



PROJETO DE GRADUAÇÃO

**SEGREGAÇÃO SOLUTAL DE LIGAS DE AL-NI
SOLIDIFICADAS COM FLUXO DE CALOR
TRANSITÓRIO**

Por,
Rafael Rodrigues Ribeiro

Brasília, Dezembro de 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO

**SEGREGAÇÃO SOLUTAL DE LIGAS DE AL-NI
SOLIDIFICADAS COM FLUXO DE CALOR
TRANSITÓRIO**

POR,

Rafael Rodrigues Ribeiro

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção
do grau de Engenheiro Mecânico.

Banca Examinadora

Prof. Daniel Monteiro Rosa, UnB/ENM (Orientador)

Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, UnB/ENM

Prof.^a Palloma Vieira Muterlle, UnB/ENM

Brasília, Dezembro de 2014

Dedicatória(s)

Aos meus pais, Alceu Rodrigues Costa e Judite Kasue Ribeiro Ita Costa; à minha namorada, Bruna Dias Pereira; aos meus amigos; ao meu orientador, Daniel Monteiro Rosa.

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus, que iluminou o meu caminho durante esta caminhada.

À Santa Rita de Cássia, por interceder por mim nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Alceu Rodrigues Costa e Judite Kasue Ribeiro Ita Costa, por todo o incentivo e amparo incondicionais.

À minha namorada, Bruna Dias Pereira, pela compreensão e por estar sempre ao meu lado me apoiando.

Ao professor Dr. Daniel Monteiro Rosa, pela orientação na elaboração deste trabalho.

Aos amigos, Vinicius de Sousa de Britto e Wilker Oliveira de Souza, pela parceria e companheirismo.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o estudo da macro e microsegregação de soluto de ligas do sistema de alumínio-níquel quando solidificadas de forma unidirecional no sentido vertical ascendente. Foram levantadas referências bibliográficas atualizadas sobre a macro e microsegregação de soluto e realizado um experimento com as ligas Al-Ni com 2%, 3%, 4% e 8,5% de níquel em massa solidificada em um forno experimental que permitiu a retirada de calor de forma unidirecional no sentido vertical ascendente. Neste experimento foram obtidos grãos verticais colunares. Amostras de todas as ligas foram analisadas em relação à composição química em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, para obtenção das curvas de macrosegregação de soluto e foram encontrados perfis de segregação inversa. Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), as amostras das ligas Al-Ni com 2%, 3% e 4% de níquel em massa foram analisadas por meio de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a fim de obter o perfil de microsegregação. Foram gerados gráficos experimentais de concentração de soluto no sólido em função da fração solidificada para serem comparados com a solução da equação de Scheil e com o modelo matemático de Burton *et al.*

Palavras-chave: Macrosegregação; microsegregação; liga de alumínio-níquel; solidificação unidirecional; modelos matemáticos.

ABSTRACT

This work purposes to study the macro and microsegregation of solute of aluminum-nickel alloy unidirectional solidified when the upward vertical direction system. Updated references about the macro and microsegregation of solute and executed experiments with Al-Ni alloys with 2% wt, 3% wt, 4% wt and 8.5% wt of nickel. It is solidified in an experimental furnace which allowed the removal of heat from the unidirectional upward vertical direction. In this experiment were obtained vertical columnar grains. Samples of all alloys were analyzed in relation to chemical composition in a energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer, to obtain the macrosegregation of solute curves and inverse segregation profiles were found. In a scanning electron microscope (SEM), samples of the Al-Ni alloys with 2% wt, 3% wt, 4% wt of nickel were analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS), to obtain the microsegregation profile. Experimental graphs of solute concentration as a function of solid fraction solidified were generated to be compared with the solution of the Scheil equation and the mathematical model of Burton *et al.*

Keywords: Macrosegregation, microsegregation, aluminum-nickel alloy; unidirectional solidification, mathematical models.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2	OBJETIVOS	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	SOLIDIFICAÇÃO	5
2.1.1	Solidificação unidirecional vertical ascendente	5
2.2	REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO	7
2.2.1	Solidificação em equilíbrio	8
2.2.2	Solidificação fora do equilíbrio	8
2.3	SEGREGAÇÃO	11
2.3.1	Macrossegregação	12
2.3.2	Microssegregação	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1	CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL	19
3.1.1	Procedimento Metalográfico para Caracterização Macroestrutural	20
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA MACROSSEGREGAÇÃO	20
3.3	CARACTERIZAÇÃO DA MICROSSEGREGAÇÃO	23
3.3.1	Procedimento metalográfico para caracterização da microssegregação no MEV	23
3.3.2	Procedimento para quantificação da microssegregação em MEV	24
3.4	MODELOS MATEMÁTICOS PARA ANÁLISE DA MICROSSEGREGAÇÃO	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1	CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL	26
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MACROSSEGREGAÇÃO	26
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA MICROSSEGREGAÇÃO	29
4.3.1	Análise da microestrutura formada	29
4.3.2	Análise da microssegregação dendrítica	31
4.3.3	Análise da microssegregação nas regiões interdendríticas	33
4.4	ANÁLISE DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE MICROSSEGREGAÇÃO	35
5	CONCLUSÕES	39
	REFERÊNCIAS	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de fases da liga Al-Ni.....	2
Figura 2.1. Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Controle de potência do forno, 9. Metal líquido (Adaptado de ROSA, 2007).	6
Figura 2.2. Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: a) $k < 1$; (b) $k > 1$; T_L temperatura <i>liquidus</i> e T_S temperatura <i>solidus</i> (GARCIA, 2001).....	7
Figura 2.3. Perfil de soluto no líquido a partir da interface sólido/líquido: v – velocidade de deslocamento da interface S/L; x – distância a partir da superfície da barra; x' – distância a partir da interface S/L; C_{Si} e C_{Li} – respectivamente concentrações de soluto do sólido e do líquido na interface (GARCIA, 2001).....	9
Figura 2.4. Variação final da composição de um lingote colunar após segregação normal (DANTAS, 2014).	13
Figura 2.5. Variação final da composição de um lingote colunar após segregação inversa (DANTAS, 2014).	14
Figura 2.6. Segregação por gravidade devido a diferença de massa específica das dendritas e do líquido (DANTAS, 2014).....	15
Figura 2.7. Distribuição de soluto para um aço de baixa liga, distância A-n (GARCIA, 2001).	16
Figura 2.8. Caminhos de microanálises do tipo "X", "T" e "+-" definidos por Kattamis e Flemings (1965) para obtenção dos perfis de concentração de soluto (MATORANO, 1998).17	
Figura 3.1. Esquema ilustrativo da sequência dos cortes necessários para a análise macroestrutural.....	20
Figura 3.2. Esquema ilustrativo da sequência dos cortes necessários para a análise de segregação.	21
Figura 3.3. <i>Cut-off</i> de precisão utilizada para cortar a amostra para análise de segregação. ...	21
Figura 3.4. Amostra do centro do lingote da liga Al-8,5%Ni para análise de segregação.....	22
Figura 3.5. Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.	22
Figura 3.6. Politriz lixadeira motorizada.....	23
Figura 3.7. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado na caracterização da microsegregação.	24
Figura 4.1. Macroestrutura da fatia central do lingote da liga Al-8,5%Ni.....	26
Figura 4.2. Perfil experimental da macrossegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-2%Ni.....	27
Figura 4.3. Perfil experimental da macrossegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-3%Ni.....	27
Figura 4.4. Perfil experimental da macrossegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-4%Ni.....	28
Figura 4.5. Perfil experimental da macrossegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-8,5%Ni.....	28
Figura 4.6. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-2%Ni com aumento de 700X.	29
Figura 4.7. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-4%Ni com aumento de 700X.	29

Figura 4.8. Microestrutura encontrada em uma amostra a 44 mm da base do lingote da liga Al-4%Ni com aumento de 700X.	30
Figura 4.9. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-3%Ni com aumento de 1800X.	30
Figura 4.10. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-4%Ni com aumento de 1800X.	30
Figura 4.11. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-2%Ni a 7 mm da base do lingote.	31
Figura 4.12. Pontos da análise de EDS em outra região da amostra da liga Al-2%Ni a 7 mm da base do lingote.	31
Figura 4.13. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-3%Ni a 7 mm da base do lingote.	32
Figura 4.14. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-4%Ni a 7 mm da base do lingote.	32
Figura 4.15. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-4%Ni a 44 mm da base do lingote.	32
Figura 4.16. Pontos da análise de EDS em uma região lamelar da amostra da liga Al-2%Ni a 7 mm da base do lingote.	33
Figura 4.17. Pontos da análise de EDS em uma região lamelar da amostra da liga Al-3%Ni a 7 mm da base do lingote.	34
Figura 4.18. Pontos da análise de EDS em uma região lamelar da amostra da liga Al-4%Ni a 44 mm da base do lingote.	34
Figura 4.19. Comparação entre o perfil de microsegregação experimental, o modelo proposto por Burton <i>et al.</i> (1953) e a equação de Scheil para a liga Al-2%Ni.	36
Figura 4.20. Comparação entre o perfil de microsegregação experimental, o modelo proposto por Burton <i>et al.</i> (1953) e a equação de Scheil para a liga Al-3%Ni.	37
Figura 4.21. Comparação entre o perfil de microsegregação experimental, o modelo proposto por Burton <i>et al.</i> (1953) e a equação de Scheil para a liga Al-4%Ni.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Algumas propriedades físicas e mecânicas do alumínio e do níquel (MATWEB, 2014).....	1
Tabela 4.1. Concentrações de soluto encontradas na amostra	31
Tabela 4.2. Concentrações de soluto encontradas na amostra.	31
Tabela 4.3. Concentrações de soluto encontradas na amostra.	32
Tabela 4.4. Concentrações de soluto encontradas na amostra.	32
Tabela 4.5. Concentrações de soluto encontradas na amostra.	32
Tabela 4.6. Concentrações de soluto encontradas na região lamelar.	33
Tabela 4.7. Concentrações de soluto encontradas na região lamelar.	34
Tabela 4.8. Concentrações de soluto encontradas na região lamelar.	34
Tabela 4.9. Velocidades de deslocamento da interface sólido/líquido (GOMES, 2013).....	35
Tabela 4.10. Coeficientes de distribuição eficaz calculados(k_{ef}).....	35

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Latinos

a_t	Parâmetro de solidificação
C_0	Concentração inicial da liga
C_L	Concentração de soluto no líquido
C_S	Concentração de soluto no sólido
\bar{C}_S	Composição média em determinado ponto após a solidificação
C_{Si}	Concentração de soluto do sólido na interface
C_{Li}	Concentração de soluto do líquido na interface
$C_{máx}$	Composição máxima
$C_{mín}$	Composição mínima
D	Coefficiente de difusão de soluto no líquido
D_S	Coefficiente de difusão de soluto no sólido
f_s	Fração solidificada
G_L	Gradiente de temperatura
I_S	Índice de microsegregação
k	Coefficiente de distribuição de soluto
k_{ef}	Coefficiente de distribuição eficaz
L	Comprimento do lingote
T	Temperatura
\dot{T}	Taxa de resfriamento
T_L	Temperatura <i>liquidus</i>
T_S	Temperatura <i>solidus</i>
v	Velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido
x	Distância a partir da superfície da barra
x'	Distância a partir da interface S/L

Símbolos Gregos

Δ	Varição entre duas grandezas similares
δ	Espessura da camada limite de difusão no líquido

Subscritos

0	inicial
1	primária
2	secundária
L	líquido
Li	líquido na interface
liq	<i>liquidus</i>
$máx$	máximo
$mín$	mínimo
S	sólido
Si	sólido na interface
sol	<i>solidus</i>

Sobrescritos

- Valor médio
- Variação temporal

Siglas

EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
S/L	Interface Sólido/Líquido

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O alumínio puro é macio e de baixa resistência mecânica, mas quando misturado com pequenas quantidades de níquel, silício, cobre ou outros elementos, confere uma variedade de propriedades úteis. Estas ligas são de vital importância na construção de aeronaves modernas e foguetes. A liga de alumínio-níquel (Al-Ni) é uma das ligas de alumínio mais importantes, estas ligas possuem grande potencial de serem novos materiais de alta temperatura estruturais, com alto ponto de fusão, densidade relativamente baixa, boa resistência à oxidação e excelentes propriedades mecânicas a alta temperatura (KAYA *et al.*, 2012).

As duas principais propriedades do alumínio, que o tornam muito utilizado, são: a baixa densidade, que conduz a uma relação peso da estrutura/resistência do material favorável, e a elevada resistência à corrosão, não exigindo tratamento superficial de proteção. A baixa densidade do alumínio resulta em sua ampla utilização na indústria aeroespacial, e em outras áreas de transporte. A sua resistência à corrosão conduz a sua utilização em alimentos e manipulação química (painéis, vasos de pressão, etc.) e para usos arquitetônicos (MATWEB, 2014).

A principal propriedade que permite ao níquel ser mais utilizado, é a elevada resistência à corrosão, associada à resistência mecânica, em meios químicos normalmente agressivos a muitos outros metais. O níquel, quer utilizado como elemento único de revestimento ou de constituição de peças, quer empregado como elemento básico de uma liga, dispensa totalmente a necessidade de tratamento superficial de proteção (BRESCIANI FILHO, 1997).

Ligas à base de níquel são o sustentáculo de muitos mercados de alto desempenho em que a resistência à corrosão e/ou a resistência ao calor são necessárias. Exemplos de aplicações incluem componentes de fornos, recipientes de processamento química, trocadores de calor e tubulações, componentes aeroespaciais de alta temperatura, reatores nucleares, bombas de serviços extremos, turbinas, produção de celulose e papel, e controle da poluição (MATWEB, 2014).

A Tabela (1.1) apresenta algumas propriedades físicas e mecânicas do alumínio e do níquel.

Tabela 1.1. Algumas propriedades físicas e mecânicas do alumínio e do níquel (MATWEB, 2014).

Propriedades físicas e mecânicas	Alumínio	Níquel
Densidade a 25°C (g/cm ³)	2,70	8,90
Temperatura de fusão (°C)	660	1455
Módulo de elasticidade (GPa)	68	207
Tensão de cisalhamento (GPa)	25	76
Limite de resistência à tração (MPa)	48	317
Limite de escoamento (MPa)	12,7	59
Condutibilidade térmica a 25°C (W/m.K)	247	82,9
Condutibilidade elétrica (% IACS) a 20°C	64,94	25

Componentes à base de alumínio e suas ligas constituem bons exemplos para os quais o desenvolvimento de microestruturas otimizadas durante o processo de solidificação pode ser fundamental no desempenho das propriedades mecânicas. Dentre os estudos apresentados na literatura para ligas de alumínio, que correlacionam as variáveis de solidificação com as macro e microestruturas resultantes e as propriedades mecânicas, são raros os que utilizam como objeto de análise ligas Al-Ni, embora as ligas com alto teor de Ni sejam bastante utilizadas como superligas. Ainda assim esses poucos estudos existentes são baseados em solidificação unidirecional em regime estacionário de troca de calor que está bastante longe da realidade dos processos utilizados em escala industrial (CANTÉ, 2009).

Apesar das inúmeras vantagens de seu uso, o alumínio possui baixa resistência mecânica e não pode ser usado diretamente em aplicações onde a resistência à deformação e à fratura são fundamentais. Através da adição controlada de alguns elementos, muitas propriedades do alumínio podem ser melhoradas, ampliando desta forma sua aplicação industrial. Em seu estudo, Dantas (2014) mostra que o alumínio pode formar ligas com diversos metais, dentre eles o níquel (elemento pouco solúvel no alumínio), sendo capaz de formar compostos intermetálicos como Al_3Ni , Al_3Ni_2 , AlNi , Al_3Ni_5 e AlNi_3 , que produzem efeitos positivos nas propriedades mecânicas, mesmo presente em pequenas quantidades. A Figura (1.1) apresenta o diagrama de fases, calculado no *software* Thermo-Calc®, onde é possível evidenciar a região eutética do sistema Al-Ni.

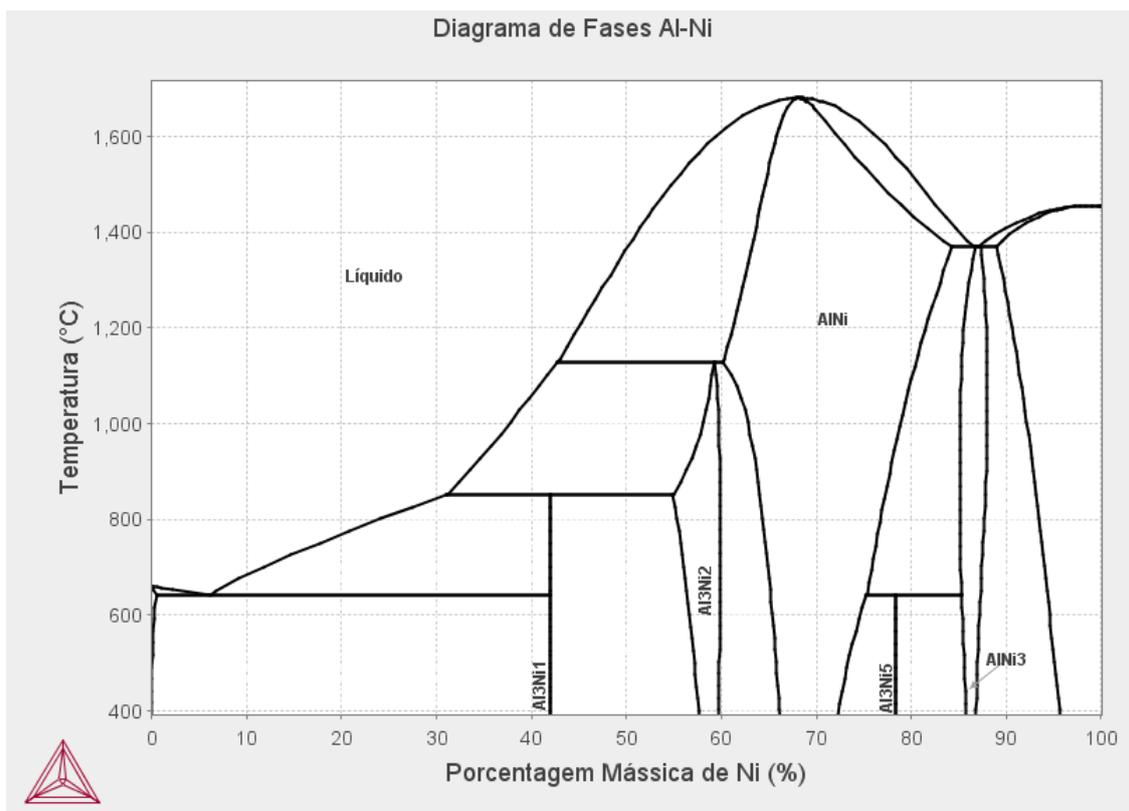


Figura 1.1. Diagrama de fases da liga Al-Ni.

Os compostos intermetálicos de Al-Ni têm atraído muita atenção como materiais para aplicações a temperaturas elevadas devido às suas propriedades, tais como elevada resistência a deformação, baixa

densidade, altas resistências à corrosão e à oxidação. Especialmente, eles têm sido utilizados na indústria aeroespacial, mecânica, eletroquímica e indústrias ambientais. Muito frequentemente os compostos intermetálicos de Al-Ni são aplicados sob a forma de revestimentos espessos, usando várias técnicas convencionais. Por exemplo, os processos de revestimento por pulverização térmica (LEE *et al.*, 2007).

A produção de peças fundidas quimicamente homogêneas e isentas de defeitos é de grande importância industrial e econômica. É essencial, na tecnologia da fundição, conhecer as diversas formas que tornam defeituosas as peças fundidas. Em primeiro lugar, a heterogeneidade composicional, conhecida como segregação. Em segundo lugar, os defeitos estruturais específicos. (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978).

A microestrutura desenvolvida ao longo da solidificação de ligas é uma característica chave que influencia diretamente as propriedades dos materiais fundidos. Não só o padrão da própria microestrutura (células, dendritas, inclusões, porosidade e compostos intermetálicos), mas também o arranjo químico (segregação) induz fortemente a não uniformidade de propriedades mecânicas (MEZA *et al.*, 2013).

A microsegregação de elementos de liga, seja em maior ou menor intensidade, está quase sempre presente nas estruturas brutas de fundição obtidas através de processos como lingotamento convencional, lingotamento contínuo, lingotamento contínuo de tiras, fundição de peças em areia ou em moldes metálicos e em processos de soldagem. A presença da microsegregação afeta negativamente propriedades do material como a ductilidade, o limite de ruptura, a resistência ao desgaste, além de prejudicar o acabamento final de revestimentos anodizados em ligas de alumínio (MARTORANO, 1998).

Durante a fundição, a microsegregação não pode ser evitada, uma vez que ela é o resultado da diferença de solubilidade entre o líquido e as fases sólidas, devido às condições de solidificação fora do equilíbrio. Um profundo conhecimento do modo que a segregação ocorre durante a solidificação deve ser de grande importância para as propriedades dos materiais e na concepção de processos de pós-fundição, como tratamentos térmicos. O projeto de homogeneização de dissolução de tratamentos térmicos de componentes fundidos é fortemente dependente do nível existente de microsegregação. Porém, este tratamento pode ser inviável se envolver altos custos relacionados às temperaturas e aos tempos de tratamento requeridos. A alteração das variáveis do processo de fundição visando diminuir a microsegregação durante a sua formação seria um método alternativo que necessitaria de um melhor conhecimento da relação processo-microestrutura. (MEZA *et al.*, 2013; MARTORANO, 1998).

1.2 OBJETIVOS

Considerando a importância das ligas de alumínio-níquel (Al-Ni) para as aplicações industriais e a carência na literatura de estudos de microsegregação que utilizam estas ligas, foram propostos os seguintes objetivos para este trabalho:

- Realizar revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito às teorias e trabalhos experimentais sobre estruturas de solidificação, distribuição de soluto e segregação;
- Preparar amostras de alumínio e níquel puros para realizar experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente da liga binária Al-8,5%Ni, utilizando um dispositivo refrigerado à água;
- Caracterizar a macroestrutura da liga Al-8,5%Ni, observando o tipo de estrutura formada;
- Analisar amostras de ligas Al-Ni com 2%, 3%, 4% e 8,5% de níquel em massa em relação a macrossegregação e microsegregação, solidificadas sob fluxo de calor transiente;
- Correlacionar os resultados de macro e microsegregação com as variáveis térmicas de solidificação;
- Avaliar modelos matemáticos para microsegregação de ligas binárias.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SOLIDIFICAÇÃO

A solidificação de um material é fundamentalmente um processo de transferência de calor em regime transitório ou estacionário. Para que ocorra a solidificação de um corpo é necessário que este libere determinada quantidade de calor latente ocasionando uma abrupta redução de energia, reduzindo as oscilações térmicas das moléculas e, conseqüentemente, tornando-se sólido. Para a indústria, o entendimento aprofundado deste fenômeno é de vital importância, pois ele define a qualidade do material a serem produzidos pelas siderúrgicas e também quais são as variáveis que o regem (GOMES, 2013).

É na fundição dos metais que a solidificação encontra seu mais vasto campo de aplicação. O objetivo fundamental é o de dar forma adequada ao metal, vertendo-o em estado líquido dentro da cavidade de um molde com a forma desejada, o próprio molde retira calor do metal líquido provocando sua solidificação e fixando sua forma inicial. Entretanto, apesar da extrema simplicidade do processo, durante a solidificação do metal no molde ocorrem diversos eventos que, se não forem devidamente controlados, podem comprometer o desempenho do produto final. Tais eventos podem dar origem a diversos tipos de heterogeneidades que interferem drasticamente na qualidade metalúrgica do produto final. Além das heterogeneidades físicas, geralmente decorrentes da variação do volume específico do metal (rechupe, trincas de contração, porosidades e outros tipos de defeitos), podem surgir heterogeneidades químicas (segregação de impurezas ou de elementos de liga em escala microscópica ou macroscópica) e heterogeneidades estruturais (tipo, distribuição, tamanho e orientação dos grãos cristalinos) (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978).

As características do material e o processo de solidificação influem significativamente na formação da macroestrutura, da microestrutura e na formação de defeitos. No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação (GARCIA, 2008).

2.1.1 Solidificação unidirecional vertical ascendente

Para que haja solidificação unidirecional transitória ascendente, a refrigeração do metal deve ocorrer na parte inferior da lingoteira, fazendo com que a solidificação se processe na forma vertical e de baixo para cima, ou seja, no sentido contrário da ação da gravidade, produzindo um perfil crescente de temperaturas no metal líquido em sentido ascendente, forçando o líquido mais denso a localizar-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando as correntes convectivas tanto por diferença de temperatura quanto por diferenças de concentração. A transferência de calor ocorre essencialmente por condução térmica unidirecional, o que permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos de convecção natural. Como o soluto é rejeitado na frente de solidificação, dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do

volume global de metal líquido, garantindo assim, do ponto de vista de movimentação de líquido, a estabilidade do processo de solidificação (SPINELLI, 2005).

O modelo geométrico na qual proporciona um tipo de solidificação unidirecional vertical é o modelo mais utilizado no âmbito científico, podendo mencionar diversos trabalhos e autores que já realizaram experimentos com esse equipamento (PERES, 2005; ROSA, 2007; CANTÉ, 2009; GOULART, 2010; GOMES, 2012).

O aparato experimental deve ser montado de forma que o molde refrigerado fique localizado na parte inferior do molde, gerando com isso uma solidificação no sentido vertical e de baixo para cima. Com a solidificação evoluindo em sentido contrário ao da ação da gravidade, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Como este contato é mantido permanente e estável, pode-se excluir a variável de convecção interna (refusão do soluto) presente no líquido o que faz com que o modelo seja simplificado (ROSA, 2007; GOMES, 2013). A Figura (2.1) apresenta um esquema do dispositivo de solidificação utilizado, e que também é utilizado na obtenção dos resultados deste trabalho.

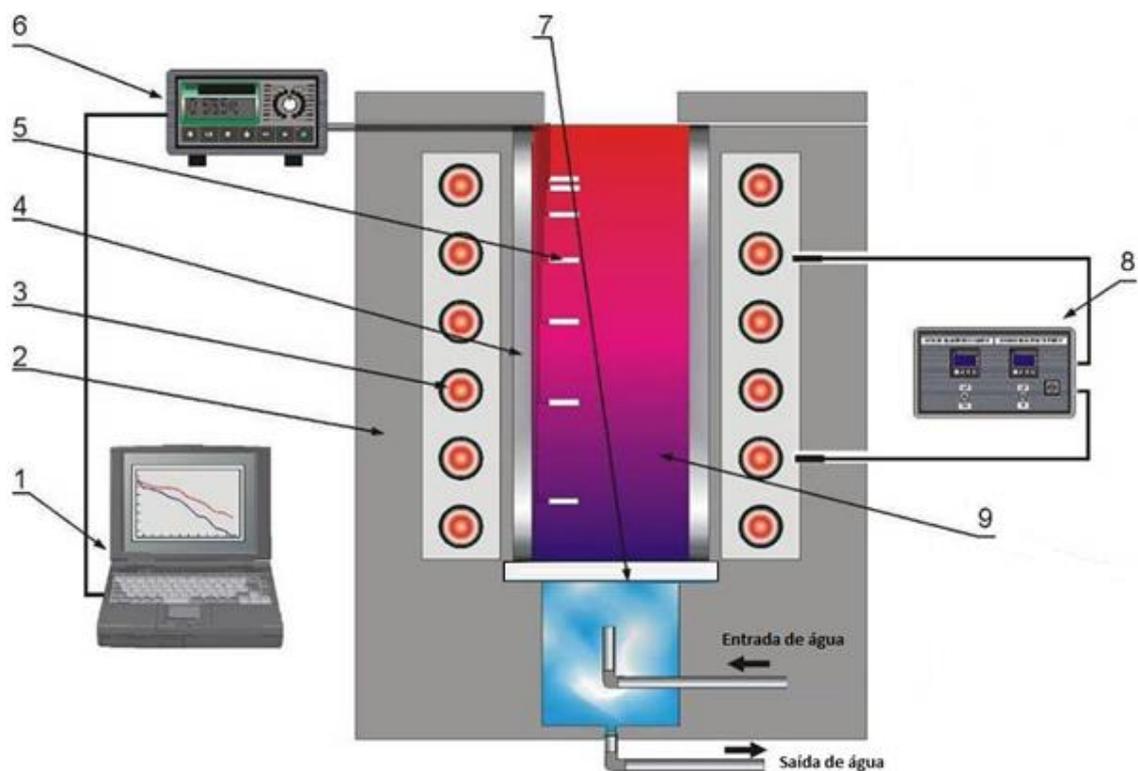


Figura 2.1. Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira; 5. Termopares; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Controle de potência do forno; 9. Metal líquido (Adaptado de ROSA, 2007).

2.2 REDISTRIBUIÇÃO DE SOLUTO

Na solidificação de uma liga binária, a diferença de concentração de soluto é expressa pelo coeficiente de distribuição (k). Ele é, por definição, a relação entre a concentração de soluto em equilíbrio no cristal solidificado (C_S) e a concentração de soluto no líquido remanescente (C_L), ou seja:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (2.1)$$

A classificação dos solutos é dada em função de k . Se k é menor do que 1, o soluto diminui o ponto de fusão do solvente; se k for maior do que 1, o soluto aumenta o ponto de fusão do solvente (DE LIMA, 1979).

O coeficiente de distribuição de soluto é definido pelo diagrama de fases, considerando-se que a linhas *liquidus* e *solidus* são aproximadamente retas (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978). A Figura (2.2) mostra as duas diferentes disposições das linhas *solidus* e *liquidus* na extremidade do diagrama de fases e bem próximo do metal puro.

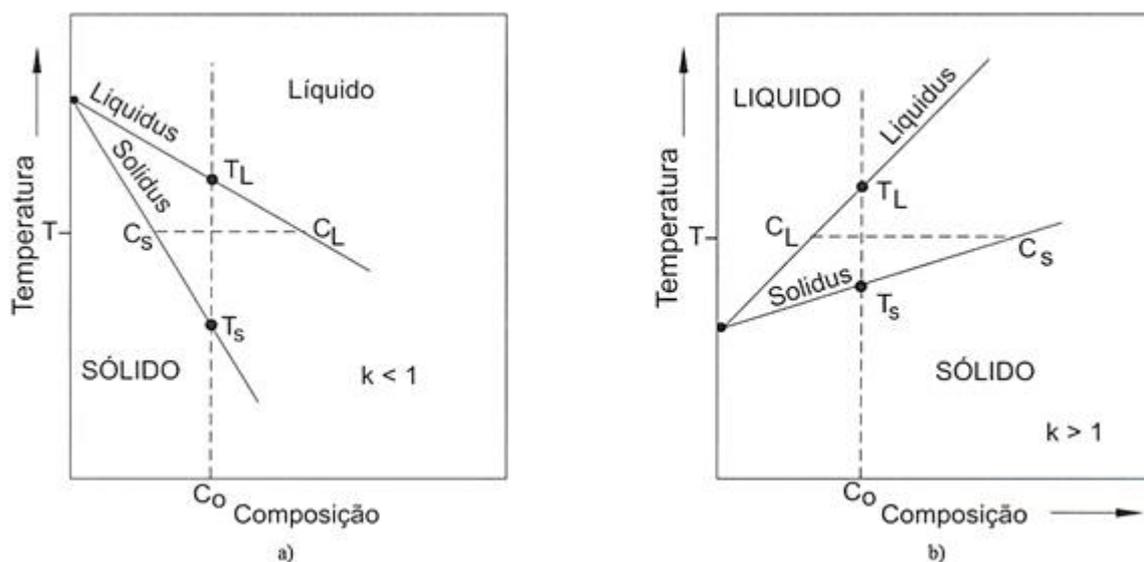


Figura 2.2. Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: a) $k < 1$; b) $k > 1$; T_L temperatura *liquidus* e T_S temperatura *solidus* (GARCIA, 2001).

Analisando-se o resfriamento de um volume de líquido de composição nominal C_0 , verifica-se que ao atingir-se a temperatura *liquidus*, o primeiro sólido a se formar deverá apresentar uma concentração menor do que a concentração do líquido que o origina, rejeitando conseqüentemente o soluto ($k < 1$), ou uma concentração maior que a nominal, rejeitando o solvente ($k > 1$). Estas rejeições provocam um acúmulo de soluto ou solvente junto à interface sólido/líquido. As mobilidades destes constituintes, determinadas pela difusão no sólido e no líquido, pela convecção natural ou forçada no líquido, e pela condição em que se desenvolve a solidificação (equilíbrio ou não), é que irão determinar a forma final do perfil de concentração de soluto no sólido formado (GARCIA, 2001).

2.2.1 Solidificação em equilíbrio

A solidificação ocorre em equilíbrio quando o avanço da fronteira sólido/líquido é suficientemente lento para permitir que o soluto rejeitado seja uniformemente misturado ao volume de líquido por difusão e por movimentação do fluido, e que o movimento de soluto no sólido formado seja capaz de manter sua composição uniforme e em equilíbrio com a composição do líquido. Devido ao baixo valor da difusividade (taxa com a qual os átomos podem mover-se no líquido) no sólido, a solidificação em condições de equilíbrio não é normalmente observada na prática. Ela só pode ocorrer se a cinética de avanço da interface sólido/líquido é de menor intensidade quando comparada com a cinética de difusão de soluto no sólido e se a distância de difusão for pequena. Na solidificação de ligas metálicas, os casos que mais se aproximam desta situação de equilíbrio são aqueles onde o soluto é um intersticial de alta mobilidade atômica, como por exemplo nos aços nos quais o soluto a ser considerado seja o carbono (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978; GARCIA, 2001).

Inicialmente, após resfriamento do líquido para uma temperatura abaixo da temperatura *liquidus*, ocorre nucleação, e a primeira quantidade de sólido a se formar terá composição kC_0 (considerando-se $k < 1$). Com o resfriamento posterior, a quantidade de sólido aumenta à medida que a temperatura cai e, ao mesmo tempo, a quantidade de soluto aumenta, tanto no sólido como no líquido. As composições do líquido e do sólido são dadas pelos pontos nas linhas *liquidus* e *solidus*, respectivamente, e a correlação entre a fração solidificada (f_s) e tais composições, durante o intervalo de solidificação, pode ser obtida através da Regra da Alavanca (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978):

$$f_s = \frac{C_L - C_0}{C_L - C_S} \quad (2.2)$$

O fundamental no processo de solidificação em equilíbrio é que o líquido de composição inicial uniforme C_0 , torna-se um sólido de composição uniforme, também igual a C_0 , exatamente como o previsto pelo diagrama de equilíbrio de fases.

2.2.2 Solidificação fora do equilíbrio

Na maior parte das situações práticas, as difusividades relativas de soluto nas fases líquida e sólida são tais que as variações de composição no sólido podem ser desprezadas. No exame da solidificação em condições fora do equilíbrio dois casos extremos devem ser considerados. Primeiro, o aumento de soluto no líquido pode ser disperso somente por difusão. Alternativamente, devem existir no líquido condições de mistura total que espalham o excesso de soluto rapidamente através do volume de líquido. Nesses casos, admite-se a hipótese de que as variações de concentração só ocorrerão no sólido após a solidificação (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978).

Redistribuição de soluto no líquido apenas por difusão

Neste tipo de caso, como a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v) não é suficientemente baixa para permitir solidificação em equilíbrio, haverá a formação de uma camada

enriquecida de soluto junto à esta interface (Fig. 2.3), desde que $kC_0 < C_0$. Durante a solidificação, o primeiro sólido a se formar terá composição kC_0 , e até que o sólido atinja a composição C_0 , o processo passa por um transiente inicial (GARCIA, 2001), mas a seguir ocorrerá um regime permanente em que a velocidade de rejeição de soluto é justamente igual à velocidade de difusão a partir da interface. A composição do líquido nas regiões distantes da interface será significativamente diferente de C_0 somente nos últimos estágios de solidificação. Em consequência, isso origina um estado de transiente final (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978).

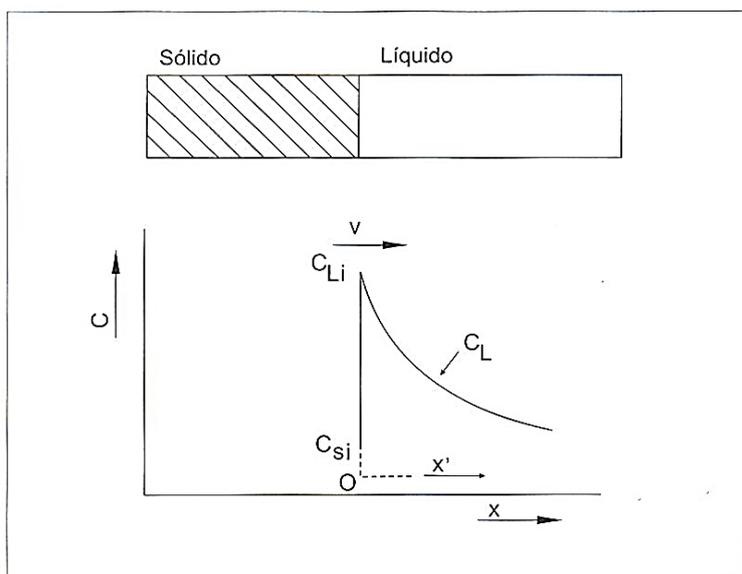


Figura 2.3. Perfil de soluto no líquido a partir da interface sólido/líquido: v – velocidade de deslocamento da interface S/L; x – distância a partir da superfície da barra; x' – distância a partir da interface S/L; C_{Si} e C_{Li} – respectivamente concentrações de soluto do sólido e do líquido na interface (GARCIA, 2001).

Transiente Inicial

Uma solução exata para o perfil de soluto no transiente inicial foi desenvolvida por Smith *et al.* (1955), e é dada por:

$$C_S = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{v}{2D}} x + (2k - 1) \exp \left[-k(1 - k) \frac{v}{D} x \right] \operatorname{erf} \left[\frac{(2k - 1) \sqrt{\frac{v}{D}} x}{2} \right] \right\} \quad (2.3)$$

Onde D é o coeficiente de difusão do soluto no líquido.

A literatura apresenta também uma solução aproximada desenvolvida por Tiller *et al.* (1953), dada pela seguinte expressão:

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k) \exp \left(-\frac{kv}{D} x \right) \right] \quad (2.4)$$

A Equação (2.4), embora bastante mais simples, consiste em uma aproximação muito boa da solução exata e pode ser aplicada no cálculo do perfil de soluto no transiente inicial, sem introduzir erros significativos (GARCIA, 2001).

Estado Estacionário

Quando o processo alcança o estado estacionário, as concentrações de soluto na interface sólido/líquido, conforme a Fig. (2.3), são dadas respectivamente por $C_{Si} = C_0$ e $C_{Li} = C_0/k$. O fluxo de soluto em um eventual elemento de volume localizado à frente desta interface, resulta do soluto movimentado por difusão em função do perfil de soluto acumulado, e do efeito cinético decorrente do deslocamento da interface (GARCIA, 2001).

Para o estado estacionário, a solução para o perfil de soluto acumulado à frente da fronteira de solidificação é dado pela seguinte equação:

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{(1-k)}{k} \exp\left(-\frac{v}{D} x'\right) \right] \quad (2.5)$$

Transiente Final

A literatura apresenta uma solução para o perfil de soluto no transiente final, desenvolvida por Smith *et al.* (1955), representada pela seguinte expressão:

$$C_S = 1 + 3 \frac{1-k}{1+k} \exp\left(-\frac{2v}{D} x\right) + 5 \frac{(1-k)(2-k)}{(1+k)(2+k)} \exp\left(-\frac{6v}{D} x\right) + \dots \\ + (2n+1) \frac{(1-k)(2-k) \dots (n-k)}{(1+k)(2+k) \dots (n+k)} \exp\left(-\frac{n(n+1)v}{D} x\right) \quad (2.6)$$

Redistribuição de soluto por mistura completa no líquido sem difusão no sólido

De acordo com Garcia (2001), existe um caso simples, e bastante útil na análise da evolução do perfil de soluto na solidificação, que consiste em assumir que o soluto se encontra homogeneamente distribuído no líquido durante todo o processo, e que o movimento de soluto por difusão no sólido formado seja mínimo a ponto de poder ser desconsiderado. Esta hipótese de concentração homogênea no líquido, é bastante razoável para elevados coeficientes de difusão no líquido e para pequenos tamanhos da amostra ou sistemas considerados, em relação à espessura da camada limite de difusão.

A segunda hipótese, de fluxo por difusão desprezível no sólido formado, se cumpre na medida em que a mobilidade do soluto na rede do solvente seja dificultada, como por exemplo no caso de cobre como soluto na rede do alumínio atuando como solvente. Trata-se neste caso, da movimentação de um soluto de raio atômico próximo ao do solvente e em uma rede densamente compactada, como a cúbica de faces centradas do alumínio, o que conduz a um fluxo mínimo de soluto durante o tempo de solidificação da amostra ou sistema considerado.

A forma da distribuição final do soluto pode ser calculada pela seguinte equação:

$$C_S = kC_0(1 - f_S)^{(k-1)} \quad (2.7)$$

A Equação (2.7) é conhecida na literatura especializada como Equação de Scheil e permite quantificar o perfil de concentração de soluto no sólido formado para o caso de mistura completa no líquido e com ausência de difusão no sólido. Como o soluto rejeitado durante o processo é sempre homogeneamente distribuído no líquido, tudo se passa como se a cada avanço da fronteira sólido/líquido uma nova liga de composição mais rica em soluto fosse submetida à solidificação, até o limite imposto pelo diagrama de fases. Este limite seria o líquido de composição eutética em equilíbrio com o sólido de composição com concentração máxima de soluto. A partir deste ponto, todo o líquido remanescente estaria com a composição eutética (GARCIA, 2001).

Como não há transporte de massa no sólido, a Eq. (2.7) permite calcular o perfil de concentração após término da solidificação. Esta equação fornece um limite máximo para o nível de microsegregação (MARTORANO e CAPOCCHI, 2000).

2.3 SEGREGAÇÃO

De acordo com Garcia (2001), a segregação na solidificação pode ser entendida como qualquer diferença de concentração produzida em relação a uma distribuição uniforme de elementos químicos. Ela manifesta-se em uma liga ou em um componente impuro como resultado da rejeição de soluto na fronteira sólido/líquido, seguida por sua redistribuição durante a evolução do processo de solidificação através de mecanismos de transporte de massa. O líquido enriquecido de soluto pode movimentar-se por diferentes efeitos, tais como:

- Movimento do líquido durante o preenchimento do molde;
- Convecção causada por diferenças de densidade provocadas pela presença de diferenças de temperatura;
- Convecção causada por diferenças de densidade decorrente de diferenças de composição no líquido;
- Flutuação ou decantação de cristais em crescimento no líquido e movimento de líquido provocado por contrações térmicas ou volumétricas que acompanham a transformação líquido/sólido.

O fenômeno da segregação ocorre em todos os materiais metálicos, pois eles contêm elementos ou impurezas que são distribuídos durante a solidificação. De uma forma geral, a segregação pode modificar as propriedades físicas e químicas de forma localizada, e baseada na escala de segregação, pode-se classificá-la em dois tipos: macrossegregação e microsegregação. A macrossegregação ocorre em nível macroscópico (no próprio lingote), enquanto que a microsegregação ocorre em nível microscópico (contornos de grãos, estrutura interdendríticas ou intercelular) e consiste na variação na distribuição da composição química ao nível microestrutural (GOMES, 2012).

2.3.1 Macrossegregação

Segundo Ferreira (2004), a macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de líquido ou sólido que, através de mecanismos específicos, provoca uma distribuição da composição química de soluto ao longo do componente e que difere da composição média esperada. Os fatores que influenciam no surgimento desse tipo de segregação são:

- Contração devido a solidificação e movimento de líquido interdendrítico;
- Diferenças de densidade causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças em composição;
- Forças de origem externa ao sistema metal/molde como as forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos;
- Deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão aplicada;
- Formação de bolhas de gás.

Atualmente a macrossegregação verificada em lingotes é atribuída a um movimento de líquido ou sólido dentro da zona de solidificação. Fases altamente segregadas estão presentes na zona sólido/líquido durante a solidificação. O deslocamento físico destas fases em distâncias macroscópicas provocaria a macrossegregação. O deslocamento desse material dentro do lingote poderia ser normal ou paralelo a direção de crescimento (DE LIMA, 1979).

A macrossegregação é avaliada normalmente através da relação (GARCIA, 2001):

$$\Delta C = \bar{C}_s - C_0 \quad (2.8)$$

Onde C_0 é a composição inicial da liga e \bar{C}_s é a composição média em determinado ponto após a solidificação. A macrossegregação pode também ser avaliada por um índice de segregação ou razão de segregação, dado por:

$$\frac{C_{m\acute{a}x}}{C_{m\acute{i}n}} \text{ ou } \frac{(C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n})}{(C_0)} \quad (2.9)$$

Em que os subscritos representam composição máxima e mínima, respectivamente. A segregação é considerada positiva quando $\bar{C}_s > C_0$ e negativa quando $\bar{C}_s < C_0$.

De acordo com Nadella *et al.* (2008), o movimento relativo entre a fase sólida e líquida e a rejeição de soluto pela fase sólida são duas condições essenciais para formar a macrossegregação. Em um nível prático, a macrossegregação depende de uma série de parâmetros:

- Uns que são específicos de liga, como a composição da liga, refino de grão, coeficiente de partição de soluto;
- E outros específicos do processo, como velocidade de solidificação, temperatura de fusão, superaquecimento e taxa de resfriamento, temperatura de vazamento, além da tecnologia específica empregada no processo de solidificação como o tamanho e a forma do lingote.

A macrossegregação pode ser dividida em três categorias: segregação normal, segregação inversa e segregação por gravidade.

Segregação normal

De Lima (1979) descreve a segregação normal como sendo aquela que se verifica pela rejeição de soluto que existe normalmente adiante da interface sólido/líquido durante a solidificação progressiva. Já Campos Filho e Davies (1978) afirmam que este tipo de segregação é normalmente associado ao movimento de uma interface sólido/líquido planar, ou quase planar, através do líquido, sendo considerado, em termos das distribuições de soluto paralelas à direção de crescimento.

Para ligas com $k < 1$, o centro da peça ou lingote apresentará uma concentração de soluto muito mais elevada que a da superfície, decorrente da rejeição de soluto na interface sólido/líquido e a acumulação desse soluto no final da solidificação na região central da peça (GARCIA, 2001). A variação final da composição da superfície ao centro de um lingote que se espera no caso de segregação normal está esquematizada na Fig. (2.4), onde o ponto 0 é a parede e o ponto $L/2$ representa o centro do lingote.

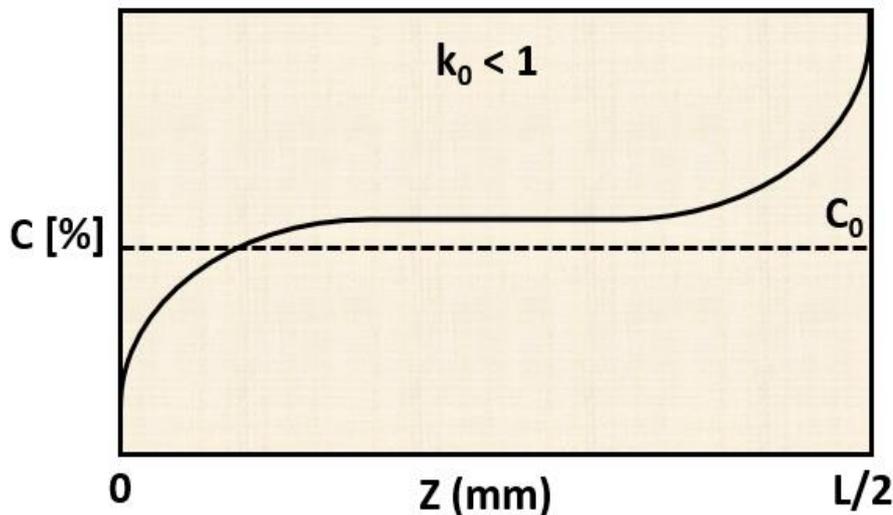


Figura 2.4. Variação final da composição de um lingote colunar após segregação normal (DANTAS, 2014).

Segregação inversa

Contrária à segregação normal, a segregação inversa é caracterizada por concentrações de soluto maiores que a composição nominal da liga nas regiões próximas da superfície, conforme esquema da Fig. (2.5), é causada pelo movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da frente sólido/líquido. Deste modo, sob determinadas condições de solidificação pode-se observar uma variação da composição média com a distância a partir da superfície da peça ou lingote. Para ligas com $k < 1$, espera-se que a última fração de líquido remanescente seja rica em soluto.

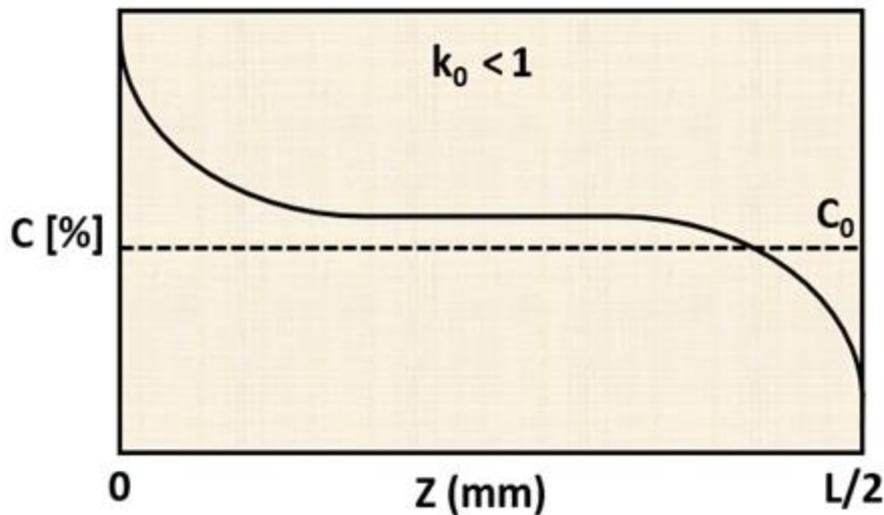


Figura 2.5. Variação final da composição de um lingote colunar após segregação inversa (DANTAS, 2014).

Entretanto, em condições de apreciável crescimento dendrítico, os canais interdendríticos contêm líquido com elevada concentração de soluto devido a difusão lateral deste elemento constituinte da liga. Para a maioria dos metais, ocorre contração durante a solidificação e o líquido interdendrítico com elevado teor de soluto é compelido a escoar buscando regiões mais frias do sistema, ou seja, em direção a raiz das dendritas, produzindo concentração de soluto anormal nas regiões mais externas do lingote. Esta condição é denominada de segregação inversa, porque a distribuição de soluto é oposta àquela esperada para a segregação normal onde o centro do lingote apresenta teores de soluto maiores que a superfície (GOMES, 2012).

Segregação por gravidade

Quando constituintes líquidos ou sólidos se separam em função de diferenças de massa específica, provocam a formação de um tipo de segregação conhecida como segregação por gravidade. Essas diferenças de massa específica causam a flutuação ou a decantação de fases líquidas ou sólidas de diferentes composições (Fig. 2.6). Ocorrendo, por exemplo, a formação de dendritas livres, sua massa específica em relação ao líquido em que estão contidas é que determina sua direção durante o movimento. Se esses grãos dendríticos apresentarem massa específica superior à do líquido, eles irão decantar, provocando a formação de uma zona de segregação negativa na base da peça ou lingote (para ligas com $k < 1$), uma vez que os cristais formados inicialmente têm menor concentração de soluto e darão origem a uma região de concentração menor que a média (GARCIA, 2001; DANTAS, 2014).

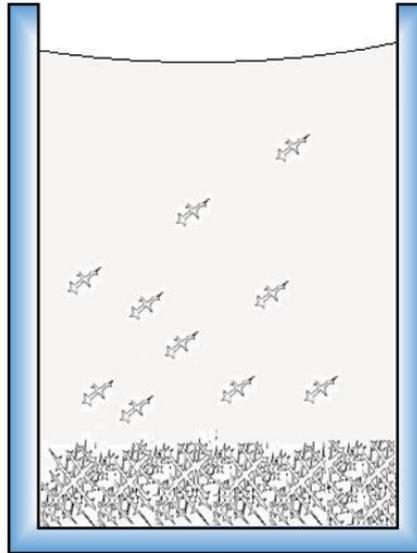


Figura 2.6. Segregação por gravidade devido a diferença de massa específica das dendritas e do líquido (DANTAS, 2014).

2.3.2 Microsegregação

A microsegregação é a segregação de curto alcance e refere-se à modificação de composição em função da rejeição de soluto entre ramificações celulares ou dendríticas ou no máximo entre contornos de grãos (GARCIA, 2001). É de interesse deste trabalho analisar apenas o caso da microsegregação interdendrítica, que é baseado no estudo do Garcia (2001).

Microsegregação interdendrítica

A análise da microsegregação na solidificação dendrítica é bastante complexa, pois o soluto se distribui por todo o emaranhado da rede dendrítica. Entretanto, costuma-se avaliar os perfis de soluto que decorrem da microsegregação, a partir de simplificações na geometria da ramificação dendrítica primária. Os valores de concentração de soluto partem de um mínimo no centro da ramificação primária atingindo seu ponto máximo no centro da região interdendrítica.

A Equação (2.10) é utilizada para o cálculo do perfil de soluto que se distribui lateralmente à ramificação dendrítica primária. A solidificação dendrítica é função de um grau de super-resfriamento constitucional elevado.

$$C_{Si} = kC_0 \left[\frac{a_t}{k-1} + \left(1 - \frac{a_t k}{k-1} \right) (1 - f_S)^{k-1} \right] \quad (2.10)$$

Onde C_{Si} é a concentração de soluto do sólido na interface, a_t é um parâmetro da solidificação e f_S é a fração solidificada.

É interessante notar que, no limite em que $a_t = 0$, essa equação recai na Equação de Scheil (Eq. 2.7), que descreve o perfil de soluto na solidificação normal em condições de mistura completa no líquido e

ausência de difusão no estado sólido, e que servirá para avaliar quantitativamente o perfil de microsegregação interdendrítica.

Na prática, a microsegregação é avaliada pelo índice de microsegregação (I_S), que é definido pela relação entre a concentração máxima de soluto ($C_{máx}$) e a correspondente concentração mínima de soluto ($C_{mín}$) após a solidificação, ou seja:

$$I_S = \frac{C_{máx}}{C_{mín}} \quad (2.11)$$

Quando $I_S = 1$, o material é homogêneo e não apresenta indício de microsegregação, e quando difere consideravelmente da unidade significa que a microsegregação atuou de forma significativa sobre o sólido formado e vai influenciar suas características mecânicas.

Para avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação, faz-se uma varredura com microsonda eletrônica entre dois braços dendríticos primários adjacentes passando por toda a região interdendrítica ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada. A Figura (2.7) mostra uma análise partindo da região interdendrítica, passando por uma ramificação secundária e terminando na região interdendrítica, para uma amostra de aço de baixa liga, onde se nota que o mínimo de soluto ocorre no centro da ramificação dendrítica (GARCIA, 2001).

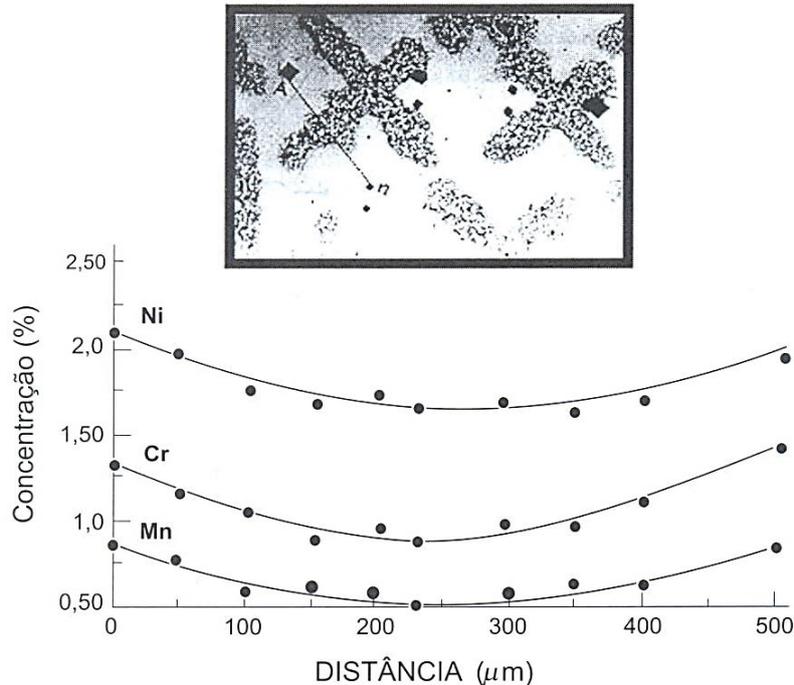


Figura 2.7. Distribuição de soluto para um aço de baixa liga, distância A-n (GARCIA, 2001).

Deve-se notar que a estrutura dendrítica é tridimensional e frequentemente os braços dendríticos não estão bem definidos no plano examinado. Estes aspectos causam dificuldades na escolha dos caminhos

para o levantamento dos perfis de concentração. Mesmo quando a estrutura permite que se definam caminhos análogos aos mostrados na Fig. (2.8), a comparação entre perfis obtidos em diferentes dendritas da mesma amostra ou amostras diferentes deve ser feita com cautela. As técnicas de medidas de perfis de concentração através de braços de dendrita são muito dependentes da morfologia da estrutura, dificultando, muitas vezes, a comparação do nível de microsegregação entre duas amostras com estruturas dendríticas diferentes (MARTORANO, 1998).

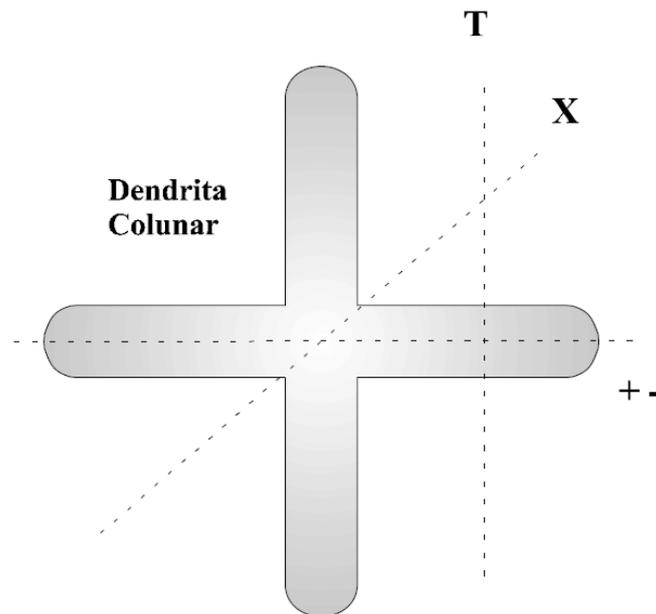


Figura 2.8. Caminhos de microanálises do tipo "X", "T" e "+-" definidos por Kattamis e Flemings (1965) para obtenção dos perfis de concentração de soluto (MATORANO, 1998).

Modelos matemáticos para medida da microsegregação

Métodos experimentais e métodos analíticos são utilizados para prever o grau de microsegregação. A bem conhecida equação de Scheil (Eq. 2.7) é um deles, e ela considera que não há difusão no sólido, que existe difusão infinita no líquido e que o equilíbrio termodinâmico na interface sólido/líquido é descrito por um coeficiente de redistribuição (MEZA *et al.*, 2013).

A equação de Scheil, porém, é restrita apenas para as situações nas quais o fluxo de soluto no sólido é insignificante, a ponto de ser desprezado. Nos casos em que a difusão no sólido é apreciável, a alteração contínua na concentração de soluto do sólido que ocorre à medida que a solidificação progride tem de, necessariamente, ser levada em consideração na quantificação final do perfil de soluto (GARCIA, 2001). Esta situação, em que o tipo de difusão é conhecido como difusão de retorno em função de ocorrer em sentido contrário ao da evolução da solidificação, já foi objeto de estudo por vários autores na literatura especializada (BRODY e FLEMINGS, 1966; CLYNE e KURZ; 1981; OHNAKA; 1986; KOBAYASHI, 1988).

Embora a influência de variáveis em escala macro, como gradiente de temperatura (G_L), velocidade de deslocamento da interface (v) e taxa de resfriamento (\dot{T}), sobre o crescimento de células e dendritas

ter sido amplamente estudada, a literatura é carente de estudos sobre a influência da cinética de solidificação nos perfis microsegregação intercelulares e interdendríticas (MEZA *et al.*, 2013).

Burton *et al.* (1953) propuseram a inclusão da velocidade de deslocamento da interface (v) para os modelos analíticos de microsegregação, substituindo k por k_{ef} , um coeficiente de distribuição eficaz, dado por:

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1 - k)\exp(-v\delta/D)} \quad (2.12)$$

Onde k é o coeficiente de distribuição, v é a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido, δ é a espessura da camada limite de difusão no líquido e D é a difusão de soluto no líquido.

A Equação (2.12) permite avaliar a influência da velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido sobre o valor do coeficiente de distribuição, ainda que somente para velocidades nas quais prevalecem condições que permitem admitir equilíbrio local entre sólido e líquido nessa interface (GARCIA, 2001).

A expressão de k_{ef} , dada pela Eq. (2.12), pode ser aplicada na análise de redistribuição de soluto de sistemas finitos, desde que seu comprimento seja significativamente maior que o tamanho da camada limite de difusão no líquido. Para tanto, basta utilizar as relações que permitem quantificar o perfil de soluto, desenvolvidas anteriormente, substituindo-se o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k), pelo valor do correspondente k_{ef} , dentro de sua faixa de definição ($k \leq k_{ef} \leq 1,0$):

$$C_S = k_{ef}C_0(1 - f_S)^{(k_{ef}-1)} \quad (2.13)$$

A Equação (2.13) é um modelo adaptado da equação de Scheil, e ela descreve a microsegregação de soluto de uma maneira mais exata, pois considera a difusão do soluto no líquido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A primeira parte deste trabalho consistiu no preparo, fusão e solidificação unidirecional ascendente da liga binária Al-8,5%Ni. O resumo dos procedimentos realizados são descritos a seguir:

- 1) A liga foi fundida inicialmente dentro de um cadinho de grafite ligado a carbono AGF-8, fabricação Salamander GF, com capacidade de 0,9 L em um forno tipo mufla, da Elektro Therm, modelo Linn. Para a obtenção da temperatura *liquidus*, utilizou-se um termopar tipo K (*chromel-alumel*) com isolamento mineral e diâmetro de 1,5 mm, fabricação Ecil Temperatura Industrial, que foi inserido no interior do metal líquido e um aquisitor de dados, da *National Instruments*, modelo *Hi-Speed USB Carrier*, para realizar a captação dos dados térmicos.
- 2) Feito isso, o metal líquido foi vertido dentro de uma lingoteira, posicionada no interior do forno experimental, onde foi novamente fundido através das resistências elétricas do próprio forno de solidificação até atingir uma temperatura em torno de 5% acima da temperatura *liquidus* aferida. E quando chegou a 3% acima da temperatura *liquidus*, foi acionado o resfriamento unidirecional com água. Todo o monitoramento e registros térmicos foram feitos através de termopares inseridos ao longo da lingoteira, a partir da chapa-molde, e com o sistema de aquisição de dados.
- 3) Em seguida, foram realizados cortes no lingote, retirando uma amostra central para fazer análise macroestrutural e de macrossegregação.

Nesta segunda parte do trabalho, além da liga Al-8,5%Ni, foram utilizadas amostras de ligas Al-Ni com 2%, 3% e 4% de níquel em massa, preparadas em trabalho prévio (GOMES, 2013). Todas as ligas foram analisadas em relação à macrossegregação e somente as ligas Al-Ni com 2%, 3% e 4% de níquel foram analisadas em relação à microssegregação.

A metodologia experimental conduzida durante esta segunda parte do trabalho consiste basicamente nas seguintes etapas: i) Análise macroestrutural; ii) Análise de macrossegregação (fluorescência de raios-X) de todas as ligas; iii) Análise de microssegregação (microscopia eletrônica de varredura) das ligas Al-Ni com 2%, 3% e 4% de níquel; iv) Análise de modelos matemáticos para prever a microssegregação.

3.1 CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL

Para a realização da caracterização macroestrutural, realizaram-se cortes no lingote obtido experimentalmente, conforme esquema ilustrativo apresentado na Fig. (3.1). Pode-se observar que a amostra utilizada para este fim é obtida a partir do centro do lingote, evitando a perda de direcionalidade da estrutura devido à fuga de calor pelas paredes laterais da lingoteira, nos sentidos longitudinais e transversais ao fluxo de calor.

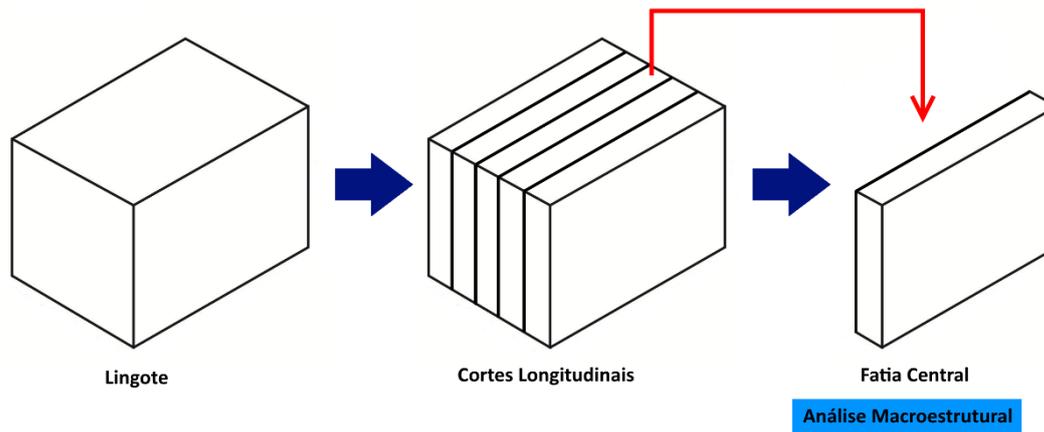


Figura 3.1. Esquema ilustrativo da sequência dos cortes necessários para a análise macroestrutural.

Os cortes longitudinais foram realizados com uma serra de fita circular, fabricação Franho, modelo FM 500, com uma baixa velocidade de avanço da serra e com refrigeração contínua, de forma a evitar mudanças microestruturais ocasionadas pela elevação de temperatura. A perda de material durante o procedimento foi registrada em torno de $1,4 \pm 0,2$ mm, que é a espessura da serra.

3.1.1 Procedimento Metalográfico para Caracterização Macroestrutural

Após os cortes longitudinais realizados com a serra de fita, separou-se a fatia central do lingote e uma de suas faces foi lixada manualmente com lixa d'água, na sequência de crescimento da granulometria: 80, 100, 220, 320, 400 e 600 μ mesh, para posterior ataque químico.

O reagente químico utilizado, sugerido pela ASM Metals Handbook (2010), foi uma solução aquosa de 10% de NaOH; a superfície a ser analisada foi imersa de 5 a 15 min na solução cáustica aquecida entre 60°C a 70°C e lavadas em sequência com água corrente.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MACROSSEGREGAÇÃO

Para a caracterização da macrossegregação de soluto ao longo do comprimento do lingote, utilizou-se uma amostra obtida da fatia central do lingote, conforme esquema ilustrativo dos cortes apresentados na Fig. (3.2). A altura do lingote é dada em função das dimensões internas da lingoteira, que possui altura de 60 mm.

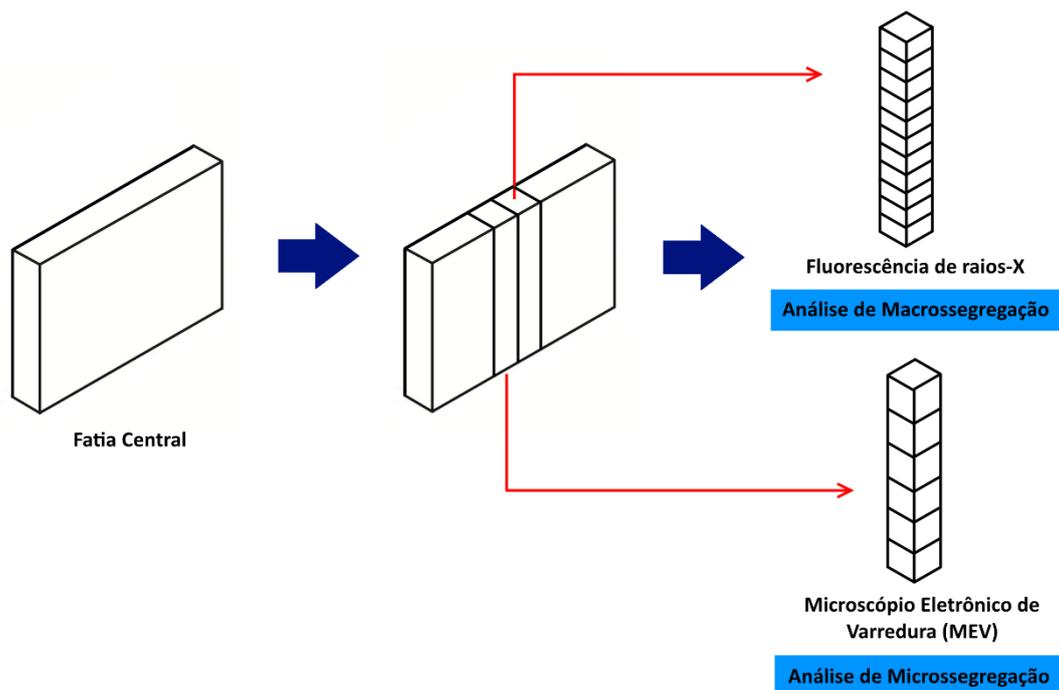


Figura 3.2. Esquema ilustrativo da sequência dos cortes necessários para a análise de segregação.

Na amostra que será feita a análise de macrossegregação, os cortes transversais, com aproximadamente 3 mm de altura, foram realizados com uma *cut-off* de precisão da Struers, utilizando disco de corte 30A20 com espessura de 0,8 mm, sob constante refrigeração (Fig. 3.3).



Figura 3.3. *Cut-off* de precisão utilizada para cortar a amostra para análise de segregação.

A amostra da liga Al-8,5%Ni foi fatiada em pedaços de aproximadamente 3 mm de espessura, totalizando 18 pedaços, como pode ser visto na Fig. (3.4).



Figura 3.4. Amostra do centro do lingote da liga Al-8,5%Ni para análise de segregação.

Após a realização dos cortes, as amostras foram devidamente identificadas e limpas em ultrassom e álcool, a fim de eliminar qualquer tipo de impureza. Feito isso, elas foram levadas, juntamente com as amostras das ligas Al-2%Ni, Al-3%Ni e Al-4%Ni, para o Instituto de Química da Universidade de Brasília para que suas faces fossem analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva, fabricação Shimadzu, modelo EDX-720 (Fig. 3.5).



Figura 3.5. Espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva.

Este equipamento utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). Ele detecta estes raios-X e, semiquantitativamente, determina quais elementos estão presentes no material, gerando arquivos com as porcentagens encontradas.

Com a composição dos elementos aferida em cada pedaço de amostra, foi possível fazer o perfil experimental de macrossegregação de soluto para cada uma das ligas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROSSEGREGAÇÃO

Para a realização da caracterização da microssegregação, utilizou-se a outra amostra obtida da fatia central do lingote, conforme esquema ilustrativo dos cortes apresentados na Fig. (3.2). Os cortes transversais também foram realizados com a *cut-off* de precisão da Struers, com refrigeração constante.

3.3.1 Procedimento metalográfico para caracterização da microssegregação no MEV

Após os cortes na *cut-off*, as amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas a frio com resina poliéster para posterior procedimento metalográfico.

As amostras embutidas foram lixadas sequencialmente por lixas d'água de granulometria 100, 220, 300, 600, 1200 e 2500 μ mesh em uma politriz lixadeira motorizada, fabricação Pantec, modelo Polipan-U (Fig. 3.6). A cada troca de lixa, como é de praxe, o sentido de lixamento foi rotacionado em 90° em relação aos riscos deixados pela lixa anterior.



Figura 3.6. Politriz lixadeira motorizada.

Com as amostras lixadas e limpas, elas foram polidas com o abrasivo pasta de diamante Pantec de 3 μ m. O polimento foi realizado com tecido apropriado de 3 μ m na mesma politriz, tornando, assim, a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico.

A revelação das microestruturas ocorreu mediante imersão das amostras em uma solução de Keller (10 ml de ácido fluorídrico concentrado + 15 ml de ácido clorídrico concentrado + 25 ml de ácido nítrico

concentrado + 50 ml de água destilada) por um tempo entre 30 e 90 segundos. Feito o ataque químico, as amostras estão prontas para serem analisadas microscopicamente.

3.3.2 Procedimento para quantificação da microsegregação em MEV

Para utilizar o microscópio eletrônico de varredura (MEV), foi necessário desembutir todas as amostras, pois a resina utilizada dificultou excessivamente a geração de vácuo do equipamento. Para isso, foi colocado sobre a face polida das amostras um pedaço de algodão preso com fita adesiva, tomando o cuidado necessário para não arranhar as amostras. Finalmente, com o auxílio de uma morsa, as resinas foram comprimidas até as resinas serem quebradas.

Para fazer a análise de microsegregação foi utilizado o MEV, fabricação Jeol, modelo JSM-7100F, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Confocal Laser, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília (Fig. 3.7).



Figura 3.7. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado na caracterização da microsegregação.

Foi utilizada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para fazer a aferição da porcentagem dos elementos de liga nas amostras. Para isso, o caminho de microanálises escolhido foi o do tipo "+-", conforme mostrado na Fig. (2.7), definidos por Kattamis e Flemings (1965) para obtenção dos perfis de concentração de soluto.

3.4 MODELOS MATEMÁTICOS PARA ANÁLISE DA MICROSSEGREGAÇÃO

Foi utilizado o modelo de Burton *et al.* (1953) para traçar o perfil da concentração de soluto, que é dado pela Eq. (2.13). Para o cálculo do coeficiente de distribuição eficaz (k_{ef}), foi preciso saber o valor

do coeficiente de distribuição (k), o valor da velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v) para cada posição dos termopares utilizados na solidificação e o valor da relação δ/D .

Com os valores dos coeficientes de distribuição eficaz encontrados em função das velocidades de deslocamento, foi possível traçar os gráficos teóricos de concentração de soluto no líquido (C_s) versus a fração solidificada (f_s). A equação de Scheil (Eq. 2.7) também foi utilizada para ser comparada com as concentrações experimentais e com o resultado do modelo de Burton *et al.* (1953).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO MACROESTRUTURAL

A Figura (4.1) apresenta a macroestrutura da fatia central do lingote da liga Al-8,5%Ni com solidificação unidirecional vertical ascendente.



Figura 4.1. Macroestrutura da fatia central do lingote da liga Al-8,5%Ni.

A formação de grãos colunares com boa direcionalidade no sentido vertical podem ser observados ao longo do lingote da liga Al-8,5%Ni, atestando a extração direcional do fluxo de calor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MACROSSEGREGAÇÃO

A caracterização da macrosseguração foi realizada ao longo do comprimento dos lingotes. Os resultados da fluorescência de raios-X foram organizados em tabelas para que fossem gerados os gráficos de macrosseguração.

As Figuras (4.2) a (4.5) mostram a distribuição experimental de soluto ao longo do comprimento do lingote durante o curso da solidificação ascendente para todas as ligas estudadas.

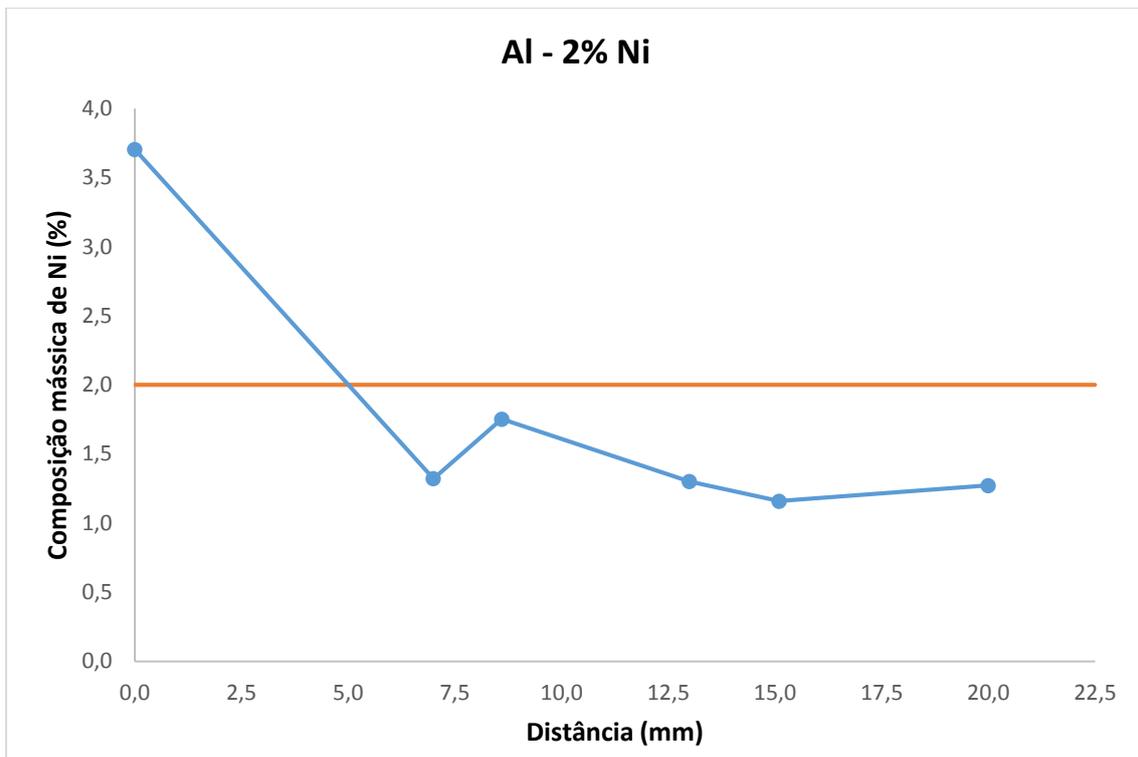


Figura 4.2. Perfil experimental da macrosegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-2%Ni.

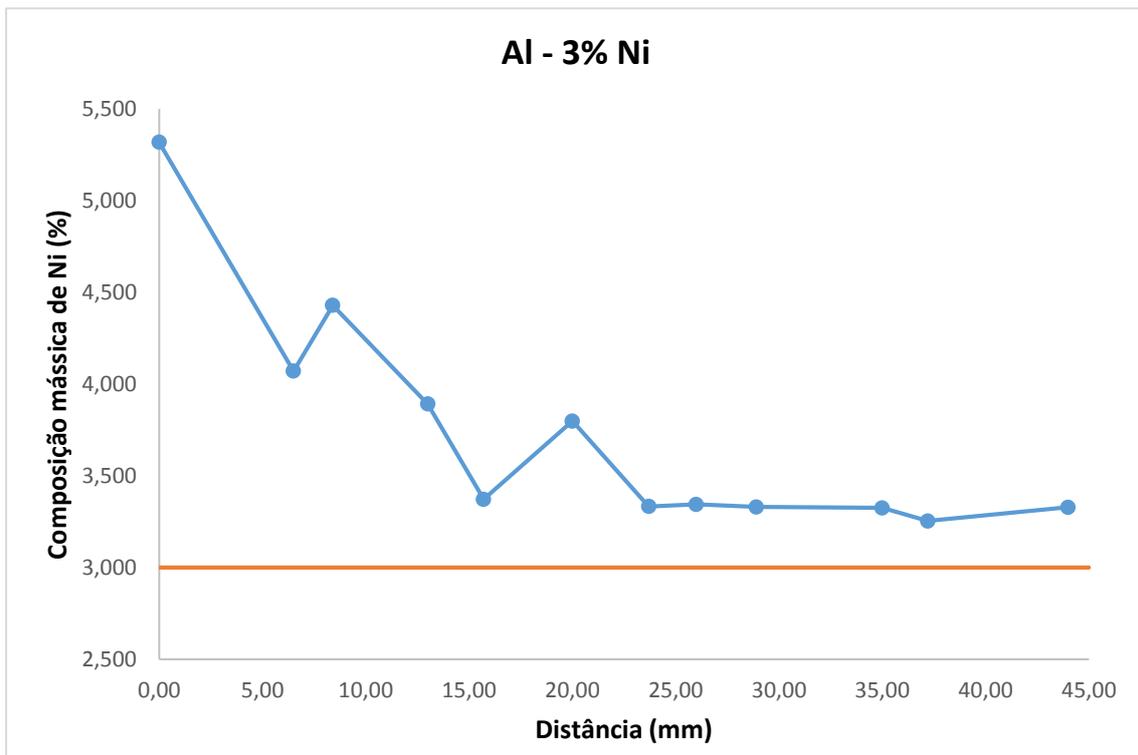


Figura 4.3. Perfil experimental da macrosegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-3%Ni.

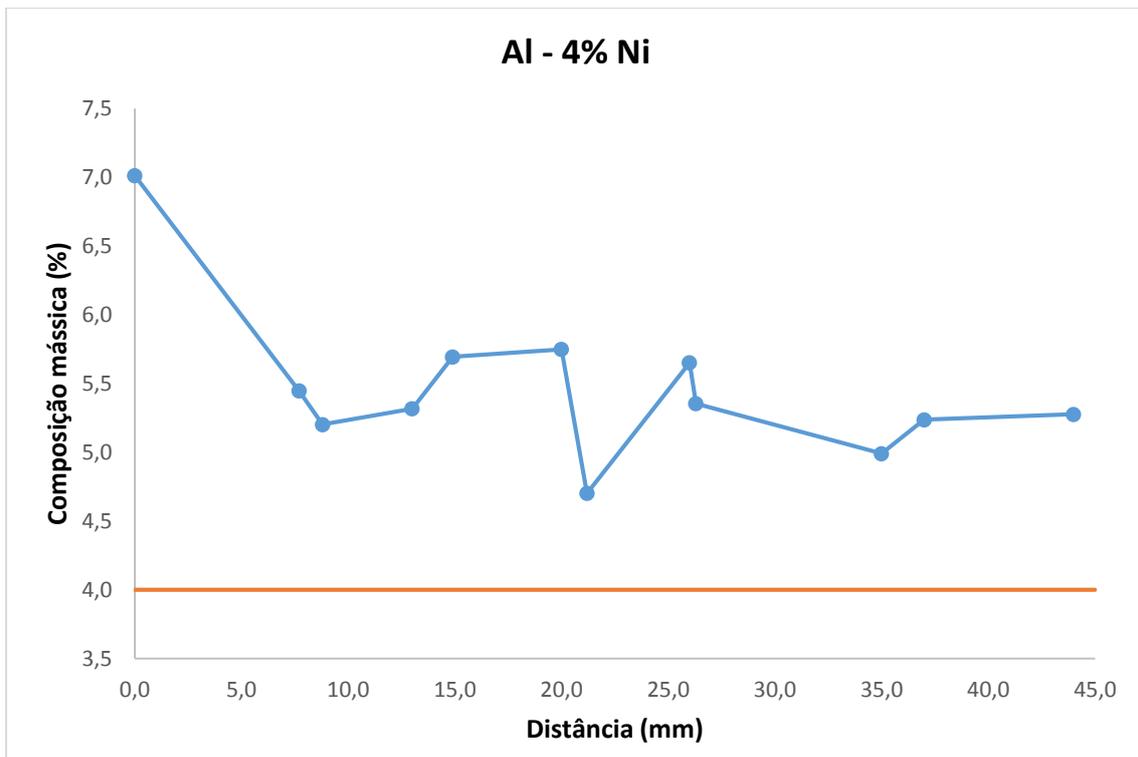


Figura 4.4. Perfil experimental da macrossegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-4%Ni.

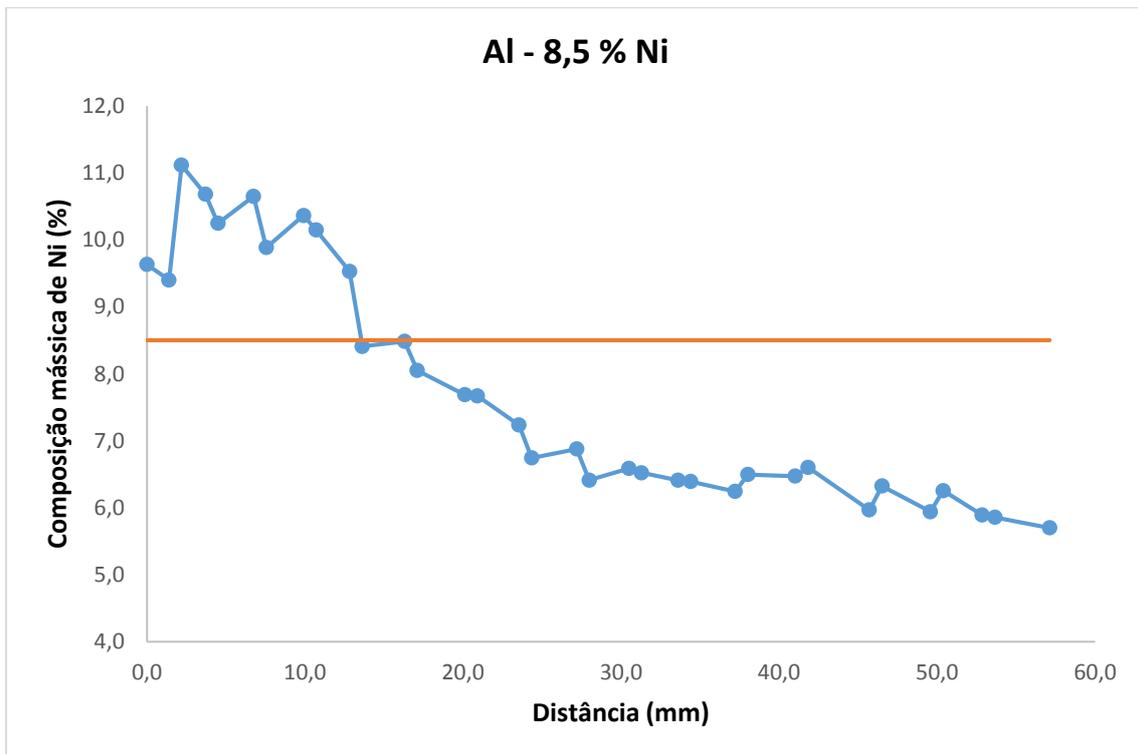


Figura 4.5. Perfil experimental da macrossegregação do soluto ao longo do lingote da liga Al-8,5%Ni.

Pode-se observar que há concentração de níquel mais elevada nas regiões próximas à base do lingote. Essa concentração tende a diminuir, à medida que aumenta a altura do mesmo, até que se estabiliza nas regiões centrais. Esse tipo de macrossegregação, típico de ligas não-ferrosas é conhecida como inversa,

uma vez que, as bordas ou periferias das peças ou lingotes são ricas em soluto, enquanto os centros são pobres neste. Ou seja, o soluto rejeitado na frente de solidificação migra para os canais interdendríticos estimulado pela pressão positiva no metal líquido e pela contração volumétrica, fazendo com que as composições nas posições mais próximas da superfície refrigerada tenham valores acima da concentração nominal de Ni na liga (GOMES, 2012).

A maior concentração de soluto localizada próxima à base do lingote pode também ser evidência de que houve segregação do níquel por gravidade, pois este elemento possui densidade mais que três vezes maior que a densidade do alumínio, como mostrado na Tab. (1.1).

Observa-se nos perfis experimentais, principalmente na Fig. (4.5), uma distribuição de soluto ao longo do comprimento do lingote, evidenciando uma inversão composicional no topo do mesmo, justamente para compensar a forte segregação inicial de soluto.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROSSEGREGAÇÃO

4.3.1 Análise da microestrutura formada

As Figuras (4.6) a (4.8) foram feitas utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV) e mostram as microestruturas encontradas. Em todas elas foi utilizado um aumento de 700X com a finalidade de comparar visualmente o tamanho das microestruturas formadas na solidificação.

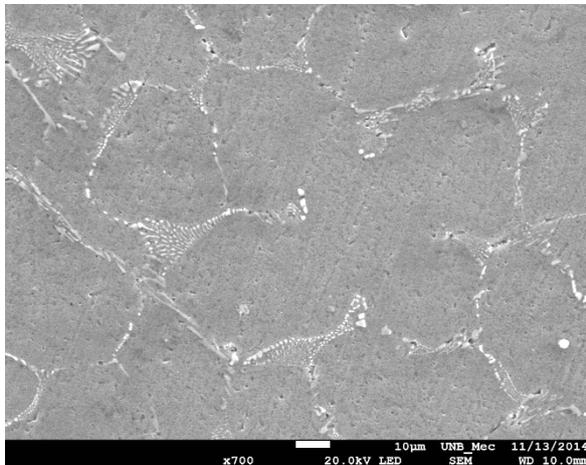


Figura 4.6. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-2%Ni com aumento de 700X.

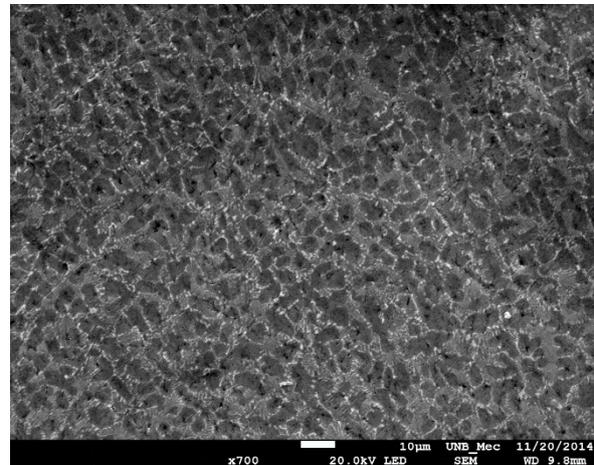


Figura 4.7. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-4%Ni com aumento de 700X.

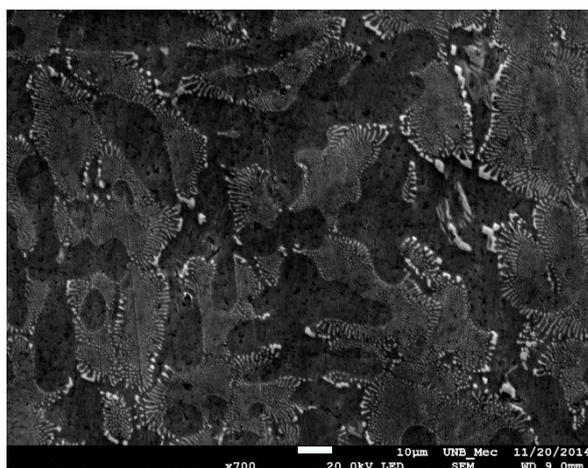


Figura 4.8. Microestrutura encontrada em uma amostra a 44 mm da base do lingote da liga Al-4%Ni com aumento de 700X.

A Figura (4.6) mostra uma estrutura dendrítica (formato de cruz) que foi revelada na amostra da liga Al-2%Ni. A dendrita apresenta tamanho muito superior comparada com as dendritas encontradas nas amostras da liga Al-4%Ni (Fig. 4,7 e 4.8). Nota-se que há uma pequena quantidade de regiões interdendríticas na liga, o que pode ser explicado pelo baixo teor nominal de soluto.

As imagens das amostras mostradas nas Fig. (4.7) e (4.8) pertencem à mesma liga Al-4%Ni, a primeira localizada a 7 mm da base do lingote e a segunda a 44 mm. O que pode-se observar é que houve um aumento do tamanho das microestruturas à medida que se distancia da base do lingote.

As Figuras (4.9) e (4.10) foram feitas utilizando um aumento de 1800X com a finalidade de comparar visualmente o tamanho das microestruturas formadas na solidificação.

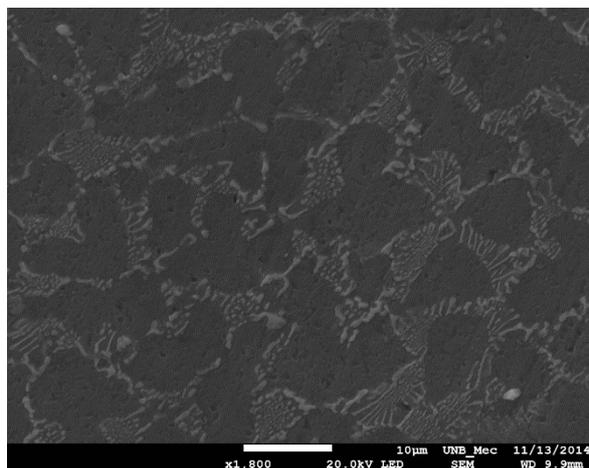


Figura 4.9. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-3%Ni com aumento de 1800X.

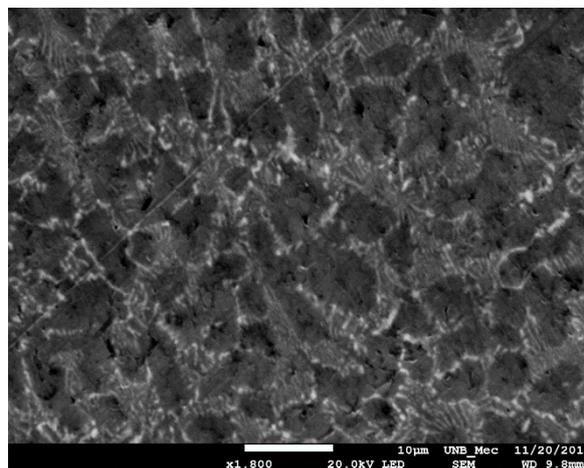


Figura 4.10. Microestrutura encontrada em uma amostra a 7 mm da base do lingote da liga Al-4%Ni com aumento de 1800X.

As imagens mostradas nas Fig. (4.9) e (4.10) são de amostras Al-3%Ni e Al-4%Ni retiradas da posição a uma distância de 7 mm da base dos seus respectivos lingotes. Foi dada uma ampliação maior para que fosse possível analisar melhor as microestruturas que se formam no início da solidificação, assim foi possível constatar que já houve formação de estruturas dendríticas em ambas as ligas.

4.3.2 Análise da microsegregação dendrítica

As Figuras (4.11) a (4.15) a seguir mostram os pontos onde foram feitas as análises de concentração com o EDS e as Tabelas (4.1) a (4.5) mostram as concentrações encontradas em cada um desses pontos. Foram realizados pontos ao longo de uma linha imaginária que vai do centro de uma dendrita até o centro de outra, passando por um canal interdendrítico, que é similar ao proposto por Kattamis e Flemings (1965).

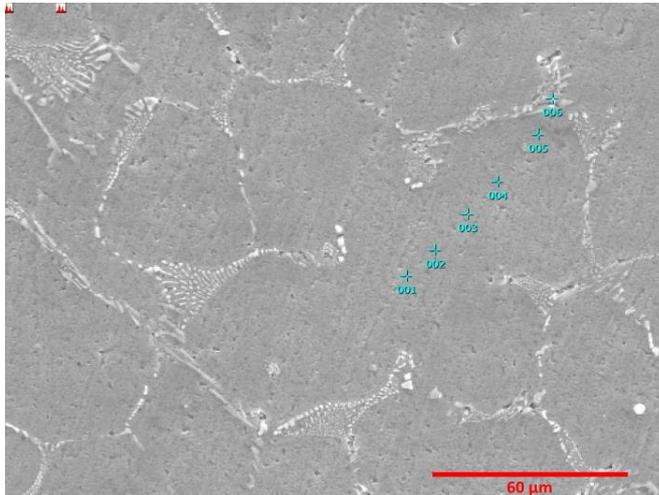


Figura 4.11. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-2%Ni a 7 mm da base do lingote.

Tabela 4.1. Concentrações de soluto encontradas na amostra

Ponto	Posição (μm)	% Ni
1	0,00	0,19
2	9,86	0,11
3	22,12	0,19
4	33,65	0,15
5	49,76	7,82
6	66,35	0,19

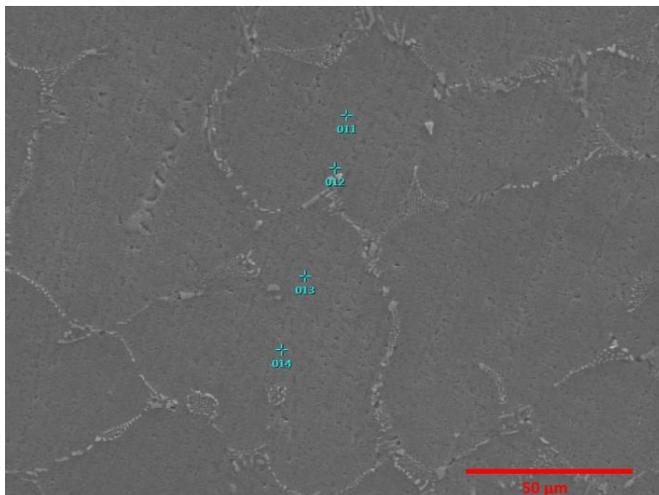


Figura 4.12. Pontos da análise de EDS em outra região da amostra da liga Al-2%Ni a 7 mm da base do lingote.

Tabela 4.2. Concentrações de soluto encontradas na amostra.

Ponto	Posição (μm)	% Ni
1	0,00	0,14
2	12,50	1,36
3	38,22	0,11
4	55,77	0,12

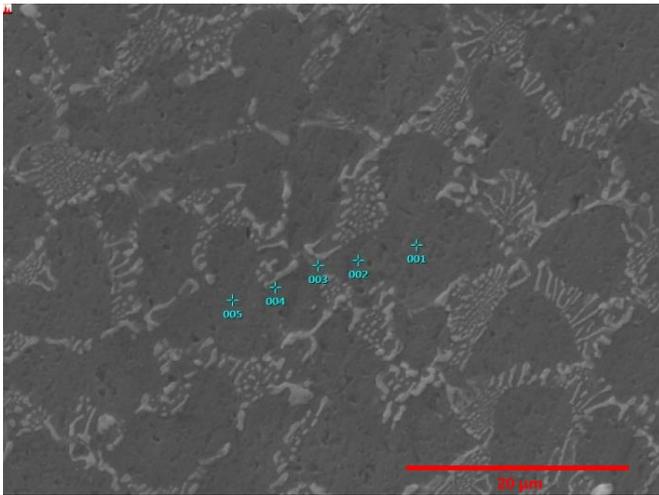


Figura 4.13. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-3%Ni a 7 mm da base do lingote.

Tabela 4.3. Concentrações de soluto encontradas na amostra.

Ponto	Posição (μm)	% Ni
1	0,00	0,27
2	5,52	0,42
3	9,14	4,01
4	13,43	1,54
5	17,52	0,35

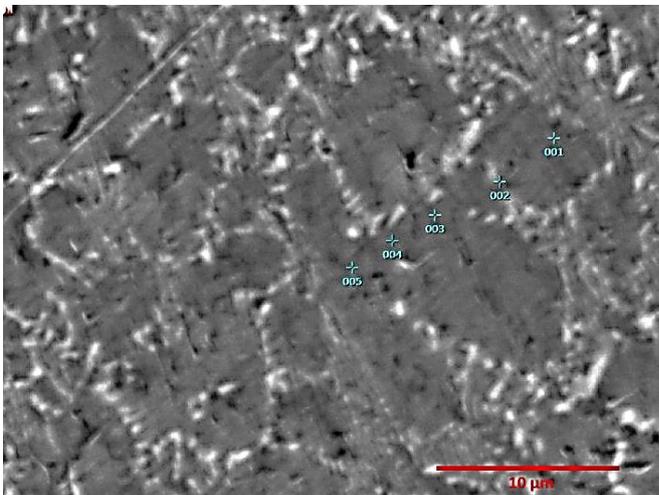


Figura 4.14. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-4%Ni a 7 mm da base do lingote.

Tabela 4.4. Concentrações de soluto encontradas na amostra.

Ponto	Posição (μm)	% Ni
1	0,00	1,31
2	6,38	1,08
3	12,95	3,62
4	17,52	2,01
5	21,81	0,43

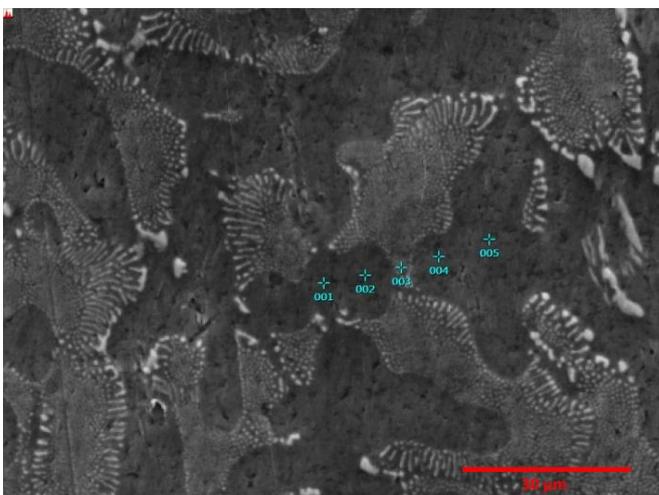


Figura 4.15. Pontos da análise de EDS na amostra da liga Al-4%Ni a 44 mm da base do lingote.

Tabela 4.5. Concentrações de soluto encontradas na amostra.

Ponto	Posição (μm)	% Ni
1	0,00	0,32
2	4,86	0,49
3	8,38	0,27
4	11,81	0,33
5	15,52	0,31

A amostra da liga Al-3%Ni, mostrada na Fig. (4.13) foi a que obteve resultados (Tab. 4.3) mais próximos do esperado, pois as dendritas analisadas apresentaram concentração de soluto nos seus braços maiores que nos seus centros e houve também uma concentração de soluto maior na região interdendrítica.

A Tabela (4.5) mostra que as dendritas da amostra da liga Al-4%Ni, localizada a 44 mm da base do lingote, também apresentaram concentração de soluto maior nos braços do que nos centros. Porém, a concentração de soluto na região interdendrítica apresentou o menor valor medido, que é justamente o contrário do que era esperado.

Os resultados da Tab. (4.1) mostram que para a amostra da liga analisada a concentração de soluto ao longo do comprimento da dendrita variou pouco, exceto por um ponto analisado próximo a sua extremidade que apresentou concentração elevada.

Os resultados das demais amostras também se mostraram coerentes, pois o centro da dendrita é o primeiro sólido a se formar no resfriamento. Ao se solidificarem, estas estruturas rejeitam soluto, tornando o líquido mais rico neste, fazendo com que o próximo sólido contenha maior concentração de soluto.

4.3.3 Análise da microsegregação nas regiões interdendríticas

As Figuras (4.16) a (4.18) a seguir mostram os pontos onde foram feitas as análises de concentração com o EDS nas regiões lamelares e as Tabelas (4.6) a (4.8) mostram as concentrações de soluto encontradas em cada um desses pontos.

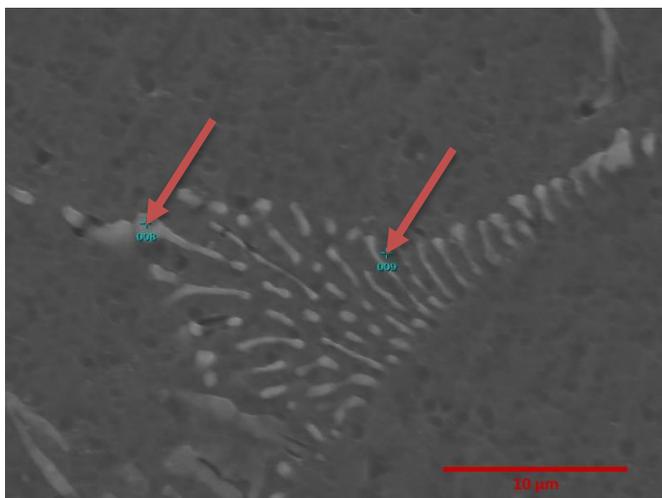


Tabela 4.6. Concentrações de soluto encontradas na região lamelar.

Região	% Al	% Ni
Lamela	79,71	20,29
Entre lamelas	94,43	5,57

Figura 4.16. Pontos da análise de EDS em uma região lamelar da amostra da liga Al-2%Ni a 7 mm da base do lingote.

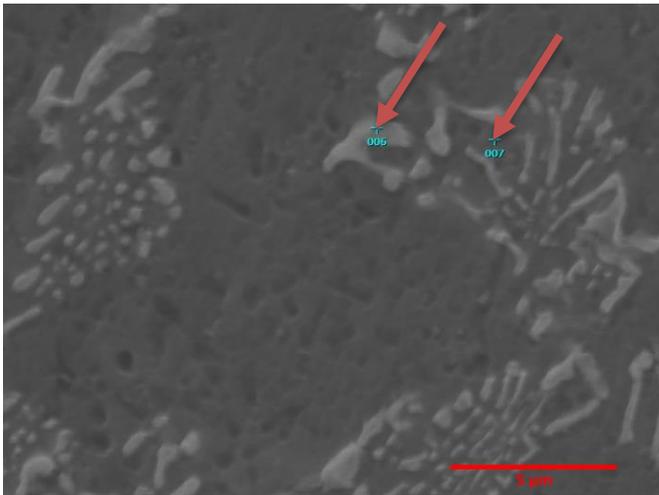


Figura 4.17. Pontos da análise de EDS em uma região lamelar da amostra da liga Al-3%Ni a 7 mm da base do lingote.

Tabela 4.7. Concentrações de soluto encontradas na região lamelar.

Região	% Al	% Ni
Lamela	83,89	16,11
Entre lamelas	92,39	7,61

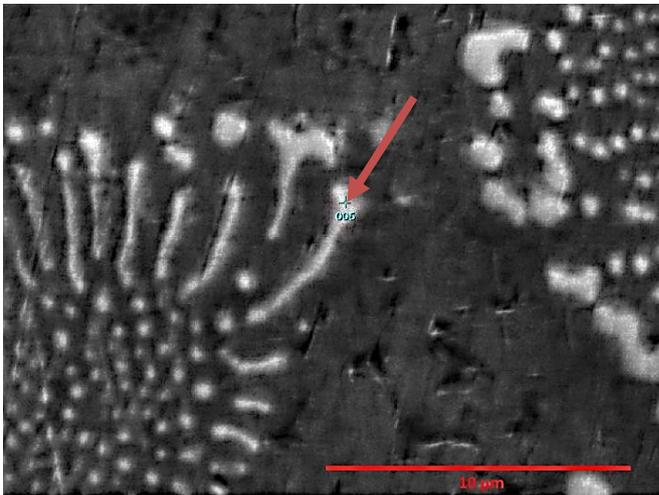


Figura 4.18. Pontos da análise de EDS em uma região lamelar da amostra da liga Al-4%Ni a 44 mm da base do lingote.

Tabela 4.8. Concentrações de soluto encontradas na região lamelar.

Região	% Al	% Ni
Lamela	82,93	17,07

Com base nas Tabelas (4.6) a (4.8), percebe-se claramente que as áreas mais claras (estruturas lamelares), mostradas nas Fig. (4.16) a (4.18), concentram a maior parte do soluto das ligas. Pois, enquanto que no interior de uma dendrita a concentração de soluto é bem abaixo da concentração nominal da liga, nas regiões interdendríticas atingem concentrações muito acima da concentração do ponto eutético.

Nota-se que os canais que ficam entre as lamelas também apresentam grande concentração de soluto, porém com teor menor. Estas regiões lamelares são as últimas a se solidificar durante o resfriamento unidirecional, por isso a concentração de soluto é elevada.

4.4 ANÁLISE DOS MODELOS MATEMÁTICOS DE MICROSSEGREGAÇÃO

Para o cálculo do coeficiente de distribuição eficaz (k_{ef}) foi utilizada a Eq. (2.12):

$$k_{ef} = \frac{k}{k + (1 - k)\exp(-v\delta/D)}$$

Os valores utilizados, neste trabalho, para os coeficientes de distribuição (k) foram os mesmos adotados por Jácome *et al.* (2011) que é de 0,00788 para ligas hipoeutéticas de Al-Ni. Foi também encontrado na literatura (CANTÉ, 2009) o valor de 0,007 para o k , porém, foi escolhido o valor de 0,00788 por parecer ser um valor mais exato. Este valor de k não poderia ser aplicado para a liga Al-8,5%Ni, por esta se tratar de uma liga hipereutética.

Para as velocidades de deslocamento da interface sólido/líquido (v), foram utilizados os valores encontrados no trabalho prévio de Gomes (2013). Estes valores foram calculados para cada posição dos termopares utilizados para aferição das temperaturas *liquidus* e são mostrados na Tab. (4.9).

Tabela 4.9. Velocidades de deslocamento da interface sólido/líquido (GOMES, 2013).

Al-2%Ni		Al-3%Ni		Al-4%Ni	
Posição (mm)	v (mm/s)	Posição (mm)	v (mm/s)	Posição (mm)	v (mm/s)
7	1,16	7	1,09	7	0,90
13	1,01	13	0,96	13	0,77
20	0,91	20	0,88	20	0,68
-	-	26	0,83	26	0,63
-	-	-	-	35	0,59
-	-	-	-	44	0,55

O valor da espessura da camada limite de difusão no líquido (δ) é difícil de ser encontrado, pois ele depende do coeficiente de difusão de soluto no sólido (D_s), da velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v) e da viscosidade do líquido, por conta disso, foi adotado para a relação δ/D o valor de 10^3 , encontrado na literatura (MEZA *et al.*, 2013).

Com esses dados, já é possível calcular os valores dos coeficientes de distribuição eficaz (k_{ef}), a partir da Eq. (2.12), para cada velocidade listada na Tab. (4.10). Os valores de k_{ef} encontrados são mostrados na Tab. (4.10).

Tabela 4.10. Coeficientes de distribuição eficaz calculados(k_{ef}).

Al-2%Ni		Al-3%Ni		Al-4%Ni	
v (mm/s)	k_{ef}	v (mm/s)	k_{ef}	v (mm/s)	k_{ef}
1,16	0,0248	1,09	0,0232	0,90	0,0193
1,01	0,0213	0,96	0,0203	0,77	0,0168
0,91	0,0194	0,88	0,0187	0,68	0,0155
-	-	0,83	0,0179	0,63	0,0148
-	-	-	-	0,59	0,0141
-	-	-	-	0,55	0,0136

O gráfico da concentração de soluto no sólido por fração solidificada é feito calculando o valor de C_s para cada valor de f_s . Estudo da literatura (OWADANI, 2010; MEZA *et al.*, 2013) mostrou que os valores comumente utilizados para traçar a curva são: 0; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8. Esses valores de fração têm que coincidir com os espaços entre as medições feitas na análise de concentração através do EDS.

Como não foram utilizados esses valores nas medições feitas, foi adotado o contrário: utilizou-se para a fração solidificada os valores dos espaços entre as medições feitas por EDS, sendo 0 (zero) o centro da dendrita e 1 (um) a extremidade de seu braço, que é o início do canal interdendrítico.

As Figuras (4.19) a (4.21) apresentam as concentrações de soluto experimentais das ligas Al-Ni com 2%, 3% e 4% de níquel em comparação com os modelos teóricos apresentados anteriormente neste trabalho.

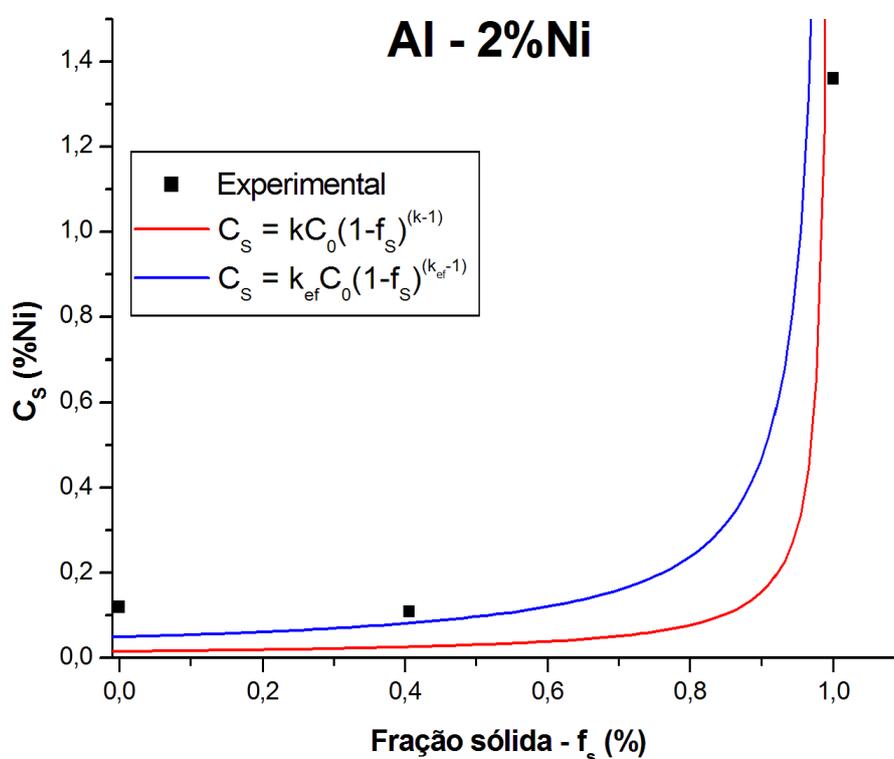


Figura 4.19. Comparação entre o perfil de microsegregação experimental, o modelo proposto por Burton *et al.* (1953) e a equação de Scheil para a liga Al-2%Ni.

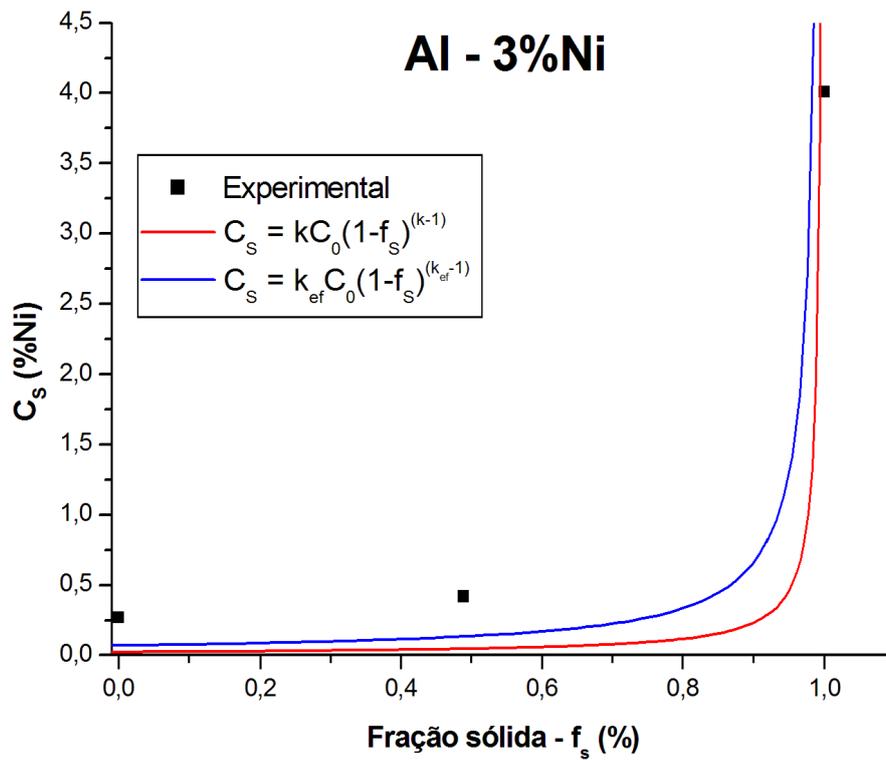


Figura 4.20. Comparação entre o perfil de microsegregação experimental, o modelo proposto por Burton *et al.* (1953) e a equação de Scheil para a liga Al-3%Ni.

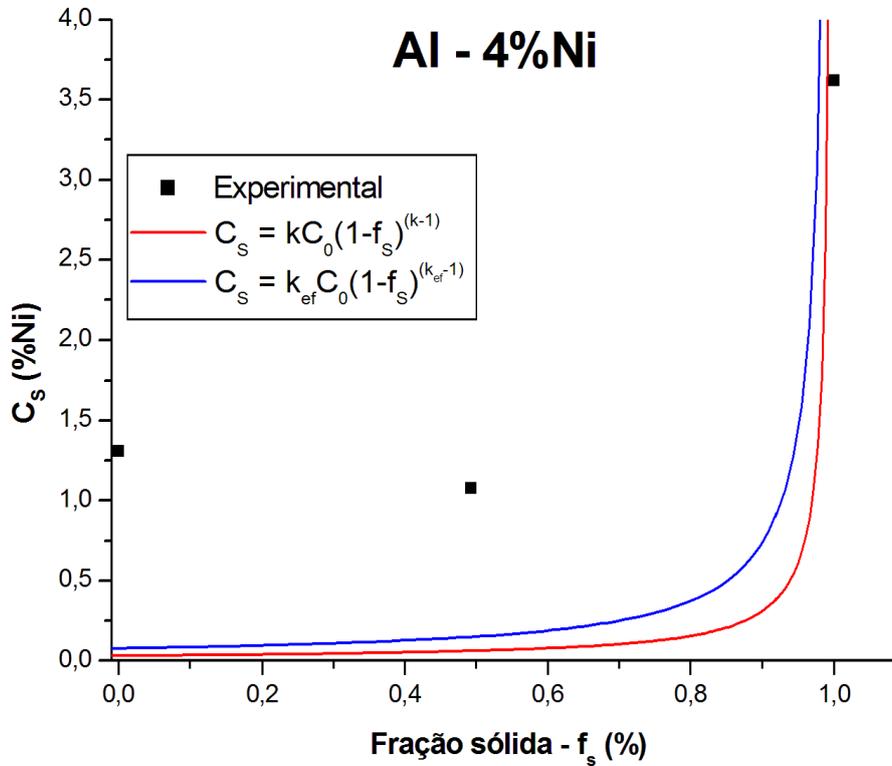


Figura 4.21. Comparação entre o perfil de microsegregação experimental, o modelo proposto por Burton *et al.* (1953) e a equação de Scheil para a liga Al-4%Ni.

A Figura (4.19) foi o único caso que apresentou um resultado satisfatório. O modelo proposto por Burton *et al.* (1953), na qual eles substituíram o coeficiente de distribuição (k) por um coeficiente de distribuição eficaz (k_{ef}) se mostrou eficiente e quase foi perfeito ao prever a curva de concentração de soluto no sólido em função da fração solidificada da liga Al-2%Ni.

A equação de Scheil, como já era esperada, não obteve resultados próximos aos experimentais, pois como já foi visto no Capítulo 2 deste trabalho, ela assume que o soluto se encontra homogeneamente distribuído no líquido durante a solidificação e considera que o movimento de soluto por difusão no sólido formado é tão pequeno que pode ser desprezado.

A quantidade dos dados experimentais para gerar as curvas de concentração de soluto foram insuficientes, pois necessita-se de um número maior de pontos analisados para aumentar a confiabilidade do perfil formado.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nas análises de macrossegregação para todas as ligas estudadas e nas análises de microsegregação das ligas binárias Al-Ni com 2%, 3% e 4% de níquel em massa, solidificadas sob fluxo de calor transiente, e o estudo da literatura, permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

A presença clara de grão colunares no lingote, como visto na macrografia da Fig. (4.1), comprova que houve solidificação com retirada de calor unidirecional ascendente.

Os perfis experimentais da macrossegregação de soluto ao longo dos lingotes de todas as ligas Al-Ni (Fig. 4.2 a Fig. 4.5) apresentaram maior concentração de soluto na base do lingote que está em contato com o molde refrigerado à água. Segundo a literatura, este fenômeno é chamado de segregação inversa, já que o resultado encontrado é contrário ao da segregação normal. Essa maior concentração de soluto nas posições iniciais pode ser evidência de que possa ter ocorrido também segregação do níquel por gravidade, pois este elemento possui densidade 3,3 vezes maior que a densidade do alumínio, como mostrado na Tab. (1.1).

Conclui-se das imagens tiradas com o MEV (Fig. 4.7 e Fig. 4.8) que pertencem à mesma liga Al-4%Ni, a primeira localizada a 7 mm da base do lingote e a segunda a 44 mm, que há um aumento do tamanho das microestruturas à medida que se distancia da base do lingote.

Segundo as análises do EDS, as dendritas analisadas apresentaram concentrações de soluto nos seus braços maiores que nos seus centros. Pois o centro da dendrita é o primeiro sólido a se formar no resfriamento e, ao se solidificarem, estas estruturas rejeitam soluto, tornando o líquido mais rico neste, fazendo com que o próximo sólido contenha maior concentração de soluto.

As regiões interdendríticas, caracterizadas por terem a presença de estruturas lamelares, são ricas em soluto, conforme foi evidenciado pela análise do EDS sobre essas regiões. Tal fato ocorre, porque essas regiões são as últimas a serem solidificadas e o líquido que foi rejeitado pelas estruturas dendríticas está rico em soluto.

O resultado dos gráficos de concentração de soluto em função da fração sólida foi insatisfatório para comparar com o modelo teórico de Burton *et al.* (1953), devido às dificuldades para encontrar as propriedades termo-físicas da liga Al-Ni na literatura e a pequena quantidade de pontos analisados por amostra.

REFERÊNCIAS

- ASM INTERNATIONAL HANDBOOKS. **Metallography and microstructure**, volume 9, 2010.
- BRESCIANI FILHO, E. **Seleção de metais não ferrosos**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997). 161 p.
- BRODY, H. D.; FLEMINGS, M. C. **Solute redistribution in dendritic solidification**. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 236, (1966) p. 615.
- BURTON, J. A. *et al.* **The distribution of solute in crystals grown from the melt. Part I. Theoretical**. The Journal of Chemical Physics, v.21, (1953) p.1987-1991.
- CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978. 231 p.
- CANTÉ, M. V. **Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2009. 178 p. Tese (Doutorado).
- CLYNE, T. W.; KURZ W. **Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion**. Metallurgical Transactions, v.12, (1981) p.965.
- DANTAS, P. P. **Caracterização de ligas hipereutéticas de Al-Ni solidificadas unidirecionalmente**. Brasília: Faculdade UnB Gama, Universidade de Brasília, Brasil, 2014. 103 p. Dissertação (Mestrado).
- DE LIMA, R. M. **Estudo de segregação em ligas alumínio-urânio**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 1979. 179 p. Dissertação (Mestrado).
- FERREIRA, I. L. **Análise numérica, analítica e experimental da macrossegregação inversa na solidificação**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. Tese (Doutorado).
- GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações**. Campinas: UNICAMP, 2001. 399 p.
- GARCIA, L. R. **Microestrutura de Solidificação e Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Zn para Soldagem e Recobrimento de Superfícies**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 120 p. Dissertação (Mestrado).
- GOMES, L. G. **Microestrutura dendrítica, macrossegregação e microporosidade na solidificação de ligas ternárias Al-Si-Cu**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2012. 178 p. Tese (Doutorado).
- GOMES, R. C. F. **Caracterização térmica e mecânica de ligas hipoeutéticas de alumínio-níquel (Al-Ni)**. Brasília: Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2013. 93 p. Dissertação (Mestrado).
- GOULART, P. R. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2010. 160 p. Tese (Doutorado).
- JÁCOME, P. A. D. *et al.* **The application of computational thermodynamics and a numerical model for the determination of surface tension and Gibbs–Thomson coefficient of aluminum based alloys**. Thermochem. Acta 523 (2011) p. 142–149.

- KATTAMIS, T. Z.; FLEMINGS, M. C. **Dendrite morphology, microsegregation and homogenization of low-alloy steel.** Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 223, (1965) p. 992-999.
- KAYA, H. *et al.* **Measurements of the microhardness, electrical and thermal properties of the Al–Ni eutectic alloy.** Materials and Design 34 (2012) p. 707-712.
- KOBAYASHI, S. **Mathematical analysis of solute redistribution during solidification based on a columnar dendrite model.** Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v.28, p. 535, 1988.
- LEE, H. Y. *et al.* **Alloying of cold-sprayed Al–Ni composite coatings by post-annealing.** Applied Surface Science 253 (2007) p. 3496–3502.
- MARTORANO, M. A. **Efeitos de algumas variáveis de processo de microsegregação da liga Cu–8%Sn.** São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1998. 251 p. Tese (Doutorado).
- MARTORANO, M. A; CAPOCCHI, J. D. **Microsegregação em ligas metálicas binárias.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP/ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais BT/PMP/0003, 2000.
- MATWEB. **Material property data.** Disponível em: <www.matweb.com> Acesso em: 28 de outubro de 2014.
- MEZA, E. S. **Modelagem Analítica e Numérica da Solidificação de Ligas Binárias: Análise de Fatores de Influência.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 306 p. Tese (Doutorado).
- MEZA, E. S. *et al.* **The effect of the growth rate on microsegregation: Experimental investigation in hypoeutectic Al–Fe and Al–Cu alloys directionally solidified.** Journal of Alloys and Compounds 561 (2013) p. 193–200.
- NADELLA, R. *et al.* **Macrosegregation in direct-chill casting of aluminium alloys.** Progress in Materials Science 53 (2008) p. 421-480.
- OHNAKA, I. **Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase.** Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v.26, (1986) p. 1045.
- OWADANO, T. **Redistribution of Solute during Cellular Solidification of Single Phase Alloys.** Materials Transactions, Vol. 51, No. 5 (2010) p. 969-976.
- PERES, M. D. **Desenvolvimento da macroestrutura e da microestrutura na solidificação unidirecional transitória de ligas Al–Si,** Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 179 p. Tese (Doutorado).
- ROSA, D. M. **Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007. 174 p. Tese (Doutorado).
- SMITH, V. G. *et al.* **A mathematical analysis of solute redistribution during solidification.** Canadian Journal of Physics, v. 33 (1955) p. 723-745.
- SPINELLI, J. E. **Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn–Pb.** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 169 p. Tese (Doutorado).

TILLER W. A. *et al.* **The redistribution of solute atoms during the solidification of metals.** Acta Metallurgica, v. 1 (1953) p. 428-437.