INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

VINICIUS TORRES DOS SANTOS

CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA, MICRODUREZA E DUREZA DA LIGA BRONZE-ALUMÍNIO-NÍQUEL CUAL10NI5FE5

SÃO PAULO

2017

VINICIUS TORRES DOS SANTOS

CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA, MICRODUREZA E DUREZA DA LIGA BRONZE-ALUMÍNIO-NÍQUEL CUAL10NI5FE5

.

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

Área de Concentração:
Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos

São Paulo
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

S237c Santos, Vinicius Torres dos
Correlação entre variáveis térmicas de solidificação, microestrutura, microdureza e dureza da liga bronze-alumínio-níquel cual10ni5fe5 / Vinicius Torres dos Santos. São Paulo: [s.n.], 2017.
92 f. il.

Orientador: Givanildo Alves dos Santos

Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, 2017.

1. Bronze Alumínio Níquel. 2. Solidificação. 3. Microestrutura. 4. Taxas de Resfriamento. 5. Dureza. I. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo II. Título.

CDD 620.1

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA MECÂNICA

CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO, MICROESTRUTURA, MICRODUREZA E DUREZA DA LIGA BRONZE-ALUMÍNIO-NÍQUEL CUAL10NI5FE5

VINICIUS TORRES DOS SANTOS

ORIENTADOR: PROF. DR. GIVANILDO ALVES DOS SANTOS

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação.

Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos
(Orientador – IFSP – SPO)

Prof. Dr. Dennis Toufen
(Membro Interno – IFSP – GRU)

Prof. Dr. Jan Vatavuk
(Membro Externo – UPM)

São Paulo, 27 de novembro de 2017

DEDICATÓRIA

Sem dúvida, primeiramente a Deus.

A minha querida esposa Carolina, companheira inseparável de todos os momentos.

As minhas filhas Esther e Elize, minhas riquezas.

Aos meus pais Artur (*in memoriam*) e Izabel, eterna admiração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente devo agradecer infinitamente a Deus, por me guiar e estar presente em todos os meus passos.

Agradeço aos meus pais Artur (*in memorian*) e Izabel pelo desprendimento de esforços para me conceder uma educação de peso, me ensinando a discernir o certo, o errado e também os verdadeiros valores que um homem deve possuir.

Agradeço pelo grande companheirismo da minha amada esposa Carolina, a qual sempre me apoiou, estando ao meu lado em todas as etapas da minha vida adulta, etapas felizes e etapas tristes.

Devo agradecer a Deus novamente, e dessa vez, pelas duas lindas filhas, Esther e Elize que vieram como presentes do céu a mim e a minha esposa. Considero as minhas filhas como a grande e infinita razão de viver.

Também preciso expressar meus agradecimentos a cinco pessoas que promoveram todo o incentivo: Ao meu orientador Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos, por me auxiliar e orientar em todas as etapas do trabalho com muita dedicação, técnica e conhecimento. Ao Prof. Dr. Wilson Carlos da Silva Jr., pelo auxílio, ajuda e por ter confiado nos meus objetivos. Ao Valcir Shigueru Omori, Diretor Geral do Centro Educacional Fundação Salvador Arena, por ter aberto caminhos para eu trilhar na carreira acadêmica. Ao Márcio Rodrigues da Silva, pelo auxílio, pelas contribuições técnicas e pela grande parceria construída ao longo dos anos de trabalho. Ao Diretor Industrial da Termomecanica São Paulo S.A Luiz Henrique Caveagna, por ter acreditado no meu propósito e ter me confiado essa oportunidade permitindo o meu acesso ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo em horários de trabalho.

A Dra. Regina Celi Venâncio, em nome de todo o conselho curador da Fundação Salvador Arena, pela estrutura disponibilizada para realização dos testes e validações técnicas.

Ao Sr. Ivan Richardson, engenheiro metalurgista britânico especialista em ligas de Bronze Alumínio e autor do *Guide to Aluminium Bronze for Engineers*, pelas validações técnicas dos resultados gerados nos experimentos e testes práticos.

Aos amigos do Centro Educacional Fundação Salvador Arena: Silvio Celso Peixoto Gomes, Fabio Rubio, Atila Gomes, Cristina Favaron Tugas, Nádia Cristina, Marco Aurélio Vinchi de Oliveira e Robson Bussoloti pelas dicas e ajudas.

Aos parceiros de trabalho e amigos do time de engenharia de processos e produtos da Termomecanica São Paulo S.A: Paulo Kazuto Suyama Jr., Cristian Terence, Reginaldo Andrade, Samuel Carvalho dos Reis, Beatriz Chagas, Raphael Padovezzi, Thiago França, Thiago Gamba, Arnon Paiva, Fabio Fonseca, Marcos Roberto, Danilo Girotto, Daniela Figueiredo, Everson Chiorato e Ricardo de Luca pela disponibilização de recursos, materiais e com as contribuições técnicas.

Aos amigos do time da Matrizaria e Ferramentaria da Termomecanica São Paulo S.A: Mauro Lemes, Cleber Lima Gomes e Valdeci de Campos pela disponibilização de equipamentos para preparação dos corpos de prova.

Ao meu caro amigo Cleber Sagantini do Laboratório da Termomecanica São Paulo S.A, pelo o auxílio na confecção dos corpos de provas e validações microestruturais. Aos colaboradores do Laboratório da Termomecanica São Paulo S.A: Adilson Soares, Ricardo Chagas Santos, Paulo Sergio da Rosa, Manoel Lopes de Oliveira pelas análises químicas.

Aos amigos da equipe de produção da Termomecanica São Paulo S.A: Geraldo Antonio Faian Jr., Marcos Dal Santo, José Comar pela disposição e separação dos materiais.

Ao Sr. José Claudio Lopes, pelo auxílio na confecção da tenaz utilizada para transportar o cadinho quente.

Aos professores do IFSP: Antonio Tadeu Rogerio Franco, Mauricio S. Nascimento, Ricardo Cruz e Wagner Sabor pelas contribuições técnicas e pelas colaborações feitas na preparação dos experimentos de fundição no laboratório do IFSP.

RESUMO

SANTOS, V.T. **Correlação entre variáveis térmicas de solidificação, microestrutura, microdureza e dureza da liga Bronze-Alumínio-Níquel CuAl10Ni5Fe5**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, 2017.

O objetivo deste trabalho é obter correlações entre a microestrutura, microdureza, dureza e fração volumétrica de fase α da liga CuAl10Ni5Fe5 (%p) em função das variáveis térmicas de solidificação. Estas variáveis são responsáveis pela formação das fases presentes no Bronze Alumínio Níquel, as quais interferem diretamente nas propriedades mecânicas do material. A liga CuAl10Ni5Fe5 foi solidificada em um dispositivo com sistema ascendente de fluxo de calor, sob condições não estacionárias. O calor foi extraído direcionalmente por intermédio de uma base de aço ABNT 1020 refrigerado a água. No que diz respeito à análise da microestrutura, utiliza-se microscopia óptica permitindo a verificação dos aspectos da estrutura bruta de fusão e a fração volumétrica de fase na microestrutura, bem como a utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para caracterização microestrutural das fases e dos intermetálicos. As variáveis térmicas de solidificação geram resultados referentes à velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento. As propriedades mecânicas são avaliadas por meio do ensaio de dureza e microdureza em toda extensão longitudinal da peça solidificada, em que apresenta a formação das fases decorrentes das condições de solidificação impostas pelo sistema metal/molde. A fração volumétrica de fase α, microdureza, dureza e microestrutura são correlacionadas com as variáveis térmicas de solidificação enfatizando a importância das taxas de resfriamento na solidificação do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5. Os resultados desse trabalho demonstram que, as taxas de resfriamento maiores aumentam os resultados de dureza e as frações volumétricas de fase α, porém, os resultados de microdureza aumentam com a utilização de taxas de resfriamento menores.

Palavras chave: Bronze alumínio níquel fundido, Solidificação Unidirecional, Microdureza, Transformação de fase, Dureza, Microestrutura.

ABSTRACT

SANTOS, V.T. **Correlation between thermal variables solidification, microstructure, microhardness and hardness of the alloy Nickel-Aluminium-Bronze CuAl10Ni5Fe5**. 2017. Dissertação (Mestrado) – Federal Institute of Education, Science and Technology of São Paulo, 2017.

The objective of this work is obtain correlations between microstructure, microhardness, hardness and volumetric fraction α of CuAl10Ni5Fe5 alloy (wt %) as a function of the solidification thermal variables. These variables are responsible for the formation of the phases present in the Nickel Aluminum Bronze, which interferes in the mechanical properties of the material. The CuAl10Ni5Fe5 alloy was solidified in an ascending heat flow system under non-stationary conditions. The heat was extracted directionally by a water-cooled ABNT 1020 steel base. As regards to the microstructure analysis, optical microscopy was used to verify the structure of the cast material and the volumetric fraction phase in the microstructure, as well as the use of the Scanning Electron Microscope (SEM) for the microstructural characterization of the microstructures, phases and intermetallic. The thermal solidification variables generate results referring to the transfer of isothermal liquidus water and cooling rate. The mechanical properties are evaluated by the hardness and microhardness test throughout the longitudinal length of the solidified piece, which presents a formation of the phases resulting from the solidification conditions imposed by the metal / mold system. A volumetric fraction of phase, microhardness, hardness and microstructure are correlated with thermal variables of solidification emphasizing the importance of the cooling rates in the solidification of Nickel Aluminum Bronze CuAl10Ni5Fe5. The results of this paper show that a higher cooling rates increase hardness results and volumetric fractions of α phase, however, microhardness results increase with a lower rate of cooling rates.

Keywords: Nickel Aluminium Bronze as cast, Unidirectional Solidification, Microhardness, Phase Transformation, Hardness, Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSORIO, 2004; SANTOS, 2015) 8
Figura 2 – Estrutura esquemática de lingote apresentando zona equiaxial coquilhada, zona colunar e zona equiaxial central (OHNO, 1988). 9
Figura 3 – Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007). 9
Figura 4 - Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (GARCIA, 2007). 10
Figura 5 – Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) K0 < 1; (b) K0 > 1; Tliq = temperatura liquidus e Tsol= temperatura solidus (GARCIA, 2007) 12
Figura 6 – Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes (VISKANTA, 1988; OSÓRIO, 2004; SANTOS, 2005) 13
Figura 7 – (a) e (b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular; (c) foto de uma interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn (GARCIA, 2007). 15
Figura 8 - Direções de crescimento esquemáticas: (a) morfologia celular, (b) morfologia de transição celular e dendrítica e (c) morfologia dendrítica, em que a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos (FLEMINGS, 1974; KURZ e FISCHER, 1992; OSÓRIO, 2004).....16
Figura 9 - Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional (a) e uma condição em que o crescimento dendrítico é multidirecional (b), em que (λ_1), (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (OSÓRIO, 2000; BOETTINGER *et al*., 2000) 17
Figura 10 – Forno de solidificação unidirecional (SANTOS, 2009) 18
Figura 11 – Ilustração de algumas peças de Bronze Alumínio Níquel fundidas utilizadas em ambiente marítimo: (a) hélice de submarino, (b) hélice do porta-aviões Queen Elizabeth, (c) bucha de eixo, (d) Turbina (Adaptado de RICHARDSON; 2016). 20
Figura 12 – Diagrama de fase binário do sistema Cu-Al (RICHARDSON, 2016).....22

Figura 13 – Seções isotérmicas do diagrama ternário Cu-Al-Ni, Cu-Al-Fe e Al-Ni-Fe (HOWELL, 2000).....23
Figura 14 – Diagrama de fase pseudo-binário do sistema Cu-Al com adição de 5% de níquel e 5% de ferro (RICHARDSON, 2016 *apud* MEIGH, 2000) 23
Figura 15 – Desenvolvimento da cristalização, formação das fases e dos intermetálicos em função do resfriamento lento para a liga CuAl10Ni5Fe5, (a) modelo proposto por CULPAN e ROSE (1978), (b) modelo proposto por JAHANAFROOZ *et al.* (1983).....25
Figura 16 – (a) Micrografia óptica da estrutura Widmanstätten do Bronze Alumínio Níquel com ampliação de 100x (Cortesia da Termomecanica São Paulo S/A); (b) Micrografia óptica do Bronze Alumínio Níquel fundido com ampliação de 370x, ilustrando a fase α na região com cor verde claro (Adaptado de FAIRES, 2003) 25
Figura 17 - Representação esquemática da distribuição das fases do Bronze Alumínio Níquel resfriado lentamente (adaptado de HASAN *et al*, 1982) 26
Figura 18 – Micrografia óptica da microestrutura do Bronze Alumínio Níquel fundido ilustrando a presença da fase β retida após resfriamento lento. 27
Figura 19 – Composição química da fase β em vários estágios do desenvolvimento da microestrutura (Adaptado de JAHANAFROOZ *et al.*, 1983).....28
Figura 20 – Modelo de cristalização do Bronze Alumínio Níquel prevendo a presença da fase α e do intermetálico Kappa III proeutetoide. 29
Figura 21 – Micrografia do Bronze Alumínio Níquel ilustrando a presença da fase α proeutetoide com intermetálicos de Kappa III (Adaptado de HOWELL, 2000).....30
Figura 22 – Micrografia de uma liga de Bronze Alumínio Níquel resfriada bruscamente a 1010°C mostrando β + Kappa I (Adaptado de JAHANAFROOZ *et al.*, 1983) 30
Figura 23– Estruturas cristalinas dos intermetálicos presentes no Bronze Alumínio Níquel (Adaptado de FAIRES, 2003); (a) Estrutura Fe3Al referente ao Kappa I, Kappa II e Kappa IV; (b) Estrutura NiAl e FeAl referente ao Kappa III. 31
Figura 24 – Influência da taxa de resfriamento na microestrutura do Bronze Alumínio Níquel com ampliação de 500x (Adaptado de SAHOO, 1982), (a) microestrutura resfriada com taxa de 0,117 k/s, (b) microestrutura resfriada com taxa de 0,0033 k /s. 33
Figura 25 – Amostras de barras redondas da liga CuAl10Ni5Fe5. 34
Figura 26 – Fluxograma da análise experimental.....35

Figura 27 – Forno elétrico de fusão.....36
Figura 28 – À esquerda: esquema do dispositivo de solidificação unidirecional ascendente vertical. À direita: detalhe da região de resfriamento da lingoteira (NASCIMENTO, 2016) 37
Figura 29 – Chapa de aço ABNT 1020. 38
Figura 30 – Cadinho de grafite. 38
Figura 31 – À esquerda: imagem da lingoteira bipartida aberta. À direita: ilustração esquemática da lingoteira com os intervalos das posições de fixação dos termopares. 39
Figura 32 – Sistema de aquisição de dados (FRANCO, 2016). À esquerda: módulo de aquisição. À direita: módulo de acoplamento. 40
Figura 33 – Eletroerosão a fio. 40
Figura 34 – À esquerda: Lixadeira. À direita: Politriz de bancada. 41
Figura 35 – (a) Aplicação de alumina na lingoteira. (b) Lingoteira com termopares..42
Figura 36 – Vedação da lingoteira.....43
Figura 37 – Exibição das temperaturas no software. 44
Figura 38 – Lingote solidificado retirado da lingoteira. 45
Figura 39 – Macrografia do corpo de prova.....46
Figura 40 – À esquerda: lingote solidificado com trecho longitudinal central retirado; e à direita: trecho longitudinal do lingote cortado transversalmente. 46
Figura 41 – Identificação das amostras no baquelite. 47
Figura 42 – Curvas de resfriamento obtidas na solidificação: temperatura (°C) x tempo (segundos) por termopar. 48
Figura 43 – Tempo de passagem da isoterma *liquidus* por posição de termopar (P) e equação experimental. 49
Figura 44 – Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (VL) em função da posição (P). 50
Figura 45 - Procedimento experimental para determinação da função VL e Ṫ (SANTOS, 2009). 51
Figura 46 – Taxa de resfriamento (Ṫ) em função da posição (P). 51
Figura 47 – Gradiente térmico (GL) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde. 52
Figura 48 - Posição 4 mm; VL= 0,55 mm/s; Ṫ= 23,25 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração

volumétrica média de 41,28 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x. 53
Figura 49 – Posição 8 mm; VL= 0,36 mm/s; Ṫ= 13,26 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 38,38 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x. 54
Figura 50 – Posição 12 mm; VL= 0,28 mm/s; Ṫ= 7,58 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 36,42 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x. 54
Figura 51 – Posição 16 mm; VL= 0,24 mm/s; Ṫ= 2,18 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 35,56 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x. 55
Figura 52 – Posição 26 mm; VL= 0,18 mm/s; Ṫ= 1,31 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 29,64 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x. 55
Figura 53 – Posição 35 mm; VL= 0,15 mm/s; Ṫ= 1,08 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 26,06 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x. 56
Figura 54 – Posição 53 mm; VL= 0,11 mm/s; Ṫ= 0,80 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 23,90 % em ampliação de 100x; c) micrografia com ampliação de 200x; d) micrografia com ampliação de 500x. 56
Figura 55 – Fração volumétrica de fase α (%) x posição (P). 57
Figura 56 - Fração volumétrica de fase α x taxa de resfriamento (Ṫ). 58
Figura 57 – Microdureza (HV1) x posição (P). 59
Figura 58 - Microdureza (HV1) x velocidade do deslocamento da isoterma *liquidus* (VL). 59
Figura 59 – Microdureza (HV1) x Taxa de resfriamento (Ṫ). 60
Figura 60 – Microdureza (HV1) x Fração volumétrica de fase α (%). 61
Figura 61 – Dureza (HB) x Posição (P). 62

Figura 62 – Dureza (HB) x Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (VL). 62
Figura 63 – Dureza (HB) x Taxa de resfriamento (Ṫ). 63
Figura 64 - Posição 4 mm; VL= 0,55 mm/s; Ṫ= 23,25 K/s; Fase α= 41,28 %;
Microdureza = 173,8 HV1; Dureza= 198,6 HB. 64
Figura 65 - Posição 8 mm; VL= 0,36 mm/s; Ṫ= 13,26 K/s; Fase α= 38,38 %;
Microdureza = 174,2 HV1; Dureza= 192,4 HB. 64
Figura 66 - Posição 12 mm; VL= 0,28 mm/s; Ṫ= 7,58 K/s; Fase α= 36,42 %;
Microdureza = 175,8 HV1; Dureza= 191,2 HB. 65
Figura 67 - Posição 16 mm; VL= 0,24 mm/s; Ṫ= 2,18 K/s; Fase α= 35,56 %;
Microdureza = 181,6 HV1; Dureza= 190,6 HB. 65
Figura 68 - Posição 26 mm; VL= 0,18 mm/s; Ṫ= 1,31 K/s; Fase α= 29,64 %;
Microdureza = 183,6 HV1; Dureza= 189,4 HB. 66
Figura 69 - Posição 35 mm; VL= 0,15 mm/s; Ṫ= 1,08 K/s; Fase α= 26,06 %;
Microdureza = 184,8 HV1; Dureza= 187,2 HB. 66
Figura 70 - Posição 53 mm; VL= 0,11 mm/s; Ṫ= 0,80 K/s; Fase α= 23,90 %;
Microdureza = 191,0 HV1; Dureza= 184,8 HB. 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Correlação das ligas de cobre com a numeração UNS (Adaptado de ASM METALS HANDBOOK, 1992) 4
Tabela 2 - Composição química em percentuais nominais das principais ligas fundidas de cobre previstas na norma ASTM B505 (Adaptado de ASTM B505, 2012) 5
Tabela 3 – Propriedades mecânicas das principais ligas fundidas de cobre previstas na norma americana ASTM B505 (Adaptado de ASTM B505, 2012) 6
Tabela 4 - Descrição de diversas ligas de Bronze Alumínio Níquel em função das normas correspondentes (Adaptado de ASTM B505, 2012; ASTM B124, 2012; ASTM B150, 2012; AMS 4640, 2011; DIN 17665,1983) 6
Tabela 5 - Composições químicas em percentuais nominais de diversas ligas de Bronze Alumínio em função da norma correspondente (Adaptado de ASTM B505, 2012; ASTM B124, 2012; ASTM B150, 2012; AMS 4640, 2011; DIN 17665, 1983) ...7
Tabela 6 – Limites dos percentuais dos elementos químicos (%p) em função das ligas de Bronze Alumínio Níquel e as normas correspondentes (Adaptado de ASTM B505, 2012; ASTM B124, 2012; ASTM B150, 2012; AMS 4640, 2011; DIN 17665, 1983) 7
Tabela 7 – Direções de crescimentos dendriticos (GARCIA, 2007). 16
Tabela 8 - Propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas e de massa específica da liga CuAl10Ni5Fe5 (Adaptado de CDA, 1982; ASM, 1992; DIN EN 1982, 2008) 21
Tabela 9 – Resultados do percentual e desvio-padrão da composição química das fases e intermetálicos presentes no Bronze Alumínio Níquel fundido analisados com Microscópio Eletrônico de Transmissão (Adaptado de HASAN *et al.*, 1982) 32
Tabela 10 – Propriedades mecânicas do Bronze Alumínio Níquel em função de diversas taxas de resfriamento (Adaptado de SAHOO, 1982). 33
Tabela 11 – Resultados das análises da composição química antes e depois do experimento.....34
Tabela 12 – Resultados das equações desenvolvidas para as correlações das variáveis térmicas de solidificação com a fração volumétrica de fase α, microdureza e dureza. 69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI - American Iron and Steel Institute

AMS - Aerospace Material Specification

ASM - American Society Materials

ASTM - American Society for Testing and Materials

cDAQ – Chassi do Dispositivo Aquisitor de Dados

DIN - Deutsches Institut für Normung

EDP – Espaçamento Dendritico Primário

EDS – Espaçamento Dendritico Secundário

GPS – Grupo de Pesquisa em Solidificação

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

NAB - Nickel Aluminium Bronze

NI – National Instruments

SRC – Super Resfriamento Constitucional

UNS - Single Numbering System

USB – Universal Serial Bus

LISTA DE SÍMBOLOS

%p – Porcentagem de peso

C_L – Concentração de Soluto no Líquido

C_S – Concentração de Soluto no Sólido

G ou G_L – Gradiente Térmico no Líquido

k_0 – Coeficiente de Distribuição no Equilíbrio

S/L – Interface Sólido/Líquido

$\dot{T}$ – Taxa de Resfriamento

T_L – Temperatura *Liquidus*

T_S – Temperatura *Solidus*

V_L – Velocidade de Deslocamento da Isoterma *Liquidus*

α – Alpha

β – Beta

γ – Gamma

Κ – Kappa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Considerações Iniciais 1
1.2 Justificativas e Relevâncias 2
1.3 Objetivos 3
1.3.1 Objetivo Geral 3
1.3.2 Objetivos Específicos 3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 Ligas de cobre fundidas 5
2.2 Solidificação 8
2.2.1 Macroestrutura de solidificação 9
2.2.2 Coeficiente de Redistribuição 11
2.2.3 Microestrutura de Solidificação 12
2.3 Solidificação Unidirecional Ascendente 18
2.4 O Bronze Alumínio Níquel 19
2.4.2 Características microestruturais do Bronze Alumínio Níquel 21
3 MATERIAIS E MÉTODOS 34
3.1 Procedimentos experimentais 35
3.2 Aparato experimental 35
3.2.1 Forno elétrico de fusão 36
3.2.2 Forno de solidificação direcional ascendente 37
3.2.3 Chapa de Aço ABNT 1020 37
3.2.4 Cadinho 38
3.2.5 Lingoteira bipartida 39
3.2.6 Termopares 39
3.2.7 Sistema de aquisição de dados 39
3.2.8 Eletroerosão a fio 40

3.2.9 Preparação para análise microestrutural.....41
3.2.10 Durômetro e Microdurômetro 42
3.3 Realização do ensaio de solidificação direcional ascendente 42
3.4 Preparação das amostras.....45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 48
4.1 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação.....48
4.2 Tempo de passagem da isoterma *liquidus* 49
4.3 Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (VL) por posição.....50
4.4 Taxa de resfriamento (Ṫ) 50
4.5 Gradiente térmico (G_L).....51
4.6 Determinação da fração volumétrica de fase α.....52
4.7 Correlação entre fração volumétrica de fase α com a posição e taxa de resfriamento (Ṫ) 57
4.8 Correlação da Microdureza com a posição, variáveis térmicas de solidificação e fração volumétrica de fase α.....58
4.9 Correlação da dureza com a posição e variáveis térmicas de solidificação. ...61
4.10 Caracterização microestrutural.....63
5 CONCLUSÕES 68
5.1 Conclusões.....68
5.2 Propostas para trabalhos futuros.....69
6 BIBLIOGRAFIA 71

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Tendo em vista o grande campo de aplicação industrial das ligas fundidas de Bronze Alumínio Níquel, torna-se indispensável à realização de estudos metalúrgicos detalhados em que se busca o desenvolvimento da liga e consequentemente o aprimoramento das características mecânicas e estruturais do material.

O desenvolvimento das ligas de Bronze Alumínio Níquel fundidas tem sido destinado principalmente para o segmento Militar da Marinha na fabricação de diversos componentes devido ao conjunto de características, como: elevadas propriedades mecânicas, excelente resistência à corrosão e ao desgaste (VAIDYANATH, 1968; CULPAN e ROSE, 1978; HASAN *et al.*, 1982; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983; RICHARDSON, 2016).

No processo de fundição, durante a solidificação, os metais e suas ligas produzem vários tipos de estruturas cristalinas. A microestrutura, constituída de cristais ou grãos cristalinos, que se formam a volta de núcleos de solidificação, podem apresentar morfologias e dimensões diferentes muito variáveis em função da taxa de resfriamento, influenciando diretamente nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do material (MOREIRA, 2011).

Neste trabalho analisou-se a influência das variáveis térmicas de solidificação na fração volumétrica de fase α, microdureza, dureza e microestrutura especificamente da liga de Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5, destacando a importância das taxas de resfriamento na solidificação da liga.

As amostras foram fundidas em cadinho e resfriadas em um dispositivo cilíndrico, o qual permite a solidificação unidirecional ascendente no sentido vertical.

A caracterização da liga CuAl10Ni5Fe5, após as etapas de solidificação, foi realizada por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura

(MEV), além de ensaios de microdureza para avaliar a influência das variáveis térmicas de solidificação ao longo da peça resfriada.

1.2 Justificativas e Relevâncias

O estudo da influência das variáveis térmicas de solidificação é essencial para a compreensão das características microestruturais e propriedades mecânicas, tais como dureza, resistência mecânica, ductilidade etc. dos materiais fundidos. Conforme OHNO (1988) e GARCIA (2007) a estrutura formada imediatamente após a solidificação determina as propriedades dos produtos fundidos. Nesse trabalho visou-se a análise do comportamento da microestrutura e microdureza em função das variáveis térmicas de solidificação, visto que as taxas de resfriamento influenciam de forma direta nas características mecânicas e estruturais de um produto fundido.

O fator motivador para a abordagem desse tema está fundamentado no grande campo de aplicação do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 fundido no segmento militar marítimo (Marinha) na fabricação de peças e componentes que são solicitados mecanicamente em um ambiente corrosivo. O estudo das variáveis térmicas de solidificação é de extrema importância, pois as peças e os componentes fundidos possuem uma extensa gama de espessuras que sofrem o resfriamento partir de uma interface metal/molde, apresentando portanto, diferenças de propriedades mecânicas em função da distância da superfície a qual sofre primeiramente o resfriamento.

O estudo do Bronze Alumínio Níquel torna-se ainda mais relevante quando as complexas transformações de fases as quais ocorrem nessas ligas são consideradas, visto que, a formação dos microconstituintes depende diretamente das variáveis térmicas de solidificação. Esse projeto aborda especificamente a liga de Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é analisar a correlação das variáveis térmicas de solidificação com a fração volumétrica de fase α, microdureza, dureza e microestrutura da liga Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5.

1.3.2 Objetivos Específicos

Com base na relevância do tema abordado, são definidos alguns objetivos específicos:

- Fundição da liga CuAl10Ni5Fe5 e realização de ensaios experimentais de solidificação direcionada ascendente para a observação dos comportamentos térmicos e dinâmicos das temperaturas no metal, permitindo a determinação de parâmetros térmicos, tais como: velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), gradiente térmico (G_L), e taxa de resfriamento ($\dot{T}$);
- Determinação de equações experimentais, correlacionando velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento ($\dot{T}$) como função da microestrutura; e
- Verificação da formação das fases e microconstituintes formados longitudinalmente na peça solidificada e medição das respectivas dureza e microdureza, correlacionando com as variáveis térmicas de solidificação.

Para alcançar tais objetivos, é imprescindível a realização da revisão crítica e atualizada da literatura quanto a liga CuAl10Ni5Fe5, fases e intermetálicos presentes na liga, estruturas de solidificação e solidificação unidirecional ascendente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Cobre e suas ligas constituem um dos principais grupos de metais comerciais, os quais vêm sendo amplamente utilizados na indústria, devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, além de elevada resistência à corrosão. O cobre comercialmente puro é muito utilizado para fabricação de fios e cabos, contatos elétricos, e vários outros componentes condutores de energia elétrica. O cobre ligado a outros elementos forma ligas, entre as quais é possível citar os latões, bronzes e cuproníqueis, que expandem o campo de aplicação do cobre (ASM, 1992 *apud* SILVA, 2015).

As ligas de cobre são identificadas pelo Sistema Único de Numeração (UNS, do inglês *Unified Numbering System*), o qual classifica as famílias de ligas com base na sua composição. Os produtos forjados variam de UNS C10000 a C79999 enquanto para os produtos fundidos atribuem-se números entre UNS C80000 e UNS C99999 (ASM METALS HANDBOOK, 1992). A letra “C” presente antes da numeração representa a inicial da palavra “Cobre”. A Tabela 1 correlaciona a descrição da liga com as respectivas numerações em materiais forjados e fundidos.

Tabela 1 - Correlação das ligas de cobre com a numeração UNS (Adaptado de ASM METALS HANDBOOK, 1992)

Liga	Forjados	Fundidos
Cobre	C10000 a C13000	C80100 a C81200
Latão	C20500 a C38580	C83300 a C85800
Latão ao Estanho	C40400 a C48600	C83300 a C84800
Bronze Fosforoso	C50100 a C52400	C90200 a C91700
Bronze com Alumínio	C60800 a C64210	C95200 a C95900
Bronze Silicioso	C64700 a C66100	C87000 a C87999
Latão Silicioso	C69400 a C69710	C87300 a C87900
Cuproníquel	C70100 a C72950	C96200 a C96900
Alpacas	C73500 a C79900	C97300 a C97800

2.1 Ligas de cobre fundidas

As ligas de cobre fundidas são utilizadas em aplicações que requerem resistência à corrosão superior, alta condutibilidade elétrica e térmica, boa qualidade de superfície para rolamentos e outras propriedades especiais. O processo de fundição é capaz de produzir componentes com formas geométricas as quais não podem ser obtidas por outros métodos (ASM METALS HANDBOOK, 1992).

No caso do cobre puro, é extremamente difícil fundi-lo, pois ele possui fortes tendências de apresentar trincas na superfície, problemas de porosidades, formação de cavidades internas etc. Para melhorar as características de fundição do cobre, alguns elementos de liga são adicionados, tais como estanho, chumbo, zinco, alumínio, níquel, ferro etc. (ASM METALS HANDBOOK, 1992). A Tabela 2 descreve as principais ligas fundidas de cobre e suas respectivas composições químicas em percentuais nominais com base na norma americana ASTM B505.

Tabela 2 - Composição química em percentuais nominais das principais ligas fundidas de cobre previstas na norma ASTM B505 (Adaptado de ASTM B505, 2012)

		Elementos (%peso)								
Liga	**Designação**	**Cu**	**Sn**	**Pb**	**Ni**	**Al**	**Fe**	**Mn**	**Si**	**Outros**
C93800	Bronze Alto Pb	78,5	6,9	14,5						
C94700	Bronze Estanho c/ Ni	87,8	5,2		5,2					Zn 1,8%
C87700	Bronze Silício	89,0							3,0	Zn 8,0%
C92200	Bronze Baixo Pb	88,0	6,0	1,5						Zn 4,0%
C95200	Bronze Alumínio	87,8				9,0	3,2			
C95500	Bronze Alumínio Níquel	81,0			4,0	11,0	4,0			

Os elementos de liga adicionados no cobre não possuem somente o objetivo de melhorar as características de fundição, pois, conforme SANTOS (2015), a resistência mecânica do Cobre é relativamente baixa, alcançando valores de resistência à tração na ordem de 170 MPa, porém, ao adicionar elementos de liga, as propriedades mecânicas elevam-se. A Tabela 3 mostra alguns valores de propriedades mecânicas em função das principais ligas de cobre fundidas.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas das principais ligas fundidas de cobre previstas na norma americana ASTM B505 (Adaptado de ASTM B505, 2012)

		Requerimentos Mecânicos		
Liga	**Designação**	**Limite de Resistência à Tração (MPa)**	**Limite de Escoamento a 0,5% (Mpa)**	**Alongamento (%)**
C93800	Bronze Alto Pb	172 min.	110 min.	5 min.
C94700	Bronze Estanho c/ Ni	310 min.	138 min.	25 min.
C87700	Bronze Silício	172 min.	117 min.	18 min.
C92200	Bronze Baixo Pb	262 min.	131 min.	18 min.
C95200	Bronze Alumínio	469 min.	179 min.	20 min.
C95500	Bronze Alumínio Níquel	655 min.	290 min.	10 min.

A liga de Bronze Alumínio Níquel não está presente somente na norma ASTM B505. A Tabela 4 demonstra diversos números de liga em função da norma correspondente, sendo que todas elas contêm origem americana, exceto a norma DIN 17665 a qual possui origem alemã e descreve o Bronze Alumínio Níquel como CuAl10Ni5Fe5.

Tabela 4 - Descrição de diversas ligas de Bronze Alumínio Níquel em função das normas correspondentes (Adaptado de ASTM B505, 2012; ASTM B124, 2012; ASTM B150, 2012; AMS 4640, 2011; DIN 17665,1983)

Liga	**Norma Correspondente**	**Síntese da descrição das normas**
C95500	ASTM B505	Especificação padrão para ligas de cobre fundidas
C63000	ASTM B124	Especificação padrão para ligas de cobre forjadas
C63000	ASTM B150	Especificação padrão para Bronze Alumínio
C63000	AMS 4640	Especificação para material aeroespacial de Bronze Alumínio forjado, trefilado e revenido ou temperado
CuAl10Ni5Fe5	DIN 17665	Ligas de Cobre-Alumínio

No que diz respeito à composição química, a Tabela 5 mostra os percentuais nominais dos elementos para cada liga em função da norma correspondente.

Tabela 5 - Composições químicas em percentuais nominais de diversas ligas de Bronze Alumínio em função da norma correspondente (Adaptado de ASTM B505, 2012; ASTM B124, 2012; ASTM B150, 2012; AMS 4640, 2011; DIN 17665, 1983)

		Elementos (%peso)				
Liga	**Norma Correspondente**	**Cu**	**Al**	**Ni**	**Fe**	**Outros**
C95500	ASTM B505	81,0	11,0	4,0	4,0	
C63000	ASTM B124 / ASTM B150 / AMS 4640	81,0	10,0	4,5	3,0	1,5 Mn máx.
CuAl10Ni5Fe5	DIN 17665	80,0	10,0	5,0	5,0	

A liga CuAl10Ni5Fe5 a qual é objeto de estudo desse trabalho tem percentuais nominais de elementos de liga muito próximos dos percentuais das ligas C95500 e C63000, entretanto, conforme Tabela 6, os limites mínimos e máximos dos elementos químicos são diferentes, inclusive as limitações de impurezas.

Tabela 6 – Limites dos percentuais dos elementos químicos (%p) em função das ligas de Bronze Alumínio Níquel e as normas correspondentes (Adaptado de ASTM B505, 2012; ASTM B124, 2012; ASTM B150, 2012; AMS 4640, 2011; DIN 17665, 1983)

		Elementos (%peso)				
Liga	**Norma Correspondente**	**Al**	**Ni**	**Fe**	**Outros**	**Cu**
CuAl10Ni5Fe5	DIN 17665	8,5 a 11	4 a 6	2 a 5	Mn - 1,5 máx Pb - 0,05 máx Zn - 0,5 máx	Restante
C95500	ASTM B505	10 a 11,5	3 a 5,5	3 a 5	Mn - 3,5 máx.	78 min.
C63000	ASTM B124 / ASTM B150 / AMS 4640	9 a 11	4 a 5,5	2 a 4	Mn - 1,5 máx. Si - 0,25 máx. Sn - 0,20 máx Zn - 0,30 máx	Restante

2.2 Solidificação

Os processos de obtenção de materiais metálicos por intermédio da fusão e solidificação podem ser encontrados em diversos produtos que estão ao nosso redor, sendo esse um dos métodos de fabricação mais antigos. Os primeiros indícios do uso desse processo estão entre 5000 e 3000 a.C. Uma peça metálica fabricada por intermédio da solidificação terá suas características e propriedades mecânicas fortemente influenciadas pelas condições em que ela foi solidificada. Dessa maneira torna-se fundamental o controle dos parâmetros térmicos da solidificação. Com o controle desses parâmetros pode-se alterar as características da macro e microestrutura das peças tendo a possibilidade de obtenção de metais policristalinos com grãos muito refinados até materiais monocristalinos e, dessa maneira, controlar diversas propriedades das mesmas (GARCIA, 2007).

A estrutura formada imediatamente após a solidificação determina as propriedades dos produtos fundidos (OHNO, 1988; GARCIA, 2007).

Partindo de uma preparação devidamente correta no material fundido, a macroestrutura pode ser observada com um aumento de apenas 10x ou até mesmo sem a utilização de recursos microscópicos. A Figura 1 ilustra a representação esquemática de estruturas macro e micro de um lingote fundido por solidificação com fluxo de calor unidirecional, mostrando a transição colunar/equiaxial (SANTOS, 2015).

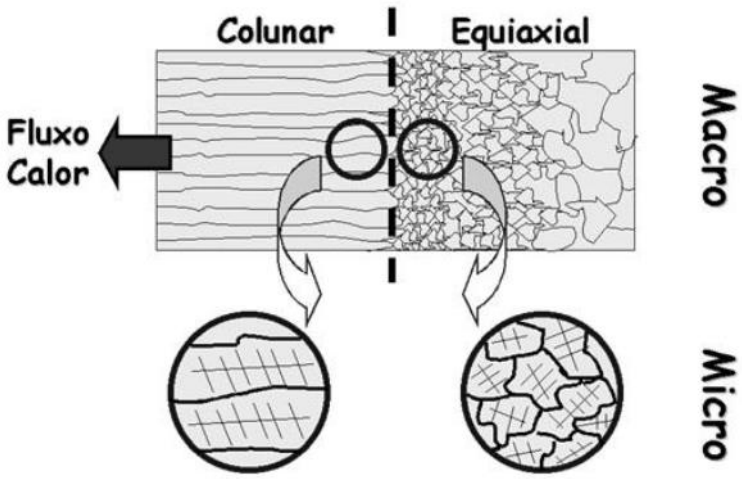

Figura 1 – Representação esquemática das estruturas macroscópicas e microscópicas de um lingote fundido com transição colunar/equiaxial (OSORIO, 2004; SANTOS, 2015)

2.2.1 Macroestrutura de solidificação

A macroestrutura de lingotes é formada geralmente por três zonas: a zona coquilhada, a zona colunar e a zona equiaxial central.

Para OHNO (1988), a zona coquilhada consiste, às vezes, de grãos muito finos de cristais equiaxiais, como está mostrado na Figura 2, e nesses casos ela é chamada de zona equiaxial coquilhada.

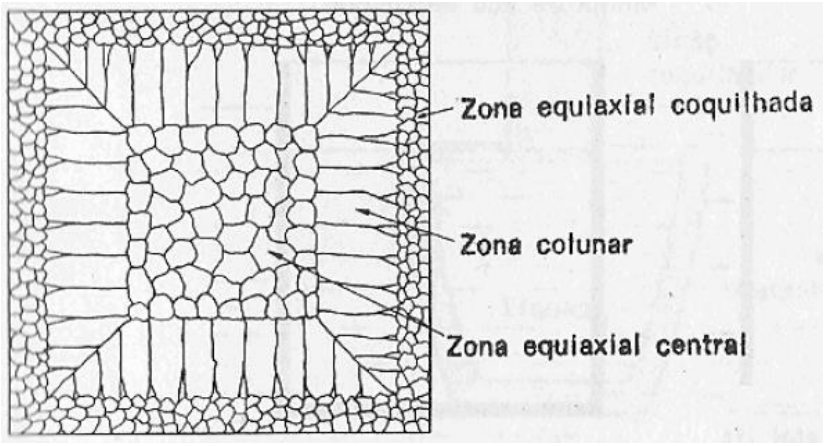

Figura 2 – Estrutura esquemática de lingote apresentando zona equiaxial coquilhada, zona colunar e zona equiaxial central (OHNO, 1988).

Para SIQUEIRA, CHEUNG e GARCIA (2002), as três zonas apresentadas na Figura 2 e Figura 3, podem estar presentes num caso particular ou não e a origem de cada uma é objeto de intensa investigação teórica e experimental por causa da sua bem conhecida correlação entre sua estrutura e as propriedades mecânicas.

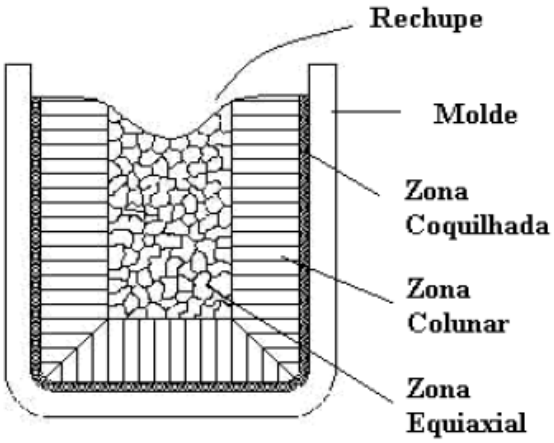

Figura 3 – Representação esquemática das zonas macroestruturais (GARCIA, 2007).

A zona coquilhada é uma banda estreita de grãos orientados de forma aleatória na superfície de contato com o molde de fundição e são os primeiros grãos a se formarem na solidificação. A zona colunar possui grãos alongados orientados que cresceram no sentido inverso a extração de calor. O crescimento da zona colunar ocorre a partir da zona coquilhada, já que os grãos que possuem direção cristalográfica no sentido da extração de calor tem crescimento preferencial em relação aos grãos que possuem direções diferentes conforme observado no esquema da Figura 4. Essa zona apresenta propriedades anisotrópicas. A zona equiaxial se forma após a zona colunar, normalmente posicionada na região central do lingote. Essa zona possui novos grãos, orientados aleatoriamente, caracterizando um comportamento isotrópico quanto às propriedades (ASKELAND, 2010 *apud* FRANCO, 2016).

Existem três formações morfológicas que podem ocorrer em um metal fundido, porém, é mais comum à ocorrência das estruturas colunar e equiaxial, com uma região de transição abrupta entre elas, (SIQUEIRA, CHEUNG e GARCIA, 2002) conforme o esquema apresentado na Figura 1.

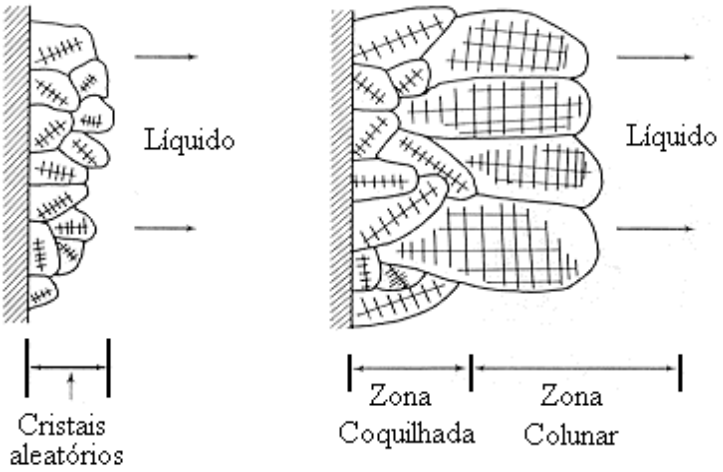

Figura 4 - Representação esquemática do crescimento de grãos na zona coquilhada e surgimento da zona colunar (GARCIA, 2007).

De modo geral, quando o metal líquido é vertido em um molde qualquer, a porção do metal líquido que primeiro entra em contato com as paredes frias da lingoteira é rapidamente super-resfriada. Isso ocorrerá tão mais rapidamente quanto maior a difusividade de calor do molde. Nessa fina camada de líquido super-resfriado ocorre uma alta frequência de nucleação dos grãos cristalinos com

orientação aleatória. Essa camada de pequenos grãos finamente dispersos e localizada na superfície do lingote é denominada de zona coquilhada. O tamanho dessa zona depende de uma série de fatores dentre os quais se podem citar as propriedades termofísicas do material do molde, o coeficiente de transferência de calor metal/molde e a temperatura de vazamento do metal líquido. Analisando-se ainda o mesmo vazamento e após o surgimento de uma primeira casca sólida, os únicos grãos que se desenvolverão serão aqueles que estarão crescendo a partir das paredes do molde e em direção ao líquido. Desses grãos, aqueles que tiverem direções de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de calor, ou seja, perpendicularmente à parede do molde, crescerão de forma seletiva porque a direção preferencial de crescimento dendrítico é próxima dessa direção (GARCIA, 2007). Os grãos que não tiverem direções favoráveis de crescimento serão bloqueados e impedidos de continuar a crescer, originando em uma região denominada de zona colunar, conforme exibido no esquema da Figura 4.

Dentre as macroestruturas apresentadas, a formada com grãos equiaxiais é a desejável na grande maioria das situações práticas por causa da isotropia de suas propriedades mecânicas. A composição química da liga, a taxa de resfriamento e a interferência química no líquido a ser solidificado e a interferência mecânica durante o processo de solidificação são determinantes para definir o tipo e o tamanho dos grãos formados. Para formar estruturas completamente equiaxiais existem dois procedimentos principais (GARCIA, 2007):

- Controlar a nucleação por meio das condições de solidificação ou pelo uso de inoculantes; e
- Desenvolver métodos físicos para produzir movimentos forçados no metal líquido.

2.2.2 Coeficiente de Redistribuição

A mistura de uma substância de soluto a uma substância de solvente (elemento hospedeiro) leva à formação de uma solução binária a qual pode ser caracterizada por um coeficiente de redistribuição (k ou k_o), que pode ser definida, em caso de soluções que apresentam fases com estados de agregação sólido e

líquido a uma determinada temperatura, como sendo a razão entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a concentração de soluto no líquido (C_L):

$$k_o = \frac{C_S}{C_L}$$

Os diagramas de fases possibilitam a determinação do coeficiente de redistribuição no equilíbrio em função da concentração de soluto e da temperatura. Considerando as linhas *solidus* e *liquidus* como retas conforme Figura 5b, o valor de k será constante, facilitando as abordagens teóricas sem afetar significativamente as conclusões. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido for menor que no líquido, o coeficiente de redistribuição (k_0) será menor que a unidade (Figura 5a) e na situação oposta será maior que a unidade demonstrado na figura 5b (OHNO, 1988; GARCIA, 2007).

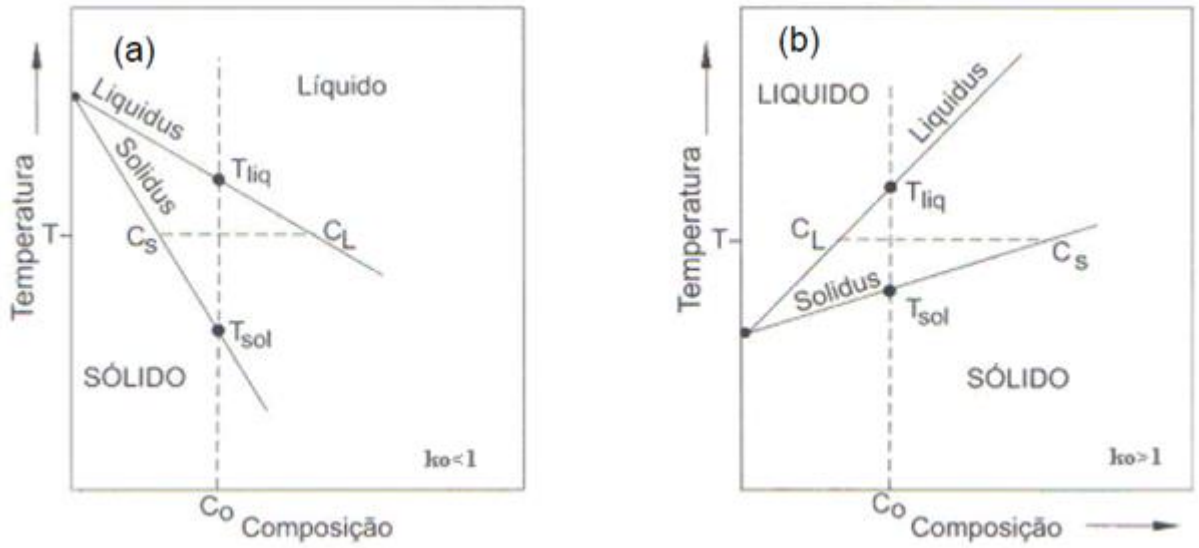

Figura 5 – Representação esquemática do diagrama de equilíbrio de ligas binárias: (a) $K_0 < 1$; (b) $K_0 > 1$; T_{liq} = temperatura liquidus e T_{sol}= temperatura solidus (GARCIA, 2007)

2.2.3 Microestrutura de Solidificação

A formação da microestrutura depende das condições térmicas e constitucionais na interface sólido/líquido durante o processo de solidificação. Considerando-se um processo em que a retirada da energia térmica do metal líquido

é unidirecional e por meio de molde refrigerado ou maciço por meio da troca de calor natural com o ambiente, a interface sólido/líquido de metais puros é diferente da interface sólido/líquido de ligas. Nos metais puros, essa interface é estável e desenvolve-se de forma plana, desde que o gradiente sólido/liquido seja positivo. Nas ligas, essa interface pode ou não se apresentar estável. Tal fato depende das variáveis térmicas e constitucionais junto à interface (QUARESMA *et al*., 2000; OSÓRIO e GARCIA, 2002; SANTOS, 2009).

Consideram-se quatro tipos de interfaces de solidificação: planas, celulares, dendríticas e globulares, conforme apresentado na Figura 6 (VISKANTA, 1988; KURZ e FISHER, 1998).

O fenômeno de rejeição de soluto ou solvente junto à interface sólido/líquido depende, dentre outros parâmetros, do gradiente térmico à frente da interface, do sistema metálico utilizado, da composição da liga e da velocidade de deslocamento da interface (QUARESMA *et al*., 2000; OSÓRIO e GARCIA, 2002; SANTOS, 2009).

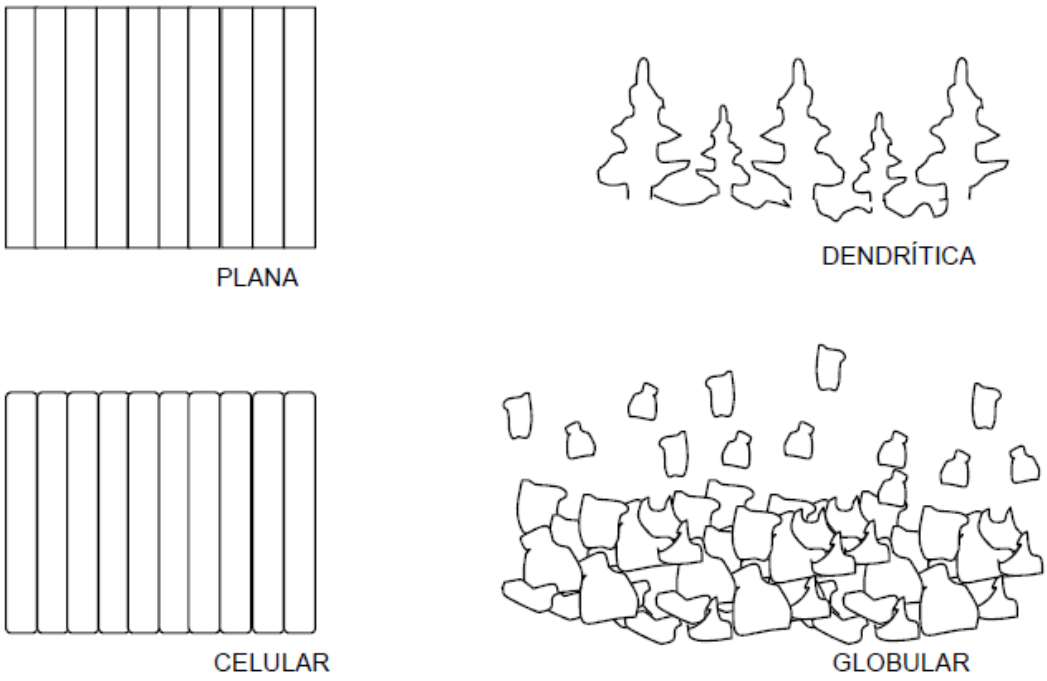

Figura 6 – Esquema ilustrativo das frentes de solidificação para sistemas metálicos com dois ou mais componentes (VISKANTA, 1988; OSÓRIO, 2004; SANTOS, 2005)

Durante o processo de solidificação, a modificação da interface entre sólido e líquido exerce influência na formação das microestruturas presentes em uma liga (OHNO, 1988; GARCIA, 2007).

No caso de metais impuros e ligas, o líquido em contato com uma interface sólido/líquido em avanço terá geralmente uma composição que difere daquela da massa líquida. No caso de solidificação de metal puro, o único super-resfriamento na interface sólido e líquido é um super-resfriamento cinético, porem, no caso de solidificação de liga, o super-resfriamento é posteriormente reduzido pela segregação de soluto (OHNO, 1988).

A rejeição de soluto ($k_0 < 1$) ou rejeição de solvente ($k_0 > 1$), à frente da interface sólido/líquido, origina o super-resfriamento constitucional (SRC). A interface tende a se instabilizar toda vez que o gradiente da interface for menor que o gradiente da temperatura *liquidus*, conforme apresentado na Figura 5 e essa instabilidade pode aparecer com diferentes morfologias (Figura 6) dependendo do valor de SRC e que, por ordem crescente deste valor, são denominadas planas, celular, dendrítica e globular: (VISKANTA, 1988; KURZ e FISHER, 1998).

2.2.3.1 Estrutura celular

O aumento do super-resfriamento constitucional promove instabilidades na interface sólido/líquido, sendo, portanto, o motivo principal para as mudanças morfológicas no material durante o processo de solidificação. O desenvolvimento de células é a primeira característica morfológica de uma interface sólido/líquido não planar, conforme apresentado na Figura 7 (a). As protuberâncias aumentam progressivamente à medida que as condições de crescimento se afastam do valor crítico que determina a instabilidade na interface, por alterações na velocidade na interface (V) e no gradiente térmico no líquido (G_L). Além disto, o crescimento de uma protuberância rejeita o soluto (ou solvente) tanto longitudinalmente, à frente da interface, quanto lateralmente, o que provoca uma concentração de soluto (ou solvente) nessas regiões laterais maior do que em qualquer outro ponto do líquido. A protuberância adquire uma forma estável, uma vez que o líquido que a envolve está em uma condição de super-resfriamento suficiente apenas para manter um regime estacionário de crescimento. As células que são formadas têm aproximadamente o mesmo tamanho e seis vizinhos próximos com contornos no formato de hexágonos

regulares, conforme apresentado, na Figura 7 (c), para uma liga Pb-Sn (SANTOS, 2005).

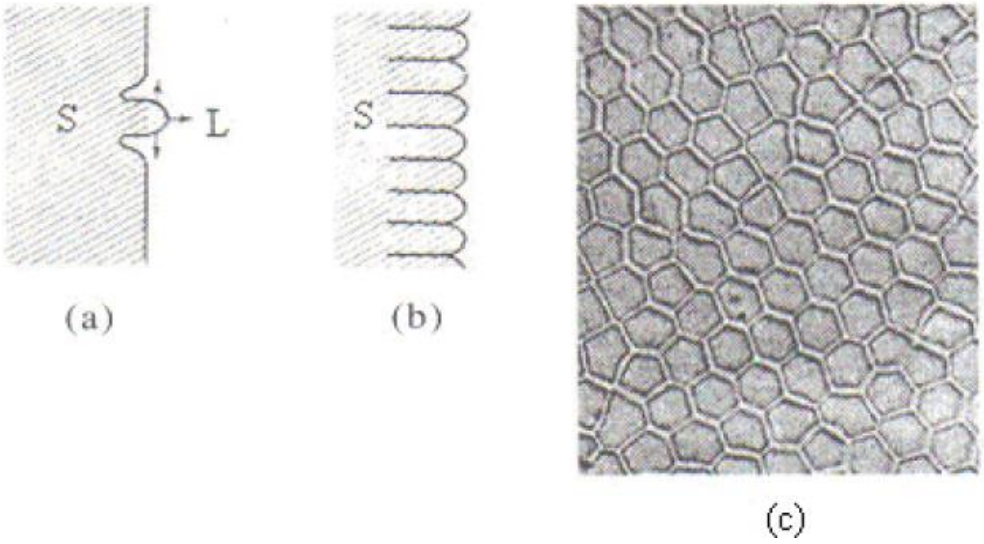

Figura 7 – (a) e (b) Esquema do desenvolvimento de uma interface celular; (c) foto de uma interface celular de uma liga diluída do sistema Pb-Sn (GARCIA, 2007).

O espaçamento entre as regiões ricas em soluto ou solvente, caracterizado como espaçamento celular, é um parâmetro tecnologicamente importante, sendo verificada a sua diminuição com o aumento da velocidade de solidificação até o momento em que ocorre a transição morfológica de celular para dendrítica (ESHELMAN *et al*., 1988).

2.2.3.2 Estrutura dendrítica

Alguns autores (FLEMINGS, 1974; KURZ e FISCHER, 1984) propõem que a transição morfológica celular para dendrítica ocorre quando as condições de solidificação permitem que a direção cristalográfica passe a exercer maior influência sobre a direção de crescimento, conforme pode ser visto na Figura 8. À medida que ocorre a redução do gradiente de temperaturas no líquido e o aumento na velocidade de crescimento, a região super-resfriada constitucionalmente estende-se e a estrutura, que era celular até então, começa a mudar suas características. A direção cristalográfica preferencial passa a exercer um efeito mandatário e o crescimento passa a ser desviado para essa direção, o que é função da estrutura cristalográfica, conforme apresentado na Tabela 7.

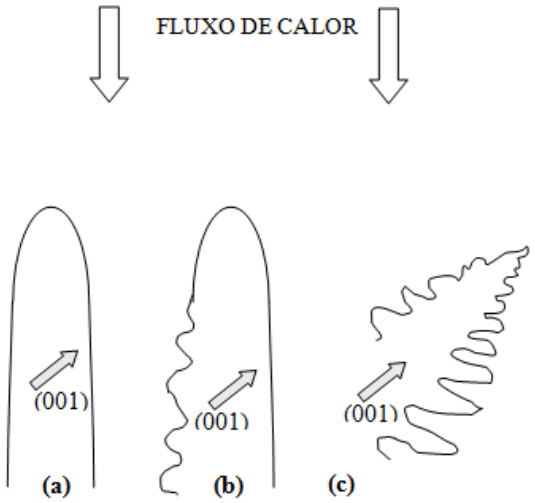

Figura 8 - Direções de crescimento esquemáticas: (a) morfologia celular, (b) morfologia de transição celular e dendrítica e (c) morfologia dendrítica, em que a direção de crescimento é definida por fatores cristalográficos (FLEMINGS, 1974; KURZ e FISCHER, 1992; OSÓRIO, 2004).

Simultaneamente, a seção transversal da célula, também devido aos efeitos de natureza cristalográfica, começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração tipo cruz de malta. Aumentando a velocidade de crescimento ainda mais, começa o surgimento de perturbações laterais que são denominadas de ramificações ou braços dendríticos e acabam por definir claramente o tipo de estrutura conhecida como dendrítica (uma palavra *dendrus*, de origem grega, que significa ramo de árvore). As ramificações primárias crescem na direção dos eixos principais e de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina, conforme apresentado na Tabela 7 (SANTOS, 2005).

Tabela 7 – Direções de crescimentos dendriticos (GARCIA, 2007).

Material	Estrutura	Direção preferencial
Fe, Latão β	cúbica de corpo centrado	<100>
Al, Cu, Ag, Au, Pb	cúbica de faces centradas	<100>
Zn, Cd, Mg	hexagonal compacta	$<10\bar{1}0>$
Sn	tetragonal	<110>

A estrutura dendrítica formada pode caracterizar-se também pelo desenvolvimento de perturbações ao longo de seu eixo principal, denominadas ramificações dendríticas secundárias, que são provocadas pela instabilidade entre o eixo principal da dendrita primária e o líquido adjacente. Se a distância entre os eixos principais é significativa, a mesma instabilidade pode ocorrer com os braços secundários e resultar na formação de braços ou ramos terciários. A Figura 9 (a) mostra as condições esquemáticas de um crescimento unidirecional que possibilitam a observação dos espaçamentos interdendríticos primários (λ1), secundários (λ2) e terciários (λ3). Na Figura 9 (b) observa-se uma condição em que não existe uma direção preferencial de fluxo de calor; dessa forma a dendrita cresce polidirecionalmente. Sob os pontos de vista tecnológico e científico, as medidas dos espaçamentos interdendríticos primários (EDP ou λ1) e secundários (EDS ou λ2) têm apresentado grande importância, já que exercem influência sobre as propriedades mecânicas, tanto de componentes fundidos quanto daqueles trabalhados mecanicamente. Existem vários trabalhos que propõem modelos analíticos e experimentais, correlacionando o crescimento dendrítico primário e secundário com parâmetros térmicos (gradiente térmico, velocidade de crescimento e tempo de solidificação) e/ou com a resposta mecânica da estrutura bruta de solidificação (FLEMINGS, 1974; KURZ e FISCHER, 1984; QUARESMA, 1999; OSÓRIO *et al*., 2002; ROCHA *et al*., 2003).

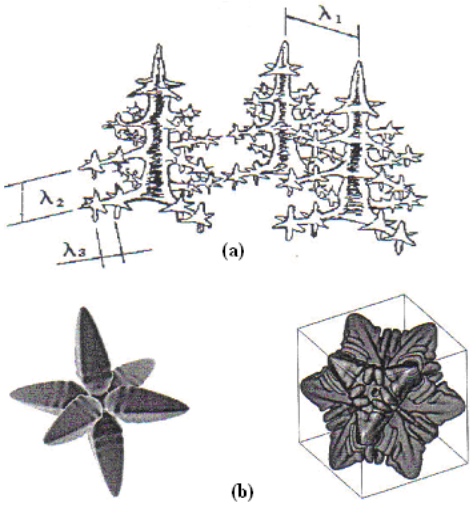

Figura 9 - Ilustração do aspecto morfológico de crescimento dendrítico unidirecional (a) e uma condição em que o crescimento dendrítico é multidirecional (b), em que (λ_1), (λ_2) e (λ_3) são, respectivamente, os espaçamentos primários, secundários e terciários (OSÓRIO, 2000; BOETTINGER *et al*., 2000)

2.3 Solidificação Unidirecional Ascendente

A solidificação unidirecional ascendente consiste em resfriar e solidificar um metal fundido por meio de uma superfície inferior do molde, promovendo um resfriamento que se inicia na parte inferior do lingote para a região superior. Essa forma de solidificação permite minimizar os efeitos de convecção no metal líquido (SIQUEIRA, CHEUNG e GARCIA, 2001). Como exemplo de aparato experimental tem-se o desenvolvido por GARCIA (1978), utilizado em trabalhos do Grupo de Pesquisas em Solidificação (GPS) na UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas). Esse dispositivo consiste numa lingoteira de aço inoxidável, no qual a troca de calor ocorre por uma chapa molde de aço inoxidável 310 resfriada por um fluxo de água posicionada na parte inferior. A lingoteira fica posicionada dentro de um forno (Figura 10) com resistências elétricas que tanto aquecem o metal líquido como evitam que este resfrie a partir da superfície lateral da lingoteira. Um sistema de aquisição de dados constituído por termopares, registrador de dados térmicos e *software* permite a monitoração de temperaturas em vários pontos da lingoteira, permitindo a obtenção de registros referentes à variação de temperatura durante o processo de solidificação unidirecional.

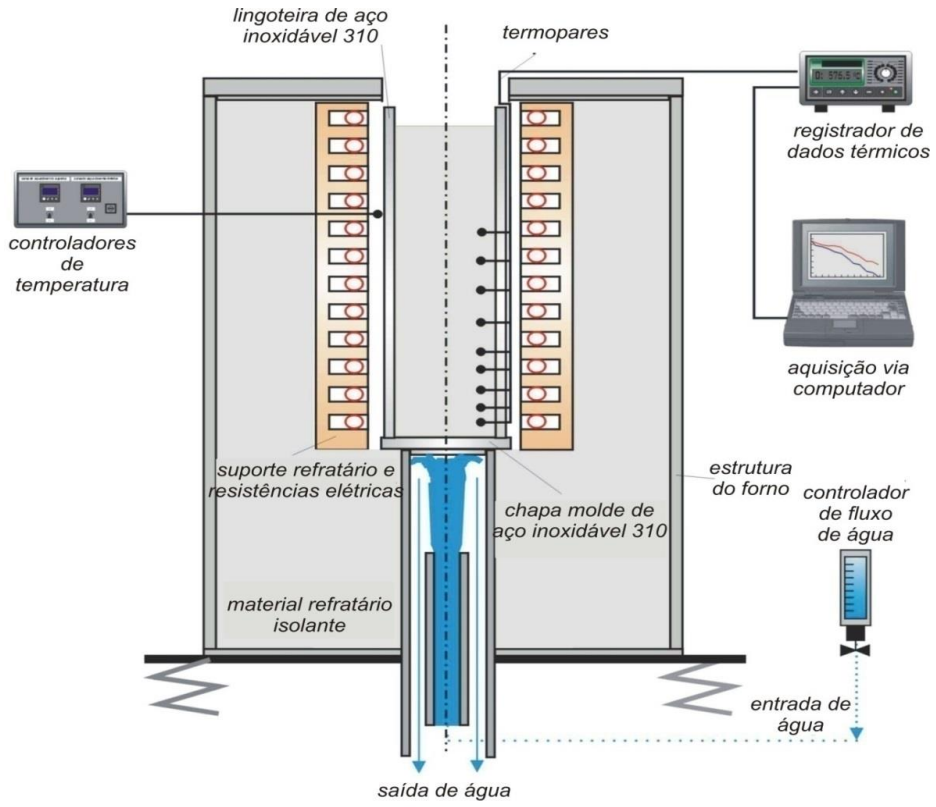

Figura 10 – Forno de solidificação unidirecional (SANTOS, 2009)

2.4 O Bronze Alumínio Níquel

A história dos bronzes alumínios iniciou-se em 1856 quando o metalurgista inglês John Percy observou que uma pequena fração de alumínio eleva a dureza das ligas de cobre. Desde então, o alumínio foi adicionado em proporções maiores na busca de propriedades mecânicas diferenciadas. De uma forma geral, o grupo dos bronzes alumínios não são constituídos somente por cobre e o alumínio propriamente ditos, outros elementos são adicionados vislumbrando características especificas, como por exemplo o níquel, ferro e manganês (RICHARDSON, 2016).

Os bronzes alumínios são ligas à base de cobre que podem apresentar percentuais de alumínio na ordem de até 14%, porém, adições inferiores de níquel e ferro também são praticadas para proporcionar diferentes características à liga, como resistência, ductilidade e resistência à corrosão (VAIDYANATH, 1968; CULPAN e ROSE, 1978; MEIGH, 2000; RICHARDSON, 2016).

O nome “Bronze Alumínio” inicialmente dado a essas ligas, é um termo considerado impróprio, visto que o termo “bronze” é considerado para as ligas de cobre-estanho, portanto, o termo “Cupro-Alumínio” tem sido utilizado notavelmente na França, porém, nos demais países, especialmente os que contêm o idioma inglês, mantiveram o termo original (MEIGH, 2000).

Entre todos os bronzes alumínios, destaca-se a liga CuAl10Ni5Fe5 a qual faz parte do grupo do Bronze Alumínio Níquel, também conhecido em ordem mundial como NAB (*Nickel Aluminium Bronze*) que, na condição fundida, é muito aplicado nos setores navais, *offshore* e militar da Marinha, sendo utilizadas como buchas de rolamento, componentes de propulsão e hélice de submarinos. A escolha de utilização do NAB objetiva características como boa resistência à corrosão, isenção de faísca, resistência ao desgaste, alta resistência mecânica e boas propriedades ao impacto.

O Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 representa uma das ligas mais importantes dentro do grupo dos bronzes alumínios comerciais (WHARTON *et al*., 2005).

No segmento marítimo, as ligas de Bronze Alumínio Níquel são conhecidas como “*Propeller Bronze*” que significa “Bronze da Hélice” representando sua grande aplicação na confecção de hélices de navios e submarinos (PIERCE, 2004).

A Figura 11 ilustra alguns componentes de NAB confeccionadas para a aplicação marítima.

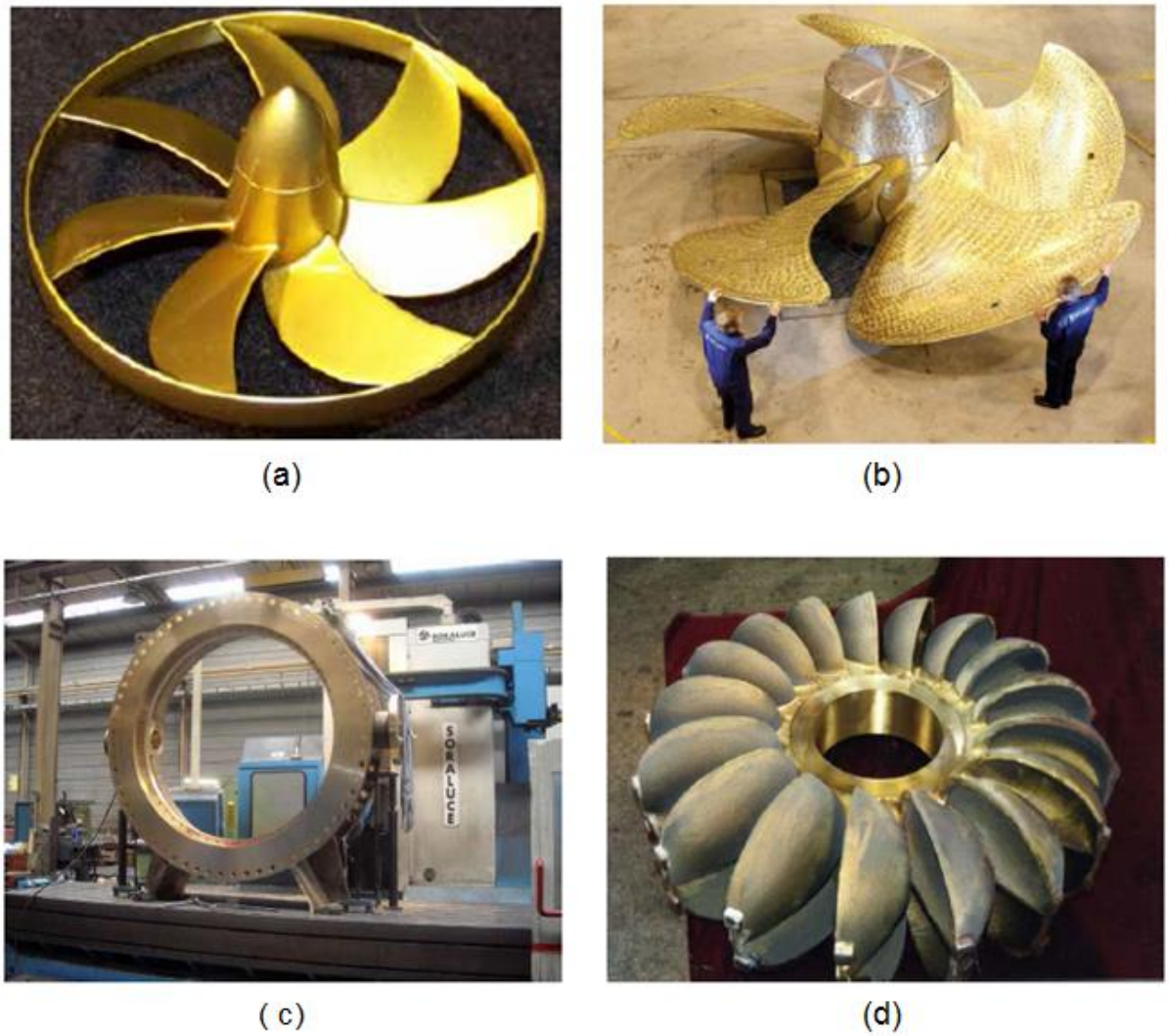

Figura 11 – Ilustração de algumas peças de Bronze Alumínio Níquel fundidas utilizadas em ambiente marítimo: (a) hélice de submarino, (b) hélice do porta-aviões Queen Elizabeth, (c) bucha de eixo, (d) Turbina (Adaptado de RICHARDSON; 2016).

É importante enfatizar que existem diversas composições químicas que se enquadram na família do Bronze Alumínio Níquel variando os percentuais de alumínio, ferro e níquel contando ainda com adições de manganês e silício. A composição química da liga CuAl10Ni5Fe5 (%p) a qual é objeto de estudo desse trabalho foi demonstrada na Tabela 6, e suas demais propriedades mecânicas,

térmicas, elétricas, magnéticas e de massa específica podem ser visualizadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, magnéticas e de massa específica da liga CuAl10Ni5Fe5 (Adaptado de CDA, 1982; ASM, 1992; DIN EN 1982, 2008)

Propriedades	**Valores**
Limite de Resistência à tração	600 MPa (mín.)
Limite de Escoamento (0,2%)	250 MPa (mín.)
Alongamento	13% (mín.)
Dureza	140 HB (mín.)
Temperatura *Liquidus*	1055°C (1930 °F)
Temperatura *Solidus*	1035°C (1895 °F)
Temperatura de Recozimento	600 a 700°C (1100 a 1300 °F)
Temperatura de trabalho à quente	800 a 925°C (1450 a 1700 °F)
Coeficiente de Expansão Térmica Linear	16,2 μm/m · K (20 a 300°C)
Calor específico	0,09 Btu/lb ·°F (a 20°C)
Condutividade Térmica	37,7 W/m · K
Condutividade Elétrica	9% IACS (a 20°C)
Permeabilidade Magnética	1,05
Massa específica	7,5 g/cm³ (a 20°C)

2.4.2 Características microestruturais do Bronze Alumínio Níquel

As fases presentes na microestrutura das ligas de Bronze Alumínio Níquel são consideradas complexas, pois têm uma quantidade elevada de intermetálicos que se formam durante o resfriamento (CULPAN e ROSE, 1978; WESTON, 1981; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983; MEIGH, 2000).

Nas ligas de Bronze Alumínio Níquel, o alumínio é o principal elemento de liga e normalmente apresenta variação entre 8 a 13%, sendo que, os maiores

percentuais são responsáveis pela obtenção de elevadas durezas e pela redução da ductilidade da liga. Com base no diagrama de fase binário do sistema cobre-alumínio demonstrado na Figura 12 pode-se observar que percentuais de alumínio em peso até na ordem de aproximadamente 9% em temperaturas relativamente baixas, a microestrutura é formada por uma única fase alfa (α), entretanto, em temperaturas elevadas uma segunda fase conhecida como β (beta) aparece na microestrutura, a qual é mais resistente e dura em relação à fase α predominante (RICHARDSON, 2016).

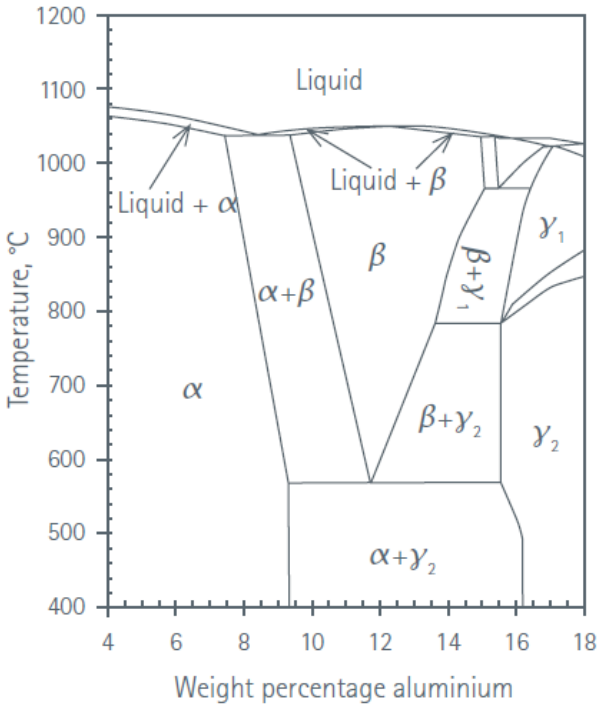

Figura 12 – Diagrama de fase binário do sistema Cu-Al (RICHARDSON, 2016)

Em percentuais de alumínio em torno de 11,8%, com o resfriamento lento abaixo de 565°C, a fase β transforma-se em uma fase instável e decompõem-se em fase α e fase γ2 (gama 2) em virtude da transformação eutetóide. A fase γ2 é susceptível a corrosão preferencial em ambiente onde contem a presença de cloreto de sódio (MEIGH, 2000; RODRIGUES *et al.,* 2012; RICHARDSON, 2016).

Com a adição dos elementos Níquel e Ferro em teores de 5% no bronze alumínio, HOWELL (2000) apresenta na Figura 13 o diagrama de fase ternário com as seções isotérmicas de Cu-Al-Ni, Cu-Al-Fe e Al-Ni-Fe mostrando os campos das

fases associados com vários intermetálicos presentes na microestrutura do bronze alumínio níquel, os quais serão discutidos adiante.

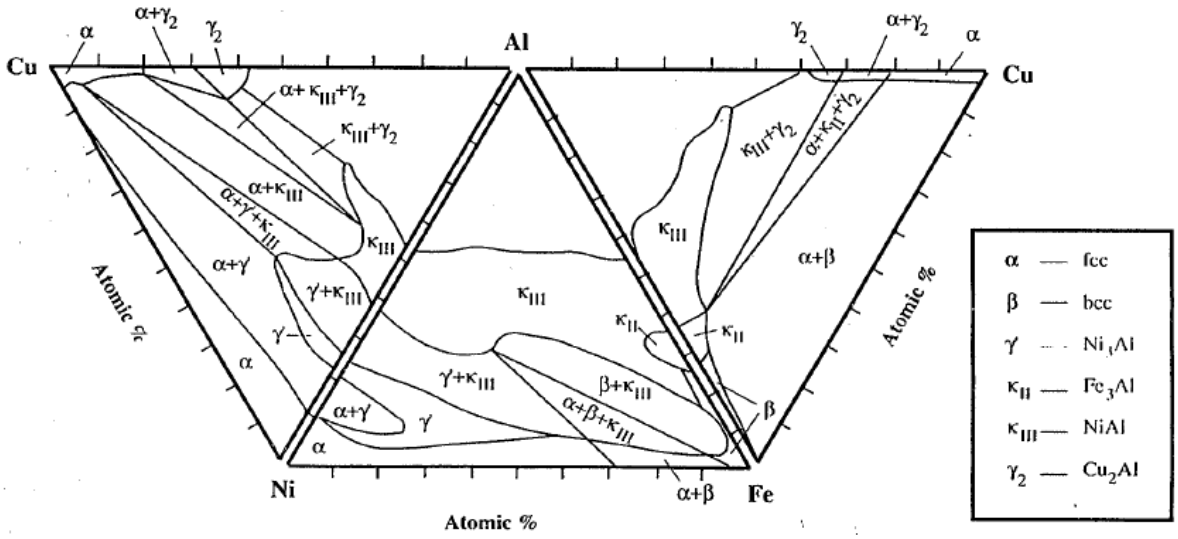

Figura 13 – Seções isotérmicas do diagrama ternário Cu-Al-Ni, Cu-Al-Fe e Al-Ni-Fe (HOWELL, 2000)

A Figura 14 a seguir apresenta o diagrama de fase pseudo-binário do sistema cobre-alumínio contendo 5% de ferro e 5% de níquel, permitindo a visualização do posicionamento dos intermetálicos presentes na microestrutura do bronze alumínio níquel.

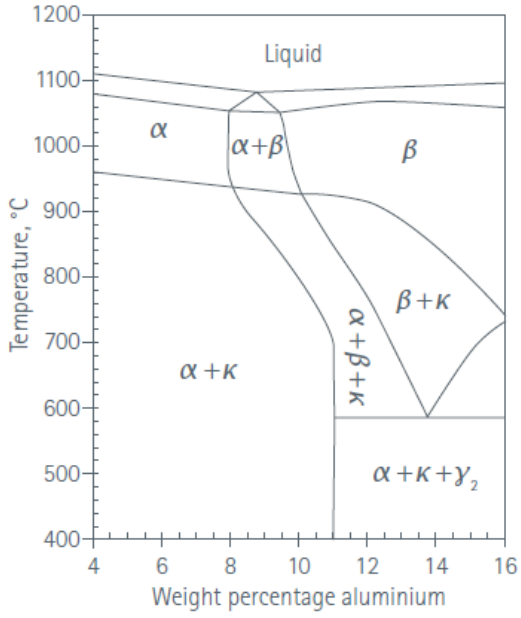

Figura 14 – Diagrama de fase pseudo-binário do sistema Cu-Al com adição de 5% de níquel e 5% de ferro (RICHARDSON, 2016 *apud* MEIGH, 2000)

O elemento níquel é adicionado em quantidades que variam de 1 a 7% e sua presença melhora a resistência à corrosão, aumenta a resistência mecânica e colabora para o aumento da resistência à erosão em ambientes com alta velocidade de fluxo de água. O ferro está presente no Bronze Alumínio Níquel para refinar a estrutura e aumentar a tenacidade. A reduzida solubilidade do ferro em temperaturas baixas nessas ligas é a principal responsável pelo surgimento de precipitados ricos em ferro, os quais colaboram para obtenção de valores elevados de propriedades mecânicas (RICHARDSON, 2016).

As transformações de fase do Bronze Alumínio Níquel tem sido alvo de muitos estudos ao longo dos anos devido às formações de intermetálicos promovidos pelo resfriamento lento (CULPAN e ROSE, 1978; HASAN *et al.*, 1982; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983; HOWELL, 2000; PISAREK, 2013).

Considerando 10% (%p) de alumínio no diagrama de fases ilustrado na Figura 14, podemos notar a presença de fases sólidas como Alfa (α), Beta (β) e Kappa (κ), as quais apresentam morfologias e composições químicas distintas, interferindo consequentemente, nas propriedades mecânicas da liga CuAl10Ni5Fe5 (FAIRES, 2003; PIERCE, 2004; RICHARDSON, 2016).

Conforme PISAREK (2016), o ponto eutetoide do Bronze Alumínio Níquel com adição de 5% de Níquel, 5% de Ferro ocorre a 570°C com 11% de alumínio na decomposição da fase $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$, portanto, considera-se a liga CuAl10Ni5Fe5 como hipoeutetoide. Entretanto, com base no modelo de cristalização feito por JAHANAFROOZ *et al* (1983), mesmo o Bronze Aluminio Niquel hipoeutetoide apresenta uma sequência de precipitação de fases seguido de reação eutetoide durante o resfriamento lento a qual será visto adiante.

A fase β é uma fase de solução sólida desordenada e apresenta estrutura cristalina CCC. A fase β está presente principalmente em altas temperaturas e considera-se o primeiro sólido gerado na transformação do estado líquido para o estado sólido na microestrutura do Bronze Alumínio Níquel, sendo que, posteriormente, parte da fase β transforma-se em fase α (PIERCE, 2004).

Na Figura 15 estão ilustrados dois modelos da sequência de precipitação da liga CuAl10Ni5Fe5 em função do resfriamento lento, sendo que na Figura 15-b é possível notar que a partir da fase β é gerado a fase α e também diversos intermetálicos denominados como “K” (Kappa), os quais serão discutidos mais a frente.

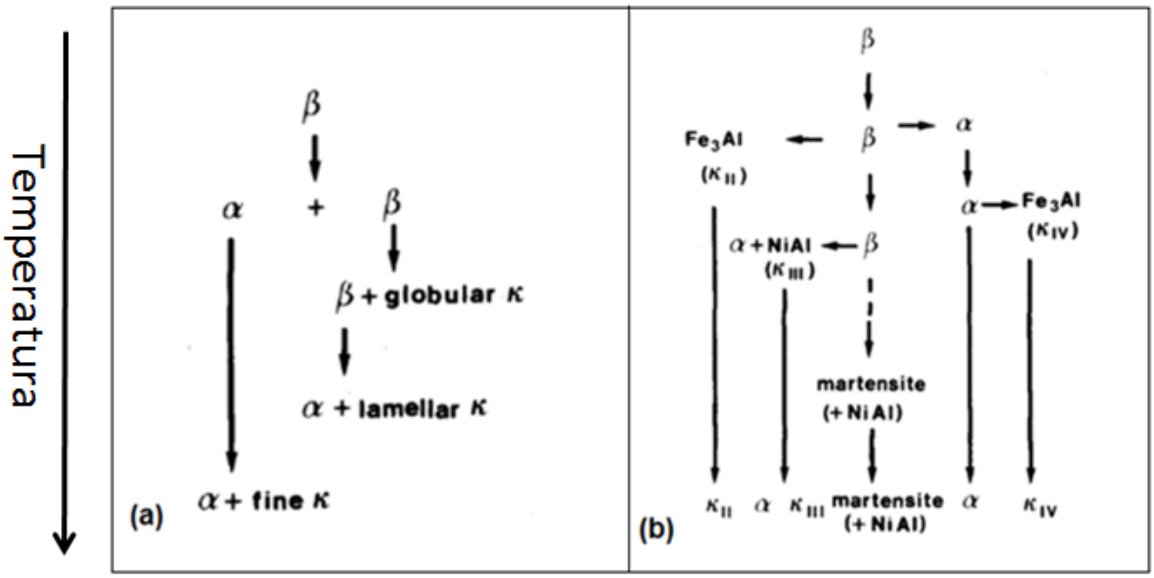

Figura 15 – Desenvolvimento da cristalização, formação das fases e dos intermetálicos em função do resfriamento lento para a liga CuAl10Ni5Fe5, (a) modelo proposto por CULPAN e ROSE (1978), (b) modelo proposto por JAHANAFROOZ *et al.* (1983).

A fase α é constituída por uma solução sólida de estrutura CFC baseada em cobre. A fase α se forma a partir da fase β em torno de 1030°C e exibe uma estrutura com morfologia Widmanstätten conforme ilustrado na Figura 16 (JAHANAFROOZ *et al.*, 1983; FAIRES, 2003; RICHARDSON, 2016).

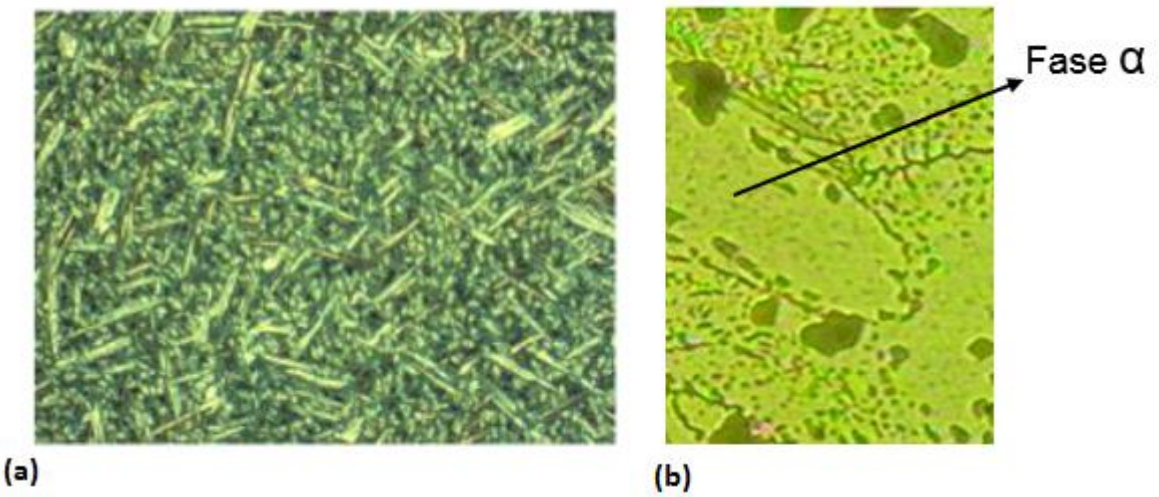

Figura 16 – (a) Micrografia óptica da estrutura Widmanstätten do Bronze Alumínio Níquel com ampliação de 100x (Cortesia da Termomecanica São Paulo S/A); (b) Micrografia óptica do Bronze Alumínio Níquel fundido com ampliação de 370x, ilustrando a fase α na região com cor verde claro (Adaptado de FAIRES, 2003)

Além da fase α, os Bronzes Alumínios Níqueis exibem também a fase β que origina os três principais tipos de intermetálicos presentes nessas ligas denominados

com a letra grega κ (Kappa), que forma-se em virtude do resfriamento lento, sendo eles: Kappa II (κII), Kappa III (κIII) e Kappa IV (κIV) ilustrados na Figura 17 (CULPAN e ROSE, 1978; HASAN *et al.*, 1982; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983; HOWELL, 2000; FAIRES, 2003; PIERCE, 2004; PISAREK, 2013; RICHARDSON, 2016).

Figura 17 - Representação esquemática da distribuição das fases do Bronze Alumínio Níquel resfriado lentamente (adaptado de HASAN *et al*, 1982)

Para HASAN *et al.* (1982) e JAHANAFROOZ *et al.* (1983), a formação da fase beta β é proveniente da reação peritética (L + Kappa I → β), entretanto, a fase Kappa I é pouco discutida, pois está presente somente em faixas de temperatura próxima da *liquidus* ou quando os percentuais de ferro ultrapassam 5% na composição química em peso.

Para JAHANAFROOZ *et al.* (1983), a fase β presente no início da cristalização do Bronze Alumínio Níquel ilustrado na Figura 15-a e Figura 15-b, pode ficar retida na microestrutura mesmo considerando a prática do resfriamento lento e é considerada indesejável devida sua susceptibilidade à corrosão preferencial.

Na Figura 17 ilustrada por HASAN *et al* (1982) a região denominada martensita, refere-se a fase β a qual é rica em Níquel e Alumínio, e apresenta-se em formato de ilhas encapsuladas dentro da matriz da fase α cercadas por lamelas do intermetálico kappa III, o qual será abordado adiante.

Na micrografia óptica da Figura 18, WHARTON *et al.* (2005) identifica os principais intermetálicos e fases da microestrutura do Bronze Alumínio Níquel, destacando também a fase β (martensita) retida entre a fase α e os demais Kappa's.

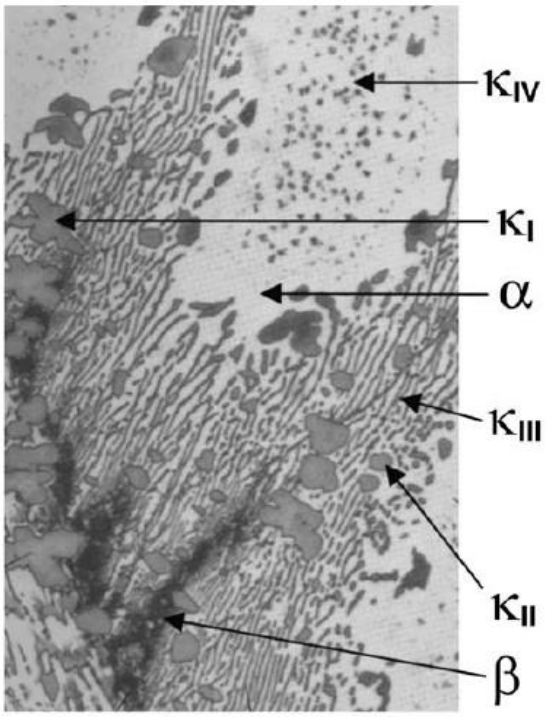

Figura 18 – Micrografia óptica da microestrutura do Bronze Alumínio Níquel fundido ilustrando a presença da fase β retida após resfriamento lento.

A fase β retida após o resfriamento lento tem uma estrutura martensítica complexa e contém uma alta densidade de precipitados ricos em NiAl (HASAN *et al.*, 1982; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983).

Para RODRIGUES *et al.* (2012), o resfriamento brusco promove a transformação da fase β em martensita, a qual aumenta as propriedades mecânicas do Bronze Alumínio Níquel, porem, diminui-se a resistência a corrosão.

A existência dessa fase pode ser explicada com base na segregação de níquel e alumínio durante o desenvolvimento da microestrutura ao longo do resfriamento, conforme ilustrado na Figura 19.

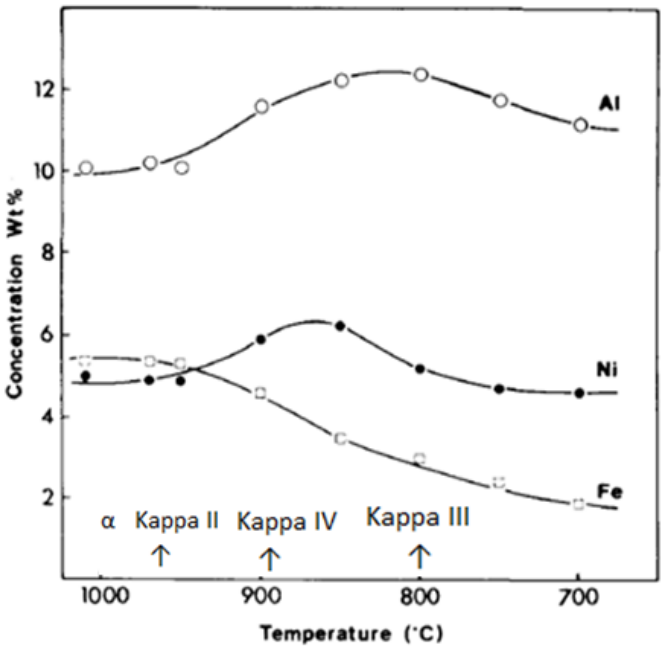

Figura 19 – Composição química da fase β em vários estágios do desenvolvimento da microestrutura (Adaptado de JAHANAFROOZ *et al.*, 1983)

A Figura 19 mostra também que os teores de Alumínio e Níquel contidos na fase β estão no pico antes da formação do intermetálico Kappa III. A medida que a decomposição da mistura eutetoide (β → α + Kappa III) progride, o Níquel é removido da solução para formar NiAl, enquanto a concentração de Alumínio restante é alta o suficiente para estabilizar a fase β. A única forma de eliminar a fase β seria permitindo um tempo longo de resfriamento para que a reação eutetoide atinja sua completa conclusão (0,0133 K/s), não permitindo assim, a retenção da fase β, porem, industrialmente, esse método se torna inviável, necessitando, portanto, do tratamento térmico após fusão. Na prática, os tratamentos térmicos de componentes fundidos de Bronze Alumínio Níquel são temperados entre 650°C e 700°C durante duas ou seis horas e considera-se esse método eficaz para melhorar o desempenho da corrosão, visto que, ocorre a eliminação da fase martensita e dos precipitados de NiAl que se alojam dentro dos grãos da fase α (JAHANAFROOZ *et al.*, 1983).

Kappa III é um intermetálico localizado dentro da matriz α, e forma-se a partir da resultante da transformação eutetoide (β → α + Kappa III) durante o resfriamento lento e ocorre em temperaturas próximas de 800°C (HOWELL, 2000).

Entre todos os intermetálicos presentes no Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5, considera-se o Kappa III como o único precipitado rico em níquel e alumínio (NiAl) e tem sua formação iniciada em temperaturas abaixo de 800°C. Ele

pode apresentar-se em formatos de lamelas em microestruturas de materiais resfriados lentamente e considera-se como responsável pela ação anti-corrosiva do NAB, sendo que, quanto maior o percentual de níquel, maior a formação de Kappa III (CULPAN e ROSE, 1978; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983; RICHARDSON, 2016).

Bronzes Alumínio Níquel fundidos e submetidos a resfriamentos que não são lentos, apresentam precipitados de Kappa III em formatos esferoidizados (HASAN *et al.*, 1982 *apud* HOWELL,2000).

Um modelo de cristalização proposto na Figura 20 por FAIRES (2003), ilustra a presença da fase α proeutetoide do intermetálico Kappa III que se formam antes da temperatura a qual ocorre a decomposição eutetoide (β → α + Kappa III) conjugado com a interrupção do resfriamento lento.

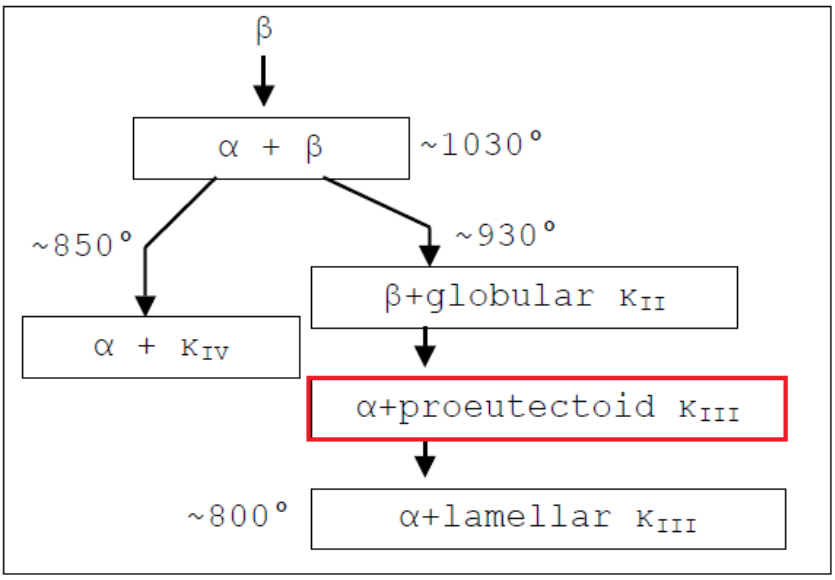

Figura 20 – Modelo de cristalização do Bronze Alumínio Níquel prevendo a presença da fase α e do intermetálico Kappa III proeutetoide.

Na micrografia da Figura 21 ilustra-se a presença da fase α proeutetoide do Bronze Alumínio Níquel, mostrando as lamelas de kappa III apenas no contorno da fase α. A morfologia do Kappa III esta associada com a intensidade das taxas envolvidas no processo de resfriamento, sendo que, nota-se a presença de kappa III esferoidizados em microestruturas que sofrem resfriamento brusco (HOWELL, 2000).

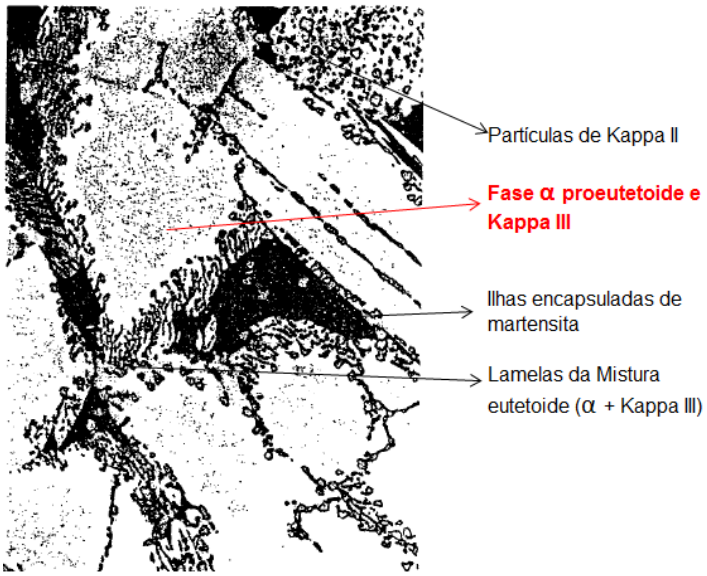

Figura 21 – Micrografia do Bronze Alumínio Níquel ilustrando a presença da fase α proeutetoide com intermetálicos de Kappa III (Adaptado de HOWELL, 2000)

Quando o intermetálico Kappa I está presente na microestrutura, apresenta-se em formatos de grandes rosetas e é rica em ferro e alumínio (Fe_3Al) (HASAN *et al.*, 1982; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983).

A Figura 22 ilustra a micrografia de uma liga de Bronze Alumínio Níquel resfriada bruscamente na transição peritética possibilitando a visualização do intermetálico Kappa I na matriz da fase β.

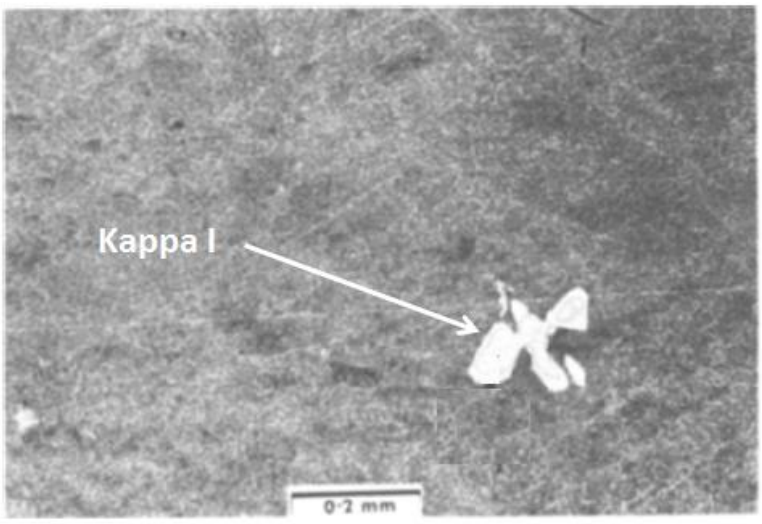

Figura 22 – Micrografia de uma liga de Bronze Alumínio Níquel resfriada bruscamente a 1010°C mostrando β + Kappa I (Adaptado de JAHANAFROOZ *et al.*, 1983)

Kappa II são precipitados em formatos de rosetas ou esferas que ficam localizados no contorno do grão da fase α (RICHARDSON, 2016).

As partículas de Kappa II são ricas em ferro e alumínio (Fe_3Al) e formam-se na mesma faixa de temperatura que ocorre a formação do Widmanstätten α, ambos provenientes da fase β (JAHANAFROOZ *et al.*, 1983; PIERCE, 2004).

As partículas de intermetálicos Kappa IV encontram-se distribuídas discretamente no seio da matriz α e apresentam-se com formatos de precipitados esféricos e globulares. Kappa IV e Kappa II são ricas em ferro e alumínio (Fe_3Al), portanto, para diferenciá-las, é preciso levar em consideração as morfologias (CULPAN e ROSE, 1978; JAHANAFROOZ *et al.*, 1983).

A Figura 23 ilustra a estrutura cristalina dos quatro tipos de kappa's existentes nos Bronze Alumínio Níquel.

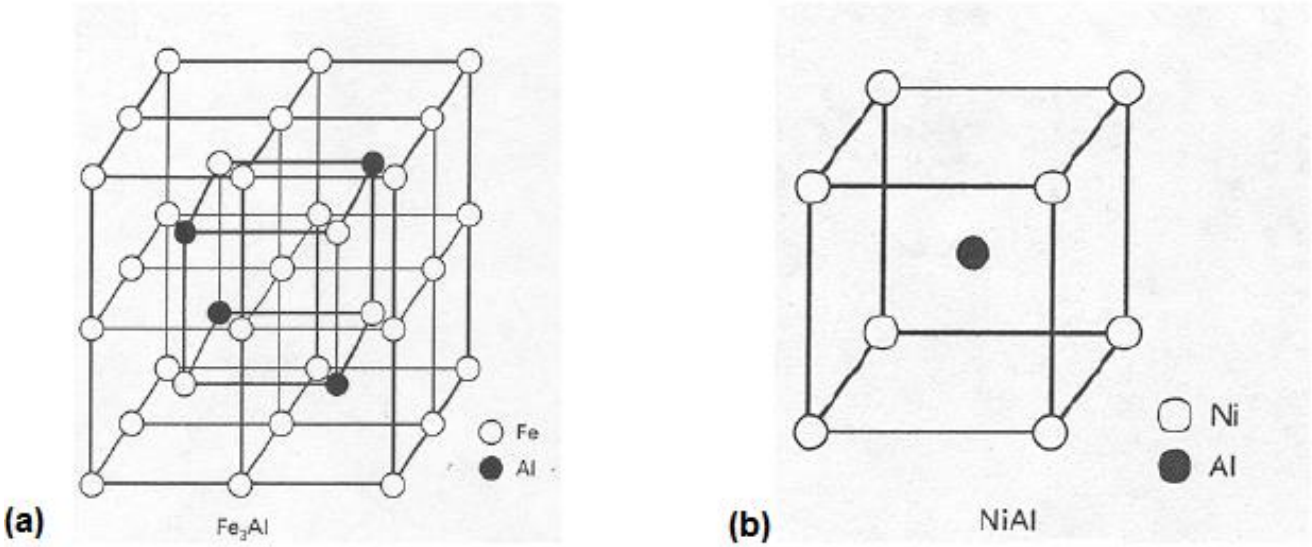

Figura 23– Estruturas cristalinas dos intermetálicos presentes no Bronze Alumínio Níquel (Adaptado de FAIRES, 2003); (a) Estrutura Fe3Al referente ao Kappa I, Kappa II e Kappa IV; (b) Estrutura NiAl e FeAl referente ao Kappa III.

Outro aspecto que pode ser levado em consideração para diferenciação das fases e de cada intermetálico presente no Bronze Alumínio Níquel, é a composição química, conforme descrição apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados do percentual e desvio-padrão da composição química das fases e intermetálicos presentes no Bronze Alumínio Níquel fundido analisados com Microscópio Eletrônico de Transmissão (Adaptado de HASAN *et al.*, 1982)

	Percentual da composição química em peso (%)					
Fases e Intermetálicos	**Al**	**Si**	**Mn**	**Fe**	**Ni**	**Cu**
Fase α	7,2 ±0,4	< 0,10	1,1 ±0,1	2,8 ±0,3	3,0 ±0,2	85,8 ±0,4
Partículas presentes na Fase β	28,10 ±0,8	0,4 ±0,3	2,2 ±0,3	14,0 ±6,0	35,1 ±8,6	20,2 ±3,7
Kappa I	9,3 ±0,5	1,6 ±0,4	2,9 ±0,5	72,2 ±1,4	3,5 ±0,4	10,5 ±1,0
Kappa II	12,3 ±1,3	4,1 ±0,8	2,2 ±0,2	61,3 ±4,9	8,0 ±1,8	12,1 ±3,1
Kappa III	26,7 ±1,0	<0,10	2,0 ±0,4	12,8 ±1,6	41,3 ±6,0	17,0 ±4,6
kappa IV	10,5 ±1,7	4,0 ±0,5	2,4 ±0,2	73,4 ±2,3	7,3 ±1,5	2,6 ±0,7

Como foi abordado anteriormente, é possível visualizar no modelo de cristalização do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 descrito por JAHANAFROOZ *et al.* (1983) que a formação dos intermetálicos acontece com o decréscimo da temperatura, de forma que, as taxas de resfriamento podem influenciar na formação da morfologia do intermetálico kappa III e também na fase β martensítica rica em alumínio e níquel.

SAHOO (1982) realizou a avaliação das propriedades mecânicas do Bronze Alumínio Níquel em função de diversas propriedades mecânicas conforme demostrado na Tabela 10 a seguir.

Como pode-se notar, taxas de resfriamento de 7°C por minuto, promovem a elevação das propriedades mecânicas da liga, entretanto, observa-se que conforme se reduz a taxa de resfriamento, os resultados das propriedades mecânicas são reduzidos também.

Tabela 10 – Propriedades mecânicas do Bronze Alumínio Níquel em função de diversas taxas de resfriamento (Adaptado de SAHOO, 1982).

	Propriedades mecânicas	
Taxa de resfriamento (k/s)	**Resistência à tração (MPa)**	**Limite de escoamento a 0,5% (MPa)**
0,117	637	247
0,0167	579	217
0,0083	579	211
0,0033	562	194

As microestruturas correspondentes às taxas de resfriamento de 0,117 k/s e 0,0033 k/s são apresentadas na Figura 24. A microestrutura referente ao resfriamento mais rápido (Figura 24-a) apresenta pontos de fase β retida (martensita) em toda a região, encapsulada pelas lamelas de intermetálicos Kappa III junto com a fase α. Na Figura 24-b, correspondente à microestrutura submetida à menor taxa de resfriamento, nota-se a ausência da retenção da fase β e a presença notável da precipitação dos intermetálicos os quais se organizaram em aglomerados.

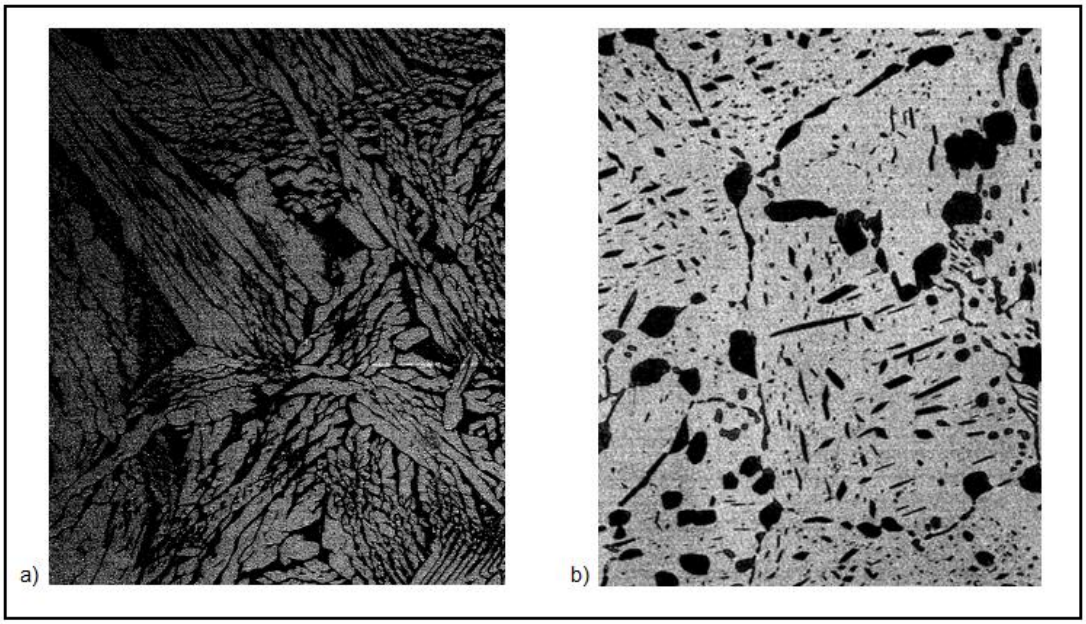

Figura 24 – Influência da taxa de resfriamento na microestrutura do Bronze Alumínio Níquel com ampliação de 500x (Adaptado de SAHOO, 1982), (a) microestrutura resfriada com taxa de 0,117 k/s, (b) microestrutura resfriada com taxa de 0,0033 k /s.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nos experimentos são amostras de barras redondas da liga Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 com diâmetros de 48,00 mm e comprimentos entre 20 e 60 mm, fornecidas pela empresa Termomecanica São Paulo S/A, conforme Figura 25.

Figura 25 – Amostras de barras redondas da liga CuAl10Ni5Fe5.

A composição química do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 foi analisada antes e depois da realização do experimento pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios x, no equipamento modelo MAGIX FAST da empresa Panalitycal. Os resultados da análise da composição química demonstrados na Tabela 11 mostram que não houve alterações significativas nos percentuais dos elementos de liga.

Tabela 11 – Resultados das análises da composição química antes e depois do experimento.

	Elementos (%p)				
	Al	**Ni**	**Fe**	**Outros**	**Cu**
Composição química da liga CuAl10Ni5Fe5 prevista na norma DIN 17665	8,5 a 11,0	4,0 a 6,0	2,0 a 5,0	Mn - 1,5 max Pb - 0,05 max Zn - 0,5 max	Restante
Composição química **antes** do experimento	10,81	4,42	3,67	Mn - 0,05 Pb - 0,02	Restante
Composição química **depois** do experimento	10,79	4,42	3,67	Mn - 0,035 Pb - 0,016	Restante

3.1 Procedimentos experimentais

A análise experimental seguiu ao fluxograma demonstrado na Figura 26.

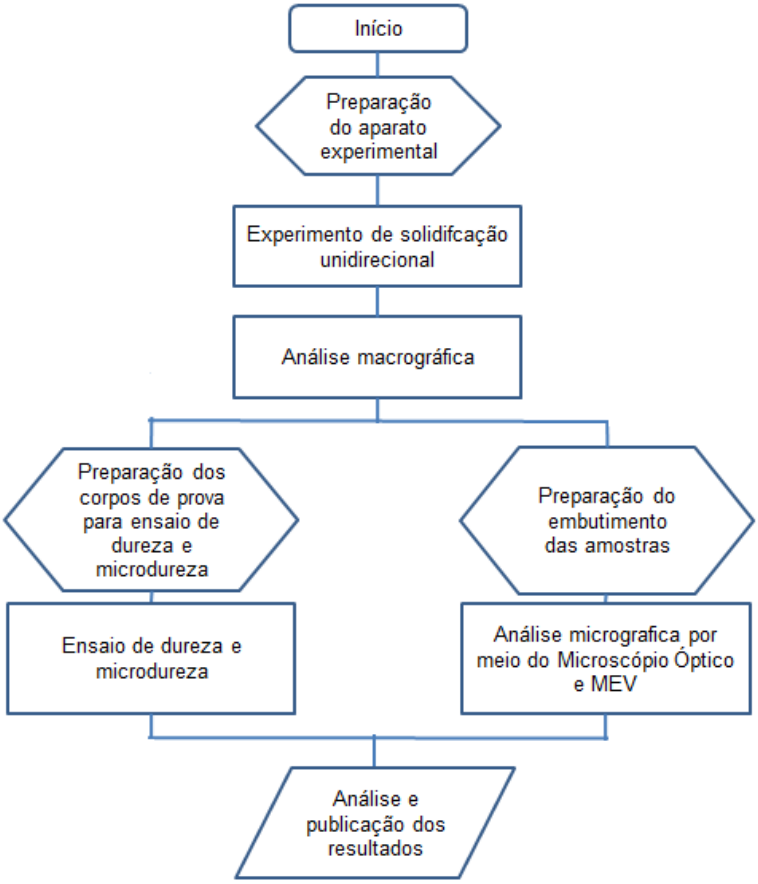

Figura 26 – Fluxograma da análise experimental

Após análise macrografica, realizou-se ações concomitantes no que diz respeito as análises laboratoriais, visto que os corpos de prova gerados no experimento de fundição proporcionou a retirada de corpos de prova em quantidades suficientes para as analises mecânicas e microestruturais.

3.2 Aparato experimental

O aparato experimental é constituído pelos seguintes itens:

- Forno elétrico de fusão;
- Forno elétrico de solidificação direcionada;

- Chapa de aço ABNT 1020;
- Cadinho;
- Lingoteira bipartida;
- Termopares;
- Sistema de aquisição de dados *(hardware e software)*;
- Eletroerosão a fio;
- Lixadeiras e Politriz;
- Microscópio óptico;
- Microscópio Eletrônico de Varredura;
- Durômetro;
- Microdurômetro;
- Outros materiais como lixas, solução de ataque de superfície, baquelite em pó, abraçadeiras, panos metalográficos, chaves, cimento refratário (alumina) etc.

3.2.1 Forno elétrico de fusão

Utilizado para fusão e obtenção do metal líquido. É um forno elétrico tipo mufla de alta temperatura da marca FORTELAB Modelo MAC 1700/80 com 18 kW de potência e 180 litros de capacidade interna (Figura 27). Esse equipamento é capaz de atingir a temperatura de 1700°C, porém, para a fusão do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 utilizou-se temperatura de 1250°C.

Figura 27 – Forno elétrico de fusão.

3.2.2 Forno de solidificação direcional ascendente

Esse equipamento foi desenvolvido pelo grupo de pesquisas de solidificação do IFSP e representa o principal aparato desse trabalho. Esse forno é revestido com uma estrutura metálica de aço no formato cilíndrico e possui refratários isolantes internamente. No refratário, estão presentes as resistências responsáveis pelo aquecimento do forno (Figura 28).

O termopar responsável pela detecção e medição da temperatura interna do forno é ligado a um painel de controle do forno responsável em controlar a temperatura por meio do display.

Na base inferior do forno de solidificação direcional ascendente contém um tubo refrigerador condutor da água responsável em prover a refrigeração da chapa de aço ABNT 1020, a qual fica apoiada na base tubular inferior do forno e que fará contato com o metal. Essa base tubular tem como objetivo fazer o apoio para a chapa de aço 1020 e também apoiar a lingoteira de aço inoxidável 304 além de permitir a saída da água após refrigeração (Figura 28).

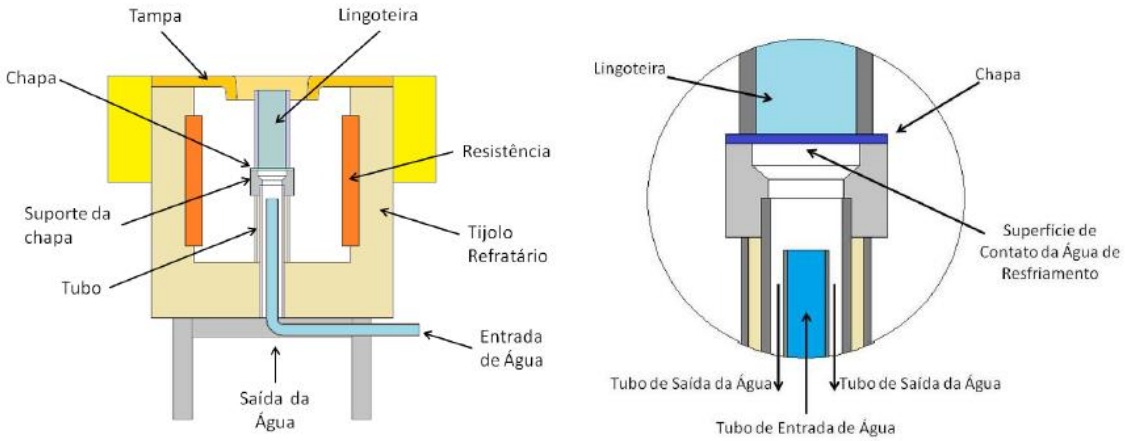

Figura 28 – À esquerda: esquema do dispositivo de solidificação unidirecional ascendente vertical. À direita: detalhe da região de resfriamento da lingoteira (NASCIMENTO, 2016)

3.2.3 Chapa de Aço ABNT 1020

Ao receber o contato da água na superfície inferior da chapa, o resfriamento é transferido para a superfície superior, a qual faz contato com a liga fundida, portanto, para promover o máximo de contato possível entre a chapa e o material, realizou-se o processo de acabamento superficial por meio da retífica e polimento com lixas

d’água com granulometria 120, 220 e 600 mesh, objetivando uma superfície com baixa rugosidade. A espessura da chapa é de 5 mm e o seu diâmetro é de 90 mm (Figura 29).

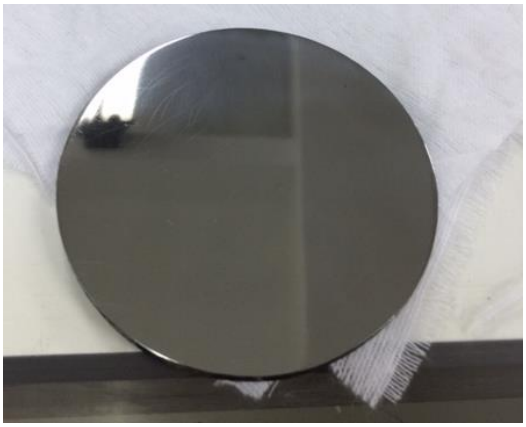

Figura 29 – Chapa de aço ABNT 1020.

3.2.4 Cadinho

Os materiais foram inseridos no forno elétrico de fusão dentro de um cadinho de grafite Salamander SIC AS2 da marca Morgan (Figura 30).

Figura 30 – Cadinho de grafite.

3.2.5 Lingoteira bipartida

A lingoteira bipartida de aço inoxidável AISI 304 tem diâmetro externo de 76,20 mm, diâmetro interno de 60 mm e altura de 120 mm. Para o acesso dos termopares, foram feitos canais na extensão longitudinal da lingoteira em intervalos de posições de 4, 8, 12, 16, 26, 35 e 53 mm em relação à base de aço, a qual receberá a refrigeração (Figura 31).

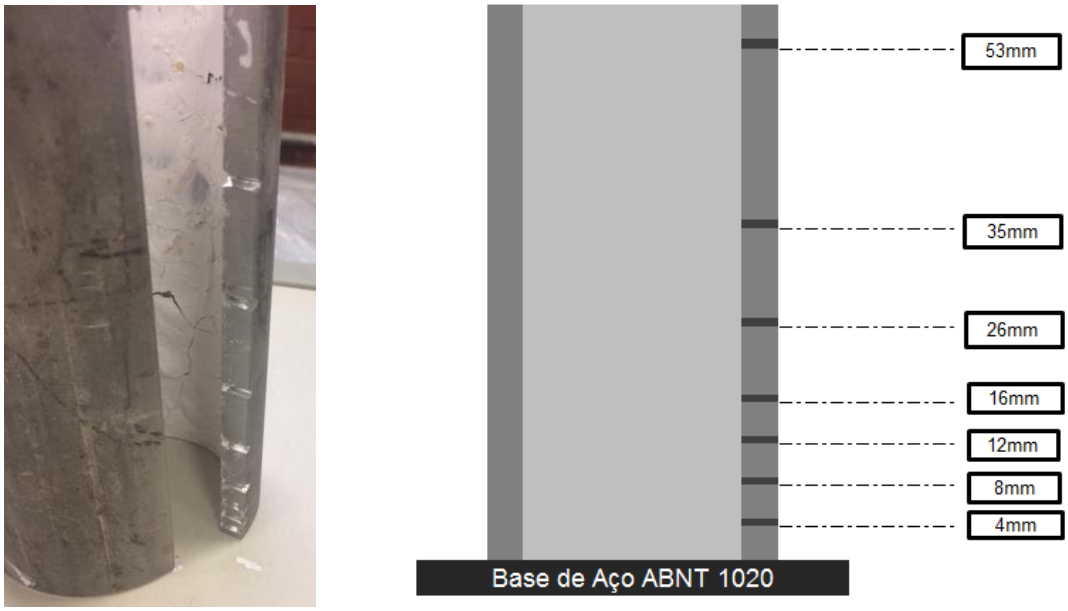

Figura 31 – À esquerda: imagem da lingoteira bipartida aberta. À direita: ilustração esquemática da lingoteira com os intervalos das posições de fixação dos termopares.

3.2.6 Termopares

Os termopares utilizados no experimento são do tipo K da marca Exacta que podem atuar em temperaturas entre -200 e 1250°C. Eles são compostos pela combinação de ligas Cromel e Alumel com diâmetro de 1,6 mm e comprimento de 2,5 m.

3.2.7 Sistema de aquisição de dados

O sistema de aquisição de dados utilizado no experimento é composto pelo módulo NI 9212 da marca National Instruments, o qual possui oito canais para acessos dos termopares e um módulo de acoplamento NI Compact cDAQ-9171 que

contem a porta USB para acesso ao computador (Figura 32). O software utilizado para realizar a interface com o sistema de aquisição de dados é o NI LabVIEW Signal Express, responsável em memorizar e expor os dados coletados durante o experimento.

Figura 32 – Sistema de aquisição de dados (FRANCO, 2016). À esquerda: módulo de aquisição. À direita: módulo de acoplamento.

3.2.8 Eletroerosão a fio

Os corpos de prova para análise macro e micro foram retirados do lingote fundido por meio da máquina eletroerosão a fio DWC90C da marca Mitsubishi (Figura 33).

Figura 33 – Eletroerosão a fio.

3.2.9 Preparação para análise microestrutural

As amostras metalográficas foram preparadas em conformidade com a norma ASTM E3, mediante sucessivo polimento em lixadeira metalográfica da marca Arotec modelo APL-4D em lixas d'água 220, 400 e 600 mesh, seguido de polimento em politriz de bancada (Figura 34). Os materiais utilizados para o polimento final são bastões à base de óxido de cromo (5 mícrons) para o polimento inicial e bastões à base de alumina (1 mícron) para acabamento final. O corpo de prova foi imerso em reagente composto por 5 g de $FeCl_3$, 100 mL de etanol e 7 mL de HCl por 30 segundos.

Figura 34 – À esquerda: Lixadeira. À direita: Politriz de bancada.

Para as análises microestruturais utilizou-se microscópio óptico da marca Leica modelo DMLM, o qual permite quantificar por meio de análise das áreas escuras das imagens e a fração volumétrica da fase α dos materiais analisados por meio do software Leica QPhase em conformidade com a norma ASTM 1245. Foram realizadas cinco medições em cada posição do termopar.

No que diz respeito às análises para caracterização das fases e intermetálicos da microestrutura, utilizou-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Phenon Pro-x.

3.2.10 Durômetro e Microdurômetro

Utilizou-se durômetro universal da marca Wilson modelo UH-930 e microdurômetro Buehler no ensaio de dureza na escala Brinell para avaliar os valores obtidos em cada posição do termopar descrita na seção 3.2.5. O ensaio de microdureza permite a caracterização dos microconstituintes de forma individualizada. Em ambos os casos, foram realizadas cinco medições em cada posição do termopar no sentido transversal.

3.3 Realização do ensaio de solidificação direcional ascendente

Para realização do experimento, aplicou-se alumina na superfície interna da lingoteira utilizando um pincel. A aplicação foi feita em três camadas, uma sobreposta a outra em intervalos de tempo suficiente para promover a secagem (Figura 35-a). Os termopares foram inseridos nos acessos da lingoteira e posteriormente foram travados por meio da fixação de duas abraçadeiras de aço inoxidável série 400 com largura de 9 mm, espessura de 0,70 mm com abrangência em diâmetros de 76 a 89 mm (Figura 35-b).

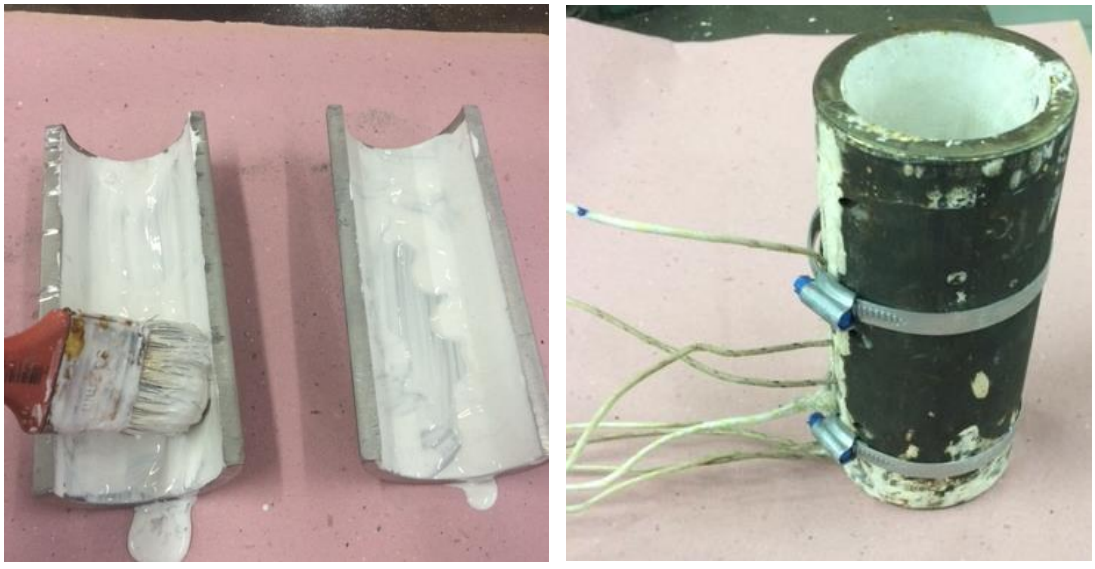

Figura 35 – (a) Aplicação de alumina na lingoteira. (b) Lingoteira com termopares.

As extremidades dos termopares dispostas dentro da lingoteira foram ajustadas de forma não enfileirada, impossibilitando a interferência do metal liquido no deslocamento das extremidades.

Foi aplicado alumina na divisão longitudinal da lingoteira bipartida com o intuito de promover a vedação de possíveis acessos, evitando consequentemente vazamentos do metal líquido (Figura 36).

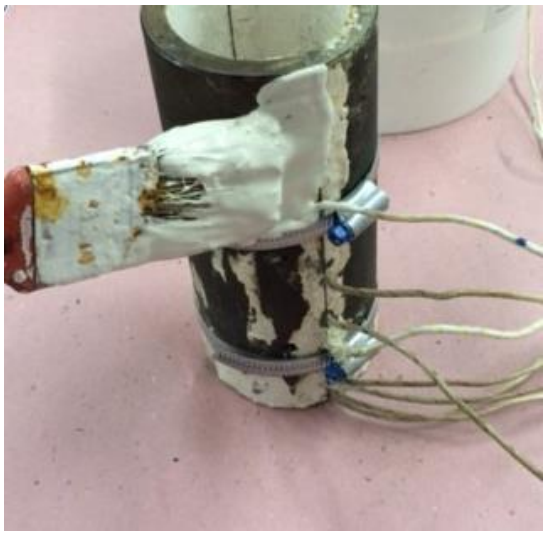

Figura 36 – Vedação da lingoteira.

A lingoteira foi colocada dentro do forno de solidificação direcional sobre a chapa de Aço ABNT 1020.

Com o restante do aparato experimental disponíveis, os termopares foram ligados ao sistema de aquisição de dados e esse por sua vez, ligado ao computador para armazenagem e exposição dos dados térmicos por meio do software NI LabVIEW Signal Express. O forno de solidificação unidirecional foi ligado e mantido em sua temperatura máxima de 950°C, entretanto, o forno elétrico MAC 1700/80 foi regulado na temperatura de 1250°C para fusão da liga CuAl10Ni5Fe5.

O cadinho contendo o metal líquido foi retirado do forno elétrico com o auxílio de uma garra manual e transportado até o forno de solidificação direcional.

Ao verter o metal líquido dentro da lingoteira, as temperaturas foram imediatamente identificadas por todos os termopares e exibidas no software (Figura 37).

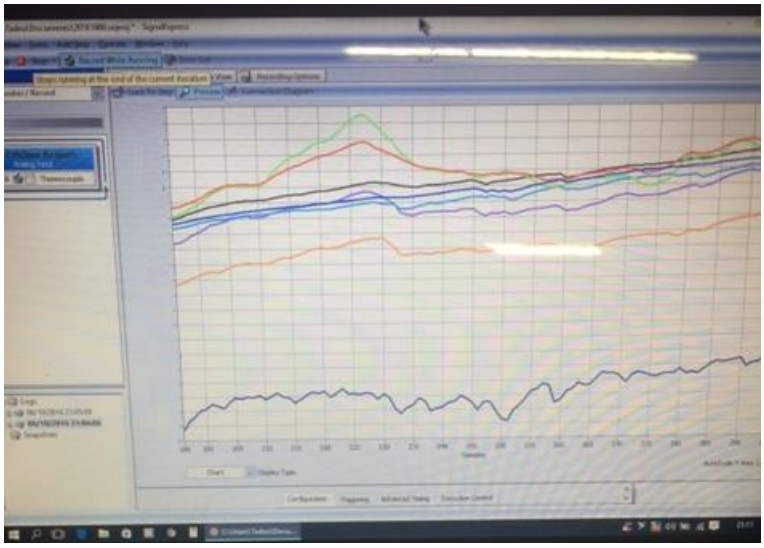

Figura 37 – Exibição das temperaturas no software.

Quando os termopares apresentaram a temperatura de 1105°C (temperatura de vazamento), iniciou-se o resfriamento por meio do fluxo de água e o forno foi desligado. Considerando-se que a temperatura *liquidus* da liga CuAl10Ni5Fe5 é de 1055°C, pode-se afirmar que o superaquecimento considerado foi de 50°C. O lingote de Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 ficou submetido ao resfriamento até a temperatura ambiente.

Após a coleta dos dados experimentais gerados e armazenados durante o experimento, avaliou-se as curvas de resfriamento para a determinação experimental das variáveis térmicas de solidificação, as quais serão apresentadas no próximo capítulo. Realizou-se também a desmontagem da lingoteira em bancada para retirada do lingote para posterior processo de confecção de retiradas de amostras (Figura 38).

Figura 38 – Lingote solidificado retirado da lingoteira.

3.4 Preparação das amostras

A preparação das amostras iniciou-se pela análise macroestrutural do material solidificado. O lingote foi cortado em sua seção longitudinal com a utilização da máquina eletroerosão a fio descrita na seção 3.2.8, sendo retirado um trecho de aproximadamente 18 mm. A superfície plana do lingote foi lixada sequencialmente com lixas d'agua 220, 400 e 600, seguido de ataque químico com solução composta por 50% de HNO_3 (ácido nítrico) e 50% de água em um tempo de aproximadamente 7 segundos.

O resultado da análise mostrou a formação de uma estrutura equiaxial em toda extensão longitudinal do lingote, entretanto, apresentou-se uma refinada estrutura equiaxial à aproximadamente 20 mm a partir da base de solidificação, em que abrange o posicionamento dos termopares 4, 8, 12 e 16 mm, conforme demonstrado na Figura 39.

Figura 39 – Macrografia do corpo de prova.

Com o restante do material, adquiriu-se as amostras para a análise microestrutural em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Utilizou-se a máquina de eletroerosão a fio para retirada do trecho longitudinal central do lingote solidificado com área transversal de 1cm² e comprimento de 100 mm, sendo cortado posteriormente na transversal de acordo com as distâncias das posições dos termopares (Figura 40).

Figura 40 – À esquerda: lingote solidificado com trecho longitudinal central retirado; e à direita: trecho longitudinal do lingote cortado transversalmente.

Em seguida, as amostras foram embutidas em baquelite, conforme descrito no subcapítulo 3.2.9, e numeradas crescentemente de 1 a 7, considerando-se exatamente a sequência crescente das posições dos termopares (Figura 41). As amostras embutidas em baquelite também foram submetidas aos testes de dureza e microdureza.

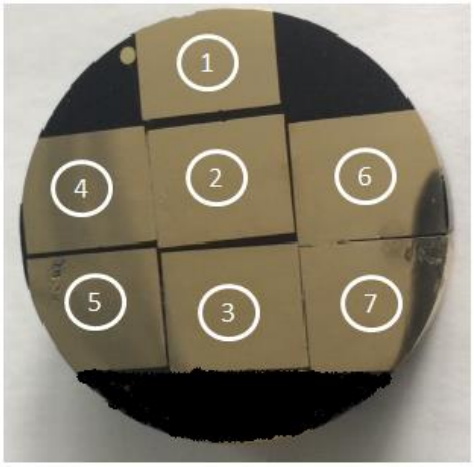

Figura 41 – Identificação das amostras no baquelite.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capitulo são apresentados os resultados obtidos no processo de solidificação e as análises feitas posteriormente.

4.1 Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

As curvas do resfriamento referentes a cada termopar possibilitam a determinação das variáveis térmicas de solidificação experimentalmente, por meio dos registros gravados ao longo do processo de solidificação da liga.

Determina-se a velocidade experimental da isoterma *liquidus* por meio da derivada da função P= f(t), ou seja, V_L = dP/dt. Por intermédio das interseções da reta da temperatura *liquidus* (T_L) obtém-se a função P= f(t). Essa reta é traçada paralela ao eixo dos tempos com as curvas de resfriamento de cada posição dos termopares (Figura 42).

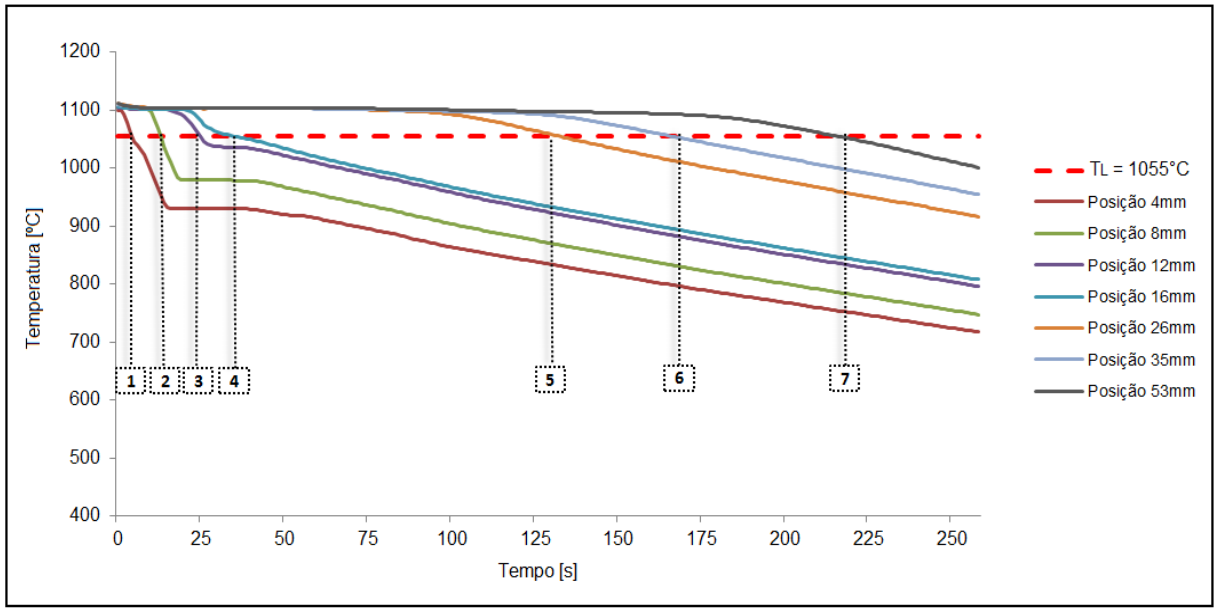

Figura 42 – Curvas de resfriamento obtidas na solidificação: temperatura (°C) x tempo (segundos) por termopar.

4.2 Tempo de passagem da isoterma *liquidus*

Com base nos dados da Figura 43 permite-se a elaboração de um outro gráfico que relaciona o tempo em que a isoterma *liquidus* cruza por cada posição do termopar e, a partir dessa, determinar uma equação experimental que estima esse tempo em posições diferentes das quais foram inseridas os termopares. Essa equação é representada da seguinte forma:

$$\boldsymbol{P = C.(t_L)^n}$$

Em que:

P= posição específica (em mm);

C= constante para a liga em estudo;

t_L= tempo de passagem da isoterma *liquidus* pela posição es estudo (em segundos);

n= expoente com valor sempre menor do uma unidade (1).

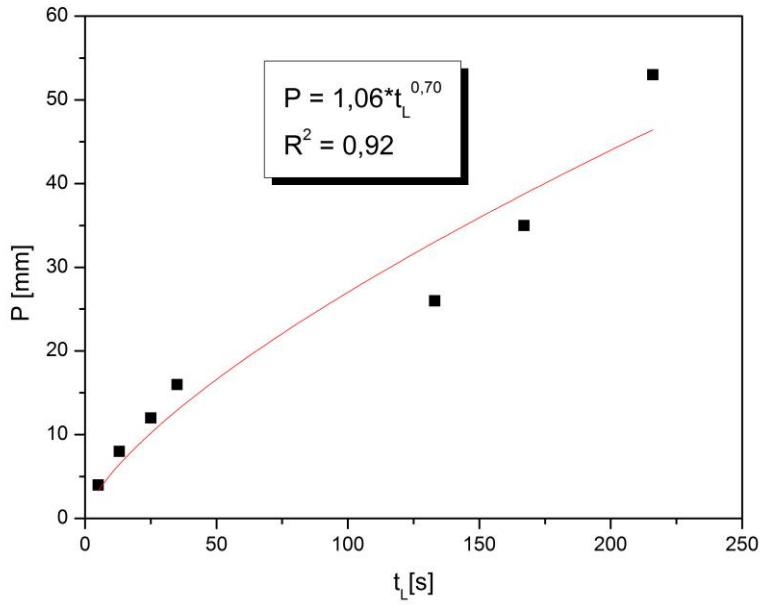

Figura 43 – Tempo de passagem da isoterma *liquidus* por posição de termopar (P) e equação experimental.

4.3 Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) por posição

Ao derivar a equação obtida anteriormente em função do tempo é possível adquirir a equação experimental da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L= dP/dt).

Pode-se também relacionar a equação obtida com a própria equação da posição em função do tempo obtendo a equação da velocidade em função da posição (V_L = f (P)).

A curva da Figura 44 demonstra que a maior velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) foi nas posições iniciais comprovando uma maior extração de calor pelo sistema experimental.

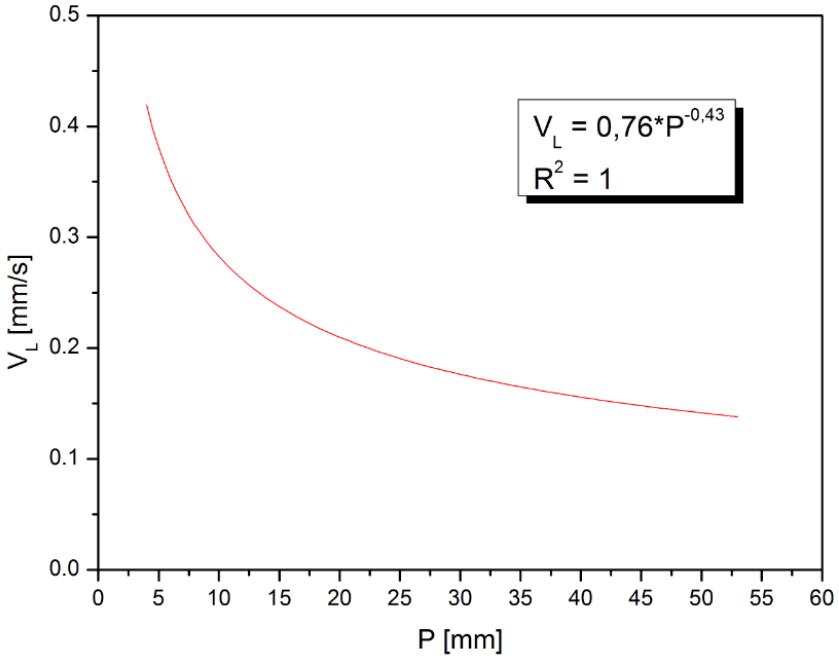

Figura 44 – Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) em função da posição (P).

4.4 Taxa de resfriamento ($\dot{T}$)

Com base nas interseções da isoterma *liquidus* com as curvas de resfriamento em cada posição do termopar, obtém-se a taxa de resfriamento ($\dot{T}$) por meio do quociente das temperaturas e tempos inferiores e superiores ao ponto da temperatura *liquidus*, ou seja, $\dot{T}$= dT/dt (Figura 45).

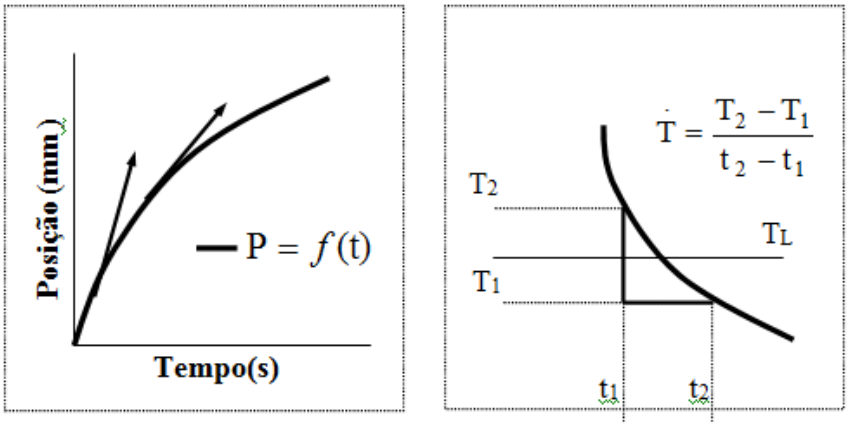

Figura 45 - Procedimento experimental para determinação da função V_L e $\dot{T}$ (SANTOS, 2009).

A Figura 46 exibe a redução progressiva da taxa de resfriamento para as posições mais distantes da interface metal/molde.

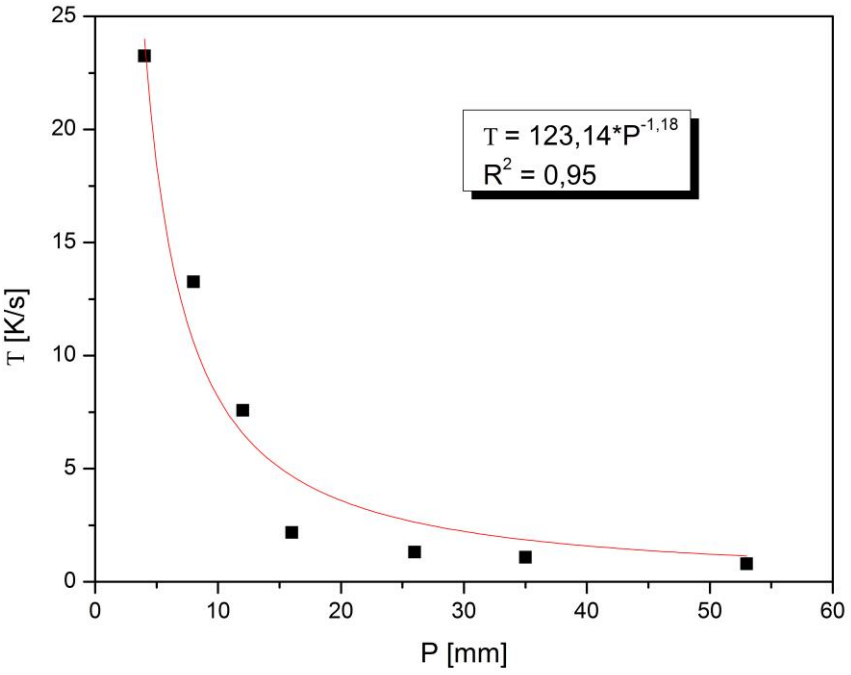

Figura 46 – Taxa de resfriamento ($\dot{T}$) em função da posição (P).

4.5 Gradiente térmico (G_L)

Obtém-se o gradiente térmico (G_L) por meio dos valores de velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e da taxa de resfriamento experimental ($\dot{T}$) conforme a

equação experimental $G_L = \dot{T} / V_L$ (GARCIA, 2007). O gráfico obtido e a equação experimental são mostrados na Figura 47.

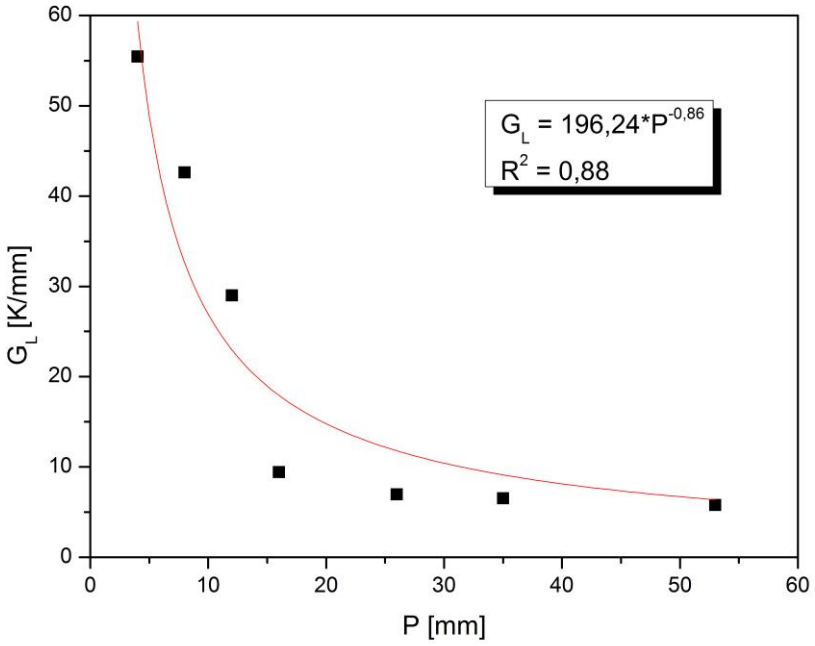

Figura 47 – Gradiente térmico (G_L) em função da posição (P) a partir da interface metal/molde.

Conforme GOMES (2012), essa relação só se aplica em condições de transferências em que a influência de correntes convectivas durante a solidificação é desprezível, como no caso da solidificação unidirecional vertical ascendente.

Com a evolução da solidificação o aumento da camada solidificada também aumenta a resistência térmica nas posições mais distantes da interface metal/molde. Na Figura 47 observa-se a redução dos valores de gradiente térmico em função do aumento da posição, comprovando essa relação.

4.6 Determinação da fração volumétrica de fase α

As amostras embutidas foram submetidas à analise microestrutural por meio da utilização do microscópio óptico Leica. As ampliações utilizadas para a extração das imagens foram de 100, 200 e 500x para cada posição dos termopares,

entretanto, em conformidade com a norma ASTM 1245, analisou-se a fração volumétrica de fase α Widmanstätten na microestrutura com ampliação de 100x por meio do software Leica *QPhase* descrito no subcapitulo 3.2.9 destacando a presença da fase α com a cor verde. Abaixo da Figura 48 à Figura 54 também são apresentados os valores de velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento ($\dot{T}$) e a fração volumétrica média de fase α encontrada em cada posição.

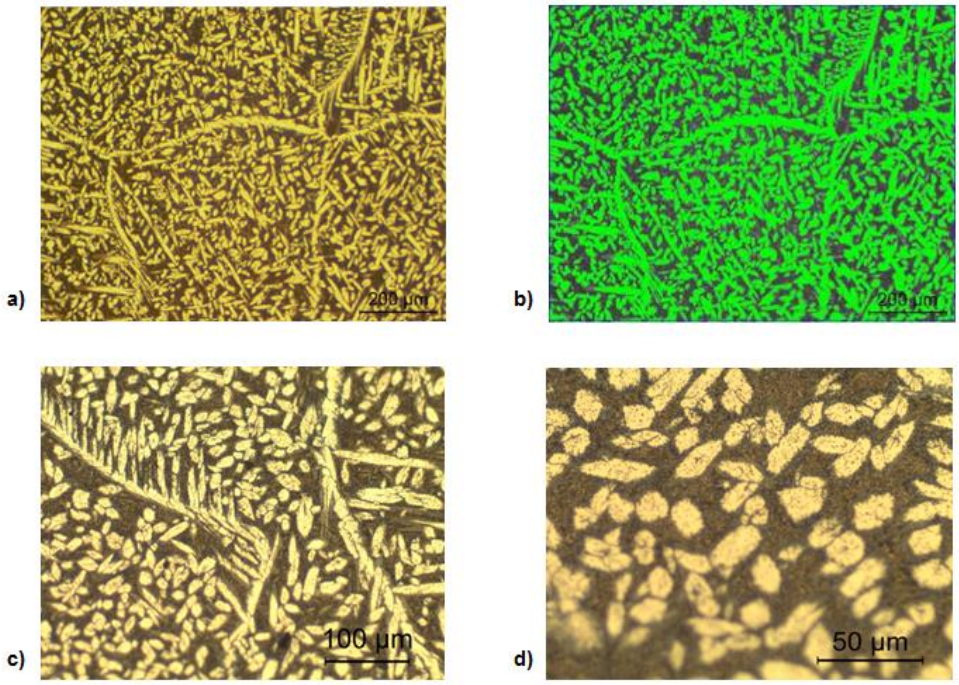

Figura 48 - Posição 4 mm; V_L= 0,55 mm/s; $\dot{T}$= 23,25 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 41,28 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x.

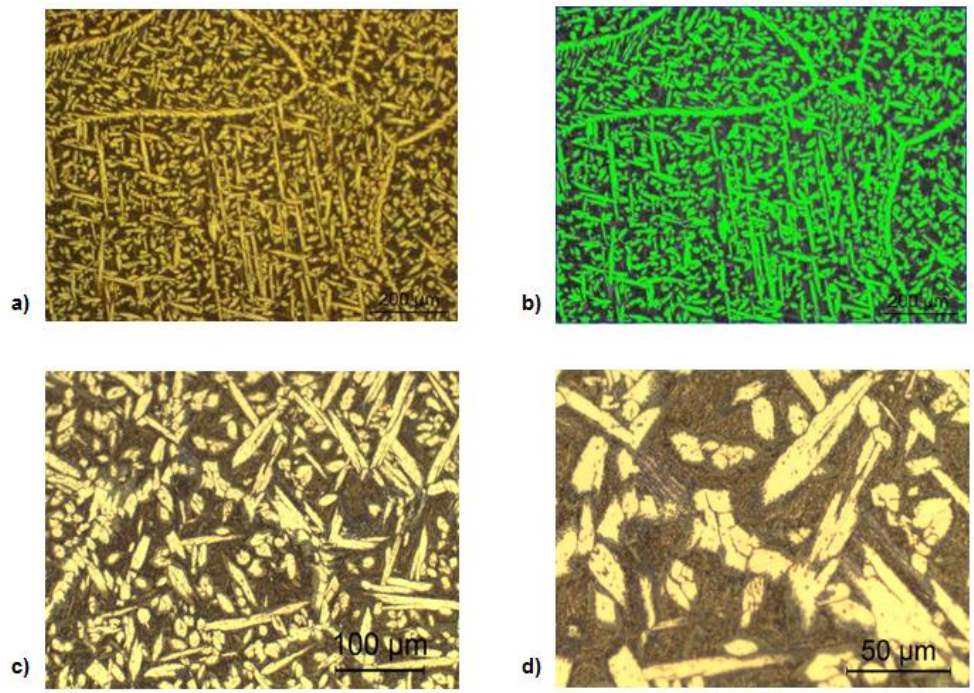

Figura 49 – Posição 8 mm; V_L= 0,36 mm/s; $\dot{T}$= 13,26 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 38,38 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x.

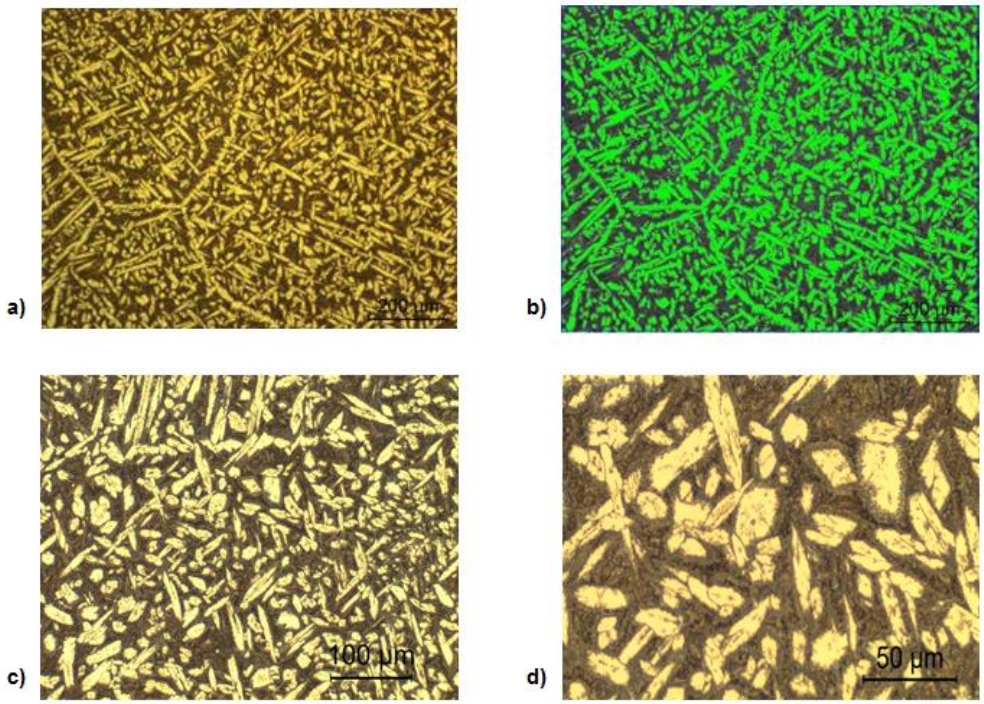

Figura 50 – Posição 12 mm; V_L= 0,28 mm/s; $\dot{T}$= 7,58 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 36,42 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x.

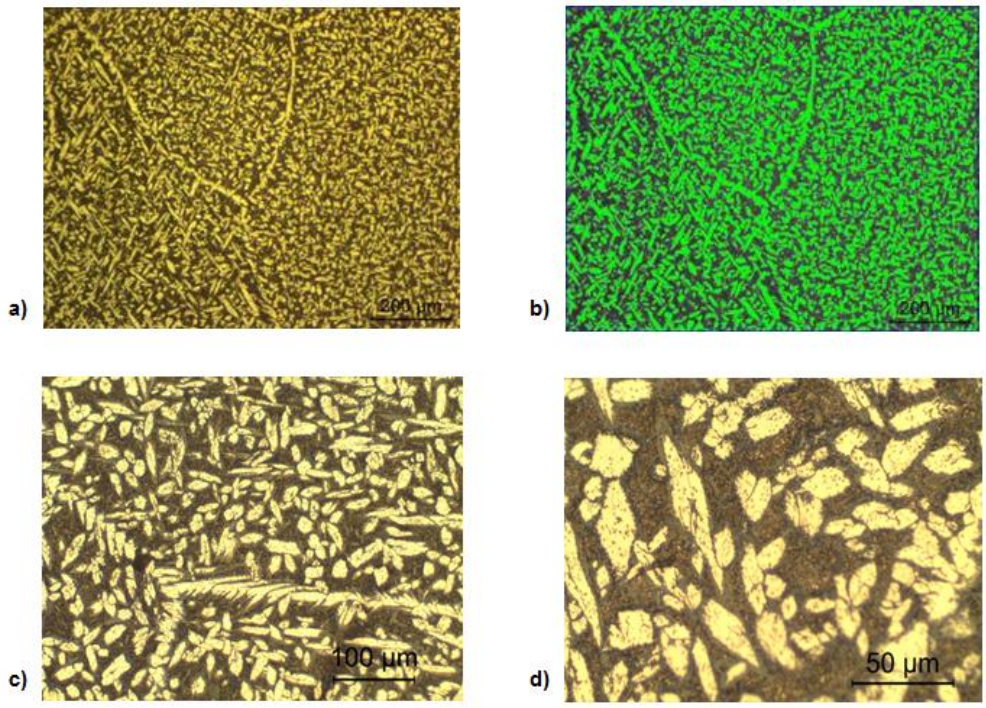

Figura 51 – Posição 16 mm; V_L= 0,24 mm/s; $\dot{T}$= 2,18 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 35,56 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x.

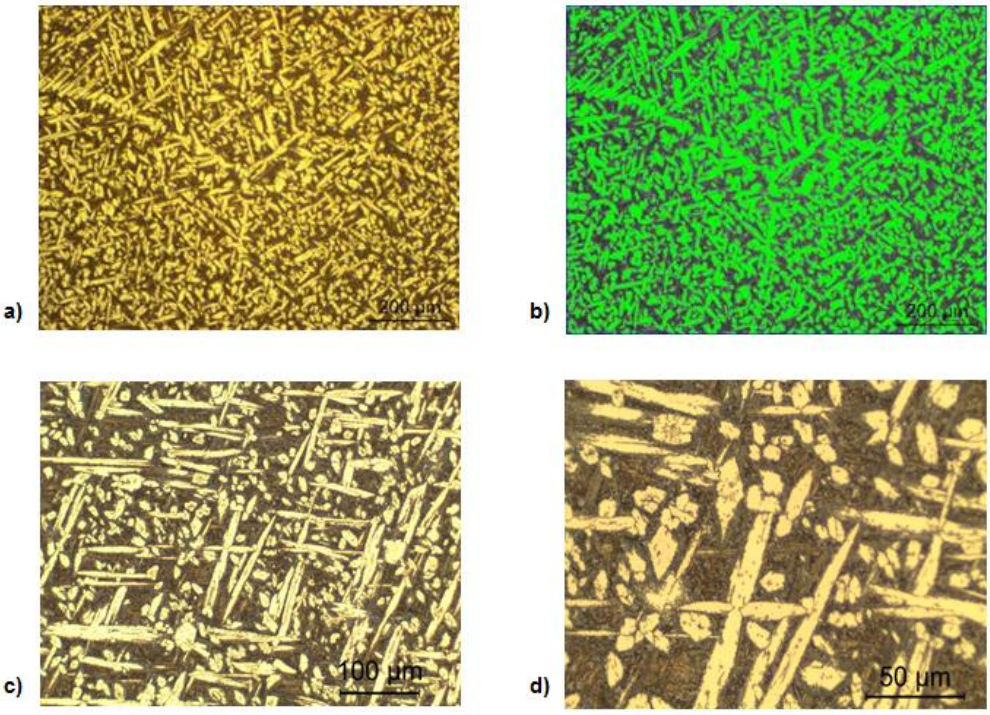

Figura 52 – Posição 26 mm; V_L= 0,18 mm/s; $\dot{T}$= 1,31 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 29,64 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x.

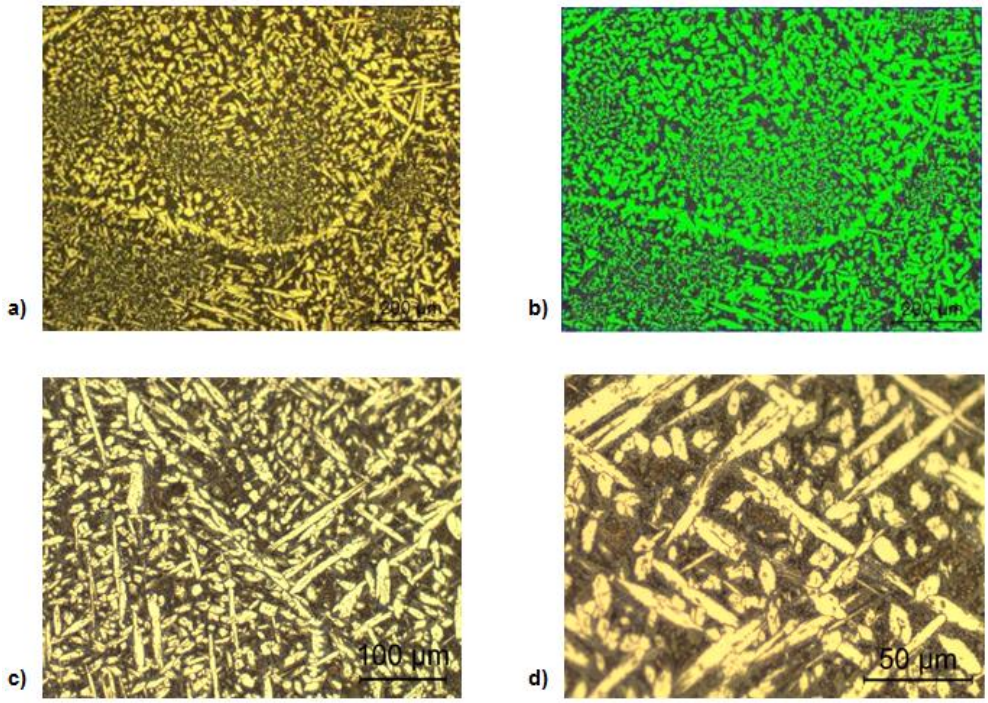

Figura 53 – Posição 35 mm; V_L= 0,15 mm/s; $\dot{T}$= 1,08 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 26,06 % em ampliação de 100x; c) Micrografia com ampliação de 200x; d) Micrografia com ampliação de 500x.

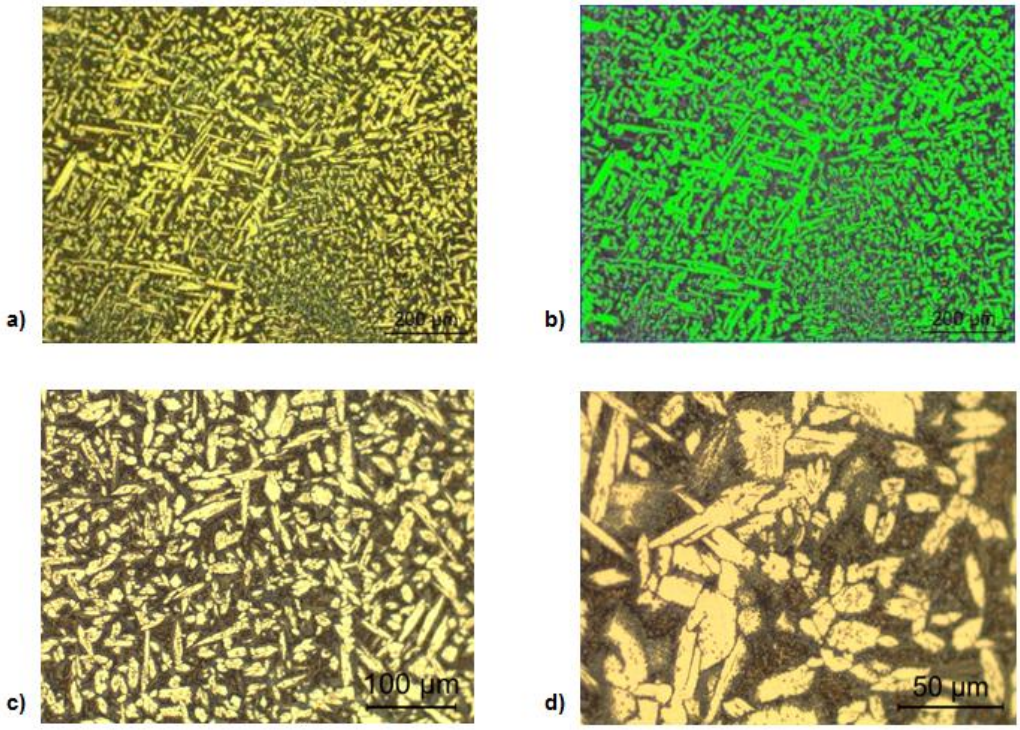

Figura 54 – Posição 53 mm; V_L= 0,11 mm/s; $\dot{T}$= 0,80 K/s; a) Micrografia com ampliação de 100x; b) Identificação da fase α na microestrutura com fração volumétrica média de 23,90 % em ampliação de 100x; c) micrografia com ampliação de 200x; d) micrografia com ampliação de 500x.

4.7 Correlação entre fração volumétrica de fase α com a posição e taxa de resfriamento (Ṫ)

Com base nos dados apresentados no capítulo anterior, pode-se relacionar a fração volumétrica de fase α com cada posição dos termopares.

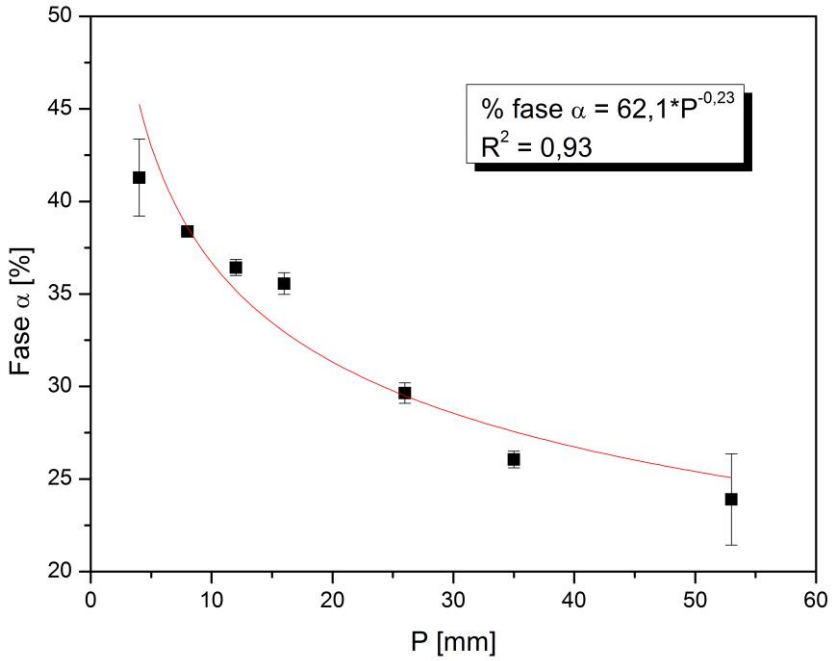

Figura 55 – Fração volumétrica de fase α (%) x posição (P).

A Figura 55 mostra a queda da fração volumétrica média de fase α em função das posições dos termopares. Esse comportamento está relacionado com o modelo de cristalização propostos por CULPAN & ROSE (1978) e JAHANAFROOZ *et al* (1983) ilustrado na Figura 13, que mostra a formação de intermetálicos na microestrutura do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 fundido ao longo do resfriamento lento, formando-se no contorno ou dentro do grão do cristal de fase α, comprovando portanto, a redução da fração volumétrica média de fase α em função de taxas de resfriamento menores, conforme apresentado na Figura 56.

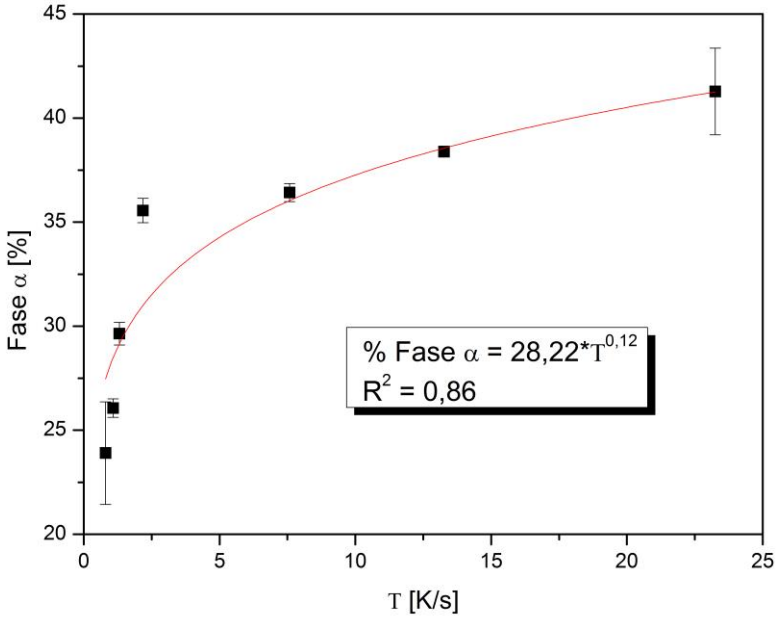

Figura 56 - Fração volumétrica de fase α x taxa de resfriamento (Ṫ).

4.8 Correlação da Microdureza com a posição, variáveis térmicas de solidificação e fração volumétrica de fase α.

O teste de microdureza foi feito em conformidade com a norma ASTM E92 (2003) em cinco pontos diferentes de cada posição do termopar utilizando carga de 1 kg. A partir dos resultados apresentados, pode-se relacionar a microdureza com a posição dos termopares, estabelecendo uma equação experimental (Figura 57).

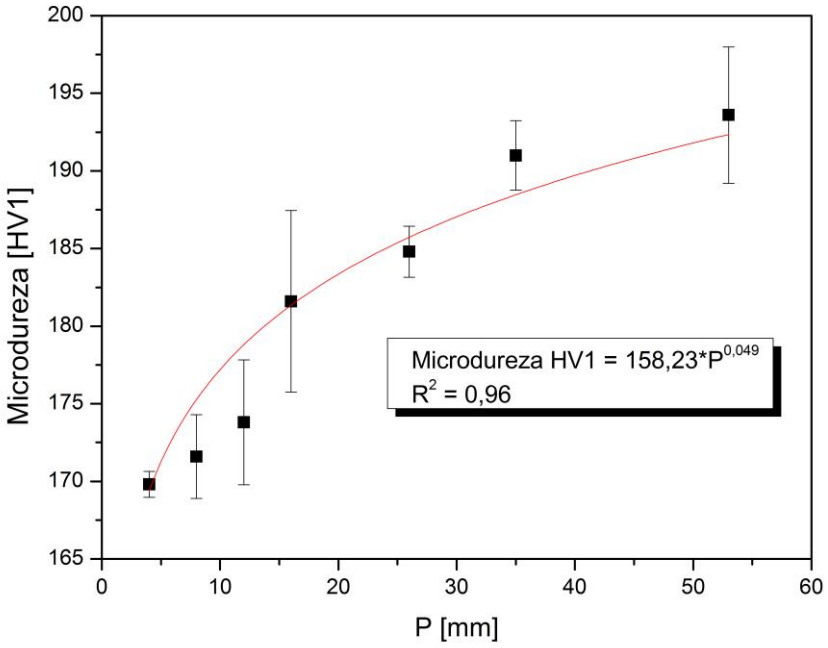

Figura 57 – Microdureza (HV1) x posição (P).

Relacionou-se ainda a microdureza com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (Figura 58), em que pode-se observar a redução da microdureza em função do aumento da velocidade.

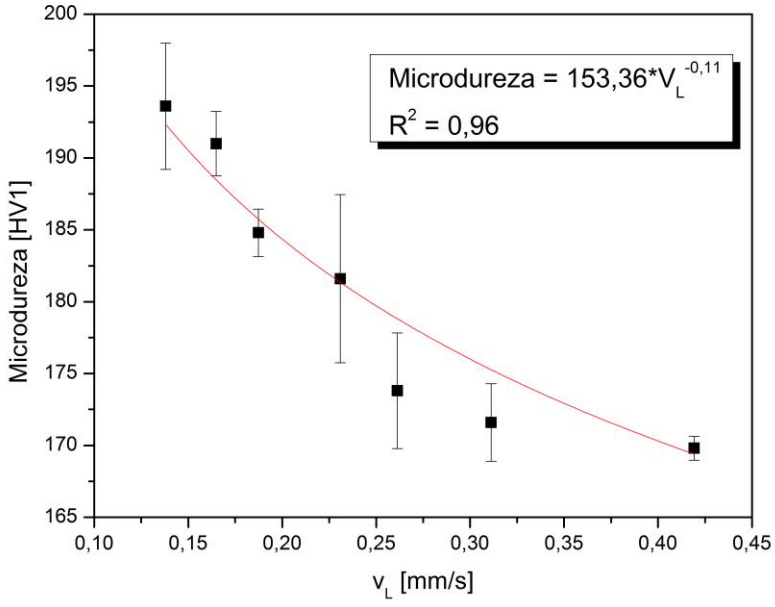

Figura 58 - Microdureza (HV1) x velocidade do deslocamento da isoterma *liquidus* (VL).

A Figura 59 mostra a correlação da microdureza com a taxa de resfriamento, sendo possível notar que para taxas menores, obtêm-se maiores valores de microdureza. Esse comportamento também esta fundamentado nos modelos de cristalização propostos por CULPAN & ROSE (1978) e JAHANAFROOZ *et al* (1983), ilustrado na Figura 13, que mostram a formação de intermetálicos na microestrutura do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 fundido ao longo do resfriamento lento, ou seja, taxas de resfriamento menores permitem a formação de intermetálicos, os quais são responsáveis pela elevação da microdureza.

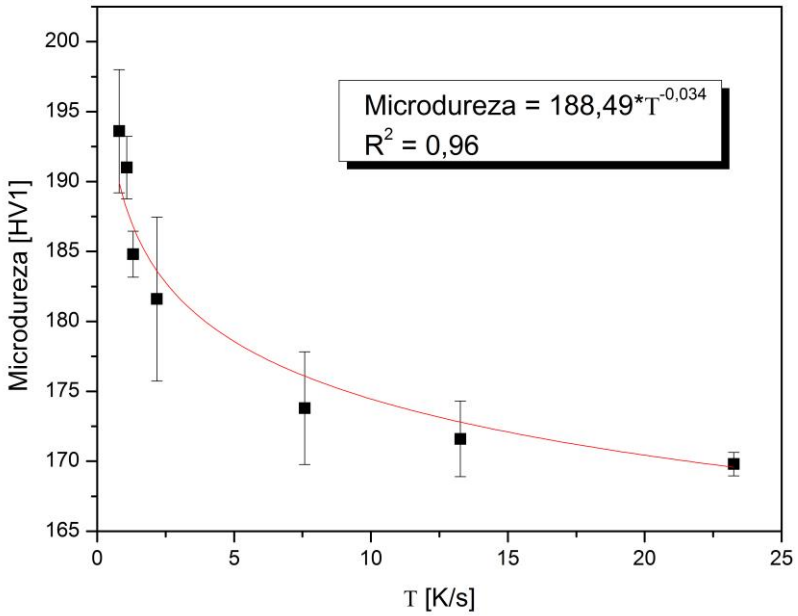

Figura 59 – Microdureza (HV1) x Taxa de resfriamento (Ṫ).

Na Figura 60 correlaciona-se a microdureza em função da fração volumétrica de fase α, em que se observa uma redução gradativa dos valores para frações volumétricas maiores.

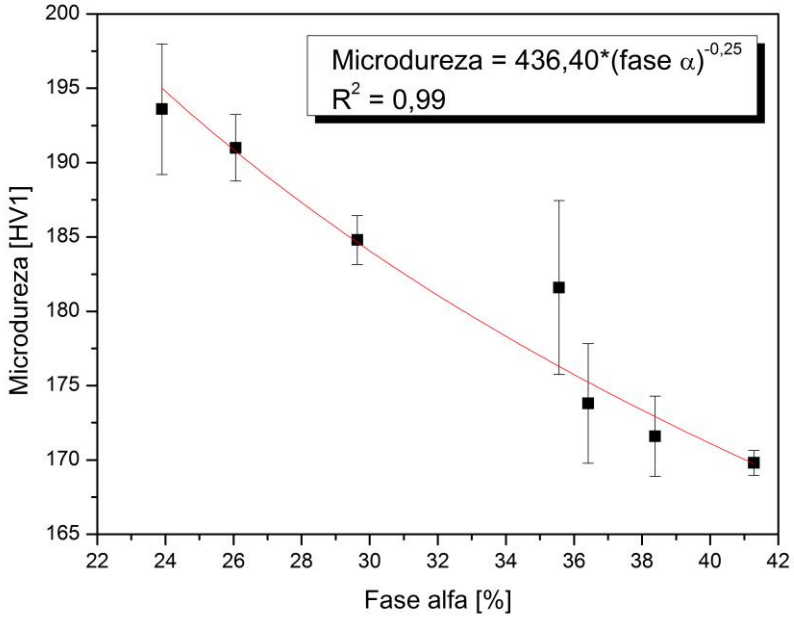

Figura 60 – Microdureza (HV_1) x Fração volumétrica de fase α (%).

4.9 Correlação da dureza com a posição e variáveis térmicas de solidificação.

O teste de dureza foi feito em conformidade com a norma ASTM E10 utilizando carga de 62,5 kgf e esfera de 2,5mm considerando a base amostral de cinco pontos por cada posição de termopar.

A Figura 61 mostra a correlação das medições de dureza (HB) com as posições de cada termopar estabelecendo uma equação experimental. O gráfico demonstra que posições mais distantes da base de aço ABNT 1020 apresentam durezas inferiores em relação as posições mais próximas da base, mostrando comportamento oposto à correlação da microdureza com a posição dos termopares.

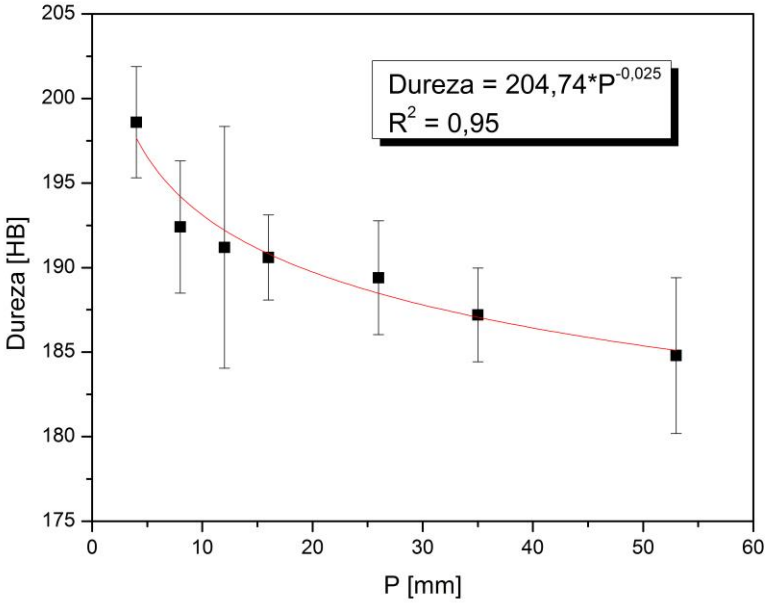

Figura 61 – Dureza (HB) x Posição (P).

A Figura 62 representa a correlação entre a dureza e a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), evidenciando que menores valores de dureza correspondem a menores valores de velocidade.

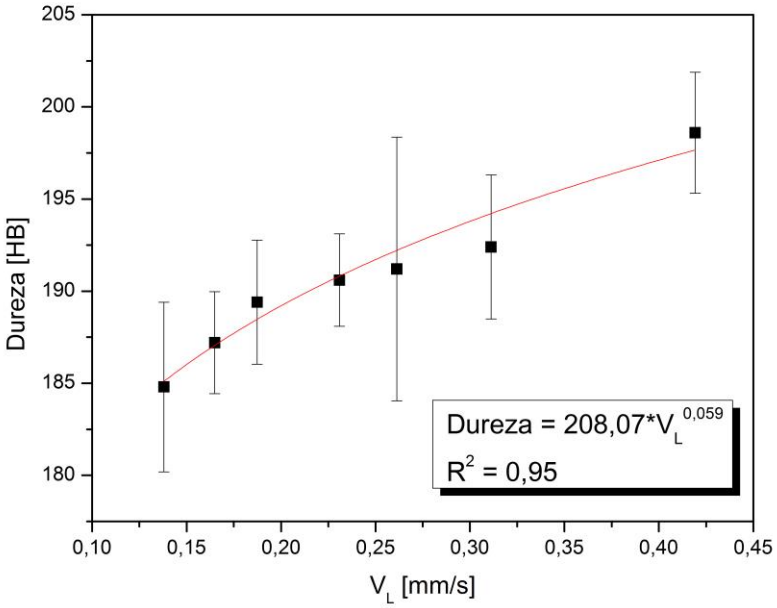

Figura 62 – Dureza (HB) x Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L).

A correlação da dureza com a taxa de resfriamento pode ser observada na Figura 63. Com base na correlação, pode-se notar que taxas de resfriamento maiores associam-se a maiores valores de dureza.

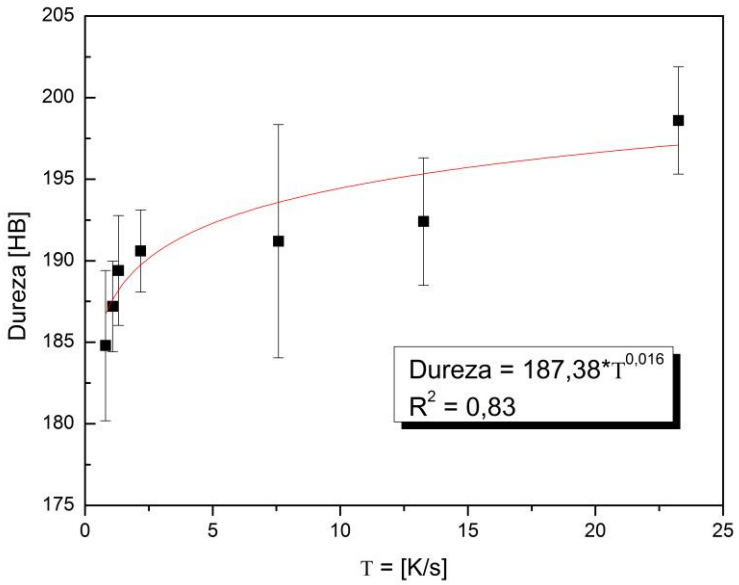

Figura 63 – Dureza (HB) x Taxa de resfriamento (Ṫ).

4.10 Caracterização microestrutural

As amostras foram preparadas para análise microestrutural conforme subcapítulo 3.2.9. A análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV) permitiu a realização da caracterização microestrutural baseando-se nas morfologias das fases e dos intermetálicos descritas na revisão bibliográfica. Iniciando da Figura 64 até a Figura 68 pode-se notar as imagens referentes a cada posição de termopar, sendo que, as imagens à esquerda com o detalhamento das fases e intermetálicos na cor azul, referem-se à micrografia obtida com ampliação de 12.500x e as imagens à direita referem-se à mesma micrografia, porém, projetadas tridimensionalmente pelo recurso Heatmap overlay do MEV, que demonstra as regiões sobressalentes na cor vermelha. Cada figura contem as posições, os valores de velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), taxas de resfriamento (Ṫ), fração volumétrica média de fase α e as médias de microdureza e dureza.

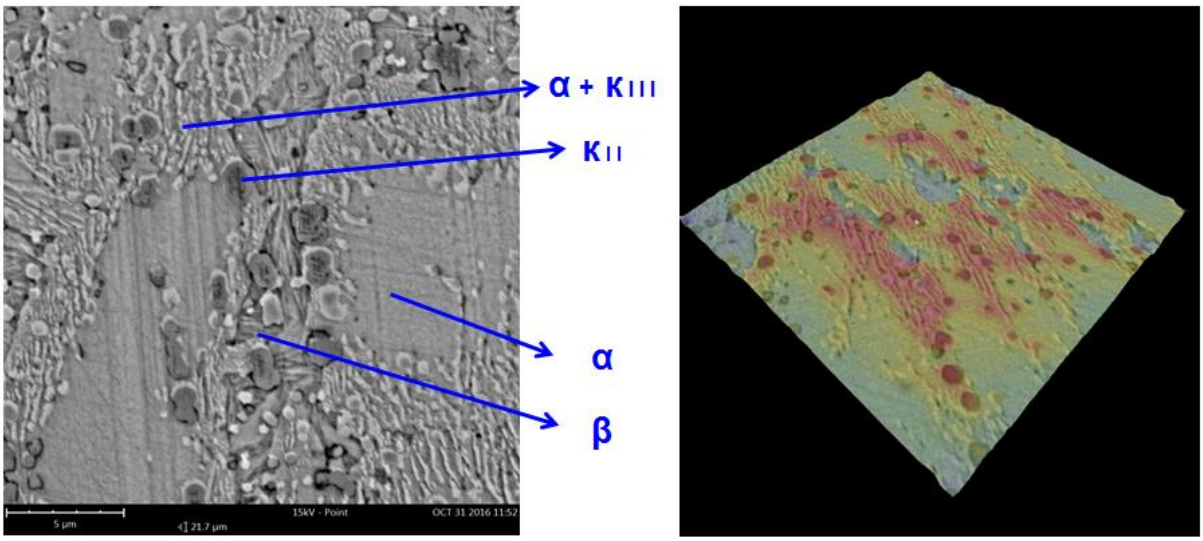

Figura 64 - Posição 4 mm; V_L= 0,55 mm/s; $\dot{T}$= 23,25 K/s; Fase α= 41,28 %; Microdureza = 173,8 HV_1; Dureza= 198,6 HB.

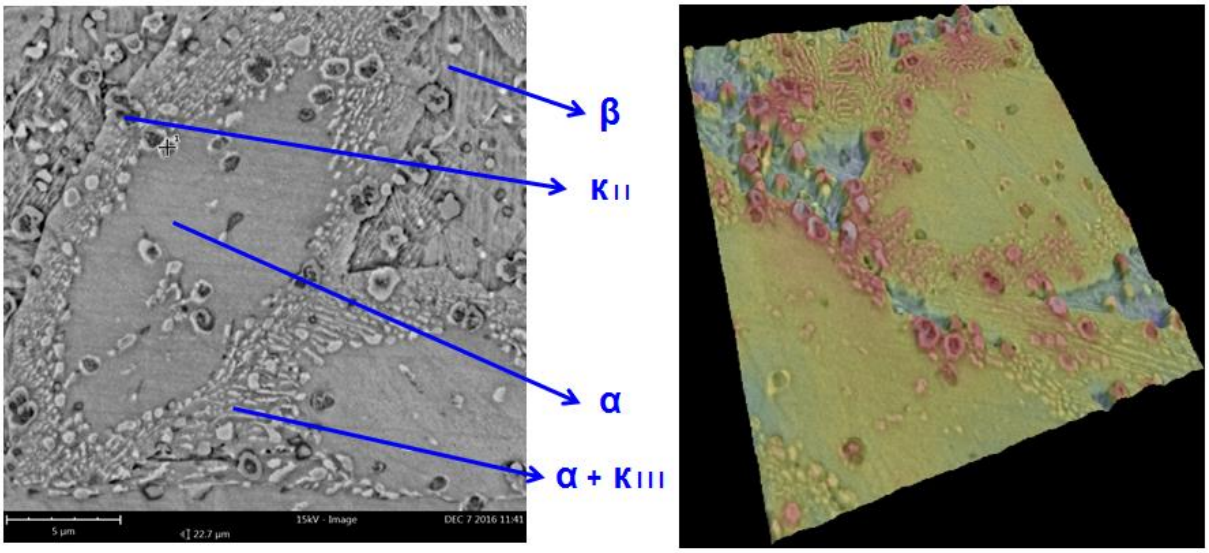

Figura 65 - Posição 8 mm; V_L= 0,36 mm/s; $\dot{T}$= 13,26 K/s; Fase α= 38,38 %; Microdureza = 174,2 HV_1; Dureza= 192,4 HB.

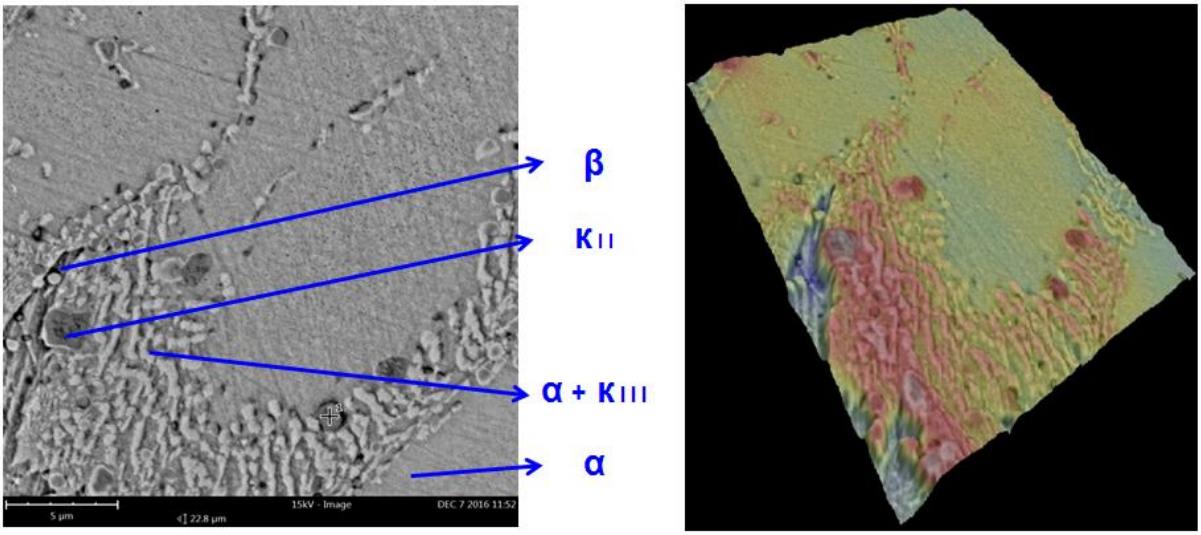

Figura 66 - Posição 12 mm; V_L= 0,28 mm/s; $\dot{T}$= 7,58 K/s; Fase α= 36,42 %; Microdureza = 175,8 HV_1; Dureza= 191,2 HB.

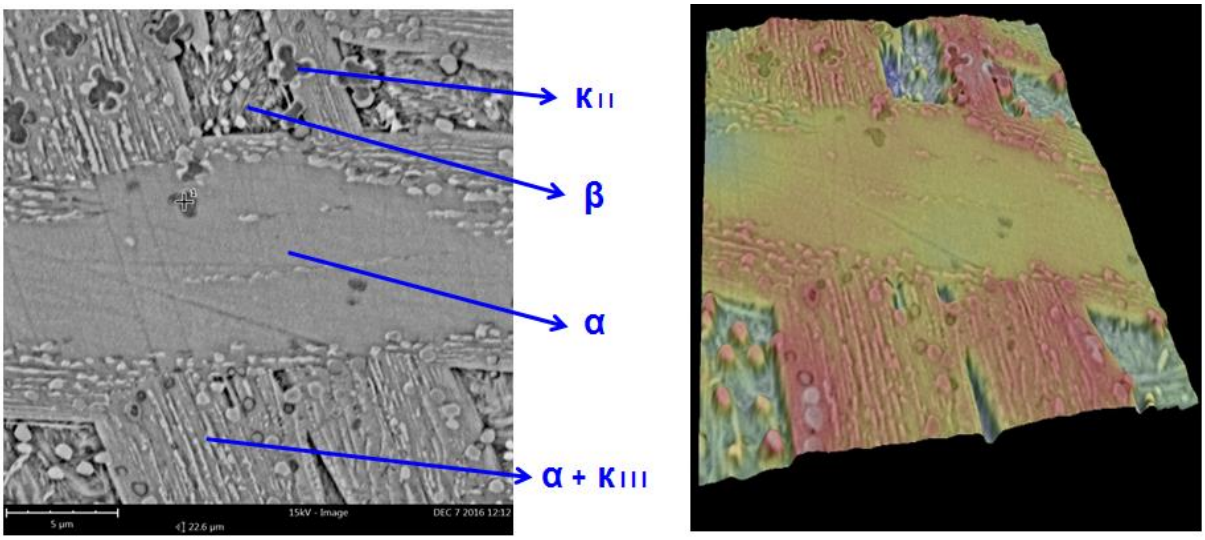

Figura 67 - Posição 16 mm; V_L= 0,24 mm/s; $\dot{T}$= 2,18 K/s; Fase α= 35,56 %; Microdureza = 181,6 HV_1; Dureza= 190,6 HB.

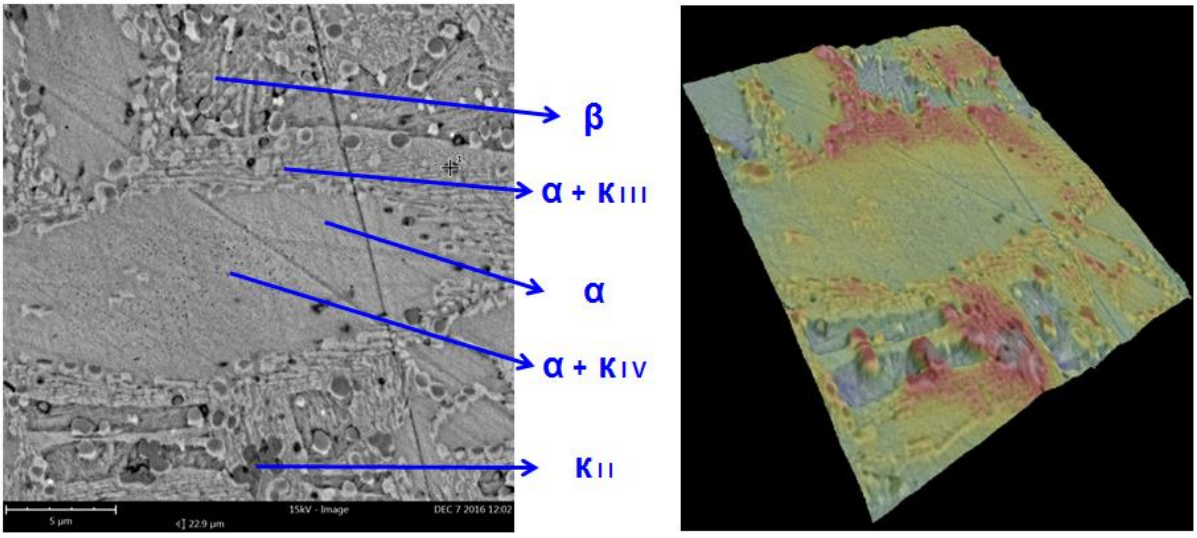

Figura 68 - Posição 26 mm; V_L= 0,18 mm/s; $\dot{T}$= 1,31 K/s; Fase α= 29,64 %; Microdureza = 183,6 HV_1; Dureza= 189,4 HB.

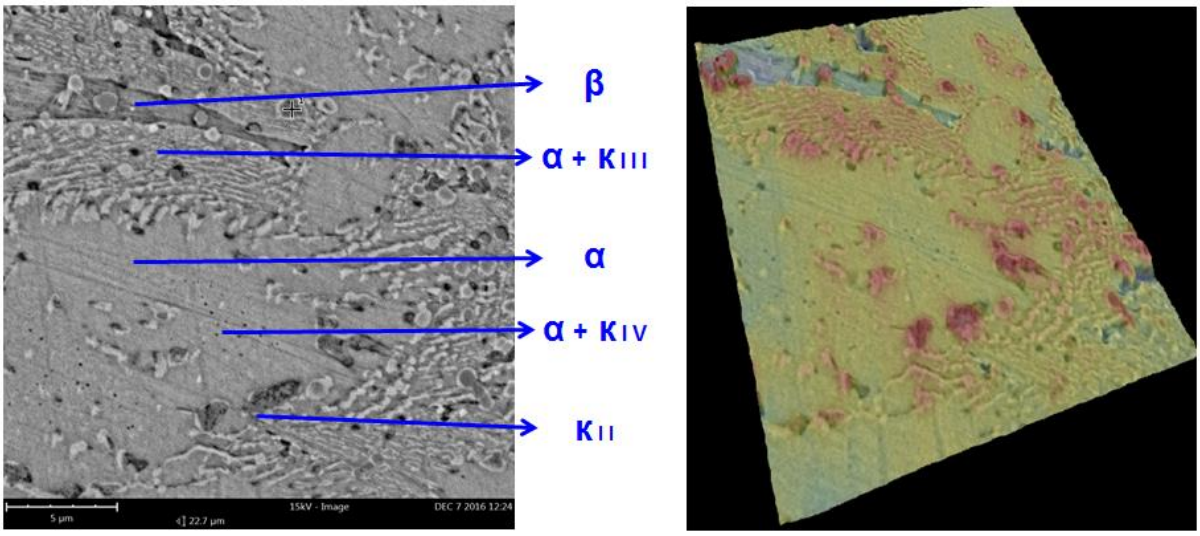

Figura 69 - Posição 35 mm; V_L= 0,15 mm/s; $\dot{T}$= 1,08 K/s; Fase α= 26,06 %; Microdureza = 184,8 HV_1; Dureza= 187,2 HB.

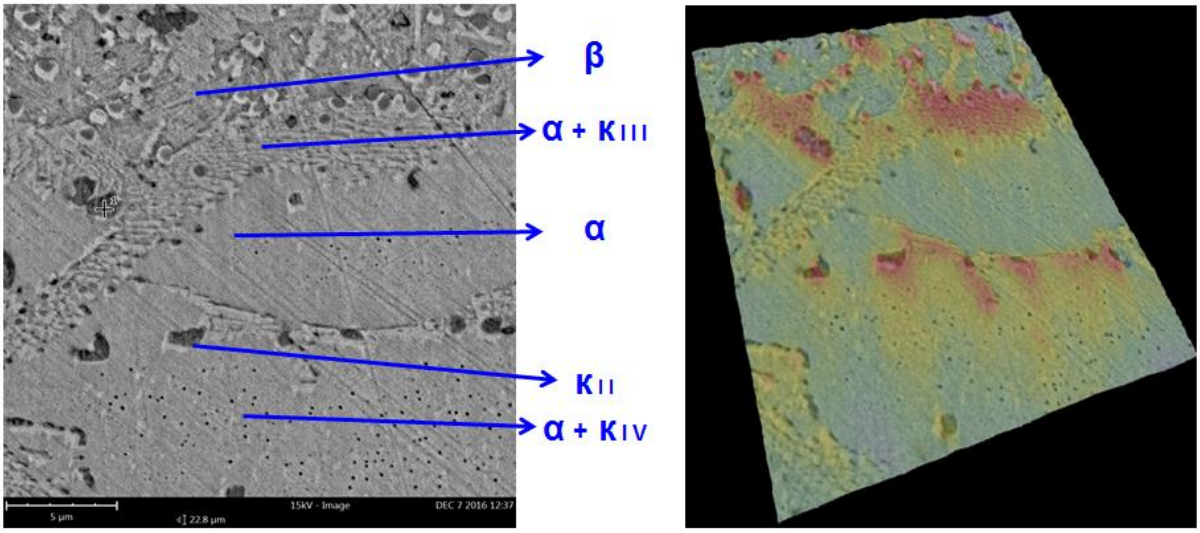

Figura 70 - Posição 53 mm; V_L= 0,11 mm/s; $\dot{T}$= 0,80 K/s; Fase α= 23,90 %; Microdureza = 191,0 HV_1; Dureza= 184,8 HB.

Com base nas micrografias obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura, verificou-se a presença de lamelas de Kappa III junto com a fase α em todas as posições de acesso dos termopares.

As taxas de resfriamento envolvidas na solidificação do lingote obtiveram variação entre 23,25 K/s (posição 4 mm) e 0,80 K/s (posição 53 mm), e mesmo para a menor taxa, ainda observou-se a presença da fase β retida, comprovando a afirmação de JAHANAFROOZ *et al.* (1983), em que destaca a possibilidade da obtenção da ausência da fase β martensitica retida somente por meio de taxas de resfriamento na ordem 0,0133 k/s, promovendo a transformação eutetoide completa (β → α + Kappa III).

A partir da posição 26 mm, observa-se a presença do intermetálico Kappa IV dentro da fase α Widmanstatten, sendo que a intensidade eleva-se até a posição 53mm, demonstrando o vínculo do Kappa IV com taxas de resfriamento menores, de acordo com o modelo de precipitação de intermetálicos proposto por CULPAN e ROSE (1978) e JAHANAFROOZ *et al.* (1983).

5 CONCLUSÕES

5.1 Conclusões

Com base nos resultados obtidos nas variáveis térmicas de solidificação conclui-se que, os valores da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento são maiores para as posições mais próximas da base de aço ABNT 1020, o que conferiu ao lingote maiores valores de dureza. No que se refere à análise da fração volumétrica da fase α, verificou-se que houve a redução do percentual médio em função do aumento da distância da posição em relação à base de aço ABNT 1020.

O fato de ter apresentado menores microdurezas em posições mais próxima a base, deve-se ao modelo de precipitação de intermetálicos ao longo do resfriamento do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 descrito na seção 2.4.1, na Figura 13, e comprovado nas seções 4.7 e 4.8, em que evidencia-se que a redução da fração volumétrica de fase α (rica em cobre) promove o aumento da microdureza devido à precipitação dos microconstituintes.

Conclui-se também que, o decréscimo dos resultados do teste de dureza está atribuído a redução das taxas de resfriamento ao longo do lingote solidificado. As rosetas de intermetálico kappa II podem ser notadas em todas as posições dos termopares.

Todas as micrografias feitas no MEV apresentaram a fase α junto com lamelas de kappa III. A fase β retida aparece em todas as micrografias, inclusive na posição 53 mm, na qual a taxa de resfriamento foi de apenas 0,8 K/s. Na micrografia da posição 26 mm, nota-se a discreta presença de kappa IV dentro do grão da fase α, cuja intensidade aumenta até a posição 53 mm, explicando a elevação dos valores de microdureza. A fase α foi observada em todas as posições, entretanto, não se notou a presença de kappa I em nenhuma posição dos termopares, devido ao percentual de ferro contido na liga ser menor do que 5%, comprovando o que foi descrito por HASAN *et al* (1982) e JAHANAFROOZ *et al* (1983).

As equações geradas por meio da correlação das variáveis térmicas de solidificação com a fração volumétrica de fase α, microdureza e dureza são mostradas na Tabela 12 descrita a seguir.

Tabela 12 – Resultados das equações desenvolvidas para as correlações das variáveis térmicas de solidificação com a fração volumétrica de fase α, microdureza e dureza.

Correlação	Equação desenvolvida
Posição (P) em função do tempo de obtenção da temperatura *liquidus* 1055°C (t_L).	$P = 1,06 * (t_L)^{0,70}$
Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) em função da posição.	$V_L = 0,76 * (P)^{-0,43}$
Taxa de resfriamento ($\dot{T}$) em função da posição (P).	$\dot{T} = 123,14 * (P)^{-1,18}$
Gradiente térmico (G_L) em função da posição (P).	$G_L = 196,24 * (P)^{-0,86}$
Fração volumétrica de fase α em função da posição (P).	$\% \alpha = 62,1 * (P)^{-0,23}$
Fração volumétrica de fase α em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$).	$\% \alpha = 28,22 * (\dot{T})^{0,12}$
Microdureza (HV_1) em função da posição (P).	$HV_1 = 158,23 * (P)^{0,049}$
Microdureza (HV_1) em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L).	$HV_1 = 153,36 * (VL)^{-0,11}$
Microdureza (HV_1) em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$).	$HV_1 = 188,49 * (\dot{T})^{-0,034}$
Microdureza (HV_1) em função da fração volumétrica de fase α (%).	$HV_1 = 436,40 * (\% \alpha)^{-0,25}$
Dureza (HB) em função da posição (P).	$HB = 204,74 * (P)^{-0,025}$
Dureza (HB) em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L).	$HB = 208,07 * (V_L)^{0,059}$
Dureza (HB) em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$).	$HB = 187,38 * (\dot{T})^{0,016}$

5.2 Propostas para trabalhos futuros

Para continuidade detalhada dos estudos e análises feitas nesse trabalho, sugerem-se os seguintes temas de trabalhos:

- Desenvolvimento de trabalhos mais aprofundados com relação a análise dos intermetálicos por meio de difração de raios x;

- Influência do tratamento térmico nas propriedades mecânicas, microestruturais e anticorrosivas do Bronze Alumínio Níquel CuAl10Ni5Fe5 fundido;
- A análise e correlação dos dados obtidos nesse estudo com ensaios de corrosão;

6 BIBLIOGRAFIA

AMS 4640, 2011. **Aerospace Material Specification - Aluminum Bronze, Bars, Rods, Shapes, Tubes, and Forgings 81,5Cu – 10,0Al – 4,8Ni – 3,0Fe – Draw and Stress Relieved (HR50) or Temper Annealed (TQ50)**, SAE Internacional Group

ASM METALS HANDBOOK; **volume 2, Properties and selection: Nonferrous alloy and special-purpose materials**, 1992, ASM International

ASTM B124, 2012. **Standard Specification for Copper and Copper Alloy Forging Rod, Bar, and Shapes**, ASTM Internacional

ASTM B150, 2012. **Standard Specification for Aluminum Bronze Rod, Bar, and Shapes**, ASTM Internacional

ASTM B505, 2012. **Standard Specification for Copper Alloy Continuous Casting**, ASTM Internacional

ASTM E10, 2012. **Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials**, ASTM International

ASTM E92, 2003. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, ASTM International.

ASTM E1245, 2008. **Standard Practice for Determining the Inclusion or Second-Phase Constituent Content of Metals by Automatic Image Analysis**, ASTM Internacional

BOETTINGER, W. J., CORRIELL, S. R., GREER, A. L., KARMA, A., KURZ, W., RAPPAZ, M. and TRIVEDI, R.; **Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions,** Acta Materialia, v.48, pp. 43-70, 2000.

CDA, COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION; **Aluminium Bronze Alloys – Technical Data**, Publication nº82, 1982.

CULPAN, E. A. and ROSE, G., - **Microstructural characterization of cast nickel aluminium bronze**. Journal of Materials Science, 1978, vol. 13, pp. 1647-56.

DIN 17665, 1983. **Kupfer – Aluminium - Legierungen**, DIN International

DIN EN 1982, 2008. **Kupfer und Kupferlegierungen – Blockmetalle und Gussstucke; Deutsche Fassung EN 1982:2008**, DIN EN Internacional

ESHELMAN, M. A., SEETHARAMAN, V. AND TRIVEDI, J. W. - **Cellular Spacings I: Steady State Growth**, Acta Metallurgica, v. 36, n. 4, pp. 1165-1174, 1988.

FAIRES, K. B; **Characterization of microstructure and microtexture in longitudinal sections from friction stir processed Nickel-Aluminum Bronze**. 2003. Thesis – Naval Postgraduate School, Monterey - Califórnia

FLEMINGS, M. C. – **Solidification Processing,** McGraw-Hill Book Co., New York, 1974.

FRANCO, A.T.R. **Correlação entre as Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica da liga Al-10Si-5Cu(%p)**. 2016. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, 2016.

GARCIA, A. - **Solidificação: Fundamentos e Aplicações,** Editora da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, 2° ed., Campinas, 2007.

HASAN, F.; JAHANAFROOZ, A.; LORIMER, G.W. and RIDLEY, N.; **The Morphology, Crystallography, and Chemistry of Phases in As-Cast Nickel-Aluminum Bronze**, Met. Trans A, v. 13a, p.1337-1345, 1982.

HOWELL, P.R; **On the Phases Microconstituents in Nickel-Aluminum Bronzes**, Copper Development Association Inc., A1310-XX/OO, 2000

JAHANAFROOZ, A.; HASAN, F.; LORIMER, G.W. and RIDLEY, N.; **Microstructural Development in Complex Nickel-Aluminum Bronze**, Met. Trans A, v. 14a, p. 1951-1956, 1983.

KURZ, W. and FISCHER, D. J. – **Fundamentals of Solidification,** TransTech Publications, Switzerland, 1984/ 86/ 89/ 92.

KURZ, W.; FISCHER, D.J. - **Fundamentals of Solidification,** TransTech Publications, Switzerland, 1998.

MEIGH, H. J. **Cast and Wrought Aluminum Bronzes Properties, Processes and Structure**, 2000

MOREIRA, P. S. **Efeito da taxa de resfriamento e dos tratamentos térmicos sobre as propriedades mecânicas da liga Al-Si-Mg (A356.0) fundida**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT, Ouro Preto, 2011

NASCIMENTO, M.S. **Análise Microestrutural da Liga Al-10Si-2Cu (%p) e a Correlação com Variáveis Térmicas de Solidificação e Resistência Mecânica**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, 2016.

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

OSÓRIO, W. R and GARCIA, A. - **Modeling Dendritic Structure and Mechanical Properties of Zn-Al Alloys as a Function of Solidification Conditions**, Materials Science and Engineering, v. 325A, pp.103-111, 2002.

OSÓRIO, W. R. R. – **Análise da Influência de Parâmetros Estruturais da Solidificação de Metais e Ligas na Resistência à Corrosão,** *Tese de Doutorado,* Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas (SP), 2004.

PIERCE, F. A; **The Isothermal Deformation of Nickel Aluminum Bronze in Relation to Friction Stir Processing**. 2004. Thesis – Naval Postgraduate School, Monterey – Califórnia

PISAREK, B.; **Model of Cu-Al-Fe-Ni Bronze Crystallization.** Archives of Foundry Engineering. 13(3), 72-79, 2013

QUARESMA, J. M. V., SANTOS, C. A. and GARCIA, A. - **Correlation Between Unsteady- State Solidification Conditions, Dendrite Spacings and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys,** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 31A, pp. 3167-3178, 2000.

RICHARDSON,I; 2016; **Guide to Nickel Aluminum Bronze for Engineers**; Copper Development Association Nº222

ROCHA, O. L., SIQUEIRA, C. A. and GARCIA, A. - **Cellular/Dendritic Transaction During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys,** Materials Science and Engineering, v. 347A, pp. 59-69, 2003.

RODRIGUES, C. A.; MELO, M.L.N.M.; PAES, L.E.S.; **Caracterização de uma liga de bronze de alumínio submetida a diferentes tratamentos térmicos**, Metalurgia e materiais, v. 65(3), 343-348, 2012.

SAHOO, M.; **Structure and Mechanical Properties of Slow-Cooled Nickel – Aluminum Bronze Alloy C95800**. AFS Transations, v.90, p.913-926, 1982.

SANTOS, G. A. **Correlação entre microestrutura, resistência mecânica e resistência à corrosão da liga ZA27**. 2005. 207f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

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**. Editora Érica, 2015, São Paulo-SP

SILVA, M.R. **Estudo do efeito da fase β na usinabilidade de ligas de latão livres de chumbo**. 2015. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

SIQUEIRA C. A.; Cheung N.; Garcia A. – **Solidification Thermal Parameters Affecting the Columnar-to-Equiaxed Transition**, Metallurgical and Materials Transaction A, v. 33, pp. 2107-2118, 2002.

SLÁMA, P.; DLOUHY, J; KOVER, M.; **Influence of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of aluminium bronze**, ISSN 1580-2949, Prumyslova 995, 334 41 Dobrany, Czech Republic, 2014.

VAIDYANATH, L.R. **The Manufacture of aluminium-bronze casting**. 1968. Paper nº38; Indian Copper Information Center, Calcutta.

VISKANTA, R. - **Heat Transfer During Melting and Solidification of Metals,** Journal of Heat Transfer, ASME, v. 110, pp. 1205-1229, 1988.

WESTON, G.M; **Survey of Nickel-Aluminum Bronze Casting Alloys for Marine Applications.** Australia Department of Defence Report DSTO MRL-R807, Melbourne, 1981.

WHARTON, J. A., BARIK, R. C., KEAR, G., WOOD, R. J. K., STOKES, K. R. and WALSH, F. C. – **The Corrosion of nickel –aluminium bronze in seawater**. Corrosion Science 47, 3336-3367, 2005.