

Universidade Federal Fluminense

Polo Universitário de Volta Redonda

Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda

Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo experimental das variáveis térmicas
de solidificação, macro/microestruturas formadas,
porosidade 3D e microdureza da liga quaternária
Al-5%Si-4%Cu-1%Ni solidificada
unidirecionalmente**

**UNIVERSIDADE
FEDERAL
FLUMINENSE**

VOLTA REDONDA

2025

MATHEUS CARVALHO NASCIMENTO

**“Estudo experimental das variáveis térmicas de solidificação,
macro/microestruturas formadas, porosidade 3D e microdureza da liga quaternária Al-
5%Si-4%Cu-1%Ni solidificada unidirecionalmente”**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado 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 em Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: **Modelamento e Simulação
de Processos e Fenômenos.**

Aprovado em 17 de Janeiro de 2025.



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



Prof. D. Sc. Claudinei dos Santos
PPGEM – UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. D. Sc. Sandro Rosa Corrêa

MEMAT – Unifoa

Volta Redonda

2025

AGRADECIMENTOS

A meus pais, Mirna de Carvalho Nascimento e José Ueliton Nascimento, por apoiarem minha decisão pelo mestrado quando esta era ainda impopular, por verem valor naquilo que não tem preço e confiarem que o resultado seria exitoso. Devo muito a vocês.

Ao professor Dr. Alexandre Furtado Ferreira, pela parcimônia e tato na orientação do trabalho.

Aos companheiros do núcleo de solidificação controlada da Universidade Federal Fluminense, em especial Wysllan, Arthur, Carolina, Roberto e Alan, com quem dividi meses de intenso trabalho, entusiasmo e verve científica.

Ao Dr. Alisson Kwiatkowski da Silva, pela generosidade e fundamental assistência com o Thermocalc.

A todos os meus amigos que, sem fazer juízo, toleraram minha inquietude e perfeccionismo, fazendo uma jornada desafiadora e inédita ser menos tortuosa e definitivamente, mais estimada.

Finalmente, ao PPGEM e à CAPES, que tornaram viável a execução deste trabalho através do apoio financeiro e educacional.

“I was born not knowing and have only a little time to change that here and there.”

Richard P. Feynman

RESUMO

A compreensão dos fenômenos térmicos e cinéticos que ocorrem durante o processo de solidificação é fundamental para a indústria metal-mecânica. Em particular, as ligas de alumínio multicomponentes apresentam uma complexidade adicional devido à interação entre os diferentes elementos de liga, o que influencia diretamente a formação de fases intermetálicas e a distribuição dos constituintes. O estudo das condições transientes de solidificação permite a análise da evolução da microestrutura sob diferentes taxas de resfriamento e gradientes de temperatura, o qual contribui para a compreensão destes fenômenos e o desenvolvimento de ligas de alumínio com propriedades sob medida para aplicações específicas. O presente trabalho concentrou-se na investigação da solidificação de uma liga quaternária de alumínio enriquecida com adições de 5% de silício, 4% cobre e 1% níquel em peso. Para tal, amostras da liga foram preparadas e submetidas a processos controlados de solidificação, incluindo a variação das taxas de resfriamento. As análises das curvas de resfriamento confrontadas com o diagrama de fase revelaram a formação de diversas fases complexas durante a solidificação, oriundas de transformações em estado sólido, que coincidem com as inflexões previstas pela curva Scheil. Foram determinados os parâmetros térmicos da solidificação, a macroestrutura formada, composta majoritariamente por grãos colunares de aspecto refinado, e os espaçamentos interdendríticos terciários, que apresentaram comportamento crescente com o decréscimo da extração de calor. A análise de porosidade via microtomografia computadorizada apontou para a influência combinada da porosidade por gás e porosidade por contração em diferentes partes do lingote. Abaixo de 15mm da base, foram encontrados poros relativamente pequenos e arredondados (mín. 69% < 0,262mm), atribuídos à porosidade por gás. A porosidade máxima encontrada foi de 5,93% na posição de 15mm, com comportamento decrescente partir deste ponto e poros disformes, que se explica pela contração associada à solidificação. Além destes, foi avaliada a dureza da liga através do ensaio de microdureza Vickers, podendo assim estabelecer correlações entre os parâmetros térmicos e a propriedade descrita. As maiores durezas encontradas foram nas posições mais próximas à base (78,9HV), ligadas à microestruturas refinadas e distribuição uniforme de solutos, causada por menores espaçamentos dendríticos terciários.

Palavras-chave: Liga Al-Si-Cu-Ni; Solidificação unidirecional ascendente; Macroestrutura; Microestrutura; Porosidade; Dureza.

ABSTRACT

Understanding the thermal and kinetic phenomena that occur during the solidification process is fundamental for the metalworking industry. In particular, multicomponent aluminum alloys present additional complexity due to the interaction between different alloying elements, which directly influences the formation of intermetallic phases and the distribution of constituents. The study of transient solidification conditions allows the analysis of the evolution of the microstructure under different cooling rates and temperature gradients, contributing to the understanding of these phenomena and the development of aluminum alloys with properties tailored for specific applications. The present work focused on investigating the solidification of a quaternary aluminum alloy enriched with additions of 5%wt silicon, 4%wt copper and 1%wt nickel. To this end, samples of the alloy were prepared and subjected to controlled solidification processes, including varying cooling rates. The analysis of the refrigeration curves cross-examined with the phase diagram revealed the formation of several complex phases during solidification, arising from transformations in the solid state, which coincide with the inflections predicted by the Scheil curve. The thermal configurations of solidification were determined, a macrostructure formed, composed mainly of columnar grains with a refined appearance, and the tertiary interdendritic spacings, which showed an increasing behavior with the decline of heat extraction rate. The porosity analysis using computed microtomography revealed the combined influence of gas porosity and shrinkage porosity in different parts of the ingot. Below 15 mm from the base, relatively small and rounded pores were found (at least 69% < 0.262 mm), attributed to gas porosity. The maximum porosity found was 5.93% at the 15 mm position, with a decreasing trend from this point and irregular pores, explained by shrinkage associated with solidification. Additionally, the hardness of the alloy was evaluated through Vickers microhardness testing, enabling correlations between thermal parameters and the described property. The highest hardness values were found at positions closest to the base (78.9 HV), associated with refined microstructures and a uniform distribution of solutes, caused by smaller tertiary dendritic spacings.

Keywords: Al-Si-Cu-Ni Alloy; Vertical upward unidirectional solidification; Macrostructure; Microstructure; Microsegregation; Hardness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Escalas estruturais de Solidificação.	18
Figura 2: Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal.	19
Figura 3: Tipos de interface existentes entre sólido e líquido em equilíbrio: (1) Interface Difusa e (2) Interface Lisa.	21
Figura 4: Região de Super-Resfriamento Constitucional. (A) Perfil de Concentração de Solutos próximo à interface e (B) Perfil inverso da Temperatura <i>liquidus</i> (T_L) na mesma região.	22
Figura 5: Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação. SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface; e C_0 – concentração de soluto.	23
Figura 6: Diagramas de Equilíbrio para ligas binárias onde: (a) $k < 1$; (b) $k > 1$	24
Figura 7: Perfil de concentração de soluto com o avanço da solidificação. Mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido.	26
Figura 8: Diferentes perfis de concentração de Solutos para dadas velocidades da interface.	26
Figura 9: Dispositivo de solidificação vertical ascendente.	29
Figura 10: Dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente ilustrando: 1 - Computador para aquisição de dados; 2 - Refratário Isolante; 3 - Resistência Elétrica (Aquecimento); 4 - Lingoteira Bipartida; 5 - Termopares; 6 - Registro de Dados Térmicos; 7 - Câmara de água; 8 - Rotâmetro; 9 - Metal líquido; 10 - Controle de potência do forno.	30
Figura 11: Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.	31
Figura 12: Diferentes regiões macroestruturais existentes no lingote.	32
Figura 13: Esquemática dos espaçamentos interdendríticos.	35
Figura 14: Diagrama de Fase Binário Al-Si.	37
Figura 15: Micrografias das ligas 319 nas condições brutas de solidificação (sem realização de tratamento térmico): (a) Liga 319; (b) Liga 319 com 1% de Ni; (c) Liga 319 com 2% de Ni.	39
Figura 16: (a) Representação Esquemática do Ensaio de Dureza Vickers e (b) Imagem de um durômetro digital.	40
Figura 17: Lingoteira posicionada no forno de indução para a solidificação unidirecional ascendente. Abaixo dela, o sistema de arrefecimento.	43
Figura 18: Dispositivos empregados no experimento de solidificação unidirecional ascendente. São São eles: Computador (1), Aquisitor de dados (2), controlador de temperatura (3), termopares (4), cadinho (5); metal líquido (6); forno (7); resistências elétricas (8); isolamento (9); lingoteira bipartida (10); base da lingoteira (11); fonte fria (12) e bomba (13).	44
Figura 19: Versão da liga fundida na lingoteira.	45
Figura 20: Determinação das Temperaturas de início e final da solidificação da liga Al-6%Cu através de (a) Diagrama de Equilíbrio do sistema Al-Cu; (b) Curva Experimental de resfriamento para a liga.	47
Figura 21: Perfis de resfriamento para diferentes posições ao longo do lingote.	49
Figura 22: Função posição da isoterma <i>liquidus</i> em relação ao tempo, obtida através do gráfico anterior.	49

Figura 23: Velocidade da Isoterma <i>liquidus</i> (mm/s).	50
Figura 24: Posição dos cortes no sentido longitudinal para a obtenção das amostras para macro e microestruturas formadas na solidificação unidirecional ascendente: (a) macroestrutura de solidificação; (b) cortes para obtenção de amostras para metalografia; (c) cortes longitudinais e (d) cortes transversais, com as faces de análise voltadas para cima.	52
Figura 25: Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_C ; (c) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 ; (d) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_3	53
Figura 26: Microtomógrafo Phoenix: (a), dois tubos de raio X, na parte superior o tubo de microfoco e abaixo o de nanofoco (b) e detector Flat panel (c). Fonte: (GENERAL ELETRICS SENSING & INPECTION TECHNOLOGIES, 2010).	56
Figura 27: Curva de Resfriamento Lento da liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.	59
Figura 28: Diagrama de Fases Pseudo-binário para Al-Si-4%Cu-1%Ni.	59
Figura 29: Curva Scheil de Solidificação para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.	61
Figura 30: Curva de Resfriamento em Equilíbrio e suas derivadas de primeira e segunda ordem com as transformações de fases correspondentes, liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni... ..	62
Figura 31: Região Multifásica (Sólido + Líquido) da curva de Resfriamento e suas derivadas de primeira e segunda ordem com as transformações de fases correspondentes-	63
Figura 32: Perfil Térmico da Liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.	65
Figura 33: Perfil do tempo de passagem da isoterma por cada posição do lingote.	66
Figura 34: (a) Velocidade da Isoterma <i>Liquidus</i> x Tempo; e (b) Velocidade da Isoterma <i>Liquidus</i> x Posição no lingote.	67
Figura 35: Taxa de resfriamento ao longo do lingote.	68
Figura 36: Gradiente Térmico (°C/mm) ao longo do lingote.	69
Figura 37: Tempo de Solidificação Local	70
Figura 38: Macrografia da seção longitudinal do Lingote solidificado para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.	71
Figura 39: Estrutura dendrítica apresentada ao longo das posições do lingote.	73
Figura 40: Variação dos Espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) em função da posição no lingote.	74
Figura 41: Variação dos Espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) em função da Velocidade da Isoterma <i>Liquidus</i>	75
Figura 42: Variação dos Espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) em função da Taxa de Resfriamento.	76
Figura 43: Evolução da Porosidade determinada por Microtomografia computadorizada na liga Al-%Si-4%Cu-1%Ni. (Qualidade da imagem está ruim)	78
Figura 44: Distribuição do tamanho dos poros ao longo do lingote.	79
Figura 45: Porosidade versus: (a) Posição; (b) Taxa de Resfriamento e (c) Espaçamentos Dendríticos. (Retire os contornos das figuras)	80
Figura 46: Microdureza Vickers em Função da Posição no Lingote. Liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.	82
Figura 47: Variação da Microdureza Vickers em Função da Taxa de Resfriamento	83

Figura 48: Variação da Microdureza Vickers em Função dos Espaçamentos Interdendríticos	84
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composições químicas dos componentes da liga.....	41
Tabela 2: Quantidades Estequiométricas - Elementos de Liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.	41
Tabela 3: Posicionamento dos termopares na lingoteira	43
Tabela 4: Etapas de preparação metalográfica	52
Tabela 5: Comparação entre as Temperaturas de transformação de Equilíbrio geradas via método de análise das derivadas e curva Scheil de solidificação	64
Tabela 6: Espaçamentos dendríticos terciários em função da posição no lingote.....	72
Tabela 7: Parâmetros Térmicos e Microdureza Vickers para a liga Al-5%Si-4%Cu- 1%Ni em função da posição no lingote.....	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 SOLIDIFICAÇÃO – ASPECTOS GERAIS	17
3.2 NUCLEAÇÃO	19
3.3 AVANÇO DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO	20
3.4 REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO.....	23
3.5 MODELOS DE REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO.....	25
3.6 TÉCNICAS DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL.....	27
3.6.1 Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente.....	28
3.6.2 Solidificação Unidirecional Vertical Descendente.....	29
3.6.3 Solidificação Unidirecional Horizontal	30
3.7 ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO	31
3.7.1 Macroestruturas	31
3.7.2 Microestruturas	34
3.8 LIGAS DE ALUMÍNIO MULTICOMPONENTES	36
3.9 DUREZA.....	39
4. MATERIAIS E METODOLOGIA	41
4.1 OBTENÇÃO DA LIGA	41
4.2 FUSÃO E RESFRIAMENTOS.....	42
4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	45
4.3.1 Temperaturas <i>liquidus</i> e <i>solidus</i>	46
4.3.2 Velocidade da Isoterma Liquidus (V_L).....	47
4.3.3 Taxa de Resfriamento (\dot{T}).....	50
4.3.4 Gradiente Térmico (G_L).....	50
4.3.5 Intervalo de Solidificação (ΔSol)	51
4.3.6 Tempo de Solidificação Local (t_{SL}).....	51
4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
4.5 MEDIÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS.....	53
4.6 MEDIÇÃO DA SEGREGAÇÃO DE SOLUTOS	54
4.7 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE.....	55
4.8 DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA VICKERS	57
5. RESULTADOS	58
5.1 RESFRIAMENTO LENTO	58
5.2 PERFIS TÉRMICOS E PARÂMETROS DA SOLIDIFICAÇÃO	64
5.2.1 Posição e Velocidade da Isoterma Liquidus.....	65
5.2.2 Taxa de Resfriamento (\dot{T}).....	67
5.2.3 Gradiente Térmico (G_L).....	68
5.2.4 Tempo de Solidificação Local (T_{SL}).....	69
5.3 ESTRUTURAS FORMADAS NA SOLIDIFICAÇÃO.....	71

5.3.1	Macroestrutura.....	71
5.3.2	Microestrutura e Espaçamentos Dendríticos Terciários.....	72
5.4	POROSIDADE	77
5.5	MICRODUREZA VICKERS	81
6.	CONCLUSÕES.....	85
7.	REFERÊNCIAS	88
8.	PUBLICAÇÕES	104
9.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87

1. INTRODUÇÃO

O processo de solidificação é um dos mais antigos processos de manufatura, e evoluiu a partir da necessidade de entender e desenvolver processos de fundição eficientes. A solidificação pode ser definida, estritamente, como a transformação do material líquido em sólido, a partir da qual a microestrutura gerada pode ou não ser a microestrutura final das ligas em serviço. Em ambos os casos, a microestrutura final é diretamente dependente da formada durante a solidificação (STEFANESCU; RUXANDA, 2004).

As características do produto acabado dependem diretamente de aspectos como tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, heterogeneidade de composição química, tamanho, forma e distribuição das inclusões, que por sua vez estão fortemente relacionados aos parâmetros e condições de solidificação, expressos por variáveis térmicas como velocidade de solidificação (V_L), tempo de solidificação local (t_{SL}), gradiente térmico da interface sólido/líquido, taxa de resfriamento, e coeficiente de redistribuição de soluto (k) (GARCIA, 2007).

Dentre os materiais fabricados por fundição, ligas de Alumínio representam uma tendência crescente, e vêm desempenhando um papel importante no crescimento da indústria metal-mecânica especialmente devido à reciclabilidade, baixas temperaturas e fusão e densidades. O alumínio é o terceiro elemento mais encontrado na crosta terrestre e o mais abundante entre os elementos metálicos. Suas propriedades, como leveza, alta condutividade elétrica, grande resistência à corrosão, permitem que seja utilizado de forma extensiva para a produção de diversos itens, excedendo a utilização de todos os metais, exceção feita ao ferro (CARDOSO et al., 2011).

Segundo Kaufman et. al (KAUFMAN; ROOY, 2004), são feitas adições de elementos de liga em maiores quantidades visando controlar, além de fundibilidade, o desenvolvimento das propriedades a partir da solidificação das ligas de alumínio. Há ainda elementos adicionados em menores quantidades, sendo capazes de influir sobre a estrutura do eutético, refino de grão, reduzir oxidação e formar, promover ou ainda suprimir a formação de determinadas fases, além dos elementos adicionados na forma de impurezas, que ditam o formato de fases insolúveis na matriz, podendo limitar ou produzir propriedades desejadas.

A adição de silício no alumínio produz um sistema eutético simples com solidificações curtas. A temperatura *liquidus* da liga diminui com o aumento da quantidade de silício até a composição do eutético (em 12,6%pSi). Além disso, com o aumento do silício há uma redução na fluidez da liga a uma temperatura constante. Mecanicamente, as propriedades das ligas dependem na distribuição e forma das partículas de Si. Ligas em que as partículas (eutéticas ou primárias) são menores, arredondadas e distribuídas são usualmente dúcteis, enquanto ligas com partículas aciculares de Si são menos dúcteis, porém mais resistentes. Além disso, são ligas endurecíveis por precipitação (envelhecimento artificial), que acontece às custas de sua resistência à fadiga. (WANG; MAKHLOUF; APELIAN, 1995).

Adições de Cobre em Ligas Al-Si provoca a formação de um composto intermetálico Al_2Cu . Após a solidificação, a microestrutura resultante do conjunto tem influência direta nas propriedades apresentadas pelo material fundido. Além delas, a uniformidade das propriedades mecânicas, bem como a resistência à corrosão são influenciadas (CACERES et al., 1999; OSÓRIO et al., 2007).

Estudos mostram ainda que o níquel (Ni) corresponde a um elemento eficaz capaz de melhorar propriedades mecânicas das ligas Al-Si-Cu em altas temperaturas (CHO et al., 2006; RAJARAM; KUMARAN; RAO, 2011; WANG; MAKHLOUF; APELIAN, 1995).

Desta maneira, estudar o processo de solidificação para ligas de alumínio multicomponentes partindo de condições experimentais possibilita, não apenas o entendimento sobre o efeito combinado dos elementos na liga, mas também estabelecer correlações causais entre os parâmetros de solidificação adotados e as propriedades apresentadas pela liga formada.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma nova liga quaternária de alumínio, silício, cobre e níquel, avaliar a influência dos parâmetros térmicos (taxa de resfriamento e velocidade de solidificação), espaçamentos dendríticos e porosidade na microdureza da liga solidificada unidirecionalmente em regime transitório de extração de calor. A partir dos resultados experimentais, espera-se um melhor entendimento sobre os mecanismos responsáveis pela formação microestrutural, e suas consequências sobre a propriedade mecânica do material solidificado

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fazer levantamento do diagrama de fases Al-Si-Cu-Ni para caracterização dos caminhos de solidificação da liga adotada e das propriedades termofísicas da liga através da utilização de um software de termodinâmica computacional (ThermoCalc);
- Realizar experimento de solidificação direcional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando um dispositivo refrigerado à água e a liga do sistema quaternário Al-Si-Cu-Ni com concentrações em massa de (Al-5%Si-4%Cu-1%Ni);
- Monitorar os perfis de temperaturas durante a solidificação com base nos registros térmicos experimentais;
- Determinar os parâmetros térmicos do experimento: velocidade de solidificação (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T});
- Caracterizar a macroestrutura e preparar as amostras metalográficas das microestruturas e quantificar os parâmetros microestruturais: espaçamentos dendríticos;
- Correlacionar os espaçamentos dendríticos (λ) com as variáveis térmicas de solidificação e propor leis experimentais de crescimento das ramificações dendríticas;

- Determinar a porosidade em 3 dimensões do lingote solidificado unidirecionalmente visando quantificar e caracterizar os poros quanto à morfologia e fenômenos de formação associados;
- Realizar ensaios de microdureza para as amostras retiradas ao longo do lingote solidificado unidirecionalmente, avaliando as variações com a posição e parâmetros térmicos da solidificação empregada;
- Analisar individualmente os fatores de influência: variáveis térmicas e espaçamento dendrítico na propriedade mecânica resultante (microdureza) da liga Al-5%Si-4%Cu - 1%Ni.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SOLIDIFICAÇÃO – ASPECTOS GERAIS

A solidificação é um fenômeno de transformação de fases associado à nossa rotina diária, desde a simples produção de cubos de gelo até o manuseio de utensílios e componentes, os quais, quase que invariavelmente, passaram por um estágio de solidificação durante a sua fabricação. Uma análise global dos atuais processos de manufatura de peças e componentes metálicos mostra que, com exceção dos artigos produzidos por técnicas de metalurgia do pó, todos os demais passam, pelo menos uma vez, pelo processo de solidificação (GARCIA, 2007).

A estrutura formada na solidificação é diretamente dependente das condições adotadas no processo, e os efeitos na morfologia do material podem ser desconstruídos em 4 diferentes escalas, *macro-, meso-, micro- e nano-* (STEFANESCU, 2015).

A *macroescala (macroestrutura)*, da ordem de 10^0 - 10^{-3} m inclui elementos como cavidades de retração, macrossegregação, trincas, aspecto da superfície (acabamento) e dimensões do fundido. Um exemplo clássico da macroestrutura é o do crescimento de grãos colunares crescendo no fundido.

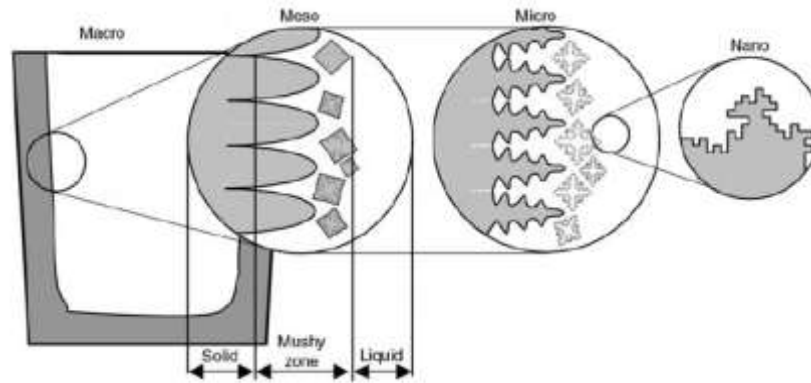
A *mesoescala* é da ordem de 10^{-4} m, e permite a descrição de características microestruturais a partir de uma escala granulométrica, sem resolver as complicações inerentes da microestrutura. Fatores como rugosidade da interface sólido/líquido (S/L), tamanho e tipo de grãos (colunares ou equiaxiais), tipo e concentração de macrossegados, porosidade, inclusões, entre outros.

A *microescala* corresponde à ordem de 10^{-6} à 10^{-5} m, e descreve a morfologia complexa do grão solidificado. As propriedades mecânicas dependem das estruturas de solidificação no nível micro, e para avaliar a influência da solidificação nas propriedades dos fundidos, é necessário saber a morfologia dos grãos, comprimento da microestrutura (tamanho da interface, espaçamentos interdentríticos e espaçamentos lamelares).

Por sua vez, a *nanoescala*, também conhecida por escala atômica, é da ordem de 10^{-9} (*nanometro*) e descreve a morfologia atômica da interface S/L, além da cinética de nucleação e crescimento de grão em termos da transferência individual de átomos. Desta forma, as diferentes escalas de comprimento descritas permitem acessar e avaliar

diferentes aspectos das estruturas de solidificação. A Figura 1 ilustra as diferentes escalas das estruturas de solidificação:

Figura 1: Escalas estruturais de Solidificação.

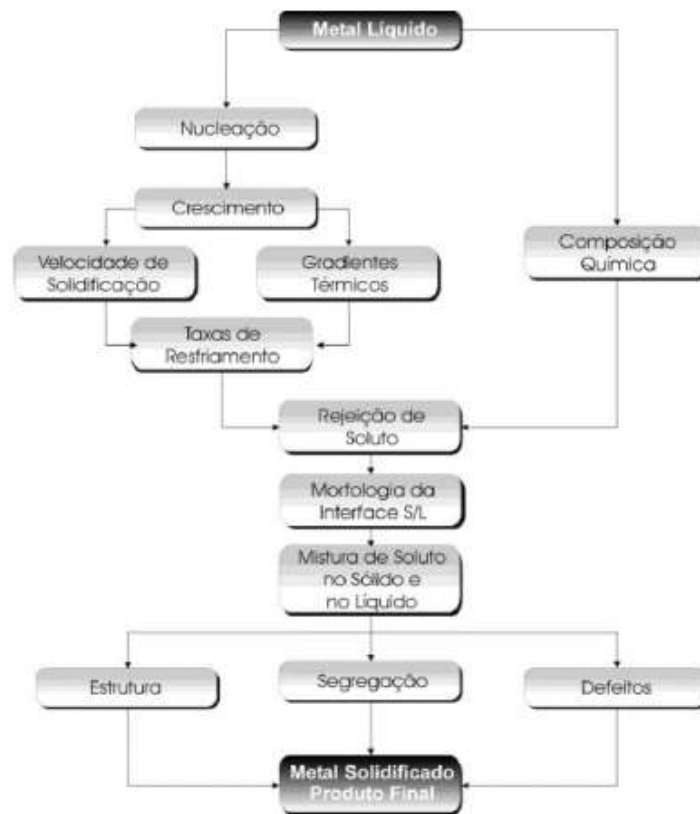


Fonte: (STEFANESCU, 2015).

Durante a solidificação, as estruturas de como-fundido são geradas. Uma vez que muitos fundidos são utilizados sem nenhum processamento termomecânico adicional, a estrutura final é a mesma gerada durante a solidificação. Ainda para os casos em que há processamento posterior, os resultados do processo, i.e., as características do produto acabado apresentam direta correlação com a microestrutura de solidificação e, naturalmente, com as condições empregadas (STEFANESCU, 2015). Além disso, as condições termodinâmicas denotam a rejeição de soluto de acordo com os potenciais químicos de equilíbrio, culminando em transferência de massa e de energia que influirão sobre a morfologia e o arranjo microestrutural final. Esta combinação de fatores cinéticos e termodinâmicos imprimem as características mecânicas e químicas do produto solidificado (SALES, 2021).

A Figura 2 representa, esquematicamente, os resultados do conjunto de interações entre os fatores e condições adotados na solidificação de um dado metal, partindo de um líquido até o produto completamente solidificado. Pode-se observar que, uma vez definida a composição química da liga, o efeito das variáveis térmicas determinadas pelo processo de solidificação (velocidade de solidificação, taxas de resfriamento e gradientes térmicos criados) controla a formação da estrutura e de eventuais defeitos.

Figura 2: Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal.



Fonte:(GARCIA, 2007).

3.2 NUCLEAÇÃO

Quando uma liga metálica é resfriada a partir do líquido, ainda a temperaturas acima da Temperatura de solidificação, há o aparecimento de partículas de ordenação cristalina de curto alcance, separadas do líquido por uma superfície, denominadas embriões. Estes embriões são instáveis termodinamicamente, e podem continuar instáveis mesmo a temperaturas ligeiramente abaixo da temperatura de equilíbrio entre as fases líquida e sólida (isto é, a *Temperatura liquidus* ou T_{liq}), pois possuem uma energia livre associada à essa superfície, que é positiva e tende a aumentar a energia do sistema.

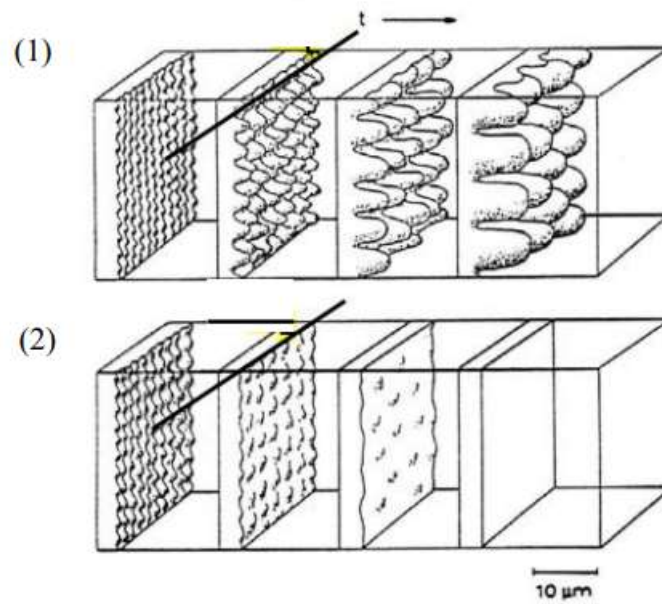
Um embrião só sobrevive desde que atinja uma condição crítica r_c , a partir da qual minimiza a energia livre total do sistema, condição em que esta partícula se transforma num núcleo, isto é, uma região sólida estável em meio líquido com condições termodinâmicas de crescer (GARCIA, 2007).

O processo pelo qual este fenômeno ocorre é denominado *Nucleação*, e pode ocorrer de forma *homogênea* ou *heterogênea*. Na primeira, não há qualquer tipo de estimulante energético externo, o que é bastante raro em sistemas envolvendo banhos metálicos, onde a nucleação heterogênea é favorecida. Nestes casos, a viabilidade energética se dá por intermédio de aditivos, inoculantes, partículas de impurezas, filmes de óxidos e até mesmo as paredes do molde, reduzindo a energia de superfície e tornando o processo de nucleação facilitado, no formato de uma calota esférica (PORTER; EASTERLING, 2009; TOMASZEWSKI, 2015)

3.3 AVANÇO DA INTERFACE SÓLIDO/LÍQUIDO

De acordo com Chalmers (CHALMERS, 1964) e Jena et.al. (JENA; CHATURVEDI, 1992), o crescimento dos núcleos formados depende das estruturas da interface, e de que maneira estas avançam sobre a matriz líquida, podendo acontecer de duas maneiras. Em interfaces rugosas/difusas, mais comuns a ligas metálicas, a transição sólido/líquido se apresenta como uma série de camadas de átomos, cuja ordenação cresce à medida que se aproxima da região já solidificada, enquanto interfaces lisas apresentam alta densidade planar a nível atômico, de modo que a transição líquido/sólido é vista em poucas camadas atômicas (GARCIA, 2007). A Figura 3 ilustra os 2 tipos de interfaces:

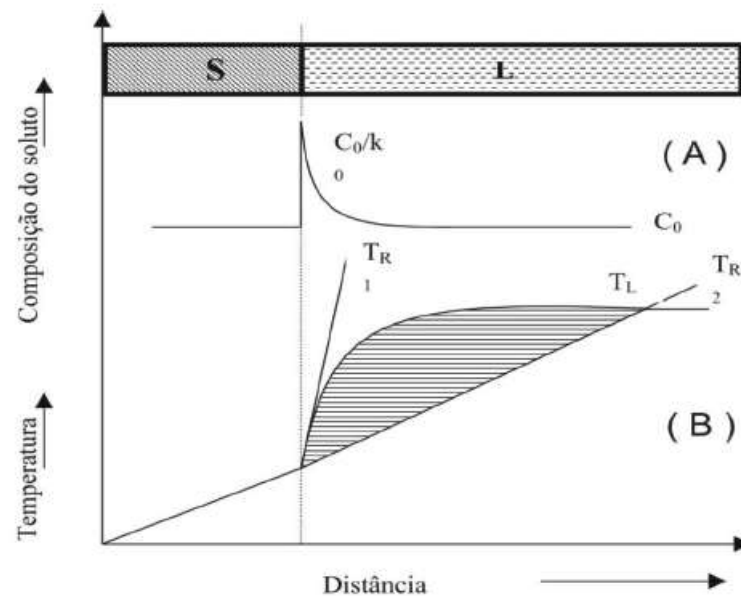
Figura 3: Tipos de interface existentes entre sólido e líquido em equilíbrio: (1) Interface Difusa e (2) Interface Lisa.



Fonte: (FISHER; KURZ, 1998a)

Em ligas metálicas, enfoque deste trabalho, o avanço da interface depende da taxa de extração de calor latente nas adjacências. Durante a solidificação da liga metálica, a rejeição de soluto causa uma variação de concentração na região da interface. Como consequência do aumento local de soluto, a temperatura *liquidus* (T_L) é menor nas adjacências da interface, se comparada a distâncias maiores. O fluxo de calor do líquido para o sólido impõe um gradiente térmico G_T , que dita a temperatura local no fundido. Se este gradiente é menor do que o Gradiente *liquidus* G_L (isto é, a reta tangente à T_L próxima à interface), a temperatura real T_R será inferior à Temperatura *liquidus*. Este fator torna o líquido super-resfriado pelo efeito constitucional (SRC) (GARCIA, 2007; STEFANESCU; RUXANDA, 2004). A Figura 4 ilustra a região de super-resfriamento constitucional:

Figura 4: Região de Super-Resfriamento Constitucional. (A) Perfil de Concentração de Solute próximo à interface e (B) Perfil inverso da Temperatura *liquidus* (T_L) na mesma região.

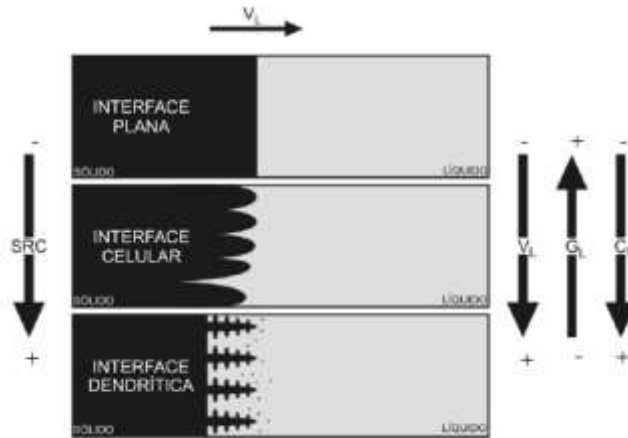


Fonte: (GARCIA, 2007)

Existe um teor crítico de soluto (C_0) para cada determinado gradiente térmico, capaz de instabilizar a interface (PORTER; EASTERLING, 2009b; STEFANESCU; RUXANDA, 2004), promovendo o fim de uma interface planar, conforme ilustra a Figura 5. Se o gradiente térmico à frente de uma interface inicialmente plana (a) é gradualmente reduzido abaixo de um valor crítico, ou se o SRC é suficientemente grande, há instabilização da interface, tornando-a protusa.

Quando a interface cresce, essa protuberância rejeita soluto lateralmente, empilhando soluto na raiz da protusão e tornando sua concentração lateral maior do que em qualquer outro ponto do líquido. A protuberância então se instabiliza, gerando a morfologia de célula. Este tipo de morfologia celular está, portanto, associada à baixas velocidades e de maneira paralela ao fluxo de calor. Por outro lado, maiores SRCs ou gradientes suficientemente pequenos imputam ao sistema maiores instabilidades, favorecendo o crescimento dendrítico. As dendritas formadas apresentam formato de cruzes de malta, com ramificações próximas ao fluxo de calor e cujo perfil é orientado na mesma direção da rejeição de soluto.

Figura 5: Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação. SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface; e C_0 – concentração de soluto.



Fonte: (GOULART, 2005; STEFANESCU; RUXANDA, 2004)

Demais desdobramentos sobre a morfologia dendrítica, importância da medição dos espaçamentos e correlação entre parâmetros térmicos serão abordados na seção 3.7.

3.4 REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO

As diferentes concentrações de soluto no líquido e no sólido formado a partir do resfriamento deste, portanto, ocasionam uma redistribuição de soluto da fase de menor solubilidade para a de maior, o que torna a interface a região mais rica em soluto. O perfil dessas concentrações dependerá da difusão no sólido e no líquido, da convecção no líquido e pelas condições de solidificação (no equilíbrio ou fora dele). Este processo é denominado segregação.

De acordo com Kurz et.al. (1998), como o transporte de soluto pode ocorrer via difusão e/ou convecção, o padrão de segregação pode ser bastante distinto, dependendo do processo de solidificação adotado. Ainda segundo ele, a distribuição de soluto à frente da interface irá levar a o aparecimento de diversas morfologias de crescimento, prioritariamente dendríticas, que irão posteriormente determinar a distribuição de soluto no sólido formado e, como resultado disto, variações de concentração em distâncias de escala microscópica, precipitação interdendríticas, porosidade e trincas podem ser detectadas.

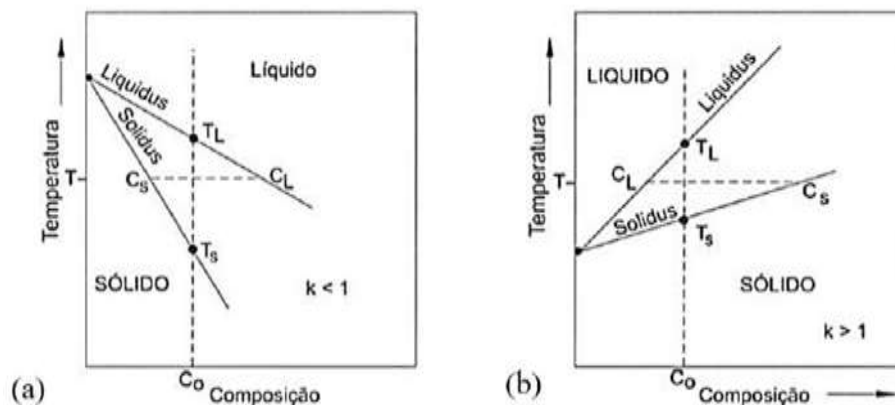
No equilíbrio termodinâmico, é possível definir um coeficiente de distribuição de soluto (k), expresso em função da concentração de soluto no sólido e no líquido (C_s e C_L ,

respectivamente) e da temperatura. O coeficiente de redistribuição no equilíbrio é definido pela Equação (1) como:

$$k = \frac{c_s}{c_L} \quad (1)$$

É possível determinar os coeficientes de redistribuição de soluto em função da concentração de soluto e temperatura, utilizando os diagramas de fases. Segundo Garcia (2007), em condições ideais nas quais as linhas *solidus* e *liquidus* são retas, *k* é constante, o que facilita as abordagens teóricas sem comprometer as conclusões. A Figura 6 ilustra esquematicamente diagramas de fases para ligas binárias, nas condições em que a solubilidade máxima do soluto no sólido a uma dada temperatura é maior (Fig. 6 (a)) e menor (Fig. 6 (b), onde $k > 1$) do que no líquido.

Figura 6: Diagramas de Equilíbrio para ligas binárias onde: (a) $k < 1$; (b) $k > 1$



Fonte: (MARTORANO, 1998)

Conforme constatado por Tiller e colaboradores (1953), para o caso de $k < 1$, a concentração de soluto no sólido é menor do que no líquido, o que significa que, à medida que o sólido se forma, rejeita soluto. Não havendo tempo suficiente para a difusão do soluto no líquido, isto é, fora do equilíbrio, o próximo sólido formado (com o avanço da interface) tenderá a apresentar maior concentração de soluto.

Quando aborda-se a segregação em macroescala, trata-se de dimensões da ordem de alguns milímetros à vários centímetros (DE CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978). A variação da distribuição da composição química de soluto a nível microestrutural, tal como dendritas e grãos, é denominada microsegregação, e pode ser reduzida significativamente com o auxílio de tratamentos térmicos de homogeneização, uma vez

que as distâncias desenvolvidas nesses níveis são da ordem de 10 a 100 μm . Em contrapartida, a heterogeneidade a nível macroscópico, macrossegregação, não pode ser removida, pois distam da superfície ao centro, inviabilizando quaisquer tratamentos (MOUTINHO, 2012).

3.5 MODELOS DE REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO

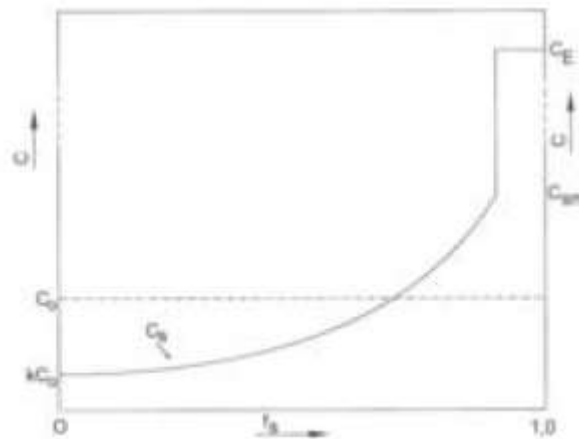
O processo de solidificação em condições de equilíbrio assume mistura completa em ambas fases líquida e sólida em todos os estágios da solidificação. Este processo denota ainda o equilíbrio na interface sólido/líquido. Uma vez que o fenômeno na interface é relativamente simples do ponto de vista atômico, a segunda suposição se torna justificada. No entanto, embora a mistura no líquido dependa do fenômeno da convecção (que é célere e torna a suposição de mistura completa razoável), na fase sólida o processo ocorre mais lentamente. Em outras palavras, exceto em raras ocasiões, a suposição de difusão completa no sólido não acontece na prática (GHOSH, 2001). Nestes casos, a velocidade de avanço da interface S/L é grande o suficiente para prevenir a difusão, gerando dificuldades na mobilidade do soluto na rede cristalina.

Com base nestas observações, diversos modelos prestaram-se a descrever a solidificação nestas condições (BRODY; FLEMINGS, [s.d.]; CLYNE; KURZ, 1981; OHNAKA, 1986; SARREAL; ABBASCHIAN, 1986). O principal deles, o modelo de Scheil (1942), que supunha completa mistura no líquido e nenhuma difusão no sólido, comportamento que é descrito pela Equação (2):

$$C_S = kC_0(1 - f_s)^{(k-1)} \quad (2)$$

Onde C_0 é a concentração original da liga e f_s a fração solidificada. A equação de Scheil modela, portanto, o enriquecimento de soluto no líquido com a progressão da solidificação. Considerando $k < 1$, uma vez que o soluto rejeitado do sólido para o líquido é homogeneamente distribuído no líquido por convecção, à medida que a interface avança uma liga de maior teor em soluto solidifica até um limite, que tende à composição do Eutético ($C_{sm} \rightarrow C_E$). O modelo considera ainda um super-resfriamento desprezível durante a solidificação e elemento de volume fixo. A Figura 7 demonstra o perfil de concentrações para a condição descrita.

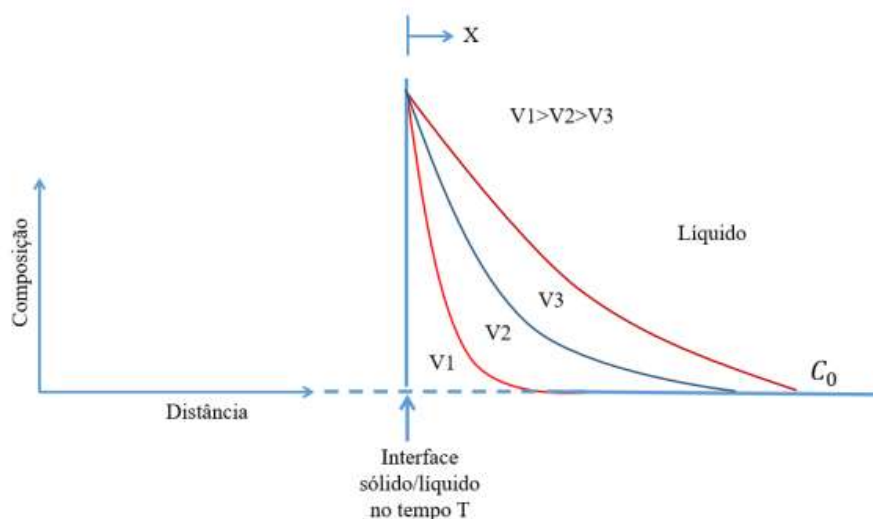
Figura 7: Perfil de concentração de soluto com o avanço da solidificação. Mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido



Fonte: (GARCIA, 2007)

Quando a solidificação ocorre ainda mais rapidamente, a velocidade de avanço da interface é ainda maior que a mistura no líquido, prevenindo a homogeneização. Nesta condição, há um acúmulo no teor de soluto nessa região, que é tanto maior quanto maior for a velocidade, tal qual ilustra a Figura 8. Como a velocidade de rejeição de soluto depende da velocidade de solidificação e a velocidade de difusão depende do gradiente de concentração, a composição do sólido formado será função da velocidade de solidificação (DE CAMPOS FILHO; DAVIES, 1978; GARCIA, 2007).

Figura 8: Diferentes perfis de concentração de Soluto para dadas velocidades da interface.



Fonte: (TOMASZEWSKI, 2015)

Como o modelo de Scheil descreve uma condição de solidificação lenta o bastante para a homogeneização no líquido, o que nem sempre ocorre na prática, uma forma de

melhor ajustar o comportamento às velocidades praticáveis de solidificação foi a partir da proposta do “método de Burton” (BURTON; PRIM; SLICHTER, 1953), que consistia na substituição de k por um k_{ef} na Equação de Scheil (Eq. 2), isto é, substituir o coeficiente de redistribuição de soluto por um coeficiente de redistribuição fora do equilíbrio. O coeficiente de partição efetivo é calculado pela Equação (3):

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1-k)\exp\left(-\frac{v\delta}{D}\right)} \quad (3)$$

Onde v é a velocidade da interface, em mm/s, δ é a espessura da camada difusa (mm) e D é o coeficiente de difusão de soluto no líquido (mm²/s).

Posteriormente, Bower e colaboradores (1966) propuseram uma modificação importante, com a consideração de que existe uma difusão de retorno no sólido presente durante e depois da solidificação. Desta forma, assumindo um $k < 1$, era necessário considerar um parâmetro de difusão de retorno, α , adimensional e dependente da difusividade no sólido (D_s , em mm²/s), do tempo de solidificação na posição (t_f , em s) e do espaçamento dendrítico (λ , em mm). Assim, a Equação que descreve o fenômeno é apresentada pela Equação (4):

$$C_s = kC_0[1 - (1 - 2\alpha k)f_s]^{(k-1)/(1-2\alpha k)} \quad (4)$$

$$\text{Na qual } \alpha = \frac{4D_s t_f}{\lambda^2}$$

Apesar de descreverem satisfatoriamente a solidificação em diversas condições, os modelos citados foram desenvolvidos para ligas binárias, deixando de considerar a presença de mais solutos e seus impactos na solubilidade um do outro. Esta limitação motivou o desenvolvimento de modelos em que estes fatores são avaliados (BAPTISTA, 2018; BAPTISTA et al., 2019), e torna-se motivação adicional para trabalhos como este.

3.6 TÉCNICAS DE SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL

Analisar a solidificação em condições transitórias de fluxo de calor é fundamental, pois emula a solidificação realizada em condições industriais. Nestes moldes, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam com o tempo e posição no metal (GARCIA, 2005).

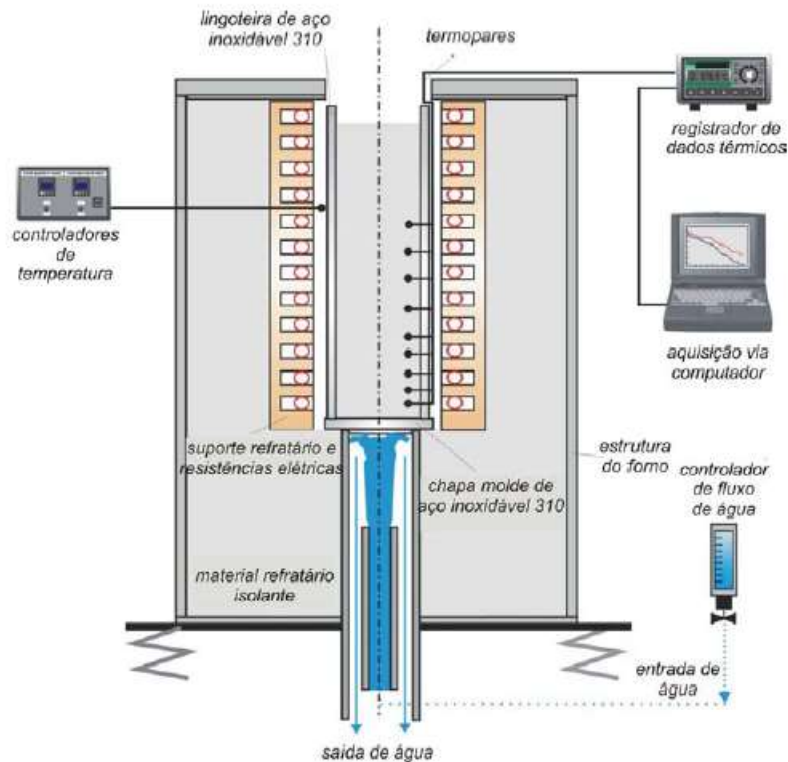
Uma maneira de estudar o crescimento de células e dendritas em fundidos nestas condições é através de análises de estruturas brutas oriundas de sistemas de solidificação unidirecional. Diversos modelos considerando sistemas como este foram desenvolvidos nas últimas décadas (ALLEN; HUNT, 1979; GARCIA; PRATES, 1978; OKAMOTO; KISHITAKE; BESSHO, 1975), e permitem avaliar a influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos celulares e dendríticos.

Diversos trabalhos se dispuseram a estabelecer correlações entre os parâmetros térmicos da solidificação unidirecional e as características estruturais e mecânicas dos produtos fundidos (BAPTISTA et al., 2019; DIAS FILHO et al., 2015; GOWRI; SAMUEL, 1992a; PERES, 2005; RODRIGUES, 2007; SALES, 2021). Segundo Garcia e colaboradores (GARCIA, 2005), uma definição apropriada e completa da solidificação inclui análises de transferência de calor e massa com modelos de caracterização da estrutura (a níveis macro e micro), permitindo assim responder a questões da influência de variáveis de processo na qualidade dos produtos gerados, objetivando-se alcançar a programação da produção preestabelecida. Ainda segundo eles, sistemas de solidificação em regime transitório, i.e., em que variáveis como o gradiente de temperatura (G), taxas de resfriamento (T , em $^{\circ}\text{C/s}$) variam livremente com o tempo e com a posição no lingote, não são amplamente discutidos, o que torna uma programação teórico-experimental correlacionando a influência destas variáveis sob essas condições com parâmetros da macro e microestrutura de sistemas metálicos binários de grande interesse.

3.6.1 Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

Em um Sistema como o ilustrado pela Figura 9, a solidificação começa com o acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde, quando o líquido atinge cerca de 15% de superaquecimento. É inserido um conjunto de termopares no metal em diferentes posições desde sua base, que permitem registrar a evolução térmica durante o processo. Neste dispositivo, a solidificação acontece em sentido oposto à ação da gravidade, de modo que o próprio peso do lingote favorece o contato com a base refrigerada (GOULART, 2005a).

Figura 9: Dispositivo de solidificação vertical ascendente.

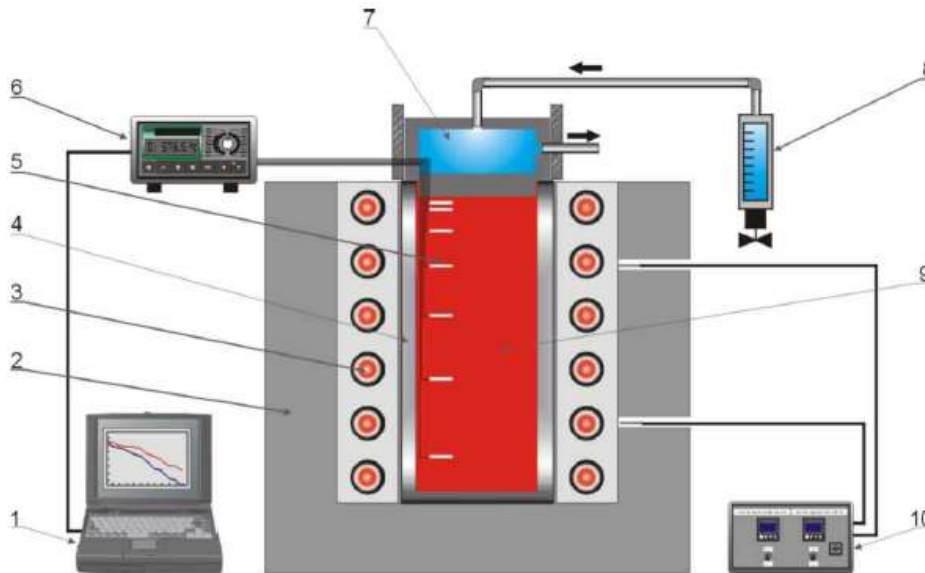


Fonte:(GOULART, 2005a)

3.6.2 Solidificação Unidirecional Vertical Descendente

Nestes dispositivos, a extração de calor se processa no sentido descendente, uma vez que a câmara de água utilizada para o resfriamento se localiza acima do lingote. Com isso, a solidificação acontece no mesmo sentido da aceleração da gravidade. Este tipo de processo suscita uma maior resistência térmica, uma vez que o peso do lingote age no mesmo sentido da extração de calor. Graças a isto, há a ocorrência de convecção por diferenças de temperatura (devido às maiores temperaturas uma vez que percorre-se o lingote decrescendo em altura) e de composição química. O método de solidificação unidirecional vertical descendente é esquematizado pela Figura 10:

Figura 10: Dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente ilustrando: 1 - Computador para aquisição de dados; 2 - Refratário Isolante; 3 - Resistência Elétrica (Aquecimento); 4 - Lingoteira Bipartida; 5 – Termopares; 6 – Registro de Dados Térmicos; 7 – Câmara de água; 8 – Rotâmetro; 9 – Metal líquido; 10 – Controle de potência do forno.



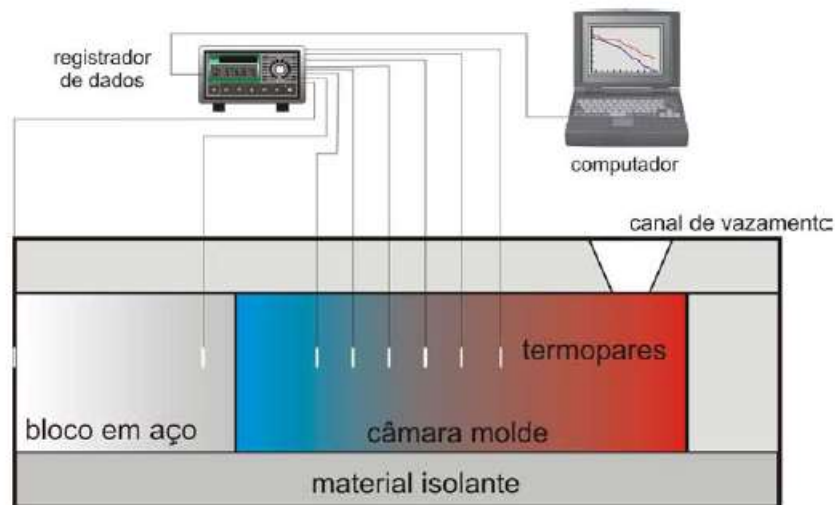
Fonte: (GOULART, 2005a)

Este método é importante para realização de análises comparativas com o sistema de solidificação ascendente, pois permite a verificação da influência das correntes convectivas e evidenciando diferenças das configurações, uma vez solidificada uma liga de mesma composição por ambos os sistemas (GOULART, 2005a).

3.6.3 Solidificação Unidirecional Horizontal

Há ainda um sistema de solidificação unidirecional, onde o lingote é posicionado horizontalmente e a extração de calor se dá por uma das paredes, constituída por um bloco metálico ou uma câmara de refrigeração. Neste caso, o molde é isolado termicamente e a turbulência presente no vazamento gera correntes de convecção forçadas, que agem na seção de forma disforme e com intensidades diferentes. O sistema descrito é ilustrado pela Figura 11:

Figura 11: Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.



Fonte: (GOULART, 2005a)

3.7 ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Segundo Moutinho (MOUTINHO, 2012), as estruturas oriundas de solidificação podem ser divididas em macro e microestruturas. A macroestrutura é definida como a formação morfológica avaliada a olho nu ou sob auxílio de aumento óptico, enquanto as microestruturas só são observadas a partir de aumentos de no mínimo 10 vezes e avançando na observação com auxílio de microscopia eletrônica (SALES, 2021).

3.7.1 Macroestruturas

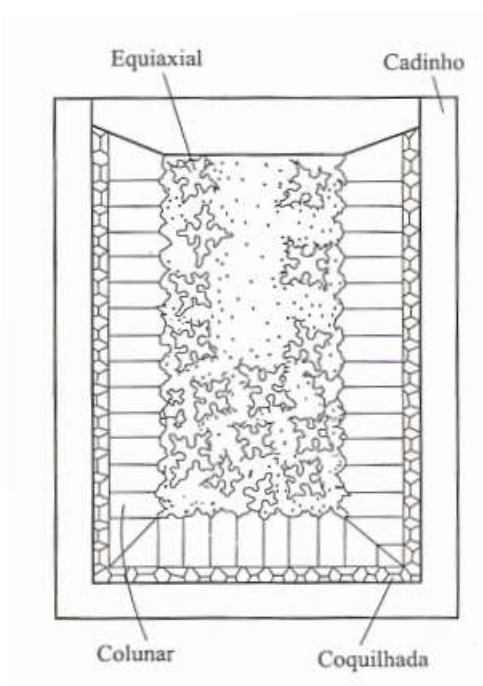
A macroestrutura bruta formada na solidificação de um metal pode se apresentar na forma de grãos totalmente colunares ou equiaxiais dependendo da composição da liga e condições de solidificação, podendo ser dividida em três diferentes zonas: a zona coquilhada, formada por grãos cristalinos dispersos na parede do molde; a zona colunar, composta de grãos alongamentos na direção da extração de calor e a zona equiaxial, formada por grãos arredondados na parte central do molde (FLOOD; HUNT, 1998; GARCIA, 2005; GOULART, 2005).

A *zona coquilhada* compreende pequenos grãos equiaxiais orientados aleatoriamente, de dimensões pequenas. Conforme discutido em extensão por diversos pesquisadores (FILHO; DAVIES, 1978; OHNO, 1988), a zona coquilhada é resultado de

um intenso processo de nucleação heterogênea causado pelas elevadas taxas de resfriamento nessas regiões.

A *zona colunar* é composta pelos grãos dendríticos crescidos a partir da zona coquilhada em direção ao centro do molde. O crescimento orientado dos grãos se deve ao fluxo de extração de calor, de modo que é perpendicular à parede do molde. Finalmente, a *zona equiaxial* é composta de grãos uniformes, esféricos e sem direção preferencial de crescimento, localizados nas regiões centrais do molde, como resultado da nucleação de cristais ou migração de fragmentos de grãos colunares arrastados por correntes de convecção no líquido, cujo crescimento é limitado pelos grãos adjacentes (OHNO, 1988; TOMASZEWSKI, 2015). A Figura 12 ilustra esquematicamente um lingote, identificando as respectivas regiões granulométricas macroestruturais presentes:

Figura 12: Diferentes regiões macroestruturais existentes no lingote.



Fonte: (MULLER, 2002)

Em seu trabalho, Goulart (GOULART, 2005a) constatou que solidificações realizadas em moldes metálicos apresentam estruturas colunares e equiaxiais de maneira concomitante, divididas por uma fronteira denominada zona de transição colunar-equiaxial (TCE), com uma forma estrutural mista e que só acontece devido à possibilidade termodinâmica de nucleação e crescimento de grãos equiaxiais à frente da interface colunar, o que gera a transição.

Ainda segundo ele, os grãos equiaxiais crescem competitivamente à frente colunar de modo que, se forem muito pequenos, são absorvidos pela interface crescendo de forma colunar dendrítica. Porém, uma vez que a zona super-resfriada à frente da interface é grande o suficiente, os grãos equiaxiais podem ter alta densidade e com isso bloquear o crescimento colunar.

Diversos trabalhos se dispuseram a correlacionar os parâmetros térmicos empregados na solidificação com a transição colunar-equiaxial. Nestes, observa-se a influência de superaquecimentos, capacidade de extração de calor do molde, taxas de resfriamento, fluxo de fluido natural ou forçado, tamanho do molde, entre outros (DE SIQUEIRA FILHO, 2002; GOULART, 2005b; KURZ; BEZENÇON; GÄUMANN, 2001; SCHWERDTFEGGER, 1992; SIQUEIRA; CHEUNG; GARCIA, 2002). Dentre estas, destacam-se as seguintes conclusões:

- Maiores superaquecimentos tendem a aumentar o comprimento relativo da zona colunar, inibindo completa ou parcialmente a formação de grãos colunares através do retardo do aparecimento da TCE;
- Velocidades de solidificação e taxas de resfriamento maiores também favorecem o crescimento colunar;
- A composição química da liga, que antecipa a TCE até um ponto que inibe completamente a zona colunar. Esse teor de soluto influi sobre o parâmetro de super-resfriamento constitucional (SRC). Maiores valores de SRC provocam transições mais rápidas;
- A capacidade de transferência de calor na interface entre metal e molde, que favorecem as trocas térmicas e retardam o aparecimento da TCE;
- Quanto maior for o tamanho da secção do molde, o efeito do superaquecimento é diminuído e mais favorável será o aparecimento de estruturas equiaxiais;
- Quanto maiores forem os fluxos convectivos de metal líquido, maior a tendência à formação de grãos equiaxiais.

3.7.2 Microestruturas

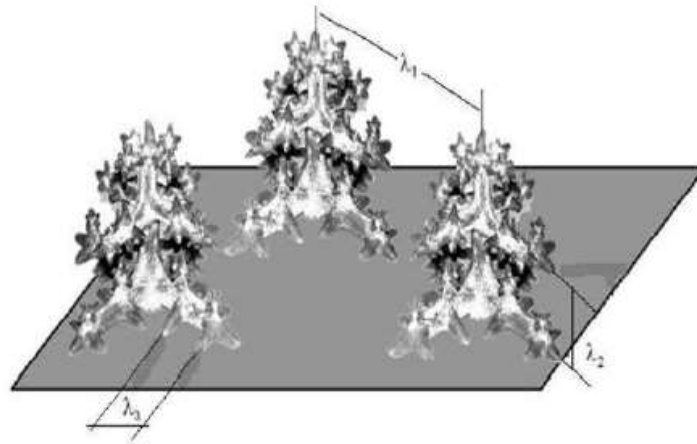
Quanto às microestruturas formadas, a organização e evolução da forma da interface sólido/líquido (SL) durante a solidificação corresponde ao fator primordial na determinação de seu tipo e dimensões. Pode haver uma mudança no formato de interfaces planas para celulares ou dendríticas em decorrência de mudanças nas variáveis térmicas do sistema metal/molde, além da própria composição química. Com a segregação, há uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, o que favorece a nucleação por efeito de super-resfriamento constitucional (GOULART, 2005; STEFANESCU; RUXANDA, 2004).

Na solidificação unidirecional existe aproximadamente nenhum gradiente de temperatura perpendicular à direção de crescimento. O desenvolvimento de espaçamentos dendríticos ou celulares é tal que reduz o super-resfriamento constitucional no líquido para um nível muito baixo. Isso seria consistente com a observação de que os espaçamentos celulares e dendríticos decrescem com o aumento da taxa de resfriamento. Maiores taxas de resfriamento permitem menores tempos para difusão lateral de soluto rejeitado e, portanto, imputam células ou espaçamentos dendríticos menores para evitar super-resfriamentos maiores (PORTER; EASTERLING, 2009b).

As distâncias entre as células, bem como os espaçamentos interdendríticos (isto é, a distância entre os braços), são parâmetros frequentemente adotados ao caracterizar quantitativamente a microestrutura formada, de modo que seja possível associá-los a propriedades finais (MOUTINHO, 2012). À exemplo dos espaçamentos interdendríticos, forma, tamanho e espalhamento de poros, segregados e fases secundárias irão determinar as propriedades mecânicas das ligas (CARVALHO et al., 2013).

Um método largamente empregado para realizar estas correlações é a medida dos espaçamentos interdendríticos (λ_d), isto, é, a distância entre os braços dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3). A Figura 13 representa esquematicamente as ramificações interdendríticas. Este tipo de caracterização se vale do princípio de que estes parâmetros influem sobre a distribuição de soluto e que, por isso, exercem grande influência sobre as propriedades mecânicas das ligas em estado bruto de solidificação, uma vez que menores espaçamentos permitem microestruturas distribuídas uniformemente ao longo de todo o material, o que favorece o comportamento mecânico.

Figura 13: Esquemática dos espaçamentos interdendríticos.



Fonte: (ROSA, 2007)

Os espaçamentos dendríticos (ED) usualmente se referem ao espaçamento entre os braços secundários das dendritas. Entretanto, se forem encontrados braços terciários a menores espaçamentos, então estes seriam referidos. Alternativamente, à ausência de braços secundários, o que raramente acontece, então os espaçamentos dendríticos primários seriam considerados (CAMPBELL, 2003). Os EDs são, ainda, responsáveis principais pelo controle do tamanho, distribuição da porosidade e de partículas intermetálicas presentes no fundido. Com a diminuição dos espaçamentos, porosidades e as demais fases presentes se dispersam de maneira mais fina e uniforme. Esse refino melhora significativamente as propriedades mecânicas do material (CAMPBELL, 2003).

Diversos modelos foram desenvolvidos visando estudar o crescimento dendrítico/celular em estruturas brutas de solidificação obtidas via sistemas unidirecionais (BOUCHARD; KIRKALDY, 1997; HUNT, 1979; HUNT; LU, 1996; KURZ; FISHER, 1979, 1981; OKAMOTO; KISHITAKE, 1975). Dentre eles, apenas Hunt e Lu e Bouchard e Kirkaldy consideram a extração de calor em condições transientes. Estes estudos correlacionaram os parâmetros térmicos de solidificação com as estruturas obtidas, de acordo com o que demonstra a Equação 5:

$$\lambda_d = C(G_L, v_L, \dot{T})^{(-\infty)} \quad (5)$$

Onde C é uma constante dependente da composição química da liga, G_L é o gradiente térmico na interface, v_L e \dot{T} são a velocidade da interface e a taxa de

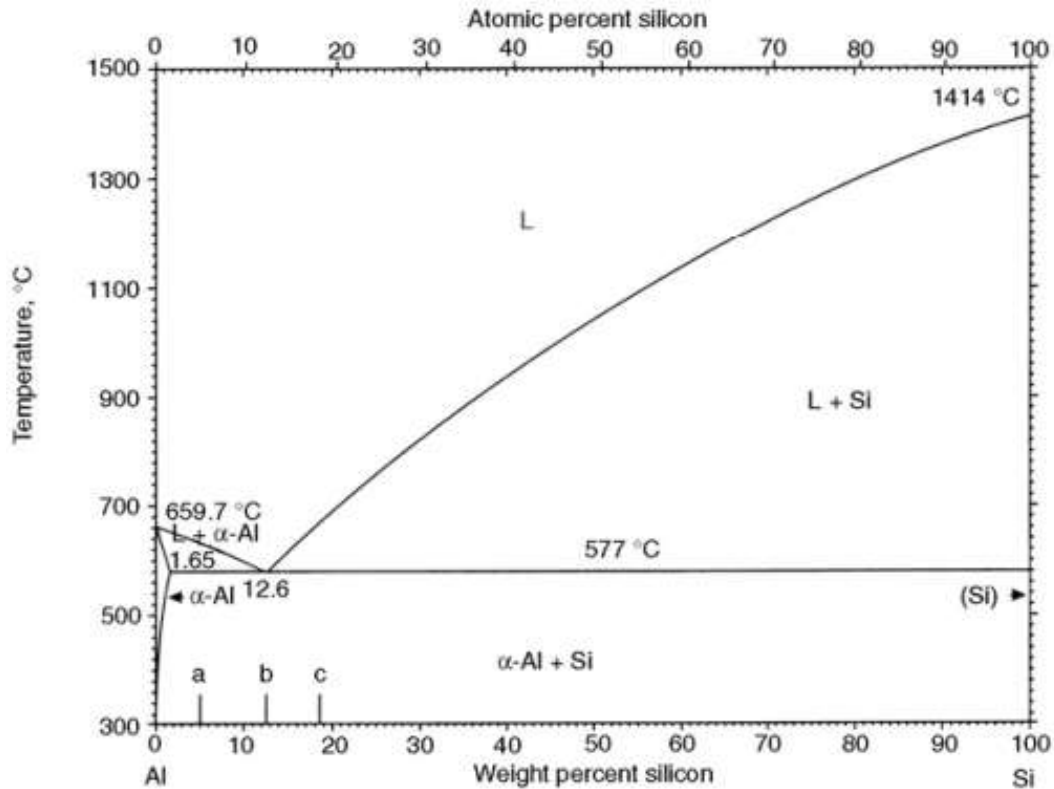
resfriamento, respectivamente. O expoente α é determinado experimentalmente para a liga em questão (PERES, 2005b).

3.8 LIGAS DE ALUMÍNIO MULTICOMPONENTES

Ligas de Alumínio Silício consistem na maior parte das ligas formadas a partir do alumínio. Isso se dá principalmente pelo fato do efeito do silício em melhorar características de fundição, combinadas a outras propriedades mecânicas e de resistência a corrosão (PERES; SIQUEIRA; GARCIA, 2004). A adição de silício no alumínio produz um sistema eutético simples com solidificações curtas. A temperatura *liquidus* da liga diminui com o aumento da quantidade de silício até a composição do eutético (em 12,6%pSi). Mecanicamente, as propriedades das ligas dependem na distribuição e forma das partículas de Si. Ligas em que as partículas (eutéticas ou primárias) são menores, arredondadas e distribuídas são usualmente dúcteis, enquanto ligas com partículas aciculares de Si são menos dúcteis, porém mais resistentes. (WANG; MAKHLOUF; APELIAN, 1995).

Os teores de silício nessas ligas são padronizados entre 5 a 23% em peso. Essas estruturas podem, portanto, se apresentar como hipoeutéticas, hipereutéticas e eutéticas, como demonstra o diagrama de fases na Figura 14, e as propriedades finais podem ser creditadas aos componentes, sua fração volumétrica e morfologias (WARMUZEK, 2004).

Figura 14: Diagrama de Fase Binário Al-Si.



Fonte: (WARMUZEK, 2004).

Goulart (GOULART, 2005a) estabeleceu uma classificação das ligas Al-Si em função do teor de silício, sendo divididas em ligas hipoeutéticas ($1,65 < \%pSi < 12,6$), mais utilizadas devido às boas propriedades de fundição, propriedades mecânicas moderadas, mas podem ser tratáveis termicamente com eventuais adições de outros elementos (Cu, Mg, entre outros); ligas eutéticas, com boas propriedades de fundição, porém frágeis graças ao teor de silício e; ligas hipereutéticas, utilizadas apenas em aplicações onde se demanda alta resistência ao desgaste.

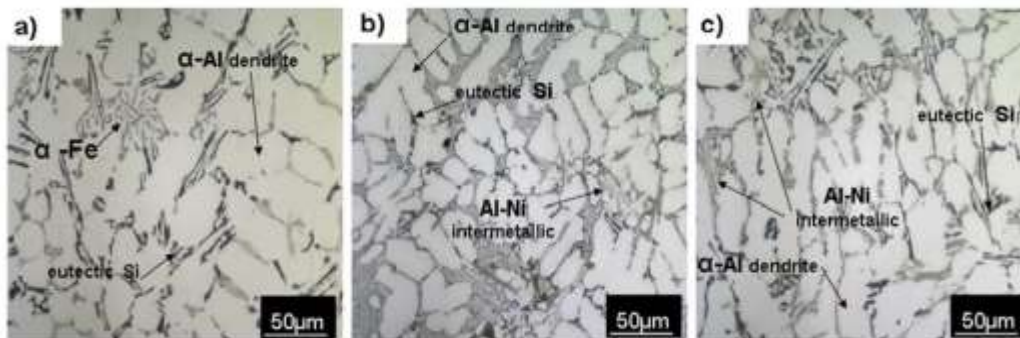
Adições de cobre à ligas hipoeutéticas de Al-Si podem vir a influenciar características de solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, como a fluidez e a diminuição na temperatura do eutético, além de garantir aumentos na tensão de escoamento (LE) e no limite de resistência (LR) (MOUSTAFA et al., 2002; WANG; MAKHLOUF; APELIAN, 1995).

Outros efeitos relevantes da inserção de teores de cobre (da ordem de 2%) em ligas Al-Si hipoeutéticas atuam sobre a morfologia das estruturas originadas e o favorecimento de um arranjo complexo de dendritas, dando origem a braços terciários bem definidos. Teores maiores de cobre (4%) diminuíram as velocidades da isoterma *liquidus*, o que gera ramificações terciárias maiores (maiores valores de λ_3) (BAPTISTA et al., 2020a).

Como elemento de liga, o níquel é capaz de proporcionar melhorias de propriedades mecânicas à baixas e altas temperaturas quando adicionado a ligas de Al-Si (WANG; MAKHLOUF; APELIAN, 1995), e pode favorecer a formação de compostos intermetálicos, o que as torna eficazes a temperaturas elevadas (CHEN; RICHTER; THOMSON, 2009; LI et al., 2010).

Nas análises realizadas por Medrano e colaboradores em seu trabalho (MEDRANO-PRIETO et al., 2016), é possível observar que a estrutura fundida de uma liga de Al-Si-Cu com adições de níquel. As micrografias da liga 319 demonstram, graças aos teores de elementos de liga, um estímulo ao crescimento de estruturas dendríticas de α -Al e plaquetas ricas em silício, conforme ilustra a Figura 15(a). A adição de níquel à essas ligas apresenta a formação de compostos Al-Ni intermetálicos, estáveis à altas temperaturas e que são capazes de melhorar as propriedades mecânicas nestas condições. Outra característica latente é a redução dos tamanhos das dendritas com o aumento do teor de níquel de 1% (b) para 2% (c), o que sugere que estas fases intermetálicas podem atuar como sítios de nucleação heterogênea durante a solidificação, o que pode levar a um refino da microestrutura.

Figura 15: Micrografias das ligas 319 nas condições brutas de solidificação (sem realização de tratamento térmico): (a) Liga 319; (b) Liga 319 com 1% de Ni; (c) Liga 319 com 2% de Ni.



Fonte: (MEDRANO-PRIETO et al., 2016).

3.9 DUREZA

A dureza de um material pode ser definida de maneira genérica em função de diversos aspectos dependendo da conotação empregada no experimento pelo qual é obtida. Em geral, dureza usualmente consiste na resistência a deformação plástica ou permanente de um determinado metal, medida a partir da sua resistência à endentação, e normalmente suscita uma grandeza específica e facilmente mensurável que informa sobre a resistência e tratamento térmico do metal (DIETER, 1989).

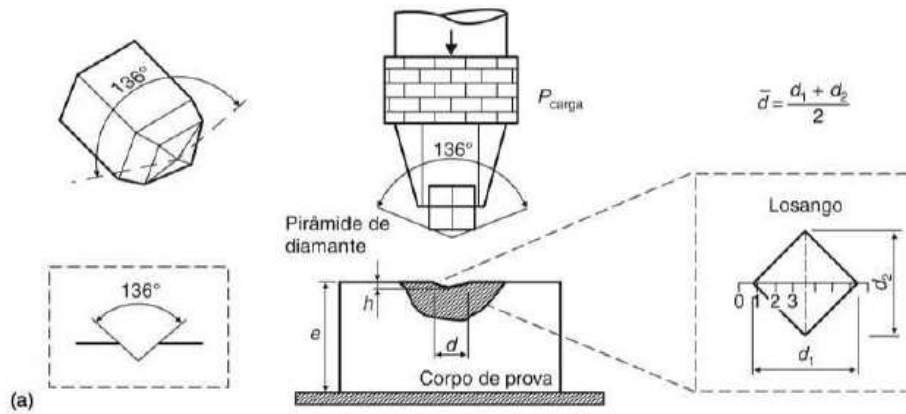
Os ensaios de dureza são normalmente simples de obter, e podem ser realizados em peças produzidas como controle de qualidade sem a destruição completa desta. Os ensaios dependem da medição da quantidade de deformação causada quando um endentador duro é pressionado contra a superfície, à uma força fixa. Os diversos ensaios são classificados quanto à forma, material do endentador, carga realizada e parâmetros de realização (área da impressão, profundidade, dentre outros), e podem ser citados os ensaios Brinell, Rockwell, Knoop e Vickers (HOSFORD, 2010).

No livro Ensaio dos Materiais (GARCIA; SPIM; DOS SANTOS, 2000), Garcia e colaboradores destacam que, em alguns materiais, existe a necessidade de determinar a dureza de pequenas áreas do corpo de prova, situações para as quais fazem-se necessárias o emprego de ensaios de microdureza Vickers. Para o ensaio, o penetrador é o mesmo empregado dos ensaios comuns (pirâmide de diamante de base quadrada e ângulos de 136° entre as faces opostas), e o valor da dureza HV pode ser determinado pela relação entre a força aplicada (P) e a área da superfície da endentação, conforme demonstra a Equação 6:

$$HV = 0,102 \cdot \frac{2 \cdot P \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 0,189 \frac{P}{d^2} \quad (6)$$

Onde P é a carga, em Newtons, d é o comprimento da diagonal da impressão na amostra (mm) e $\theta=136^\circ$. A Figura 16 ilustra o Esquema de realização de ensaio:

Figura 16: (a) Representação Esquemática do Ensaio de Dureza Vickers e (b) Imagem de um durômetro digital.



Fonte: (GARCIA; SPIM; DOS SANTOS, 2000)

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DA LIGA

Visando-se obter a liga quaternária Al-5%Si-4%Cu-1%Ni, foi separado um tarugo de alumínio comercialmente puro (99% de Pureza), cortado utilizando serra fita refrigerada modelo FM500 (marca Franho) e pesado. Quanto a silício, cobre e níquel metálicos, estes foram separados na forma de grãos, que foram cominuídos e peneirados para ajuste de granulometria, sendo preparados para pesagem e fusão. A tabela 1 detalha as composições químicas dos metais empregados na formação da liga:

Tabela 1: Composições químicas dos componentes da liga

Metal Base	%Al (%peso)	%Si (%peso)	%Cu (%peso)	%Ni (%peso)	%Fe (%peso)	%Ca (%peso)	%P (%peso)
Alumínio (Al)	99,5960	0,1180	-	-	0,1827	0,1033	-
Silício (Si)	0,0367	99,8770	-	-	0,0863	-	-
Cobre (Cu)	0,0951	-	99,8599	-	-	-	0,0450
Níquel (Ni)		0,2016		99,6527	0,1457		

Para realização das pesagens, foi empregada uma balança de precisão modelo UW6200H (marca Uni Bloc). As massas para os solutos foram calculadas seguindo balanço estequiométrico para 1164,52g de alumínio (constituindo 90% em peso da liga) cortado a partir do tarugo original, obtendo-se, portanto, as quantidades demandadas dos demais elementos para que se mantivessem as proporções pré-estabelecidas pela composição química da liga desejada, em 64,70g de Silício (5%), 51,76g de Cobre (4%) e 12,94g de Níquel (1%), totalizando-se 1293,91g de liga. A tabela 2 indica os percentuais e as quantidades em massa de cada elemento:

Tabela 2: Quantidades Estequiométricas - Elementos de Liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.

Elemento Químico (Sigla)	Massa (g)	%peso
Alumínio (Al)	1164,52	90%
Silício (Si)	64,70	5%
Cobre (Cu)	51,76	4%
Níquel (Ni)	12,94	1%
Total	1293,91	100%

4.2 FUSÃO E RESFRIAMENTOS

O procedimento de fusão e homogeneização dos elementos de liga foi realizado em um cadinho de carbetto de silício com interior revestido de material refratário, analogamente ao realizado em trabalhos de solidificação unidirecional progressos a este (DIAS FILHO et al., 2015a; BAPTISTA, 2018; FERREIRA et al., 2019; JÚNIOR et al., 2022; PARADELA et al., 2019; SALES et al., 2018). Visando garantir a homogeneidade da liga frente às altas temperaturas de fusão dos solutos, o cadinho foi inicialmente levado ao forno apenas contendo o alumínio. O forno utilizado para fusão foi um forno tipo mufla (marca Jung), programado para 1100°C. Após 1h30, o cadinho foi retirado para inserção e homogeneização do silício, utilizando uma haste metálica revestida de alumina, visando prevenir quaisquer contaminações. Analogamente, foram adicionados e homogeneizados de forma respectiva cobre e níquel nas quantidades definidas estequiometricamente, após retornos de 30 minutos ao forno, cada. Finalmente, retirou-se o cadinho para uma última homogeneização, agora com todos os elementos antes da alocação em zona protegida.

Uma vez alocado, foi inserido no banho metálico um termopar tipo k, conectado ao aquisitor de dados, visando registrar o comportamento térmico no resfriamento, além das temperaturas de transformação em condições que emulassem as de equilíbrio. Para tal, o aquisitor modelo ADS500 (marca Lynx) estava conectado a um computador, que permitiu a visualização simultânea do perfil térmico obtido. Além deles, foram utilizados refratários para evitar a perda de calor excessiva pelo sistema, garantindo taxas de resfriamento inferiores à 1°C/min. Os detalhes para realização do experimento de solidificação unidirecional podem ser encontrados em literatura (KAKITANI et al., 2019)

Após registrados o perfil térmico de resfriamento lento, o cadinho foi levado de volta ao forno para refusão e preparação para o procedimento de solidificação unidirecional ascendente. O procedimento de solidificação unidirecional foi realizado valendo-se de uma lingoteira bipartida feita em aço inoxidável AISI 310, posicionada sobre uma base de aço carbono 1020. Sua montagem consistiu na inserção de 8 termopares tipo k em posições estratégicas, visando registrar os perfis térmicos resultantes do processo de solidificação em condições transientes. A posição relativa de cada termopar, medida a partir da base está expressa na Tabela 3:

Tabela 3: Posicionamento dos termopares na lingoteira

Termopar	Distância da Base (mm)
1	5
2	10
3	15
4	20
5	35
6	45
7	60
8	85

Para garantir a troca térmica em uma única direção e sem vazamentos de metal líquido, o molde metálico foi parafusado e as paredes internas, externas e regiões de união foram recobertas com isolante cerâmico. O molde foi acoplado ao sistema de modo que o metal líquido fosse vertido em seu interior. A Figura 17 ilustra o conjunto:

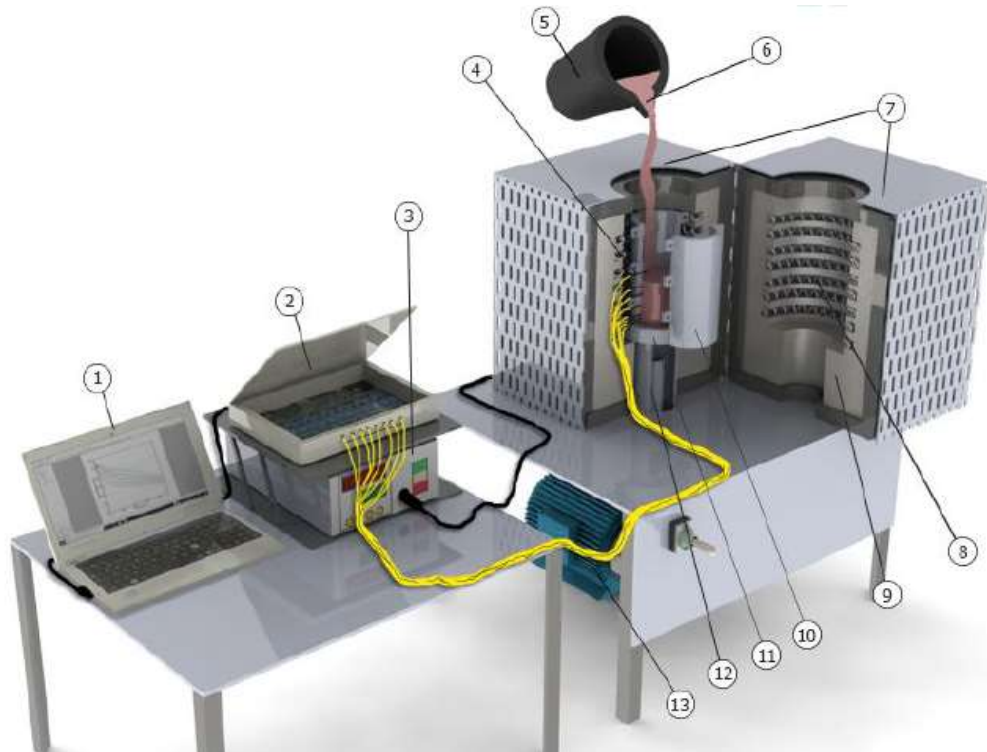
Figura 17: Lingoteira posicionada no forno de indução para a solidificação unidirecional ascendente. Abaixo dela, o sistema de arrefecimento.



Fonte: Autor

Os principais equipamentos empregados neste experimento são apresentados esquematicamente na Figura 18.

Figura 18: Dispositivos empregados no experimento de solidificação unidirecional ascendente. São São eles: Computador (1), Aquisitor de dados (2), controlador de temperatura (3), termopares (4), cacinho (5); metal líquido (6); forno (7); resistências elétricas (8); isolamento (9); lingoteira bipartida (10); base da lingoteira (11); fonte fria (12) e bomba (13).



Fonte: Adaptado de JÚNIOR et. al.(JÚNIOR et al., 2022)

Desta maneira, uma vez refundida e homogeneizada, a liga foi vertida na lingoteira conforme ilustra a Figura 19:

Figura 19: Versão da liga fundida na lingoteira.



Fonte: Autor

Os termopares posicionados na lingoteira permitiram um acompanhamento em tempo real da temperatura da liga. Enquanto isso, o controlador de temperatura do forno de indução foi configurado para a Temperatura de 672°C , isto é, considerando um superaquecimento de 10% em relação à Temperatura *liquidus* obtida a partir do resfriamento lento.

Uma vez estabilizadas as temperaturas em torno do *setpoint* do controlador, o mesmo foi desligado e iniciado o sistema de arrefecimento, com a partida da bomba. No mesmo instante, iniciou-se o registro de dados com auxílio do Software *Aqdados*, através do qual as temperaturas registradas por cada termopar e os respectivos intervalos de tempo foram armazenados, possibilitando a obtenção das variáveis térmicas do processo de solidificação correspondente. Todas as etapas aqui descritas foram realizadas no laboratório de solidificação da EEIMVR-UFF.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

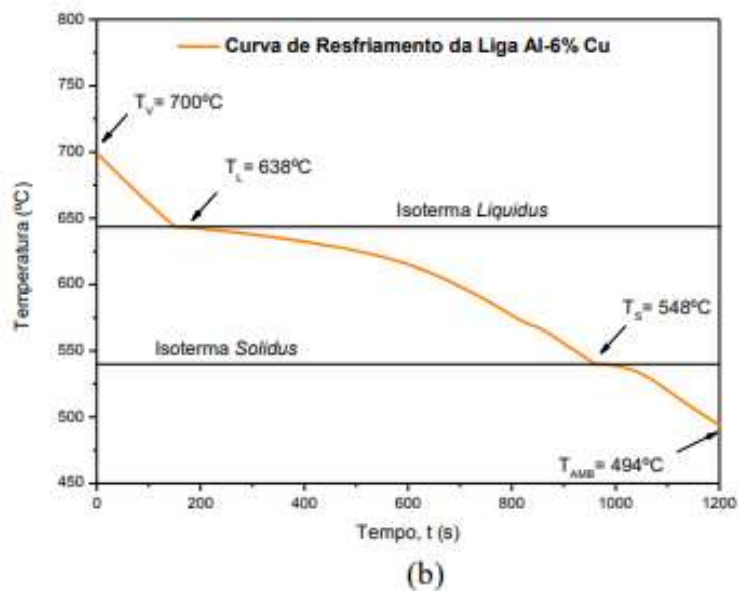
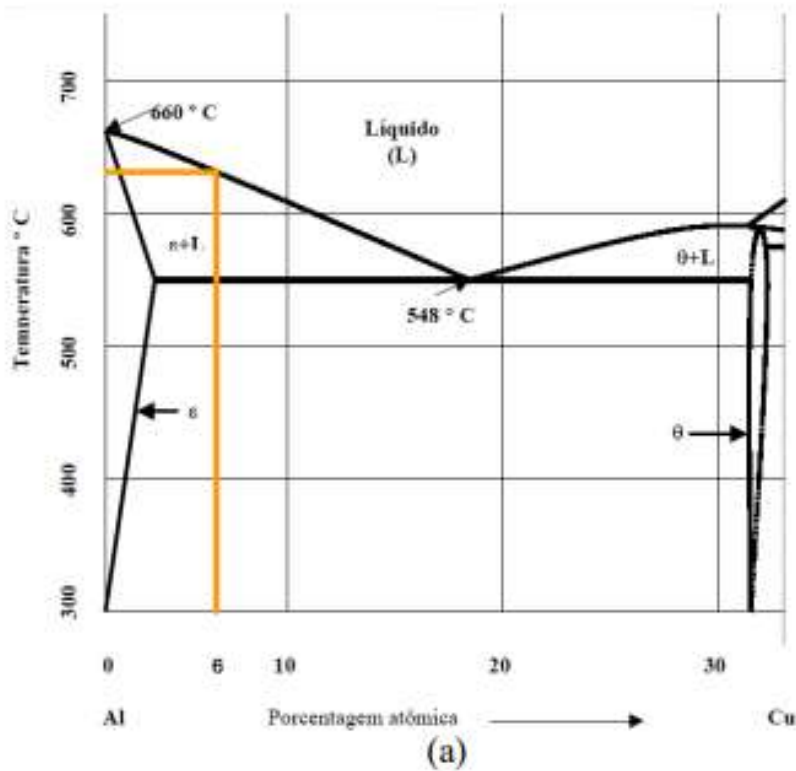
Os perfis aquisitados durante os resfriamentos lento e unidirecional ascendente foram tratados via *OriginPro*, visando gerar as curvas de resfriamento. Uma vez tratados, foram obtidos os parâmetros térmicos, a partir de correlações analíticas, em *Excel*.

4.3.1 Temperaturas *liquidus* e *solidus*

A curva gerada a partir do resfriamento lento de uma liga metálica teve por finalidade a inferência das temperaturas de início e fim da solidificação da liga de composição química definida, denominadas Temperatura *liquidus* (T_L) e *solidus* (T_S), respectivamente. As temperaturas T_L e T_S foram determinadas graficamente pelas inflexões no gráfico gerado através do monitoramento, comparando-as com o respectivo diagrama de fase e trabalhos similares.

A Figura 20 ilustra a determinação destas Temperaturas para a liga Al-6%Cu, vazada experimentalmente à 700°C e resfriada lentamente até a temperatura ambiente, procedimento realizado por Dias Filho et. al. em seu trabalho (2015).

Figura 20: Determinação das Temperaturas de início e final da solidificação da liga Al-6%Cu através de (a) Diagrama de Equilíbrio do sistema Al-Cu; (b) Curva Experimental de resfriamento para a liga.



Fonte: (DIAS FILHO et al., 2015).

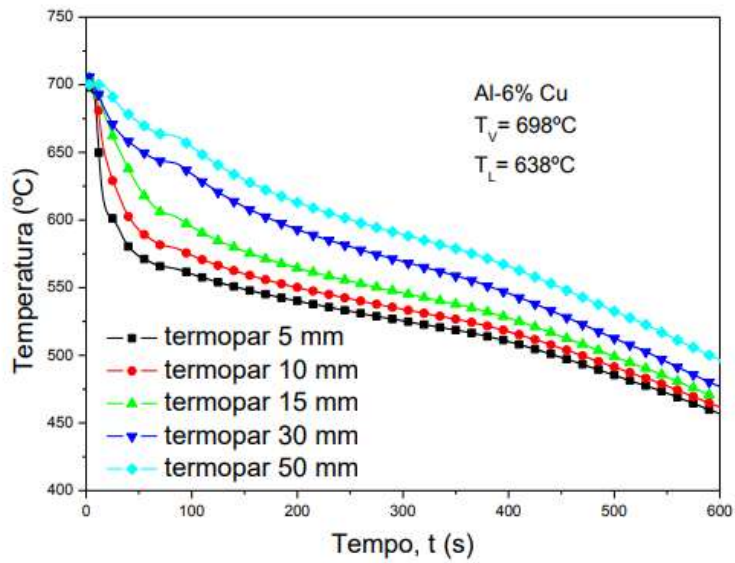
4.3.2 Velocidade da Isoterma Liquidus (V_L)

A velocidade da isoterma *liquidus* é expressa como a taxa de variação instantânea da posição em função do tempo. Desta maneira, derivou-se a equação obtida para $P(t)$

possibilitado a obtenção de valores experimentais para a velocidade de deslocamento da interface com o tempo, medida através da isoterma *liquidus*.

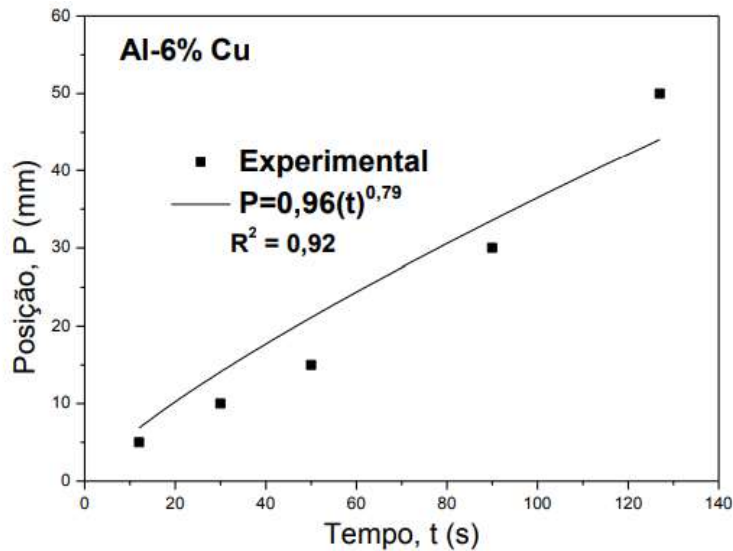
Os perfis de resfriamento das diferentes posições de um lingote solidificado em regime transitório foram obtidos, à exemplo dos ilustrados na Figura 21 para uma liga Al-Cu. A partir deles, obteve-se a posição da isoterma *liquidus* no lingote com o tempo, através dos pares ordenados (P,t), como os representados graficamente pela Figura 22.

Figura 21: Perfis de resfriamento para diferentes posições ao longo do lingote.



Fonte: (DIAS FILHO et al., 2015).

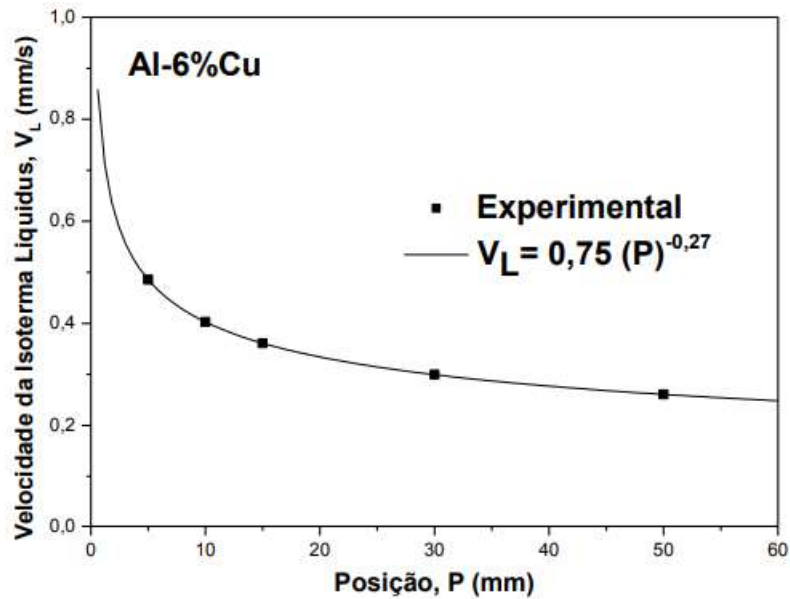
Figura 22: Função posição da isoterma *liquidus* em relação ao tempo, obtida através do gráfico anterior.



Fonte: (DIAS FILHO et al., 2015).

O perfil experimental de velocidades da isoterma determinado por Dias Filho (2015) em seu trabalho é expresso na Figura 23. Uma abordagem similar à utilizada neste trabalho também foi desenvolvida por Carvalho e colaboradores (CARVALHO et al., 2013), para uma liga hipoeutética de Alumínio e Silício (Al-3%Si).

Figura 23: Velocidade da Isoterma *liquidus* (mm/s).



Fonte: (DIAS FILHO et al., 2015).

4.3.3 Taxa de Resfriamento (\dot{T})

A taxa de resfriamento diz da redução da temperatura do sistema em função do tempo, e foi obtida através da inclinação da curva de resfriamento imediatamente antes e após a temperatura *liquidus* ser atingida (DIAS FILHO et al., 2015). Segundo Gowri e colaboradores (GOWRI; SAMUEL, 1992b), a taxa de resfriamento foi obtida através da Equação 7:

$$\dot{T} = \Delta T / \Delta t \quad (7)$$

4.3.4 Gradiente Térmico (G_L)

O gradiente térmico corresponde à diferença entre a temperatura da região já solidificada junto à interface e o metal líquido logo à frente dessa interface. Sua determinação experimental foi feita entre dois pontos do lingote, medindo-se sua diferença de temperatura e posições. A representação matemática do gradiente térmico é dada pela Equação 8.

$$G_L = \Delta T / \Delta P \quad (8)$$

Foi possível ainda correlacionar analiticamente o gradiente térmico com a velocidade da isoterma e as taxas de resfriamento correspondente, de modo que $T_R = G_L V_L$ (GARCIA, 2007).

4.3.5 Intervalo de Solidificação (ΔSol)

O intervalo de solidificação da liga foi obtido pela diferença entre a temperatura de início da solidificação, isto é, a temperatura *liquidus* e se encerra na temperatura *solidus*. A expressão matemática que define esta variável está expressa pela Equação 9.

$$\Delta_{Sol} = T_L - T_S \quad (9)$$

4.3.6 Tempo de Solidificação Local (t_{SL})

O intervalo de solidificação local foi definido como o tempo gasto por cada termopar para a solidificação, isto é, o intervalo de tempo entre T_S e T_L .

4.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

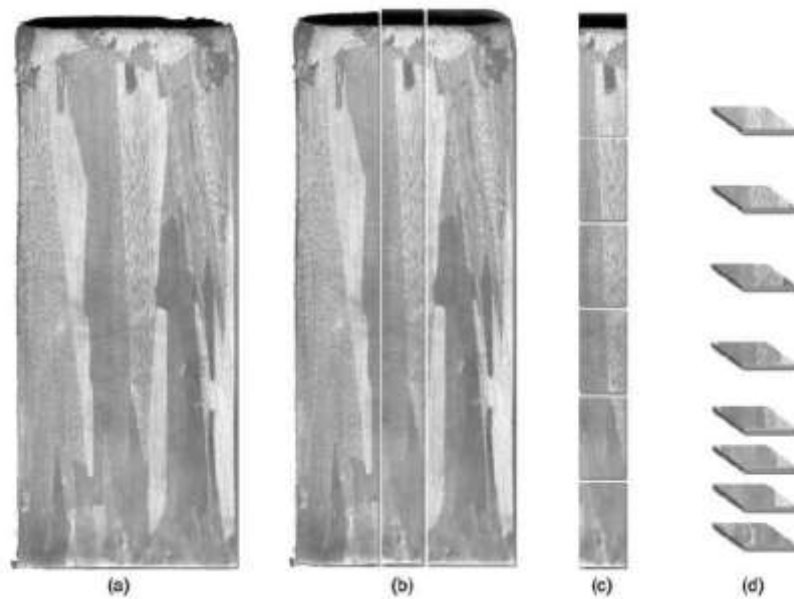
De posse do lingote já solidificado, iniciou-se a desmoldagem e preparação para análise macrográfica e micrográfica das estruturas de solidificação.

Para o preparo da macrografia da estrutura solidificada, foi realizado um corte longitudinal para a caracterização, preservando assim os termopares empregados no processo. A face utilizada para registro da macrografia foi preparada por lixamento, polimento e ataque químico. Inicialmente, foi empregada uma lixa padrão FEPA P80, para remoção das marcas deixadas pela serra fita no corte. Uma vez removidas, a amostra foi lixada e polida com auxílio da politriz/lixadeira modelo PL 02 ED (fabricante Teclago), utilizando a seguinte sequência de lixas de carbetto de silício padrão FEPA: P120, P220, P400, P600, P800, P1000, P1200 girando a amostra 90° em sentido horário a cada nova lixa.

O polimento foi realizado com pasta de diamante de 6µm, sem que fossem necessários quaisquer giros da amostra. Em seguida, foi realizado o ataque químico com uma solução composta de 0,5% HF, realizado em imersões de 20 segundos (ASM, 1973) até que fosse revelada a presença e disposição de grãos formados na macroestrutura bruta de solidificação. Para as micrografias, a face utilizada para a macrografia foi cortada longitudinalmente utilizando-se de uma serra de precisão modelo isomet 1000 (marca Buehler), de maneira que fossem obtidas as posições nas quais os termopares foram acoplados ao lingote. A Figura 24 demonstra esquematicamente o corte longitudinal para realização da macro e as seções transversais visando a caracterização microestrutural.

Uma vez cortadas, as amostras foram embutidas à frio com resina polimérica epóxi 2004 e endurecedor epóxi 3154 (marca Redelease), lixadas e polidas (com lixas 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 mesh e polimento com pastas de diamante de 6, 3 e 1 μ m). Não foi necessário realizar o ataque químico, uma vez que só a preparação metalográfica se provou suficiente para revelar a microestrutura. A Tabela 4 sumariza a preparação metalográfica performada para a obtenção da macro e microestruturas de solidificação.

Figura 24: Posição dos cortes no sentido longitudinal para a obtenção das amostras para macro e microestruturas formadas na solidificação unidirecional ascendente: (a) macroestrutura de solidificação; (b) cortes para obtenção de amostras para metalografia; (c) cortes longitudinais e (d) cortes transversais, com as faces de análise voltadas para cima.



Fonte - Adaptado de ROSA (2007)

Tabela 4: Etapas de preparação metalográfica

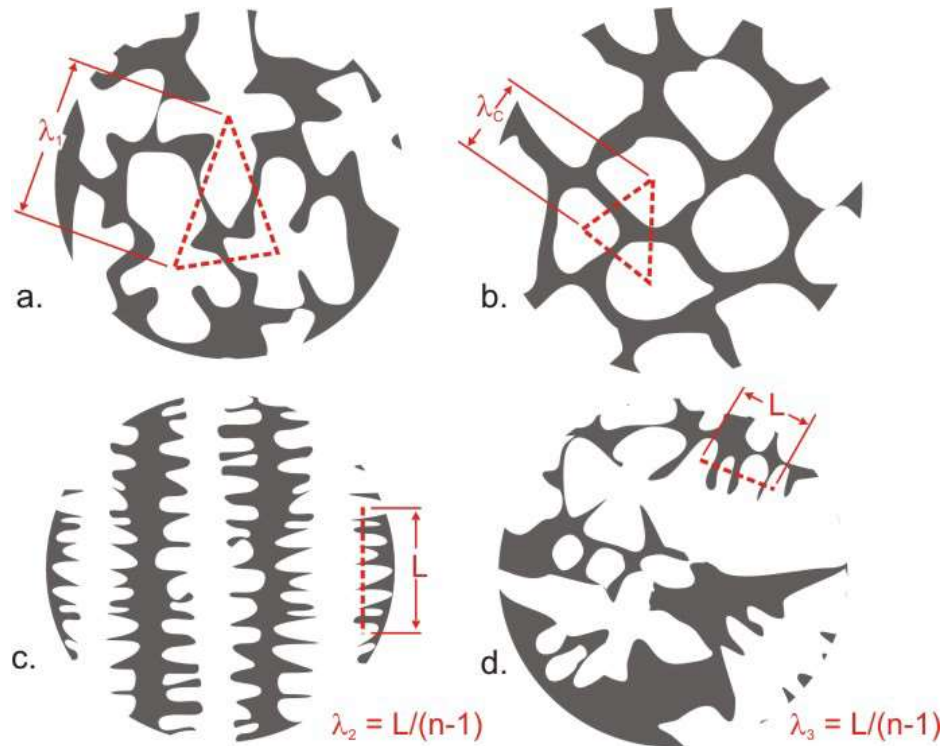
Tipo de Análise	Lixamento	Polimento	Ataque Químico	Procedimento
Macroestrutural	Lixas: 120; 220; 400; 600; 800; 1000; 1200	Pasta de Diamante: 6 μ m	0,5%HF	Imersões da amostra por 20s até obtenção do contraste desejado. Em seguida, lavagem em água corrente.
Microestrutural	Lixas: 320; 400; 600; 800; 1000; 1200	Pasta de Diamante: 6, 3 e 1 μ m	-	Não foi necessário realizar o ataque químico nas amostras, visto que após a preparação já era possível visualizar o comportamento dendrítico.

4.5 MEDIÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS

Devido ao experimento de solidificação unidirecional ser realizado em condições transitórias de extração de calor, as microestruturas dendríticas formadas são bastante irregulares (ROSA, 2007). A determinação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) foi realizada a partir do método proposto por McCartney e Hunt (1981), isto é, a partir da distância média entre braços adjacentes sobre a seção longitudinal (paralela à direção de crescimento) desta ramificação através da relação $\lambda_{2-3} = L/(n - 1)$, com n sendo o número de braços encontrados. As medições foram feitas com auxílio do software ImageJ, e a amostragem considerada padrão levou em consideração 30 medições para cada posição no lingote. A Figura 25 esquematiza as técnicas utilizadas para a determinação dos espaçamentos dendríticos:

Figura 25: Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 ; (b) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_C ; (c) Seção transversal de uma

estrutura dendrítica para medição de λ_2 ; (d) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_3 .



Fonte (ROSA, 2007)

4.6 MEDIÇÃO DA SEGREGAÇÃO DE SOLUTOS

As medições da microsegregação de solutos para as amostras avaliadas serão realizadas via microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo EVO MA10 (fabricante Zeiss), situado no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LMME) da EEIMVR, através da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva dos elementos químicos (EDS) (GOLDSTEIN et al., 2017).

Quanto ao método, os tipos de caminhos “X” “T” e “+ -” são usualmente utilizados para medir os perfis de concentração de soluto ao longo de regiões específicas da estrutura dendrítica segundo Kattamis e Flemings (1965). Para cada amostra, o caminho adotado será do tipo “T”, de modo que suas estruturas dendríticas adjacentes tenham aproximadamente as mesmas dimensões. O software de análise será executado de forma a gerar 6 medições ao longo da linha de varredura, equivalente 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% da fração sólida. O ponto 1 coincide com o centro do braço dendrítico e o ponto 6 corresponde à borda do braço da dendrita.

4.7 AVALIAÇÃO DA POROSIDADE

A porosidade é um dos principais defeitos encontrados em peças metálicas fabricadas por fundição e pode comprometer significativamente suas propriedades mecânicas. Esse fenômeno ocorre devido à formação de pequenas cavidades internas durante o processo de solidificação do metal, e suas causas podem incluir a liberação de gases dissolvidos no metal líquido, a contração volumétrica ao solidificar, e até a presença de impurezas ou a configuração inadequada do molde (MONROE, 2005). Essas pequenas cavidades podem variar em tamanho e distribuição, afetando a integridade estrutural da peça, além de reduzir sua vida útil, além de ser a principal causa de rejeição de peças fundidas na indústria (GUTERRES; OLIVEIRA; SANTOS, 2019).

A porosidade total, expressa em percentual (%), representa a proporção de volume ocupado por poros em relação ao volume total de uma amostra e pode ser quantificada por diferentes métodos. Técnicas como picnometria e análise de imagens via microscopia óptica ou eletrônica são comumente utilizadas. No entanto, embora a picnometria seja mais rápida e tenda a ser menos influenciada pela distribuição aleatória dos poros, porém, envolve etapas que podem introduzir erros cumulativos e, em alguns casos, o líquido utilizado pode reagir com o material da amostra. Por outro lado, análises de imagens permitem uma observação visual e detalhada da distribuição dos poros, mas a aleatoriedade na localização dos mesmos pode afetar a precisão dos resultados.

Para uma avaliação mais detalhada e precisa da porosidade total, a microtomografia computadorizada (CT) é uma alternativa valiosa, pois é uma técnica não invasiva que gera imagens tridimensionais da estrutura interna da amostra. Com a CT, foi possível avaliar o volume e a distribuição dos poros sem a limitação da localização aleatória, o que torna os resultados mais confiáveis para amostras com distribuições complexas de porosidade.

Para a determinação da porosidade das amostras, o equipamento Phoenix Vtomex| μ GE foi utilizado. Esse sistema conta com dois tubos direcionais de raio x, um para microfoco e o outro para nanofoco. O tubo de raios X para nanofoco modelo XS | 180 hpnf (GE/Phoenix) opera com tensões de 10 kV a 180 kV e corrente variando de 5 μ A a 880 μ A, chegando a detectar até 200 nm, com uma janela de operação feita de diamante. O tubo de raios X de microfoco modelo XS | 300d hpnf (GE/Phoenix) funciona com

tensões de 10 kV a 300 kV e corrente de 5 μ A a 3000 μ A, permitindo uma detectabilidade de até 1 μ m, com alvo de berílio (Be, Z = 4). Já o sistema de detecção conta com um sensor tipo Flat-Panel DXR, com matriz de 1012 x 1012 pixels e tamanho de pixel isotrópico de 20 μ m, podendo ser virtualmente convertido para uma matriz de 2024 x 2024 pixels (GENERAL ELECTRICS SENSING & INPECTION TECHNOLOGIES, 2010). O sistema é ilustrado pela Figura 26:

Figura 26: Microtomógrafo Phoenix: (a), dois tubos de raio X, na parte superior o tubo de microfoco e abaixo o de nanofoco (b) e detector Flat panel (c).



Fonte: (GENERAL ELECTRICS SENSING & INPECTION TECHNOLOGIES, 2010)

Foi utilizada a amostra da seção longitudinal do lingote semelhantes à representada pela Figura 24 (b). A metodologia de determinação da porosidade via MicroCT foi análoga à utilizada por Garção (2024) em seu trabalho. Para aquisição, foram utilizadas uma tensão de 100kV, corrente de 150 μ A e um tamanho de voxel de 15 μ m. Para reduzir o tempo de inspeção, aplicou-se a técnica *Fastscan* na obtenção das imagens para todas as amostras. Cada projeção foi calculada a partir da média de cinco imagens, visando melhorar a relação sinal-ruído, e cada amostra foi rotacionada em incrementos angulares de 0,5° até completar a rotação total de 360°. Esse processo gerou aproximadamente 1500 imagens com tamanho de voxel de 15 μ m e um tempo médio total de aquisição de 15 minutos. Para minimizar o efeito de *beam hardening*, isto é, o endurecimento do feixe à medida que passa pela amostra, foi utilizado um filtro de alumínio de 1,0 mm de espessura, melhorando a separação entre os espectros de raios X e aumentando o contraste da imagem.

As imagens adquiridas foram reconstruídas com o software *datos|x 2 reconstruction*, v. 2.5.0 –RTM da General Electric Company, de modo que as seções/slices (imagens obtidas de cada projeção) foram reunidas para produzir a imagem 3D reconstruída via retroprojeção filtrada, com cálculo algorítmico de FDK Feldkamp-Davis-Kress (LI et al., 2008). As imagens foram analisadas utilizando o software *CT Analyser* (v. 1.16.4.1) da Bruker, no qual foram configurados alguns parâmetros essenciais: seleção da região de interesse (ROI), limiarização, segmentação e análise 3D. Estas etapas foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN), no centro de tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

4.8 DETERMINAÇÃO DA MICRODUREZA VICKERS

Os ensaios para determinação da microdureza Vickers foram realizados para as 8 posições correspondentes aos termopares, possibilitando assim uma correlação entre a propriedade medida e as variáveis térmicas de solidificação. Os procedimentos foram realizados segundo a norma brasileira ABNT NBR NM ISO 6507-1 (Materiais metálicos - Ensaio de dureza Vickers Parte 1: Método de ensaio) utilizando o microdurômetro Mutitoyo HM-210, que possui dois cabeçotes micrométricos interconectados, instalado no Laboratório de Metrologia do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, campus Volta Redonda.

As condições de ensaio aplicadas foram Força de ensaio de 0,3kgf e endentações realizadas com 4seg de carga, 5seg de duração e 4 seg de retirada/descarga, e 0,5 mm de distância entre as endentações, totalizando um número de medições $n=15$.

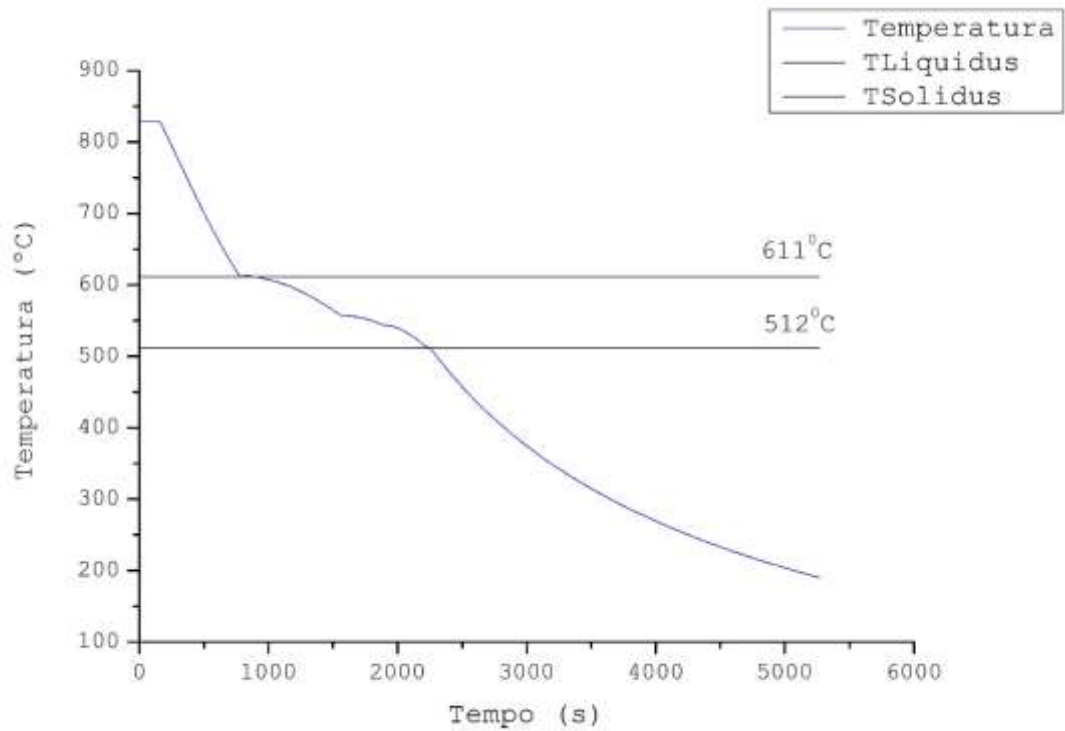
5. RESULTADOS

5.1 RESFRIAMENTO LENTO

Através do resfriamento lento processado para a liga quaternária Al-5%Si-4%Cu-1%Ni, foi obtido o perfil térmico apresentado na Figura. Neste, pode-se notar que o início da solidificação acontece por volta de $T_{liq} = 611^{\circ}\text{C}$, região da primeira inflexão do gráfico, caracterizada pela liberação de calor latente na transformação de fase, associada ao aparecimento dos primeiros sólidos. De acordo com os resultados encontrados por Djurdjevic et. al. (2013) e Huber et.al.(2019) em seus trabalhos, as temperaturas liquidus para ligas ternárias de Al-5%Si-4%Cu seriam da ordem de 617°C , e a diferença encontrada pode ser explicada pela quantidade de níquel adicionada à composição, que tenderia a reduzir a temperatura de transformação. A temperatura de transformação que demarca o fim da região de coexistência entre sólido e líquido foi $T_{sol} = 512^{\circ}\text{C}$, obtendo um intervalo de solidificação de, portanto, 99°C . O intervalo de solidificação encontrado foi maior do que o de ligas Binárias (SALES et al., 2018) e ternárias (BAPTISTA et al., 2019b; NASCIMENTO et al., 2018) de composição semelhantes, o que favorece a segregação. Intervalos de solidificação maiores implicam em maior tempo para que o líquido e o sólido coexistam, o que maximiza a rejeição de solutos do sólido em crescimento para o líquido. Em um intervalo de solidificação longo, esse fenômeno pode levar ao aumento de segregação interdendrítica (DE PAULA SOUSA et al., 2019; MEZA et al., 2013).

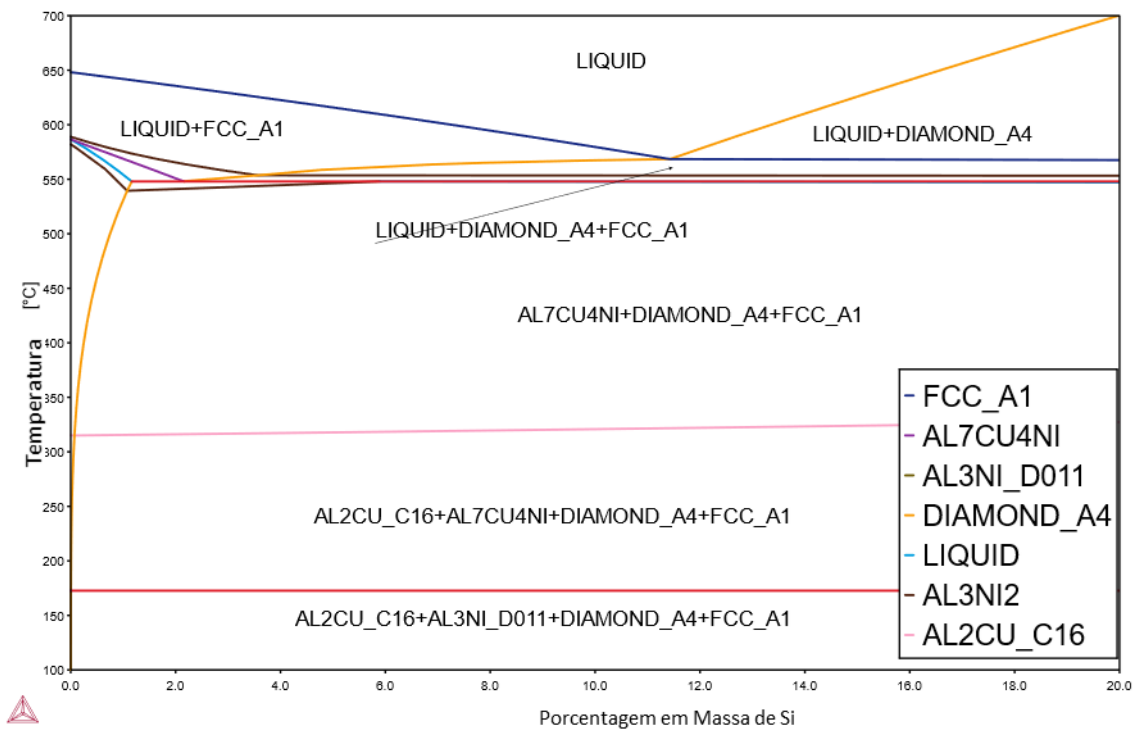
Adicionalmente, o gráfico apresenta outros pontos de inflexão intermediários, que podem ser identificados como temperaturas de transformação em estado sólido, através da análise do diagrama de fases gerado via software de termodinâmica computacional (Thermocalc), que é ilustrado na Figura 28. Para representação do comportamento apresentado pela liga estudada, foi traçada uma isopleta em $\%w\text{Si} = 5\%$.

Figura 27: Curva de Resfriamento Lento da liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.



Fonte: Autor

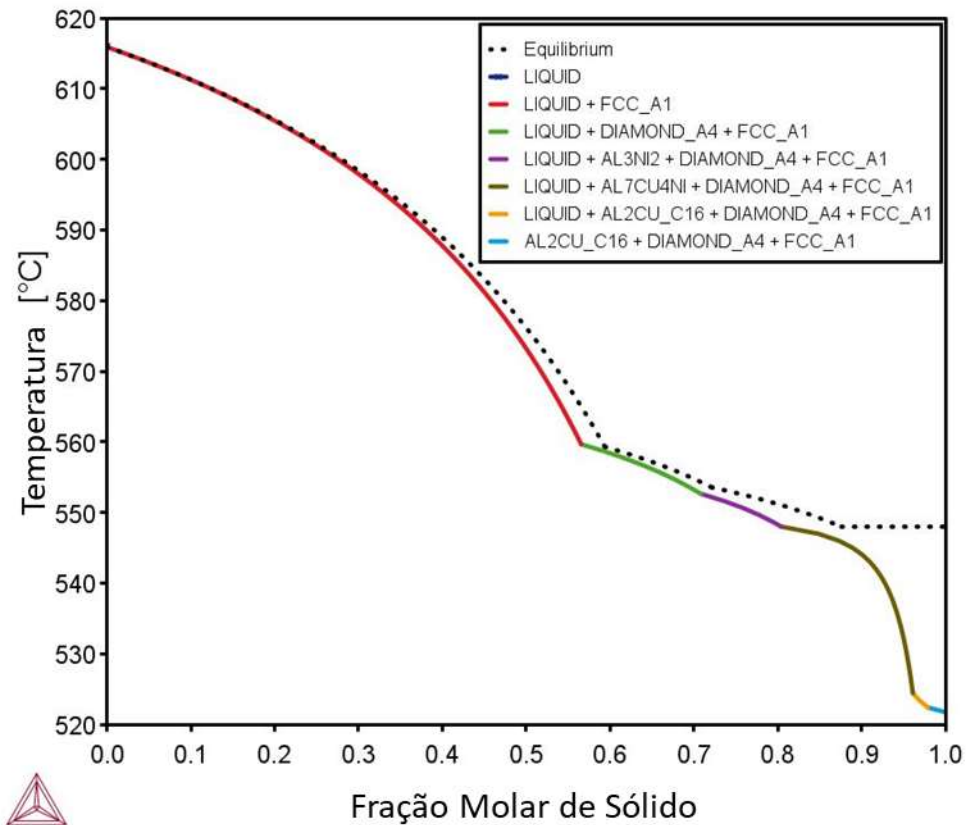
Figura 28: Diagrama de Fases Pseudo-binário para Al-Si-4%Cu-1%Ni.



Fonte: Autor

Para melhor discriminar as fases formadas no estado sólido foi gerada a curva Scheil de solidificação para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni, exibida na Figura 29. As recalescências apresentadas podem ser vistas como transformação de fases no estado sólido caracterizadas pelo aparecimento de compostos intermetálicos energeticamente favoráveis. De acordo com a simulação, a precipitação de fase sólida α -Al (FCC_A1) se inicia na Temperatura *liquidus* de 614°C, e é responsável por metade da fase líquida inicialmente solidificada. Em aproximadamente 560°C, há o aparecimento de uma fase rica em silício com estrutura de diamante cúbica (DIAMOND_A4), extremamente dura, resistente ao desgaste e frágil, associada com o eutético Al-Si (IKHMAYIES, 2019; SHABEL; GRANGER; TRUCKNER, 2013). À 553°C, inflexão mais nítida no perfil de resfriamento lento da Figura 26, a recalescência pode ser creditada ao aparecimento da fase intermetálica Al₃Ni₂. Esta transformação demarca o aparecimento de fases sólidas metaestáveis e, graças a isto, o início de sucessivas transformações no estado sólido, primeiro em T \approx 543°C (Al₇Cu₄Ni) e finalmente à 525°C (Al₂Cu). Esta última, que permanece estável até Temperaturas mais baixas, pode ser identificada como uma fase tetragonal (C16) oriunda de precipitação incoerente em sistemas onde alumínio e cobre coexistem (OZOLINS; WOLVERTON, 2001). A recalescência, em T_{sol} \approx 522°C, indica a temperatura *solidus*.

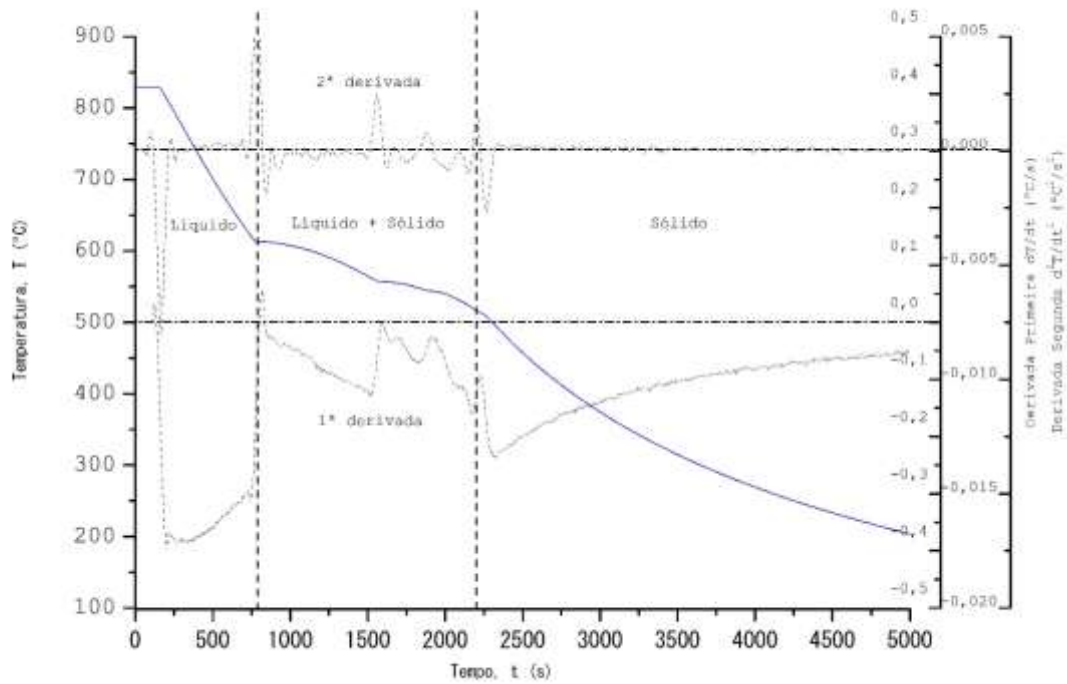
Figura 29: Curva Scheil de Solidificação para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.



Fonte: Autor

As temperaturas *liquidus* e *solidus* obtidas experimentalmente na Figura 27 se mostraram coerentes com os valores simulados através da curva Scheil. Além disso, a validação das demais recalescências correspondentes às obtidas via simulação termodinâmica foi realizada. Para tal, foram calculadas e plotadas a primeira e segunda derivadas da curva de resfriamento lento, visando obter através destas as temperaturas associadas aos pontos críticos e inflexões no gráfico, não tão facilmente distinguíveis neste contexto, de forma semelhante ao realizado por Djurdjević et. al.(2014). A representação gráfica da curva de resfriamento lento, bem como das derivadas primeira e segunda desta, são apresentadas na Figura 30.

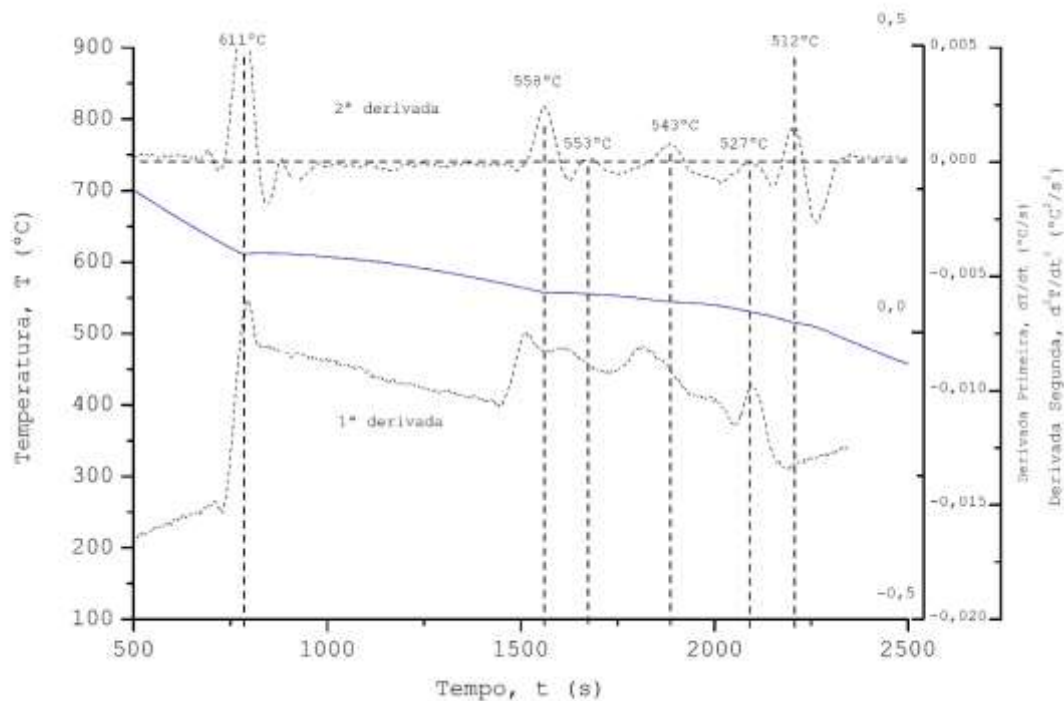
Figura 30: Curva de Resfriamento em Equilíbrio e suas derivadas de primeira e segunda ordem com as transformações de fases correspondentes, liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.



Fonte: Autor

Para aumentar a precisão da determinação das características de solidificação, que as curvas de resfriamento não são capazes de prover sozinhas, a região de coexistência de fase Líquida e Sólida foi ampliada. As curvas das derivadas de segunda ordem foram suavizadas e plotadas, correlacionando-as em função das temperaturas, valendo-se do software Origin Pro. A Figura 31 ilustra o comportamento:

Figura 31: Região Multifásica (Sólido + Líquido) da curva de Resfriamento e suas derivadas de primeira e segunda ordem com as transformações de fases correspondentes.



Fonte: Autor

É possível correlacionar as regiões de inflexão do gráfico, isto é, regiões em que a segunda derivada muda de sinal, com as temperaturas de transformação no resfriamento lento. Em outras palavras, nos pontos em que a segunda derivada se iguala à zero, o resfriamento é interrompido pela liberação de calor latente característico de transformações de fase exotérmicas, elevando a temperatura e gerando a inflexão. Posteriormente, com a extração de calor, o resfriamento é retomado, fazendo com que o comportamento torne a ser decrescente e zerando novamente a segunda derivada. Este comportamento é ilustrado pelos diversos picos positivos no gráfico da segunda derivada, nas temperaturas indicadas.

Uma comparação entre as temperaturas de transformação obtidas por este método e os valores previstos pela curva Scheil é exibida na Tabela 5. Os valores encontrados a partir da análise das derivadas das funções apresentaram pouca variação em relação aos dados previstos pela simulação computacional.

Tabela 5: Comparação entre as Temperaturas de transformação de Equilíbrio geradas via método de análise das derivadas e curva Scheil de solidificação

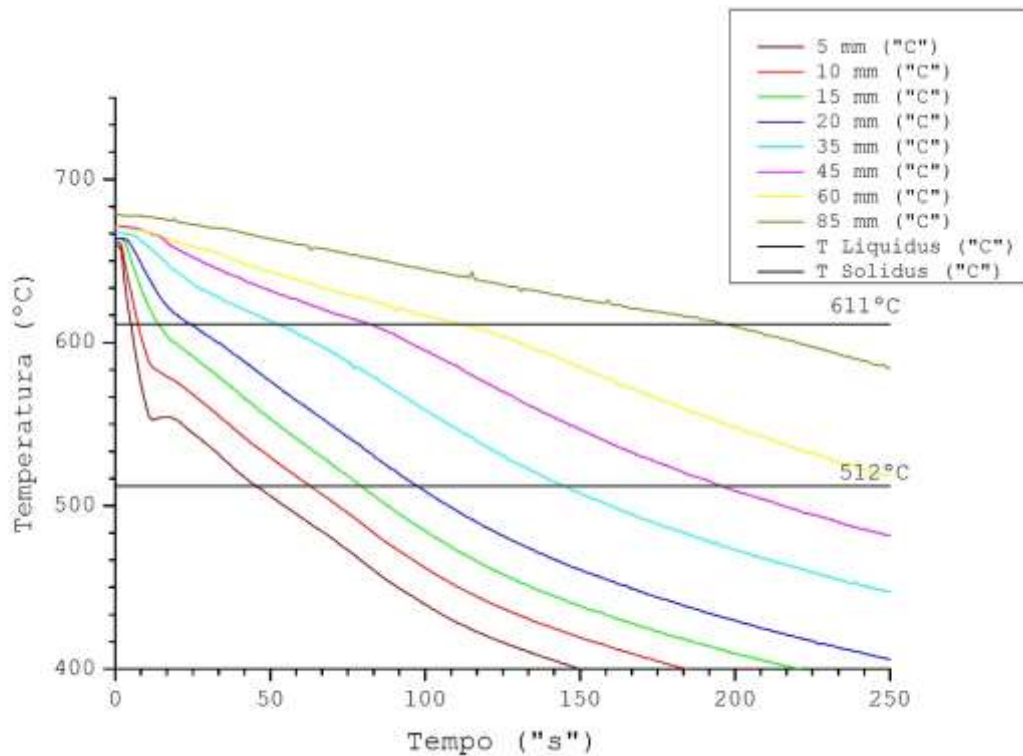
Dados	Temperatura <i>Liquidus</i> (°C)	Temperatura de transformação 1 (°C)	Temperatura de transformação 2 (°C)	Temperatura de transformação 3 (°C)	Temperatura de transformação 4 (°C)	Temperatura <i>Solidus</i> (°C)
Curva de Resfriamento Lento (Experimental)	611	558	553	543	527	512
Curva Scheil (Thermocalc)	614	560	553	543	525	522

5.2 PERFIS TÉRMICOS E PARÂMETROS DA SOLIDIFICAÇÃO

Através das temperaturas de transformação obtidas a partir resfriamento lento, foi possível estabelecer referenciais experimentais para realização do mapeamento dos perfis térmicos oriundos da solidificação unidirecional ascendente e determinando os parâmetros térmicos (posição e velocidade da isoterma *liquidus*, taxa de resfriamento, tempo de solidificação local) relacionados ao processo de solidificação.

Os comportamentos apresentados pelos 8 termopares posicionados no interior do lingote, resultantes do procedimento de resfriamento em condições transientes realizado para a liga estudada, são apresentados na Figura 32. Partindo de um superaquecimento de 10% acima da Temperatura *liquidus*, é possível observar variações de temperatura mais expressivas nos termopares mais próximos à base, o que indica extração de calor mais intensas. Este comportamento decai com o afastamento da fonte de retirada de calor.

Figura 32: Perfil Térmico da Liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.

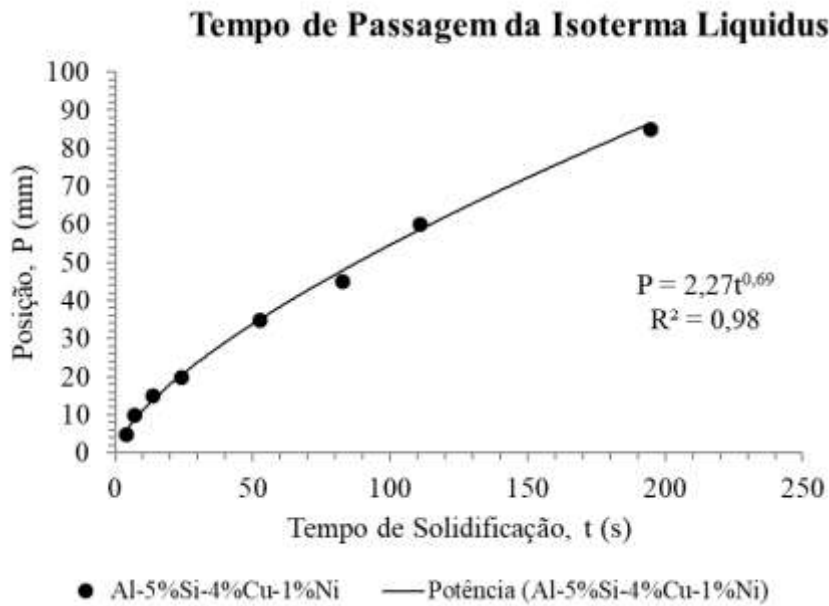


Fonte: Autor

5.2.1 Posição e Velocidade da Isoterma Liquidus

Medir a velocidade de solidificação significa medir o avanço da interface sobre o líquido em função do tempo (SALES, 2021b). Em um processo unidirecional de solidificação, este avanço foi medido obtendo-se a função $P = f(t)$, definida a partir da intersecção da isoterma *liquidus* (definida anteriormente e traçada em $T=T_L$ a partir da Figura 32) nas curvas de resfriamento para cada posição do lingote. Essa intersecção de cada ponto com a Temperatura de início da solidificação permite que se saiba o tempo de passagem da isoterma liquidus por aquela posição. É razoável supor que a interface sólido/líquido se encontra à Temperatura *liquidus* determinada para a liga (SALES et al., 2018). Graças à isto, foi possível determinar a posição da isoterma a partir da correlação entre a posição do lingote e o respectivo tempo de passagem da isoterma por esta ($P(t)$), perfil que é apresentado na Figura 33:

Figura 33: Perfil do tempo de passagem da isoterma por cada posição do lingote.



Fonte: Autor

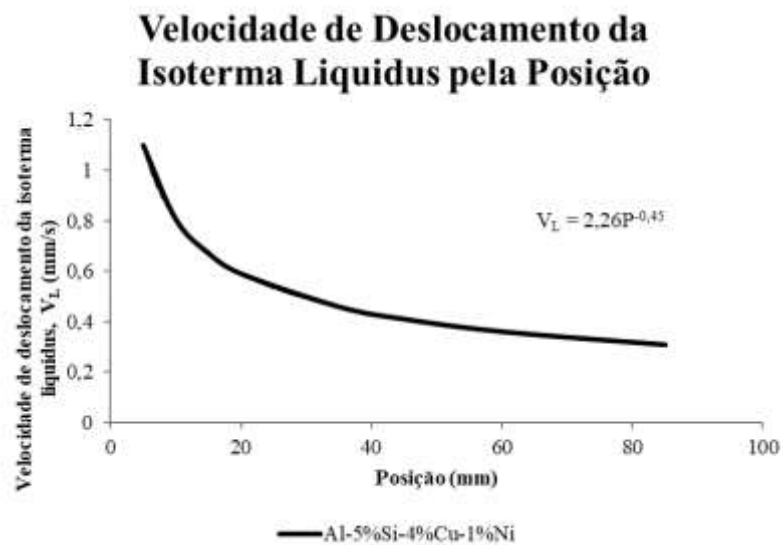
A velocidade da Isotherma Liquidus em função do tempo foi determinada a partir da relação $\frac{\partial P}{\partial t}$, *i.e.*, da derivada de primeira ordem da função que correlaciona tempo de intersecção de cada termopar com a interface. Desta relação, foi possível isolar ainda analiticamente a velocidade, plotando-a em função da posição. As velocidades da isoterma para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni são ilustradas na Figura 34 em função do tempo (a) e da posição (b), respectivamente. É possível observar que a velocidade apresenta comportamento decrescente com o afastamento da base, perfil esperado pelo sentido ascendente da extração de calor, (PARADELA et al., 2019). Este decréscimo deve-se principalmente ao fato de que, à medida que a interface dista mais da base do lingote, as regiões já solidificadas mais abaixo atuam como obstáculos à solidificação, isto é, resistências térmicas no sentido de dificultar a extração de calor e consequentemente, a transformação de fase.

Figura 34: (a) Velocidade da Isoterma *Liquidus* x Tempo; e (b) Velocidade da Isoterma *Liquidus* x Posição no lingote.

(a)



(b)



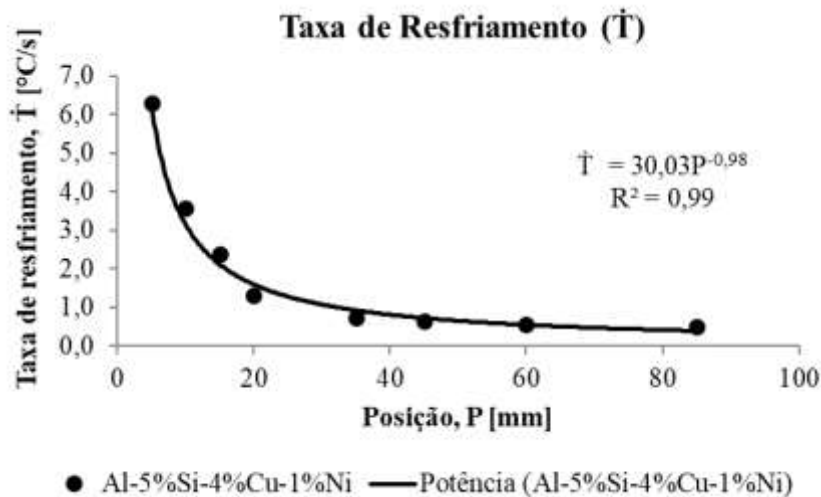
Fonte: Autor

5.2.2 Taxa de Resfriamento (\dot{T})

As taxas de resfriamento foram calculadas como os quocientes das Temperaturas instantaneamente antes e após a passagem de cada termopar pela isoterma *liquidus* e os respectivos tempos de passagem. Em outras palavras, a taxa de resfriamento foi convencionalmente considerada como a passagem de cada posição do lingote pela temperatura de

transformação *liquidus*. O comportamento apresentado está ilustrado na Figura 35. À exemplo do perfil de velocidades, as taxas de resfriamento apresentaram perfil decrescente, majoritariamente devido às extrações de calor mais intensas próximas a base, ajustados pela Equação $\dot{T}=30,03P^{-0,98}$.

Figura 35: Taxa de resfriamento ao longo do lingote.



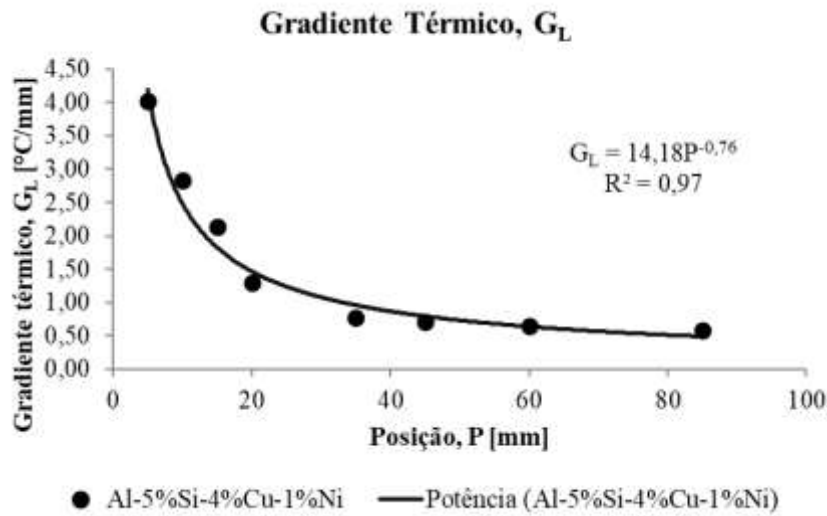
Fonte: Autor

5.2.3 Gradiente Térmico (G_L)

O gradiente térmico foi determinado a partir da correlação analítica entre a Taxa de resfriamento e a velocidade em função do tempo (FERREIRA et al., 2019). Desta maneira, foi possível obter o perfil de temperatura nas regiões limítrofes da interface, em outras palavras, da diferença de temperaturas da região solidificada imediatamente anterior à interface e do metal líquido logo à frente desta, sobre as respectivas posições.

O perfil apresentado na Figura 36 pode ser descrito como resultado das maiores velocidades de deslocamento da interface nas primeiras posições a partir da base, o que geraram maiores gradientes nessas regiões. Com o avanço da interface na direção ascendente do lingote, o gradiente térmico também diminuiu, num comportamento semelhante aos parâmetros utilizados na obtenção deste. Com isto, espera-se influência direta na microestrutura formada, uma vez que este parâmetro influi sobre a morfologia da interface (DANTAS et al., 2022).

Figura 36: Gradiente Térmico (°C/mm) ao longo do lingote.

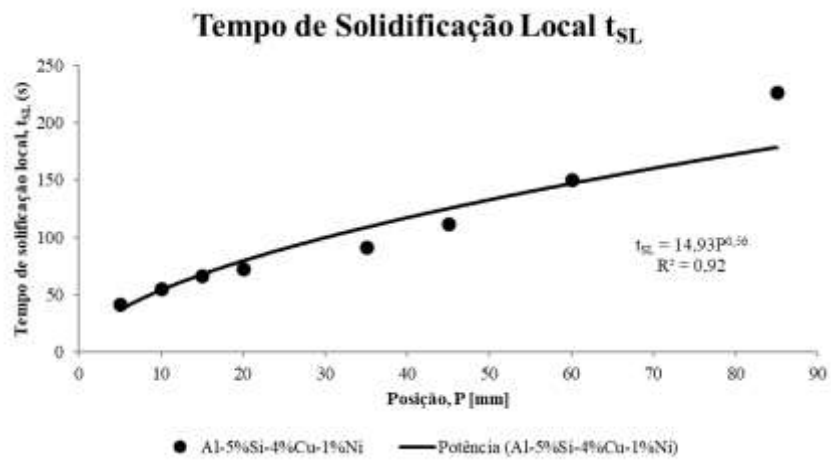


Fonte: Autor

5.2.4 Tempo de Solidificação Local (T_{SL})

O tempo de solidificação local para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni é apresentado na Figura 37. O comportamento apresentado pode ser analisado como resultado do deslocamento da interface. Nas adjacências à extração de calor, os tempos de solidificação local, isto é, o intervalo entre a passagem de cada região pelas temperaturas *liquidus* e *solidus* permaneceram em valores próximos à 50 segundos. Pode-se ainda estabelecer uma análise complementar ao gráfico apresentado na Figura 34 (b), onde é possível observar que a passagem da interface pelas primeiras posições do lingote apresentou velocidades da mesma ordem de grandeza (0,9-1,1 mm/s nas primeiras posições). Isso também se deve às menores distâncias relativas entre os termopares da base do lingote. Com o afastamento da base, o aumento da região sólida entre a fonte fria e a posição dos termopares resultou num processo exponencialmente mais lento de solidificação.

Figura 37: Tempo de Solidificação Local



Fonte: Autor

5.3 ESTRUTURAS FORMADAS NA SOLIDIFICAÇÃO

5.3.1 Macroestrutura

A macroestrutura revelada pela macrografia ótica da seção longitudinal do lingote solidificado unidirecionalmente é apresentada na Figura 38. A macroestrutura apresentada é majoritariamente composta por grãos colunares, que têm aspecto bastante refinado e se estendem desde a base até cerca de 113 mm no lingote. A partir desta região, a estrutura apresenta uma transição curta em “V”, para grãos equiaxiais. O lingote completo apresentou comprimento de 150mm.

Figura 38: Macrografia da seção longitudinal do Lingote solidificado para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.



Fonte: Autor

Este comportamento se deve principalmente ao efeito das maiores taxas de resfriamento e velocidades da interface nas adjacências da base, que favorecem o aparecimento de estruturas colunares. A preponderância do perfil colunar pode ser atribuída ainda ao alto teor de soluto na composição da liga, que aumenta o fenômeno do super-resfriamento constitucional e gera uma interface rugosa, mais propensa à formação de estruturas salientes como estas (FAN et al., 2022; LIU et al., 2023).

O fato de os grãos serem refinados também pode ser atribuído ao aparecimento dos compostos intermetálicos formados durante a solidificação de ligas de composição complexa, uma vez que estes podem atuar como substratos de nucleação heterogênea (MEN; FAN, 2011). Outra observação relevante é a quantidade expressiva de poros formados ao longo do lingote, a serem discutidos na seção 5.4.

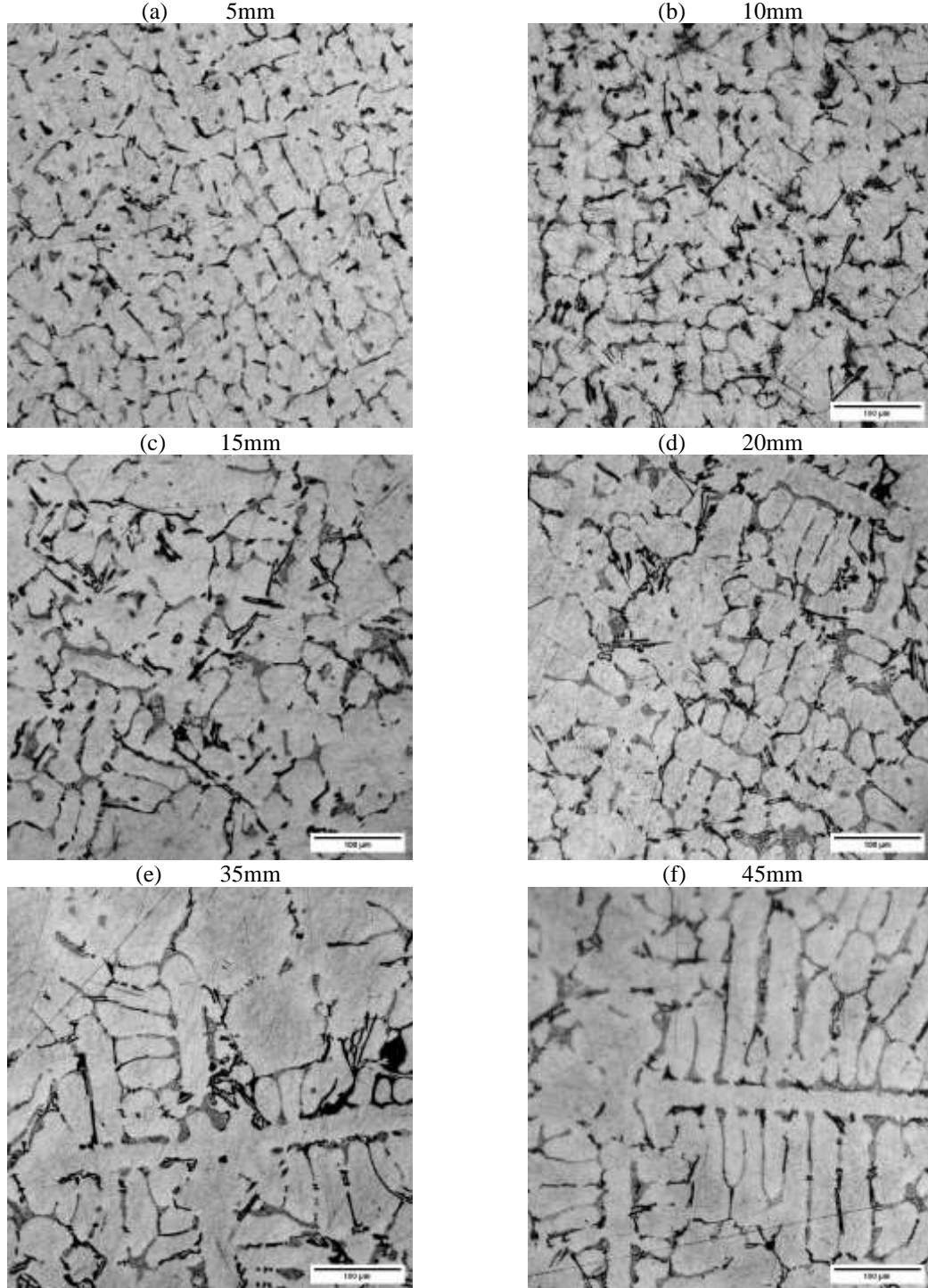
5.3.2 Microestrutura e Espaçamentos Dendríticos Terciários

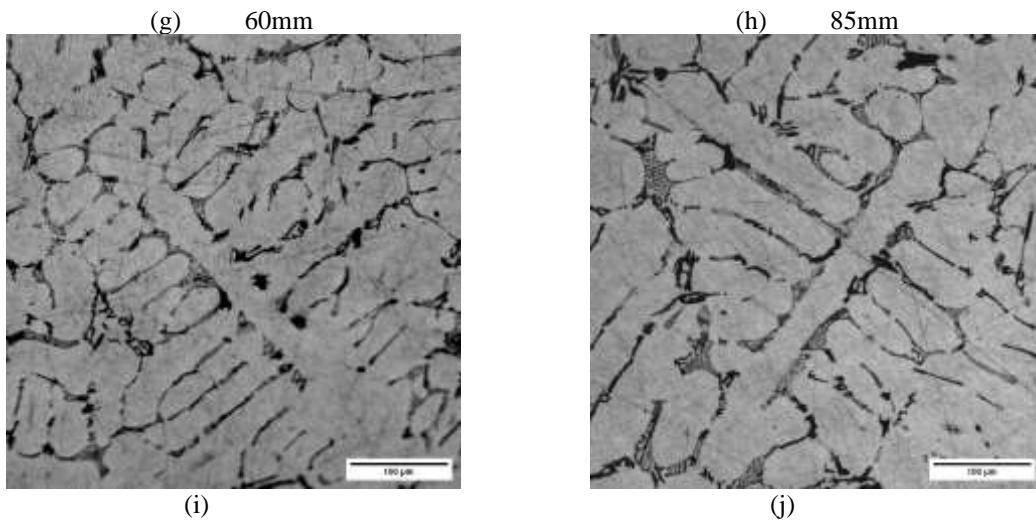
A Tabela 6 apresenta a relação dos espaçamentos dendríticos terciários medidos em relação à posição no lingote. É possível perceber um comportamento crescente com o afastamento da base, corroborado visualmente com o que demonstra a Figura 39. Este resultado corrobora o que foi encontrado em trabalhos anteriores para ligas semelhantes (BAPTISTA et al., 2020b; JÚNIOR et al., 2022; SALES et al., 2018) . Nota-se um aumento nos espaçamentos dendríticos terciários com o afastamento da base, o que é representado por dendritas maiores e com maiores ramificações. As ramificações dendríticas terciárias se apresentaram nítidas, o que pode ser explicado pelos expressivos teores de soluto na composição e as altas taxas de resfriamento impostas no perfil térmico. Os aumentos adotados nas micrografias para exibição foram de 200x.

Tabela 6: Espaçamentos dendríticos terciários em função da posição no lingote.

Posição	Distância da Base (mm)	Espaçamentos dendríticos terciários ± desvio padrão λ_3 (μm)
1	5	20,2 ± 3,0
2	10	24,3 ± 3,6
3	15	27,2 ± 3,5
4	20	29,3 ± 3,6
5	35	32,7 ± 3,4
6	45	34,1 ± 2,8
7	60	42,4 ± 3,0
8	85	48,3 ± 3,5

Figura 39: Estrutura dendrítica apresentada ao longo das posições do lingote.

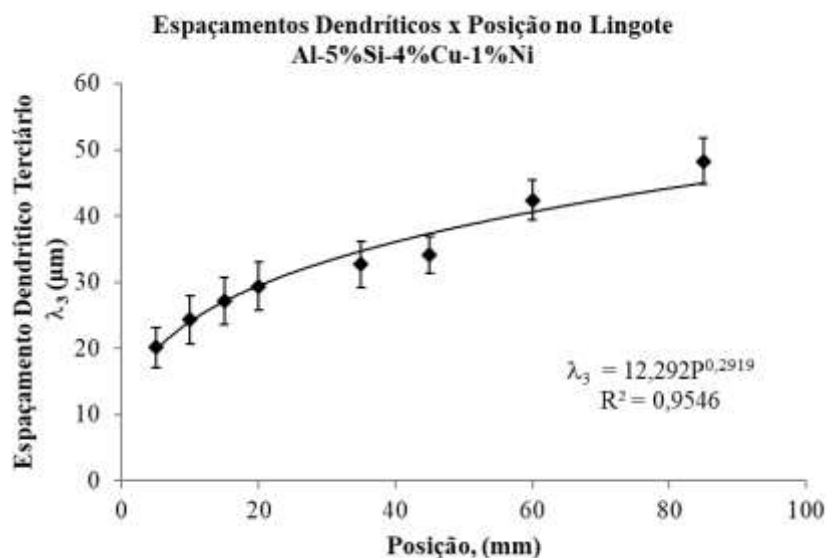




Fonte: Autor

Visando obter Equações experimentais ajustadas para os espaçamentos dendríticos em função das posições do lingote, correlacionados na Tabela 6, os comportamentos foram descritos graficamente na Figura 40. Nota-se que os espaçamentos dendríticos apresentaram aumento com os aumentos das distâncias, sendo menores nas posições mais próximas à base do lingote, alterações que corroboram comportamentos obtidos previamente em literatura para ligas razoavelmente semelhantes em composição e solidificadas sob as mesmas condições (BAPTISTA et al., 2019).

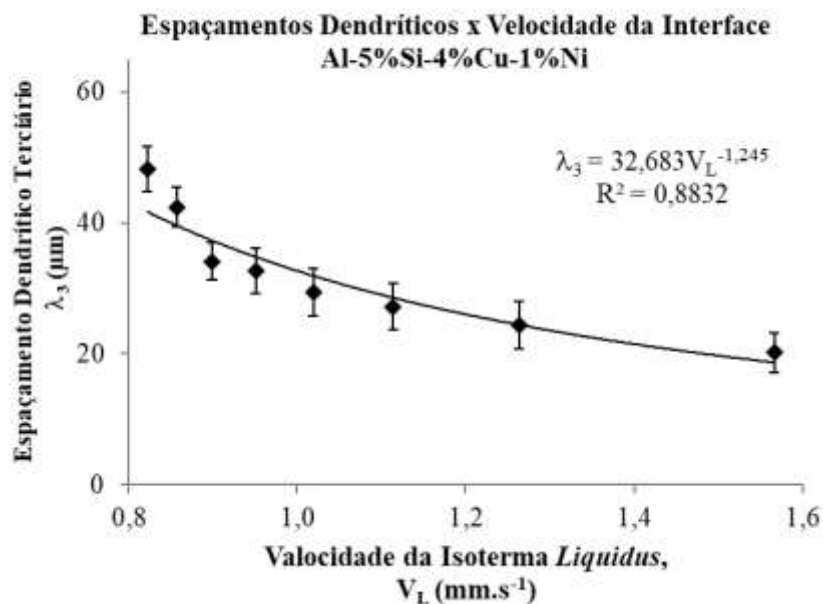
Figura 40: Variação dos Espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) em função da posição no lingote.



Fonte: Autor

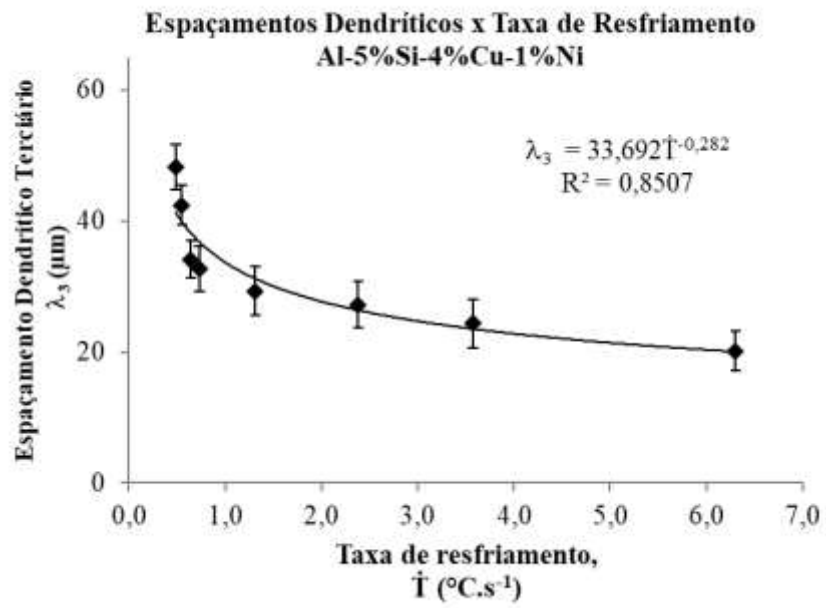
Para a determinação da relação entre os Espaçamentos dendríticos, as velocidades da isoterma e as taxas de resfriamentos impostas, os parâmetros foram plotados nas Figuras 41 e 42. A forte correlação entre as variáveis (reconhecida pelos valores de $R^2=0,88$ e $0,85$, respectivamente), suscita que grande parte da variação nos valores de λ_3 pode ser explicada pelas condições cinéticas de resfriamento impostas. Esta constatação corrobora, portanto, com a conclusão que os parâmetros térmicos exercem, assim, influência direta nos espaçamentos dendríticos (QUARESMA; SANTOS; GARCIA, 2000)

Figura 41: Variação dos Espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) em função da Velocidade da Isotherma *Liquidus*.



Fonte: Autor

Figura 42: Variação dos Espaços dendríticos terciários (λ_3) em função da Taxa de Resfriamento.



Fonte: Autor

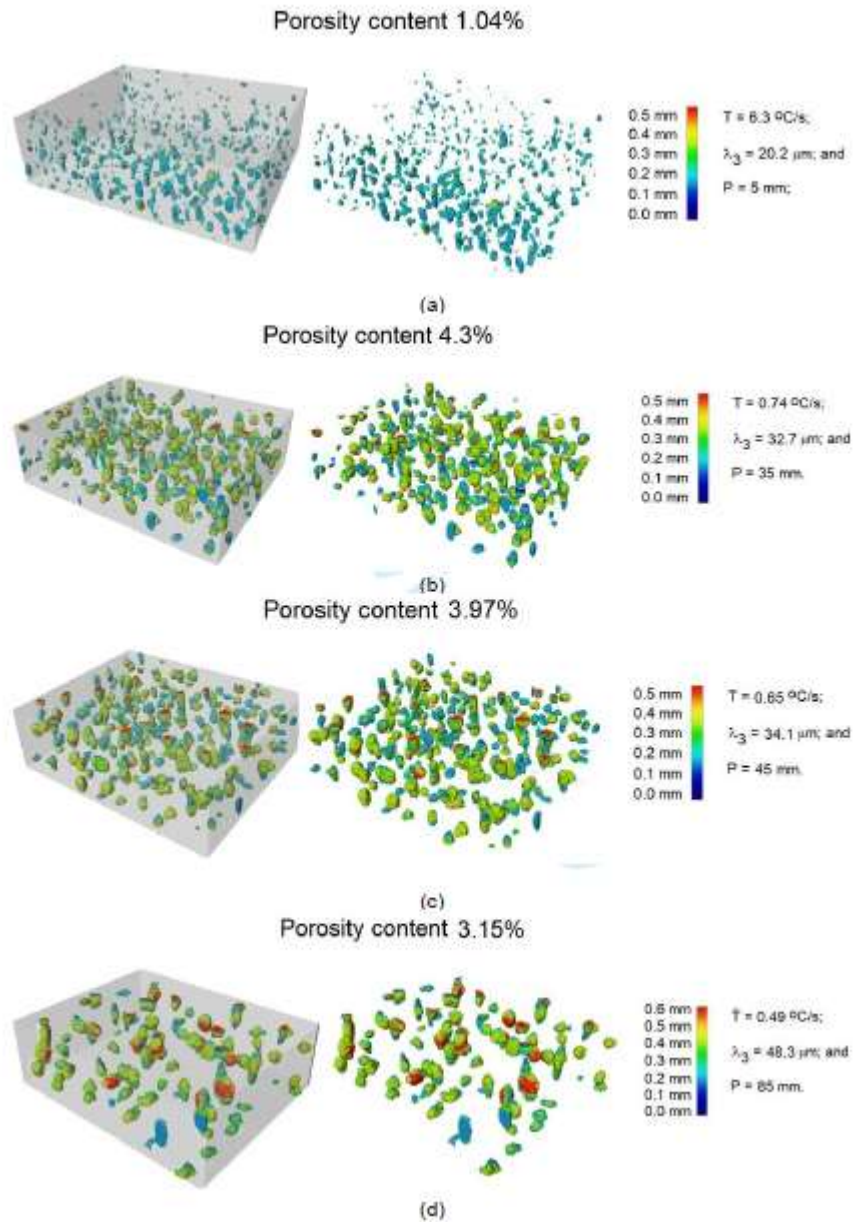
5.4 POROSIDADE

O aparato de solidificação ascendente também foi utilizado para investigar os efeitos da taxa de resfriamento e dos espaçamentos dos braços dendríticos na formação de porosidade em amostras fundidas da liga de alumínio quaternária. A Figura 43 mostra a evolução 3D da porosidade obtida com o microtomógrafo Phoenix Vtomex m GE, para amostras coletadas ao longo da fundição. Pode-se observar, no lado direito desta figura, informações relacionadas à taxa de resfriamento (\dot{T}), espaçamento terciário dos braços dendríticos (λ_3) e posição (P) de cada amostra ao longo da fundição.

Ao considerar a evolução 3D da porosidade apresentada na Figura 43, pode-se perceber um aumento nos valores de porosidade com a distância a partir da base resfriada a água. O resfriamento rápido imposto pela base resfriada provoca um gradiente de temperatura alto, onde a diferença de temperatura entre o líquido e o sólido é acentuada. Esse gradiente térmico favorece o crescimento de dendritas alinhadas, o que ajuda a formar uma microestrutura mais densa e homogênea (CAO et al., 2015; DANTAS et al., 2022). Esse resfriamento rápido “aprisiona” o líquido nas regiões interdendríticas antes que ocorra uma segregação significativa de soluto ou formação de poros (BOLIBRUCHOVÁ; RICHTÁRECH, 2013). Além disso, o tempo disponível para que os gases dissolvidos se difundam e formem bolhas é muito curto (SHIH; HUANG; CHEN, 2005). Em ligas de alumínio, o hidrogênio é o principal gás responsável pela porosidade, pois é mais solúvel na fase líquida do que na fase sólida (MONROE, 2005). No entanto, devido à rápida solidificação, as regiões de fase líquida são rapidamente transformadas em sólido, impedindo que o hidrogênio se acumule ou forme muitas bolhas, o que reduz a formação de poros na base do lingote.

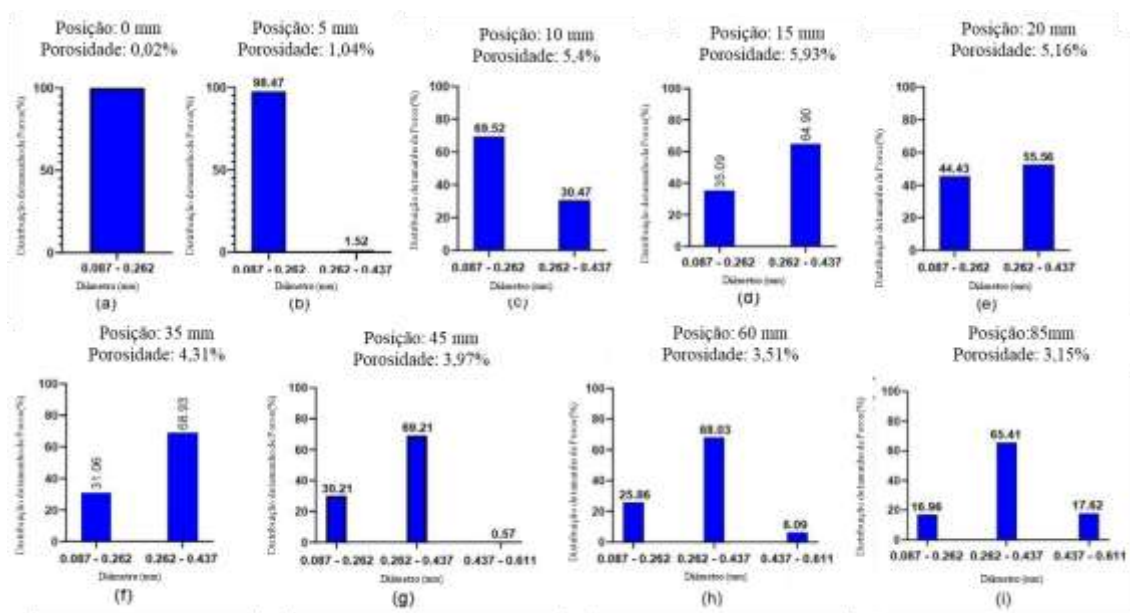
Observando a evolução na porosidade, é possível notar um leve aumento no tamanho dos poros com o afastamento da base, Fig. 44. Essa dependência da porosidade com a posição ao longo da fundição pode estar relacionada ao fato de que a técnica de solidificação unidirecional ascendente permite uma ampla faixa de valores de taxas de resfriamento e espaçamentos dendríticos, conforme Okayasu et al. (2012). Outro fator relevante a ser analisado diz sobre a distribuição do tamanho dos poros, ilustrada na Figura 44. A morfologia da porosidade por gás assemelha-se a uma forma esférica com tamanhos menores, enquanto a morfologia da porosidade por contração é sempre irregular, com tamanhos maiores e alongados, conforme Bhagavath et al. (2019).

Figura 43: Evolução da Porosidade determinada por Microtomografia computadorizada na liga Al-4%Si-1%Cu-1%Ni.



Fonte: Autor

Figura 44: Distribuição do tamanho dos poros ao longo do lingote.



Fonte: Autor

Até a posição de 10mm, pode-se observar que a porosidade por gás, com tamanhos menores, entre 0,087 e 0,262mm, foi predominante na fundição. Da posição 0 à 10mm, o percentual de poros para a faixa de tamanho mencionada (0,087 - 0,262mm) foi de 100%, 98,47% e 69,52% da distribuição de tamanhos de poros encontrada no experimento de solidificação, conforme ilustrado na Fig. 44a-c, o que indica forte correlação entre o tamanho dos poros e a velocidade de solidificação (ATWOOD et al., 2000). Os resultados obtidos da distribuição dos tamanhos de poros indicaram que a porosidade por gás é a principal causa da formação de poros até a posição de 10 mm.

No entanto, da posição de 20 a 85 mm, pode-se observar que os poros de tamanhos maiores tornaram-se predominantes na fundição. Esses dados experimentais, exibidos na Fig. 44d-i, indicam que a formação de poros a partir da posição de 20mm é principalmente devida à porosidade por contração, que resulta da redução de volume durante a transição do estado líquido para o sólido (BOLIBRUCHOVÁ; RICHTÁRECH, 2013). Com o avanço da solidificação, a proximidade com o topo do lingote e a diminuição do líquido disponível começam a limitar a formação de poros. Isso acontece porque, nas regiões superiores, há menos material líquido para que os gases formem novas bolhas, e parte dos poros formados anteriormente já começa a se dissipar ou colapsar com o avanço da solidificação. Além disso, a contração do material sólido torna-se mais significativa,

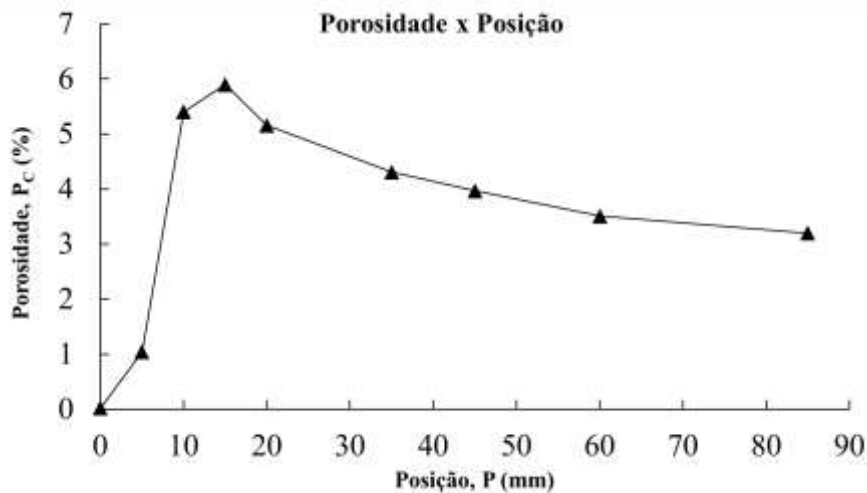
reduzindo a pressão de material líquido e o espaço disponível para a formação de novos poros (MURALI; YONG, 2010).

As relações entre posição (P), taxa de resfriamento (\dot{T}), espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) e teor de porosidade são mostrados na Figura 45.

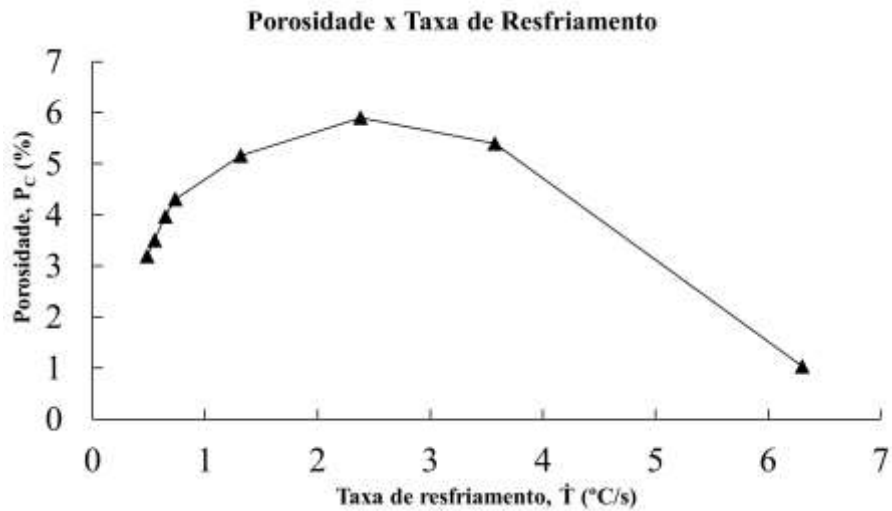
Considerando os resultados, pode-se inferir que as duas principais causas de porosidade foram observadas durante o experimento de solidificação. A porosidade por gás foi predominante da base até a posição de 10 mm. Observa-se um aumento no tamanho e morfologia dos poros com o aumento da distância da base resfriada a água, devido à evolução de gás provocada pela diminuição da solubilidade durante o experimento de solidificação (BOLIBRUCHOVÁ; RICHTÁRECH, 2013). Quando a liga de alumínio quaternária se solidifica, a solubilidade do hidrogênio diminui, permitindo a formação de porosidade por gás. Quando é aplicado um sistema de molde resfriado a água, taxas de resfriamento mais altas são observadas próximas à base do molde, e o gás nessa região fica supersaturado. Isso evita a nucleação de porosidade por gás, minimizando o conteúdo de gás (MAHOMED; KLEYNHANS, 2019). Por outro lado, em regiões mais afastadas da base, prevalece a porosidade por contração, causada pela mudança de volume durante a solidificação, aliada à alimentação restrita do líquido na região final de solidificação.

Figura 45: Porosidade versus: (a) Posição; (b) Taxa de Resfriamento e (c) Espaçamentos Dendríticos.

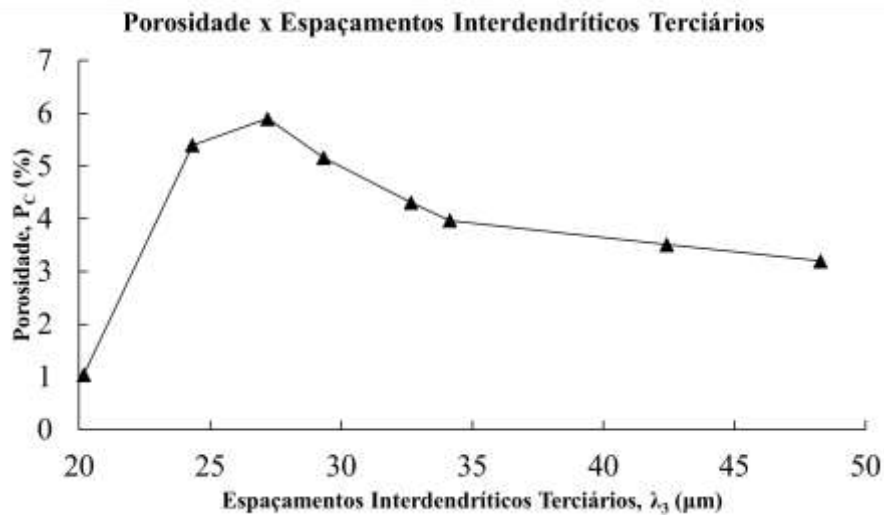
(a)



(b)



(c)

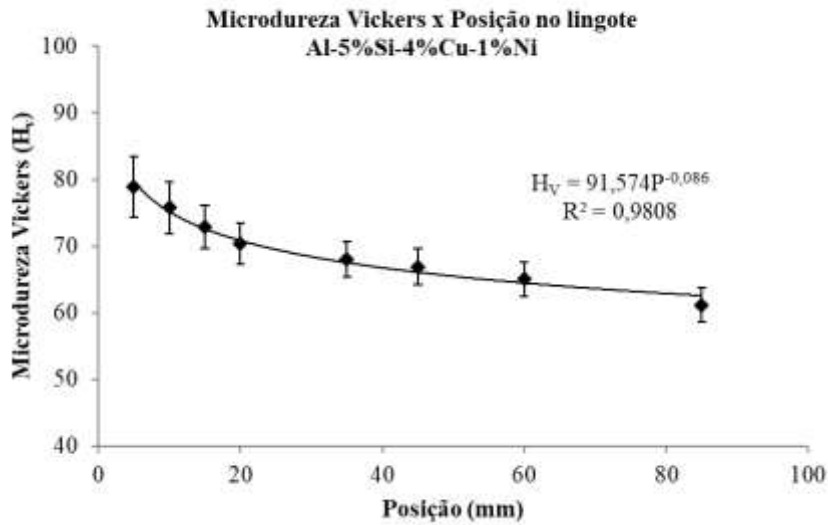


Fonte: Autor

5.5 MICRODUREZA VICKERS

Os ensaios de Microdureza Vickers foram realizados para as amostras referentes à seção transversal do lingote (Figura 46). Como resultado, as amostras retiradas das posições superiores do lingote apresentaram valores de dureza relativamente inferiores, devido principalmente às velocidades de solidificação e taxas de resfriamento mais lentas, o que implicou em microestruturas mais grosseiras e conseqüentemente, na distribuição de solutos em regiões mais distantes, o que prejudica o endurecimento (DANTAS et al., 2022). A Tabela 7 apresenta dados resultantes dos ensaios de Microdureza Vickers frente a Velocidade de Solidificação e a Taxa de resfriamento.

Figura 46: Microdureza Vickers em Função da Posição no Lingote. Liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni.



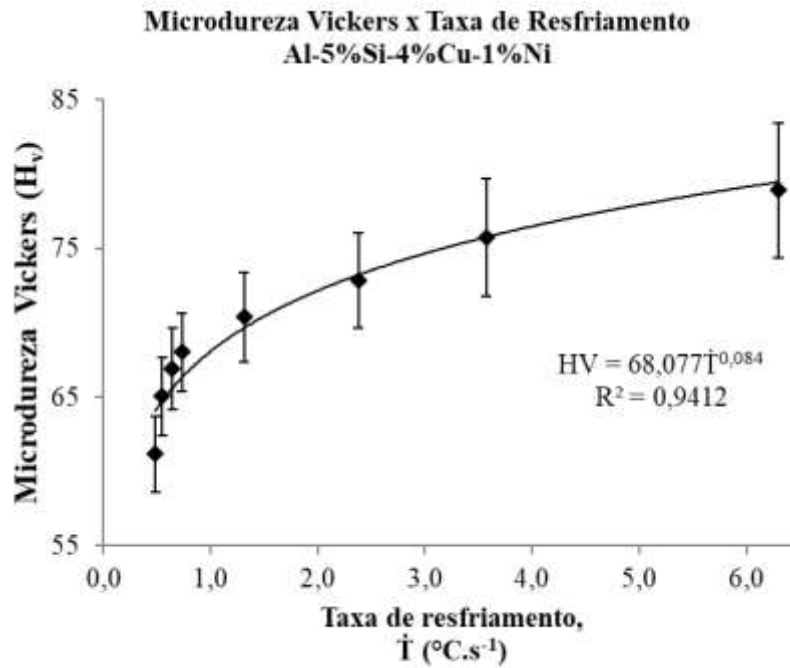
Fonte: Autor

Tabela 7: Parâmetros Térmicos e Microdureza Vickers para a liga Al-5%Si-4%Cu-1%Ni em função da posição no lingote.

Distância da Base (mm)	Velocidade da	Taxa de Resfriamento	Microdureza Vickers ± Desvio Padrão (HV)
	Isoterma V_L (mm.s ⁻¹)	\dot{T} (°C.s ⁻¹)	
5	1,57	6,30	78,9 ± 4,5
10	1,26	3,57	75,7 ± 4,0
15	1,11	2,38	72,9 ± 3,2
20	1,02	1,32	70,4 ± 3,0
35	0,95	0,74	68,0 ± 2,6
45	0,90	0,65	66,9 ± 2,7
60	0,86	0,55	65,0 ± 2,6
85	0,82	0,49	61,2 ± 2,6

Os valores de dureza apresentados pelas amostras, se comparados aos dados disponíveis em literatura, apresentaram comportamento coerente ao longo das seções transversais. Sales e colaboradores (2018) obtiveram, ao avaliar a dureza de ligas de Al-5%Si, valores entre 25 (85mm) e 30HV (5mm). As diferenças entre a magnitude dos resultados podem ser explicadas por um efeito combinado da adição de elementos de liga e de taxas de resfriamento substancialmente maiores durante a realização da solidificação unidirecional vertical ascendente. A Figura 47 ilustra graficamente a variação da Microdureza Vickers com a Taxa de resfriamento:

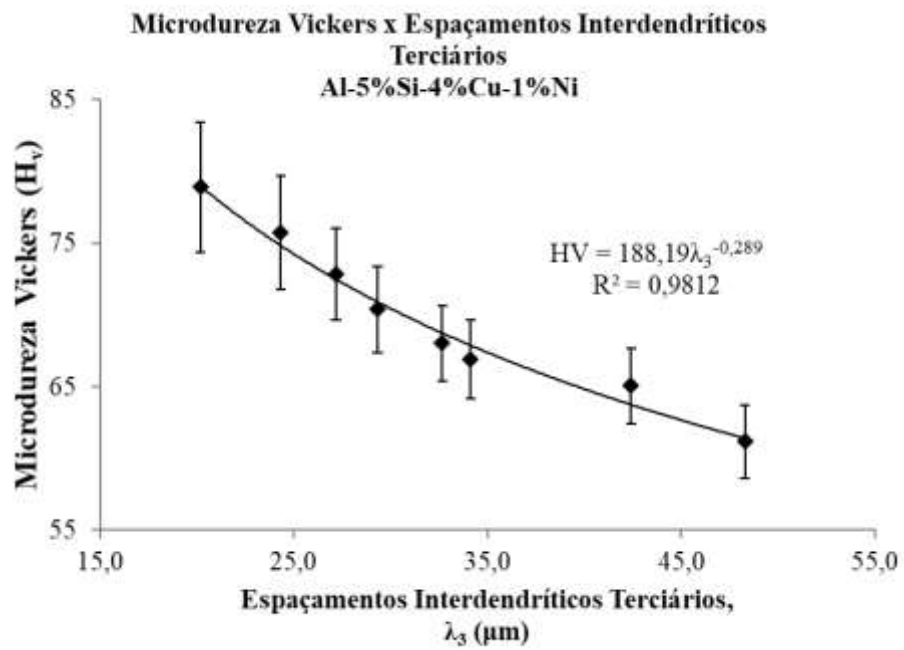
Figura 47: Variação da Microdureza Vickers em Função da Taxa de Resfriamento



Fonte: Autor

Além dos parâmetros térmicos, foi possível correlacionar os espaçamentos interdendríticos terciários com a dureza apresentada em cada posição (Figura 48). Conforme já discutido, as posições superiores do lingote são submetidas à condições mais lentas de solidificação. Como resultado, estas condições geraram microestruturas mais grosseiras, o que é ratificado pelos espaçamentos dendríticos maiores nestas regiões. Este segundo fator implica em uma distribuição de solutos menos uniforme ao longo da seção, o que reflete diretamente na dureza apresentada (JÚNIOR et al., 2022).

Figura 48: Variação da Microdureza Vickers em Função dos Espaçamentos Interdendríticos



Fonte: Autor

6. CONCLUSÕES

A curva de resfriamento lento processado para a liga quaternária Al-5%Si-4%Cu-1%Ni demonstrou inflexões de transformação em $T_{liq}=611^{\circ}\text{C}$ e $T_{sol}=512^{\circ}\text{C}$, num intervalo de solidificação de 99°C . As temperaturas de transformação encontradas apresentaram-se mais baixas do que as de ligas ternárias de composição semelhante encontradas em literatura.

Além das principais temperaturas de transformação, outras recalescências foram encontradas ao longo do resfriamento. Tratam-se de temperaturas de transformação em estado sólido intermediárias. A análise da curva Scheil de solidificação da liga gerada via software de termodinâmica computacional (Thermocalc), permitiu identificar as recalescências apresentadas como resultantes do aparecimento de compostos intermetálicos energeticamente favoráveis (Al_3Ni_2 , $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, Al_2Cu), que coincidem com as temperaturas observadas experimentalmente.

O perfil térmico resultante do procedimento de solidificação unidirecional ascendente, partindo de um superaquecimento de 10%, constatou maiores inclinações nos termopares mais próximos à base, comportamento que decai com o afastamento da fonte de retirada de calor. Este fato se deve à extração de calor mais intensa nas proximidades à fonte fria, de modo que o resfriamento se deu mais intensamente na base.

Uma análise da velocidade da interface apresenta comportamento decrescente com o afastamento da base, o que se explica pelo fato de que, à medida que a interface dista mais da base do lingote, as regiões já solidificadas mais abaixo atuam como resistências térmicas no sentido de dificultar a extração de calor e conseqüentemente, a transformação de fase nessas regiões. As taxas de resfriamento apresentam comportamento análogo.

O gradiente térmico, obtido a partir da taxa de resfriamento e da velocidade da isoterma em relação ao tempo também diminuiu com a distância da base, num comportamento semelhante aos parâmetros utilizados na obtenção deste.

O tempo de solidificação local apresentou aumento a partir da base do lingote. Com o afastamento da base, o aumento da região sólida entre a fonte fria e a posição dos termopares resultou num processo exponencialmente mais lento de solidificação.

A macroestrutura apresentada foi majoritariamente composta por grãos colunares bastante refinados. A partir desta região, a estrutura apresenta uma transição curta em “V” para grãos equiaxiais. Este perfil colunar pode ser atribuído ainda ao alto teor de soluto na composição da liga, que aumenta o fenômeno do super-resfriamento constitucional.

A microestrutura originária da solidificação unidirecional revelou a presença de dendritas terciárias bem definidas, com espaçamentos crescentes acompanhando o afastamento da base do lingote, fortemente correlacionados com as velocidades da isoterma e taxas de resfriamento.

O aparato de solidificação ascendente foi utilizado para investigar a influência da taxa de resfriamento e do espaçamento dos braços dendríticos terciários na formação de porosidade ao longo da fundição. Ao considerar a imagem 3D da formação de poros, pôde-se observar um aumento no tamanho da porosidade ao longo da fundição. Esse efeito da posição no tamanho da porosidade pode estar relacionado ao fato de que a solidificação direcional ascendente permite uma ampla faixa de valores dos parâmetros térmicos e espaçamentos dos braços dendríticos.

Foi possível investigar a distribuição dos tamanhos de poros ao longo da fundição. Até a posição de 10 mm. Da base do molde até a posição de 10 mm, os resultados obtidos para a distribuição dos tamanhos de poros indicaram que a porosidade por gás foi a principal causa da formação de poros na fundição.

A partir da posição de 20 mm, a formação de porosidade na fundição deveu-se à porosidade por contração, resultante da redução de volume durante a transição do líquido para o sólido.

O perfil de Microdureza Vickers apresentado revelou durezas maiores mais próximas à base, oriundos também das maiores taxas de resfriamento, o que aponta para influência direta das maiores taxas de resfriamento e microestruturas mais refinadas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A liga quaternária Al-5%Si-4%Cu-1%Ni apresentou comportamentos complexos e não triviais a ligas ternárias similares previamente estudadas.

Sugere-se, portanto, um mapeamento da macro e microsegregação apresentadas por este tipo de material visando entender influência da presença de mais solutos na segregação preferencial. Além disso, verificar propriedades mecânicas à quente e/ou resultantes de um processamento termomecânico posterior se mostra interessante para mapear possíveis aplicações para este material.

8. REFERÊNCIAS

ALLEN, D. J.; HUNT, J. D. Diffusion in the semi-solid region during dendritic growth. **Metallurgical Transactions A**, v. 10, p. 1389–1397, 1979.

ASM. Metals Handbook Vol. 8: Metallography, structures and phase diagrams. **ASTM, Metals Park, Ohio**, 1973.

ATWOOD, R. C. et al. Diffusion-controlled growth of hydrogen pores in aluminium–silicon castings: in situ observation and modelling. **Acta materialia**, v. 48, n. 2, p. 405–417, 2000.

BAPTISTA, L. A. DE S. Análise experimental da formação de estruturas dendríticas e microsegregação em ligas de alumínio multicomponentes para diferentes taxas de resfriamento durante a solidificação unidirecional. 2018.

BAPTISTA, L. A. DE S. et al. Experimental study of the evolution of tertiary dendritic arms and microsegregation in directionally solidified Al–Si–Cu alloys castings. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1515–1521, 2019a.

BAPTISTA, L. A. DE S. et al. Experimental study of the evolution of tertiary dendritic arms and microsegregation in directionally solidified Al–Si–Cu alloys castings. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1515–1521, 2019b.

BAPTISTA, L. A. DE S. et al. Analysis of microsegregation in Al-Si-Cu ternary alloys: interdependence of solute composition at the solubility limit during non-equilibrium solidification. **Materials Research**, v. 23, 2020a.

BAPTISTA, L. A. DE S. et al. Analysis of microsegregation in Al-Si-Cu ternary alloys: interdependence of solute composition at the solubility limit during non-equilibrium solidification. **Materials Research**, v. 23, 2020b.

BHAGAVATH, S. et al. Combined deformation and solidification-driven porosity formation in aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 50, p. 4891–4899, 2019.

BOLIBRUCHOVÁ, D.; RICHTÁRECH, L. Study of the gas content in aluminum alloys. **Manufacturing technology**, v. 13, n. 1, p. 14–20, 2013.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady-and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, p. 651–663, 1997.

BOWER, T. F. Measurement of Solute Redistribution in Dendritic Solidification. **Transactions of Metallurgical Society of AIME**, v. 236, n. 5, p. 624–634, 1966.

BRODY, H. D.; BOWER, T. F.; FLEMINGS, M. C. Measurements of Solute Redistribution in Dendritic Solidification. **Trans. AIME**, [s.d.].

BURTON, J. A.; PRIM, R. C.; SLICHTER, W. P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical. **The journal of chemical physics**, v. 21, n. 11, p. 1987–1991, 1953.

CACERES, C. H. et al. The effect of Cu content on the level of microporosity in Al-Si-Cu-Mg casting alloys. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 5, p. 631–637, 1999.

CAMPBELL, J. **Castings**. [s.l.] Elsevier, 2003.

CAO, F. et al. The formation mechanism of porosity for spray-deposited 7075 alloy. **Materials Research**, v. 18, n. suppl 1, p. 89–94, 2015.

CARDOSO, J. G. DA R. et al. A indústria do alumínio: estrutura e tendências. 2011.

CARVALHO, D. B. et al. Characterization of the Al-3wt.% Si alloy in unsteady-state horizontal directional solidification. **Materials Research**, v. 16, p. 874–883, 2013.

CHALMERS, B. Principles of solidification. Em: **Applied solid state physics**. [s.l.] Springer, 1964. p. 161–170.

CHEN, C.-L.; RICHTER, A.; THOMSON, R. C. Mechanical properties of intermetallic phases in multi-component Al–Si alloys using nanoindentation. **Intermetallics**, v. 17, n. 8, p. 634–641, 2009.

CHO, Y. H. et al. **The effect of alloy addition on the high temperature properties of over-aged Al-Si (CuNiMg) cast alloys**. Materials science forum. **Anais...Trans Tech Publ**, 2006.

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

DANTAS, B. S. et al. Microstructural Patterns, Microsegregation, Porosity, and Mechanical Properties of Hypoeutectic Al-Fe Alloy, and its Dependency with Solidification Thermal Parameters. **Materials Research**, v. 25, p. e20220187, 2022.

DE CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. [s.l.] Livros Técnicos e Científicos, 1978.

DE PAULA SOUSA, N. et al. Análise das variáveis térmicas e correlação com os espaçamentos dendríticos e microsegregação na solidificação unidirecional da liga binária Al-4% Cu. **Cadernos UniFOA**, v. 14, n. 40, p. 5–17, 2019.

DE SIQUEIRA FILHO, C. A. **Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial**. [sn], , 2002.

DIAS FILHO, J. M. et al. Influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos dendríticos terciários durante a solidificação direcional horizontal da liga Al-6% Cu. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, p. 47–63, 2015a.

DIAS FILHO, J. M. et al. Influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos dendríticos terciários durante a solidificação direcional horizontal da liga Al-6% Cu. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, p. 47–63, 2015b.

DIETER, G. E. Mechanical Metallurgy (SI Metric Adaptation). **Maidenhead, UK: McGraw-Hill Education**, 1989.

DJURDJEVIĆ, M. B. et al. Influence of different contents of Si and Cu on the solidification pathways of cast hypoeutectic Al-(5–9) Si-(1–4) Cu (wt.%) alloys. **International journal of materials research**, v. 104, n. 9, p. 865–873, 2013.

DJURDJEVIĆ, M. B.; MANASIJEVIĆ, S. Impact of major alloying elements on the solidification parameters of cast hypoeutectic AlSi6Cu (1-4 wt.%) and AlSi8Cu (1-4 wt.%) alloys. **Metallurgical and Materials Engineering**, v. 20, n. 4, p. 235–246, 2014.

FAN, Z. et al. Effect of solutes on grain refinement. **Progress in Materials Science**, v. 123, p. 100809, 2022.

FERREIRA, A. F. et al. Effect of pouring temperature on microstructure and microsegregation of as-cast aluminum alloy. **The International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 104, p. 957–965, 2019.

FILHO, M. P. DE C.; DAVIES, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. [s.l.] Livros Técnicos e Científicos, 1978.

FISHER, D.; KURZ, W. Fundamentals of solidification. **Fundamentals of Solidification**, p. 1–316, 1998a.

FISHER, D.; KURZ, W. Fundamentals of solidification. **Fundamentals of Solidification**, p. 1–316, 1998b.

FLOOD, S. C.; HUNT, J. D. ASM handbook. **ASM, Materials Park, Oh**, v. 15, p. 130–136, 1998.

GARÇÃO, W. J. L. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO GAMA NA FORMAÇÃO MICROESTRUTURAL DO ALUMÍNIO COMERCIALMENTE PURO**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2024.

GARCIA, A. Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. **Revista Projeções**, v. 23, p. 13–32, 2005.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. [s.l.] editora da Unicamp, 2007a.

GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. [s.l.] editora da Unicamp, 2007b.

GARCIA, A.; PRATES, M. Mathematical model for the unidirectional solidification of metals: I. Cooled molds. **Metallurgical transactions B**, v. 9, p. 449–457, 1978.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**. [s.l.] Livros Técnicos e científicos, 2000.

GENERAL ELECTRICS SENSING & INSPECTION TECHNOLOGIES.
Operating Instructions. X-Ray Inspection System v|tome|x m. Wunstorf, Germany,
2010.

GHOSH, A. Segregation in cast products. **Sadhana**, v. 26, n. 1, p. 5–24, 2001.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.** [s.l.] Springer, 2017.

GOULART, P. R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, , 2005a.

GOULART, P. R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, , 2005b.

GOWRI, S.; SAMUEL, F. H. Effect of cooling rate on the solidification. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, p. 3369–3376, 1992a.

GOWRI, S.; SAMUEL, F. H. Effect of cooling rate on the solidification Behavior of Al-7 Pct Si-SiCp Metal-Matrix Composites. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, n. 1, p. 3369–3376, 1992b.

GUTERRES, A. M.; OLIVEIRA, C. A. L. DE; SANTOS, C. A. DOS. Influência da porosidade em algumas propriedades mecânicas da liga de Al-6, 5% Si-0, 6% Mg fundida e tratada termicamente. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 1, p. e-12304, 2019.

HOSFORD, W. F. **Mechanical behavior of materials**. [s.l.] Cambridge university press, 2010.

HUBER, G.; DJURDJEVIC, M. B.; MANASIJEVIĆ, S. Quantification of feeding regions of hypoeutectic Al-(5, 7, 9) Si-(0-4) Cu (wt.%) alloys using cooling curve analysis. Em: **Mass Production Processes**. [s.l.] IntechOpen London, UK, 2019.

HUNT, J. D. **Cellular and primary dendrite spacings**. Solidification and Casting of Metals\ Proc. Conf.\, Sheffield, England, July 1977,. **Anais...1979**.

HUNT, J. D.; LU, S.-Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27, p. 611–623, 1996.

IKHMAYIES, S. Phase Diagrams of Al–Si System: Methods and Protocols. Em: [s.l: s.n.]. p. 231–237.

JENA, A. K.; CHATURVEDI, M. C. **Phase transformations in materials**. 1^a Edição. Editora, , 1992.

JÚNIOR, P. F. et al. Heat-flow parameters affecting microstructure and mechanical properties of Al–Cu and Al–Ni alloys in directional solidification: an

experimental comparative study. **International Journal of Materials Research**, v. 113, n. 3, p. 181–193, 2022.

KAKITANI, R. et al. Effects of melt superheating on the microstructure and tensile properties of a ternary Al-15 Wt Pct Si-1.5 wt pct Mg alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 50, p. 1308–1322, 2019.

KATTAMIS, T. Z.; FLEMINGS, M. C. Dendrite morphology, microsegregation, and homogenization of low-alloy steel. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 233, n. 5, p. 992–999, 1965.

KAUFMAN, J. G.; ROOY, E. L. **Aluminum alloy castings: properties, processes, and applications**. [s.l.] Asm International, 2004.

KURZ, W.; BEZENÇON, C.; GÄUMANN, M. Columnar to equiaxed transition in solidification processing. **Science and technology of advanced materials**, v. 2, n. 1, p. 185, 2001.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite growth in eutectic alloys: the coupled zone. **International Metals Reviews**, v. 24, n. 1, p. 177–204, 1979.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 1, p. 11–20, 1981.

LI, H. et al. Micro-computed tomography for small animal imaging: Technological details. **Progress in natural science**, v. 18, n. 5, p. 513–521, 2008.

LI, Y. et al. Quantitative comparison of three Ni-containing phases to the elevated-temperature properties of Al–Si piston alloys. **Materials Science and Engineering: A**, v. 527, n. 26, p. 7132–7137, 2010.

LIU, X. W. et al. Columnar-to-equiaxed transition and grain refinement by solute interaction effects. **Materials Characterization**, v. 205, p. 113288, 2023.

MAHOMED, N.; KLEYNHANS, H. A. Reducing shrinkage porosity in high-performance steel castings: case of an ASME B16. 34 gate valve body: part 2—simulation and experimental verification. **International Journal of Metalcasting**, v. 13, p. 463–472, 2019.

MARTORANO, M. DE A. Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8% Sn. 1998.

MCCARTNEY, D. G.; HUNT, J. D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacings in directionally solidified aluminium alloys. **Acta Metallurgica**, v. 29, n. 11, p. 1851–1863, 1981.

MEDRANO-PRIETO, H. M. et al. Evolution of microstructure in Al-Si-Cu system modified with a transition element addition and its effect on hardness. **Materials Research**, v. 19, p. 59–66, 2016.

MEN, H.; FAN, Z. Effects of solute content on grain refinement in an isothermal melt. **Acta Materialia**, v. 59, n. 7, p. 2704–2712, 2011.

MEZA, E. S. et al. The effect of the growth rate on microsegregation: experimental investigation in hypoeutectic Al–Fe and Al–Cu alloys directionally solidified. **Journal of alloys and compounds**, v. 561, p. 193–200, 2013.

MONROE, R. Porosity in castings. **AFS Transactions**, v. 113, p. 519–546, 2005.

MOUSTAFA, M. A. et al. Effect of Mg and Cu additions on the microstructural characteristics and tensile properties of Sr-modified Al–Si eutectic alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 14, n. 4, p. 235–253, 2002.

MOUTINHO, D. J. DA C. **Análise da evolução microestrutural e da formação de macrossegregação e microporosidade na solidificação unidirecional transitória de ligas ternárias Al-Cu-Si.** [sn], , 2012.

MULLER, A. **Solidificação e análise térmica dos metais.** [s.l.] Editora da UFRGS, 2002.

MURALI, S.; YONG, M. S. Liquid forging of thin Al–Si structures. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, n. 10, p. 1276–1281, 2010.

NASCIMENTO, M. S. et al. An experimental study of the solidification thermal parameters influence upon microstructure and mechanical properties of Al–Si–Cu alloys. **Materials Research**, v. 21, 2018.

OHNAKA, I. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 26, n. 12, p. 1045–1051, 1986.

OHNO, A. Solidificação dos metais. **Tradutores: Paulo da Silva Pontes e Nivaldo Lemos Cupini, São Paulo, Livraria Ciência e Tecnologia**, 1988.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 29, n. 2, p. 137–146, 1975.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K.; BESSHO, I. Dendritic structure in unidirectionally solidified cyclohexanol. **Journal of Crystal Growth**, v. 29, n. 2, p. 131–136, 1975.

OKAYASU, M. et al. A study of the mechanical properties of an Al–Si–Cu alloy (ADC12) produced by various casting processes. **Materials Science and Engineering: A**, v. 543, p. 185–192, 2012.

OSÓRIO, W. R. et al. Effects of eutectic modification and T4 heat treatment on mechanical properties and corrosion resistance of an Al–9 wt% Si casting alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, n. 2–3, p. 343–349, 2007.

OZOLINS, V.; WOLVERTON, C. Entropically Favored Ordering: The Metallurgy of Al₂Cu Revisited. **Physical Review Letters**, v. 86, 1 jun. 2001.

PARADELA, K. G. et al. Investigation of thermal parameters effects on the microstructure, microhardness and microsegregation of Cu-Sn alloy directionally solidified under transient heat flow conditions. **Materials Research**, v. 22, n. 4, p. e20190259, 2019.

PERES, M. D. **Análises de parâmetros térmicos e estruturais na solidificação direcional com Fluxo de Calor Ascendente das Ligas Al-Si**. UNICAMP, FEM-DE MA, , 2005a.

PERES, M. D. **Desenvolvimento da macroestrutura e da microestrutura na solidificação unidirecional transitoria de ligas Al-Si**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2005b.

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, n. 1, p. 168–181, 2004.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys (revised reprint)**. [s.l.] CRC press, 2009a.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys (revised reprint)**. [s.l.] CRC press, 2009b.

QUARESMA, J. M. V; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31, n. 12, p. 3167–3178, 2000.

RAJARAM, G.; KUMARAN, S.; RAO, T. S. Effect of graphite and transition elements (Cu, Ni) on high temperature tensile behaviour of Al–Si Alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 1–2, p. 62–69, 2011.

RODRIGUES, J. R. P. **Efeito Da Composição Nos Parâmetros Térmicos E Estruturais De Ligas Al-Mg Solidificadas Unidirecionalmente. Universidade Estadual de Campinas.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

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

SALES, R. C. et al. Effect of solidification processing parameters and silicon content on the dendritic spacing and hardness in hypoeutectic Al-Si alloys. **Materials Research**, v. 21, p. e20180333, 2018.

SALES, R. C. Análise experimental dos efeitos das condições de solidificação na microdureza de ligas hipoeutéticas de Al-Si antes e após técnica de prensagem por canais equiangulares (ECAP). 2021a.

SALES, R. C. Análise experimental dos efeitos das condições de solidificação na microdureza de ligas hipoeutéticas de Al-Si antes e após técnica de prensagem por canais equiangulares (ECAP). 2021b.

SARREAL, J. A.; ABBASCHIAN, G. J. The effect of solidification rate on microsegregation. **Metallurgical Transactions A**, v. 17, p. 2063–2073, 1986.

SCHEIL, E. Bemerkungen zur schichtkristallbildung. **International Journal of Materials Research**, v. 34, n. 3, p. 70–72, 1942.

SCHWERDTFEGER, K. **Metallurgie des Stranggießens, Düsseldorf: Verl. Stahleisen Düsseldorf**, , 1992.

SHABEL, B. S.; GRANGER, D. A.; TRUCKNER, W. G. Friction and wear of aluminum-silicon alloy. 2013.

SHIH, T.-S.; HUANG, L.-W.; CHEN, Y.-J. Relative porosity in aluminium and in aluminium alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 18, n. 5, p. 301–308, 2005.

SIQUEIRA, C. A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, n. 7, p. 2107–2118, 2002.

STEFANESCU, D. M. **Science and engineering of casting solidification**. [s.l.] Springer, 2015.

STEFANESCU, D. M.; RUXANDA, R. Fundamentals of solidification. 2004a.

STEFANESCU, D. M.; RUXANDA, R. Fundamentals of solidification. 2004b.

TILLER, W. A. et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. **Acta metallurgica**, v. 1, n. 4, p. 428–437, 1953.

TOMASZEWSKI, I. M. S. Simulação e modelagem do processo de solidificação de ligas Al-Cu via modelo do campo de fase acoplado a técnica de transição colunar-equiaxial. 2015a.

TOMASZEWSKI, I. M. S. Simulação e modelagem do processo de solidificação de ligas Al-Cu via modelo do campo de fase acoplado a técnica de transição colunar-equiaxial. 2015b.

WANG, L.; MAKHLOUF, M.; APELIAN, D. Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. **International materials reviews**, v. 40, n. 6, p. 221–238, 1995.

WARMUZEK, M. Aluminum-silicon casting alloys. **Atlas of Microfractographs**, 2004.

9. PUBLICAÇÕES

Avaliação das Curvas de Resfriamento Lento da Liga Quaternária Hipoeutética Al-5%Si-4%Cu-1%Ni. Apresentado na VI SEMMAT.

Metallurgical Parameters, As-cast Microstructures, Segregation and Hardness after Alloying Element Addition into Base Aluminum Alloy. Apresentado na 25^a CBECIMAT.

Comparative Analysis of the Solidification Thermal Parameters, Hardness and Electrical Conductivity between Binary (AlCu) and Ternary (AlCuAg) System. Apresentado na 25^a CBECIMAT.

Investigation of Phase Formation, As-cast Microstructure, Microhardness and 3D Porosity in Quaternary Al – 5 wt.% Si – 4 wt.% Cu – 1 wt.% Ni Alloy Obtained Under Transient Heat-Flow Conditions. Submetido à Materials Research.

Cooling curve evaluation in base Al-Si alloy: Effects of silicon additions on the thermal parameters, microstructural patterns and microhardness. Submetido à Materials Today e a Metallography, Microstructure and Analysis.