

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

ANDERSON DO BOMFIM GONZAGA

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS
TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO NA
MICROESTRUTURA E DUREZA DA LIGA UNS C19400**

SÃO PAULO

2022

ANDERSON DO BOMFIM GONZAGA

**ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS
TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO NA
MICROESTRUTURA E DUREZA DA LIGA UNS C19400**

Dissertação apresentada ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus São Paulo – como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos

São Paulo

2022

Catalogação na fonte
Biblioteca Francisco Montojos - IFSP Campus São Paulo
Dados fornecidos pelo(a) autor(a)

g642e	<p>Gonzaga, Anderson do Bomfim Estudo sobre a influência das variáveis térmicas de solidificação na microestrutura e dureza da liga uns c19400 / Anderson do Bomfim Gonzaga. São Paulo: [s.n.], 2022. 81 f.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos</p> <p style="text-align: center;">Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, 2022.</p> <p style="text-align: center;">1. Liga Uns C19400. 2. Microestrutura. 3. Variáveis Térmicas de Solidificação. 4. Dureza. I. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo II. Título.</p> <p>CDD 620.1</p>
-------	--

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA MECÂNICA

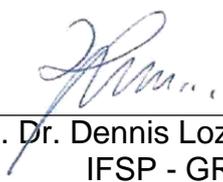
“ESTUDO SOBRE A INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE
SOLIDIFICAÇÃO NA MICROESTRUTURA E DUREZA DA LIGA UNS C19400”

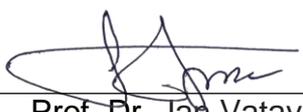
Autor: Anderson do Bomfim Gonzaga Orientador:

Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou essa dissertação:


Prof. Dr. Givanildo Alves dos
IFSP - SPO


Prof. Dr. Dennis Lozano Toufen
IFSP - GRU


Prof. Dr. Jan Vatauvuk
Universidade Presbiteriana Mackenzie

São Paulo, 08 de abril de 2022

DEDICATÓRIA

Dedico primeiramente a Deus, à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tudo que me proporciona.

A minha esposa e filha pela paciência e motivação na elaboração deste trabalho.

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

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

Ao meu parceiro e amigo Andrés Vieira Candal que dividiu comigo as dificuldades e alegrias nessa pesquisa.

À Termomecânica pela doação do material (cobre-ferro) utilizado nesse trabalho.

Ao Professor Mestre Maurício Silva Nascimento pela motivação e pela ajuda no uso dos equipamentos de ensaios.

Ao Professor Rogério Teram na ajuda no uso dos laboratórios e dependências do Departamento de Mecânica do IFSP.

Ao Professor José Luiz Mantovani pelo incentivo e ajuda no projeto.

Aos amigos da Secretaria do Superior do IFSP – Câmpus São Paulo pela ajuda e compreensão durante as etapas de confecção deste trabalho.

Aos amigos do curso de mestrado pelo apoio e sugestões, que foram muito úteis na realização desse trabalho.

EPÍGRAFE

“Sou grato para com aquele que me fortaleceu Cristo Jesus, nosso Senhor”

Bíblia Sagrada: 1º Timóteo 1:12

GONZAGA, A,B. **Estudo sobre a influência das variáveis térmicas de solidificação na microestrutura e dureza da liga UNS C19400**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2022.

RESUMO

Este trabalho tem o objetivo de analisar a influência das variáveis térmicas na microestrutura e dureza da liga UNS C19400 em um processo de solidificação unidirecional ascendente. A liga foi obtida em uma lingoteira de aço inoxidável AISI 304, com base de grafite montada em um dispositivo de resfriamento unidirecional ascendente. As variáveis térmicas de solidificação velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento (T_R) e gradiente térmico (G_L) foram avaliadas em função da distância da superfície de extração de calor. A microestrutura foi analisada por meio de microscopia óptica (MO) e a dureza por ensaio Brinell. Como resultado foi observado que maiores taxas de resfriamento e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* são obtidas nas posições mais próximas da base de extração de calor. Maiores valores de taxas de resfriamento e de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* geraram microestruturas mais refinadas. A dureza acompanhou o refinamento dos grãos sendo maior nas posições próximas a base de extração de calor. As amostras transversais analisadas apresentaram em sua composição estrutura bruta de fusão com dendritas não colunares e intermetálicos dispersos com aumento considerável da dureza (HB) nas posições iniciais, já as amostras longitudinais apresentaram estrutura bruta de fusão com dendritas colunares e intermetálicos dispersos não apresentando variação considerável da dureza (HB).

Palavras-chave: Liga UNS C19400, Microestrutura, Variáveis térmicas de solidificação, Dureza.

GONZAGA, A.B. **Study on the influence of thermal solidification variables on the microstructure and hardness of the UNS C19400 alloy**. Dissertation (Masters) – Federal Institute of Education, Science and Technology of São Paulo, São Paulo, 2022.

ABSTRACT

This work aims to analyze the influence of thermal variables on the microstructure and hardness of the UNS C19400 alloy in an upward unidirectional solidification process. The alloy was obtained in an AISI 304 stainless steel ingot mold, with a graphite base mounted on a unidirectional upward cooling device. The thermal variables of solidification displacement velocity of the *liquidus* isotherm (VL), cooling rate (TR) and thermal gradient (GL) were evaluated as a function of the distance from the heat extraction surface. The microstructure was analyzed by optical microscopy (OM) and the hardness by the Brinell test. As a result, it was observed that higher cooling rates and displacement velocity of the *liquidus* isotherm are obtained in the positions closer to the heat extraction base. Higher values of cooling rates and displacement velocity of the *liquidus* isotherm generated more refined microstructures. Hardness accompanied the refinement of the grains, being greater in positions close to the heat extraction base. The cross-sectional samples analyzed showed in their composition a gross melt structure with dispersed non-column and intermetallic dendrites with considerable increase in hardness (HB) in the initial positions, whereas the longitudinal samples showed a gross melt structure with dispersed columnar and intermetallic dendrites, not showing considerable variation of hardness (HB).

Keywords: Alloy UNS C19400, Microstructure, Thermal solidification variables, Hardness.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Considerações Iniciais	16
1.2 Justificativas e Relevâncias	18
1.3 Objetivo Principal.....	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Cobre e Suas Ligas	20
2.2 Cobre de baixo teor de liga.....	25
2.3 Cobre de alto teor de liga.....	27
2.4 A liga de cobre-ferro.....	29
2.5 Solidificação	31
2.5.1 Nucleação	32
2.5.2 Estruturas de Solidificação	34
2.5.3 Macroestrutura de solidificação.....	36
2.5.4 Coeficiente de Redistribuição.....	38
2.5.5 Super-Resfriamento Constitucional.....	39
2.5.7 Estrutura Celular.....	43
2.5.8 Estrutura Dendrítica.....	44
2.5.9 Solidificação Unidirecional Ascendente	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49

3.1 Procedimentos Experimentais	49
3.2 Equipamentos e Materiais Utilizados	50
3.3 Preparação da Liga	55
3.4 Realização do Ensaio.....	55
3.5 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação.....	57
3.6 Análise Macroestrutural e Microestrutural.....	58
3.6.1 Desmoldagem	58
3.6.2 Procedimentos para obtenção das macroestruturas.	59
3.6.3 Procedimentos para obtenção das microestruturas.	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1 As Variáveis Térmicas de Solidificação.....	61
4.1.1 As Curvas de resfriamento	61
4.1.2 Tempo de Passagem para a Isotherma <i>Liquidus</i> em Posições Específicas.....	62
4.1.3 Velocidade da Isotherma <i>Liquidus</i> (V_L).....	63
4.1.4 Determinação da Taxa de Resfriamento (T_R).....	64
4.1.5 Determinação do Gradiente Térmico (G_L).	64
4.2 Macrografia	65
4.3 Micrografia	65
4.3.1 Micrografia Transversal	65
4.3.2 Micrografia Longitudinal	67

4.4	Correlação entre a Posição em relação à Interface Metal-Molde, Velocidade de Deslocamento da Isoterma <i>Liquidus</i> (V_L), Taxa de Resfriamento e Espaçamento Dendrítico Primário (λ_1)	68
4.5	Dureza	70
4.5.1	Amostras do sentido longitudinal do lingote	70
4.5.2	Amostras do sentido transversal do lingote	71
4.5.3	Dureza em função dos espaçamentos dendríticos primários	72
5	CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	72
5.1	Conclusões	72
5.2	Propostas para trabalhos futuros	75
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Evolução dos metais ao longo da história (CDA, 2021).....	21
Figura 2- Árvore das ligas de cobre (CDA, 2021).....	23
Figura 3- Como os metais alteram as características do cobre (CDA, 2021).....	24
Figura 4- Diagrama binário CuZn (COUTINHO, 1980).....	27
Figura 5- Diagrama binário Cu-Sn (COUTINHO, 1980).....	28
Figura 6 - Diagrama de fase de equilíbrio do cobre e ligas de ferro (CFAs) desenhadas. AS linhas verticais pontilhadas mostram composições de diversos CFAs. A curva tracejada representa a linha bimodal da lacuna de miscibilidade (Adaptado: ABBAS, 2017).....	30
Figura 7- Diagrama de equilíbrio da liga cobre-ferro.....	31
Figura 8 - Escala de comprimento da solidificação. (STEFANESCU, 2015).....	35
Figura 9- Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSÓRIO, 2004 ; SANTOS, 2015)	35
Figura 10- Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007).	37
Figura 11 - Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (GARCIA, 2007).....	38
Figura 12- Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $k_0 < 1$; (b) $k_0 > 1$; T_{liq} = temperatura liquidus e T_{sol} = temperatura solidus (GARCIA, 2007).....	39
Figura 13- Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido/líquido; e (b) Perfil inverso de temperatura	

liquidus correspondente à região super-resfriada constitucionalmente, quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em T_{R2} (GARCIA, 2007).	40
Figura 14- - Influência das variáveis de solidificação na microestrutura resultante (ROSA, 2006).....	41
Figura 15- (a) e (b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular; (c) interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn (GARCIA, 2007).....	42
Figura 16- Factor de paramétrico $\eta = (Ll / V l) 1 / C s$ como uma função do teor de soluto C_o e morfologia resultante (SIQUEIRA, 2002).	43
Figura 17- Direções de crescimento esquemáticas: (a) morfologia celular, (b) morfologia de transição celular e dendrítica; e (c) morfologia dendrítica, onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos (FLEMINGS, 1974; KURZ E FISHER, 1992; OSÓRIO, 2004; SANTOS, 2005).	45
Figura 18- Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional em que (λ_1) , (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (OSÓRIO, 2002; SANTOS, 2005).	47
Figura 19- Mecanismo de solidificação unidirecional ascendente (Adaptada SANTOS, 2009).....	48
Figura 20- Fluxograma da análise experimental	49
Figura 21- Cadinho com a liga UNS C19400 cortada em pequenas barras.	51
Figura 22- Serra de fita horizontal (NASCIMENTO, 2017).....	51
Figura 23- Balança de precisão (NASCIMENTO, 2017).....	52
Figura 24- Cadinho sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017)	52
Figura 25- Forno de fusão sobre atmosfera de argônio (NASCIMENTO, 2017)	53

Figura 26- Lingoteira bipartida de aço sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017).....	53
Figura 27- Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente. (NASCIMENTO, 2017).....	54
Figura 28- Detalhe do mecanismo de solificação, mostrando região de resfriamento da lingoteira. (NASCIMENTO, 2017).....	55
Figura 29 - Lingotaria com Termopares e chapa de grafite.....	55
Figura 30 – Aparato experimental	56
Figura 31 - Procedimento experimental para determinação da função P(t).	57
Figura 32 - Procedimento experimental para determinação da função VL e T (SANTOS, 2009).....	58
Figura 33- Lingote Fundido de Cobre-Ferro.	58
Figura 34a e 34b - Desenho esquemático e figura dos cortes para macro e microestrutura.	59
Figura 35- Macroestrutura da liga UNS C19400 (COBRE-FERRO).	59
Figura 36 – (a) Desenho esquemático dos cortes. (b) Amostras para metalografia transversal.....	60
Figura 37a e 37b - Desenho esquemático dos cortes para micrografia longitudinal. Amostras embutidas.	60
Figura 38- Espaçamentos dendríticos primários.....	61
Figura 39 - Curvas de resfriamento para posições específicas da liga UNS C19400..	62
Figura 40 - Relação entre a posição (P) e o tempo de passagem da isoterma liquidus (T_L) para a liga UNS C19400.....	63

Figura 41- Relação entre velocidade da isoterma liquidus (V_L) em função da posição (P).	63
Figura 42 - Relação entre a resfriamento (T_R) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde.	64
Figura 43 - Relação entre o gradiente térmico (G_L) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde.	64
Figura 44 - Macrografia do lingote solidificado.	65
Figura 45- Micrografia Transversal.	66
Figura 46 - Micrografia transversal, onde observa-se estrutura bruta de fusão com dendritas equiaxiais e presença de intermetálicos (ferro) dispersos na estrutura.	66
Figura 47- Micrografias Longitudinais.	67
Figura 48 - Micrografia longitudinal, onde observa-se estrutura bruta de fusão com dendritas colunares e presença de intermetálicos (ferro) dispersos na estrutura.	67
Figura 49- Espaçamento dendrítico primário (EDP) em função da posição (P) em relação a interface metal/molde.	68
Figura 50 - Velocidade da isoterma liquidus (V_L) em função dos espaçamento dendrítico primário (EDP).	69
Figura 51 - Taxa de resfriamento (T_R) em função do espaçamento dendrítico primário (EDP).	69
Figura 52 – Gradiente térmico (G_L) em função dos espaçamentos dendríticos primários (EDP).	70
Figura 53- Dureza em relação à posição.	71
Figura 54 - Correlação entre EDP e dureza.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química da liga UNS C19400 (% em massa)(CDA, 2021).	19
Tabela 2 - Ligas de cobre (COUTINHO, 1980).	22
Tabela 3- Ligas de cobre trabalhadas e fundidas (COUTINHO, 1980).	25
Tabela 4- Direções de crescimento dendrítico (GARCIA, 2007).	46
Tabela 5- Composição Química liga UNS C19400 (CDA, 2021).	50
Tabela 6- Tabela de Propriedades Físicas e Tecnológicas da liga UNS C19400 (Adaptada -CDA, 2021).	50
Tabela 7- Tabela de Propriedades Físicas e Tecnológicas da liga UNS C19400 (Adaptada -CDA, 2021).	70
Tabela 8 - Resultados dos valores de dureza obtidos para a liga solidificada para amostras obtidas no corte transversal.	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI – American Iron and Steel Institute

ASM – American Society Materials

ASTM – American Society for Testing and Materials

CCC – Cúbico de Corpo Centrado Fonte: Autor

EDP – Espaçamento Dendrítico Primário

IFSP – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

ISO – International Organization for Standardization

SRC – Super-Resfriamento Constitucional

MO – Microscópio Óptico

LISTA DE SÍMBOLOS

C_L – Concentração de soluto no Líquido (%)

C_0 – Concentração nominal de uma liga (%)

G_L – Gradiente térmico no Líquido ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)

k_0 – Coeficiente de distribuição no equilíbrio (%)

L – Líquido (l)

Máx (%) – Porcentagem Máxima (%)

Min (%) – Porcentagem Mínima (%)

P – Posição do termopar no lingote (mm)

S/L – Interface Sólido/Líquido

T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

T_L – Temperatura *Liquidus* ($^{\circ}\text{C}$)

t_L – Tempo de passagem da isoterma *liquidus* (s)

T_R – Taxa de Resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)

T_S – Temperatura *Solidus* ($^{\circ}\text{C}$)

V_L – Velocidade de deslocamento da isoterma *Liquidus* (mm/s)

λ_1 – Espaçamento dendrítico primário (μm)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Os processos de manufatura são de vital importância para o desenvolvimento da humanidade. Desde as épocas mais remotas o homem buscou transformar e manipular o meio em que vive de alguma forma, a criação de utensílios e ferramentas ajudaram na consolidação de técnicas para obtenção dos metais. Diante de tantos processos de fusão e técnicas de obtenção de metais a solidificação consolida-se como uma das mais importantes delas, sendo cada vez mais pesquisada e desenvolvida, pois o desenvolvimento de novas ligas e materiais passa diretamente pela obtenção de um processo de solidificação adequado que forme ligas metálicas que atendam a demanda tecnológica industrial por materiais mais avançados, que possibilitem o desenvolvimento de produtos com valor agregado maior e de custos mínimos. A solidificação é um fenômeno familiar, pois quando se coloca água no freezer da geladeira, afim de que ela congele e vire cubos de gelo, ocorre diretamente o fenômeno da solidificação de um material, no caso a água. Analisando-se de forma global todos os processos de obtenção de peças e componentes metálicos, incluindo-se os processos que envolvem metalurgia do pó e eletrodeposição, todos os outros tem alguma etapa que envolva a solidificação (GARCIA, 2007; SANTOS, 2015).

As estruturas formadas durante o processo de solidificação determinam de forma direta a qualidade da liga do material solidificado. Com o progresso da solidificação ocorre uma diminuição da viscosidade do material que precisa se adequar ao formato de um molde que tem uma geometria pré-definida. Suas características mecânicas dependem do tamanho de grão, dos espaçamentos dendríticos, dos espaçamentos fibrosos, das heterogeneidades de composição química, da forma e tamanho e distribuição das inclusões, das porosidades formadas e etc. O molde tem especial papel na solidificação, pois além de conferir forma ao metal, também retira o calor do metal líquido permitindo assim a solidificação. Essa absorção de calor pode ser de forma mais rápida ou lenta, o que influencia de forma direta as taxas de resfriamento da peça. Ligas trabalham com materiais de estrutura atômicas diferentes e conforme sua porcentagem na liga funcionam como soluto ou solvente. A rejeição de soluto ou solvente na frente de solidificação define a qualidade da liga que depende de onde está relativamente inserida no diagrama de fases. O aumento das taxas de resfriamento muda a microestrutura resultante,

tornando a microestrutura mais refinada (GARCIA, 2007). Hoje algumas indústrias trabalham com o lingotamento contínuo e com equipamentos que trabalham com sofisticado nível de automação do processo. É interessante que o desenvolvimento da solidificação não se limita só ao campo das engenharias e da metalurgia, mas se estendeu de forma especial para área como a física, matemática e etc, sendo usada na purificação de materiais e crescimento de cristais, em tratamentos superficiais por refusão com laser e na obtenção de produtos semiacabados através da solidificação rápida (GARCIA, 2007).

O cobre é um dos materiais mais antigos usados pela humanidade com registros datando de cerca de 10.000 anos, sendo usado por todas as grandes civilizações do passado como sumérios, gregos, romanos e chineses, como material decorativo. Dentre as ligas de fundição, as ligas fundidas de cobre com certeza são as mais antigas já usadas pela humanidade (DAVIS, 2001). O cobre tem massa específica de $8,96 \text{ g/cm}^3$, e um dos fatores que contribuem para o aumento no seu uso em diversas aplicações é a sua capacidade de se combinar com outros metais como por exemplo alumínio, níquel, berílio, cromo, cádmio, manganês e etc (DAVIS, 2001). As organizações técnicas tem grande influência no crescimento e desenvolvimento sustentados da indústria do cobre, entre elas estão a *Copper Development Association Inc.* (CDA), a *International Copper Association, Ltd.* (ICA) e a *Canadian Copper & Brass Development Association* (CCBDA) (DAVIS, 2001). O cobre e suas ligas são um dos principais metais comerciais ficando em terceiro lugar atrás apenas das ligas de ferro (aços e ferros fundidos) e do alumínio e suas ligas. Usados primeiramente em objetos de decoração, o cobre e suas ligas permitem a realização de uma grande gama de revestimentos como pinturas e pigmentação química ou com substâncias orgânicas (DAVIS, 2001). O cobre tem como elementos mais comuns para formarem ligas o alumínio, o níquel, o silício, o estanho e o zinco, eventualmente outros elementos podem ser adicionados como forma de melhorar algumas características do material, como sua usinabilidade e resistência à corrosão. O Cobre e suas ligas são divididos em nove grandes grupos com percentuais em massa (DAVIS, 2001):

- Cobre, que contém um mínimo de 99,3% de Cu;
- Ligas de alto cobre, que contém até 5% de elementos de liga;
- Ligas de cobre-zinco (latões), que contém até 40% de Zn;

- Ligas de cobre-estanho (bronzes de fósforo), que contêm até 10% de Sn e 0,2% de P ;
- Ligas de cobre-alumínio (bronzes de alumínio), que contêm até 10% de Al;
- Ligas de cobre-silício (bronzes de silício), que contêm até 3% de Si;
- Ligas de cobre-níquel, que contêm até 30% de Ni;
- Ligas de cobre-zinco-níquel (pratas de níquel), que contêm até 27% de Zn e 18% de Ni;
- Ligas especiais, que contêm elementos de liga para aprimorar uma propriedade ou característica específica, por exemplo, usinabilidade.

Esses nove grupos são designados por um Sistema Unificado de Numeração (*UNS- Unified Numbering System*), onde cada designação consiste de cinco números que tem uma letra do prefixo “C”, sendo que neste sistema as ligas forjadas são designadas pelos números C1XXCC a C7XCXXX (DAVIS, 2001). O grande objetivo no desenvolvimento de ligas de cobre é aumentar sua resistência mecânica sem prejudicar outras propriedades. As ligas de cobre com alumínio são muito atraentes como materiais de construção mecânica, combinando resistência mecânica, resistência à corrosão e ao ataque de substâncias químicas, condutividade elétrica, usinabilidade, ductilidade, formabilidade etc. O estudo das ligas de cobre se faz necessário, pois com a adição de elementos de liga, determinada propriedade pode ser melhorada mas outra pode ser prejudicada, fazendo-se necessário conhecer as vantagens e limitações de cada uma delas para se fazer uma melhor seleção para uso, por exemplo em ligas de bronze, onde adiciona-se o Pb para melhorar sua usinabilidade (SAHA, 2017).

1.2 Justificativas e Relevâncias

As ligas de cobre são de vital importância para a indústria e desenvolvimento de produtos com maior valor agregado, sendo assim a liga cobre-ferro é uma das mais promissoras por unir dois dos elementos mais usados pela humanidade e que são marco de sua evolução. A liga cobre-ferro UNS C19400 é uma liga comercial que pode passar por diversos processos de fabricação como fiação, cunhagem, estampagem e etc (CDA, 2021). Graças as suas

propriedades térmicas podem sofrer tratamento a quente. É tipicamente usada em componentes elétricos automotivos, injetores de combustível, enrolamento de cabo, disjuntores, grampos, molas de contato, molas elétricas, cliques de fusíveis, estruturas de chumbo, terminais, rebites, ilhós, mangueiras de metal flexível, juntas, tubos condensadores soldados e etc (CDA, 2021). Apesar de existirem outras ligas como Cu-Nb e Cu-Ag que tem melhor condutividade elétrica e resistência, o uso da liga cobre-ferro se justifica pelo custo mais barato do Fe em relação a Nb e Ag, além disso apresenta grande flexibilidade quanto aos processos de produção podendo ser produzida por vários métodos como fundição, fiação por fusão, atomização de gás e solidificação rápida (ABBAS, 2017).

Por se tratar de uma liga com alto teor de cobre em torno de 97% e 2,1 mínimo a 2,6% máximo de ferro porcentagem em peso, possui ótima condutividade elétrica, além de elevada dureza pela presença do ferro que não influi na corrosão da liga, pois sua porcentagem é mínima. A Tabela 1 mostra a composição química da liga porcentagem em peso que cada elemento sendo que o chumbo ajuda na usinabilidade, o zinco ajuda na coloração, na resistência e na usinabilidade, o ferro ajuda na resistência mecânica e em pequenas porcentagens em massa não prejudica na resistência à corrosão e o fósforo ajuda na resistência (CDA, 2021).

Tabela 1- Composição química da liga UNS C19400 (% em massa)(CDA, 2021).

	Elementos				
	Cu	Pb	Zn	Fe	P
Min (%)	97,0		0,05	2,1	0,015
Máx (%)		0,03	0,20	2,6	0,15

Em estudos de deformação a quente desta liga os teores de ferro influem fortemente na microestrutura formada e nas curvas tensão-deformação verdadeira exibem um pico de tensão logo no estágio inicial da deformação, sendo que logo após a tensão diminui de forma

não dinâmica, sendo que o engrossamento das partículas dinâmicas é o responsável pelo amolecimento do fluxo (ZHANG, 2009). O intuito é investigar as variáveis térmicas de solidificação e sua influência sobre as ligas solidificadas, na microestrutura resultante, sendo esta determinante nas características mecânicas das ligas obtidas. A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* está associada a equações experimentais, assim também como a taxa de resfriamento está associada a equações que relacionam a microestrutura com comportamento mecânico (GARCIA, 2007). A técnica de solidificação unidirecional ascendente foi usada para obter uma liga solidificada sem a presença de correntes convectivas, o que mantém o líquido térmica e constitucionalmente estável (SPINELLI, 2005). Neste tipo de processo o soluto é rejeitado na frente de solidificação, além disso a solidificação se dá no sentido contrário ao da ação da gravidade, sendo possível assim relacionar através do tempo de solidificação diferente medido desde a base do lingote, o tipo de estrutura formada com sua velocidade de resfriamento (GOULART, 2010).

1.3 Objetivo Principal

Este trabalho tem o objetivo de analisar a influência das variáveis térmicas como velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento (T_R) e gradiente térmico (G_L) na microestrutura e dureza da liga UNS C19400 em um processo de solidificação unidirecional ascendente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cobre e Suas Ligas

O cobre é um dos materiais mais antigos utilizados pelo homem e que devido a possibilidade de ser trabalhado a frio foi muito utilizado tendo diversos usos como para confecção de moedas, armas e utensílios domésticos, os avanços tecnológicos possibilitaram outros usos como para fins elétricos e condutor de calor. O cobre é um metal não magnético de estrutura cristalina CFC, sendo o terceiro metal mais usado no mundo de elevada resistência à corrosão e oxidação, excelente condutividade térmica e elétrica, excelente soldabilidade, elevada ductilidade e excelente trabalhabilidade, razoável resistência mecânica entre 50 a 450 MPa, e que pode ter suas qualidades tecnológicas melhoradas através da adição de elementos

de liga. Pode ser obtido através de minérios e também de sucatas e é totalmente reciclável (COUTINHO, 1980). Na figura 1 é mostrada a evolução dos metais ao longo da história e é possível constatar que o cobre é o metal não ferroso mais antigo já conhecido pelo homem (CDA – *Copper Development Association*):

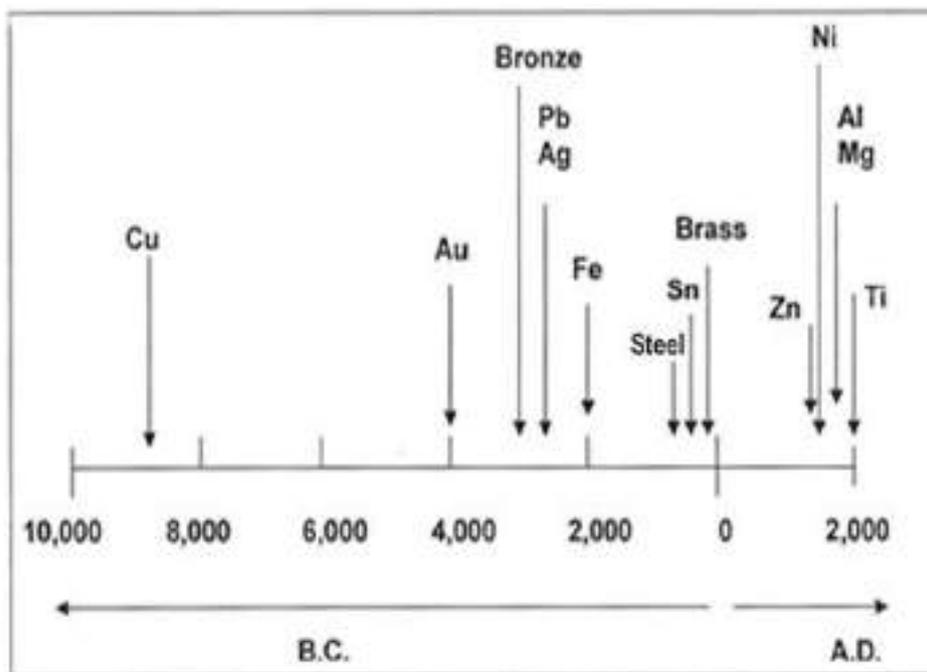


Figura 1- Evolução dos metais ao longo da história (CDA, 2021)

Era originalmente encontrado na sua forma mineral nativa, mas também pode ser obtido pela fundição de minérios, e é geralmente encontrado na forma de sulfetados ou óxidos. Na forma de óxidos ele é obtido através da fusão e refino da malaquita e azurita, já os mais encontrados são os sulfetados e dentre eles o mais importante é a calcopirita com a fórmula $CuFeS_2$. A calcopirita além de cobre, contém enxofre, ferro, zinco, arsênio, antimônio, bismuto, selênio, telúrio, além de outros elementos. A sua obtenção é complexa e passa por concentração do minério, depois ele é moído, triturado e peneirado e passa por processo de flotação, através de decantação e insuflação de ar, formando um lodo rico em cobre e ferro na superfície, após nova decantação e aspiração, então ele é concentrado e levado ao forno revérbero onde obtém-se o mate; a seguir este é oxidado em um conversor e através de diversas reações exotérmicas e após um período de até 7 horas obtém-se o cobre *blister* que tem cerca de 98 a 99,5% de cobre, em massa. Este é novamente refinado a fogo e após a eliminação da

escória e junto com as impurezas é obtido um cobre de 99% de pureza, em massa. Para ter suas propriedades mecânicas e químicas aprimoradas deve ser usado junto com outros materiais formando ligas. Existem diversos tipos de ligas de cobre classificadas pela (CDSA) “*Copper Data Sheets Committee*” que estão listadas na tabela 2 (COUTINHO, 1980):

Tabela 2 - Ligas de cobre (COUTINHO, 1980).

A	Cobre puro (tipos variados)
B	Ligas de cobre de baixo teor de liga
C	Ligas de cobre de alto teor de liga
D	Ligas de cobre zinco (latões)
E	Ligas cobre zinco-chumbo (latões ao chumbo)
F	Ligas especiais cobre-zinco (latões ao estanho e ao alumínio)
G	Ligas cobre-estanho (bronze fósforo)
H	Ligas cobre-alumínio
K	Ligas cobre-níquel (cupro-níquel)
L	Ligas cobre-níquel-zinco (alpacas)
M	Ligas cobre-níquel (alpacas ao chumbo)

Na sua forma pura o cobre é um metal de cor avermelhada com massa específica de 8,93 g/cm³ com ponto de fusão de 1083°C, ponto de ebulição 2562°C, tem como símbolo Cu que vem do latim *cuprum*, número atômico 29 e massa atômica 63,54u. Na temperatura ambiente encontra-se na forma sólida e sua resistividade elétrica é de 1,72 x 10⁻⁸ohm a 20°C, é mole e dúctil, podendo ser deformado a frio, além de possuir alta resistência à corrosão em diversos ambientes como ar atmosférico, água do mar e alguns produtos químicos e tem ação antimicrobiana. Ligas de cobre são importantíssimas por combinarem as características tecnológicas do cobre como boa condutividade elétrica e térmica, resistência, ductilidade e excelente resistência à corrosão com a de outros metais, sendo elas agrupadas em famílias com base em sua composição, conforme figura 2 (CDA – *Copper Development Association*):

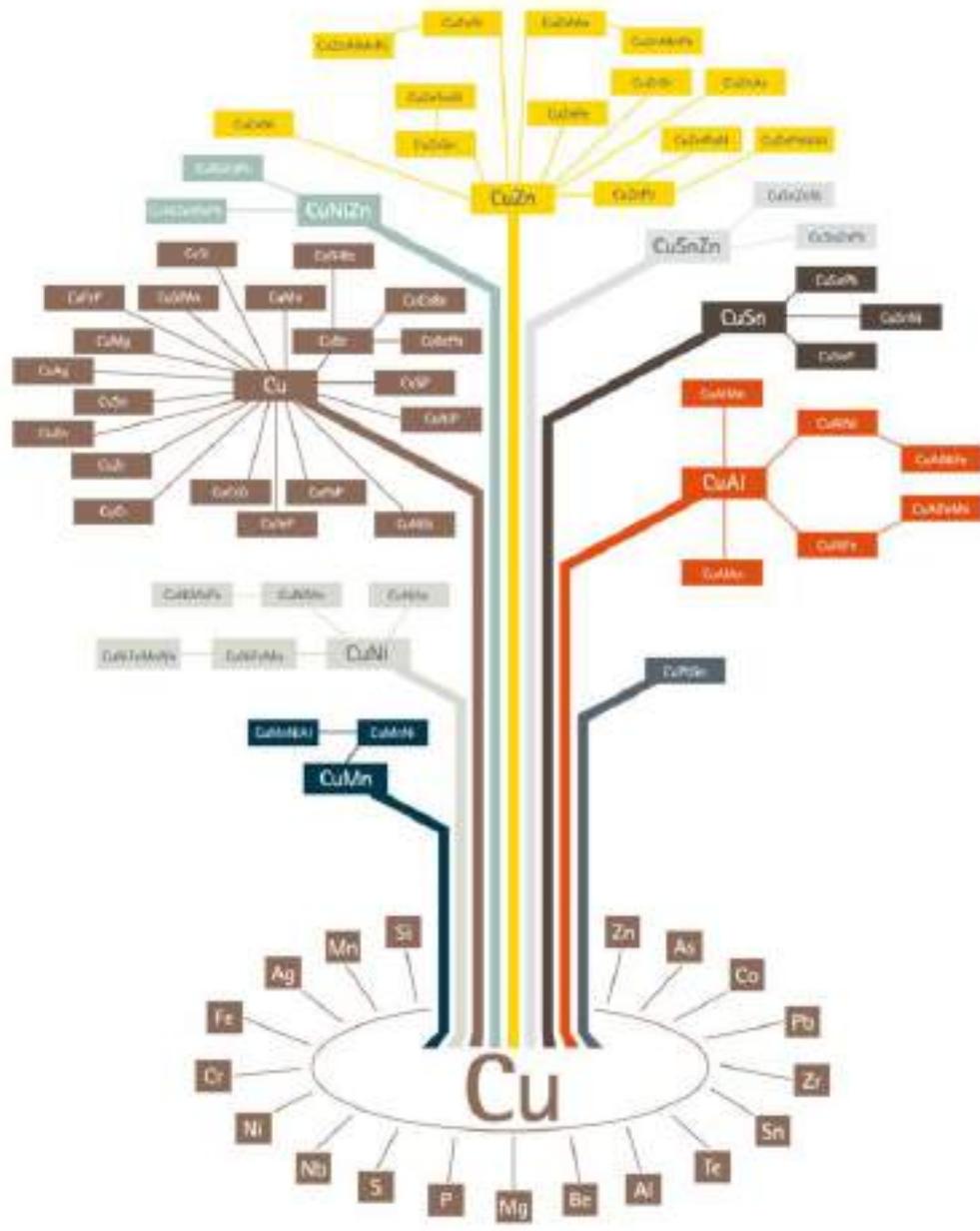


Figura 2- Árvore das ligas de cobre (CDA, 2021)

Alguns elementos de liga produzem no cobre alterações bem específicas em suas propriedades e podem ser usados em combinações para produzir ligas de cobre de altíssima qualidade tecnológica para algumas aplicações específicas, como por exemplo, incremento de resistência mecânica, maior resistência à corrosão e coloração diferenciada. A figura 3 ilustra o que estes elementos podem produzir ao serem ligados ao cobre.

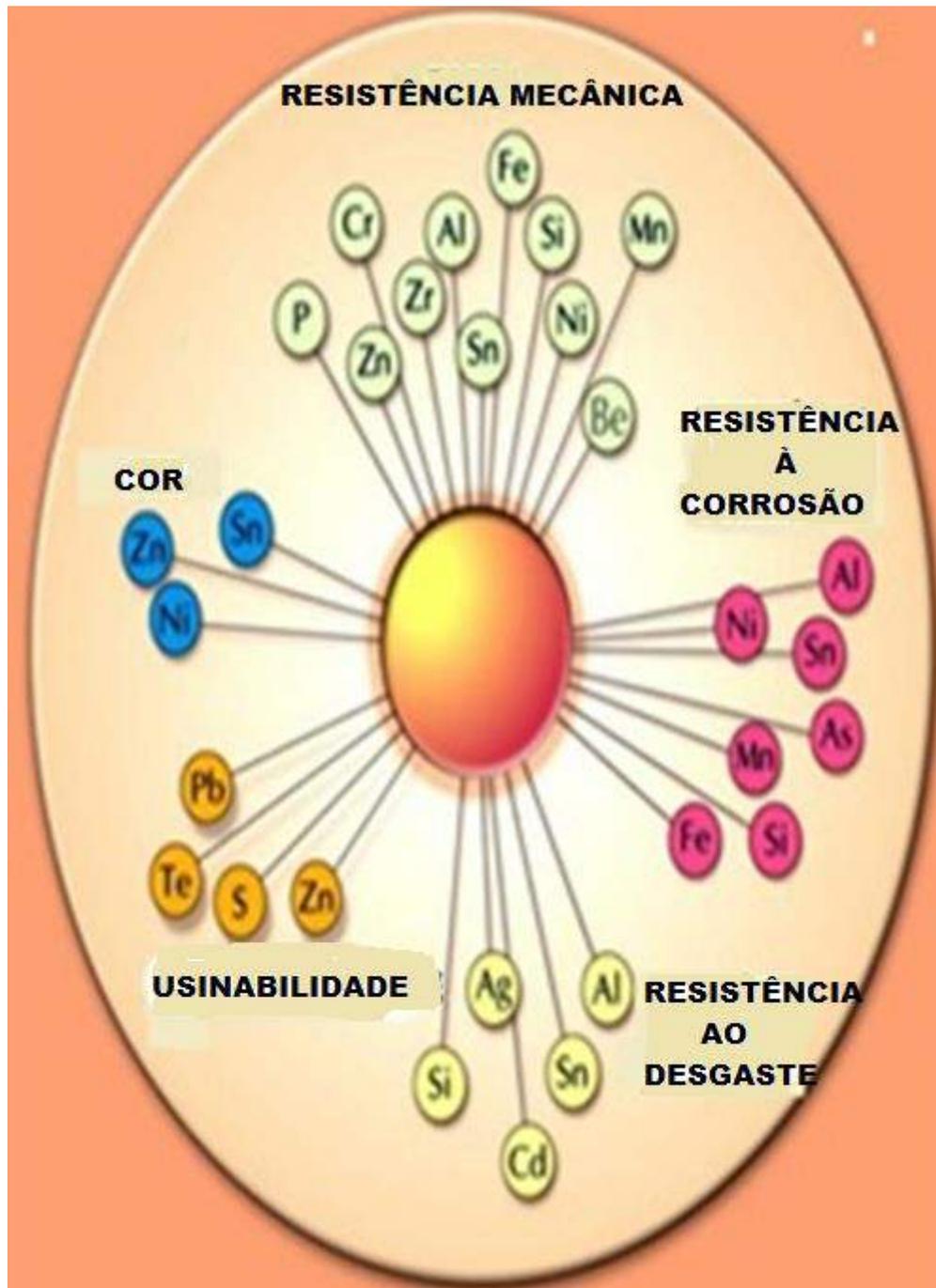


Figura 3- Como os metais alteram as características do cobre (CDA, 2021)

As ligas de cobre segundo a CDA (*Copper Development Association*) ou ASTM são classificadas da seguinte forma e tem a seguinte nomenclatura que segue na tabela 3 (COUTINHO, 1980):

Tabela 3- Ligas de cobre trabalhadas e fundidas (COUTINHO, 1980).

Ligas Trabalhadas		Ligas Fundidas	
C1XX	Cu puro (>99,3%) ligas el. (99,3 a 96%)	C8XX	Cobre Fundido
C2XX	Ligas Cu-Zn (Latão)		Ligas fundidas (elev.% Cu)
C3XX	Ligas Cu-Zn-Pb (Latão Pb)		Latão de vários tipos
C4XX	Ligas Cu-Zn-Sn (Latão Sn)		Bronze fundido de vários tipos
C5XX	Ligas Cu-Sn (Bronze)		
C6XX	Ligas Cu-Al (Bronze alumínio)	C9XX	Ligas fundidas Cu-Sn
C7XX	Ligas Cu-Ni e Cu-Ni-Zn		Ligas fundidas Cu-Sn-Pb
			Ligas fundidas Cu-Sn-Ni
			Ligas fundidas Cu-Al-Fe
			Ligas fundidas Cu-Ni-Fe
101	99,99% Cu	210	95,0 Cu - 5,0 Zn
120	99,9% Cu	260	70,0 Cu - 30,0 Zn
122	99,90% Cu - 0,02%P	464	60 Cu - 29,25 Zn - 0,75 Sn
		694	81,5 Cu - 14,5 Zn - 4,0 Si

Alguns estudos usam a precipitação de cobre para aumentar a resistência de aços microligados, além disso usa-se também o alumínio em combinação para restringir a precipitação de cementita nestes aços, este efeito foi estudado em aços de baixa liga de carbono e em cobre-níquel (LIU, 2016).

2.2 Cobre de baixo teor de liga

As ligas de cobre de baixo teor de liga são aquelas que não ultrapassam de 2% em massa quando somados todos os elementos de liga, entre estes elementos de liga estão o cádmio e o cromo que são adicionados para aumentar a resistência mecânica do cobre sem prejudicar sua condutividade elétrica. A liga de cobre e prata tenaz contém entre 0,02 a 0,012% (em massa) e prata possui estrutura homogênea, sendo que a prata pode ser totalmente solubilizada no cobre

e sua resistência mecânica ser alterada, especificamente em condições de fluência é boa sua trabalhabilidade em elevadas temperaturas, portanto sendo possível ser soldada e trabalhada em ambientes de temperatura elevada. A liga de cobre isenta de oxigênio tem características semelhantes ao cobre prata tenaz, sendo que pode ser aquecida em ambientes com atmosferas redutoras sem sofrer o efeito de fragilização pelo hidrogênio. A liga cobre-arsênio tem teores de arsênio entre 0,013 a 0,050% (em massa), que pode já estar presente como impureza ou pode ser adicionado, favorecendo o aumento da resistência mecânica em temperaturas elevadas e com efeito positivo quanto a resistência à corrosão em determinados ambientes, usada principalmente na fabricação de equipamentos e tubulações industriais que estão em contato com líquidos e gases corrosivos e sujeitos a temperaturas elevadas, também é usado em trocadores de calor, mas possui baixa condutividade elétrica. Liga cobre-cromo pode ser tratada termicamente para ter suas propriedades mecânicas melhoradas através de solubilização, endurecimento por precipitação, tendo sua condutividade elétrica relativamente elevada, apresentando resistência ao amolecimento quando sujeita a temperaturas de até 400°C, podendo ser usada na construção elétrica em eletrodos de soldagem por resistência, conectores e chaves. A liga cobre-zircônio isento de oxigênio, não é suscetível à fragilização de hidrogênio, tem propriedades semelhantes à liga cobre-cromo, mas seus níveis de resistência são mais elevados, em particular à resistência ao amolecimento e à fluência. A liga cobre-telúrio tem entre 0,30 a 0,80 % de telúrio, que é adicionado ao cobre tenaz ou desoxidado com fósforo; esta liga tem alta condutibilidade elétrica e boa usinabilidade, sendo empregada em terminais de transformadores e interruptores, contatos, além de conexões e outros tipos de componentes de circuitos eletrônicos, também é usado na indústria mecânica, sendo usado na confecção de parafusos, porcas, pinos e etc. As ligas de cobre-enxofre tem entre 0,02 a 0,50% de enxofre com propriedades semelhantes a liga cobre-telúrio. A liga de cobre-chumbo tem entre 0,8 a 1,2% de chumbo, sendo o chumbo adicionado com o objetivo de melhorar a usinabilidade do cobre, empregada principalmente em componentes elétricos como conectores, chaves, motores, parafusos e etc, que necessitam de alta condutibilidade elétrica, além de elevada usinabilidade. A liga cobre-cádmio-estanho tem aproximadamente entre 0,8 de cádmio e 0,6% de estanho, sendo empregada em molas e contatos elétricos, cabos condutores de ônibus elétricos, eletrodos para soldagem elétrica e etc (COUTINHO, 1980).

2.3 Cobre de alto teor de liga

As ligas de alto teor em liga são um grupo muito útil de ligas de cobre, sendo as mais importantes os latões comuns e especiais, os bronzes, as ligas cobre-alumínio, cuproníquel, as alpacas, as cobre-berílio e as cobre-silício. Os latões comuns são ligas de cobre-zinco, que tem entre 5 a 50% de zinco, o que produz diversos tipos de latões.

O diagrama de equilíbrio da liga binária cobre-zinco mostrado na figura 4 pode ser usado para teores de zinco de até 60% (COUTINHO, 1980).

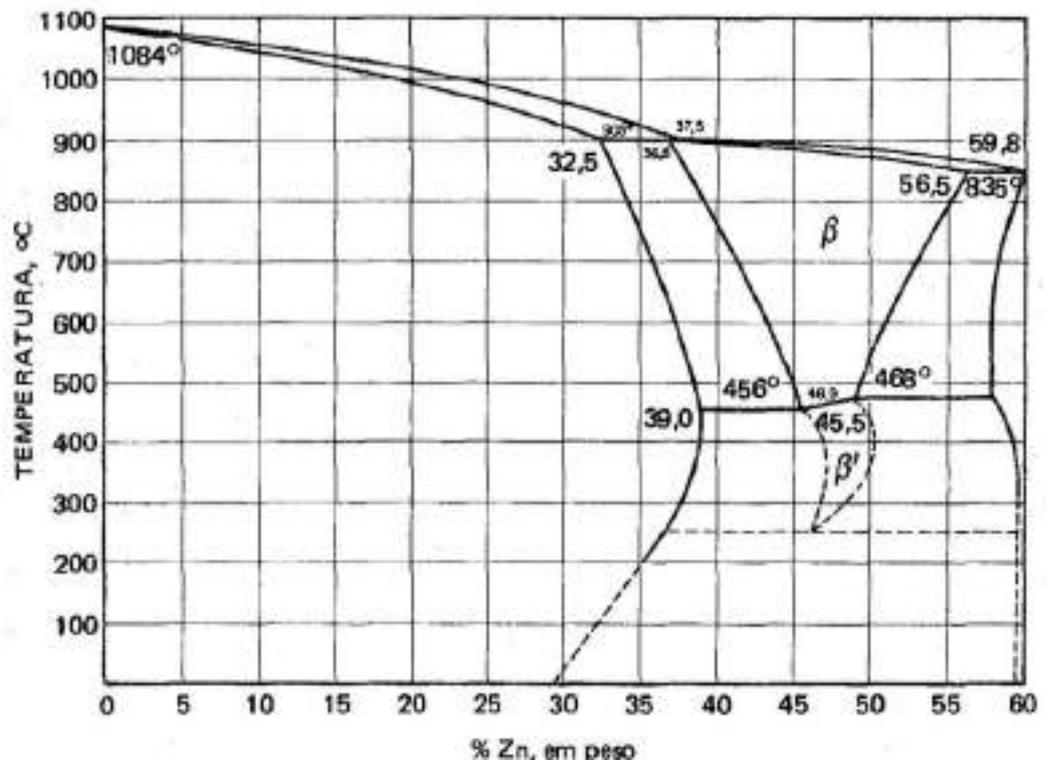


Figura 4- Diagrama binário CuZn (COUTINHO, 1980).

Os latões tipo alfa são aqueles que tem até 37% de zinco em sua composição. O zinco torna a liga mais tenaz, mas ao adicionar-se uma porcentagem acima de 30% tem-se uma nova fase mais frágil, o que faz com que ele seja menos conformável, e pode também ter a adição de estanho ou alumínio o que aumenta a resistência à corrosão por água do mar. É também bastante usada na confecção de medalhas, bijuterias, radiadores de automóveis, componentes que pode ser conformados e etc. Apresenta excelente resistência à corrosão, usabilidade, boa condutividade térmica e elétrica, média resistência ao desgaste, pode ser soldado, possui

propriedades bactericidas e tem fácil acabamento final. O latão alfa tem estrutura CFC com porcentagem de 70%Cu e 30%Zn e possui ótima plasticidade. O latão alfa-beta (metal Muntz), possui fase β' que é um composto eletrônico CuZn (CCC) ordenado e tem a seguinte composição nominal de 60%Cu e 40%Zn, apresenta maior dureza e resistência mecânica, a adição de estanho aumenta a resistência à corrosão e com a adição de chumbo aumenta-se sua usinabilidade.

Já a fase gama é muito frágil e indesejável comprometendo a durabilidade da liga. As ligas de CuZn28Al2 possuem pequenos teores de arsênio e têm maior resistência à corrosão, sendo que o arsênio ajuda a diminuir dezinficação (COUTINHO, 1980).

As ligas de CuSn tratam-se de bronzes comuns, tendo o diagrama constitucional bastante complexo, onde a fase alfa é uma solução sólida, parcial, substitucional (CFC), branda e dútil, permanecendo assim em todas as ligas até a porcentagem em massa de 36% de Sn. A fase beta é intermediária, com solução sólida (CCC) e dureza maior que a fase alfa, sofrendo uma decomposição eutetóide, a 586°C, em fases alfa e gama. O diagrama da figura 5 de cobre-estanho pode ser usado para ligas de bronze com até 40% de Sn (COUTINHO, 1980).

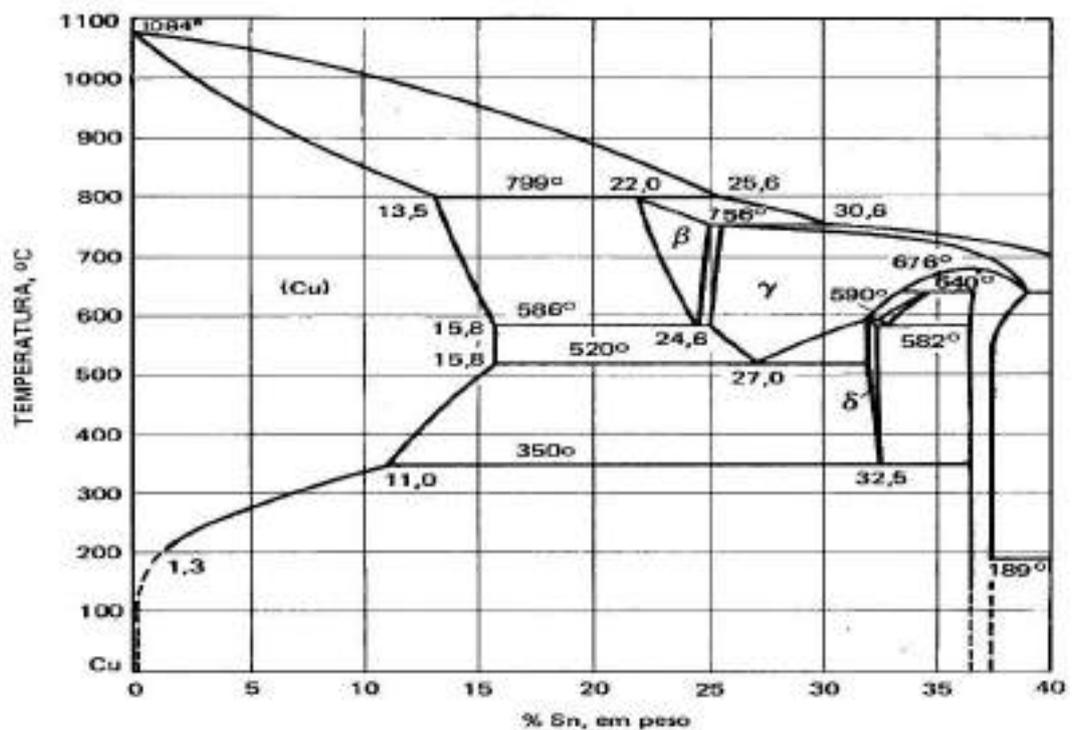


Figura 5- Diagrama binário Cu-Sn (COUTINHO, 1980)

As ligas classificadas como CFAs (Cobre-Ferro) são um tipo especial de liga metálica com alto teor de cobre muito usada e que tem muitas aplicações práticas, sendo utilizadas em componentes eletrônicos e dispositivos ópticos. Com a constante demanda por materiais de engenharia mais resistentes e leves, as ligas de cobre-ferro se destacaram principalmente por possuírem excelentes propriedades mecânicas e resistência à corrosão, além de serem materiais com ótimas características elétricas sendo usadas em contatos elétricos e sensores.

2.4 A liga de cobre-ferro

O cobre-ferro é uma liga tecnologicamente avançada e que tem ótima resistência mecânica, além de ser resistente a corrosão e ao desgaste, comumente usada em componentes eletroeletrônicos, injetores de combustível, disjuntores, grampos, molas de contato, conectores elétricos, molas elétricas, fusíveis, terminais, rebites, ilhós, mangueira de metal flexível e tubos condensadores soldados (DOS SANTOS, 2016) (KOUL, 2013) (SAHA, 2017) (SILVA, 2017) (CDA, 2021). Em processos de sinterização de pós, cuja preparação pode ser cristalina ou não, uma vez compactados estes pós, podem receber tratamentos térmicos e a temperatura de processamento deve ser sempre menor que a de fusão, criando alterações da estrutura microscópica do elemento base. Em ligas de ferro-cobre que passam por este processo de sinterização de pós, o cobre penetra nas partículas de ferro melhorando as propriedades mecânicas da liga devido a ligação de sinterização aprimorada em fase líquida, ainda neste tipo de liga a adição de carbono reduz o crescimento do cobre com a melhoria das propriedades mecânicas ao formar microestrutura perlítica (NEKATIBEB, 2011).

A adição de 3% cobre no ferro fundido aumenta a dureza da liga, mas diminui o coeficiente de atrito no módulo limite de lubrificação, além disso a adição de cobre altera a matriz do ferro fundido de ferrita-perlita para perlita pura (RAZUMAKOV, 2016). O diagrama de fases da liga cobre-ferro não apresenta fases intermediárias e existe uma lacuna de miscibilidade de líquido metaestável neste sistema (RAGHAVAN, 2004), (RAGHAVAN, 2010). A liga cobre ferro trata-se de um sistema peritético, onde há uma linha *liquidus* quase plana e uma linha *solidus* que se opõem ao progresso da *liquidus*, tendo a tendência termodinâmica de formar uma lacuna de imiscibilidade no estado líquido (ABBAS, 2017) (SWARTZENDRUBER, 1990).

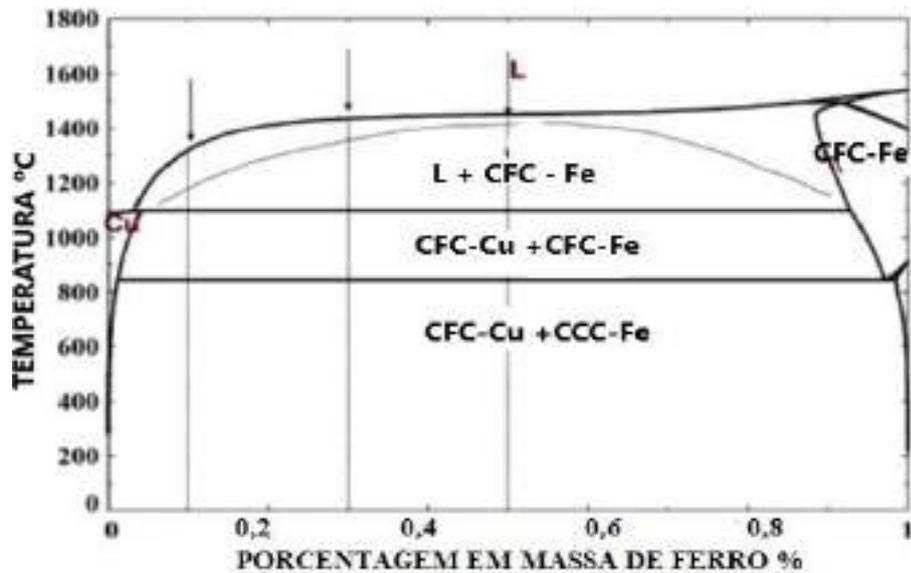


Figura 6 - Diagrama de fase de equilíbrio do cobre e ligas de ferro (CFAs) desenhadas. AS linhas verticais pontilhadas mostram composições de diversos CFAs. A curva tracejada representa a linha bimodal da lacuna de miscibilidade (Adaptado: ABBAS, 2017).

As ligas de cobre-ferro concorrem ainda com outras ligas como Cu-Cr-Zr e Cu-Ni-Si na formação de componentes eletrônicos, conectores, relés, interruptores, pinos e terminais, sendo que as ligas do sistema Cu-Cr-Zr são difíceis de fundir sob condições atmosféricas e as do sistema Cu-Ni-Si são de custo elevado, já liga UNS C19400 em especial tem melhores propriedades gerais e custo baixo quando comparada com estas ligas de outros sistemas (LI, 2016). Geralmente as placas desta liga são produzidas por lingotamento semicontínuo, sendo observadas frequentemente trincas superficiais transversais quando o resfriamento secundário é forte, isso associado a baixa taxa de resfriamento resulta em estrutura grosseira do fundido final, o que não somente dificulta a laminação a quente como deteriora o desempenho geral do produto acabado (LI, 2016).

A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determina as propriedades do produto final. Essa estrutura pode ser dividida em macroestrutura e microestrutura. Considerando a devida preparação do material, a macroestrutura pode ser observada a olho nu ou com aumento óptico de até 10 vezes. Já a microestrutura pode ser observada com aumento óptico superior a 10 vezes. As ligas de cobre-ferro apesar de apresentarem custo inferior a suas concorrentes, possuem uma dificuldade tecnológica devido a limitada solubilidade do Fe no Cu e com a diminuição da temperatura cai a solubilidade tanto do ferro no cobre, quanto do cobre no ferro (ABBAS, 2018).

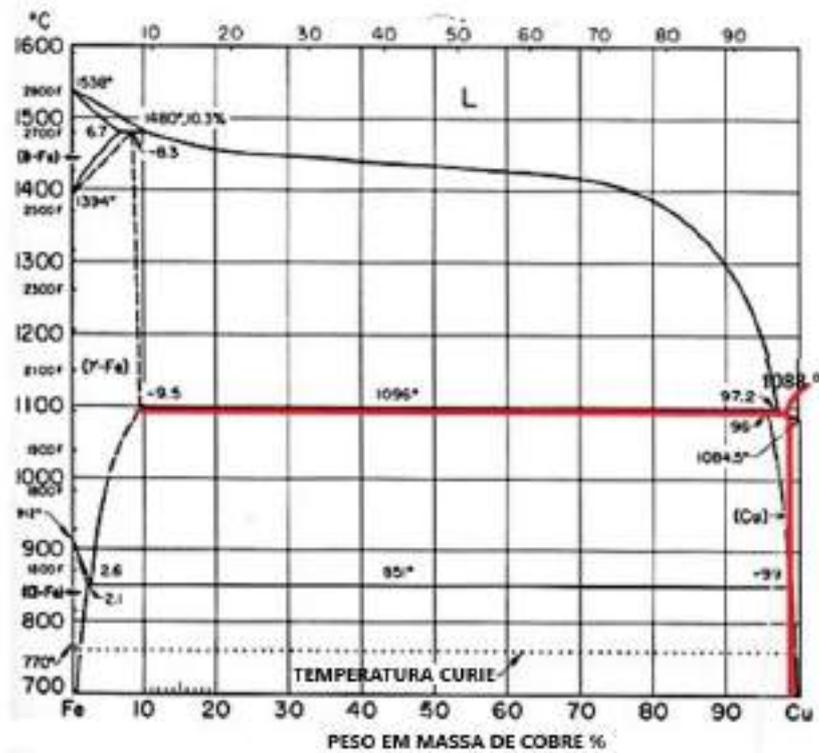


Figura 7- Diagrama de equilíbrio da liga cobre-ferro.

Para a liga em estudo UNS C19400 a temperatura *liquidus* é de 1088 °C e a de *solidus* de 1082 °C e para efeito de vazamento a temperatura foi elevada a 1200 °C temperatura acima da *liquidus*, procedimento também utilizado em ligas de alumínio como forma de preencher todo o lingote antes que a liga alcance a temperatura de *solidus* (NASCIMENTO, 2019) (GARCIA, 2007).

2.5 Solidificação

A solidificação provavelmente é uma das mais importantes etapas processos de fabricação de materiais e que se aplica não só aos materiais metálicos como também aos materiais cerâmicos, vidros inorgânicos e polímeros termoplásticos. Em algum momento do processo de fabricação estes materiais passam de líquidos ou fundidos para o estado sólido final de solidificação (NASCIMENTO et al., 2018). Semelhantemente a água que congela formando o gelo, os materiais fundidos solidificam enquanto esfriam abaixo da temperatura de

congelamento. Durante o processo de solidificação, os materiais que se cristalizam, mudam o seu arranjo atômico e para materiais cristalinos são necessários dois processos (nucleação e crescimento), sendo a primeira formada por cristais ultrafinos, denominados núcleos, e a segunda formada sobrepondo a primeira, onde os cristais ultrafinos crescem à medida que os átomos do líquido são ligados aos núcleos até não restar mais líquido (ASKELAND, 1984).

O uso de calor para derreter e fundir metais como cobre e aço foi um marco importante para o desenvolvimento da humanidade e a partir destes o uso do fogo para a redução de minérios naturais em metais e ligas levou ao desenvolvimento e à produção de materiais, ferramentas e outros produtos úteis. Os processos de solidificação já são usados há milhares de anos e têm ganhado destaque especial na indústria, pois é importante para o desenvolvimento de diversos produtos e em especial na produção de lingotes metálicos, mas também tem sido usada como etapa final de produção na soldagem, brasagem e na produção de alguns termoplásticos como o PVC (ASKELAND, 1984).

2.5.1 Nucleação

A solidificação deveria ocorrer nos limites da temperatura de fusão, mas para que ela se inicie é necessário que haja o super-resfriamento do metal líquido, o que leva a diminuição da temperatura e maior queda da energia livre do sistema, gerando um maior potencial termodinâmico para a transformação do líquido em sólido. Esse mecanismo onde há perda da energia livre do sistema é o que leva a nucleação e é o responsável pela solidificação dos metais. O processo de nucleação ocorre pelo crescimento de um sólido estável no interior do metal líquido pela diminuição da energia livre presente neste último. Ocupando os núcleos formados posições no metal sólido, estes continuam a crescer com a diminuição da temperatura. Estes núcleos tem a tendência de se formar em superfícies pré-existentes, nestes casos há nucleação é chamada de nucleação heterogênea, já quando ela ocorre sem a presença destas superfícies ela é chamada de nucleação homogênea.

Existe uma energia controladora do processo de nucleação em sistema sob pressão e temperatura constantes, esta energia chama-se de energia livre de Gibbs (G), que é definida pela equação abaixo (ZENG, 2009):

$$G = H - TS \quad (1)$$

Sendo T a temperatura, H a entalpia e S a entropia da substância em estudo. A energia livre de Gibbs é um parâmetro indicador da estabilidade, sendo que os sistemas tendem sempre ao estado de mínima energia livre. Para casos de transformação de fases numa substância, usa-se a variação da energia livre ΔG (ZENG, 2009):

$$\Delta G = G_{\text{sólido}} - G_{\text{líquido}} \text{ ou } \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2)$$

Onde ΔH é a variação da entalpia, ΔS a variação da entropia e ΔG refere-se a variação da energia livre de Gibbs em sistemas sob temperatura e pressão constantes. Como parâmetro indicador do sentido espontâneo de uma reação temos, $\Delta G > 0$ como reação impossível, $\Delta G = 0$ como reação em equilíbrio e $\Delta G < 0$ como reação que pode ocorrer, sendo espontânea. Assim a formação de um núcleo envolve necessariamente duas energias, onde a primeira é a energia livre de volume (ΔG_{VL}), resultado da transformação do líquido em sólido, que é liberado pelo sistema e atua como força motriz para a solidificação e a segunda é a energia de superfície (γ_{sup} ou ΔG_S), pois com o surgimento do núcleo há a criação de uma interface sólido e líquido, que consome energia do sistema atuando como barreira à solidificação (ZENG, 2009).

A nucleação refere-se aos primeiros nanocristalinos de material fundido, pensando em um conceito mais amplo ela refere-se ao estágio de formação de uma fase a partir de outra fase. Ao esfriar-se um pouco o material líquido é esperado que este se solidifique, pois a energia que existe associada com a estrutura cristalina do sólido é então menor que a energia contida no líquido, essa diferença de energia entre o líquido e o sólido é a energia livre por unidade de volume G_v , sendo esta a força motriz para a solidificação (GARCIA, 2007 e ASKELAND, 1984).

Quando o líquido esfria-se abaixo da temperatura de equilíbrio de congelamento, há dois fatores combinados que ajudam na nucleação, sendo o primeiro formado pelos átomos que perdem energia térmica com a probabilidade de formarem aglomerados de embriões e a segunda é diferença de energia livre entre o líquido e sólido que reduz o tamanho do raio crítico no núcleo. A medida que o super-resfriamento aumenta, efeito contrário ocorre com o raio crítico que diminui conseqüentemente. Quando este super-resfriamento torna-se grande o suficiente para formar um núcleo estável temos a formação da nucleação homogênea. Já a

nucleação heterogênea é aquela que ocorre sobre superfícies já existentes e isso dependente do ângulo de contato para a nucleação e a superfície em que ocorre a nucleação. Quando o metal fundido está se solidificando as paredes do molde servem como locais heterogêneos de nucleação (GARCIA, 2007 e ASKELAND, 1984).

Muitas vezes é introduzido de forma intencional partículas nucleantes no líquido, tal prática é chamada de refinamento ou inoculação de grãos, produtos químicos também podem ser adicionados para promover a nucleação, produzindo portanto um tamanho de grão mais fino. O refinamento ou inoculação de grãos produz um grande número de grãos que começam a crescer a partir de um núcleo, produzindo uma área limite de grãos maior fornecendo um reforço no tamanho dos grãos metálicos (ASKELAND, 1984).

2.5.2 Estruturas de Solidificação

Durante a solidificação temos a definição da estrutura da liga onde formam-se as estruturas que definem o comportamento do material, ou seja sua estrutura, no caso a macroestrutura e microestrutura presentes na solidificação final. Dependendo do correto tratamento durante a solidificação e preparação do material a macroestrutura pode ser vista sem auxílio de instrumentos como microscópios óticos com aumento de até 10 vezes ou processos auxiliares como ataques com produtos químicos, portanto pode ser vista a olho nu. Em geral, a solidificação tem um efeito sobre a morfologia da matriz do material, sendo ela fracionada em quatro diferentes escalas de comprimento, sendo elas a macroescala, a mesoescala, a microescala e a nanoescala (STEFANESCU, 2015). Neste trabalho, em especial, será analisada apenas a macroescala (macroestrutura) e a microescala (microestrutura) do material. A macroestrutura tem uma escala que varia de 10^0 a 10^{-3} metros, onde encontram-se diversos defeitos como cavidade de contração, interrupções a frio, erros de operação, macrossegregação, trincas de superfície e dimensões da fundição (STEFANESCU, 2015). A microestrutura tem uma escala da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} metros, tendo uma morfologia complexa do grão solidificado (STEFANESCU, 2015). Em um processo de manufatura em que as propriedades mecânicas do material dependem em especial da microestrutura de solidificação, a análise da morfologia dos grãos, ou seja seu tamanho e tipo (se são colunares ou equiaxiais) e os espaçamentos interdendríticos e também o tipo e concentração da microsegregação química, todos eles acontecem em nível de microestrutura do material (STEFANESCU, 2015).

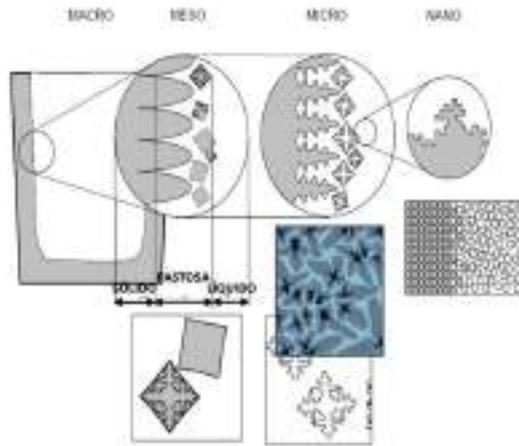


Figura 8 - Escala de comprimento da solidificação. (STEFANESCU, 2015).

A solidificação ocorre a partir do metal líquido e depende diretamente da nucleação e taxa de crescimento, mas também depende da composição química da liga que dirá como ocorrerá a segregação e rejeição da liga na frente de solidificação. As taxas de resfriamento são as que mais influenciam a microestrutura da liga, em que taxas de resfriamento altas conduzem ao refinamento da liga. É importante encontrar uma taxa de resfriamento ideal para cada liga que passa pela transformação da microestrutura em estrutura refinada com os espaçamentos dendríticos bem definidos, eutéticos finos, além de outros constituintes (GARCIA, 2007). A figura 9 faz uma representação das estruturas macroscópicas e microscópicas presentes no processo de solidificação e a transição entre zona colunar e zona equiaxial.

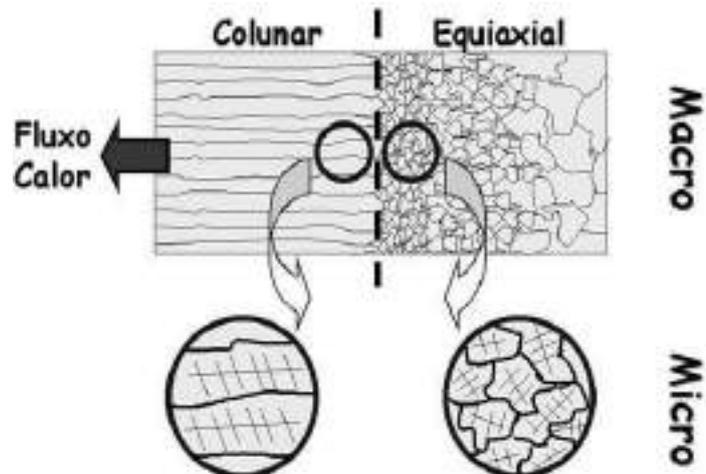


Figura 9- Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSÓRIO, 2004 ; SANTOS, 2015)

Por meio de diversos experimentos constata-se que quando diminui-se o tamanho do grão, aumenta-se a resistência mecânica do metal, mas isso só é verdade quando esta diminuição do tamanho dos grãos não vem acompanhada de aumento de microporosidades, de porcentagem em volume de segunda fase ou do espaçamento dendríticos (OSÓRIO, 2002).

2.5.3 Macroestrutura de solidificação

A definição da macroestrutura da liga passa antes pela definição do ponto de fusão da liga e por definição segundo Garcia (2007): “é o ponto onde a energia é igual nas duas fases”, ou seja tanto o líquido quanto o sólido tem a mesma capacidade de realizar trabalho. O intervalo de solidificação é definido para ligas monofásicas em condições de equilíbrio, tendo o início da solidificação na temperatura *liquidus* T_L e totalmente solidificada na temperatura *solidus* T_S , onde se obtém curvas específicas de resfriamento. No início da solidificação ocorrem fenômenos específicos como a nucleação que são essencialmente partículas sólidas envolvidas pelo material ainda líquido, mas que para que se possa durante a solidificação observar o fenômeno da solidificação sem perdas e para que o líquido preencha totalmente o molde geométrico é necessário que se recorra a uma temperatura superior a temperatura de fusão, e essa diferença de temperatura entre a temperatura de fusão e a de vazamento dá-se o nome de **superaquecimento**.

Os lingotes fundidos tem algumas zonas bem definidas que formam-se ao longo dos lingotes (SIQUEIRA, 2002), estas zonas chamam-se zona coquilhada, zona colunar e zona equiaxial (GARCIA, 2007). Quando se está efetuando o vazamento a parte do metal líquido que está em contato direto com as paredes frias da lingoteira sofre resfriamento rápido, ocorrendo uma nucleação dos grãos cristalinos com orientação aleatória, essa camada próxima a superfície do lingote é denominada de **zona coquilhada**, sendo seu tamanho variável e dependente coeficiente de transferência de calor metal/molde, das propriedades termofísicas do material do molde e da temperatura de vazamento do metal líquido (GARCIA, 2007). Logo após a formação da zona coquilhada forma-se uma zona que, conforme vai ocorrendo a solidificação, os grãos que tem direção de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de calor, terão crescimento mais rápido, já os que não tiverem este fluxo favorável serão bloqueados, sendo impedidos de crescer, essa camada de grãos impedidos de crescerem dará origem a região chamada de **zona colunar** (GARCIA, 2007). Sendo o crescimento dos cristais colunares direcionados ao centro do lingote, enquanto se extrai o calor de forma

progressiva por condução que se dá através do sólido que é conduzido em direção ao molde, mas também o líquido no centro do lingote pode ser resfriado tanto por efeito térmico, quanto constitucional, se isso ocorre os grãos crescem de forma aleatória fazendo surgir cristais chamados de equiaxiais, sendo estes responsáveis pelo bloqueio do crescimento da zona colunar, dando origem a **zona equiaxial** (GARCIA, 2007). Durante a solidificação o sólido tem a tendência de crescer de maneira colunar até que o líquido tenha sido totalmente solidificado, mas no centro frequentemente formam-se zonas equiaxiais com grãos orientados de forma aleatória causados geralmente por baixa temperatura de vazamento, presença de elementos de liga, refino ou por grãos que funcionam como agentes de inoculação (ASKELAND, 1984). Este tipo de estrutura formada no processo de solidificação está representada na figura 10, onde pode-se evidenciar as diversas estruturas que se formam como a zona equiaxial, zona colunar e zona coquilhada.

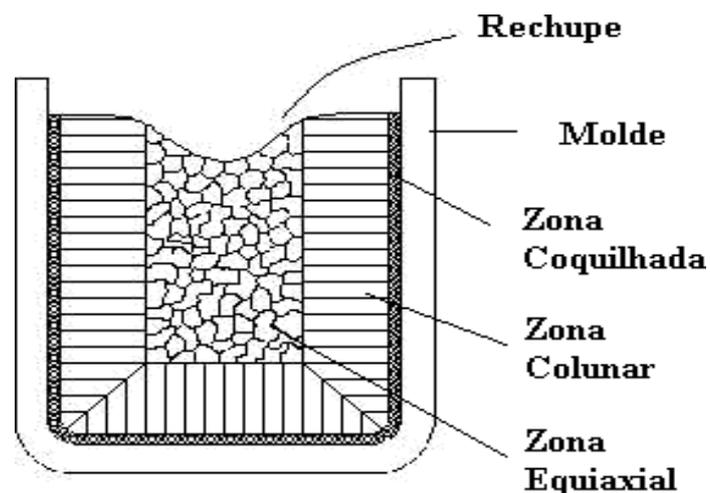


Figura 10- Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007).

A transição da zona colunar para a zona equiaxial acontece próxima as paredes do molde, muitas vezes se é incentivada uma estrutura que seja totalmente equiaxial para assim se criar um lingote fundido com propriedades isotrópicas que ocorrem por refinamento ou por inoculação dos grãos (ASKELAND, 1984). Além desses métodos podem ser introduzidos métodos físicos para impedir o crescimento da zona colunar forçando uma movimentação do metal líquido por meio de vibração, agitação mecânica, agitação eletromagnética etc. (GARCIA, 2007). A figura 11 faz uma representação esquemática de como se dá o crescimento

de grãos durante o processo de solidificação estacionário, onde fica bem evidente o crescimento de cristais aleatórios, zona coquilhada e zona colunar, todas elas crescendo de uma forma direcionada para a perda de calor em direção a frente líquida.

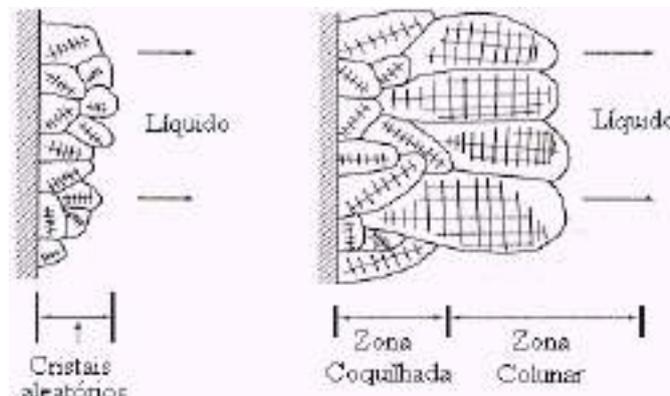


Figura 11 - Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (GARCIA, 2007).

2.5.4 Coeficiente de Redistribuição

A solidificação e seus parâmetros são dependentes também da quantidade de soluto e solvente da liga, estes geralmente formam uma solução binária que é caracterizada por meio de um coeficiente de redistribuição de soluto. As situações transitórias na interface sólido/líquido podem ser tratadas como se estivessem em equilíbrio, no qual sua velocidade de deslocamento é essencialmente controlada pela taxa de transporte de calor latente para fora da interface (GARCIA, 2007). Considerados o sólido formado próximo a interface o onde o sólido e o líquido estão em equilíbrio local suas composições são dadas pelo diagrama de fases. Os diagramas de fases ajudam a determinar o coeficiente de distribuição do soluto em equilíbrio que se dá em função da concentração de soluto e da temperatura, se houver uma situação idealizada, onde as linhas *liquidus* e *solidus* são retas, o coeficiente de distribuição de soluto (k) é constante, caso a solubilidade do soluto no sólido seja menor do que no líquido então $k < 1$, caso contrário $k > 1$ (GARCIA, 2007). Este coeficiente de distribuição de soluto (k) é uma simplificação e facilita as abordagens teóricas necessárias para que possa mensurar o processo de solidificação e depende necessariamente da concentração de soluto no sólido (C_S) e da concentração soluto no líquido (C_L). As mobilidades dos constituintes soluto e solvente, determinadas pela difusão no sólido e no líquido e pela condição em se dá solidificação é que

vão determinar o perfil final desta concentração. A composição nominal (C_0) é verificada quando analisamos o resfriamento de um volume de líquido que ao atingir a temperatura de *liquidus*, o sólido que se forma deve apresentar uma concentração menor do que a encontrada no líquido que a originou, rejeitando como consequência o soluto ($k < 1$), ou para uma concentração maior que a nominal, onde o solvente é rejeitado teremos ($k > 1$). A figura 12 mostra o diagrama de equilíbrio para ligas binárias com a consequente rejeição de soluto e de solvente para uma situação de equilíbrio e não equilíbrio entre *solidus* e *liquidus*.

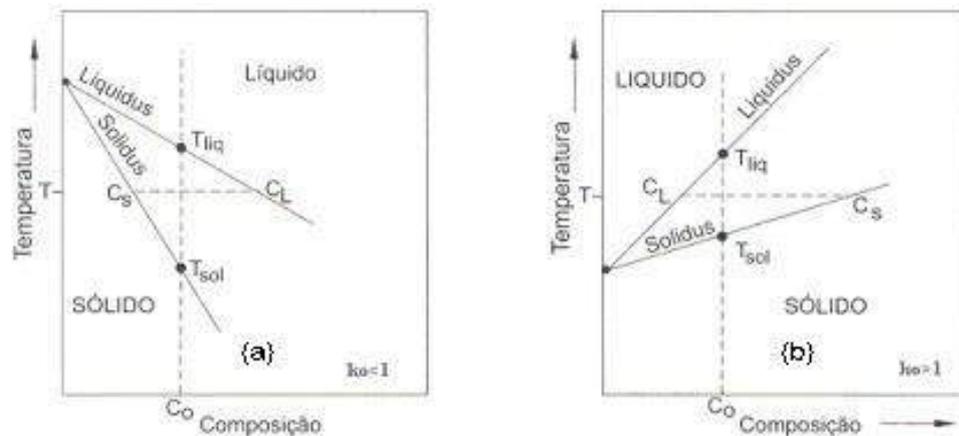


Figura 12- Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $k_0 < 1$; (b) $k_0 > 1$; T_{liq} = temperatura *liquidus* e T_{sol} = temperatura *solidus* (GARCIA, 2007).

2.5.5 Super-Resfriamento Constitucional

Sendo o tempo de solidificação insuficiente para que ocorra difusão do soluto no líquido, este acumulará junto à interface formando um perfil de soluto que tem seu ponto máximo no local da interface diminuindo progressivamente até a concentração uniforme do líquido, isto é mostrado na figura 10a e 10b. A acumulação de soluto no líquido neste perfil fará correspondência inversa a temperatura *liquidus*, sendo que T_{Liq} diminuirá a medida que a concentração de soluto aumenta. O acúmulo de soluto exige em contrapartida que ocorra difusão no líquido para que haja continuidade do crescimento. As temperaturas reais (TR2) referem-se ao perfil abaixo da temperatura *liquidus*, onde há consequentemente um líquido que está super-resfriado pelo efeito constitucional (super-resfriamento constitucional). A região sombreada é aquela no qual o líquido que está à frente da interface permanece a temperaturas reais. O super-resfriamento aumentará com a distância que se inicia na interface, mesmo que

haja uma pequena perturbação provocará como consequência instabilidade da interface sólido/líquido. Para que não ocorra o super-resfriamento de natureza constitucional à frente da interface, há necessidade que a medida do perfil de temperaturas *liquidus*, junto a essa interface ($T_{Real} > TR1$), sendo que se o diagrama de fases indicar o soluto com $k > 1$, a situação será semelhante, ocorrendo a diferença fundamental no perfil de soluto à frente da interface, que é caracterizado por um empobrecimento de soluto à frente da fronteira S/L, entretanto o perfil de temperatura *liquidus* que decorre desse perfil de soluto é semelhante ao que se observa para $k < 1$, conforme mostra a figura 13a e 13b. Sendo o gradiente de temperatura $TR1$ não ocorrerá super-resfriamento constitucional. A composição do sólido que se forma a uma certa temperatura se dará por k_0C_0 , que é diferente da composição do líquido (C_L), onde o soluto excedente é rejeitado para o sistema da interface (GARCIA, 2007). Estando a velocidade de solidificação ligada de forma direta ao gradiente de temperaturas, o que nos leva que para um determinado gradiente de temperatura existirá uma velocidade máxima permitida. Velocidades acima desta que é calculada e estabelecida, geram um super-resfriamento constitucional, que ocasionará diversos defeitos que interferem no crescimento dos cristais (CARVALHO, 2008).

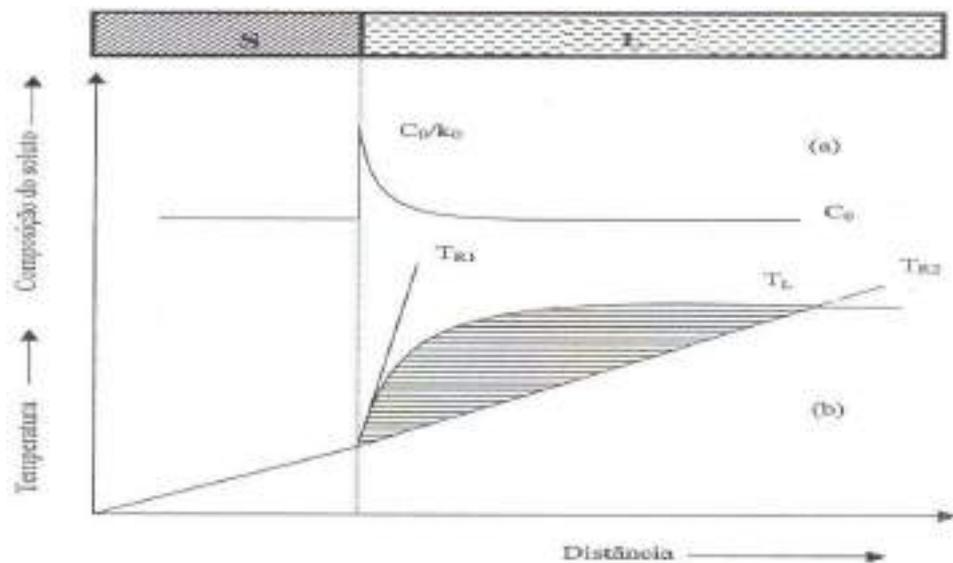


Figura 13- Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido/líquido; e (b) Perfil inverso de temperatura liquidus correspondente à região super-resfriada constitucionalmente, quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em T_{R2} (GARCIA, 2007).

2.5.6 Formação da Microestrutura

Durante experimento de solidificação direcional, conforme se avança forma-se um interface planar, não estável no limite dos grãos, o que se desenvolve mais na frente para uma

interface de perfil periódico e com o aumento da velocidade a interface aumenta, sobressaindo um padrão celular, que subseqüentemente se transforma em uma estrutura dendrítica (GUNDUZ, 2002). Geralmente uma interface plana pode ocorrer sobre situações em que as velocidades de resfriamento (V_L) são baixas, onde a concentração de soluto (C_0) é baixa também, o super-resfriamento constitucional (SRC) é baixo e existem altas taxas de gradiente térmico (GL), o que pode tornar impossível em operações metalúrgicas reais obter este tipo de interface plana no sistema metal/molde (GARCIA, 2007). Os parâmetros G e V podem ser controlados independentemente, para que se possa avaliar as dependências dos parâmetros microestruturais (λ_1 , λ_2 , R e d) que tem a tendência de diminuir conforme os parâmetros de solidificação aumentam, para o surgimento da constante C_0 (GUNDUZ, 2002). Diversos trabalhos examinam este comportamento onde os parâmetros de solidificação (G, V, C_0) influenciam nos parâmetros microestruturais (GUNDUZ, 2002). A figura 14 mostra a relação que existe e a influência entre direção de solidificação, gradiente térmico sendo estas duas contrárias uma a outra e concentração de soluto, velocidade de resfriamento e super-resfriamento constitucional, sendo estes três contrários ao gradiente térmico.

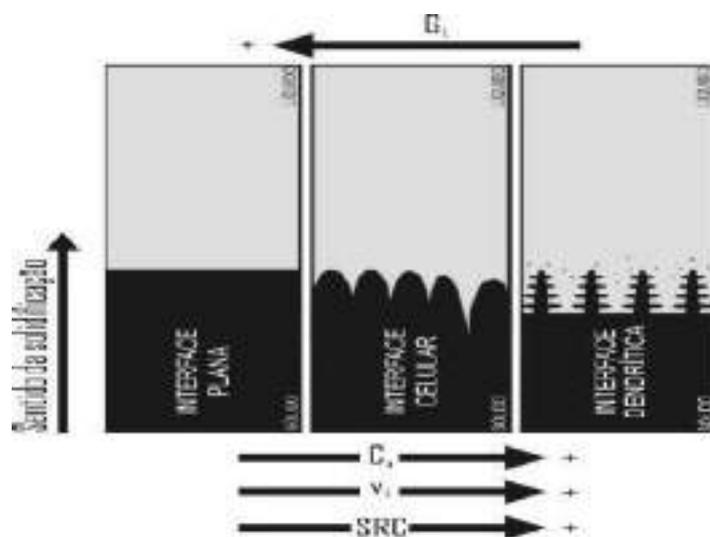


Figura 14- - Influência das variáveis de solidificação na microestrutura resultante (ROSA, 2006).

As microestruturas são consideradas como um elo estratégico entre o processamento e o comportamento dos materiais, alguns métodos contribuem para o entendimento fundamental das microestruturas de solidificação, sendo três ingredientes principais para o desenvolvimento desse progresso (KURZ, TRIVEDI, 1990).

- Desenvolvimento de modelos analíticos rigorosos focados na evolução da microestrutura no estado estacionário, com a inclusão na nucleação de fases;
- O surgimento de métodos de simulação precisos e, em particular, abordagens de campo de fase e microestruturas celulares, que permitiram a validação de teorias analíticas, além de permitir previsões sobre a estrutura dos grãos e evolução morfológica;
- O desenvolvimento de técnicas experimentais mais refinadas que levaram a uma melhor visualização e caracterização do desenvolvimento microestrutural.

A partir de um certo ponto o super-resfriamento constitucional pode iniciar um processo de instabilização da superfície plana, formando uma protuberância que se projeta perpendicularmente a partir da interface sólido/líquido na direção da extração de calor conforme Figura 15(a). Essa protuberância, para sistemas com $k_0 < 1$, rejeita o soluto tanto longitudinalmente à frente da interface quanto lateralmente, o que provoca uma concentração de soluto nessas regiões laterais maior que em qualquer outro ponto do líquido que a envolve e a protuberância adquire uma forma estável. As células formadas tem aproximadamente o mesmo tamanho conforme Figura 15(b) tendo como uma de suas características apresentar uma superfície convexa em direção ao líquido. As células tem contorno no formato de hexágonos regulares conforme Figura 15(c) que apresenta uma liga Pb-Sn.

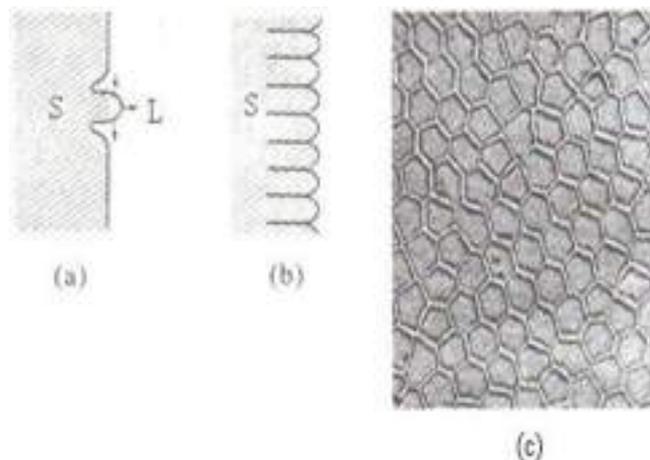


Figura 15- (a) e (b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular; (c) interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn (GARCIA, 2007).

Os parâmetros estruturais da solidificação são fortemente influenciados pelo comportamento térmico do sistema metal/molde, o que resulta em uma relação direta com a

microestrutura formada ao final do processo, que é o resultado direto das estruturas celulares e dendríticas (SIQUEIRA, 2002). Ao longo da zona de vazamento é que ocorre a transição celular/dendrítica, conforme mostra o gráfico abaixo, pois observou-se que transição ocorre em uma faixa de valores e de um fator paramétrico, que inclui conteúdo de solutos, taxa de crescimento e gradiente térmico, onde são mostradas a zona celular, zona de transição e estrutura dendrítica (SIQUEIRA, 2002):

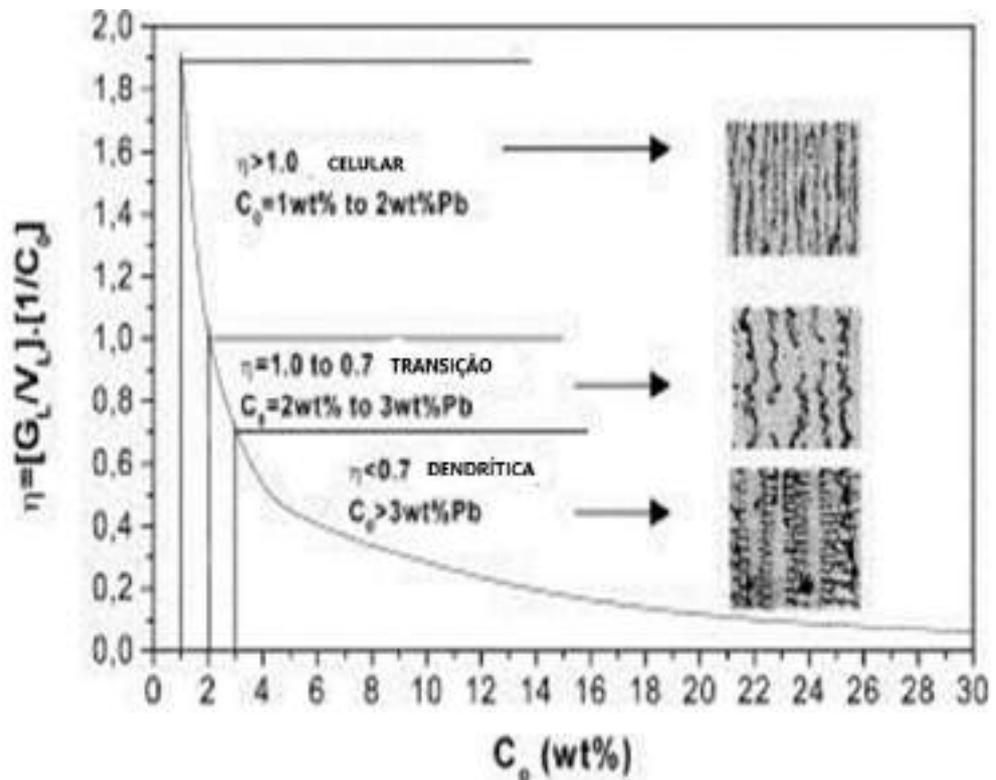


Figura 16- Fator de paramétrico $\eta = (L / V L) / C_s$ como uma função do teor de soluto C_0 e morfologia resultante (SIQUEIRA, 2002).

2.5.7 Estrutura Celular

Quando uma liga binária está em estado líquido e inicia seu processo de solidificação na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, geralmente se desenvolve na interface sólido/líquido uma estrutura celular. Esse super-resfriamento constitucional é suficiente para provocar instabilidade na interface sólido/líquido, o que provoca a formação de uma saliência que é responsável pela rejeição de soluto tanto longitudinalmente, quanto lateralmente provocando uma concentração do soluto nas regiões

laterais superior ao encontrado em qualquer outro ponto do líquido e esta saliência adquire forma estável. Formando-se esta saliência estável ela espalha-se por toda a interface, o que se degenera em uma situação plana em uma rede de saliências, conhecidas como interface celular ou estrutura celular, este tipo de crescimento é mostrado na figura 16. Esse crescimento de células regulares se dá a baixas velocidades e de forma perpendicular com a interface sólido/líquido e com sentido semelhante ao da extração de calor, não sendo dependente da orientação cristalográfica (GARCIA, 2007). Resultados experimentais com ligas de Pb - 0,01 Sn (% em massa) mostram a transição da interface plana a celular para esta liga relacionando um valor crítico de G_L/V_L proporcional com a concentração nominal de soluto C_o (GARCIA, 2007). Em velocidades próximas à velocidade crítica com instabilidade na interface planar, o espaçamento celular diminui com o aumento da velocidade. Entretanto em velocidades próximas da região de transição celular-dendrítica, o espaçamento celular tem a tendência de aumentar de forma acentuada (ESHELMAN et al., 1988). Em sistemas com $k > 1$ o solvente que é segregado nos contornos celulares, enquanto a concentração do soluto é maior no centro da células (GARCIA, 2007).

2.5.8 Estrutura Dendrítica

A palavra dendrita vem da palavra grega *dendron* que significa árvore, sendo que seu crescimento ocorre até que o líquido sub-resfriado aqueça até a temperatura de congelamento. A estrutura dendrítica ocorre quando o líquido que não é inoculado e a nucleação é pobre, existindo uma instabilidade interfacial ocorre o desenvolvimento de uma estrutura celular, sendo aumentada esta instabilidade ocorre o desenvolvimento da estrutura dendrítica. Diversas experiências feitas com líquidos orgânicos transparentes mostram que uma interface plana torna-se instável, tornando-se levemente ondulado, com saliências que mais tarde ao desenvolver-se formam células. Para observar-se a formação destas estruturas celulares em ligas metálicas uma boa maneira é interromper o processo de solidificação de repente por uma têmpera rápida, funcionando melhor em ligas com grande concentração de soluto. As células normais crescendo a taxas baixas, crescem de forma perpendicular à interface líquido-sólido, independente da orientação cristalográfica, mas no entanto quando esta taxa de crescimento é aumentada, os efeitos da orientação cristalográfica começam aparecer e exercem influência e

desviam a direção de crescimento celular preferido, conforme Figura 17 (GARCIA, 2007 e ASKELAND, 1984).

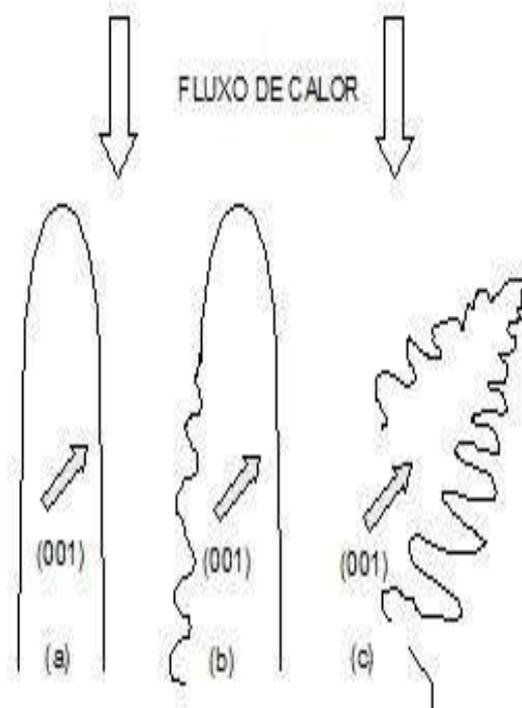


Figura 17- Direções de crescimento esquemáticas: (a) morfologia celular, (b) morfologia de transição celular e dendrítica; e (c) morfologia dendrítica, onde a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos (FLEMINGS, 1974; KURZ E FISHER, 1992; OSÓRIO, 2004; SANTOS, 2005).

De modo simultâneo a secção transversal da célula geralmente começa a desviar-se da sua geometria circular anterior, esta estrutura formada é descrita como uma estrutura de flange ou cruz de malta, presente geralmente em metais de formato cúbico. Já com o aumento da taxa de crescimento a estrutura transversal torna-se em um primeiro momento serrilhas mais aparentes e em seguida começa-se aparecer nas flanges da cruz os braços dendríticos (FLEMINGS, 1974 e GARCIA, 2007). As primeiras ramificações crescem de forma orientada em direção aos eixos e de acordo com esta direção preferencial cristalográfica, isto é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4- Direções de crescimento dendrítico (GARCIA, 2007).

Material	Estrutura	Direção preferencial
Fe, Latão β	cúbica de corpo centrado	$\langle 100 \rangle$
Al, Cu, Ag, Au, Pb	cúbica de face centrada	$\langle 100 \rangle$
Zn, Cd, Mg	hexagonal compacta	$\langle \bar{1}010 \rangle$
Sn	Tetragonal	$\langle 110 \rangle$

A estrutura dendrítica costuma ser mais importante na determinação das propriedades mecânicas do que o tamanho do grão, diversos estudos realizados buscam justamente caracterizar os espaçamentos dendríticos envolvendo solidificação no fluxo de calor em estado estacionário e no regime instável (OSÓRIO, 2002). Em experimentos com ligas de Al10Si2Cu foram obtidos aumentos progressivos dos espaçamentos dendríticos primários na interface metal/molde em direção ao interior do lingote e a evolução dos espaçamentos dendríticos primários podem ser representados por uma lei experimental que é dada pela forma geral $EDP=349(T_R)^{-0,55}$, onde valores maiores de T_R levam o EDP a tender a valores menores (NASCIMENTO, 2017) o líquido dever ser sub-resfriado antes da forma sólida.

Durante o processo de solidificação uma das estruturas mais encontradas é a dendrítica, o crescimento dendrítico equiaxial vem sendo estudado desde a década de 1980 e constatou-se que o crescimento dendrítico é controlado não apenas pelo equilíbrio entre difusão e capilaridade, mas de forma sutil também pela anisotropia cristalina (KURZ, TRIVEDI, 1990). Para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura um método muito utilizado consiste em medir os espaçamentos celulares (λ_c) para crescimento celular ou dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) ou ainda outros de maior ordem para crescimento dendrítico. A determinação destes espaçamentos é de vital importância para que se determine

e estude as propriedades mecânicas de ligas quando encontram-se no seu estágio final de solidificação. A Figura 18 mostra de forma esquemática um crescimento que aconteceu nas condições de solidificação unidirecional onde ficam bem evidentes e claras os espaçamentos interdendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3).

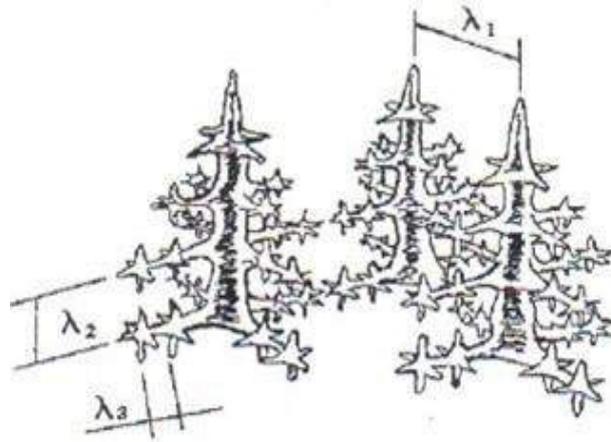


Figura 18- Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional em que (λ_1), (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (OSÓRIO, 2002; SANTOS, 2005).

2.5.9 Solidificação Unidirecional Ascendente

O mecanismo de solidificação unidirecional ascendente é uma técnica que é usada como forma de obterem-se formas colunares que são estruturas macroscópicas, este método também é usado como forma de minimizar a convecção que ocorre naturalmente durante o processo de solidificação, mas também é usado para reduzir a convecção do soluto que ocorre devido a forças de flutuação, que ocorrem quando o soluto rejeitado tem densidade mais alta que a liga derretida (SIQUEIRA, 2002).

Ele é projetado de tal forma que a retirada de calor ocorra preferencialmente pelo fundo do dispositivo que é resfriado constantemente por água bombeada de forma contínua sobre sua superfície de contato. Este tipo de mecanismo permite que a solidificação ocorra de forma unidirecional ascendente, sendo as estruturas macroscópicas colunares e as microscópicas dendríticas. Como forma de reduzir as perdas para o meio ambiente e para o molde, a lingoteira é revestida em sua parte interna com material isolante, no caso específico deste experimento a alumina. O bom isolamento térmico inclusive nas laterais do molde é o que impedirá o

crescimento e a formação de núcleos de cristais na frente de solidificação e nas paredes do molde (SIQUEIRA, 2002). Além disso, este dispositivo permite a análise das diferentes taxas de resfriamento, pois esta tem relação direta com as características estruturais como a microestruturas e com outros parâmetros como a resistência à corrosão e resistência mecânica. A figura 19 mostra um esquema do mecanismo e aparato de solidificação, em que o corpo da lingoteira é de aço inoxidável, sua base é uma chapa de grafite de 50 mm de espessura, há resistências ao longo de toda estrutura do mecanismo que tem a função de manter a temperatura de superaquecimento, há uma camada de elemento cerâmico para que se evite as perdas de calor pelas laterais e sua base tem um mecanismo de resfriamento por água que é bombeada constantemente durante todo o processo de solidificação, porém ela só acionada após os desligamento das resistências, o que só acontece quando a temperatura de equilíbrio é alcançada (SANTOS, 2009). O mecanismo conta ainda com um controlador de temperatura, uma bomba de água, e no lingote estão conectados termopares do tipo k para aquisição dos dados e que são enviados para um aquisitor de dados conectados a um computador, que por meio do software interpreta o conjunto de dados adquiridos gerando dados para analisar as variáveis térmicas como por exemplo taxa de resfriamento, gradiente térmicos e a velocidade de deslocamento por exemplo da isoterma *liquidus* (NASCIMENTO, 2017).

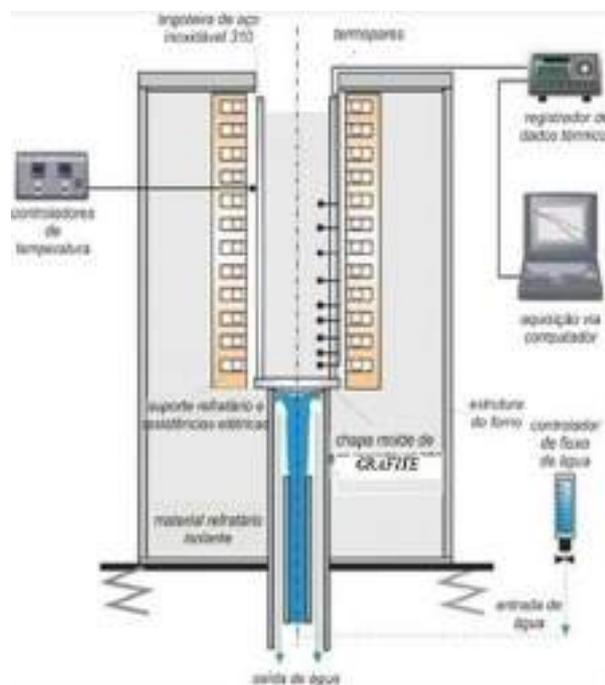


Figura 19- Mecanismo de solidificação unidirecional ascendente (Adaptada SANTOS, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimentos Experimentais

A análise experimental obedecerá ao fluxograma apresentado na Figura 20.

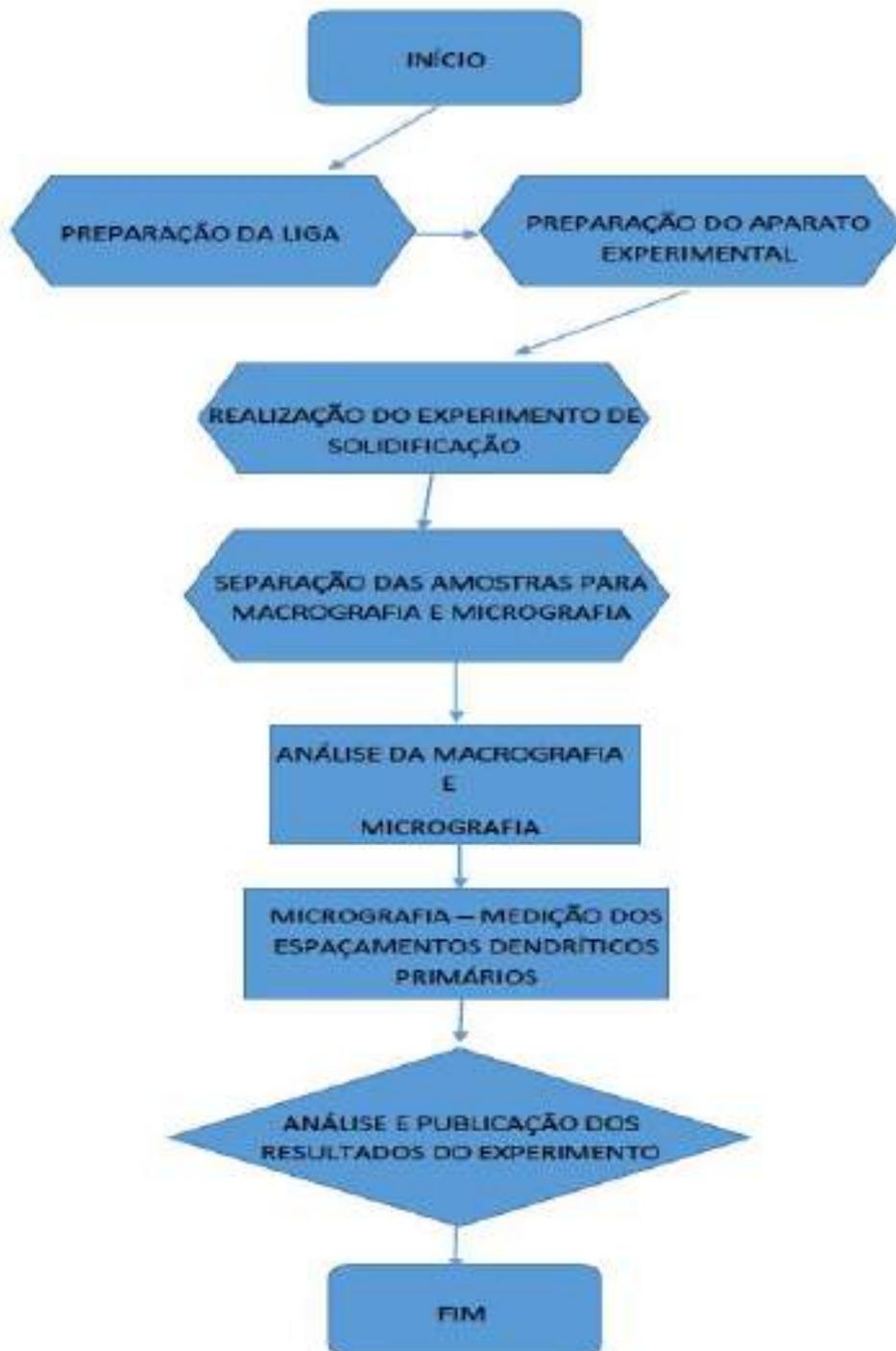


Figura 20- Fluxograma da análise experimental

3.2 Equipamentos e Materiais Utilizados

Os materiais cedidos para este experimento pela Termomecanica são a liga cobre-ferro UNS C19400 em formato de barras longas. A liga apresenta a seguinte composição, conforme tabela abaixo.

Tabela 5- Composição Química liga UNS C19400 (CDA, 2021).

	ELEMENTOS					
	Cu	Pb	Zn	Fe	P	
Min (%)	97,0	///////	0,05	2,1	0,015	
Máx (%)	///////	0,03	0,20	2,6	0,15	

A liga UNS C19400 possui algumas propriedades físicas e características tecnológicas que a colocam em destaque para diversos tipos de usos tecnológicos. A tabela 6 abaixo lista algumas das características físicas e tecnológicas desta liga sendo importante pontuar que esta liga possui elevada dureza e ótima condutividade elétrica:

Tabela 6- Tabela de Propriedades Físicas e Tecnológicas da liga UNS C19400 (Adaptada -CDA, 2021).

Propriedades	Valores
Limite de resistência à tração	310 - 551 MPa
Limite de escoamento (0,2%)	165 - 503 MPa
Alongamento	1 - 32%
Dureza	38 - 77 HRB
Temperatura liquidus	1088 °C
Temperatura solidus	1082 °C
Coefficiente de expansão térmica 68-572	10 a -6 potência por °F(68-572°F) (20°C - 300°C)
Calor específico	2326 J / kg K (0,0092 Btu / lb ° F) a 20 ° C (68 ° F)
Condutividade térmica	933 W / m K (150 Btu / ft h ° F) a 20 ° C (68 ° F)
Condutividade elétrica	65% IACS a 20 ° C (68 ° F)
Massa específica	8,91 g/cm ³ (0,322 lb / in. ³) a 20 ° C (68 ° F)

Para que seja possível a confecção deste trabalho os materiais, elementos químicos, artefatos e equipamentos utilizados foram os seguintes:

- A) Matéria-Prima: O cobre-ferro está apresentado na figura 20 e foi cedido pela Termomecanica.



Figura 21- Cadinho com a liga UNS C19400 cortada em pequenas barras.

- B) Serra de Fita Horizontal Romarfra RMF.250-E: Esse equipamento será utilizado para cortar o lingote de cobre ferro.



Figura 22- Serra de fita horizontal (NASCIMENTO, 2017)

- C) Balança: Durante o processo de medir a quantidade de metais foi utilizada a balança da marca Knwaagen com precisão de 0,01g, este equipamento está disponível no IFSP Campus São Paulo na área de Mecânica no Laboratório do Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica sala 811.

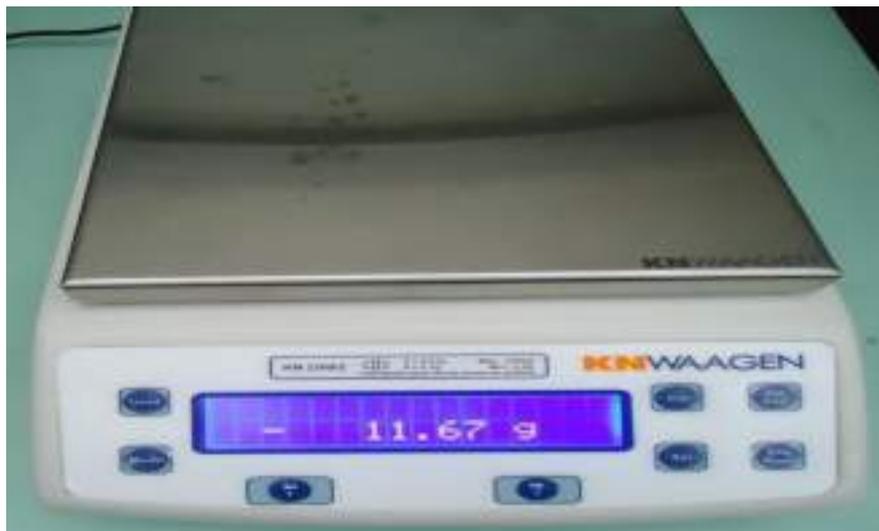


Figura 23- Balança de precisão (NASCIMENTO, 2017)

- D) Cadinho: Para que seja possível introduzir os materiais no forno de fusão e consiga-se fundir a liga inicial e depois a liga com a adição de nióbio será utilizado um cadinho de grafite-argila da marca Morgan do modelo SalamanderGrafinox A8.



Figura 24- Cadinho sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017)

- E) Forno Elétrico: O forno que será utilizado para fundir a liga, trata-se de um forno tipo mufla da marca Fortelab Modelo MAC 1700/80, que pode alcançar a temperatura de operação de 1720 °C.



Figura 25- Forno de fusão sobre atmosfera de argônio (NASCIMENTO, 2017)

- F) **Lingoteira Bipartida:** Após a fusão dentro do forno do tipo mufla apresentado acima o material ainda líquido será despejado dentro do forno de fusão em uma lingoteira bipartida produzida em aço inoxidável AISI 304 com diâmetro interno de 60 mm, diâmetro externo de 76 mm, com altura de 160 mm. A lingoteira possui diversos furos que são confeccionados de forma a que sejam encaixados e presos os termopares os furos possuem diâmetro de 2 mm para o encaixe de termopares nas medidas de 4, 8, 12, 16, 35, 53, 73 e 98 milímetros em relação a base em que será iniciado o resfriamento da liga cobre-ferro.



Figura 26- Lingoteira bipartida de aço sem revestimento de alumina (NASCIMENTO, 2017)

- G) **Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente:** O equipamento localizado na área de Mecânica foi desenvolvido e aprimorado pelo grupo de pesquisa de solidificação do IFSP, sendo de uso permanente do programa de Mestrado Acadêmico em

Engenharia Mecânica. Este forno tem um formato cilíndrico que ajuda na distribuição do calor em seu interior, sua carcaça externa é de aço, ele possui resistências que garantem que o material a ser solidificado não solidifique antes da hora, há também um revestimento de material refratário, no caso tijolos, para impedir a perda de calor para o meio ambiente durante a solidificação. O forno possui uma forma cilíndrica, com carcaça externa de aço, com tijolos refratários que isolam o calor dentro do forno. Conforme a figura 27 as resistências estão dispostas juntos aos tijolos refratários e sua temperatura interna é controlada por um termopar conectado ao painel de controle o que possibilita controlar a temperatura do processo de solidificação. A lingoteira que será colocada internamente no forno estará apoiada em um tubo, onde estará conectado o duto responsável por levar a água bombeada a base do lingote para que ocorra a solidificação unidirecional ascendente por meio do contato da água a chapa na base da lingoteira e com a ajuda de uma bomba que mantém o fluxo de água constante. Há um tubo para a entrada e saída de água que retorna ao reservatório inicial, antes passando por um resfriamento para que se garanta um processo contínuo de resfriamento, o que está em destaque na figura 27 e 28.

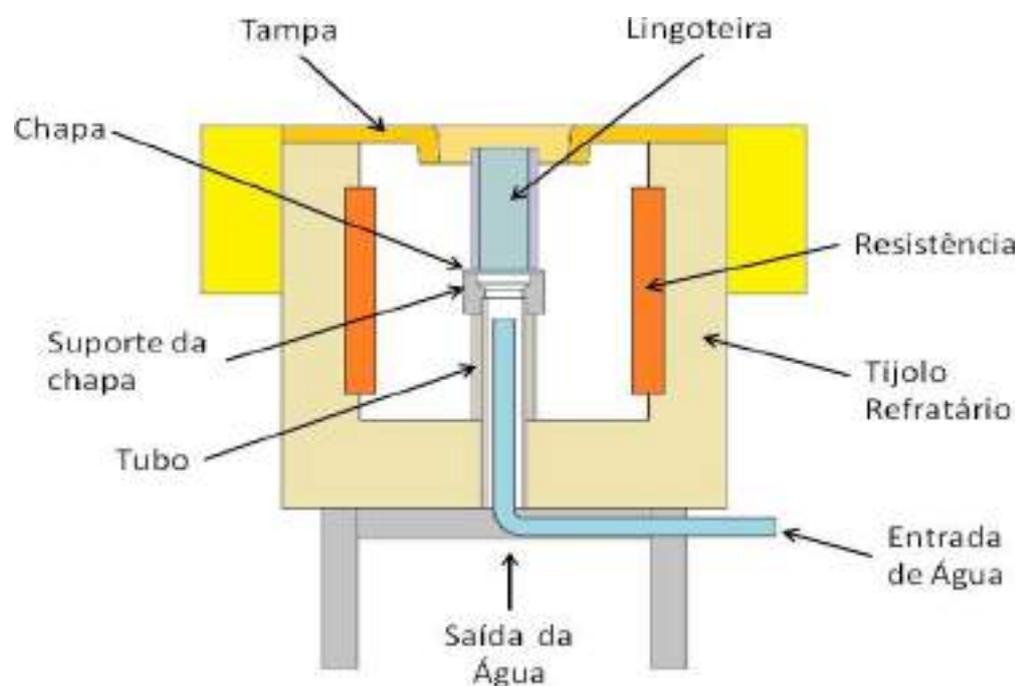


Figura 27- Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente. (NASCIMENTO, 2017)

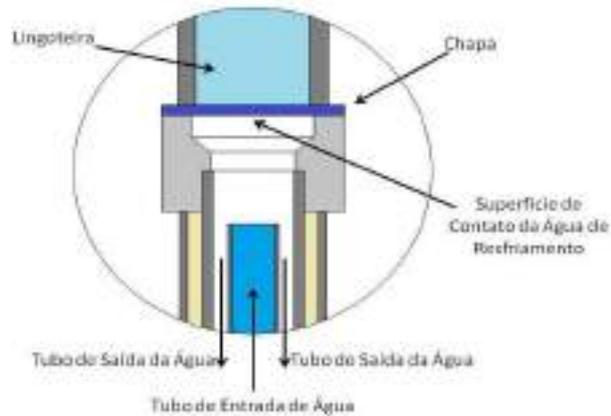


Figura 28- Detalhe do mecanismo de solidificação, mostrando região de resfriamento da lingoteira. (NASCIMENTO, 2017)

3.3 Preparação da Liga

A liga cobre-ferro foi fornecida em forma de barras que foram cortadas na serra de fita transversal em barras de comprimento adequado para serem inseridas dentro do cadinho e levadas ao forno de fusão tipo mufla. O cadinho foi previamente preparado com alumina em seu interior.

3.4 Realização do Ensaio

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



Figura 29 - Lingoteira com Termopares e chapa de grafite.

Todo o aparato experimental consiste de forno de solidificação, painel de controle do forno, sistema de aquisição de dados com os termopares, computador que possibilita a visualização e registro dos dados e mecanismo de resfriamento com mangueiras, bomba, tanque com água e ventoinha para resfriamento do fluido conforme figura 30.



Figura 30 – Aparato experimental

A temperatura de trabalho do forno foi de 1100°C e ele foi aquecido até atingir esta temperatura. Ao mesmo tempo a liga estava sendo fundida no forno tipo mufla a temperatura de 1200°C . Ao alcançar a temperatura a liga foi retirada do forno para retirada de escória e mistura da liga, após este processo o cadinho foi recolocado no forno até estabilização da temperatura programada por cerca de meia hora. Quando foi alcançada a estabilidade o metal líquido foi vertido na lingoteira e a temperatura *liquidus* de 1088°C monitorada pelos termopares, sendo iniciado o procedimento de resfriamento ligando o fluxo de água e desligando-se o forno. O lingote de cobre-ferro foi resfriado pelo sistema até a temperatura abaixo da linha *solidus*. Após a completa solidificação do lingote o sistema de resfriamento foi desligado e o lingote foi retirado do forno por uma garra até resfriar completamente a temperatura ambiente. Os dados coletados de forma experimental pelo aquisitor de dados por meio dos termopares foram armazenados no computador para análise posterior.

3.5 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

Com o aparato de monitoramento do experimento composto por termopares, aquisitor de dados e computador foi possível determinar as variáveis térmicas de solidificação de forma experimental pelas curvas de perfil térmico e a evolução do processo de solidificação da liga estuda.

Por meio da derivada da função $P=f(t)$ pode ser determinada a velocidade experimental da isoterma *liquidus* (V_L), ou seja $V_L=dP/dt$. A partir das intersecções da reta formada pela temperatura *liquidus* (T_L), que foi traçada como uma reta paralela ao eixo dos tempos, com as curvas de resfriamento de cada termopar foi possível obter a função $P=f(t)$.

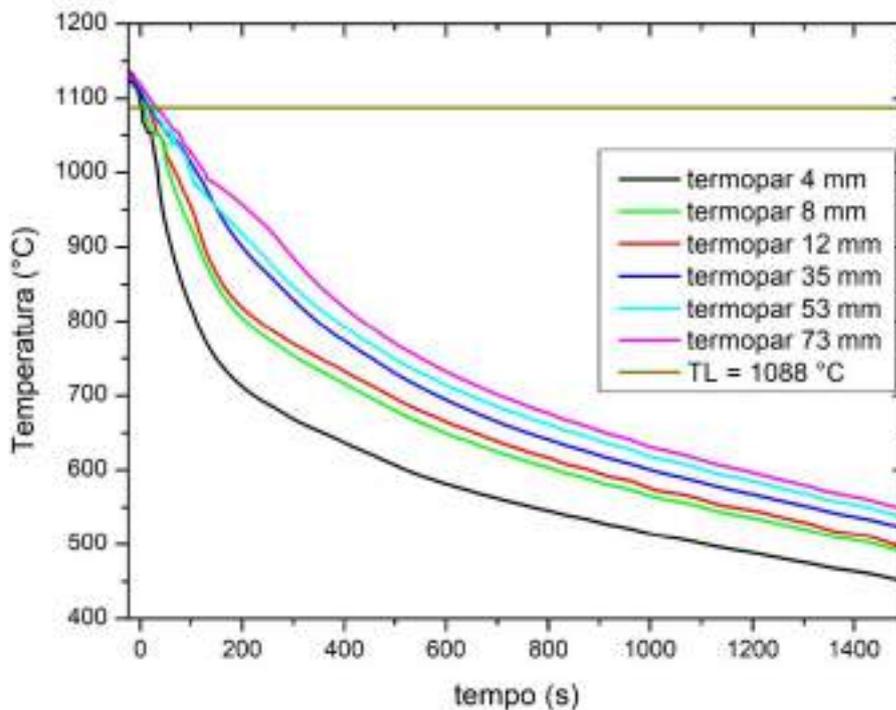


Figura 31 - Procedimento experimental para determinação da função $P(t)$.

Com os perfis térmicos se é possível obter o tempo correspondente da passagem da isoterma *liquidus* em cada posição dos termopares pelas intersecções da reta da temperatura *liquidus* (T_L). A partir dos resultados criados pelos pares ordenados (P, t) , se é possível traçar

um gráfico experimental da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo e a alcançar a derivada da função que define a velocidade experimental da isoterma *liquidus* (V_L).

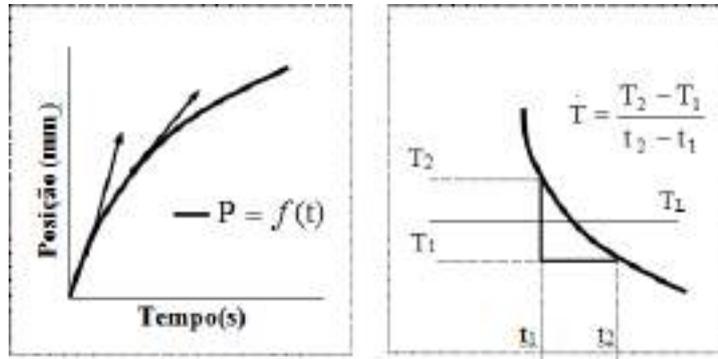


Figura 32 - Procedimento experimental para determinação da função VL e T (SANTOS, 2009).

A partir da reta da temperatura liquidus (T_L) se é possível obter experimentalmente a taxa de resfriamento (T_R) com o uso das curvas de resfriamento para a posição de cada termopar, e com o uso do resultado direto da leitura do quociente das temperaturas que estão antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, ou seja $T_R = dT/dt$.

3.6 Análise Macroestrutural e Microestrutural

3.6.1 Desmoldagem

A lingoteira foi resfriada a temperatura ambiente após a retirada do lingote fundido do forno. Com o completo resfriamento o lingote fundido foi retirado da lingoteira e apresentou o aspecto conforme mostra a figura abaixo.



Figura 33- Lingote Fundido de Cobre-Ferro.

3.6.2 Procedimentos para obtenção das macroestruturas.

O bloco foi cortado na direção longitudinal e perpendicularmente aos termopares, obtendo-se dessa forma três corpos centrais de amostras para análise metalográfica, conforme figura abaixo, sendo as duas centrais para micrografia e outra maior para macrografia.



Figura 34a e 34b - Desenho esquemático e figura dos cortes para macro e microestrutura.

A superfície plana destinada para a macrografia passou por um processo de lixamento por lixas de granulação 100, 200, 320, 400 e 600 mesh, e em seguida submersa em uma solução composta por 50% de ácido nítrico (HNO_3) e 50% de água (H_2O) revelando a macroestrutura conforme figura abaixo.



Figura 35- Macroestrutura da liga UNS C19400 (COBRE-FERRO).

3.6.3 Procedimentos para obtenção das microestruturas.

Conforme figura e desenho 36a e 36b as amostras para micrografia foram obtidas na posição central do lingote. Os cortes na direção transversal foram realizados nas medidas 4, 8, 12, 16, 35, 53, 73, 98 milímetros da interface metal/molde, conforme figura 36a e 36b



Figura 36 – (a) Desenho esquemático dos cortes. (b) Amostras para metalografia transversal.

Também foram obtidas amostras longitudinais, sendo as amostras identificadas e embutidas (Figura 37a e 37b). As superfícies a serem analisadas foram lixadas com lixas de granulação 100, 220, 320, 300, 600, 800 e 1500 mesh e depois polidas em politriz com pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ e $3\mu\text{m}$. A análise microestrutural e as medidas de espaçamentos dendríticos foram realizadas no microscópio invertido e as amostras foram obtidas conforme desenho esquemático abaixo nas posições 0 a 5, 5 a 10, 10 a 15, 15 a 20, 20 a 25, 32 a 38, 70 a 75 e 95 a 100 milímetros.

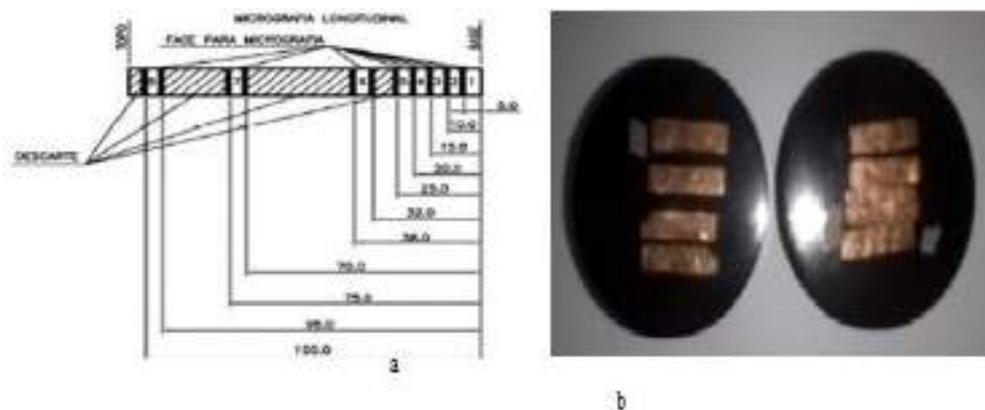


Figura 37a e 37b - Desenho esquemático dos cortes para micrografia longitudinal. Amostras embutidas.

O processo de solidificação com fluxo transitório de calor impõe um crescimento irregular das dendritas, o que dificulta a medição direta dos espaçamentos que existem entre elas. Para este tipo de limitação é usado o método do triângulo (GUNDUZ, 2002) que consiste em fazer a triangulação de três dendritas próximas em uma seção transversal ao crescimento das mesmas. Para efeito de medidas é considerado o perímetro deste triângulo dividido por três. Foram realizadas 25 medições utilizando este método para cada uma das amostras transversais.

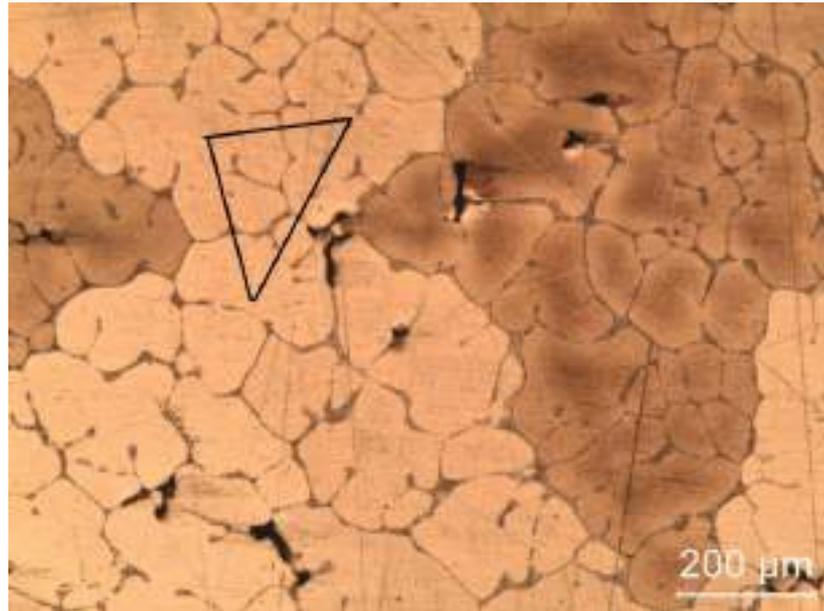


Figura 38- Espaçamentos dendríticos primários.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 As Variáveis Térmicas de Solidificação

4.1.1 As Curvas de resfriamento

Durante o experimento e utilizando-se do aparato experimental foram obtidas as curvas de resfriamento, conforme citados em capítulo anterior. Observou-se uma queda acentuada da temperatura nos primeiros instantes do processo de resfriamento, diminuindo sua intensidade, após a passagem pela temperatura *liquidus*, conforme figura 39.

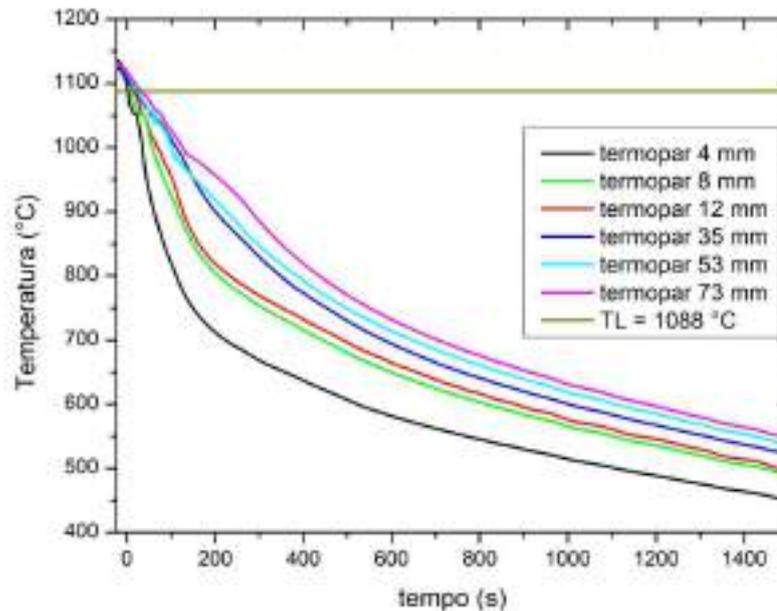


Figura 39 - Curvas de resfriamento para posições específicas da liga UNS C19400.

4.1.2 Tempo de Passagem para a Isoterma *Liquidus* em Posições Específicas

Com base nos registros das curvas de resfriamento é possível a determinação dos perfis que relacionam o tempo de passagem da ponta da dendrita com as posições específicas, onde estão localizados os termopares.

Na figura 40 está representada uma equação em formato exponencial que é a representação de uma lei experimental que permite a estimativa dos tempos de passagem da isoterma *liquidus* em função de posições específicas:

$$P = C \cdot (t_L)^n,$$

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

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

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

n = expoente com valor sempre menor que a unidade.

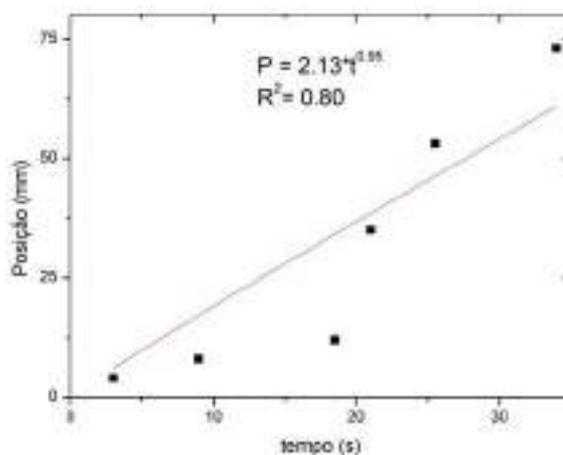


Figura 40 - Relação entre a posição (P) e o tempo de passagem da isoterma *liquidus* (T_L) para a liga UNS C19400.

4.1.3 Velocidade da Isoterma Liquidus (V_L)

A velocidade (V_L) é experimental sendo determinada pela derivada da função $P = f(t)$ obtida também de forma experimental, ou seja $V_L = dP/dt$. Com isso é possível relacionar a função $V_L = f(t)$ com $P = f(t)$ obtendo-se a velocidade em função da posição ($V_L = f(P)$), figura 41. O que se pode notar é que nas posições iniciais são maiores as velocidades, deixando evidente uma maior extração de calor nos instantes iniciais.

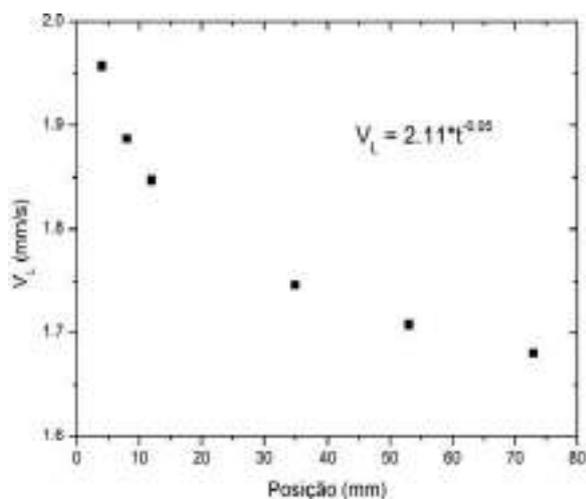


Figura 41- Relação entre velocidade da isoterma liquidus (V_L) em função da posição (P).

4.1.4 Determinação da Taxa de Resfriamento (T_R).

Considerando-se os dados térmicos coletados durante a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar, se é possível determinar a taxa de resfriamento. Pode-se observar que diminui de forma progressiva a variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

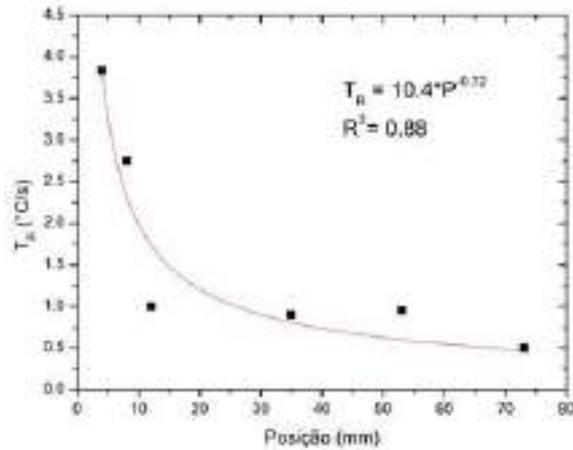


Figura 42 - Relação entre a resfriamento (T_R) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde.

4.1.5 Determinação do Gradiente Térmico (G_L).

Com base na relação teórica (GARCIA, 2007) e relacionando a taxa de resfriamento experimental com os valores de velocidade da isoterma *liquidus* se é possível encontrar uma equação para o gradiente térmico (Figura 43).

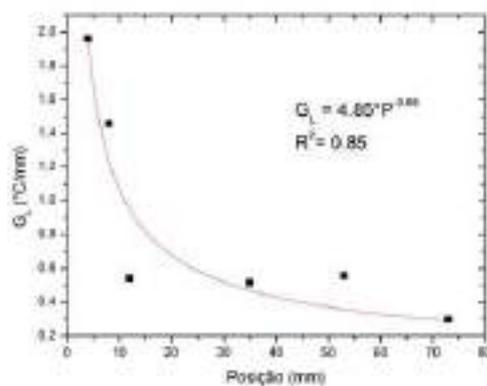


Figura 43 - Relação entre o gradiente térmico (G_L) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde.

4.2 Macrografia

O lingote fundido foi cortado de forma transversal e perpendicular separando-se amostras para a macroestrutura e microestrutura, após esta separação o corte destinado a macrografia foi lixado e revelado com solução ácida, conforme descrito em capítulos anteriores. O fundido apresentou estrutura equiaxial (Figura 44).



Figura 44 - Macrografia do lingote solidificado.

4.3 Micrografia

4.3.1 Micrografia Transversal

As micrografia obtidas nas seções transversais são apresentadas na figura 45 e para melhor análise foi apresentado para cada posição os valores de velocidade correspondentes a isoterma *liquidus*, taxa de resfriamento e espaçamentos dendríticos primários. Como observado em ligas de CuSn os espaçamentos dendríticos primários diminuem com a taxa de resfriamento e aumentam com o tempo de solidificação (DA CRUZ, 2020).

		P = 4 mm V _i = 2,0478 TR = 3,8354 EDP = 109 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm
		P = 8 mm V _i = 1,9815 TR = 2,8273 EDP = 119 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm
		P = 12 mm V _i = 1,8697 TR = 1,7379 EDP = 126 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm
		P = 16 mm V _i = 1,9174 TR = 1,4128 EDP = 156 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm
		P = 25 mm V _i = 1,8274 TR = 0,9039 EDP = 190 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm
		P = 53 mm V _i = 1,8112 TR = 0,5959 EDP = 198 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm
		P = 73 mm V _i = 1,780 TR = 0,4756 EDP = 187 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm
		P = 90 mm V _i = 1,7591 TR = 0,5851 EDP = 198 µm Aumento 50x Barra de Referência: 500 µm

Figura 45- Micrografia Transversal.

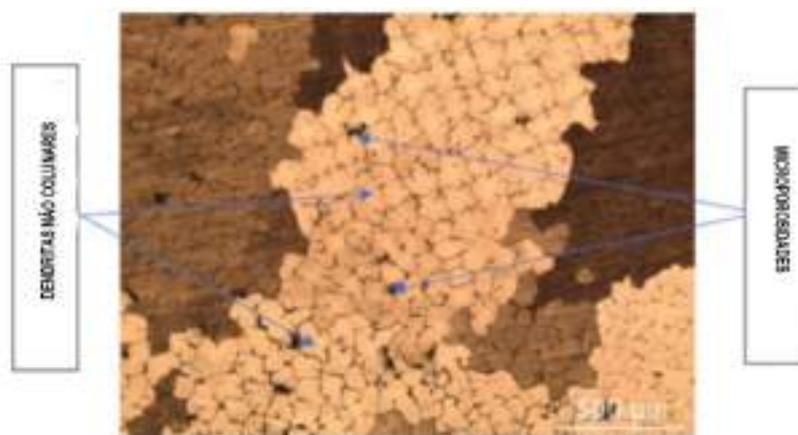


Figura 46 - Micrografia transversal, onde observa-se estrutura bruta de fusão com dendritas equiaxiais e presença de intermetálicos (ferro) dispersos na estrutura.

4.3.2 Micrografia Longitudinal

As micrografias obtidas nas seções longitudinais são apresentadas na figura 46. Para efeito de análise foi apresentado também para cada posição os valores de velocidade de isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento.

		P = 0 VL = / TR = / Aumento 50X Barra de referência: 500 µm
		P = 5mm VL = 2,0218 TR = 8,2646 Aumento 50X Barra de referência: 500 µm
		P = 10mm VL = 1,9530 TR = 1,9812 Aumento 50X Barra de referência: 500 µm
		P = 15mm VL = 1,9138 TR = 1,4799 Aumento 50X Barra de referência: 500 µm
		P = 20mm VL = 1,8866 TR = 1,2088 Aumento 50X Barra de referência: 500 µm
		P = 25mm VL = 1,8655 TR = 1,0244 Aumento 50X Barra de referência: 500 µm
		P = 32mm VL = 1,8427 TR = 0,8580 Aumento 50X Barra de referência: 500 µm
		P = 38mm VL = 1,8268 TR = 0,7682 Aumento 50X Barra de referência: 500 µm

Figura 47- Micrografias Longitudinais

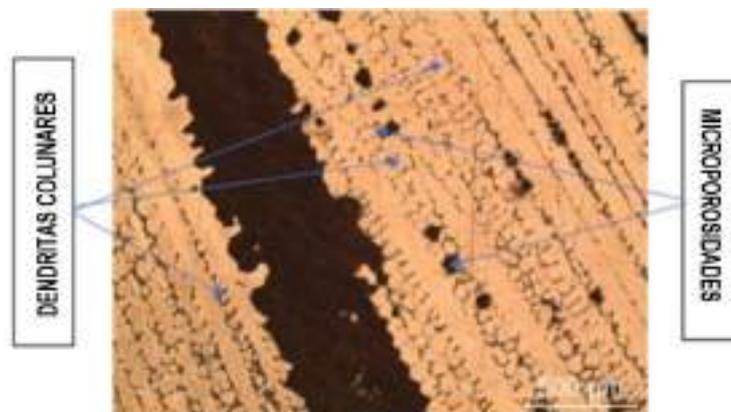


Figura 48 - Micrografia longitudinal, onde observa-se estrutura bruta de fusão com dendritas colunares e presença de intermetálicos (ferro) dispersos na estrutura.

4.4 Correlação entre a Posição em relação à Interface Metal-Molde, Velocidade de Deslocamento da Isotherma *Liquidus* (V_L), Taxa de Resfriamento e Espaçamento Dendrítico Primário (λ_1)

A Figura 49 mostra uma correlação entre o espaçamento dendrítico primário (λ_1) e a posição com relação à interface metal/molde para a liga cobre-ferro UNS C19400. As curvas de erro foram definidas como o desvio padrão das medidas realizadas.

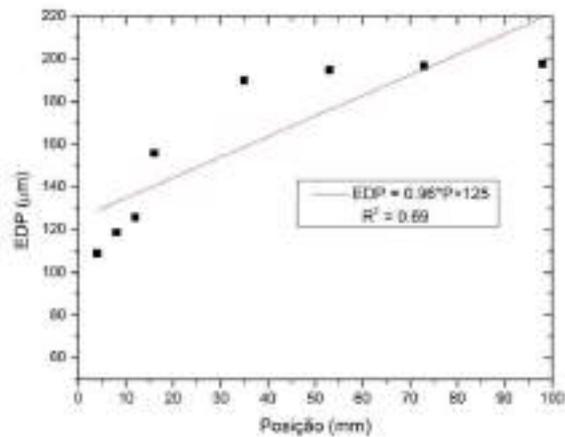


Figura 49- Espaçamento dendrítico primário (EDP) em função da posição (P) em relação a interface metal/molde.

Em estudos com ligas de alumínio também verificou-se a influência do espaçamento dendrítico primário nas qualidades tecnológicas da liga em estudo, aumentando a resistência a tração e limite de escoamento com a diminuição dos espaçamentos dendríticos primários (SANTOS, 2017) (NASCIMENTO, 2017).

A figura 50 apresenta correlação entre os espaçamentos dendríticos primários e a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) obtida de forma experimental. A equação obtida de forma experimental foi ajustada para expoente igual a -0,21, que é proposto pela lei teórica de crescimento dendrítico primário apresentada por Bouchard e Kirkaldy (1997) para solidificação de ligas binárias em condições de fluxo de calor transitório.

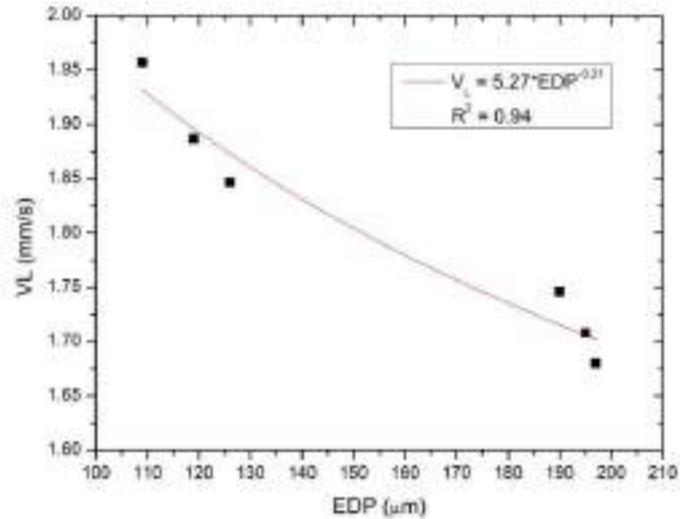


Figura 50 - Velocidade da isoterma liquidus (V_L) em função dos espaçamento dendrítico primário (EDP).

A figura 51 apresenta uma correlação entre o espaçamento dendrítico primário e a taxa de resfriamento (T_R) obtida de forma experimental. Os padrões da curva foram ajustados com o índice -3,7 que é proposto pela lei teórica de crescimento dendrítico primário apresentada por Bouchard e Kirkaldy (1997) para solidificação de ligas binárias em condições de fluxo de calor transitório.

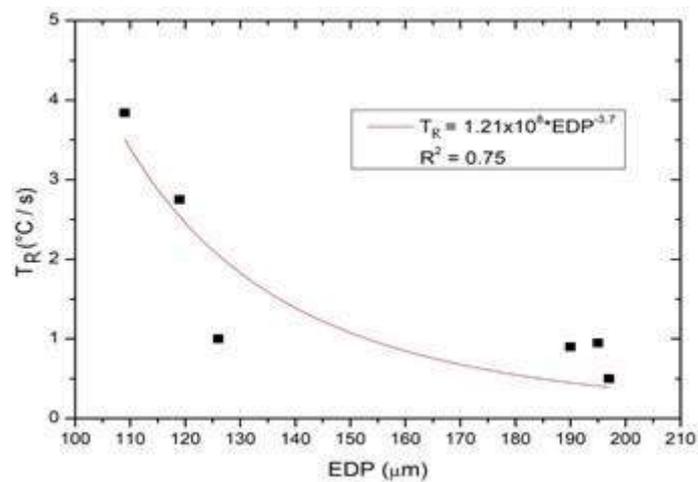


Figura 51 - Taxa de resfriamento (T_R) em função do espaçamento dendrítico primário (EDP).

A figura 52 apresenta uma correlação entre o espaçamento dendrítico primário e o gradiente térmico experimental. A equação obtida foi ajustada para um expoente igual a -3,1,

que é proposto pela lei teórica de crescimento dendrítico primário apresentada por Bouchard e Kirkaldy (1997) para solidificação de ligas binárias em condições de fluxo de calor transitório.

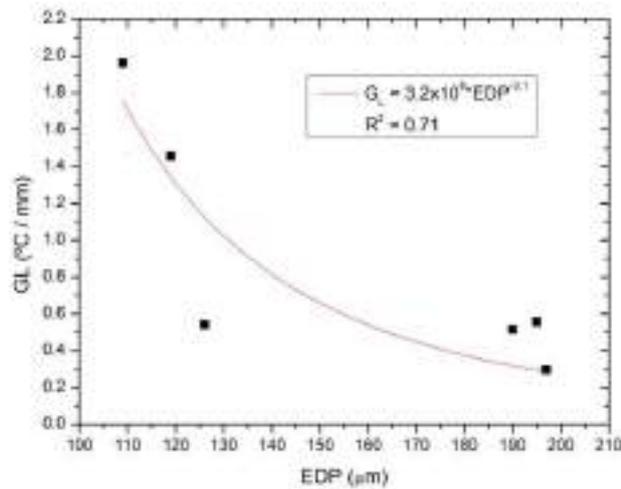


Figura 52 – Gradiente térmico (GL) em função dos espaçamentos dendríticos primários (EDP).

4.5 Dureza

4.5.1 Amostras do sentido longitudinal do lingote

A Tabela 7 mostra o valor médio e o desvio padrão encontrado para a dureza em cada posição analisada, 5 medições foram analisadas, o procedimento foi realizado no laboratório de testes da Termomecânica obedecendo a Norma ASTM E10 e com as seguintes condições ambientais, temperatura de 20,5 °C, umidade 52% e Vibração 0,09 m/s.

Tabela 7- Tabela de Propriedades Físicas e Tecnológicas da liga UNS C19400 (Adaptada -CDA, 2021).

Amostra Longitudinal	1	2	3	4	5	6	7	8
Posição (mm)	0 a 5	5 a 10	10 a 15	15 a 20	20 a 25	25 a 38	38 a 75	75 a 98
Dureza (HB)	46,28	42,92	44,52	44,64	45,06	45,86	46,7	43,38
Desvio Padrão	1,63	2,23	0,95	2,64	0,90	1,09	0,51	0,72

Fonte: Autor

As amostras obtidas no sentido longitudinal não apresentaram variação significativa nos valores de dureza devido à estrutura dendrítica colunar.

4.5.2 Amostras do sentido transversal do lingote

A Tabela 8 mostra o valor médio e o desvio padrão encontrado para a dureza em cada posição analisada, 5 medições foram analisadas, o procedimento foi realizado no laboratório de testes da Termomecânica obedecendo a Norma ASTM E92 – 17 e com as seguintes condições ambientais, temperatura de 20,5 °C, umidade 52% e Vibração 0,09 m/s.

Tabela 8 - Resultados dos valores de dureza obtidos para a liga solidificada para amostras obtidas no corte transversal.

Amostra Transversal	1	2	3	4	5	6	7	8
Posição (mm)	0 a 5	5 a 10	10 a 15	15 a 20	20 a 25	25 a 38	38 a 75	75 a 98
Dureza (HB)	41,41	44,56	47,16	52,62	47,9	46,86	44,6	43,24
Desvio Padrão	0,41	1,24	0,27	0,93	1,63	2,23	0,95	2,64

Fonte: Autor

As amostras obtidas no sentido transversal do lingote apresentaram nas 4 primeiras posições uma pequena elevação no valor da dureza o que não se manteve constante e linear nas posições mais distante da base do lingote. A elevação nessas regiões próximas a base do lingote são em decorrência de estarem em uma região que apresentou granulação refinada, havendo influência das variáveis térmicas do processo de solidificação.

A Figura 53 permite ver a correlação dos valores de dureza com as posições analisadas sendo obtida uma equação experimental. O gráfico permite observar que nas posições mais próximas houve um aumento da dureza até a posição 4, sendo que desta posição em diante houve um decréscimo dos valores obtidos experimentalmente.

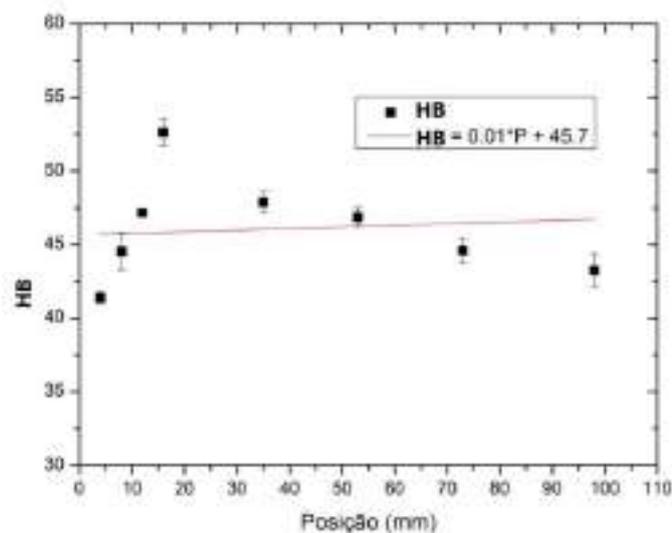


Figura 53- Dureza em relação à posição.

4.5.3 Dureza em função dos espaçamentos dendríticos primários

Na figura 54 está representada a correlação entre a dureza e o EDP (espaçamento dendrítico primário), mostrando que não há influência considerável dos espaçamentos dendríticos primários com a dureza.

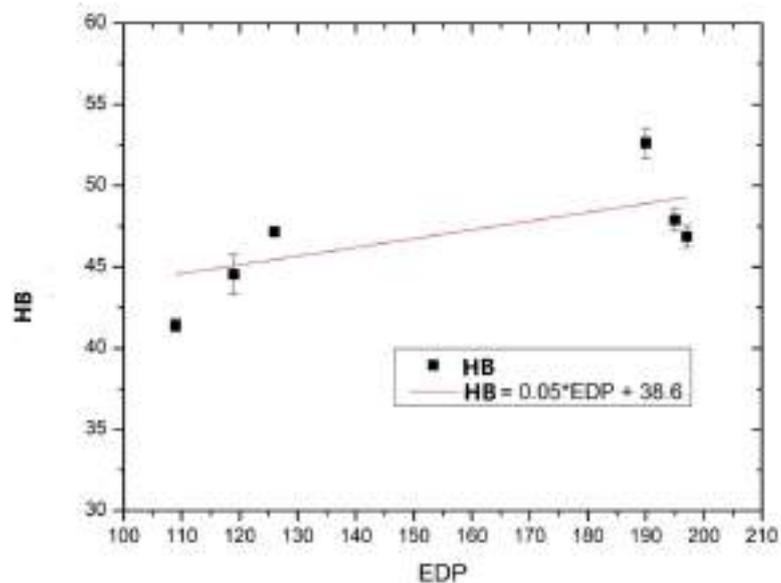


Figura 54 - Correlação entre EDP e dureza.

5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Os resultados experimentais obtidos para a liga UNS C19400 e a correlação entre os parâmetros térmicos de solidificação, macroestrutura e microestrutura nos permitem as seguintes conclusões:

- A partir da análise microestrutura da estudada foi possível revelar que os espaçamentos dendríticos primários são bem mais refinados em distância mais próximas da interface metal/molde.
- Estudando o deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição tomando como base a superfície do lingote é possível obter a seguinte relação experimental:

$$P = f(t_L): \quad P = 2,13 * t_L^{0,98} \quad [\text{mm}]$$

- Outra correlação importante é obtida com a relação entre velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) e da posição, isto tudo em relação à interface metal/molde, obtendo a seguinte relação experimental:

$$V_L = f(P): \quad V_L = 2.11 * t^{-0.05} \quad [\text{mm.s}^{-1}]$$

- Por intermédio da correlação entre o gradiente térmico (G_L) e da posição, tudo isso em relação à interface metal/molde, é obtida a seguinte relação de forma experimental:

$$G_L = f(P): \quad G_L = 4.85 * P^{-0.79} \quad [^{\circ}\text{C}/\text{mm}]$$

- Fórmula de Bouchard e Kirkaldy para previsão dos espaçamentos dendríticos primários de ligas binárias em estados estacionários e não estacionários:

$$\lambda_1 = 120 \left(\frac{16 X_0^{1/2} G_0 (\varepsilon \sigma) T_M D}{(1 - k) m \Delta H G} \right)^{1/2} R \quad (3)$$

- Através das amostras separadas para micrografia e medindo-se os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) em posições específicas distribuídas no comprimento total do

lingote, obteve-se uma relação experimental que expressa λ_1 em função da distância à interface metal/molde para a liga:

$$\lambda_1 = f(P):$$

$$\lambda_1 = 0.96 * P + 125 \text{ } [\mu\text{m}]$$

- Através da correlação entre espaçamentos dendríticos primários (EDP) e velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), é obtida a seguinte relação experimental :

$$V_L = f(EDP):$$

$$V_L = 5.27 * EDP^{-0.21} \text{ } [\text{mm/s}]$$

- É possível concluir que a equação experimental $V_L = f(EDP)$ tem semelhança consistente e concordante com resultados constantes da literatura especializada para outros sistemas metálicos (Bouchard e Kirkaldy, 1997).
- Por meio da taxa de resfriamento (T_R) e espaçamentos dendríticos primários (EDP), é obtida a seguinte relação experimental:

$$T_R = f(EDP)$$

$$T_R = 1.21 \times 10^8 * EDP^{-3.7}$$

É possível concluir que a equação experimental $T_R = f(EDP)$ apresenta resultados concordantes aos apresentados na literatura especializada para outros sistemas metálicos (Bouchard & Kirkaldy, 1997).

- Por intermédio da correlação entre o gradiente térmico (G_L) e dos espaçamentos dendríticos primários (EDP), é obtida a seguinte relação experimental:

$$G_L = f(\text{EDP}) :$$

$$G_L = 3.2 \times 10^6 * \text{EDP}^{-3.1}$$

- Por intermédio da correlação entre a posição e a dureza (HB) foi possível observar que a posição tem influência na dureza apenas nas posições mais próximas a base do lingote não se estendendo esta influência de forma linear as posições mais distantes e é obtida a seguinte relação experimental:

$$HB = :$$

$$HB = 0.01 * P + 45.7$$

- Por intermédio da correlação entre a dureza e a EDP, foi possível observar que os espaçamentos dendríticos primários (EDP) tem pequena influência sobre a dureza, sendo esta influência não linear, obtendo-se a seguinte relação experimental:

$$HB = :$$

$$HB = 0.05 * \text{EDP} + 38.6$$

5.2 Propostas para trabalhos futuros

Em função dos resultados obtidos com este experimento e pelas conclusões finais retiradas do presente trabalho, o autor deixa sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar os ensaios de limite de resistência a tração e limite de resistência ao escoamento;
- Realizar o ensaio de resistência a corrosão para a liga estudada;

- Realizar o ensaio de capacidade elétrica para a liga estudada;
- Utilizar outros tipos de moldes (como moldes de areia) e moldes refrigerados como forma de modificar as taxas de resfriamento e obter estruturas morfológicas diferentes, assim como obter variação das propriedades;
- Estender o estudo para ligas com cobre abaixo de 97% e ferro acima de 3% percentual de peso em massa da liga.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbas, Sardar Farhat et al. **Efeito do tamanho do grão na condutividade elétrica de ligas de cobre-ferro**. Journal of Alloys and Compounds , v. 720, p. 16/08/2017.

Abbas, SF, Kim, TS. E Kim, BS. **O efeito da microestrutura nas propriedades elétricas de ligas metaestáveis de ferro-cobre atomizadas a gás**. Conheceu. Mater. Int. 24, 860–868 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12540-018-0088-5>.

Askeland, D. R., Fulay, P.P., Wright, W. J. – **The Science and Engineering of Materials**, Cengage Learning. Sixth Edition, USA, 1984.

Bouchard, D. and 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. 28B, pp. 651-663, 1997.

Carvalho, M. T., Baldacim, S. A., Melo, F. C. L., & Neto, C. M. (2008). - **Estudos comparativos utilizando métodos bridgman vertical normal e inverso em ligas de Pb 1-x Sn x Te**. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 16(2), 30-34.

CDA - CopperDevelopmentAssociation. Disponível em:
<https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/introduction-to-copper-and-copper-alloys.pdf> Acesso em: 9 nov. 2021

Coutinho, T. A. - **Metalografia de não-ferrosos análise e prática**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1980. 128p.

Coutinho, T. DE A. - **Cobre e Suas Ligas: Analise e Pratica**. In: Metalografia de Não-Ferrosos. Sao Paulo: Edgard Blucher, 1980. Cap. 3, p. 46-47.

Da Cruz, Ricardo Aparecido et al. **Caracterização Microestrutural e Modelagem Matemática para Determinação da Fração Volume da Mistura Eutetóide da Liga Cu-8,5% em peso Sn Obtida por Solidificação Unidirecional Ascendente**. In: Fórum de Ciência de Materiais .Trans Tech Publications Ltd, 2020. p. 302-307.

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

Eshelman, M. A., Seetharaman, V. and Trivedi, J. W. – **Cellular Spacings I: Steady State Growth**, ActaMetallurgica, v. 36, n. 4, pp. 1165-1174, 1988.

Flemings, M. C. – **Solidification Processing**, McGraw-Hill Book Co., New York, 1974.
Garcia, Solidificação: **Fundamentos e Aplicações**. 2. ed. Campinas: Editora da, 2007. 120p.

Goulart, P. R. (2010). - **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**.

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

Koul, M. & Gaies, J. (2013). - **Uma avaliação de craqueamento assistida ambientalmente do UNS C64200 (Al – Si – Bronze) e UNS C63200 (Ni – Al – Bronze)**. Jornal de análise e prevenção de falhas , 13 (1), 8-19.

Kurz, W, R Trivedi. - **Solidification microstructures: Recent developments and future**

directions. Acta Metallurgica et Materialia. Vol 38. Pg 1-17, 1990.

Kurz, W., Fisher, DJ, **Fundamentos da Solidificação.** 3ed. Switzerland, Trans Tech Publications, 1992

LI, Baomian; ZHANG, Haitao; CUI, Jianzhong. Efeito do campo eletromagnético na estrutura de solidificação da liga de cobre C19400. 2016

Linha do tempo de uso comercial dos metais. Disponível em: https://www.copper.org/publications/pub_list/pdf/introduction-to-copper-and-copper-alloys.pdf>Acesso em: 5 nov. 2019.

Liu, S., Tan, H., Guo, H., Shang, C., & Misra, R. D. K. (2016). - **The determining role of aluminum on copper precipitation and mechanical properties in Cu-Ni-bearing low alloy steel.** Materials Science and Engineering: A, 676, 510-521.

Nascimento, Maurício Silva et al. **Efeitos de variáveis térmicas de solidificação na microestrutura, dureza e microdureza de ligas Cu-Al-Ni-Fe.** Materiais , v. 12, n. 8, pág. 1267, 2019.

Nascimento, Mauricio Silva et al. **Estudo experimental da influência dos parâmetros térmicos da solidificação sobre a microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Al-Si-Cu. Esteira. Res. ,** São Carlos, v. 21, n. 5, e20170864, 2018. Disponível em http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392018000500201&lng=en&nrm=iso>. acesso em 29 de março de 2020. Epub 18 de junho de 2018. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0864> .

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

Nascimento, Mauricio Silva et al. **Correlation between solidification thermal variables, microstructure and mechanical strength of an Al-10wt% Si-2wt% Cu alloy.** MATERIA-RIO DE JANEIRO, v. 22, n. 1, 2017.

Nekatibeb, Felege; ANNAMALAI, A. Raja; UPADHYAYA, Anish. Efeito da adição de cobre e

grafite na sinterabilidade do ferro. **Transações do Instituto Indiano de Metais** , v. 64, n. 1-2, pág. 81, 2011.

Osório, **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão**. 2004. 80f. Monografia (Bacharelado em ENGENHARIA DE MATERIAIS) - UNICAMP, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, 2004.

Osório, WR & Garcia, A. (2002). - **Modelagem da estrutura dendrítica e propriedades mecânicas das ligas Zn – Al em função das condições de solidificação**. *Ciência e Engenharia de Materiais: A* , 325 (1-2), 103-111.

Raghavan, V. Cu-Fe-Ni (cobre-ferro-níquel). **Journal of Phase Equilibria and Diffusion** , v. 25, n. 6, pág. 547, 2004.

Raghavan, V. Cu-Fe-Si (Cobre-Ferro-Silício). **Journal of phase equilibria and diffusion** , v. 31, n. 2, pág. 169-171, 2010.

Razumakov, AA et al. A estrutura e as propriedades do ferro fundido com liga de cobre. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering . Publicação IOP, 2016. p. 012136.

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

Saha, B., Nimbalkar, V., Sagar, DA, Rao, MSK e Deshmukh, VP (2017). **Bronzes para aplicações aeroespaciais**. Em *Materiais Aeroespaciais e Tecnologias de Materiais* (pp. 247-266). Springer, Singapura.

Santos, G. A. – **Correlação entre Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Comportamento Mecânico de Ligas Al-Zn e Al-Cu-Li**, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos (SP), 2009.

Santos, G. A. **Tecnologia dos Materiais Metálicos: Propriedades, Estruturas e Processos de Obtenção**. São Paulo: Érica; 2015.

Santos, GA et al. **Efeitos do espaçamento do braço dendrítico primário sobre as propriedades mecânicas de uma liga Al – 3% Cu – 1% Li em peso**. In: Propriedades e Caracterização de Materiais Modernos . Springer, Singapura, 2017. p. 215-229.

Silva, E. S. (2017). **Estudo da influência do tratamento térmico na Microestrutura da Liga de Bronze–Alumínio Sinterizada**.

Silva, G. N. D. (2004). - **Efeito da substituição do molibdênio pelo nióbio e nióbio-boro em aços Hadfield no desempenho ao desgaste abrasivo**.

Siqueira, C. A., Cheung, N., & Garcia, A. (2002). - **Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition**. Metallurgical and Materials Transactions A, 33(7), 2107-2118.

Spinelli, J. E.; Peres, M. D. ; Garcia, A. ; - **Thermosolutal Convective Effects on Dendritic Array Spacings in Downward Transient Directional Solidification of Al-Si Alloys**. Journal of Alloys and Compounds, v. 403, p. 208-238, 2005.

Stefanescu, D. M.. **Ciência e engenharia de solidificação de fundição** . Springer, 2015..

Swartzendruber, L. J.; ITKIN, V. P.; ALCOCK, C. B. Binary alloy phase diagrams. **ASME, New York**, v. 1408, 1990.

Termomecanica. Disponível em: <<https://www.termomecanica.com.br/>> Acesso em: 18 fev. 2020

Zeng, QIAO-SHI et al. Liga substitutiva de Ce e Al. **Anais da Academia Nacional de Ciências** , v. 106, n. 8, pág. 2515-2518, 2009.

Zhang, Hui; ZHANG, Honggang; LI, Luoxing. **Comportamento de deformação a quente de ligas de Cu-Fe-P durante a compressão em temperaturas elevadas**. Journal of Materials Processing Technology , v. 209, n. 6, pág. 2892-2896, 2009.

