019; FERREIRA et al., 2019).

Observou-se também uma leve inclinação que, de acordo com Garcia (2011) pode ser causada por perturbações mecânicas externas durante a solidificação que, mesmo sendo mínima, pode ser suficiente para mudar a direção de crescimento das pontas dendríticas.

Pôde-se notar a presença de grãos equiaxiais na parte inferior do lingote, o que nos remete a uma provável transição colunar – equiaxial (TCE), provocando uma mudança entre os modos de crescimento. É válido ressaltar que esses grãos equiaxiais exerceram um crescimento competitivo com a frente colunar.

4.9. Caracterização da microestrutura

As microestruturas observadas ao longo da seção transversal da liga binária Al-4%Cu solidificada unidirecionalmente, apresentaram morfologia dendrítica em todas as posições (5, 10, 15, 30, 40, 55 e 80) mm a partir da interface metal/molde, conforme apresentado na Figura 39 (a) - (g), respectivamente.

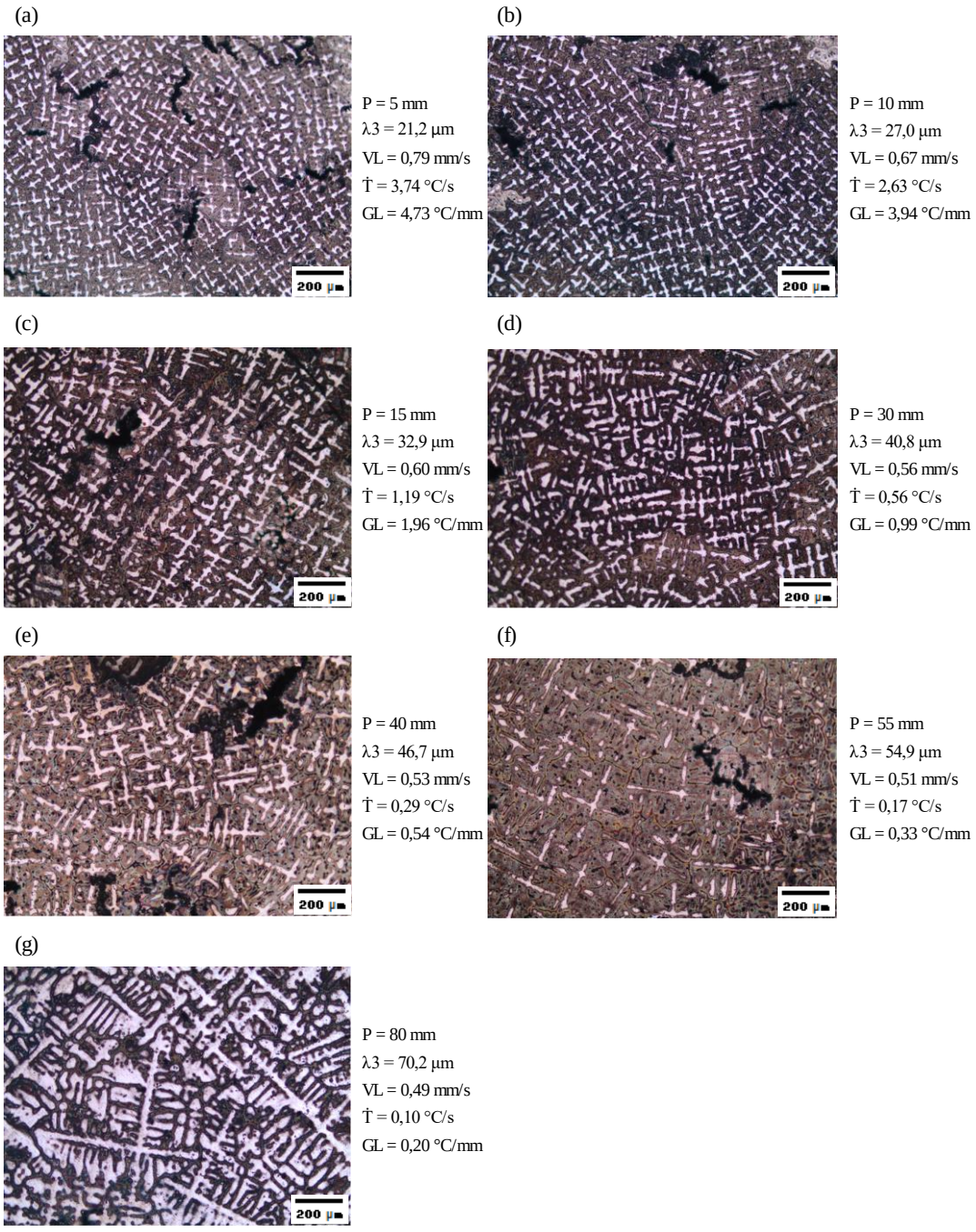

Figura 39: Micrografias obtidas por microscopia óptica na seção transversal da liga Al-4%Cu.

As regiões escuras nas micrografias representam as regiões localizadas entre os braços dendríticos, última região solidificada contendo os solutos segregados durante a solidificação.

Nota-se que todas as micrografias apresentaram porosidades interdendríticas como consequências da rápida solidificação obtida pelo resfriamento forçado realizado nos experimentos.

4.10. Espaçamento dendrítico terciário

A Figura 40 apresenta a evolução dos valores médios medidos dos espaçamentos dendríticos terciários ao longo das posições relativas do lingote, e para cada uma das medidas experimentais são apresentados os desvios máximo e mínimo em relação à média.

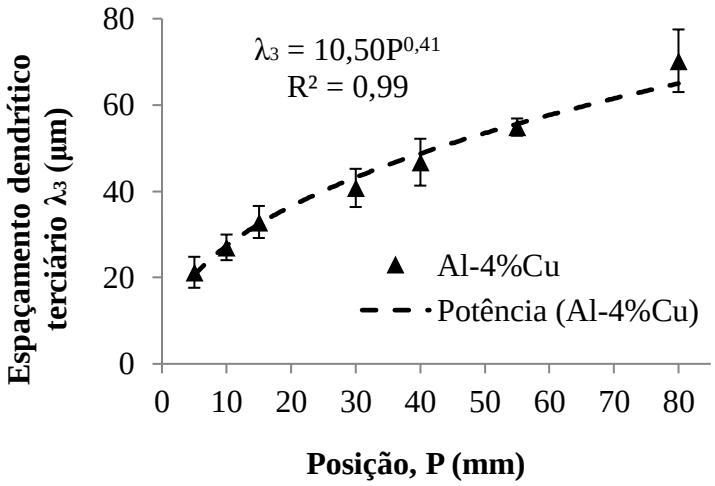

Figura 40: Espaçamentos dendríticos terciários em função da posição.

Observa-se que os espaçamentos dendríticos terciários aumentam na medida em que as posições se afastam do topo do molde. Este fenômeno é explicado pelas variáveis térmicas, velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, taxa de resfriamento e gradiente térmico, que diminuem progressivamente com o afastamento da superfície refrigerada do lingote, devido à resistência térmica crescente da camada solidificada, que ocorre na medida em que a solidificação avança.

Esse comportamento é típico para experimentos realizados em dispositivo de solidificação unidirecional refrigerado a água, e essa tendência foi largamente observada em resultados provenientes de experimentos realizados no GPS/FEM/UNICAMP (CANTÉ, 2009; GOULART, 2010; BRITO, 2016).

As Figuras 41, 42 e 43 apresentam os valores médios experimentais para os espaçamentos dendríticos terciários em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, taxa de resfriamento e gradiente térmico.

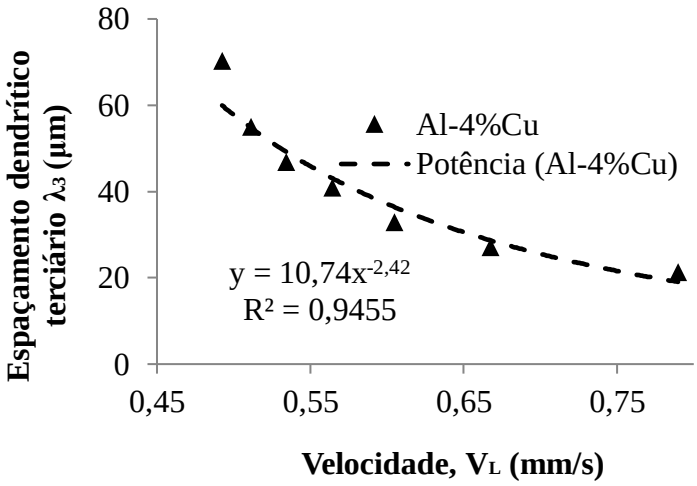

Figura 41: Espaçamentos dendríticos terciários em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus.

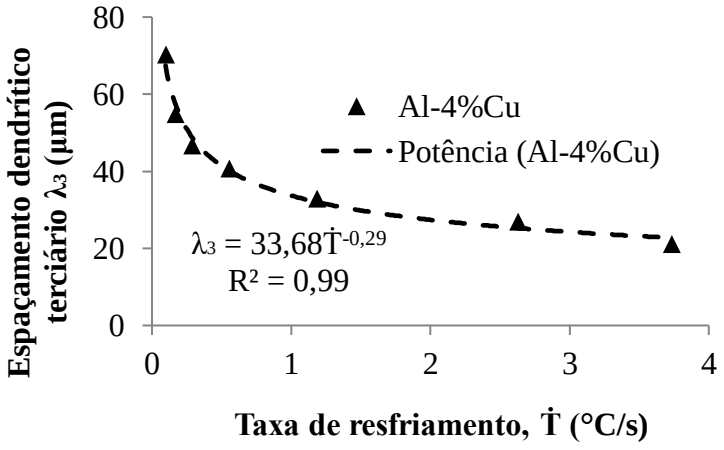

Figura 42: Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento.

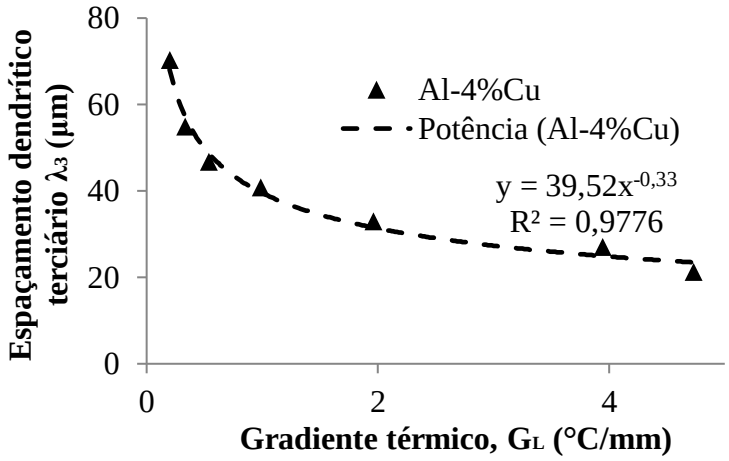

Figura 43: Espaçamentos dendríticos terciários em função do gradiente térmico.

Observa-se que para maiores velociddes de deslocamento da isoterma liquidus, taxa de resfriamento e gradiente térmico, menores são os valores dos espaçamentos dendríticos terciários. Tal fato pode ser explicado em função do fluido de refrigeração impor valores de V_L, $\dot{T}$ e G_L elevados próximo à interface metal/molde os quais diminuem gradativamente durante a solidificação em função do aumento da resistência térmica promovida pela progressiva formação do metal sólido.

Os mesmos podem ser representados por equações na forma de potência em função das variáveis térmicas, por $\lambda_3 = 10{,}74V_L^{-2{,}42}$, $\lambda_3 = 33{,}68\dot{T}^{-0{,}29}$ e $\lambda_3 = 39{,}52G_L^{-0{,}33}$.

De acordo com trabalhos propostos por outros autores (MEZA, 2012; BRITO, 2016; ROSA, 2007) os resultados apresentaram uma boa concordância com o esperado.

4.11. Análise da microssegregação

Os resultados experimentais obtidos na microssegregação são comparados com os modelos analíticos de Scheil, Clyne-Kurz e Kobayashi, em todos os modelos o coeficiente de partição efetivo (kef), numa primeira análise, foi adotado.

No cálculo do coeficiente de redistribuição de soluto efetivo (Equação 2.7) foram consideradas as velocidades obtidas experimentalmente, os parâmetros físicos já apresentados na Tabela 1 e a espessura de camada limite (δ) igual a $1x10^{-2}$ mm (MEZA, 2013).

Na Figura 44 é demonstrado o coeficiente de redistribuição de soluto em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus.

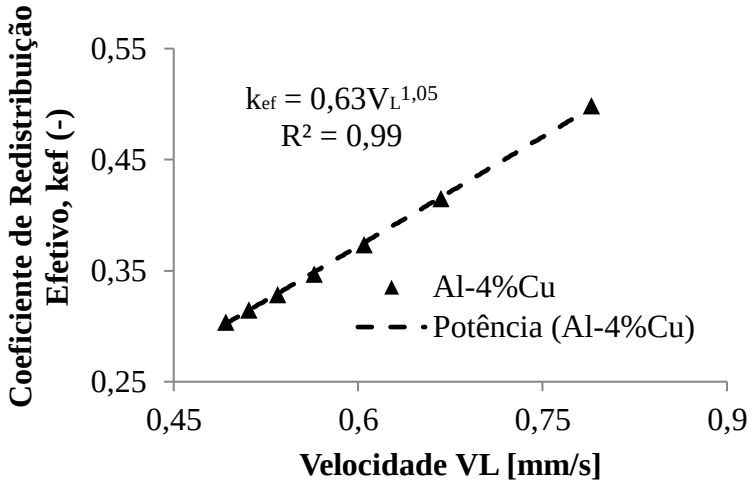

Figura 44: Coeficientes de redistribuição de soluto em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus.

Observa-se que, o coeficiente de redistribuição de soluto efetivo possui uma relação direta com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, visto que, conforme analisado por Burton (1953), o k_{ef} assume valores de k (V_L tendendo a zero) a um (V_L tendendo ao infinito), ou seja, ($k \leq k_{ef} \leq 1{,}0$).

Nas Figuras 45, 46 e 47 são apresentados os perfis de concentração de soluto em função da fração sólida tanto para os resultados experimentais quanto para os cálculos dos modelos analíticos de Scheil, Clyne-Kurz e Kobayashi, considerando as posições de 5 mm, 40 mm e 80 mm, respectivamente e k=0,1.

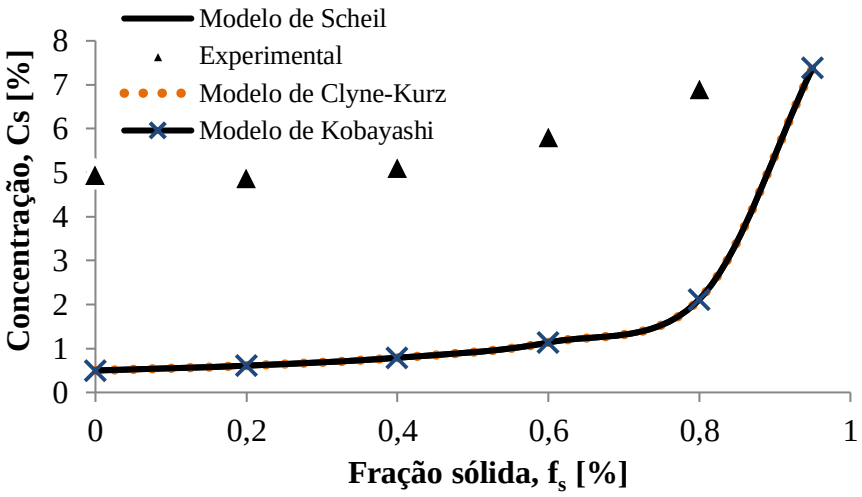

Figura 45: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 5 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com k=0,1.

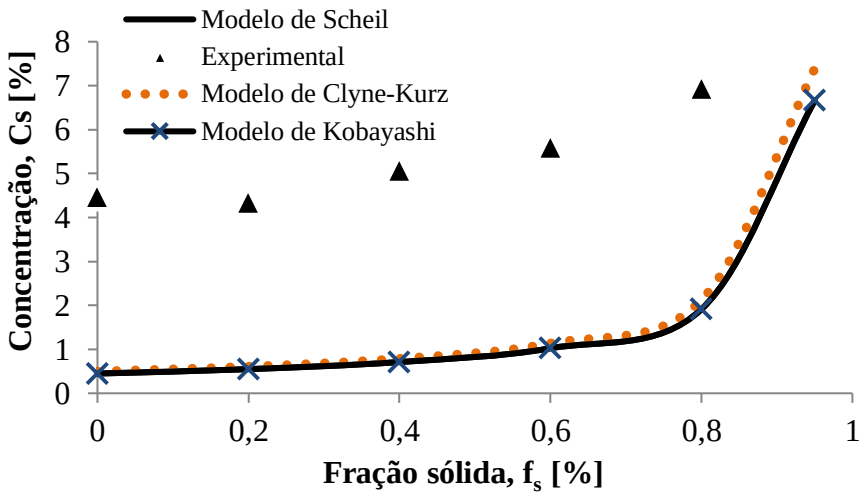

Figura 46: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 40 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com k=0,1.

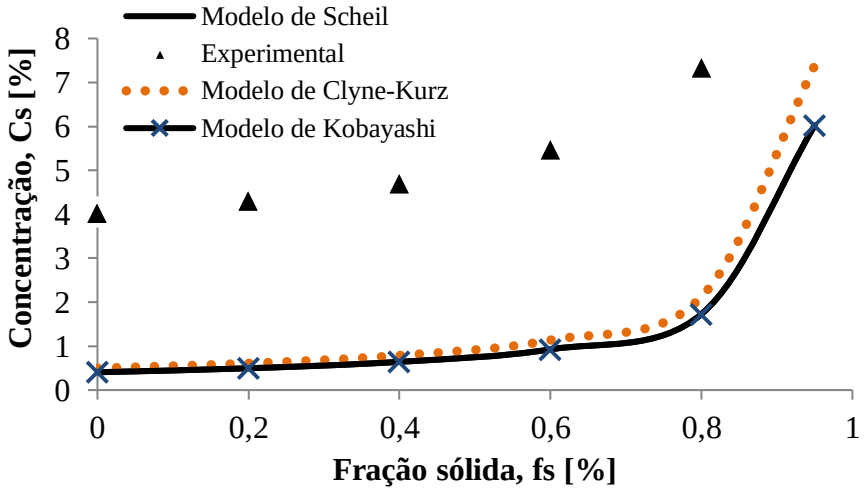

Figura 47: concentração de soluto em função da fração sólida na posição 80 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com k=0,1.

Nas Figuras 48, 49 e 50 são apresentados os perfis de concentração de soluto em função da fração sólida tanto para os resultados experimentais quanto para os cálculos dos modelos analíticos de Scheil, Clyne-Kurz e Kobayashi, considerando as posições de 5 mm, 40 mm e 80 mm, respectivamente e kef obtido em cada uma das posições.

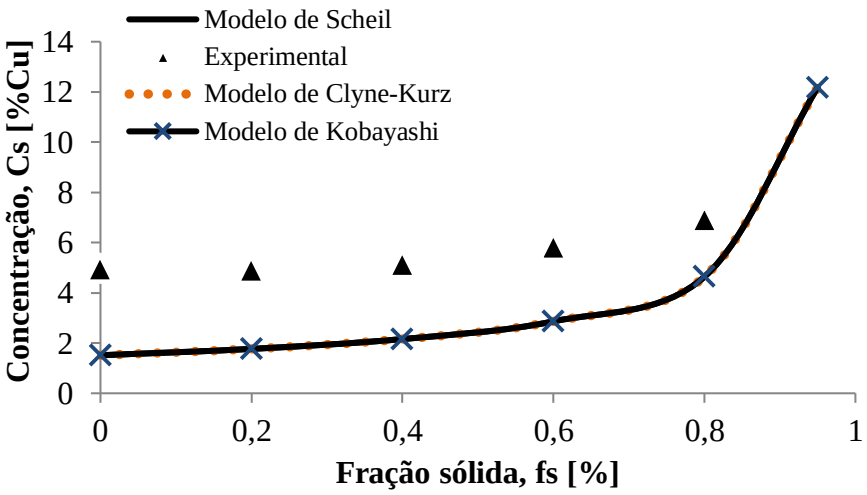

Figura 48: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 5 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos considerando com kef=0,499.

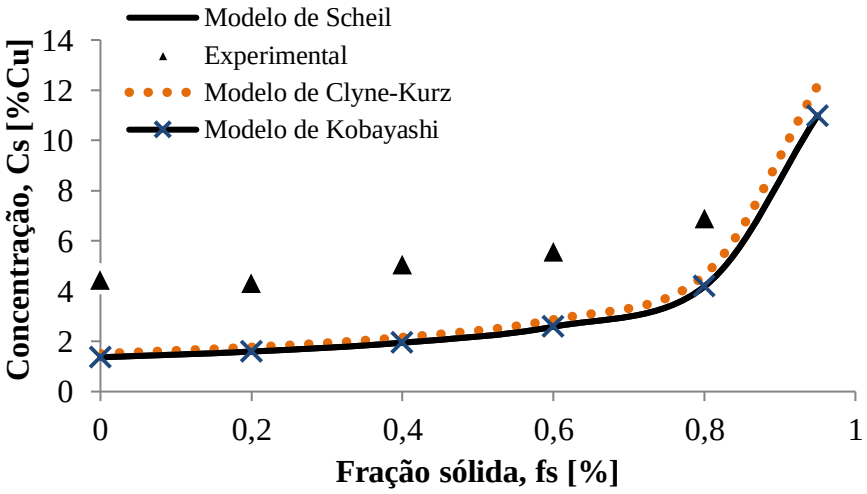

Figura 49: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 40 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com kef=0,347.

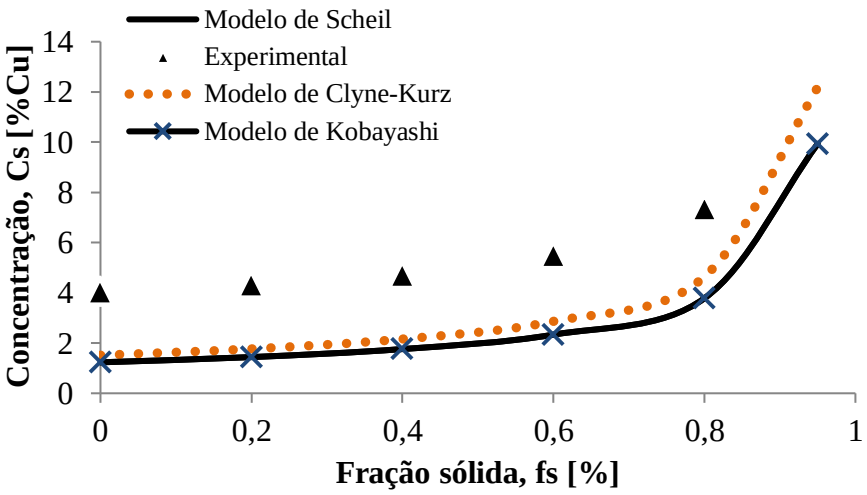

Figura 50: Concentração de soluto em função da fração sólida na posição 80 mm entre os resultados experimentais e modelos analíticos com kef=0,304

Observa-se que a concentração de soluto aumenta com a fração sólida tanto nos resultados experimentais quanto na previsão dos modelos analíticos considerando o k=0,1 e o kef.

Constata-se também que. Mesmo considerando o kef para cada posição, os modelos analíticos considerados neste trabalho não são capazes de representar o perfil de concentração de soluto em função da fração sólida pela discrepância que ocorre entre a evolução da concentração de soluto experimental e a previsão dos modelos analíticos.

Como as equações de Scheil, Clyne-Kurz e Kobayashi não traduziram o comportamento das concentrações médias experimentais, está sendo proposto neste trabalho uma lei experimental que de acordo com Meza (2013) permite descrever o comportamento das concentrações médias de soluto para diferentes velocidades de deslocamento da isoterma liquidus.

A equação experimental se baseia na curva de melhor ajuste ao perfil de microssegregação experimental, conforme demonstrada na Equação (2.20).

$$C_S = C_0 . k_{ef} + a . \exp(b . f_s) \quad (2.20)$$

onde, a e b são constantes experimentais.

Na Figura 51 é apresentado o perfil de concentração de soluto em função da fração sólida pela equação experimental, considerando as posições de 5, 40 e 80 mm.

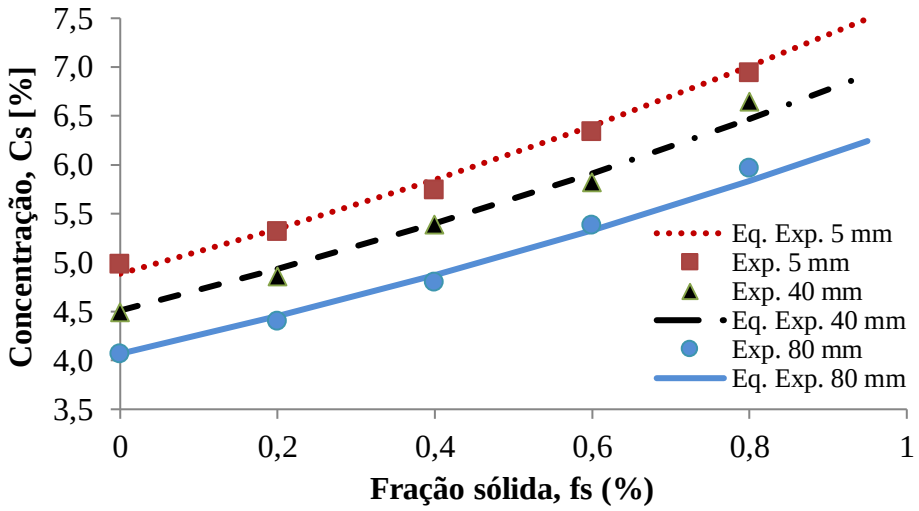

Figura 51: Perfil de concentração de soluto em função da fração sólida considerando a equação experimental.

Pode-se notar que no formato proposto, a equação experimental representa bem a evolução da microssegregação em toda a faixa de velocidades analisada para a liga binária Al-4%Cu em comparação com os resultados experimentais obtidos no presente trabalho. Para a constante "a" foram encontrados os valores de 4,862, 4,496 e 4,056 para as posições de 5 mm, 40 mm e 80 mm, respectivamente. Já para a constante "b" foi encontrado o valor de 0,452 para as três posições analisadas.

A equação experimental permitiu uma melhor estimativa dos perfis de concentração de soluto ao longo da fração sólida. A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros empregados na equação experimental.

Tabela 5: Parâmetros das equações experimentais para o perfil de microssegregação.

Posição (mm)	V_L (mm/s)	k_{ef}	a	b
5	0,7897	0,499	4,862	0,452
40	0,5641	0,347	4,496	0,452
80	0,4925	0,304	4,056	0,452

Podemos concluir que o parâmetro "a" na equação experimental depende da velocidade da isoterma liquidus, enquanto o parâmetro "b" depende da composição da liga. De acordo com Chrisóstimo (2019), a velocidade da isoterma liquidus desempenha um papel importante na microssegregação. Por exemplo, se a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus não fosse levada em consideração no cálculo do coeficiente de redistribuição de soluto efetivo e

fosse considerado o coeficiente de redistribuição de equilíbrio (k=0,1), a composição inicial seria aproximadamente 0,4% de Cu.

4.12. Análise da microdureza Vickers

O ensaio de microdureza Vickers foi realizado nas sete posições em que cada termopar ocupa do lingote. A Tabela 6 apresenta os resultados da microdureza encontrada para Al-4%Cu.

Tabela 6: Resultados do ensaio de microdureza Vickers para a liga binária Al-4%Cu.

Posições (mm)	HV	U (95,45%)
5	61,98	2,88
10	60,53	1,94
15	60,19	4,16
30	59,08	3,80
40	57,36	3,79
55	55,90	3,29
80	55,56	3,11

A Figura 52 mostra o perfil de microdureza Vickers (HV) em função da posição ao longo do comprimento do lingote, tendo como objetivo estabelecer uma correlação entre parâmetros da microestrutura e a evolução da microdureza.

Pode-se notar que durezas mais elevadas estão associadas às posições mais próximas da fonte extratora de calor, ou seja relacionada com microestruturas mais refinadas, isto é, com menor λ_3.

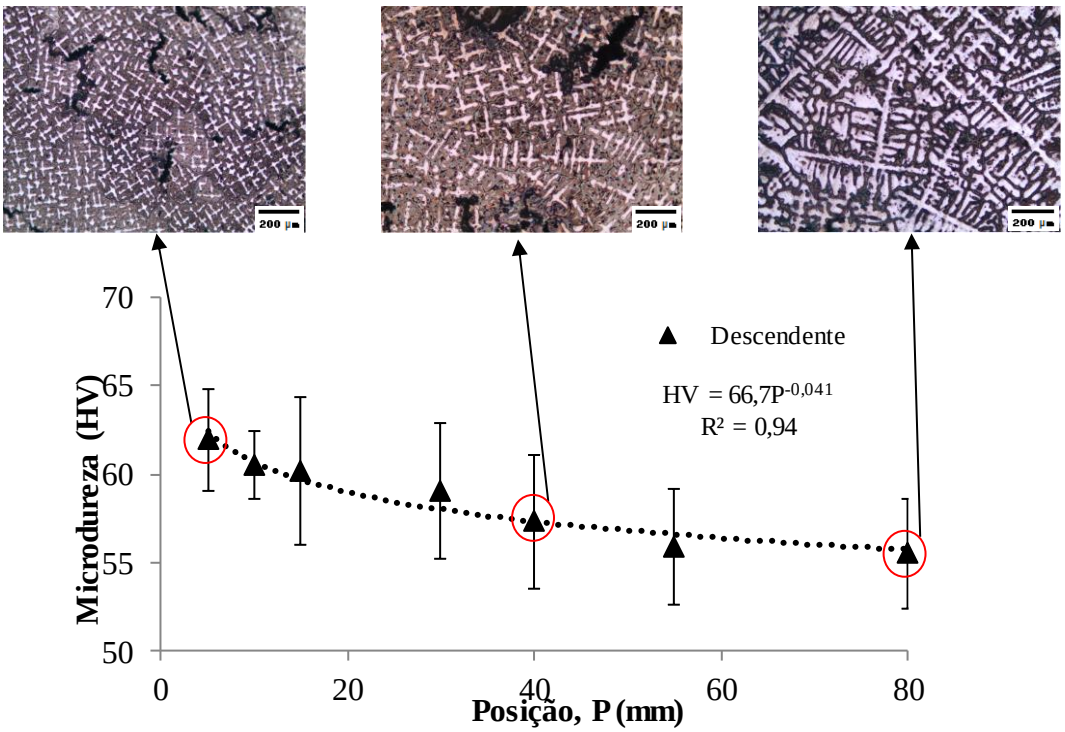

Figura 52: Microdureza Vickers em função da posição a partir do topo refrigerado do lingote.

A partir das correlações existentes entre microdureza, variáveis térmicas e espaçamento dendrítico terciário, uma equação através de regressão linear multivariada, R-quadrado ajustado igual a 0,99 com nível de confiança em 95%, foi obtida para predizer a microdureza, conforme apresentada na Equação (2.21).

$$HV = 11{,}994 + 79{,}326VL - 11{,}397\dot{T} + 6{,}046GL + 0{,}062\lambda 3 \qquad (2.21)$$

Com a Equação (2.21) nota-se que a variável que mais influenciou na microdureza foi a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus.

Na correlação da microdureza com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, mostrada na Figura 53, pode-se observar que a microdureza da liga aumenta com o aumento da velocidade, o que concorda com trabalhos da literatura que relacionam dureza com a escala da microestrutura (FILHO, 2013; CAMPOS JÚNIOR, 2017).

A relação da microdureza Vickers em função da velocidade pode ser expressa pela função $HV = 66{,}45VL^{0{,}23}$.

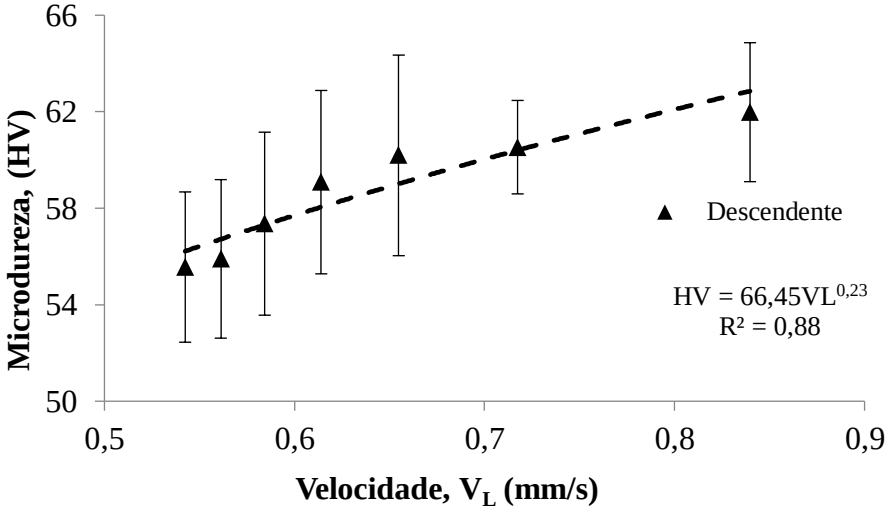

Figura 53: Microdureza Vickers em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus.

4.13. Comparação da microssegregação com os resultados experimentais para a solidificação vertical ascendente

As Figuras 54, 55 e 56 mostram as comparações da microssegregação entre os resultados obtidos neste trabalho através de experimentos realizados no dispositivo de solidificação descendente com os resultados experimentais de solidificação ascendente, obtidos por Chrisóstimo (2019) para as posições de 5, 40 e 80 mm.

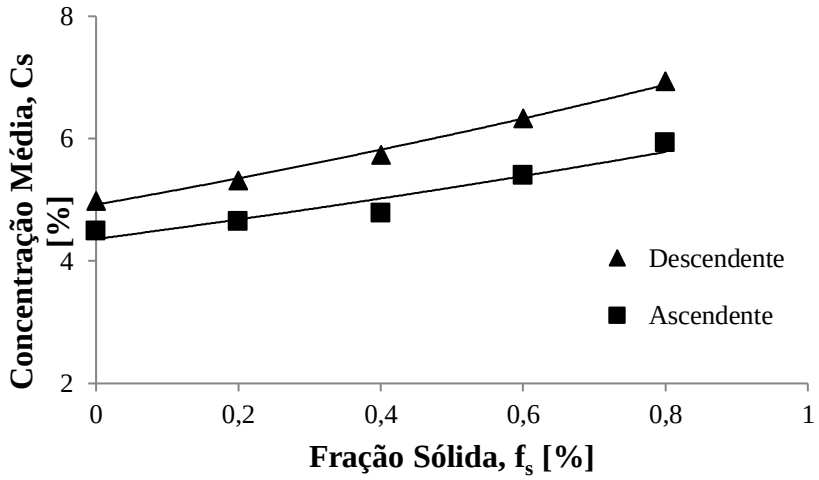

Figura 54: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microssegregação em função da fração sólida na posição de 5 mm.

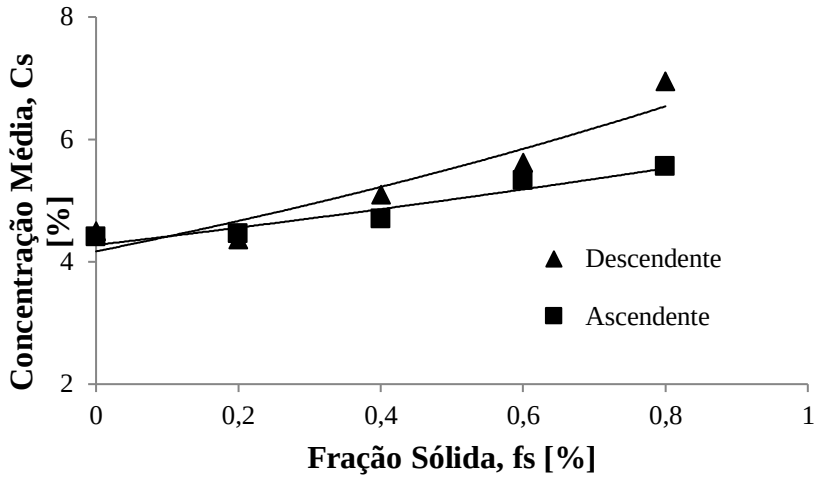

Figura 55: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microssegregação em função da fração sólida na posição de 40 mm.

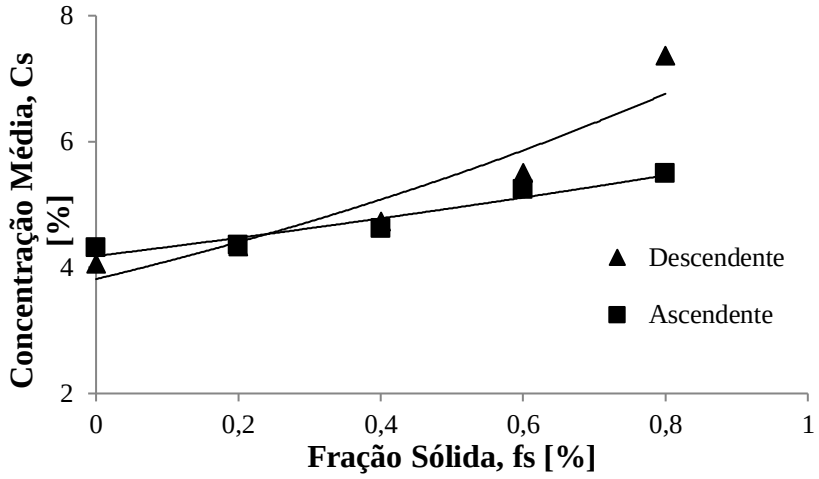

Figura 56: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microssegregação em função da fração sólida na posição de 80 mm.

Nota-se que, de acordo com a Figura 54, a microssegregação obtida experimentalmente é menor na solidificação ascendente.

A velocidade nessa posição (5 mm) é de 0,79 mm/s no sentido descendente e 0,44 mm/s no sentido ascendente, ou seja, uma diferença de 0,35 mm/s nas velocidades, o que pode ter afetado nos perfis de concentração. Outro fator que pode ter contribuído para esse resultado é a taxa de resfriamento que foi superior à solidificação ascendente, nessa posição.

Já nas posições 40 e 80 mm (Figuras 55 e 56, respectivamente), essa diferença nas velocidades cai para (0,53 mm/s para ascendente e 0,36 mm/s para descendente) 0,17 mm/s e (0,49 mm/s para ascendente e 0,30 mm/s para descendente) 0,19 mm/s, o que não apresenta uma mudança significativa a ponto de provocar o deslocamento entre os perfis de concentração.

Por outro lado, houve também uma inversão nas taxas de resfriamento, ou seja, as taxas no sentido ascendente agora estão acima daquelas no sentido descendente.

De acordo com estudos de Sarreal (1986), a microssegregação diminui em ligas de Al-Cu com o aumento da taxa de resfriamento, fato que ocorreu no presente trabalho. O mesmo tipo de comportamento foi observado por estes autores para ligas Al-Si.

Segundo Martorano (2000), a diminuição do nível de microssegregação com o aumento da taxa de resfriamento é explicada através do acúmulo de soluto no líquido junto à ponta do braço de dendrita. Este acúmulo de soluto tem o efeito de aproximar a concentração do primeiro sólido a se formar (ponta do braço) da concentração média da liga, diminuindo a microssegregação.

4.14. Comparação das variáveis térmicas para a solidificação vertical ascendente

As Figuras 57 e 58 mostram as comparações entre os resultados obtidos neste trabalho através de experimentos realizados no dispositivo de solidificação descendente com os resultados experimentais de solidificação ascendente, obtidos por Chrisóstimo (2019), para as variáveis térmicas velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e taxa de resfriamento.

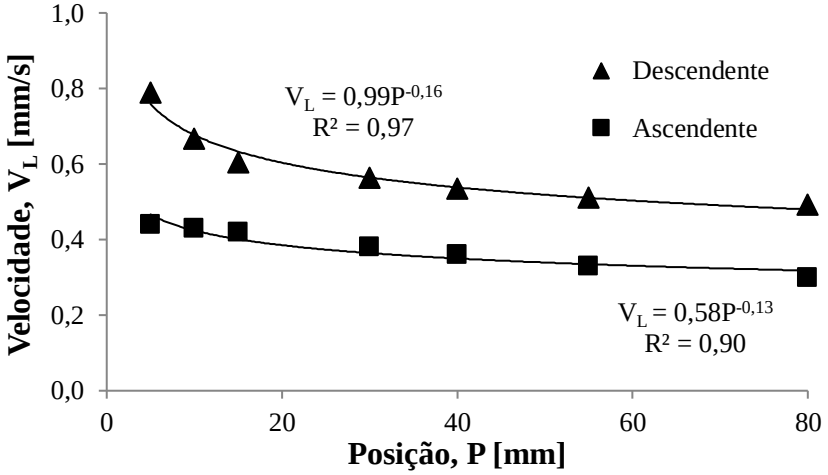

Figura 57: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição.

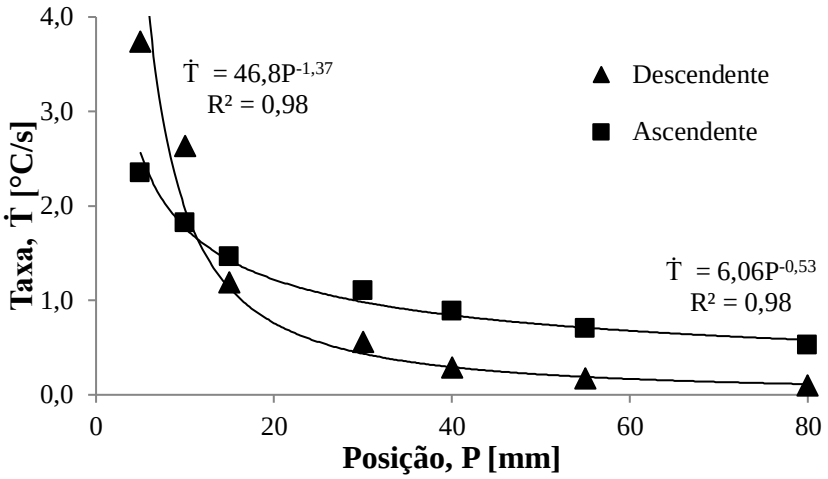

Figura 58: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a taxa de resfriamento em função da posição.

Observa-se que na Figura 57, a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição para a solidificação descendente apresenta valores maiores do que os obtidos para a solidificação no sentido ascendente.

Como o Cu (ρ=8,96 g/cm3) possui uma densidade maior que o Al (ρ=2,7 g/cm3), a tendência é o soluto se afastar da interface, facilitando o seu avanço, o que é otimizado pelo efeito convectivo na solidificação descendente.

Nota-se conforme a Figura 58 que, a taxa de resfriamento em função da posição para a solidificação descendente apresenta valores maiores do que os obtidos para a solidificação ascendente nas posições iniciais de solidificação e menores nas posições mais afastadas do topo refrigerado.

De acordo com Canté (2009) a força peso, além do contato estabelecido entre o topo refrigerado e o material, atua no sentido de deslocar o lingote do contato com o topo, provocando mais precocemente uma situação de maior resistência térmica na interface metal/molde na solidificação descendente, influenciando na cinética da transformação líquido/sólido.

Esse fato se deve a brusca diminuição de temperatura nas posições iniciais da solidificação descendente em comparação com a ascendente devido a força da gravidade atuar no mesmo sentido da solidificação descendente.

Mas à medida que o material solidifica, o contato estabelecido entre o metal e molde é favorecido pelo peso do lingote na solidificação ascendente. Dessa forma, a taxa de solidificação da descendente é superestimada e diminui conforme a interface metal/molde avança.

4.15. Comparação dos espaçamentos terciários em função da posição

A Figura 59 mostra a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho através de experimentos realizados no dispositivo de solidificação descendente com os resultados experimentais de solidificação ascendente obtidos por Chrisóstimo (2019), para os espaçamentos dendríticos terciários em função da posição.

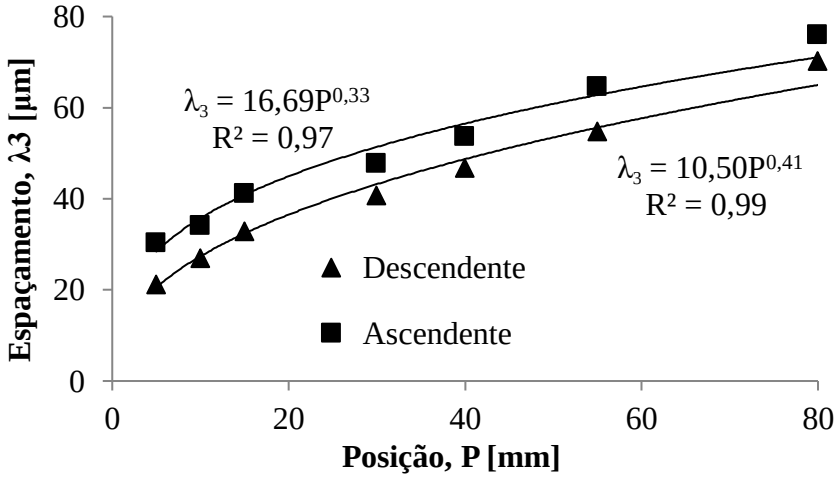

Figura 59: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para os espaçamentos terciários em função da posição.

Nota-se que, os espaçamentos dendríticos terciários para a solidificação vertical ascendente foram maiores que os obtidos para a solidificação descendente, visto que, acontece um movimento convectivo por diferença de densidade no sentido descendente de solidificação e, assim, correntes convectivas no líquido adjacente à frente de solidificação são formadas.

Segundo Spinelli et al., (2004), a primeira situação (caso ascendende) ajuda o transporte radial de material e favorece espaçamentos maiores, enquanto a segunda situação (caso descendente) potencializa o efeito da rejeição de soluto e a necessidade da segregação lateral, o que favorece a redução dos espaçamentos dendríticos.

Nesse sentido, é possível prever que na solidificação vertical descendente o desarranjo da estrutura dendrítica, provocado pela segregação lateral do soluto, possa estar instabilizando as paredes laterais dos braços dendríticos secundários estimulando o crescimento de braços dendríticos terciários que passam a se desenvolver rapidamente como ramificações primárias potencializadas pelo efeito da gravidade que atua na mesma direção do avanço da solidificação, refinando assim a estrutura. O mesmo efeito foi observado por Nogueira et al., (2012).

4.16. Comparação da microdureza Vickers

A Figura 60 mostra a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho através de experimentos realizados no dispositivo de solidificação descendente com os resultados experimentais de solidificação ascendente obtidos por Chrisóstimo (2019), para a microdureza Vickers em função da posição.

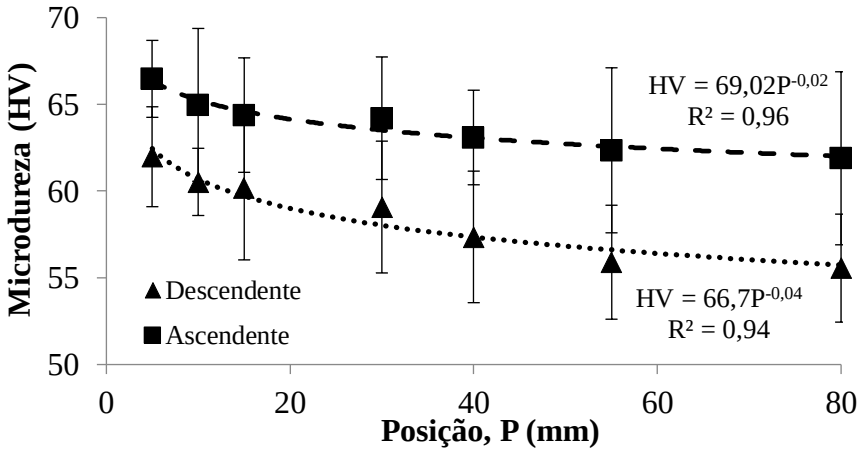

Figura 60: Comparação dos resultados nos diferentes sentidos de solidificação para a microdureza.

Observa-se que ambas as curvas mostram a mesma tendência, ou seja, a dureza diminui suavemente com a posição, o que está relacionado com as variáveis térmicas.

De uma forma geral o perfil de dureza não varia bruscamente ao longo dos lingotes, visto que, no sentido ascendente a maior dureza na posição de 5 mm é de 66,47 HV e na última posição (80 mm) a dureza encontrada foi da ordem de 62,89 HV, o que não é uma diferença expressiva de dureza.

No caso do sentido descendente, temos 61,98 HV no topo do lingote e 55,56 HV na sua base, novamente uma variação suave ao longo da peça. Essas pequenas variações de dureza ao longo dos lingotes podem ser explicadas pela taxa de solidificação ou velocidades aplicada em ambos os experimentos.

Assim como para a solidificação descendente, foi obtida uma equação através de regressão linear multivariada, R-quadrado ajustado igual a 0,99 com nível de confiança em 95% para a solidificação ascendente, a fim de predizer a microdureza, conforme apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Regressão linear multivariada nos dois sentidos de solidificação.

	Regressão linear multivariada	**F de sig.**	**R-quad.**
Ascendente	$HV = 62{,}259 + 77{,}61V_L - 8{,}813\dot{T} + 5{,}464G_L - 0{,}0262\lambda_3$	0,017	0,991
Descendente	$HV = 11{,}994 + 79{,}326V_L - 11{,}397\dot{T} + 6{,}046G_L + 0{,}062\lambda_3$	0,005	0,997

5. CONCLUSÃO

Os resultados das variáveis térmicas da liga ao longo do lingote tiveram o seguinte comportamento: a VL, a $\dot{T}$ e o GL possuíram relação inversa, ou seja, com o aumento da distância da interface metal/molde, estas variáveis foram reduzidas. Consequentemente, o t_{SL} aumentou com o afastamento da base do lingote que foi refrigerada, portanto, uma relação direta.

A análise da macroestrutura indica que, a estrutura obtida foi majoritariamente colunar ao longo do lingote, com grãos equiaxiais na parte inferior do mesmo, o que nos remeteu a uma provável transição colunar – equiaxial.

A análise microestrutural indica que houve uma estrutura dendrítica predominante em todas as posições analisadas do lingote.

Sobre os resultados de espaçamentos dendríticos, percebeu-se que os espaçamentos terciários aumentaram com o afastamento da interface metal/molde do lingote devido à redução das variáveis térmicas (VL, $\dot{T}$ e GL).

O coeficiente de redistribuição de soluto da liga foi determinado ao longo do lingote e a correlação do mesmo com a velocidade da isoterma liquidus foi significativa.

Os modelos analíticos de Scheil, Clyne-Kurz e Kobayashi não foram adequados para prever o perfil de microssegregação desta liga sob as condições experimentais consideradas, devido às discrepâncias significativas encontradas. Entretanto, uma equação experimental foi desenvolvida, baseando-se nas curvas de melhor ajuste aos resultados de concentração de soluto obtidos através da medição com MEV/EDS nos espaçamentos dendríticos terciários. A equação experimental apresentou a seguinte configuração:

$$C_S = C_0.k_{ef} + a.\exp(b.f_s)$$

Assim, o parâmetro “a” na equação experimental depende da velocidade da isoterma liquidus, enquanto o parâmetro “b” depende da composição da liga.

Em relação a microdureza percebeu-se que, as mais elevadas estão associadas às posições mais próximas da fonte extratora de calor e a variável térmica que mais influenciou na microdureza na solidificação unidirecional vertical descendente foi a velocidade de

deslocamento da isoterma liquidus. Com isso, foi possível prever uma equação multivariada com a seguinte configuração:

$$HV = 11{,}994 + 79{,}326VL - 11{,}397\dot{T} + 6{,}046GL + 0{,}062\lambda 3$$

Nas comparações entre os resultados da solidificação ascendente e descendente, concluiu-se que:

Para as variáveis térmicas, maiores foram os valores da V_L para a solidificação descendente devido a tendência do soluto se afastar da interface por possuir maior densidade, além do contato estabelecido entre o topo refrigerado e o material.

A $\dot{T}$ para a solidificação descendente apresentou valores maiores do que os obtidos para a solidificação ascendente nas posições iniciais e menores nas posições mais afastadas do topo refrigerado, devido a brusca diminuição da temperatura nas posições iniciais. À medida que o material solidificou, o contato estabelecido entre o metal e molde foi favorecido pelo peso do lingote na solidificação ascendente. Dessa forma, a taxa de solidificação da descendente foi superestimada e diminuiu conforme a interface metal/molde avança.

Notou-se que, os espaçamentos foram menores na solidificação descendente devido ao efeito da rejeição de soluto e a necessidade da segregação lateral, o que favorece a redução dos espaçamentos dendríticos.

Para a microssegregação, em 5 mm, a V_L foi maior na descendente (diferença de 0,35 mm/s) e nessa posição, a $\dot{T}$ foi maior na descendente. Já para as posições de 40 e 80 mm, a diferença da V_L foi menor (0,17 mm/s para 40 mm e 0,19 mm/s para 80 mm), por outro lado, a $\dot{T}$ no sentido ascendente foi maior que no sentido descendente. De acordo com a literatura, a microssegregação diminui em ligas de Al-Cu com o aumento da taxa de resfriamento, fato que ocorreu no presente trabalho.

Em relação a microdureza, também foi possível obter uma equação através de regressão linear multivariada para a solidificação ascendente, com a seguinte configuração:

$$HV = 62{,}259 + 77{,}610VL - 8{,}813\dot{T} + 5{,}464GL + 0{,}262\lambda 3$$

Concluiu-se que, a variável que mais influenciou na microdureza para a solidificação unidirecional ascendente também foi a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e ambas as curvas mostraram a mesma tendência, ou seja, a dureza diminuiu suavemente com a posição, o que está relacionado com as variáveis térmicas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar comparativamente os resultados deste estudo com a solidificação unidirecional vertical horizontal.

Estudar a microssegregação para espaçamentos dendríticos primários e secundários na solidificação unidirecional vertical ascendente, descendente e horizontal.

Estudar a microdureza na solidificação unidirecional vertical horizontal.

Realizar experimentos variando a composição da liga e comparar com os resultados obtidos no presente trabalho.

7. REFERÊNCIAS

ABNT NBR NM ISSO 6507-1. Materiais metálicos – Ensaio de dureza Vickers Parte 1: Método de ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2008.

BAPTISTA, L. A. S.; FERREIRA, A. F.; PARADELA, K. G.; SILVA, D. M.; CASTRO, J. A. Experimental investigation of ternary Al-Si-Cu alloy solidified with unsteady-state heat flow conditions, Materials Research-Ibero-american Journal of Materials, v. 8, p. 1515-1521, 2018.

BESKOW, A. B., Estudo da Solidificação Unidirecional Ascendente para Obtenção de Estruturas Colunares Grosseiras, Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

BILONI, H. Estado atual da pesquisa na área da solidificação de metais e ligas, Revista Metalurgia, v. 26, n. 155, p. 803-823, 1970.

BOEIRA, A. P. Macrossegregação e Formação de Poros na Solidificação de ligas Al-Cu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

BOWER T. F.; FLEMINGS M. C.; Formation of Chill Zone in Ingot Solidification. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 239, p. 216, 1967.

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

BRODY, H. D.; FLEMINGS, M. C. Trans. TMS-AIME 236, p. 615, 1966.

BURTON J. A.; PRIM, R. C.; SLICHTER, W. P. The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical. The Journal of Chemical Physics, v. 21, p. 187, 1953.

CAMPOS JÚNIOR, A. A. D. Parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e propriedades em tração de liga ternária Al-Sn-Cu, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2017.

CANTÉ, M. V. Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2009.

CHALMERS, B. Principles of solidification, Ed. John Wiley & Sons, 2 ª Edição, 1964.

CLYNE, T.W.; KURZ, W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion, Metallurgical Transactions, v. 12A, p. 965-971, 1981.

COUTINHO, T. A. Metalografia de não-ferrosos, Editora: Edgard Blücher, São Paulo, 1980.
CHRISÓSTIMO, W. B. Efeito do superaquecimento na microssegregação, formação macro e microestru-tural da liga hipoeutética Al-4%Cu, Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.

DA SILVA, M. A. P. S. Solidificação transitória de ligas hipomonoeutéticas e monotéticas do Sistema Al-Bi, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2008.

DIAS FILHO, J. M.; KIKUCHI, R. H.; COSTA, T. A. P. S.; MOREIRA, A. L. S.; ROCHA, O. F. L. Influência das Variáveis Térmicas Sobre os Espaçamentos Dendríticos Terciários durante a Solidificação Direcional Horizontal da Liga Al-6%Cu, Revista Matéria, v. 20, p. 47-63, 2015.

FERREIRA A. F.; PARADELA, K. G.; FELIPE JR, P.; ALCÂNTARA JR, Z; GARCIA, A. Phase-Field Simulation of Microsegregation and Dendritic Growth During Solidification of Hypoeutectic Al-Cu alloys, Materials Research, v 20, n. 2, p. 423-429, 2017.

FERREIRA, A. F.; CHRISÓSTIMO, W. B.; SALES, R. C.; GARÇÃO, W. J.; SOUSA, N. P. Effect of pouring temperature on microstructure and microsegregation of as-cast aluminum alloy, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 102, p. 1-9, 2019.

FILHO, J. M.; ROCHA, O. L. Characterization of the Al-3wt.%Si alloy in unsteadystate horizontal directional solidification. Mater. Res., v. 16, n. 4, p. 874-883, 2013.

FLEMINGS, M. C., Solidification Processing, Nova York: MGraw Hill, 1974.

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

GOULART, P. R. Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2005.

GOULART, P. R. Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com as propriedades mecânicas, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2010.

HUNT, J. D.; LU, S. Z. Numerical Modeling of Cellular Array Growth: Spacing and Structure Predictions, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, p. 611-623, 1996.

KOBAYASHI S. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification based on a colunar dendrite model, Transactions ISIJ, v. 28, p. 728-735, 1988.

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

KURZ, W.; FISHER, D. J. Fundamentals of Solidification. Tras. Tech Publications LTD, Switzerland, 2002.

LEAL, J. F. Microssegregação e tratamentos térmicos de homogeneização em ligas Urânio-Nióbio (U-Nb), Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.

MAGER, B. R. Comportamento Microestrutural da Liga Eutetóide Zn-22%Al em relação à Taxa de Solidificação e ao Evelhecimento, Dissertação de mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MCCARTNEY, D. G.; HUNT, J. D. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys, Acta Metallurgica, v. 29, p. 1851-1863, 1981.

MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; JÚNIOR, E. H. Aplicabilidade da teoria clássica de nucleação modificada (CD-CNT) à cristalização de polímeros, Polímeros: Ciência de Tecnologia, v. 1, p. 15-20, 1992.

MARTORANO, M. A; CAPOCHI, J. D. T. Microssegregação em Ligas Metálicas Binárias. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, 2000.

MEZA, E. S. Modelagem analítica e numérica da solidificação de ligas binárias: análise de fatores de influência, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

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

MOUTINHO, D. J. C. Análise da evolução microestrutural e da formação de macrossegregação e microporosidades na solidificação unidirecional transitória de ligas ternárias Al-Cu-Si. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

NOGUEIRA, M. R.; CARVALHO, D. B.; MOREIRA, A. L.; DIAS FILHO, J. M.; ROCHA, O. L. Espaçamentos dendríticos primários da liga Sn-5%Pb solidificada direcionalmente em um sistema horizontal, Revista Matéria, v. 17, n. 2, p. 1009–1023, 2012.

OHNAKA, I.; Mathematical Analysis of Solute Redistribution during Solidification with Diffusion in Solid Phase, Transation ISIJ, v.26, p. 1045-1051, 1986.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K.; Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys, Journal of Crystal Growth, v. 129, p. 137-146, 1975.

OSÓRIO W. R.; GARCIA A. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition, Materials Science Engineering A, v. 325, p. 103-11, 2002.

PAES, M. Obtenção e caracterização de novas ligas Al-Si-Mg para tixoconformação. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

PERES, M. D.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. Macrostructural and microstructural development in Al–Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. Journal of Alloys and Compounds. v. 381, p. 168–181. 2004.

ROCHA, O. L.; SIQUEIRA C. A.; GARCIA, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. Materials Science and Engineering A. v. 347, n. 1-2, p. 59 - 69, 2003.

RODRIGUES, J. R. P.; MELO, M. L. N. M.; EID, M. A.; NEVES, T. E. S. B.; JUNIOR, A. S. A. Comparative study of solidification of Al-Cu alloy under flow of cylindrical radial heat and the unidirectional vertically. Journal ActaScientlarum, v. 364, p. 623-628, 2014.

ROSA, D. M. Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.

SÁ, F. A.; ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C.A. The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. Materials Science and Engineering A, v. 373, p. 131-138, 2004.

SARREAL, J. A.; ABBACHIAN, G. J. Metallurgical and Materials Transactions. A, v. 17A, p. 2063-73, 1986.

SIQUEIRA, C. A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. The Columnar to Equiaxed Transition during Solidification of Sn-Pb Alloys. Journal of Alloys and Compounds, v. 351, p. 126-134, 2003.

SMITH, W. F., HASHEMI, J. Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais. AMGH Editora Ltda, 5ª edição, 2012.

SPINELLI, J. E.; ROSA, D. M.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al–Cu alloys. Materials Science and Engineering A, v. 383, Issue 2, p. 271-282, 2004A.

VARGEL, C. Corrosion of Aluminium. Elsevier, p. 63, 2004.

WAINER, E.; BRANDI, S.D.; MELLO, F.D.H. Soldagem-processos e metalurgia, São Paulo, SP: Editora Edgar Blücher Ltda, 2002.

8. PRODUÇÕES NO MESTRADO

SOUSA, N. P.; DA SILVA, C. F.; ZENÓBIO, I. R.; FREITAS, P. G. M.; MEDEIROS, R. G. C. Topographic and Roughness Characterization by Confocal Microscopy, American Journal of Engineering Research, v. 7, Issue 9, p. 37-44, 2018.

DA SILVA, C. F.; **SOUSA, N. P.**; MEDEIROS, R. G.; ZENÓBIO, I. R.; FREITAS, P. G. M. Optical Characterization of a Silicon Wafer Semiconductor, American Journal of Engineering Research, v. 7, Issue 9, p. 22-26, 2018.

SOUSA, N. P.; GARÇÃO, W. J.; CHRISÓSTIMO, W. B.; SALES, R. C.; FERREIRA, A. F. Análise das variáveis térmicas e correlação com os espaçamentos dendríticos e microssegregação na solidificação unidirecional da liga binária Al-4%Cu, Cadernos UniFOA, v. 14, n. 40, p. 5-17, 2019.

FERREIRA, A. F.; CHRISÓSTIMO, W. B.; SALES, R. C.; GARÇÃO, W. J.; **SOUSA, N. P.** Effect of pouring temperature on microstructure and microsegregation of as-cast aluminum alloy, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, v. 102, p. 1-9, 2019.