# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Estudo de correlações tipo taxa de resfriamento x microestrutura x dureza da liga resistente ao calor 28Cr48Ni5W3Co

Wellington Anjos da Silva

SÃO CARLOS -SP 2022

# Estudo de correlações tipo taxa de resfriamento x microestrutura x dureza da liga resistente ao calor 28Cr48Ni5W3Co

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. José Eduardo Spinelli Coorientadora: Sarah Maria de Albuquerque Sousa





# ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Wellington Anjos da Silva

**RA:** 744432

**TÍTULO:** Estudo de correlações tipo taxa de resfriamento x microestrutura x dureza da liga resistente ao calor 28Cr48Ni5W3Co

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

CO-ORIENTADOR(A): Me. Sarah Maria de Albuquerque Sousa

DATA/HORÁRIO: 12/09/2022, 10h

# BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. José Eduardo Spinelli	9.0	10.0
Prof. Dr. Francisco Gil Coury	9.0	10.0
Média	9.0	10.0

BANCA – ASSINATURAS:

pui Educado Mi

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli

Prof. Dr. Francisco Gil Coury

# DEDICATÓRIA

Dedico esta, bem como todas as minhas conquistas, Aos meus pais João e Edezia. Ao meu irmão, Wanderson que inspira a me esforçar em tudo o que faço.

#### AGRADECIMENTO

Agradeço aos meus pais, Edezia e João, pelo apoio, conselhos e condições para que eu tivesse oportunidade de uma educação em uma das melhores instituições do país, me incentivando a persistir em busca do melhor para o meu futuro. Agradeço, também ao meu irmão Wanderson que me incentiva e me ajuda nos momentos mais difíceis e pelos ensinamentos que facilitam a encarar os problemas da melhor forma possível.

Agradeço ao professor José Eduardo Spinelli, pela atenção, pelas discussões muito produtivas e pela oportunidade de trabalharmos juntos nesse projeto. Pelas reuniões e a prestatividade em ajudar com as dificuldades encontradas e pelo conhecimento transmitido que irá me ajudar em muitos desafios nessa área que pretendo trabalhar. Agradeço a Sarah Maria de Albuquerque, pela ajuda com os experimentos desde a fase de preparação inicial do projeto, sendo sempre prestativa e bem paciente com as minhas dificuldades.

Agradeço aos meus amigos e colegas de graduação com os quais dividi vários momentos sempre tendo apoio para seguir em frente.

Agradeço a Engemasa Engenharia e Materiais Ltda pela parceria que tornou este trabalho possível, assim como a todos os funcionários com os quais sempre tenho aprendido algo novo. Agradeço ao João Guilherme Dessi por todo o conhecimento compartilhado, pela orientação no trabalho, e também pela ajuda na elaboração desse projeto desde a ideia inicial. Agradeço ao Gerente da qualidade Antônio Rafael Andrade pelo suporte, confiança e por acreditar na minha capacidade de realizar esse trabalho. Agradeço ao Celso D. Souza Filho pelas discussões, experiências e conhecimentos compartilhados.

Agradeço a toda a equipe do Laboratório de Desenvolvimento e Controle de Processos Engemasa, sendo Allan Miranda, Danielli Brito, Júlia Francesca e Vitor pelo ótimo ambiente de trabalho, inúmeras discussões e auxílio nas práticas experimentais.

Agradeço aos técnicos Beto e Rover do Laboratório de fundição e metalografia do DEMA-UFSCar pelo suporte nas práticas experimentais, e pelos ensinamentos e ajuda ao longo de toda a graduação.

# EPÍGRAFE

"Julgue seu sucesso pelas coisas que você teve que renunciar para conseguir."

(Dalai Lama)

#### RESUMO

A liga 28Cr48Ni5W3Co é muito aplicada em sistemas de fornos e diversos equipamentos de plantas petroquímicas. No entanto, aspectos relacionados a sua solidificação são pouco conhecidos. Neste trabalho de TCC foi estudado a solidificação direcional desta liga em regime transiente de extração de calor, obtendo taxa de resfriamento de acordo com a microestrutura e possibilitando uma correlação entre ambas. Uma análise foi realizada dimensionando os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) encontrando valores menores (~ 16  $\mu$ m) próximos à interface metal/molde e maiores valores (~ 120 µm) no decorrer do sentido de solidificação. A liga solidificada direcionalmente apresentou macromorfologia completamente equiaxial, com micromorfologia dendrítica em toda extensão do lingote. A análise termodinâmica pelo método CALPHAD mostrou a partir do modelo de Scheil que o intervalo de solidificação variou de 1298°C a 1341°C. Dessa forma, na primeira medição conseguida pelos termopares no dispositivo experimental já não havia mais líquido eutético, resultando em taxas que não descrevem o início da solidificação, porém fazem parte do período posterior do processo, representando o mesmo de forma global. Dentro do intervalo das taxas de resfriamento obtidas (0,03 °C/s - 22 <sup>o</sup>C/s), as análises revelaram que aumentar a taxa de resfriamento além de reduzir o espaçamento secundário, reduz o tamanho dos carbonetos. A microestrutura formada é composta por uma matriz austenítica rica em níquel e cromo com carbonetos precipitados nas regiões interdendríticas. Foram relacionados espaçamentos dendríticos secundários com a taxa de resfriamento, e com isso foi gerada uma equação ajustada que descreve o comportamento da microestrutura ao longo do lingote. E por fim os resultados dos ensaios de dureza Brinell indicam uma alta correlação dessa propriedade com a taxa de resfriamento de processo.

**Palavras-chave**: 28Cr48Ni5W3Co. Solidificação. Microestruturas. Espaçamento interdendrítico. Taxa de resfriamento. Ligas resistentes ao calor.

#### ABSTRACT

# Establishing correlations type cooling rate x microstructure x hardness for the refractory 28Cr48Ni5W3Co alloy

The 28Cr48Ni5W3Co alloy is widely used in furnace systems and various petrochemical plant equipment. In this work, the directional solidification of this alloy in a transient heat extraction regime was carried out, obtaining cooling rates according to the dendritic length-scales and enabling a correlation between both. An analysis was performed by sizing the secondary dendritic spacings ( $\lambda_2$ ) finding lower values (~ 16  $\mu$ m) near the metal/mold interface and higher values along the solidification direction (~ 120 µm). The directionally solidified alloy casting showed an equiaxed morphology, with dendritic growth along its entire length. The thermodynamic analysis by CALPHAD method showed, from the Scheil model, that at the time of the first measurements with the thermocouples inside the casting there was no eutectic liquid present, resulting in rates that do not describe the beginning of solidification, but instead represent a global processing cooling rate. Within the range of the obtained cooling rates (from 0.03 °C/s to 22 °C/s), the analyzes revealed that increasing the cooling rate, in addition to reducing the secondary spacing, reduces the carbide size. The microstructure formed is composed of an austenitic matrix rich in nickel and chromium with carbides precipitated at the interdendritic portions. The secondary dendritic spacings were related to the cooling rate, and with this, an adjusted equation was generated that described the behavior of the microstructure along the casting. Finally, the Brinell hardness results indicated that there was a high correlation with the cooling rate.

**Keywords**: 28Cr48Ni5W3Co. Directional solidification. Microstructures. Interdendritic spacing. Cooling rate. Heat resistant alloys.

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Suporte de Tubos de Serpentinas de Fornos	2
2.2 Ligas Resistentes ao Calor	3
2.2.1 Liga 28Cr48Ni5W3Co	5
2.3 Aspectos do Processo de Solidificação	7
2.3.1 Parâmetros térmicos de solidificação x microestrutura x propriedades r	necânicas 8
2.3.2 Processo de transferência de calor na solidificação	9
2.4 Solidificação direcional	10
2.4.1 Crescimento de estruturas na solidificação	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 Preparação e montagem da lingoteira	13
3.2 Preparação da liga e solidificação direcional	14
3.3 Determinação da taxa de resfriamento (†)	15
3.4 Caracterização macro e microestrutural	16
3.4.1 Análise Macroestrutural	16
3.4.2 Análise Microestrutural	17
3.5 Ensaio de dureza	18
3.6 Simulação do processo de fundição com os dados obtidos	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Cálculo Termodinâmico	20
4.2 Perfis térmicos de solidificação	21
4.3. Taxas de resfriamento globais	23
4.4 Macroestrutura	24
4.5 Microestruturas	24
4.6 Espaçamento dendrítico secundário	27
4.7 Dureza	29
4.8 Mapas de processo	30
5 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

#### 1 INTRODUÇÃO

A indústria de refino de petróleo e gás faz uso de ligas resistentes ao calor, também conhecidas como ligas refratárias. As peças utilizadas nesses ambientes estão sujeitas a temperaturas extremas e cargas pesadas.

Ligas com alto teor de cromo e níquel são amplamente utilizadas como materiais resistentes ao calor em plantas petroquímicas sob temperaturas elevadas. A resistência à fluência e os longos tempos de vida útil até a ruptura são fatores pelos quais essas ligas são escolhidas para um projeto seguro. As peças produzidas por fundição convencional, principalmente os suportes para tubos, peças com grandes dimensões e alta variação de espessura entre as seções, são as mais críticas no que diz respeito ao processo de fabricação.

No contexto de melhorias nos processos, a empresa Engemasa Engenharia e Materiais Ltda recebeu um projeto de um de seus clientes para fabricar um suporte de tubos para um forno de pirólise. Algumas dificuldades surgiram no processo de fabricação devido à grande dimensão da peça juntamente com o baixo alongamento da liga 28Cr48Ni5W3Co à temperatura ambiente. Durante o processo produtivo foi observado que alguns defeitos provenientes da fundição não puderam ser removidos, sendo de difícil reparo por soldagem, visto que na limpeza da região com fissura, a trinca sempre se propagava devido à característica frágil da liga à temperatura ambiente.

Portanto, o controle da escala microestrutural dendrítica torna-se essencial no sentido de detectar o espaçamento dendrítico crítico que pudesse favorecer o processo, reduzindo a formação e propagação de trincas tanto na etapa de solidificação quanto na de reparo.

O presente trabalho teve como objetivo estudar e determinar as equações empíricas que relacionam as características microestruturais e mecânicas da liga resistente ao calor 28Cr48Ni5W3Co. Esse estudo partiu de uma solidificação direcional da liga para avaliar os efeitos da taxa de resfriamento na evolução e mudanças na microestrutura e propriedades durante o resfriamento. Foram determinadas, através das equações obtidas, as condições ideais de desmolde e resfriamento das peças, que gerem propriedades mecânicas suficientes para produção de peças com reduzida proporção de defeitos, garantindo as propriedades necessárias e boa soldabilidade.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

# 2.1 Suporte de Tubos de Serpentinas de Fornos

Para que a serpentina de um forno de indústria petroquímica entre em funcionamento e cumpra seu objetivo de conduzir fluído aquecido, é necessário um sistema que permita:

- As cargas de peso dos tubos sejam transmitidas para a estrutura do forno, diminuindo as tensões geradas pelo carregamento.
- A dilatação térmica dos tubos.
- A aplicação de tubos com distanciamento e espaçamentos conforme o projeto visando eficiência térmica.

Esse sistema de suporte na secção de convecção é geralmente do tipo espelho, que consiste basicamente em uma placa retangular com furos por onde passam os tubos, como pode ser observado na Figura 1 [1].



Figura 1 - Suporte de tubo do tipo espelho aplicado em zona de convecção em forno de planta petroquímica. (Imagem cedida gentilmente pela Engemasa Engenharia e Materiais Ltda) As ligas empregadas nesses suportes são selecionadas em função da temperatura do projeto e são expostas a uma temperatura de trabalho de aproximadamente 1050°C, sendo obtidas por fundição estática em moldes de areia. Para a otimização é utilizado o software Magmasoft® para simulação do processo de fundição avaliando parâmetros como enchimento e solidificação, e assim identificar as regiões necessárias de aplicação de luvas e massalotes, a Figura 2 representa uma simulação do espelho de suportes de tubos. É possível observar que devido à grande dimensão da peça sua taxa de resfriamento é bem lenta comprometendo algumas propriedades mecânicas da peça final no estado bruto de fundição.



Figura 2 - Simulação de suporte de tubo do tipo espelho no software Magmasoft® com taxas de resfriamento variando de 0,01°C/s à 1,0°C/s.

#### 2.2 Ligas Resistentes ao Calor

As ligas resistentes ao calor possuem uma relação com os aços inoxidáveis, a respeito das quantidades de cromo e níquel presentes na composição dos mesmos. Os aços com porcentagens mais baixas de cromo e níquel caracterizam os inoxidáveis, com teor de cromo acima de 12%. Porém quando o percentual de cromo e níquel aumentam, os aços passam a possuir maior resistência ao calor [2].

As ligas ou aços resistentes ao calor são produzidos por fundição e nomeados

pelo "Alloy Casting Institute" (ACI) conforme um código a partir de letras e números. A letra H (de "*heat resistant*") é a primeira letra do nome de cada liga para indicar que é resistente a altas temperaturas de trabalho, a segunda letra representa o teor de níquel de forma crescente em ordem alfabética, conforme ilustrado na Tabela 1.

Тіро	Ni	Cr	С	Mn	Si	Р	S
HF	9 - 12	19 - 23	0,2 - 0,4	2,0	2,0	0,04	0,04
HH	11 - 14	24 - 28	0,2 - 0,5	2,0	2,0	0,04	0,04
HI	14 - 18	26 - 30	0,2 - 0,5	2,0	2,0	0,04	0,04
НК	18 - 22	24 - 28	0,2 - 0,6	2,0	2,0	0,04	0,04
HL	18 - 22	28 - 32	0,2 - 0,6	2,0	2,0	0,04	0,04
HN	23 - 27	19 - 23	0,2 - 0,5	2,0	2,0	0,04	0,04
HP	33 - 37	24 - 28	0,35 - 0,75	2,0	2,0	0,04	0,04
HT	33 - 37	15 - 19	0,35 - 0,75	2,0	2,5	0,04	0,04

Tabela 1 - Composições das ligas H fundidas resistentes ao calor (% em peso) [3,4].

Nota: Valores isolados correspondem aos limites máximos.

A partir das ligas ilustradas na Tabela 1 acima foram desenvolvidas diversas ligas modificadas e não normatizadas, buscando melhor desempenho a elevadas temperaturas. A Tabela 2 ilustra a classificação de algumas ligas modificadas, a qual mostra uma comparação qualitativa de acordo com as resistências a fluência, a carburização e a tração, em que o valor 1 representa melhores propriedades conforme o ranking.

Liga	Resistência à fluência	Resistência à tração	T máxima de serviço	Resistência à carburização	Classificação geral
3545-NbTiSi	1	2	2	1	1
24/48-5W	3	1	1	2	2
25/35-NbTiSi	2	3	3	3	3
HP-Nb	4	4	4	4	4
HP10-Nb	6	6	5	5	5
HK40	5	5	6	6	6

Tabela 2 - Análise comparativa das ligas resistentes ao calor modificadas [3,4].

A liga HK40 foi utilizada nos primeiros fornos petroquímicos, porém a precipitação de carbonetos secundários do tipo M7C3 causava sua fragilização [4]. Por conta disso, foram desenvolvidas novas ligas diminuindo-se o cromo e adicionando nióbio, resultando no aumento da resistência à fluência com menor teor de carbono e uma diminuição na fração de carbonetos de cromo e aumento na ductilidade após o tratamento de envelhecimento [4]. Finalmente, devido à necessidade de aumentar ainda mais a resistência à fluência de componentes utilizados nos processos petroquímicos foram desenvolvidas diversas ligas não normatizadas com adições de Nb, W, V, Co entre outros, melhorando as propriedades mecânicas em altas temperaturas [4].

#### 2.2.1 Liga 28Cr48Ni5W3Co

A liga de aço 28Cr48Ni5W3Co é uma liga resistente ao calor não normatizada, a qual deriva de algumas ligas metálicas Cr-Ni e contém aproximadamente 0,4 por cento em peso de C e também adição de W e Co para melhorar suas propriedades mecânicas em altas temperaturas. Esses elementos adicionais aumentam a resistência ao calor da liga restringindo a precipitação e minimizando o engrossamento de carbonetos nos contornos de grãos [5,6]. Essa liga permite maiores temperaturas de operação e espessura de paredes menores. Sendo assim, é aplicada para suportes de tubos devido a suas propriedades mecânicas superiores as quais garantem um longo tempo de vida atuando em alta temperatura e suportando os tubos dos fornos de pirólise.

A Figura 3 (a) mostra um exemplo de microestrutura da liga de interesse, sendo possível observar uma rede contínua de carbonetos primários nos contornos interdendríticos, assim como pode ser observar a estrutura dendrítica formada durante a solidificação. A maior ampliação ilustrada em 3 (b) mostra a morfologia dos carbonetos precipitados nos contornos dendríticos. Esses precipitados podem ser identificados como carbonetos de cromo dos tipos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> com base nos dados de EDS mostrados na Figura 4. Vale ressaltar que o carboneto M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> precipita na liga quando esta se encontra na condição envelhecida [7].

5



Figura 3 – Microestrutura da liga 28Cr48Ni5W3Co na condição fundida; (a) Imagem de microscopia ótica com aumento de 400x; (b) Imagem de Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 5000x; Adaptado de [7]



Figura 4 – Imagem de análise de EDS da liga 28Cr48Ni5W3Co. Adaptado de [7].

#### 2.3 Aspectos do Processo de Solidificação

A fabricação de peças metálicas contém em alguma de suas etapas de produção o processo de solidificação. A solidificação de materiais metálicos ocorre por meio do resfriamento a uma temperatura abaixo da temperatura *liquidus* da liga. O super-resfriamento ocorre neste caso, permitindo o crescimento de aglomerados sólidos no interior da fase líquida. A nucleação gerada algumas vezes sofre interferência de fatores externos, como um substrato aplicado para a redução da parcela de energia livre associada ao surgimento da interface sólido/líquido. Um exemplo disso é o uso de refinadores de grão. O calor latente é extraído e transferido ao sistema liga/molde a uma taxa que possui relação direta com os seguintes parâmetros térmicos de solidificação, a velocidade da fronteira sólido/líquido (V), o gradiente térmico (G) e a taxa de resfriamento (†) [8].

Na fundição de ligas metálicas, é comum que o vazamento do metal líquido seja feito em moldes ou lingoteiras a uma temperatura acima da temperatura de transformação sólido/líquido para que o metal possa preencher o molde e permanecer estável antes do início do processo de solidificação [8]. A transferência de calor que acontece durante o processo e tem relação com a rejeição de solutos ou solventes, acaba afetando a morfologia de crescimento, e, portanto, modificando o arranjo microestrutural do metal solidificado. Na figura 5 está ilustrada a representação de uma microestrutura bruta de fusão, onde encontram-se esquematizadas neste modelo algumas características da estrutura após a solidificação. Assim, é exatamente essa estrutura formada logo após a solidificação (com maior ou menor complexidade e níveis de defeitos) que determinará as propriedades da peça ou produto final.



Figura 5 - Esquema representativo de estruturas contidas em um componente solidificado. Adaptado de [8].

Para uma análise experimental, são utilizadas técnicas de solidificação direcional, pois permitem uma caracterização macro e microestrutural, térmica (possibilitada pela transferência de calor durante o processo de solidificação) e da composição química da liga estudada. Dessa forma, duas técnicas podem ser citadas, são elas:

- A técnica Bridgman-Stockbarger que mantém condições de fluxo de calor de forma estacionária, de modo que, o gradiente térmico (G) e a velocidade de solidificação (V) são controlados de maneira independente e mantidos constantes durante todo o processo [9–12].
- II. A técnica de solidificação em condições de fluxo de calor transitório para metais ligas, nesse caso os parâmetros térmicos de solidificação e a microestrutura são funções do tempo e da posição dentro do material [8,13– 16].

# 2.3.1 Parâmetros térmicos de solidificação x microestrutura x propriedades mecânicas

É possível representar os efeitos da solidificação nas propriedades dos materiais, ou seja, os efeitos das variáveis térmicas na microestrutura final de uma peça solidificada. Isso pode ser feito quantificando a estrutura final do material a partir de medidas de espaçamentos intercelulares, interdendríticos ou eutéticos, que possuem influência, são relacionados com as propriedades mecânicas e descrevem as estruturas do metal solidificado no estado bruto de fundição. Algumas microestruturas possuem finas ramificações entre as dendritas primárias. Essas estruturas são caracterizadas pela distribuição de forma homogênea de elementos segregados que favorecem as propriedades mecânicas do material [13]. Além disso, existem outros fatores que causam interferência nas propriedades, principalmente na resistência dos materiais que são, tamanho, distribuição e morfologia dos poros presentes na estrutura de um dado componente [15].

Os produtos gerados por meio de processos de fundição em geral possuem uma estrutura com morfologia dendrítica. Quanto mais refinadas essas formações, os componentes apresentam propriedades mecânicas superiores em função da distribuição mais homogênea de soluto/segundas fases na liga [8]. Dessa forma, os espaçamentos celulares ( $\lambda$ c) e dendríticos primários ( $\lambda$ 1), secundários ( $\lambda$ 2) e terciários ( $\lambda$ 3) diminuem conforme ocorre o aumento da velocidade de solidificação (v) e da taxa de resfriamento (†). Portanto, pode-se afirmar que as condições de solidificação que favoreçam amplas faixas de v e † contribuem para a formação de diferentes características microestruturais e consequentemente obtenção de ligas fundidas com propriedades mecânicas diversificadas.

#### 2.3.2 Processo de transferência de calor na solidificação

A solidificação de metais após a fusão pode ser descrita pela transferência de calor, esse processo de divide em calor sensível sendo aquele que vem da temperatura do metal líquido e o calor sensível liberado pela frente de solidificação, os mecanismos responsáveis por essa transferência de calor são: condução, convecção radiação e transferência do tipo newtoniana [17,18]. A condução é a parte de transferência de calor interna conforme o gradiente de temperatura, a convecção é resultado do contato com as correntes de líquido em movimento, a radiação é descrita pela perda de calor para o meio externo por emissão luminosa e a transferência newtoniana com o resultado da afinidade e resistência térmica metal/molde e o substrato.

A figura 6 ilustra um esquema de formas de transferência de calor presentes no sistema metal/molde em um experimento de solidificação vertical ascendente. Nesse processo, quando ocorre a solidificação a extração de calor acontece no sentido vertical por conta da refrigeração da base na parte inferior do molde, e também ascendente em direção contrária à ação da gravidade, sendo que a ação da força gravitacional sobre a massa do material favorece o contato térmico com a base com refrigeração. Além disso, importante é que a rejeição de soluto na solidificação leve a formação de um líquido com maior densidade na região interdendrítica, isso garantindo a estabilidade do processo [19].



Figura 6 - Modelo representativo de solidificação unidirecional ascendente com sistemas de transferência de calor presentes no processo [20].

#### 2.4 Solidificação direcional

Para o estudo das características microestruturais e fenômenos térmicos que ocorrem durante a solidificação de ligas metálicas, diversos trabalhos encontrados na literatura utilizam a técnica da solidificação direcional [8]. Dessa forma, o processo de solidificação pode ser analisado de maneira experimental em função da direção de extração do fluxo de calor e a frente de solidificação conforme ocorre seu avanço.

O modelo de solidificação unidirecional vertical, pode ser analisado conforme duas situações, ascendente e descendente ambas em condições transitórias. Na forma ascendente, ocorre a rejeição do soluto na frente de solidificação, e pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o líquido total de metal, dependendo do soluto e do solvente, garantindo que o processo de solidificação tenha estabilidade. Desse modo, o metal sofre refrigeração na parte inferior gerando um perfil decrescente no sentido ascendente de temperaturas no líquido, com isso o líquido mais denso é forçado para a fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando os efeitos de convecção de pela diferença de temperatura

e diferença de concentração. Na solidificação unidirecional ascendente a transferência de calor acontece por condução térmica unidirecional o que torna possível análise e cálculos experimentais e teóricos, desconsiderando o fenômeno de convecção [12,14, 20]. A figura 7 ilustra um dispositivo de solidificação unidirecional ascendente vertical e suas partes identificadas.



Figura 7 - Modelo esquemático de dispositivo de solidificação unidirecional; 1. Computador para coleta de dados dos termopares; 2. Massa cerâmica refratária; 3. Sistema de resistências para aquecimento; 4. Lingoteira; 5. Termopares; 6. Registrador de dados dos termopares; 7. Chapa base da lingoteira; 8. Rotâmetro; 9. Controlador de aquecimento do forno; 10. Metal líquido; [22].

O procedimento nesse dispositivo é realizado com a fusão do material e com um certo valor de temperatura definido que quando alcançado se inicia a solidificação acionando a água, que circula em contato com a base da lingoteira. Dessa forma, a solidificação ocorre no sentido vertical da parte inferior para a superior, são inseridos alguns termopares em diferentes regiões no sentido vertical da lingoteira para a análise da evolução do processo térmico durante o resfriamento da liga. Estes dados obtidos são armazenados em um computador, esses dados são utilizados depois para levantamento das variáveis térmicas de solidificação.

Com os dados gerados do processo de solidificação são obtidas as velocidades das isotermas, gradientes térmicos e taxas de resfriamento.

A solidificação nesse processo ocorre no sentido oposto da gravidade e o próprio peso do lingote é responsável por fazer o contato com a base da lingoteira refrigerada.

Após o término da solidificação, os lingotes são seccionados longitudinalmente ao meio, sendo objetos de estudo para análise macroestrutural e microestrutural das ligas [23].

#### 2.4.1 Crescimento de estruturas na solidificação

A interface sólido/líquido é responsável pela variação na morfologia final da microestrutura após a solidificação. Em condições ideais a interface é planar, entretanto ela não descreve as condições reais, a qual é instável devido a variação de parâmetros constitucionais responsáveis pela formação de diferentes estruturas, gerando uma microestrutura com diferentes morfologias. Em condições reais, em que solidificação ocorre fora do equilíbrio, em situações em que o material é solidificação com uma alta taxa de resfriamento, a velocidade do avanço da frente de solidificação e da interface sólido/líquido é muito alta, resultando numa região rica em soluto [8]. A Figura 8 ilustra os parâmetros com maiores influências na morfologia da frente de solidificação por conta de interferirem no avanço da interface sólido/líquido.



Figura 8 - Modelo esquemático de fatores responsáveis pela formação de estrutura durante a solidificação: Grau de super-resfriamento (SRC); Gradiente térmico na frente de solidificação (GL); Velocidade de avanço da interface sólido/líquido (VL); Concentração de soluto (Co); adaptado de [8].

## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

A seguir estão apresentados todos os procedimentos realizados durante esse projeto, descrevendo a metodologia com os seguintes procedimentos experimentais:

- Preparo e montagem da lingoteira com termopares posicionados;
- Fusão da liga e vazamento na lingoteira, solidificação direcional e obtenção do lingote;
- Determinação dos parâmetros térmicos de solidificação;
- Caracterização macro e microestrutural;
- Caracterização através da dureza;
- Determinação das relações entre taxa de resfriamento e propriedades mecânicas;
- Análise na simulação;
- Comparação com o processo real de produção da peça específica;

#### 3.1 Preparação e montagem da lingoteira

A lingoteira utilizada possui o formato de um molde bipartido feita de aço inoxidável AISI 310 com diâmetro interno de 60 mm, altura de 160 mm e espessura de 5 mm. Inicialmente, foi feita a preparação da lingoteira com recobrimento da parede interna com massa refratária QF 180 da marca Unifrax, com 1,5 mm de espessura para minimizar a perda de calor pelo molde e facilitar a desmoldagem do lingote. A parte inferior da lingoteira foi fechada com uma base de 3 mm feita em aço 1020 e lixada até a lixa de granulometria #2000, comum acabamento espelhado para proporcionar um melhor molhamento metal/molde.

O molde bipartido possui furos ao longo do comprimento, nos quais foram acoplados oito termopares nas posições 5, 10, 15, 20, 25, 45, 70 e 90 mm partindo da chapa base como referência. Os termopares utilizados são da marca ECIL tipo K (Chromel/Alumel), com bainha feita em inox 304 com aproximadamente 1 m de comprimento e 1,6 de diâmetro de acordo com a I.S.A. (American National Standards Institute). O limite de erro desse tipo de termopar

é de ±1,1°C ou 0,4% na faixa de -200°C à 1260°C. A Figura 9 ilustra a lingoteira montada com os termopares posicionados prontos para o procedimento de solidificação direcional.

As temperaturas medidas pelos termopares foram registradas por um sistema de aquisição de dados da marca Lynx, modelo ADS-1800 com 8 canais de aquisição a uma taxa de 5 medições por segundo, o qual é acoplado a um computador que através do software do fabricante, com capacidade de registrar os dados em tempo real.



Figura 9 - Lingoteira montada com termopares posicionados para vazamento do metal líquido e sequência de solidificação direcional.

# 3.2 Preparação da liga e solidificação direcional

Neste trabalho foi produzida a liga 28Cr48Ni5W3Co por solidificação direcional, partindo de partes de uma peça de suportes de tubos produzida pela empresa Engemasa e disponibilizadas para o processo experimental e análise do material, contendo a seguinte composição analisada por um espectrômetro Q4 Tasman Bruker, conforme apresentada na Tabela 3.

Tabela 3: Composição da liga 28Cr48Ni5W3Co, com valores em porcentual de massa.

Elementos	С	Cr	Ni	W	Со	Si	Mn	Fe
Composição	0,40	28,0	48,0	4,6	2,8	1,4	0,6	Bal.

Após a análise de composição química, foram cortados alguns pedaços da liga em arco de grafite. O processo de fusão da liga foi realizado utilizando um cadinho de carbeto de silício do modelo AS6 fabricado pela Carbosil, inserido em um forno de indução da Inductotherm VIP no modelo Power-trak 50-30 R. O procedimento seguiu da seguinte forma: enquanto a liga estava sendo fundida no forno de indução conforme descrito anteriormente, a lingoteira já preparada foi acoplada ao equipamento de solidificação direcional e pré-aquecida até uma temperatura de 880°C para retardar o resfriamento a partir do contato do metal líquido com as paredes e a base da lingoteira. O forno do dispositivo de solidificação direcional é bipartido e possuiu resistências elétricas ao redor da lingoteira, as quais são responsáveis pelo seu aquecimento. O forno utilizado era da marca Fortelab.

Assim, conforme a temperatura de pré-aquecimento foi alcançada e o metal fundido alcançou a temperatura de 1380°C no forno de indução, as resistências do dispositivo de solidificação direcional foram desligadas, sendo ligada a água que refrigera a base da lingoteira (para evitar que o metal a deformasse, devido a sua espessura fina) e simultaneamente a liga foi vazada na lingoteira, iniciando a solidificação do lingote de forma direcional ascendente.

#### 3.3 Determinação da taxa de resfriamento (T)

As taxas de resfriamento são determinadas experimentalmente através da obtenção da inclinação das curvas de resfriamento geradas por cada termopar. Para isso foram retirados os pontos de aquecimento inicial de cada posição e analisados as curvas de resfriamento a partir de uma temperatura máxima com perfil descendente de temperatura até 4 s. Foi utilizado o software Origin e a função '1st derivative' para determinar a taxa de resfriamento máxima nesse intervalo de tempo, Vale lembrar que os dados registrados nos termopares não indicavam a presença de líquido e as taxas conseguidas são meramente características do processo de forma global.

## 3.4 Caracterização macro e microestrutural

Para a análise da macro e microestrutura da liga obtidas após a solidificação direcional o lingote foi dividido em secções e cada parte preparada conforme os procedimentos descritos posteriormente nas próximas seções. A Figura 10 ilustra a divisão do lingote com as partes identificadas para cada tipo de análise.



Figura 10 – Esquema de divisão do lingote para retirada de amostras para macrografia e micrografia (longitudinal e transversal).

# 3.4.1 Análise Macroestrutural

Para a análise da macroestrutura da liga, o lingote foi cortado ao meio ao longo de seu eixo longitudinal como mostrado na Figura 11. A superfície do lingote foi preparada com lixas de granulometria #80, #120, #320, #400 e #600. Após preparada a superfície da amostra, esta foi atacada com o reagente Água Régia, preparado utilizando 50ml de HNO3 e 150ml de HCI. Nesse processo a solução foi aquecida em uma chapa aquecedora da marca Quimis à aproximadamente 80°C, ilustrada na Figura 11, e mantida até que pudesse ser

observado o aspecto da macroestrutura revelado na amostra.



Figura 11 – Ataque químico com reagente Água Régia em chapa aquecedora para revelação da macroestrutura da liga 28Cr48Ni5W3Co.

#### 3.4.2 Análise Microestrutural

Nesse processo as amostras foram retiradas tanto das seções longitudinais quanto transversais, com as posições identificadas 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 45 mm, 70 mm e 90 mm em relação à base do lingote sendo examinadas. Os cortes foram realizados em uma *cut-off* com discos abrasivos. As amostras transversais foram embutidas em resina a frio. As amostras longitudinais por serem maiores e planas não necessitaram de embutimento, para facilitar a preparação metalográfica. O lixamento de todas as amostras foi realizado com lixas de granulometria #180, #240, #320, #400, #600 e #1200. O polimento foi feito em um politriz para preparação metalográfica com suspensão de alumina de 1 µm, conforme a norma ASTM E3-11 [24].

Para revelar a microestrutura foi utilizado o reagente Água Régia com composição de 20 ml de HNO<sub>3</sub> + 60 ml de HCl, em imersão por aproximadamente 30 segundos, sendo em seguida o ataque interrompido com água corrente.

As imagens micrográficas foram registradas com um microscópio Olympus modelo BX41M-LED equipado com uma câmera Lumenera Infinity3-1UR.As imagens foram extraídas por meio de um software de processamento de imagens Infinity Capture, próprio do fabricante da câmera. As medidas de espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) foram realizadas utilizando o software ImageJ 1.8.0., calibrado com as imagens das réguas micrométricas feitas no microscópio utilizadas para cada aumento.

O método do intercepto foi utilizado para medir os espaçamentos dendríticos secundários ( $\lambda_2$ ) nas amostras transversais. A medida consiste na obtenção da distância média entre os centros dos braços dendríticos dispostos em uma mesma dendrita. A figura 12 ilustra como é feita essa medição [25].



Figura 12 – Esquema mostrando o método do intercepto utilizado para medição dos espaçamentos dendríticos secundários (λ<sub>2</sub>) [25].

A equação da Figura 12 foi utilizada para calcular o espaçamento em cada posição do lingote, onde L é o comprimento do segmento e n corresponde ao número de braços secundários da estrutura dendrítica. O valor de L se inicia e termina no centro dos braços secundários da dendrita pertencentes ao mesmo braço primário [25].

#### 3.5 Ensaio de dureza

O ensaio de dureza Brinell foi realizado em um durômetro de marca Wolpert, tendo sido realizadas 5 medidas de dureza em cada amostra transversal identificada pela posição a partir da base do lingote. As medidas foram realizadas com espaçamentos entre elas superiores a três vezes a marca da impressão gerada pelo identador esférico de medida.

# 3.6 Simulação do processo de fundição com os dados obtidos

Com os dados e equações geradas das taxas de resfriamento em relação ao espaçamento dendrítico e à dureza foi realizada uma simulação do processo de fundição da peça no software Magmasoft® gerando um mapa de processo característico da peça real.

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados obtidos nesse trabalho estão apresentados a seguir de acordo com os procedimentos discutidos anteriormente. A princípio serão discutidos os cálculos termodinâmicos CALPHAD da curva de Scheil, os perfis térmicos de solidificação obtidos através do experimento de solidificação direcional e a obtenção de taxas de resfriamento globais. Posteriormente será mostrada uma análise da macro e microestrutura da liga, a correlação dos espaçamentos dendríticos secundários com a taxa de resfriamento, relacionando com a propriedades mecânica de dureza.

#### 4.1 Cálculo Termodinâmico

A sequência de solidificação mostrada na Figura 13 descrita pela curva de Scheil é um método adequado para esse processo em condições fora do equilíbrio, caracterizando o experimento de solidificação direcional e admitindo a rejeição de soluto na interface de solidificação e ausência de retorno por difusão em estado sólido [8]. É possível observar que a liga começa solidificarse ligeiramente acima de 1340°C e próximo a 1325°C se inicia a precipitação de carbonetos do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.



Figura 13 – Curva de Scheil calculada pelo método CALPHAD para a liga 28Cr48Ni5W3Co.

#### 4.2 Perfis térmicos de solidificação

A Figura 14 mostra o perfil térmico obtido na solidificação direcional da liga 28Cr48Ni5W3Co considerando os 10 primeiros segundos após o pico máximo de temperatura registrado pelos termopares em cada posição, sendo 1, 3, 5, 6, 7 e 8 (5mm, 15mm, 25mm, 45mm, 70mm e 90mm respectivamente), e posterior decréscimo dos valores registrados.

Os termopares de posição 2 (10mm) e 4 (20mm) a partir da base da lingoteira foram descartados pois estes se romperam durante o experimento devido à alta temperatura da liga durante o vazamento. Além disso, os termopares começaram a registrar com perfil decrescente de temperatura a partir de 1260°C, sendo que nessa temperatura a liga já se encontra solidificada sem a presença de líquido remanescente. Devido a essa ocorrência foram traçados perfis térmicos considerando os 4s iniciais de processo, conforme ilustrado na Figura 15, a partir de uma temperatura máxima com perfil decrescente de temperatura de temperatura para cada posição de termopar, tendo sido derivada uma taxa média representativa deste período. As taxas obtidas não especificamente retratam o

início da solidificação, mas caracterizam instantes após o processo de solidificação. As taxas representativas obtidas são denominadas nesse trabalho como taxas globais.



Figura 14 – Perfil térmico referente à solidificação direcional considerando os 10s iniciais de processo registrados durante o experimento.



Figura 15 - Perfil térmico referente à solidificação direcional considerando os 4s iniciais de processo registrados durante o experimento.

#### 4.3. Taxas de resfriamento globais

As taxas de resfriamento globais foram obtidas em cada posição com a derivada da variação da temperatura pelo tempo, utilizando os dados obtidos de perfis térmicos dos 4s iniciais registrados pelos termopares. Os pares ordenados obtidos de taxa de resfriamento x posição foram plotados; e através de ajustes da curva foi possível gerar uma função que reflete a variação da taxa de resfriamento ao longo do lingote, ilustrada na Figura 16, sendo a posição medida a partir da base.

É possível observar que o resfriamento forçado gerado na base da lingoteira impôs um perfil decrescente da taxa de resfriamento, maiores valores podem ser identificados próximos ao contato da superfície metal/molde e ocorre uma redução gradativa ao longo da extensão do lingote. Essa variação tende a interferir nos valores dos espaçamentos dendríticos que serão abordados a seguir [26-28].



Figura 16 – Gráfico da taxa de resfriamento global do lingote em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga 28Cr48Ni5W3Co.

#### 4.4 Macroestrutura

A Figura 17 mostra a macroestrutura resultante da solidificação direcional da liga 28Cr48Ni5W3Co, onde se observa uma estrutura completamente equiaxial, porém é possível observar um refinamento maior próximo à base, com o refino da estrutura diminuindo no sentido da solidificação.





# 4.5 Microestruturas

As Figuras 18 e 19 apresentam as microestruturas ópticas representativas das seções transversais das posições a partir da interface metal/molde em aumentos de 100x e 1000x. É possível observar que a posição de 5 mm possui uma microestrutura muito refinada, e esse refinamento da microestrutura diminui ao longo das seções do lingote. A formação de arranjos dendríticos foi identificada em toda a extensão do lingote, e visualmente nas imagens de micrografia é possuí observar uma diferença significativa nos espaçamentos dendríticos com o aumento do distanciamento para a base do lingote.



Figura 18 – Microestruturas da liga 28Cr48Ni5W3Co por solidificação direcional para diferentes posições a partir da base refrigerada do lingote.



Figura 19 – Microestruturas da liga 28Cr48Ni5W3Co por solidificação direcional para diferentes posições a partir da base refrigerada do lingote.

#### 4.6 Espaçamento dendrítico secundário

A Tabela 4 apresenta os valores obtidos de espaçamento dendríticos secundário médio e seu desvio padrão de acordo com cada posição a partir da interface metal/molde. Os valores de espaçamentos dendríticos aumentam conforme aumenta a distância em relação à base da lingoteira, ou seja, conforme se diminui a taxa de resfriamento. Este aumento é bastante significativo inferindo a grande diferença de escala da microestrutura ao longo das seções do lingote com diferentes perfis térmicos.

Posição (mm)	Espaçamento interdendrítico secundário médio (µm)	Desvio padrão (µm)
5	16,01	0,56
10	25,43	1,86
15	30,29	2,14
20	48,90	1,76
25	62,84	2,78
45	88,95	2,75
70	99,00	2,49
90	120,70	2,75

Tabela 4 – Espaçamento interdendrítico secundário médio da liga 28Cr48Ni5W3Co solidificada direcionalmente.

A lei experimental que melhor descreve a média dos valores obtidos de espaçamentos em função da taxa de resfriamento é dada por uma função de potência, onde o expoente é a inclinação da reta obtida de um gráfico log-log e o multiplicador corresponde à medida do espaçamento interdendrítico. A Figura 20 ilustra as leis experimentais genéricas que descrevem a evolução dos espaçamentos dendríticos em função dos parâmetros térmicos de solidificação de ligas metálicas. Nesse trabalho foi medido o espaçamento secundário correlacionado com a taxa de resfriamento. O expoente que representa o desenvolvimento dendrítico secundário é -1/3 (aproximadamente -0,33), como mostrado na Figura 20.

Parâmetro térmico	Relações λ₁ com V <sub>L</sub> e Ť <sub>L</sub>	Relações λ <sub>2</sub> com V <sub>L</sub> e Τ <sub>L</sub>
Taxa de resfriamento - $\dot{T}_L$	$\lambda_{1,C,3}=a(T_L)^{-0,55}$	$\lambda_2 = b(\dot{T}_L)^{-1/3}$
Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> - V <sub>L</sub>	$\lambda_{1,C,3}=c(V_L)^{-1,1}$	$\lambda_2 = d(V_L)^{-2/3}$

\*a, b, c e d são constantes.

Figura 20 - Leis experimentais que descrevem a evolução dos espaçamentos celulares/dendríticos ( $\lambda_1$ , C e  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$ ) em função dos parâmetros térmicos de solidificação para ligas metálicas [18].

Os dados de espaçamentos dendríticos secundários e as taxas de resfriamentos obtidas no experimento de solidificação direcional foram plotados em um gráfico log-log, ilustrado na Figura 21. Ajustando os valores em uma função tipo potência, o expoente obtido foi de -0,324, valor bem próximo àqueles relatados na Figura 20.



Figura 21 – Evolução do espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para a liga 28Cr48Ni5W3Co.

#### 4.7 Dureza

Os valores médios de dureza Brinell juntamente com seus respectivos desvios foram relacionados com a taxa de resfriamento. A Figura 22 ilustra essa correlação através de uma curva de potência ajustada. A dureza apresenta valores maiores conforme ocorre um aumento na taxa de resfriamento. Esse efeito está relacionado ao refinamento da microestrutura, ou seja, quanto mais refinada a microestrutura maior é a dureza do material, sendo geradas maiores durezas para altas taxas de resfriamento.



Figura 22 – Variação da dureza Brinell em função da taxa de resfriamento da liga 28Cr48Ni5W3Co.

A Figura 23 descreve as variações de dureza Brinell em função do espaçamento dendrítico secundário. A curva ajustada no gráfico descreve essa correlação. Pode ser observado que a dureza diminui com o aumento do espaçamento dendrítico.



Figura 23 – Variações da propriedade de dureza Brinell da liga 28Cr48Ni5W3Co em função do espaçamento dendrítico secundário.

#### 4.8 Mapas de processo

As simulações realizadas no software Magmasoft® para o suporte de tubos mostraram taxas relativamente baixas, com valores próximos aos das posições 5, 6, 7 e 8 dos termopares no lingote solidificado direcionalmente. Por meio dos resultados de simulação do processo foi encontrado o tempo total de solidificação que corresponde a 2 horas e 27 minutos, o qual seria o tempo necessário para solidificação da peça, seguido da operação de desmoldagem.

A Figura 25 mostra um mapa da peça levando em consideração o espaçamento dendrítico secundário. É possível observar a diferença que será gerada na estrutura final da peça, com espaçamentos dendríticos variando em diversas regiões. Esse mapa foi gerado através da correlação entre taxa de resfriamento e espaçamento dendrítico secundário da Figura 21, que obedece às leis genéricas experimentais conforme explicado anteriormente [18]. Pode ser observada uma forte variação do parâmetro microestrutural especialmente se consideradas as regiões entre os furos (menor  $\lambda_2$ ) até a fronteira entre uma fileira de furos e a fileira seguinte (maior  $\lambda_2$ ). Essa linha de variação foi indicada com

uma seta na Figura 25.



Figura 24 – Mapa do processo de fundição da peça espelho de suporte de tubos com taxa média de resfriamento gerado pelo software Magmasoft® para a liga 28Cr48Ni5W3Co.



Figura 25 – Mapa do processo de fundição de suporte de tubos com espaçamento dendrítico secundário variando ao longo da peça, gerado pelo software Magmasoft® por meio da aplicação da expressão experimental  $\lambda_2 x$  taxa de resfriamento para a liga 28Cr48Ni5W3Co.

A Figura 26 mostra outro mapa de uma seção da peça destacando diferentes regiões com diferentes espessuras e taxas de resfriamento variadas. Com as relações levantadas nesse trabalho foi possível prever os valores locais aproximados de dureza. Além disso, podemos observar que as regiões das abas laterais da peça são as regiões mais críticas com menor taxa de resfriamento. Essas regiões irão possuir maior espaçamento dendrítico e menor dureza em relação às outras partes da peça.



Figura 25 – Mapa do processo de fundição de suporte de tubos com espaçamento dendrítico secundário variando ao longo da peça, com regiões destacando a taxa de resfriamento e valores de dureza previstos para a liga 28Cr48Ni5W3Co.

## **5 CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES FINAIS**

- A macroestrutura da liga 28Cr48Ni5W produzida por solidificação direcional revelou a presença exclusivamente de grãos equiaxiais, com um ligeiro refinamento próximo a interface metal/molde;
- Foi concluído que as taxa obtidas pela medida dos termopares representam valores globais do processo, porém foram registradas após a solidificação das regiões monitoradas com os termopares. Mesmo assim, estas mesmas taxas são representativas das variações de resfriamento ao longo do lingote;
- A microestrutura da liga exibiu uma morfologia dendrítica, com espaçamentos secundários da ordem de 16 µm para a taxa de resfriamento de 22 °C/s e 120 µm para a taxa de 0,03 °C/s. O engrossamento de carbonetos na região de contorno interdendrítco foi acentuado à medida que a taxa de resfriamento foi reduzida, resultando em uma rede de carbonetos contínuos e grosseiros para essas condições;
- A relação entre taxa de resfriamento e espaçamento dendrítico secundário obedece às leis experimentais típicas que relacionam parâmetros térmicos de solidificação com aspectos microestruturais;
- Os valores de dureza Brinell da liga reduziram com a diminuição da taxa de resfriamento, indicando a alta correlação entre esses fatores, e também indicam que uma estrutura associada à alta taxa de resfriamento, mais refinada, resulta em um maior valor de dureza.
- A simulação do processo e correlação com dureza, taxa de resfriamento e espaçamento dendrítico secundário, resultaram na descrição das características críticas do processo real de produção da peça, mostrando uma variação expressiva do espaçamento dendrítico secundário para uma mesma seção, além de menores valores de dureza em regiões com maior espessura e maior tempo de resfriamento.

# **6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Petrobrás. Apostila do curso de formação de engenheiros da Petrobrás. Petróleo Brasileiro S.A. Brasil.; 2012.
- 2. Steinkusch W. Property Changes Of Cracking And Reformer Tubes(German). Materials and Corrosion. 1994;45(11):593–603.
- Parks SB, Schillmoller CM. Use alloys to improve ethylene production: Petrochemical developments. Hydrocarbon Processing, Houston. 1996;75(3):53–61.
- 4. Schillmoller CM. HP-Modified furnace tubes for steam reformers and steam crackers. NiDL technical series. 1991.
- Mostafaei M, Shamanian M, Purmohamad H, Amini M, Saatchi A. Microstructural degradation of two cast heat resistant reformer tubes after long term service exposure. Eng Fail Anal. 1° de janeiro de 2011;18(1):164–71.
- Gulyaev AP, Kupalova IK. Effect of cobalt on the structure and properties of high-speed steels. Met Sci Heat Treat. 1º de agosto de 1970;12(8):666– 71.
- Dao VH, Yoon KB, Yang G, Oh JS. Determination of creep constitutive model for 28-48WCo alloy based on experimental creep tests at 817–982
  °C. J Mech Sci Technol. 1° de setembro de 2018;32(9):4201–8.
- B. Garcia A. Solidificação: fundamentos e aplicações. 2º ed. Campinas: Editora da Unicamp; 2007. 399 p.
- Grugel RN. Secondary and tertiary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys. J Mater Sci. 1º de fevereiro de 1993;28(3):677–83.

- Jones H. Some effects of solidification kinetics on microstructure formation in aluminium-base alloys. Mater Sci Eng A. 15 de dezembro de 2005;413– 414:165–73.
- Ventura T, Terzi S, Rappaz M, Dahle AK. Effects of solidification kinetics on microstructure formation in binary Sn–Cu solder alloys. Acta Mater. 1° de fevereiro de 2011;59(4):1651–8.
- Mertinger V, Bárczy P. The Effect of Gravitation Forced Convection on Structure of AlNi Eutectic. Mater Sci Forum - MATER SCI FORUM. 1º de janeiro de 2000;329–330:309–16.
- José Eduardo Spinelli. Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb [Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)]. [Campinas]: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); 2005.
- 14.Kurz, W., and D. J. Fisher. Fundamentals of solidification. 3<sup>o</sup> ed. Switzerland: Trans Tech Publications;1989.
- 15. Daniel Monteiro Rosa. Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória [Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)]. [Campinas]: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); 2007.
- 16. Bouchard D, Kirkaldy JS. Prediction of dendrite arm spacings in unsteadyand steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. Metall Mater Trans B. 1° de agosto de 1997;28(4):651–63.
- Silva BL. Parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e resistência mecânica de ligas eutéticas Sn-0,7%Cu-(xNi) [Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais]. [São Carlos]: Universidade Federal de São Carlos; 2013.

- 18. Silva BL. Correlações entre parâmetros microestruturais, parâmetros térmicos e resistência mecânica de ligas Sn- Bi e Sn-Bi-(Cu,Ag) [Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais]. [São Carlos]: Universidade Federal de São Carlos; 2016.
- Rocha OL, Siqueira CA, Garcia A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. Metall Mater Trans A. 1º de abril de 2003;34(4):995–1006.
- 20. José Marcelino da Silva Dias Filho. Solidificação Transitória e Permanente de Ligas Monofásicas e Peritéticas Sn-Sb e Sn-Sb-(Ag;Cu): Evolução Microestrutural, Molhabilidade e Propriedades Mecânicas [Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)]. [Campinas]: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); 2016.
- 21. Manuel Venceslau Canté. Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas AI-Ni [Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)]. [Campinas]: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); 2009.
- 22. Rosa DM, Spinelli JE, Ferreira IL, Garcia A. Cellular/Dendritic Transition and Microstructure Evolution during Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys. Metall Mater Trans A. 1º de setembro de 2008;39(9):2161– 74.
- 23. Siqueira CA, Cheung N, Garcia A. Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition. Metall Mater Trans A. 1° de julho de 2002;33(7):2107–18.
- 24. ASTM E3-11 Standard Huide for Preparation of Metallographic Specimens," in ASTM International, West Conshohocken, 2017, p. 12.
- 25. M. Gündüz and E. Çadirli, "Directional Solidification of Aluminium–Copper Alloys," Mater. Sci. Eng. A, vol. 327, no. 2, pp. 167–185, Apr. 2002, doi:10.1016/S0921-5093(01)01649-5.

- 26. Peres MD, Siqueira CA, Garcia A. Macrostructural and microstructural development in Al–Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. J Alloys Compd. 3 de novembro de 2004;381(1):168–81.
- 27. Guilherme Lisboa de Gouveia. Análise da microestrutura, parâmetros térmicos e de propriedades mecânicas na solidificação de teoria de cobre Al-(x)%Cu-7%Si. [São Carlos]: Universidade Federal de São Carloss; 2019.