

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR ALEXANDRE PITOL BOEIRA

..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 23.11.2006

Amauri Garcia
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Macrossegregação e Formação de Poros na Solidificação de Ligas Al-Cu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental.

Autor: Alexandre Pitol Boeira

Orientador: Amauri Garcia

88/2006

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

C,
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Macrossegregação e Formação de Poros na Solidificação de Ligas Al-Cu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental.

Autor: Alexandre Pitol Boeira
Orientador: Amauri Garcia

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2006
S.P. – Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

UNIDADE PC
Nº CHAMADA B633m
V EX
TOMBO BCI 71453
PROC. 16.145-02
C D x
PREÇO 11.00
DATA 17.01.07
BIB-ID 396660

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Boeira, Alexandre Pitol
B633m Macrosegregação e formação de poros na solidificação de
ligas Al-Cu: modelagem numérica e desenvolvimento
experimental / Alexandre Pitol Boeira.--Campinas, SP: [s.n.],
2006.

Orientador: Amauri Garcia.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Porosidade. 2. Análise numérica. 3. Solidificação. I.
Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Macrosegregation and porous formation in Al-Cu alloys: numerical
modeling and experimental development.

Palavras-chave em Inglês: Porosity, Solidification, Inverse Segregation

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Célia Marina de Alvarenga
Freire, Carlos de Moura Neto, Francisco Cristóvão Lourenço de
Melo.

Data da defesa: 23/11/2006

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

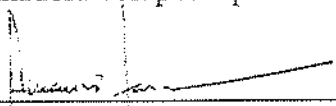
TESE DE DOUTORADO

Macrossegregação e Formação de Poros na
Solidificação de Ligas Al-Cu: Modelagem
Numérica e Desenvolvimento Experimental.

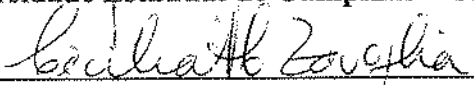
Autor : Alexandre Pitol Boeira

Orientador: Amauri Garcia

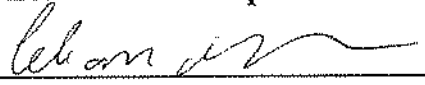
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



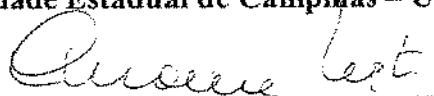
Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof.ª Dr.ª. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof.ª Dr.ª. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Carlos de Moura Neto
Instituto Tecnológico da Aeronáutica - ITA



Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo
Centro Tecnológico da Aeronáutica - CTA

Campinas, 23 de Novembro de 2006

Dedicatória:

Dedico este trabalho ao meu pai e companheiro, Cilon Paim Boeira, à minha querida mãe, Jandira Maria Pitol Boeira e à amada Maria Lilian Sales.

Agradecimentos

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao professor Dr. Amauri Garcia, pelo estímulo, dedicação e esforço pessoal proporcionado;

Ao Dr. Ivaldo Leão Ferreira, caro amigo, que muito colaborou e me incentivou na realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Jaime Alvares Spim Junior pelo incentivo e colaboração irrestrita junto ao Laboratório de Fundição da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

Aos colegas e amigos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Pesquisa em Solidificação (GPS): Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma, Dr. Carlos Alexandre dos Santos, Dr. Eduardo Netto de Souza, Dr. José Eduardo Spinelli, Dr. Noé Cheung, Dr. Wislei Riuper Ramos Osório, Dra. Maria Aparecida Pinto, MC Daniel Rosa, MC Kleber A. Sabat da Cruz, MC Newton Silva Santos, MC Pedro Roberto Goulart, MC Manuel Venceslau Canté, pela troca de idéias, conhecimentos, momentos de descontração, sugestões e observações valiosas;

Aos amigos componentes da república Kzona, MC André G. de S. Gaudino, Gabriel Rossetto, Fabiano Mucillo, Leonardo Rennó, MC Allan Menezes e Gustavo Augusto Tafner, morada confortável e alegre, na qual vivi momentos divertidos e agradáveis.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica, em especial aos senhores professores: Dra. Maria Clara F. Ierardi, Dra. Cecília A. C. Zavaglia, Dr. Rodney Bertazzoli e Dr. Rezende Gomes dos Santos;

Ao apoio dos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho;

Ao sofrido povo brasileiro, que através do seu trabalho viabiliza o desenvolvimento tecnológico e a universidade pública de qualidade.

*Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive
Ricardo Reis*

Resumo

Boeira, Alexandre Pitol, *Macrossegregação e Formação de Poros na Solidificação de Ligas Al-Cu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 180 p. Tese (Doutorado)

A porosidade é um dos mais importantes defeitos encontrados em componentes fundidos. Neste trabalho, a macrossegregação e a formação de porosidade são investigadas por meio de modelagem numérica e experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente. As composições locais, ao longo dos lingotes, para ligas binárias de alumínio e cobre (Al-4,5%Cu, Al-6,2%Cu e Al-8,1%Cu) são previstas pelo modelo de macrossegregação e servem de parâmetro de entrada para as simulações da correspondente microporosidade. Os efeitos da gravidade na redistribuição do soluto e na formação da microporosidade também são considerados pelo modelo. Um espectrômetro de fluorescência de raios X foi usado para determinar os perfis de segregação ao longo dos lingotes. As medidas de microporosidade foram realizadas através da análise picnométrica. Os perfis experimentais de segregação e de porosidade nos lingotes são comparados com as previsões teóricas fornecidas pelo modelo numérico, considerando um perfil do coeficiente de transferência de calor metal molde transitório, determinado experimentalmente. Observa-se uma excelente concordância entre os perfis simulados e experimentais de segregação inversa do cobre. A simulação da formação de porosidade, para canais anisotrópicos, mostra-se bastante alinhada com os resultados da análise experimental. Neste contexto, a fração volumétrica de poros apresenta uma tendência ascendente à medida que se distancia da base refrigerada.

Palavras Chave

Solidificação, Porosidade, Segregação Inversa

Abstract

BOEIRA, Alexandre Pitol, *Macrosegregation and Porous Formation in Al-Cu Alloys: Numerical Modeling and Experimental Developmen*, Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2006, 180 p. Thesis (Doctorate)

Porosity is one of the most important defects in metals casting. In this research macrosegregation and porosity formation are investigated by a numerical modeling technique and by upward vertical unidirectional solidification experiments. The local composition, along the castings length of aluminum cooper binary alloys (Al-4.5 wt % Cu, Al-6.2 wt % Cu and Al-8.1 wt % Cu) are predicted by the macrosegregation model and are used as an input parameter for simulation of the corresponding microporosity. The effects exerted by gravity upon the solute redistribution and microporosity formation are also encompassed by this model. X-ray fluorescence spectrometer was used to determine the segregation profiles along the castings. The measurement of microporosity was performed using picnometric analysis. The experimental segregation profiles and porosity evolution along the castings are compared with theoretical predictions furnished by the numerical model, where the transient metal/mold heat transfer coefficient was experimentally determined. An excellent agreement between the simulated and experimental inverse copper profile has been observed. The simulation of porosity formation for anisotropic channels has fitted better the results of the experimental analysis. In this context, the volumetric fraction of pores has shown an ascending trend from the chill to the top of the ingot.

Key Words

Solidification, Porosity, Inverse Segregation

Índice

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xviii
Nomenclatura	xix
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Objetivos	5
Capítulo 2	7
Porosidade	7
2.1 Formação da Porosidade	7
2.1.1. Tipos de Porosidade	7
2.1.1.3. Porosidade Devido à Ação Sinérgica do Gás e da Contração	14
2.1.2. Fatores de Influência na Formação e Desenvolvimento de Porosidade	18
2.1.2.1. Fatores Relacionados à Evolução de Hidrogênio	18
2.1.2.2. Fatores Relacionados à Contração da Solidificação	26
2.1.2.3. Tempo Local de Solidificação	34
2.1.2.4. Tensão Superficial	34
2.1.2.5. Inclusões	36
2.1.2.6. Elementos de Liga	38
2.1.3. Medidas Experimentais da Nucleação e Crescimento de Porosidade	44
2.1.3.1. Medidas Diretas	44
2.1.3.2. Medidas Indiretas	49

2.1.4. Efeito da Porosidade nas Propriedades dos Materiais.....	51
2.2 Modelagem da Porosidade	54
2.2.1. Soluções Analíticas	56
2.2.1.1. Modelo do Canal	57
2.2.1.2. Modelo do Meio Poroso	58
2.2.2. Soluções Paramétricas ou Empíricas (<i>Criteria Functions</i>)	61
2.2.3. Soluções Numéricas das Equações Conservativas e da Continuidade.....	63
2.2.4. Modelos Associativos de Crescimento Controlado pela Difusão de Hidrogênio e Sistemas Gás-Sólido.....	66
2.2.5. Modelos Estocásticos de Nucleação Associados à Soluções Contínuas da Difusão.....	68
Capítulo 3	71
Macrossegregação na Solidificação	71
3.1 Coeficiente de Distribuição do Soluta	71
3.2 Macrossegregação	73
3.2.1. Macrossegregação Normal	74
3.2.2. Macrossegregação por Gravidade	76
3.2.3. Macrossegregação Inversa.....	77
Capítulo 4	83
Análise Numérica Desenvolvida	83
4.1 Modelo Matemático da Segregação Inversa.....	83
4.2 Modelo Matemático da Formação da Microporosidade.....	95
Capítulo 5	100
Materiais e Métodos	100
5.1 Procedimentos Experimentais	100
5.2 Metal de Trabalho	101
5.3 Sistema Experimental.....	104
5.3.1. Preparação	104
5.3.1.1. Preparação da Liga	104
5.3.1.2. Preparação do Aparato de Solidificação Unidirecional.....	106
5.3.2. Vazamento.....	110

5.3.3. Desmoldagem.....	111
5.3.3.1. Preparação do Lingote.....	111
5.3.3.2. Preparação dos Dados	112
5.3.4. Análises	114
5.3.4.2. Procedimentos Picnométricos	115
5.3.4.3. Procedimentos de Análise Química	120
Capítulo 6	121
Resultados e Discussões.....	121
6.1 Análise Térmica Experimental e Determinação dos Perfis de Coeficientes de Globais de Transferência de Calor Metal/Fluido de Refrigeração.	121
6.2 Macrosegregação e Formação de Poros.....	129
Capítulo 7	140
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	140
7.1 Conclusões	140
7.2 Trabalhos Futuros.....	142
Referências Bibliográficas.....	143
Artigos Técnico-Científicos	143
Teses.....	153
Normas	153
ANEXO	154

Lista de Figuras

Figura 2.1: Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendríticas primárias (branco), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinzas) e (c) microporos (preto) (Atwood, 1999).	8
Figura 2.2: Diagrama de gás e contração apresentando a relação entre pressão do gás, tensão hidrostática devida à contração e núcleos, na nucleação e crescimento dos poros (adaptado de Campbell 2003).	12
Figura 2.3: Balanço das pressões exercidas em um poro (Campbell, 2003).	14
Figura 2.4: Morfologias dos três diferentes tipos de poros sendo, (a) gás, (b) combinação gás e contração e (c) contração.	16
Figura 2.5: Efeito do hidrogênio na quantidade de microporosidade para três tempos locais de solidificação em liga A356. Note-se que a percentagem de porosidade aumenta com a quantidade de hidrogênio e com o tempo local de solidificação (Adaptado de Tynelius, 1993).	19
Figura 2.6: Efeito do hidrogênio e do espaçamento dendrítico na densidade dos poros (poros/cm ²) em liga A356 (adaptado de Tynelius, 1993).	20
Figura 2.7: Solubilidade do hidrogênio em alumínio puro e em duas de suas ligas. Todas em função da temperatura para uma pressão de hidrogênio de 1 atm (adaptado de Campbell, 2003).	23
Figura 2.8: Difusividade do hidrogênio em alumínio puro como função da temperatura. Resultados provenientes do equacionamento de Eichenauer (adaptado de Eichenauer, 1974).	24
Figura 2.9: Mecanismos de enchimento em uma liga com grande intervalo de solidificação (adaptado de Fuoco, 1998).	28
Figura 2.10: Permeabilidade aparente por viscosidade (K/μ) em função da fração líquida para Al 7% Si, sendo (○) liga pura, (△) 0,005% Na no líquido residual e (□) 0,2% Sn no líquido residual (Adaptado de Uto, 1995).	33
Figura 2.11: Efeito das inclusões na quantidade de porosidade para três amostras de liga A356. Partículas de alumina de dois diferentes tamanhos são adicionadas ao	

banho para agirem como inclusões. Observa-se que a quantidade de porosidade é significativamente maior para fundidos com estas adições (Adaptado de Mohanty, 1995).	37
Figura 2.12: Efeito do modificador com estrôncio no nível percentual de porosidade para um fundido de A356 com um banho com $0,26 \text{ cm}^3/100\text{g}$ (adaptado de Emadi, 1994).	40
Figura 2.13: Efeito do modificador com estrôncio sobre taxa de resfriamento e quantidade de hidrogênio no tamanho médio dos poros encontrados em fundidos de liga A356 (adaptado de Emadi, 1994).	41
Figura 2.14: Efeito do modificador de estrôncio na área máxima do poro (μm^2) para quantidades de hidrogênio diferentes em ligas fundidas de A356 em molde permanente (adaptado de Tynelius, 1993).	41
Figura 2.15: Distribuição do tamanho da inclusão antes e depois da adição de estrôncio em Al-7%Si (adaptado de Emadi, 1996).	43
Figura 2.16: Resultado da evolução de porosidade em liga A356 durante a solidificação. A quantidade inicial de hidrogênio é $0,13 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ e o tempo local de solidificação é aproximadamente de 315 segundos (adaptado de Fuoco, 1995).	44
Figura 2.17: Resultados de observação em tempo real através raio-X, da formação e crescimento de poro (Lee 1997 (b)). (a) Histograma da nucleação de poro como função de temperatura para experimentos com Al-10Cu refinado. (b) Mudança do raio equivalente de alguns poros individuais utilizados no histograma (a). Considerando que a temperatura <i>liquidus</i> é 632°C , torna-se aceitável a indicação de que a porosidade se forma nos estágios iniciais da solidificação.	46
Figura 2.18: Gráfico de curva de resfriamento, eventos de emissão acústica e tempo para uma liga Al-11,6%Si contendo porosidade. O aumento do número de eventos entre 10 e 20 segundos é devido a ondas de sons causadas pela nucleação de poros. Em experimentos similares sem porosidade, este aumento não é observado. Interessante notar que a porosidade se forma relativamente cedo durante a solidificação (adaptado de Purvis, 1991).	48
Figura 2.19: Desenvolvimento de porosidade em barras extrudadas de alumínio comercialmente puro (99,99%) através do aquecimento. A quantidade de hidrogênio é de $0,4 \text{ cm}^3/100\text{g}$ (adaptado de Anyalebechi, 1994).	50
Figura 2.20: Estanqueidade de uma placa de alumínio A380 em função da percentagem de porosidade (adaptado de Kulunk, 1996).	53
Figura 2.21: Desenho esquemático da nucleação de poro entre braços dendríticos secundários. No detalhe, a nucleação e o crescimento deste e, em primeiro plano, seu desprendimento (elaborada pelo autor).	65
Figura 2.22: Desenho esquemático das hipóteses assumidas no modelo de crescimento controlado por difusão: à esquerda, apresenta-se a distribuição uniforme dos poros com o respectivo campo de concentração de hidrogênio nula e, à direita, o perfil de concentrações dentro de cada campo.	67

Figura 3.1: Desenho esquemático do diagrama de ligas binárias com coeficiente de partição do soluto menor que a unidade. (adaptado de Ashby, 1999).	72
Figura 3.2: Tipos de perfis de segregação de uma solidificação direcional com frente macroscopicamente plana sendo (a) resultado da imobilidade do soluto na frente de solidificação e (b) soluto redistribuído no líquido remanescente (adaptado de Campbell, 2003).	75
Figura 3.3: Perfil de segregação na solidificação com frente plana e ausência de redistribuição de soluto à frente da interface sólido/líquido e alterações na velocidade de deslocamento. (adaptado de Metals Handbook, 1998).	76
Figura 3.4: Segregação inversa em lingotes Al-4,1 Cu produzido por solidificação unidirecional (adaptado de Metals Handbook, 1998).	78
Figura 4.1: Representação esquemática do problema da solidificação vertical unidirecional ascendente.	85
Figura 4.2: Fluxo de calor através da interface metal/molde (Spinelli, 2004).	90
Figura 4.3: Resistências térmicas na interface metal/molde em molde refrigerado.	91
Figura 4.4: Software Genesiswin32: tela de seleção e inserção das propriedades termofísicas para as ligas simuladas.	93
Figura 4.5 Software Genesiswin32: tela de execução do programa, com opções de escolha dos parâmetros de simulação, e inserção dos dados de vazamento bem como dos valores de h_f	93
Figura 4.6: Software Genesiswin32: tela final de emissão de relatório com todos os parâmetros resultantes da simulação.	94
Figura 4.7: Curvas de resfriamento experimentais e simuladas numericamente na solidificação da liga Al-4,5%Cu.	95
Figura 5.1: Parte do Diagrama de Equilíbrio Parcial de Fases Al-Cu (fornecido pelo software Thermo-Calc®).	102
Figura 5.2: Temperaturas <i>liquidus</i> em função do teor de Cobre na liga (fornecido pelo software Thermo-Calc®).	104
Figura 5.3: (a) Balança eletrônica e digital; (b) Cadinho de grafite; e (c) Forno elétrico tipo mufla.	105
Figura 5.4: Curva de resfriamento lento utilizada para quantificar e qualificar a liga Al-8,1% Cu.	106
Figura 5.5: (a) Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente e (b) Representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional. (c) Controladores de potência para as resistências elétricas inseridas no dispositivo de solidificação unidirecional ascendente.	107
Figura 5.6: Lingoteira de aço inoxidável e chapa molde de aço carbono utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes.	108

Figura 5.7: Engastes de entrada dos termopares sendo, (a) na coquilha e (b) da chapa molde...	109
Figura 5.8: Esquema representativo do aparato de solidificação unidirecional e seus componentes acessórios.....	110
Figura 5.9: Corte longitudinal do lingote e posterior macrografia.....	111
Figura 5.10: Arranjo geométrico dos corte transversais realizados.....	112
Figura 5.11: Sequência experimental para a determinação das variáveis térmicas.....	114
Figura 5.12: Desenho esquemático do procedimento picnométrico empregado, em que as etapas são distribuídas em: (a) peso da amostra a seco; (b) peso do aparato imerso e (c) peso da amostra imersa no fluido.....	116
Figura 5.13: Dispositivo picnométrico, conforme norma ASTM B 311-93.....	119
Figura 6.1: Perfil térmico experimental de temperatura <i>versus</i> tempo para diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para a liga Al-4,5 Cu.....	122
Figura 6.2: Perfil térmico experimental de temperatura <i>versus</i> tempo para diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para a liga Al-6,2 Cu.....	123
Figura 6.3: Perfil térmico experimental de temperatura <i>versus</i> tempo para diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para a liga Al-8,1 Cu.....	123
Figura 6.4: Macroestruturas das ligas (a) Al-4,5 Cu, (b) Al-6,2 Cu e (c) Al-8,1 Cu	124
Figura 6.5: Ajuste de curva proveniente de pontos experimentais em função da posição para obtenção da distribuição inicial de temperaturas no líquido ($t=0$) para Al-4,5% Cu, em unidades do SI, conforme dados de entrada do programa numérico.....	126
Figura 6.6: Ajuste de curva proveniente de pontos experimentais em função da posição para obtenção da distribuição inicial de temperaturas no líquido ($t=0$) para Al-6,2% Cu, em unidades do SI, conforme dados de entrada do programa numérico.....	126
Figura 6.7: Ajuste de curva proveniente de pontos experimentais em função da posição para obtenção da distribuição inicial de temperaturas no líquido ($t=0$) para Al-8,1% Cu, em unidades do SI, conforme dados de entrada do programa numérico.....	127
Figura 6.8: Comparação entre os perfis de h_i obtidos pela simulação numérica dos resultados experimentais apresentados, Figura 6.2, para a liga Al-6,2%Cu, considerando distribuição de temperatura inicial constante (temperatura de vazamento constante) e distribuição inicial de temperatura em função da distância (Figura 6.6).	128
Figura 6.9: Evolução do coeficiente global de transferência de calor metal/molde ao longo do tempo para as ligas utilizadas.....	128
Figura 6.10: Coeficiente de transferência de calor metal/molde em função da temperatura superficial da coquilha, nas diferentes ligas estudadas.....	129
Figura 6.11: Perfil de macrossegregação inversa experimental e simulado, para a liga Al-4,5 Cu.....	130

Figura 6.12: Perfil de macrossegregação inversa experimental e simulado, para a liga Al-6,2 Cu.....	130
Figura 6.13: Perfil de macrossegregação inversa experimental e simulado, para a liga Al-8,1 Cu.....	131
Figura 6.14: Perfil de macrossegregação inversa, distribuição de soluto, resultados simulados e micrografias para a liga Al-4,5 Cu.....	132
Figura 6.15: Influência do coeficiente de transferência de calor metal/molde no perfil de segregação inversa para a liga Al-4,5 Cu.....	133
Figura 6.16: Influência do coeficiente de transferência de calor metal/molde no perfil de segregação inversa para a liga Al-6,2 Cu.....	133
Figura 6.17: Influência do coeficiente de transferência de calor metal/molde no perfil de segregação inversa para a liga Al-8,1 Cu.....	134
Figura 6.18: Confronto Experimental/Simulação da fração volumétrica de poros para Al-4,5% Cu.....	135
Figura 6.19: Confronto Experimental/Simulação da fração volumétrica de poros para Al-6,2%Cu.....	136
Figura 6.20: Confronto Experimental/Simulação da fração volumétrica de poros para Al-8,1% Cu.....	136
Figura 6.21: Perfil da fração volumétrica de poros em função da variação do coeficiente de transferência de calor, para a liga Al-4,5 Cu.....	137
Figura 6.22: Perfil da fração volumétrica de poros em função da variação do coeficiente de transferência de calor, para a liga Al-6,2 Cu.....	138
Figura 6.23: Perfil da fração volumétrica de poros em função da variação do coeficiente de transferência de calor, para a liga Al-8,1 Cu.....	138

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Diferenças da contração da solidificação dependendo das mudanças de fase de acordo com os cálculos de Yeum et al. (Yeum, 1988).	27
Tabela 2.2: Mecanismos de alimentação em termos de rigidez e coerência da rede dendrítica (Backerud, 1993).	29
Tabela 2.3: Sumário qualitativo do maior efeito visto em experimentos nas estruturas finais de poros (Lee, 1997 (a)). Setas para cima e para baixo indicam aumento e diminuição, respectivamente. NSE significa “não significativo estatisticamente” e dupla seta indica correlação de ordem quadrática ou superior.	47
Tabela 2.4: Modelos e respectivas limitações empregados na busca pelo entendimento da nucleação e desenvolvimento de poros (Lee, 2001(a)).	54
Tabela 2.5: Critérios usados na previsão da formação de poros (Piwonka, 2002; Hardin, 2000).	62
Tabela 5.2: Propriedades termofísicas das ligas utilizadas e do eutético Al-Cu (Quaresma, 2000);	103
Tabela 5.3: Reagentes Químicos utilizados na obtenção da macrografia * (Metals Handbook, 1998)	115
Tabela 6.1: Temperaturas características adotadas, sendo: T_v : temperatura de vazamento; T_L : temperatura <i>liquidus</i> e ΔT : superaquecimento.	125

Nomenclatura

Letras Latinas Maiúsculas

A	Área	[m ²]
A _d	Área da seção transversal no espaço interdendrítico	[m ²]
C _E	Concentração eutética	[% em peso]
$\bar{C}_s$	Concentração média do sólido	[% em peso]
C _i	Concentração inicial do gás dissolvido	[% em peso]
C _o	Concentração nominal da liga	[% em peso]
C _o ^H	Concentração inicial de hidrogênio	[% em peso]
C _{L+S} ^H	Concentração de hidrogênio no líquido e no sólido	[% em peso]
C _L	Concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio	[% em peso]
C _S	Concentração de soluto na fase sólida em equilíbrio	[% em peso]
C _S [*]	Concentração do sólido na interface	[% em peso]
C _S ^H	Concentração de hidrogênio no sólido	[% em peso]
C _{min}	Concentração mínima no lingote solidificado	[% em peso]
D _H	Coefficiente de difusão do hidrogênio	[m ² .s ⁻¹]
D _e	Difusividade efetiva	[m ² .s ⁻¹]
D _L	Difusividade de soluto no líquido	[m ² .s ⁻¹]
D _S	Difusividade de soluto no sólido	[m ² .s ⁻¹]
E	Empuxo	[kg.m.s ⁻²]
FC(A)	Fator de correção em função da composição	[% em peso]
FC(T)	Fator de correção em função da temperatura	[K]
G _L	Gradiente térmico	[K.m ⁻¹]
[H _L]	Solubilidade de hidrogênio no líquido	[cm ³ H ₂ /100g liga]
K	Permeabilidade da zona pastosa	[m ²]
K _L	Constante de solubilidade do líquido	[% em peso.Pa ^{-0,5}]
L _p	Comprimento do meio poroso ou da zona pastosa	[m]

L	Calor latente de fusão	[J.kg ⁻¹]
M _{H2}	Massa molar do Hidrogênio	[mol]
P	Peso da amostra	[kg.m.s ⁻²]
P _A	Pressão Atmosférica	[Pa]
P _e	Pressão externa aplicada	[Pa]
P _f	Peso do fio de aço inoxidável quando imerso no fluido	[kg.m.s ⁻²]
P _G	Pressão interna do poro, devido a gás	[Pa]
P _g	Pressão de gás em solução	[Pa]
P _{H2}	Pressão Parcial de hidrogênio na atmosfera acima do banho	[Pa]
P _h	Pressão conjunta entre metalostática e aplicada	[Pa]
P _M	Pressão metalostática	[Pa]
P _r	Pressão de resistência ao fluxo na malha dendrítica	[Pa]
P _S	Pressão devida à contração	[Pa]
P _{st}	Pressão resistiva ao crescimento do poro	[Pa]
P _{A+f}	Peso da amostra e do fio quando imersos no fluido	[kg.m.s ⁻²]
P'	Peso aparente	[kg.m.s ⁻²]
P _σ	Pressão devido a tensão superficial	[Pa]
R	Constante universal dos gases	8,314 Pa.m ³ /kmol.K
S _H	Solubilidade (em unidades de concentração);	[% em peso]
S _o	Solubilidade de hidrogênio gasoso em alumínio puro líquido	[0,92 cm ³ /100g Al]
S _L	Posição da isoterma <i>liquidus</i>	[m]
S _t	Rejeição de hidrogênio determinada pela taxa de resfriamento	[% em peso.s ⁻¹]
SS _n	Supersaturação requerida para nucleação	[% em peso]
T	Temperatura	[K]
T ₀	Temperatura ambiente	[K]
T _e	Temperatura eutética	[K]
T _f	Temperatura de fusão	[K]
T _L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[K]
T _S	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>	[K]
T _v	Temperatura de vazamento	[K]
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
V _A	Volume da amostra	[m ³]
V _i	Volume da área isolada que suporta a contração	[m ³]
V _L	Volume do líquido na temperatura <i>liquidus</i>	[m ³]
V _S	Volume do sólido na temperatura <i>solidus</i>	[m ³]
V _L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s ⁻¹]

Letras Latinas Minúsculas

b	Difusividade de calor	$[W.s^{1/2}.m^{-2}.K^{-1}]$
c	Calor específico	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
c _L	Calor específico do líquido	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
c _S	Calor específico do sólido	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
c _G	Calor específico do gás	$[J.kg^{-1}.K^{-1}]$
d	Diâmetro médio da dendrita	[m]
f	Fator de atrito	[adimensional]
f _H	Coefficiente de iteração do Hidrogênio	[adimensional]
f _l	Fração volumétrica do líquido	[% em volume]
f _l ^o	Fração volumétrica do líquido quando do surgimento do gás	[% em volume]
f _p	Fração volumétrica do poro	[% em volume]
f _S	Fração volumétrica do sólido	[% em volume]
f _g	Fração volumétrica do gás	[% em volume]
g	Aceleração da gravidade	$[m.s^{-2}]$
h _{amb}	Coefficiente de transferência de calor na interface molde /ambiente	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h _i	Coefficiente de transferência de calor na interface metal/molde	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h _g	Coefficiente global de transmissão de calor entre a superfície do lingote e o fluido refrigerante	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
h _w	Coefficiente de transmissão de calor molde/fluido de refrigeração	$[W.m^{-2}.K^{-1}]$
k _S	Condutividade térmica no sólido	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
k _L	Condutividade térmica no líquido	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
k _e	Constante de equilíbrio	[adimensional]
k _{ef}	Coefficiente de partição efetivo	[adimensional]
k _H	Constante de Sievert para Hidrogênio na fase líquida	$[[H_2]/Pa^{0,5}]$
k _o	Coefficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
m	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[K/%]
q	Fluxo de calor global através da interface	[W]
r _θ	Posição Radial	[m]
r	Raio do poro	[m]
t	Tempo	[s]
t _{SL}	Tempo local de solidificação	[s]
u	Velocidade média do volume líquido	$[m.s^{-1}]$
$\bar{v}$	Velocidade média no meio poroso	$[m.s^{-1}]$
v	fluxo de líquido interdendrítico	$[m^3/s]$
z	Posição em relação a coquilha	[m]

Letras Gregas

$\Delta \bar{C}$	Macrossegregação	[% em peso]
Δf_L	Fração de líquido que esta resfriando no incremento de tempo (Δt)	[% em peso]
ΔP	Variação de pressão	[Pa]
ΔT	Superaquecimento	[K]
Δt	Incremento de tempo	[s]
∇P	Gradiente de pressão	[Pa.s ⁻¹]
α	Difusividade térmica	[m ² .s ⁻¹]
α_L	Difusividade térmica do líquido	[m ² .s ⁻¹]
α_S	Difusividade térmica do sólido	[m ² .s ⁻¹]
β	Contração da solidificação	[adimensional]
λ	Constante de fluxo de calor (relacionada à liga e ao molde);	[adimensional]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[m]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[m]
μ	viscosidade cisalhante	[m ² .t ⁻²]
ρ	Massa específica	[kg.m ⁻³]
ρ_L	Massa específica do líquido	[kg.m ⁻³]
ρ_S	Massa específica do sólido	[kg.m ⁻³]
ρ_t	Massa específica teórica	[kg.m ⁻³]
δ	Espessura da cama limite de difusão	[m]
σ	Tensão superficial do banho metálico	[N/m]
τ	Sinuosidade da malha dendrítica nos canais	[adimensional]
v	Velocidade do líquido interdendrítico	[m.s ⁻¹]
γ'	Fator de correção, relacionado à contração e momentos resultantes	[adimensional]
ω	Raio do canal líquido	[m]

Subscritos

eut	Eutético
L	Líquido
p	Valor diferencial central no espaço nodular
t-1	Valor diferencial central no espaço nodular no tempo anterior
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido

Abreviações

CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
------	--

Siglas

AA *American Aluminum Association*

ASTM *American Society for Testing and Materials*

• •

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

O Brasil encontra-se hoje numa posição favorável entre os maiores exportadores de produtos fundidos, com destaque para a produção de ferro fundido. Estima-se que figure na sétima posição mundial deste segmento (Anuário estatístico: Setor Metalúrgico, 2005). Neste contexto, torna-se evidente a importância do desenvolvimento de novas tecnologias que visem o incremento da produção de componentes fundidos, e que objetivam a melhoria da qualidade e da produtividade. Embora o Brasil ocupe a sexta posição entre os maiores produtores de alumínio, sua indústria de transformação, em especial o setor de fundição, encontra-se tecnicamente muito dependente dos grandes pólos mundiais de desenvolvimento tecnológico. A importância do setor é principalmente caracterizada por uma ávida procura pela substituição de componentes automobilísticos produzidos com materiais ferrosos, objetivando-se um menor peso nos veículos e conseqüentemente um menor consumo de combustível (Lee, 2001 (a)). Estes fatores tornam a indústria nacional de fundidos, considerada pequena se comparada às grandes multinacionais do setor, em grande defasagem, uma vez que precisa compensar a baixa produtividade com o aumento da produção, tornando-se assim cada vez menos capaz de adquirir novas tecnologias. A dependência nacional no setor é evidenciada quando se observa a origem dos melhores fornecedores de matérias-primas, insumos e máquinas necessárias para a fundição de alumínio. Uma melhor caracterização de todas as etapas do processo produtivo induz a possibilidade da implementação de novas rotinas visando a melhora da produtividade. Esta caracterização passa

obrigatoriamente pela otimização dos sistemas de controle, de capacitação dos recursos humanos e de seleção de matérias-primas e insumos.

Na busca pela melhor qualidade do produto fundido de alumínio inserem-se a correta especificação em relação às propriedades físicas, mecânicas e estéticas do produto. Tais fatores são diretamente dependentes das condições metalúrgicas do produto. Estas condições são resumidas na melhor distribuição, forma e homogeneização do tamanho dos grãos, na presença de elementos e compostos na estrutura da matriz, bem como a incidência de algum tipo de defeito (Campbell, 2003). Normalmente as melhores condições estruturais são atingidas através de processos térmicos, físicos ou químicos aplicados ao material. Porém, agregam custos demasiados ao produto uma vez que geralmente despendem tempo e energia. Algumas práticas que visam a diminuição destes custos têm sido tomadas durante o processo produtivo, por exemplo, a adição de elementos nucleantes ao banho e a utilização de moldes metálicos, coquilhas, ao invés de moldes de areia.

Outra ferramenta que tem sido bastante empregada na implementação de melhores métodos e processos produtivos é a modelagem matemática. Ela encontra aplicabilidade tanto no controle da produção, com auxílio de ferramentas estatísticas, quanto na análise do fenômeno físico envolvido no sistema de produção. Podem ser citados inúmeros exemplos de implementações matemáticas a processos produtivos, mas em se tratando da indústria de fundição, a análise matemática do fenômeno da solidificação evidenciou-se nos últimos anos em função da clara dependência de facilidades computacionais que se tornaram economicamente mais acessíveis, inclusive a indústrias de menor porte. A melhora nas condições operacionais de componentes e processadores de dados viabilizou a expansão de rotinas numéricas na modelagem matemática. O crescente número de softwares comerciais que possibilitam a simulação da solidificação em componentes com geometrias cada vez mais complexas torna isto evidente (Spim, 1996). No entanto, o grande número de variáveis de influência no processo de solidificação torna estas aproximações matemáticas dependentes de inúmeras condições de contorno, que nem sempre representam o sistema da forma mais apropriada.

Na busca pelo aprimoramento destes modelos, ou seja, melhores caracterizações das condições de contorno do sistema realizaram-se análises experimentais e o confronto com teorias de desenvolvimento do processo. Em paralelo, o surgimento e o incremento destas teorias têm crescido, principalmente em função do avanço de métodos analíticos, numéricos e técnicas experimentais mais refinadas. As análises experimentais agregam valiosas contribuições no condicionamento de uma base de conhecimento visando esta melhor caracterização do sistema. Neste contexto situa-se, por exemplo, o contato térmico entre o metal a ser solidificado e o molde no qual está inserido, particularmente no caso de coquilhas. Sabe-se que esta situação pode influenciar significativamente as condições de resfriamento do material e as suas configurações estruturais. Porém, sua quantificação generalizada é impossível em virtude da gama de fatores de influência intrínsecos a cada sistema em particular.

Uma das mais importantes variáveis de influência para se atingir um produto fundido de qualidade consiste na distribuição dos elementos constituintes da liga metálica, ou seja, sua distribuição dentro do produto. A análise deste fenômeno dá-se, tradicionalmente, em função da profundidade de ocorrência, ou seja, da escala de análise. A variação de composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos de grão, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas, é conhecida como microsegregação, e tem sido objeto de intensa investigação no sentido do desenvolvimento de ferramentas de quantificação do fenômeno (Martorano, 2000 (a) e (b)). Entre os fatores que mais contribuem para a dificuldade de quantificação desse fenômeno, podem-se citar: o modo de solidificação colunar ou equiaxial, a complexidade da morfologia das ramificações dendríticas, o efeito de diferentes solutos, o engrossamento e refusão de ramos dendríticos, o movimento de soluto no líquido e de retorno no sólido, e a dependência do coeficiente de difusão com a concentração e a temperatura. Já a macrosegregação, ou segregação de longo alcance, é causada pelo movimento de líquido ou soluto de composição química diferente da composição média ou nominal. Podem-se citar como forças motrizes desse movimento: a contração de solidificação, a contração térmica, as variações de massa específica e a deformação da fase sólida devido a tensões mecânicas ou térmicas. (Diao, 1993; Lay 1996). Um tipo particular de macrosegregação, conhecido como macrosegregação inversa, ocorre quando o líquido interdendrítico rico em soluto flui em sentido oposto àquele da evolução da solidificação,

devido principalmente à contração de solidificação. Esse tipo de macrossegregação produz composições anormalmente elevadas na superfície da peça. A quantificação desse fenômeno é bastante complexa, e a literatura apresenta alguns modelos que permitem representar a evolução da concentração de soluto da superfície ao centro de peças fundidas (Voller, 1997 e 1998; Swaminathan 1997; Chung 2001).

Outro fenômeno de grande interesse está associado à presença de poros na estrutura pois, conforme Sigworth (Sigworth,1992), de 50 a 75% dos produtos fundidos descartados decorrem da presença de porosidade. De forma análoga à segregação, o estudo da formação e desenvolvimento de poros dá-se em função da escala de suas dimensões. A macroporosidade, com dimensões visíveis, provem preferencialmente de fenômenos relacionados à contração volumétrica do metal. Em contrapartida, a microporosidade, normalmente dispersa na estrutura dendrítica do componente, pode se originar tanto da contração quanto da evolução de gases durante o processo de solidificação. A maior dificuldade na análise de microporosidade, além da questão de escala de trabalho, encontra-se justamente associada à grande gama de fatores concomitantes, destacando-se a alimentação e composição do metal líquido, o desenvolvimento microestrutural e a evolução de gases provenientes tanto de gases dissolvidos quanto de gases oriundos de reações químicas entre o metal e o molde. A influência da presença de poros nas propriedades mecânicas de componentes fundidos está relacionada ao seu tamanho e formato. Quando uma porosidade assume a forma do líquido interdendrítico remanescente da solidificação, a concentração de tensão resultante é elevada (Berry, 1995).

Em função do exposto, é importante que se desenvolvam projetos teóricos-experimentais para incrementar a base de conhecimento no assunto, e verificar a confiabilidade dos sistemas experimentais em uso. É igualmente importante que se desenvolvam rotinas numéricas de transferência de calor e massa na solidificação que possam descrever o processo de forma confiável, viabilizando sua interação com modelos termodinâmicos de formação de poros. A validação dessa conexão de abordagens teóricas com resultados experimentais decorrentes de processos de solidificação bem instrumentados é também uma etapa fundamental.

1.2 Objetivos

Tendo em vista a importância da compreensão dos fenômenos da macrossegregação e da formação de microporos, aliado à crescente utilização de métodos numéricos na análise de defeitos provenientes da solidificação, estabeleceu-se como objetivo fundamental do presente trabalho a realização de um estudo detalhado, tanto da macrossegregação, quanto das principais causas da formação e do desenvolvimento de poros. Dentro da composição do plano de trabalho, as metas estabelecidas para se atingir o objetivo planejado são:

1. Revisão atualizada da literatura no que diz respeito à macrossegregação de soluto na solidificação e na formação e desenvolvimento de poros em estruturas brutas de solidificação;
2. Análise dos mecanismos e leis relativos ao fenômeno da formação e desenvolvimento de porosidade;
3. Estudo do fenômeno de segregação em ligas metálicas, em especial a macrossegregação inversa e dos métodos analíticos e numéricos de quantificação do perfil de composição química ao longo da solidificação;
4. Implementação de um método experimental eficaz na determinação e quantificação de poros em ligas metálicas e desenvolvimento experimental em ligas hipoeutéticas do sistema Al-Cu;
5. Identificação e adaptação às condições de solidificação unidirecional transitória de um modelo numérico que contemple tanto a evolução mássica quanto a evolução do campo térmico no sistema analisado;
6. Implementação de um modelo termodinâmico de formação e desenvolvimento de poros;

7. Análise simultânea do perfil de macrossegregação inversa e da evolução da formação de poros na solidificação e confronto teórico-experimental para validação da abordagem teórica proposta.

Capítulo 2

Porosidade

2.1 Formação da Porosidade

2.1.1. Tipos de Porosidade

A simples observação microscópica de uma seção de um componente fundido de alumínio revela, normalmente, cavidades micrométricas entre as dendritas, conforme ilustrado na micrografia da Figura 2.1.

Este conjunto de cavidades, denominado microporosidade, constitui geralmente menos que 1% em volume do material. Na maioria das aplicações industriais, o nível de porosidade exigido em fundidos de boa qualidade deve ser menor que 0,5% em volume (Randing, 1994). Microporosidades são usualmente encontradas em todo componente fundido e distribuídas de uma forma relativamente homogênea, muito embora possa variar em função das condições de solidificação.

No caso do alumínio fundido, a presença de microporosidade é normalmente atribuída à evolução de gás hidrogênio (Lee, 2001 (a), Viswanathan, 1988) e/ou a contração, proveniente da solidificação. A seguir apresenta-se, em detalhes, cada uma destas possíveis origens, bem como a sua interação.

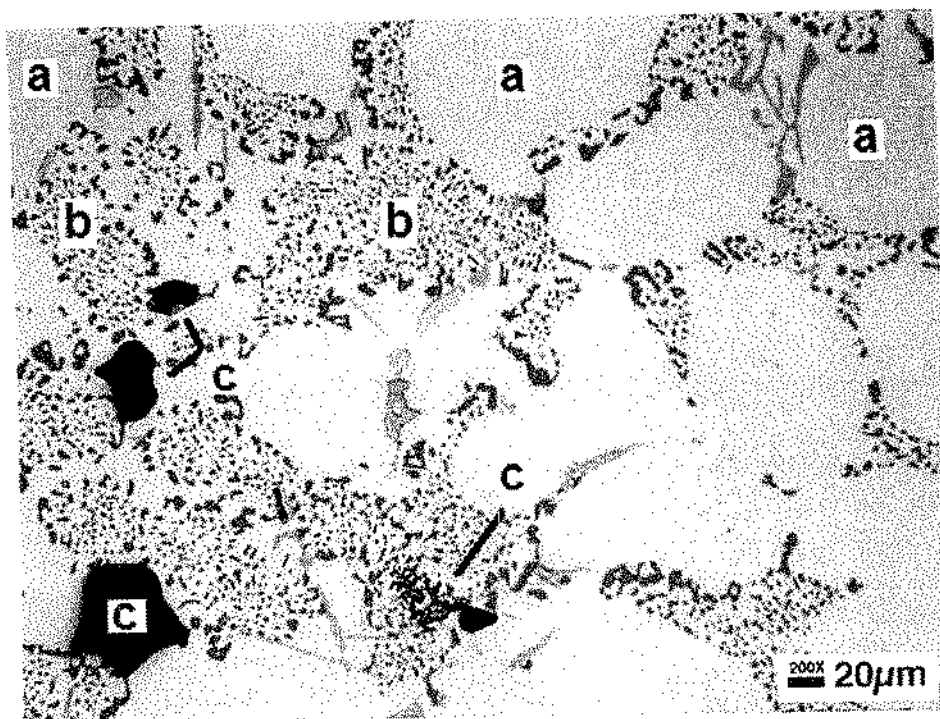


Figura 2.1: Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendríticas primárias (branco), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinzas) e (c) microporos (preto) (Atwood, 1999).

2.1.1.1. Porosidade Gasosa

O alumínio líquido reage com o vapor d'água encontrado na atmosfera para produzir óxido de alumínio e hidrogênio gasoso, de acordo com a seguinte reação (Talbot, 1975):



O produto gasoso desta reação (hidrogênio diatômico) tanto pode escapar parcialmente para a atmosfera, quanto se dissolver no banho. Esta dissolução dá-se pela dissociação de hidrogênio molecular na superfície do banho, conforme a Equação 2.2:



A porosidade gasosa surge, durante a solidificação, devido à considerável diferença na solubilidade do hidrogênio gasoso quando no alumínio líquido e no sólido (aproximadamente 0,7 e 0,04 cm³/100g, respectivamente, no ponto de fusão). À medida que o metal solidifica, átomos de hidrogênio são rejeitados da fase solidificada para a fase líquida, que se torna rapidamente enriquecida em gás. O hidrogênio dissolvido exerce uma pressão, dada pela *lei de Sievert*, e assim, um poro é formado quando esta pressão é igual à soma das pressões atuantes neste sistema: pressão atmosférica, pressão metalostática e pressão proveniente da tensão superficial, conforme apresentado pela seguinte equação:

$$P_G \geq P_A + P_M + P_\sigma, \quad [2.3]$$

onde:

P_G denota a pressão interna do poro proveniente da evolução gasosa, em pascal e determinada como:

$$P_G = \left(\frac{[H_L]}{k_H} \right)^2, \quad [2.4]$$

em que:

P_A : pressão atmosférica, em pascal;

P_σ : pressão devido à tensão superficial (Pa) e determinada, para poros esféricos, conforme se segue:

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r}, \quad [2.5]$$

em que:

σ : tensão superficial do banho (N/m);

r : raio do poro (m);

P_M : pressão metalostática, em pascal;

k_H : constante de *Sievert* para a fase líquida $[(\text{cm}^3 \text{ H}_2/100\text{g de liga})/\text{Pa}^{0,5}]$;

$[H_L]$: quantidade de hidrogênio no líquido (cm^3 de H_2 na CNTP/100g de liga);

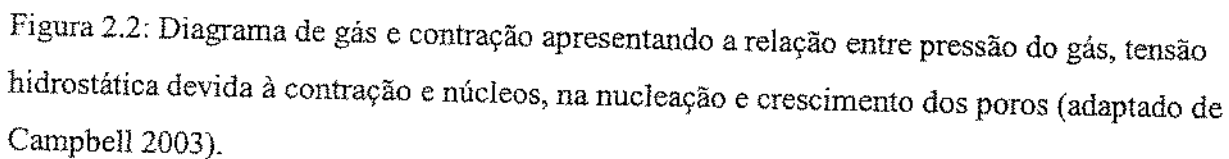
A análise supra apresentada não considera as dificuldades associadas com a nucleação do poro. A nucleação homogênea de poros gasosos requer a formação de bolhas microscópicas de gás, um átomo por vez, via difusão no banho líquido. Esta cinética dificultada, além de indicar uma pequena variação destas bolhas, determina seu tamanho reduzido e assim uma pressão devida à tensão superficial extremamente alta, pois esta se relaciona inversamente ao tamanho do poro, conforme apresentado na Equação 2.5. Para um raio inicial de vários diâmetros atômicos, Campbell (Campbell, 2003) calcula a pressão interna de um poro em um banho de alumínio em aproximadamente 30.000 atm. A magnitude destas pressões indica a dificuldade na nucleação homogênea dos poros e assim, através deste fato, é razoável assumir que a nucleação homogênea provavelmente não ocorra.

O problema da nucleação de poros pode ser consideravelmente simplificado se ocorrer nucleação heterogênea na superfície externa. A pressão interna requerida da bolha torna-se uma função inversa do ângulo de molhamento, causando o não molhamento das partículas como inclusões e refratários provenientes das paredes do molde. Estas atuam como excelentes locais de nucleação. Para alumínio pode ser assumido um ângulo máximo de molhamento de 160° (Chen, 1994). Este grau de molhamento diminui a pressão interna requerida do poro de aproximadamente 30.000 atm para 1.500 atm. Chen e Engler (Chen, 1994) calcularam que a pressão pode ser diminuída se a bolha inicial se forma em uma fenda ou entalhe. Eles indicam também que, para óxidos de alumínio, que geralmente contêm várias cavidades, espaços e fendas,

a pressão interna do poro necessita ser pouco maior do que a pressão externa para viabilizar a formação do poro. Validações experimentais destes cálculos mostram que pequenas pressões de saturação (na gama de vários milibar) foram suficientes para a formação de bolhas de hidrogênio tanto em alumínio comercialmente puro quanto em ligas comuns de alumínio. Portanto, é coerente assumir que não existe dificuldade na nucleação de poros gasosos originados de um número suficiente de núcleos. Provavelmente, este é sempre o caso de banhos com pureza comercial.

Uma vez que o poro tenha nucleado, seu crescimento é dependente da difusão do hidrogênio no metal, tanto no líquido quanto no sólido, para o interior do poro (Shahani, 1985 e 1992). Esta forte dependência da difusão indica que o tamanho final do poro gasoso é relacionado tanto ao tempo disponível para o crescimento (tempo entre a nucleação e final da solidificação) quanto à quantidade de hidrogênio no líquido.

A formação de poros gasosos pode ser sumarizada com a ajuda de um diagrama de gás e contração (*gas-shrinkage map*), conforme apresenta a Figura 2.2 (Campbell, 2003 *apud* Whitenberger, 1952).



2.1.1.2. Porosidade Devido à Contração

A solidificação do alumínio é acompanhada por uma diminuição volumétrica de 7%, devido à diferença de massa específica entre as fases líquidas e sólidas. À medida que o componente fundido resfria, as regiões solidificadas compensam esta contração através da alimentação de líquido do seu entorno. Em metais com grandes intervalos de solidificação, este líquido flui por entre a zona pastosa através de pequenos canais interdendríticos. A eficiência desta alimentação líquida degrada-se à medida que a solidificação evolui, pois estes canais estreitam-se. Eventualmente, a tensão requerida para forçar o líquido através desta malha dendrítica torna-se tão alta que estas áreas são efetivamente isoladas do suprimento de metal líquido. Estes volumes isolados de líquido sofrem um aumento das tensões durante seu resfriamento; Contudo, pela mesma razão da nucleação homogênea de poro gasoso, não é provável que venham a fraturar a rede no seu entorno, a não ser que exista uma fonte de núcleos de fratura. Neste caso, um poro de contração pode vir a se formar e crescer instantaneamente para aliviar as tensões no líquido. Este poro pode continuar a crescer com o auxílio de qualquer contração adicional. Se não existem núcleos presentes, então pode ocorrer um outro fenômeno como um rompimento brusco da estrutura (Campbell, 2003).

A formação da porosidade devido à contração pode ser sumarizada com o auxílio de um diagrama de gás e contração (Figura 2.2). Na ausência de gás (por exemplo, fundição a vácuo), a pressão de gás, P_G , é igual a zero. Se o componente é mal alimentado em algum momento da solidificação a contração pode causar uma tensão hidrostática no líquido. Esta tensão aumenta ao longo da linha AF até, com o auxílio de núcleos 1, um poro formar-se na pressão P_1 (ponto F). Os núcleos aliviam a tensão no líquido e as condições locais retornam ao ponto A. Qualquer contração adicional na área no entorno pode levar ao crescimento do poro. A área de influência pode ser bastante grande (na ordem de vários milímetros ou igual ao caso de macro contração, de vários centímetros) desde que a tensão hidrostática longe da contração possa contribuir com seu crescimento.

Fatores que promovem a formação de poros devido à contração volumétrica também induzem à formação de trincas de contração (Piwonka, 2002).

2.1.1.3. Porosidade Devido à Ação Sinérgica do Gás e da Contração

Historicamente, a porosidade devido à contração e a porosidade devido aos gases são classificadas como dois fenômenos diferentes, mesmo que, na maioria dos casos a evolução gasosa e a contração ocorram no mesmo volume de metal líquido e ao mesmo tempo. Assim, deve ser esperada uma interação entre estes dois fenômenos. A Figura 2.3 apresenta um balanço de forças atuantes sobre um poro que sofre a ação combinada da evolução gasosa e devido à contração.

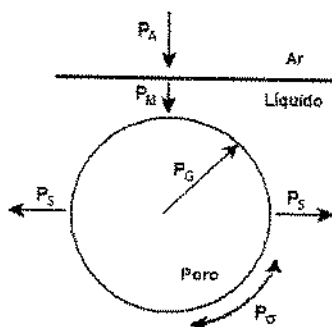


Figura 2.3: Balanço das pressões exercidas em um poro (Campbell, 2003).

Esta atuação sinérgica pode ser descrita pela seguinte inequação:

$$P_G \geq P_A + P_M + P_\sigma + P_S, \quad [2.6]$$

onde:

P_G : pressão do gás hidrogênio (dentro do poro);

P_A : pressão atmosférica (Pa);

P_σ : pressão devido à tensão superficial (Pa);

P_S : tensão hidrostática proveniente da contração (pressão negativa) e

P_M : pressão metalostática (Pa).

Tanto a pressão gasosa quanto a de contração auxiliam na nucleação e no crescimento do poro. A pressão gasosa efetivamente atua de dentro para fora e a tensão hidrostática (negativa), de fora para dentro. O poro cresce por difusão de hidrogênio ao longo do banho, assim como também por intermédio da contração no metal líquido no entorno do poro (Lee, 2001 (b)).

A presença de porosidade proveniente da combinação do gás e da contração identifica uma deficiência na desgaseificação e alimentação do molde. Analisando novamente o diagrama de gás e contração, Figura 2.2, identifica-se que tanto a pressão gasosa, P_G , quanto a tensão hidrostática devido a contração, P_S , aumentam durante a solidificação ao longo da curva AB. A forma da curva AB depende da importância relativa de P_G e P_S . No ponto B, com o auxílio de núcleos l , a combinação entre pressão do gás e tensão devida à contração é suficiente para nuclear um poro, e que pode ser representada pela seguinte equação:

$$P_G + P_S = P_l, \quad [2.7]$$

Isto imediatamente alivia a tensão hidrostática e deixa uma pressão gasosa no líquido de C. A subsequente difusão de hidrogênio da vizinhança líquida para dentro do poro baixa a pressão gasosa para D. Neste ponto, o poro continua a crescer em função da contração e da difusão de hidrogênio.

Deve-se notar que não importa se o poro se forma essencialmente devido à contração, evolução gasosa ou ambos combinados. O núcleo l é sempre um local preferencial de nucleação, pois ele requer uma pressão menor (P_l). Isto é especialmente verdade para o caso de nucleação homogênea, onde se assume:

$$P_l < P_2 \ll P_3. \quad [2.8]$$

Além do mais, a causa desta pressão, seja ela gás, contração ou a sua combinação, não afeta a magnitude de P_1 .

2.1.1.4. Importância Relativa da Evolução Gasosa e Contração Interdendrítica

A determinação da influência relativa do gás, da contração ou de ambos numa dada amostra é fator de controvérsia entre engenheiros de fundição e também entre pesquisadores. Diferenças morfológicas podem, ocasionalmente, ser utilizadas para identificar os diferentes tipos de porosidade, conforme esquematizado na (Gruzleski, 1990). Porosidade gasosa, na forma de bolhas, usualmente tem cantos arredondados e possui superfície aproximadamente esférica. Aliado a isto, as bolhas gasosas são usualmente distribuídas de um modo uniforme ao longo de todo o componente. Por outro lado, poros provenientes da contração, que são formados entre os braços dendríticos, geralmente possuem uma superfície muito irregular. Em uma amostra metalográfica bidimensional normalmente aparecem como um grupo de pequenos poros devido aos efeitos da seção. Poros que se formam a partir do efeito combinado do gás com a contração possuem uma morfologia intermediária entre estes dois tipos.

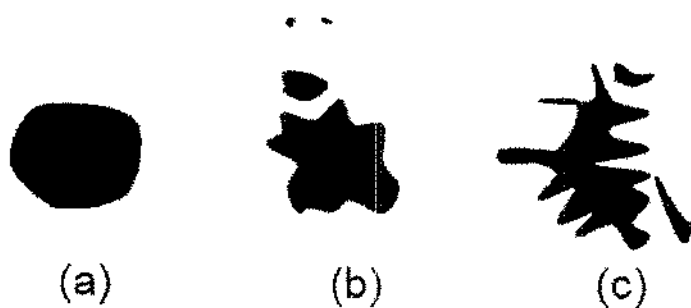


Figura 2.4: Morfologias dos três diferentes tipos de poros sendo, (a) gás, (b) combinação gás e contração e (c) contração.

Num dos pioneiros trabalhos sobre microporosidade, Whittenberger e Rhines estudam a importância relativa do gás e da contração na formação de poros na produção de produtos fundidos de magnésio (Whittenberger, 1952). A remoção total de gás hidrogênio do banho foi obtida através do borbulhamento do metal em vácuo. A fração mais volátil (o elemento gasoso) vaporiza preferencialmente e assim, após o borbulhamento acentuado, é assumida ausência total

de gás. Em casos no qual o metal ou liga foi borbulhado desta maneira e então solidificado sem exposição a um gás solúvel, o lingote resultante é totalmente livre de porosidade visível, isto é, nenhuma porosidade é detectada pela fratura, micrografia ou exame metalográfico. Já para o estudo da microporosidade na ausência de contração, Whittenberger e Rhines valeram-se de ligas ricas em bismuto, que expandem durante o resfriamento. Nestes casos eles encontraram microporosidade em todas as amostras. Assim concluem que o gás dissolvido é essencial para a formação da microporosidade ao passo que a contração não.

2.1.2. Fatores de Influência na Formação e Desenvolvimento de Porosidade

2.1.2.1. Fatores Relacionados à Evolução de Hidrogênio

QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o mais importante parâmetro de influência na formação de microporosidade em ligas de alumínio. Em um estudo estatístico sobre porosidade encontrada na liga A356 Tynelius *et al.* (Tynelius, 1993) concluem que a quantidade de hidrogênio é o mais determinante de todos os parâmetros estudados (tempo local de solidificação, velocidade da isoterma *solidus*, modificação e tamanho de grão). Uma concepção popular errônea indica que um componente fundido que tenha sido corretamente alimentado por metal líquido durante a solidificação não deixa margens para a formação de microporosidade. Isto pode ser bastante aceitável para o caso dos aços. No entanto, para ligas de alumínio, independentemente de um sistema eficiente de preenchimento, a grande quantidade de hidrogênio sempre determinará a presença de microporosidade. Somente um efeito combinado entre sistema adequado de alimentação e preenchimento com banho com baixa quantidade de hidrogênio pode efetivamente produzir componente com baixo nível de porosidade.

Apesar da importância do hidrogênio ser indiscutível, observa-se que este efeito somente se torna aparente acima de uma certa quantidade de gás, conhecida como quantidade limiar de hidrogênio (Thomas, 1978). Abaixo deste limiar existe uma pequena e constante quantidade de microporos (Fang, 1989). Acima deste valor, um aumento na quantidade de hidrogênio causa um aumento do volume percentual de porosidade (Figura 2.5) e tamanho máximo do poro.

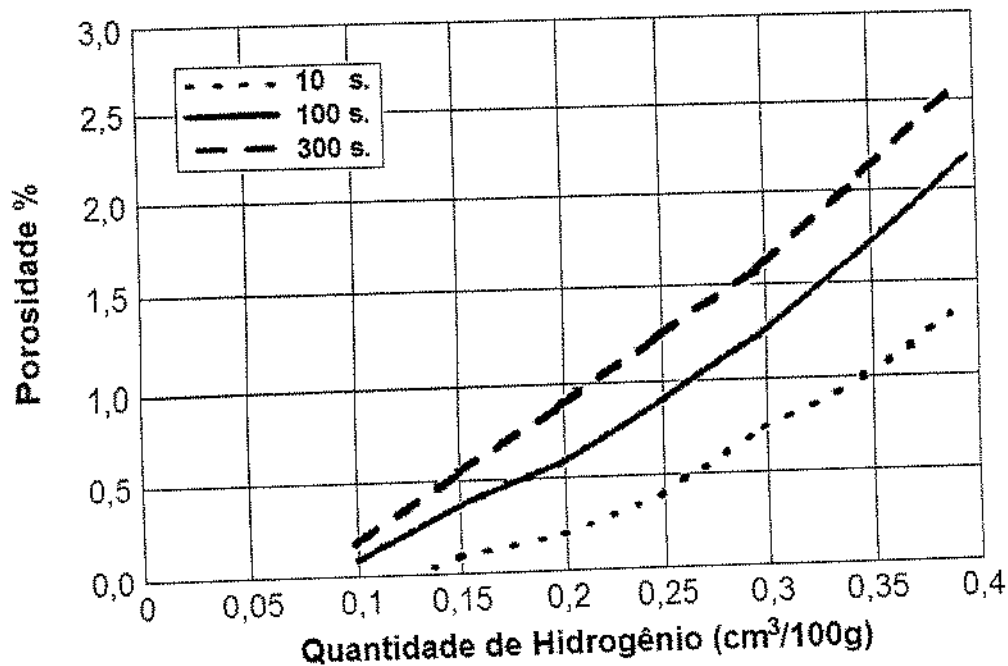


Figura 2.5: Efeito do hidrogênio na quantidade de microporosidade para três tempos locais de solidificação em liga A356. Note-se que a percentagem de porosidade aumenta com a quantidade de hidrogênio e com o tempo local de solidificação (Adaptado de Tynelius, 1993).

O efeito na densidade dos poros (número de poros por unidade de área) não é claro. Em trabalho posterior, Tynelius (Tynelius, 1993), reporta que, para pequenos tempos locais de solidificação e, por conseguinte, pequenos espaçamentos dendríticos primários, ocorre um aumento na densidade de poros (poros/cm²) quando do aumento da quantidade de hidrogênio. Por outro lado, também reporta que, em grandes tempos locais de solidificação, a densidade dos poros diminui sensivelmente com o aumento da quantidade de hidrogênio. Ambas situações são sumarizadas na Figura 2.6, e as densidades de poros são identificadas pelas curvas de níveis.

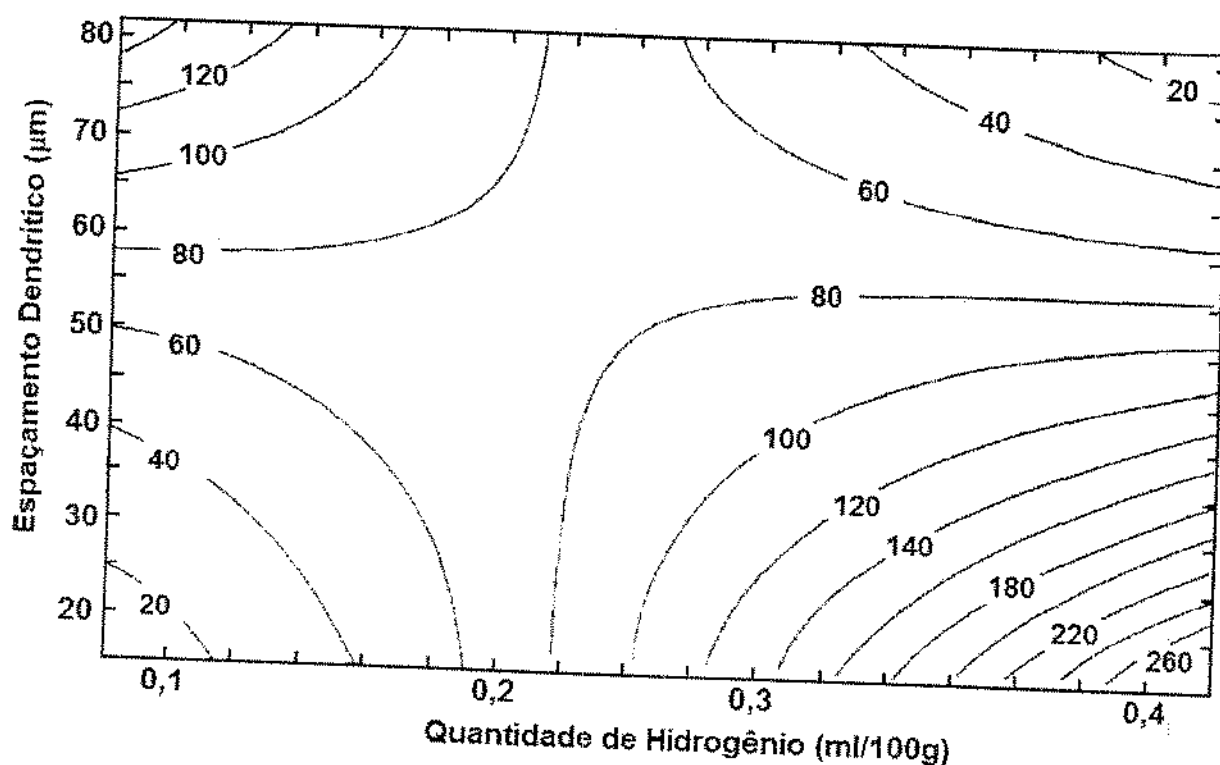


Figura 2.6: Efeito do hidrogênio e do espaçamento dendrítico na densidade dos poros (poros/cm²) em liga A356 (adaptado de Tynelius, 1993).

Fang *et al.*, nos seus estudos detalhados de microporosidade, concluem que o efeito supra citado da quantidade de hidrogênio e/ou taxa de resfriamento na fração de poros é principalmente devido ao aumento no tamanho do poro em lugar de um aumento na frequência de nucleação ou número de poros (Fang, 1989).

Acredita-se que o limiar do nível de hidrogênio é uma manifestação da divisão entre os dois maiores mecanismos da formação dos poros. Abaixo deste limite, a porosidade ocorre principalmente devida à contração e, acima, esta porosidade deve-se à evolução gasosa. Observa-se que este limiar é dependente das condições de solidificação e de elementos de liga. De fato, reporta-se na literatura uma variação deste limite em torno de 0,1 a 0,2 cm³ H₂/100g (Thomas, 1978; Fang, 1989).

SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO EM LIGAS DE ALUMÍNIO

O hidrogênio é o único gás com apreciável solubilidade em alumínio líquido. A solubilidade é normalmente medida em cm^3/H_2 nas condições normais de temperatura e pressão por 100g da liga ($\text{cm}^3 \text{H}_2/100\text{g}$). Para alumínio puro líquido, a 660°C , a solubilidade é $0,7 \text{ cm}^3 \text{H}_2/100\text{g}$. A solubilidade pode ser corrigida para temperatura e liga usando o equacionamento de Dupuis (Dupuis, 1992), sintetizado pela Equação 2.9:

$$[H_L] = S_0 * \sqrt{P_{H_2}} * FC(A) * FC(T), \quad [2.9]$$

onde:

$[H_L]$: representa a solubilidade do hidrogênio na liga líquida ($\text{cm}^3 \text{H}_2/100\text{g}$);

S_0 : $0,92 \text{ cm}^3 \text{H}_2/100\text{g}$, é a solubilidade de hidrogênio em alumínio puro líquido a 973 K ;

P_{H_2} : pressão parcial de hidrogênio na atmosfera acima do banho;

$FC(A)$: fator de correção em função da composição (A), em % em peso (alumínio puro = 1);

$FC(T)$: fator de correção em função da temperatura, em kelvin ($973 \text{ K} = 1$);

Estes fatores podem ser determinados pelas Equações 2.10 e 2.11. A Equação 2.10 serve para determinação do fator de correção para composição:

$$\log FC(A) = 0,0170\% \text{Mg} - 0,0269\% \text{Cu} - 0,0119\% \text{Si}. \quad [2.10]$$

A Equação 2.11 é empregada para correção em função da temperatura:

$$\log FC(T) = -\frac{2760}{T} + 2,837. \quad [2.11]$$

A menos que estejam sendo executados experimentos em atmosfera controlada, a pressão de hidrogênio na atmosfera sobre o banho (P_{H_2}) não é normalmente conhecida. Esta pressão é usualmente dependente da umidade, como a reação da umidade atmosférica com o banho de alumínio sendo a principal fonte para o hidrogênio dissolvido. Tipicamente, a quantidade de hidrogênio dissolvido em um banho de alumínio pode variar de $0,25 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100\text{g}$ para dias úmidos e quentes para $0,1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100\text{g}$ em dias frios e secos.

A solubilidade do hidrogênio em alumínio sólido é significativamente menor do que em alumínio líquido. Para uma pressão externa de hidrogênio de 1 atm, a solubilidade $[H_s]$ em $\text{cm}^3 \text{ H}_2/100\text{g}$ é função da temperatura absoluta (T) em kelvin (Talbot, 1975), ou seja:

$$\log[H_s] = -\frac{2580}{T} + 1,399. \quad [2.12]$$

No ponto de fusão do alumínio puro, a solubilidade do hidrogênio é, portanto, $0,04 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/100\text{g}$. Estas equações são usadas para calcular o efeito da temperatura na solubilidade e mudança de fase sólido/ líquido, conforme identificado na Figura 2.7.

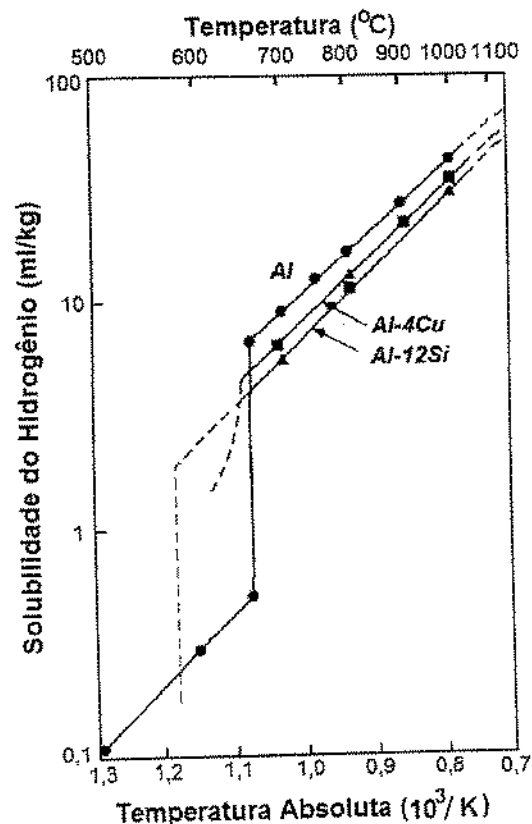


Figura 2.7: Solubilidade do hidrogênio em alumínio puro e em duas de suas ligas. Todas em função da temperatura para uma pressão de hidrogênio de 1 atm (adaptado de Campbell, 2003).

DIFUSIVIDADE DO HIDROGÊNIO EM LIGAS DE ALUMÍNIO

O crescimento de porosidade baseada em hidrogênio ocorre pela difusão do hidrogênio presente no metal sólido ou líquido que envolve o poro. A difusividade do hidrogênio em alumínio líquido puro não está completamente pesquisada. Normalmente vale-se do trabalho de Eichenauer (Eichenauer, 1974), que determina um valor de difusividade, para o caso do alumínio líquido, numa ampla faixa de temperaturas (780 a 1000° C):

$$D_L = 3,8 \times 10^{-2} \cdot e^{\left(-\frac{2315}{T}\right)}, \quad [2.13]$$

onde D_L é difusividade em cm^2/s de hidrogênio em alumínio líquido e T (K) é a temperatura. Já para o alumínio sólido, a difusividade (D_S) é dada por:

$$D_s = 1,1 \times 10^{-1} e^{\left(\frac{-4922}{T}\right)} \quad [2.14]$$

Ambos equacionamentos determinam o comportamento visualizado na Figura 2.8.

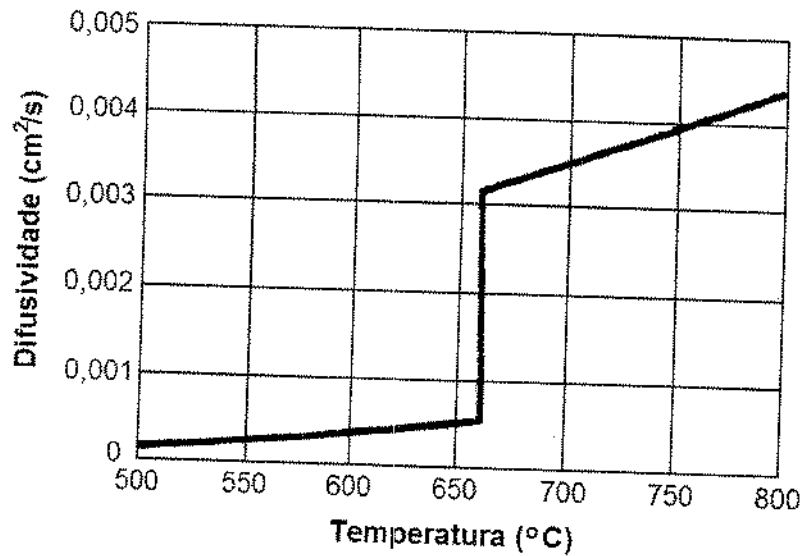


Figura 2.8: Difusividade do hidrogênio em alumínio puro como função da temperatura. Resultados provenientes do equacionamento de Eichenauer (adaptado de Eichenauer, 1974).

Outlaw (Outlaw, 1982) também determinou a difusividade no sólido para ligas de alumínio e indica:

$$D_s = 1 \times 10^{-1} e^{\left(\frac{-5737}{T}\right)} \quad [2.15]$$

Nota-se que estes valores são incertos devido à falta de outros dados experimentais contra os quais eles possam ser conferidos. Inclusive, não existem dados na literatura indicando a influência de algum dos elementos de liga mais comuns. No entanto, assume-se que estes elementos devem ter um efeito significativo na difusividade.

Durante a solidificação, o hidrogênio deve difundir pela malha interdendrítica. A difusividade efetiva (D_e) dentro desta região de sólido e líquido coexistentes pode, conforme Lee *et al.* (Lee 1997 (b)) ser aproximada por:

$$D_e = D_L \left[\frac{D_L(1-f_s) + D_s(1+f_s)}{D_L(1+f_s) + D_L(1-f_s)} \right], \quad [2.16]$$

onde f_s é a fração sólida.

Nota-se que a aplicabilidade desta difusividade efetiva para estruturas dendríticas em geral é questionável, pois este equacionamento originalmente foi concebido (Markworth, 1993) para estruturas hexagonais.

SEGREGAÇÃO DO HIDROGÊNIO

Sugere-se que a segregação de hidrogênio, em larga escala, é a causa das diferenças entre os níveis de porosidade comumente encontrados em componentes fundidos (Chiesa, 1994). Esta hipótese é baseada no fato do hidrogênio ter um coeficiente de difusão relativamente alto em alumínio líquido, e permite assim uma rápida redistribuição ao longo dos gradientes de concentrações de uma área a outra do componente. Sigworth e Cáceres (Sigworth, 1997) analisam em cinco ligas de alumínio, a partir de placas solidificadas, esta hipótese de redistribuição acentuada e comprovam que a macrossegregação do hidrogênio dissolvido não ocorre para nenhuma extensão mensurável e que a variação dos níveis de porosidade é atribuída às diferentes condições de solidificação. Resultados similares também têm sido reportados por Dupuis *et al.* (Dupuis, 1992). Não existe segregação significativa de hidrogênio em fundidos quando este se encontra à temperatura ambiente, logicamente devido às baixíssimas taxas de difusão (Talbot, 1975).

2.1.2.2. Fatores Relacionados à Contração da Solidificação

CONTRAÇÃO DA SOLIDIFICAÇÃO

A contração da solidificação ou rechupe (β) é definida como a variação total de volume de uma dada liga ou metal quando este se transforma completamente, a partir de líquido, em sólido. Ela pode ser calculada pela seguinte relação, conforme postulado por Wray (Wray, 1996):

$$\beta = \frac{V_L - V_S}{V_L} = 1 - \frac{V_S}{V_L} = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_S}, \quad [2.17]$$

em que V_L é o volume de líquido na temperatura *liquidus*, V_S é o volume do sólido na temperatura *solidus*, ρ_S é a massa específica do sólido na temperatura *solidus* e ρ_L é a massa específica do líquido na temperatura *liquidus*.

A contração da solidificação do alumínio puro é 7,14% (Wray, 1996). Em geral, o aumento da quantidade de soluto na liga diminui a contração da solidificação sendo comumente utilizados elementos de liga que possuem menores graus de contração, por exemplo, cobre (5%), magnésio ou zinco (4%), ferro (3%) e silício (-3%). Por exemplo, a contração da solidificação da liga Al 7% Si é de aproximadamente 5,3%. Se a contração da solidificação é desconhecida para uma dada liga, pode-se estimar esta a partir das massas específicas dos seus componentes, segundo o equacionamento de Wray (Wray, 1996).

Embora a contração da solidificação seja usualmente encontrada como um valor fixo, ela de fato varia durante a solidificação dependendo das mudanças de fases. Pelas equações dadas por Yeum e Poirier (Yeum, 1988), as massas específicas das fases líquida e sólida para uma liga binária alumínio com 7% de silício são calculadas considerando-se a segregação de silício durante a solidificação. Eles assumem que a reação eutética ocorre a 50% de fração sólida e que há 1,6% de solubilidade sólida de silício nas dendritas de alumínio. Os resultados são apresentados na Tabela 2.1. Interessante observar-se que a contração sofre um decaimento brusco uma vez que a solidificação do eutético começa por que a fase eutética possui uma densidade

mais baixa do que a das dendritas primárias. Esta diferença é bastante significativa desde que isto resulte em menor contração no final da solidificação quando comparada ao princípio. O impacto da contração é maior no final da solidificação por que neste ponto a alimentação é mais difícil e é mais provável que ocorra porosidade devida à contração.

Tabela 2.1: Diferenças da contração da solidificação dependendo das mudanças de fase de acordo com os cálculos de Yeum et al. (Yeum, 1988).

Mudança de Fase	Temperatura (°C)	Massa Específica do Líquido (g/cm ³)	Massa Específica do Sólido (g/cm ³)	Contração da Solidificação β (%)
Al Si Líquido	615	2,41	2,58	6,9
Al Si Dendritas Sólidas	575	2,45	2,59	
Eutético Líquido	575	2,45	2,55	3,7
Eutético Sólido	575	2,45	2,55	
Média				5,3

DESENVOLVIMENTO DA ZONA PASTOSA

A habilidade de alimentar a contração durante solidificação depende primeiramente da complexidade geométrica do componente a ser solidificado. Dificuldades significativas com o preenchimento podem resultar em macroporosidade, ou seja, contrações bastante acentuadas, na escala de centímetros, comumente conhecidas por rechupe. Por outro lado, problemas com enchimento durante a solidificação da zona pastosa são as causas de microporosidade provenientes da contração. Da mesma forma, o desenvolvimento da zona pastosa é de importância crítica na formação da microporosidade. Três diferentes mecanismos atuam no desenvolvimento estrutural de uma liga com grande intervalo de solidificação, e, por conseguinte, grande zona pastosa, conforme o desenho esquemático da Figura 2.9.

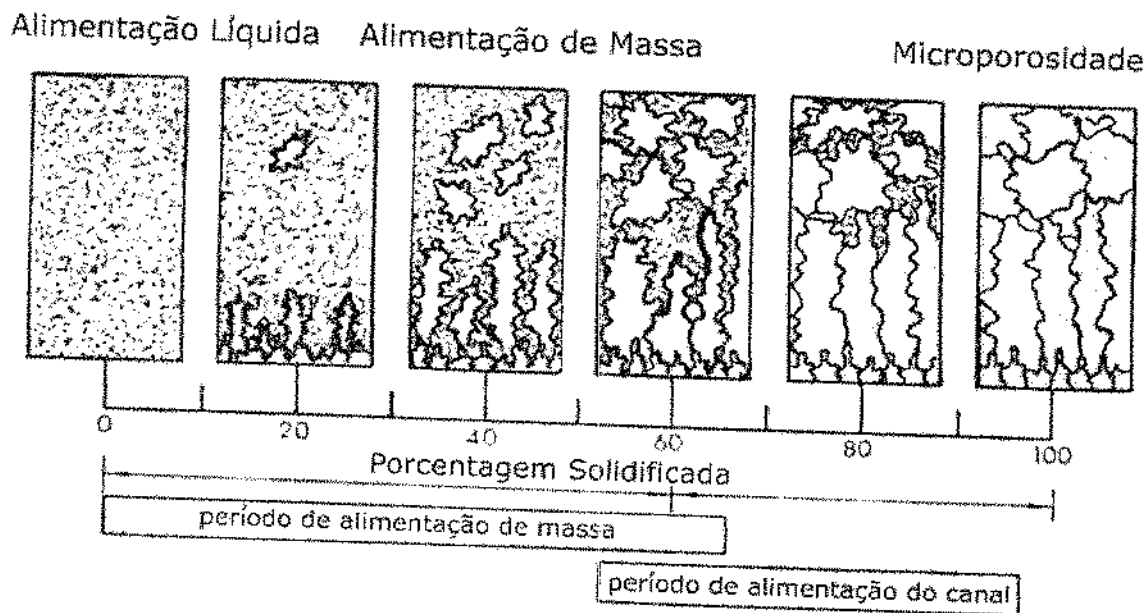


Figura 2.9: Mecanismos de enchimento em uma liga com grande intervalo de solidificação (adaptado de Fuoco, 1998).

Em baixas frações solidificadas ($0 \approx 20\%$), usualmente não existe dificuldade de alimentação da contração da solidificação pois a rede dendrítica não é ainda coerente e assim a alimentação de metal fundido ou massa que alimenta os grãos dendríticos que estão crescendo, é facilmente realizada (Campbell, 2003). Em altas frações sólidas, as dendritas unem-se para formar uma rede dendrítica contínua. A fração sólida na qual ocorre isto se chama ponto de coerência dendrítica. Por exemplo, em ligas A356, este ponto ocorre a 19% de sólido ou 604°C . Este ponto de coerência depende do tamanho do grão (Fuoco, 1998), da composição da liga e de taxa de resfriamento (Amberg, 1995). Em frações sólidas maiores que a do ponto de coerência dendrítica, o principal mecanismo de alimentação da zona pastosa é a alimentação interdendrítica. Esta alimentação não é necessariamente muito dificultada devido à microestrutura relativamente “aberta” e, devido ao fato que apesar da zona pastosa ser coerente (dendritas “tocando” umas nas outras), ela não é mecanicamente muito forte e pode se deformar sobre esforços.

O ponto de rigidez é a fração sólida na qual as estruturas dendríticas de uma liga que está solidificando torna-se mecanicamente rígida. Em ligas Al 7% Si isto ocorre a aproximadamente 65% de sólido. Além do ponto de rigidez da rede dendrítica, a alimentação torna-se dificultada e

dependerá somente de uma pressão externa positiva (canais ou pressão mecânica) ou de forte pressão interna negativa (contração da solidificação e forças de capilaridade), conforme pode ser analisado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Mecanismos de alimentação em termos de rigidez e coerência da rede dendrítica (Backerud, 1993).

Tempo (durante a solidificação)	Mecanismo de Alimentação
Antes do ponto de coerência	É possível a alimentação completa de massa de uma “pasta” do banho e partículas sólidas.
No ponto de coerência	O fluxo de massa torna-se restrito.
Entre os pontos de coerência e de rigidez	Ainda é possível a alimentação pela força gravitacional pelo fluxo interdendrítico.
Após o ponto de rigidez	Fluxo interdendrítico restringido e deve ser apoiado pela pressão: (a) pressão positiva (canais) e (b) pressão negativa (déficit de volume e forças capilares).
Bem além do ponto de rigidez	A alimentação é possível somente com pressão suficiente para colapsar a rede dendrítica

ALIMENTAÇÃO INTERDENDRÍTICA

A associação de uma elevada contração, proveniente da solidificação, com um intervalo de solidificação acentuado, e conseqüente zona pastosa proeminente, determina a possibilidade de um fluxo líquido interdendrítico induzido pela contração através da rede dendrítica. A este fenômeno denomina-se “alimentação interdendrítica” e, como já visto, se interrompido e/ou insuficiente, pode induzir a formação de microporosidade.

O fluxo de líquido interdendrítico tem que compensar a contração da solidificação para qualquer determinado incremento de tempo (Δt):

$$v A_i \Delta t + V_i \left(\frac{1 - \rho_L}{\rho_S} \right) \Delta f_s = 0, \quad [2.18]$$

onde:

v : velocidade do líquido interdendrítico (m/s);

A_i : área da seção transversal do espaço interdendrítico (m²);

Δt : incremento de tempo (s);

ρ : massa específica do sólido e do líquido (kg/m³);

Δf_L : fração do líquido que está resfriando no incremento do tempo Δt e

V_i : volume da área isolada que suporta a contração (m³).

Observa-se que todos estes parâmetros podem variar com tempo, fração solidificada e localização no volume do fundido. A intensidade desta variação depende das condições de solidificação e da extensão do componente.

O fluxo de líquido interdendrítico dentro da zona pastosa é comparável ao fluxo de líquido em um meio poroso e assim pode ser calculado pela *lei de Darcy* (Liu, 1986):

$$v = \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{K}{\mu} \frac{\Delta P}{L_p}, \quad [2.19]$$

onde

v : fluxo de líquido interdendrítico (m³/s);

K: permeabilidade (m^2);

P: pressão (N/m^2);

ΔP : queda de pressão (N/m^2);

x: distância (m); e

L_p : comprimento do meio poroso ou da zona pastosa (m).

A queda de pressão ao longo da distância L_p é a diferença entre a pressão encontrada no reservatório de metal de alimentação (por exemplo, o canal de alimentação) e a tensão hidrostática devida à contração da solidificação no fundido (Fuoco, 1998). Observa-se que a tensão hidrostática no líquido é difícil de ser calculada se não se assume uma gama de hipóteses tais como: a efetiva extensão da elasticidade mecânica do fluido e do sólido, a área de influência da tensão e o volume do líquido que está sofrendo a contração. Além disto, um importante ponto que é geralmente negligenciado em cálculos de alimentação interdendrítica é que, uma vez o poro nucleado, a tensão hidrostática no líquido no seu entorno deve diminuir significativamente e somente uma contração devido à solidificação na vizinhança deste poro (V_i) irá contribuir com este crescimento. Isto implica em que uma vez a microporosidade tenha nucleado, mais nenhum líquido interdendrítico migrará para a vizinhança deste poro. Isto pode ser visualizado pelo diagrama esquemático da Figura 2.2.

De fato, a importância da contração devido à solidificação na formação da microporosidade pode estar excessivamente exagerada. Combeau *et al.* calcularam a queda de pressão em placas fundidas da liga Al 7% Si e mostram que na maioria dos casos era bastante baixa, sendo 0,00004 atm e 0,27 atm em placas de 30 mm e 7,5 mm, respectivamente (Combeau, 1993). Eles concluem que a queda de pressão associada com a contração da solidificação na realidade não tinha

nenhuma influência na formação da microporosidade em fundidos razoavelmente bem alimentados.

Vários parâmetros metalúrgicos são necessários para caracterizar a zona pastosa. A permeabilidade, que depende do número e “tortuosidade” dos canais de fluxo, assim como uma informação precisa do líquido interdendrítico, tal como composição, viscosidade e massa específica. Espaçamento dendrítico, tamanho do grão, coerência e rigidez dendrítica também afetam as características da zona pastosa. Estes parâmetros variam com a temperatura e o tempo, bem como de um ponto a outro do fundido, e diferem significativamente de uma liga para a outra. Vários destes parâmetros devem ser quantificados, e tornam o estudo do preenchimento (alimentação) interdendrítico um assunto bastante complexo.

A literatura apresenta vários tratamentos matemáticos que tentam caracterizar a permeabilidade (Ganesan, 1990; Ocansey, 1994; Kuznetsov, 1995; Viswanathan, 1998).

Além disto, várias tentativas têm sido feitas para se medir experimentalmente as permeabilidades da zona pastosa (Apelian, 1974; Murakami, 1983; Liu, 1986; Poirier, 1987; Poirier, 1992; Ocansey, 1994; Paradies, 1996). Através da remoção do líquido interdendrítico de amostras parcialmente solidificadas, Apelian *et al.* (Apelian, 1974) conseguiram obter uma rede dendrítica porosa da liga Al 4% Si tanto de grão refinado quanto não refinado. A partir disto, observam que a rede consiste primariamente de canais formados entre os grãos. Através da passagem de água pela rede dendrítica porosa a permeabilidade pode ser medida e eles concluem que o fluxo através das amostras parcialmente solidificadas obedece à *lei de Darcy* e a permeabilidade específica diminui com o refino do grão.

Uto *et al.* (Uto, 1995) relatam que o fluxo interdendrítico em ligas Al 7% Si ocorre numa variação de 0,2 a 0,7 de fração sólida, conforme esquematizado na

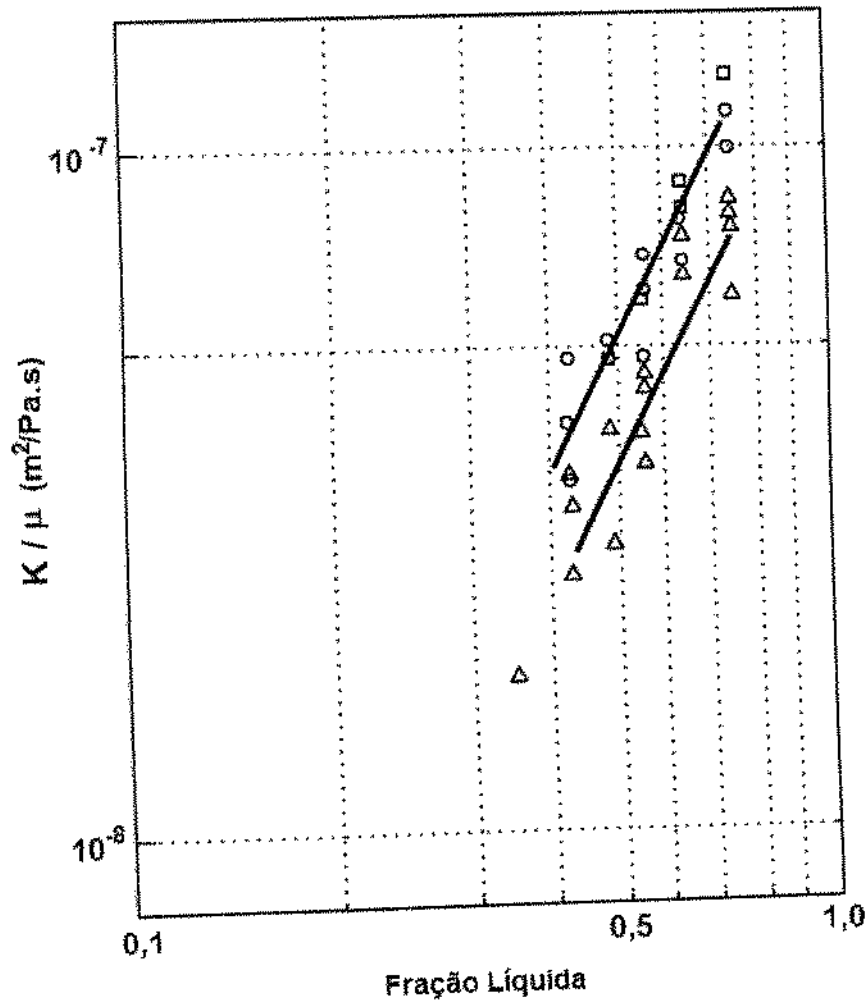


Figura 2.10: Permeabilidade aparente por viscosidade (K/μ) em função da fração líquida para Al 7% Si, sendo (○) liga pura, (△) 0,005% Na no líquido residual e (□) 0,2% Sn no líquido residual (Adaptado de Uto, 1995).

Antes de 0,2 de fração solidificada não é obtida a coerência da dendrita e as dendritas primárias cristalizadas estão suspensas no líquido. Quando a fração aumenta para 0,7 o líquido residual é aprisionado no espaço interdendrítico pelo eutético que se solidifica e não existe nenhum fluxo. Eles concluem que o ponto de rigidez é atingido em 70% de fração sólida e assim concordam muito bem com o trabalho sobre rigidez dendrítica de Backerud *et al.* (Backerud, 1993) que verificaram que o ponto de rigidez da dendrita da liga A356 ocorre aproximadamente a 65% de fração sólida.

2.1.2.3. Tempo Local de Solidificação

O tempo local de solidificação é definido como o intervalo de tempo em um dado ponto do fundido para que a temperatura a partir da temperatura *liquidus* atinja a temperatura *solidus* (Garcia, 2001). Este tempo é inversamente relacionado à taxa de resfriamento. Assim, um pequeno tempo local de solidificação indica que o fundido resfriou rapidamente (por exemplo, em moldes permanentes e ou seções finas) ao passo que grandes tempos locais de solidificação indicam um resfriamento bastante lento (por exemplo, seções espessas e/ou moldes de areia). Um aumento no tempo local de solidificação está sempre associado a um aumento no tamanho máximo do poro. Isto ocorre porque o crescimento da porosidade é limitado pela difusão, do líquido para o poro, de hidrogênio dissolvido. Como a difusão é dependente do tempo, com um aumento deste é viabilizado um maior movimento de hidrogênio, resultando assim em mais porosidade.

A interação entre tempo local de solidificação e densidade do poro (poro/cm³) é fortemente dependente da quantidade de hidrogênio, conforme Figura 2.6. Para baixas quantidades de hidrogênio, um aumento no tempo local de solidificação resulta em aumento na densidade do poro enquanto que, em altas quantidades de hidrogênio, um aumento do tempo local de solidificação resulta num decaimento na densidade do poro. É mais provável que esta diminuição seja devida à aglomeração de poros ou ao crescimento competitivo dos poros.

O tempo local de solidificação também afeta o espaçamento dendrítico, que, em contrapartida, influencia a permeabilidade da malha interdendrítica e assim a habilidade da alimentação interdendrítica da zona pastosa.

2.1.2.4. Tensão Superficial

Uma variedade de propriedades químicas afeta o desenvolvimento de microporosidade em fundidos de alumínio. Uma das mais importantes é a tensão superficial. Existem essencialmente cinco pressões atuando na microporosidade, e expressa por:

$$P_G \geq P_A + P_M + P_\sigma + P_S, \quad [2.20]$$

em que:

P_G : pressão do gás hidrogênio (dentro do poro);

P_A : pressão atmosférica;

P_M : pressão metalostática;

P_σ : pressão devido à tensão superficial (pressão negativa); e

P_S : pressão hidrostática devido à contração (pressão negativa).

A Figura 2.3 apresenta uma representação desse fenômeno.

A pressão devido à tensão superficial (P_σ) é determinada pela tensão superficial do metal líquido (σ) e o raio da bolha. Para uma bolha não esférica, tem-se:

$$P_\sigma = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad [2.21]$$

em que r_1 e r_2 são os raios principais de curvatura. Se a bolha é esférica, esta expressão torna-se:

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r}. \quad [2.22]$$

Devido às pequenas dimensões dos poros, a pressão decorrente da tensão superficial é geralmente de grande magnitude quando comparada a outras pressões. Isto é particularmente verdade durante a nucleação da microporosidade, onde o raio de curvatura é geralmente de

dimensões de poucos μm . Espera-se que ligas que com alta tensão superficial retardem a nucleação de poros durante a solidificação, quando comparada a ligas com baixa tensão superficial. Além disso, um microporo que se forma em ligas com alta tensão superficial terá um raio menor para uma dada pressão interna de gás, quando comparada com um microporo formado em uma liga que tenha uma baixa tensão superficial. Desta forma, para condições de fundição idênticas, um fundido feito de uma liga com alta tensão superficial apresentará sempre menos porosidade quando comparado com um de baixa tensão superficial.

2.1.2.5. Inclusões

Inclusões são pequenas partículas não metálicas encontradas dentro do metal líquido. Em ligas de alumínio, as inclusões mais comuns são de óxido de alumínio (alumina – Al_2O_3) que é facilmente formado pela reação do vapor d'água presente na atmosfera com o metal líquido. Inclusões podem se formar em quase qualquer fase do processo de fundição.

Inclusão é um importante fator na formação da microporosidade. Conforme discutido no item 2.1.1.1, consideram-se as inclusões como não molháveis. Desta forma, atuam como sítios ideais de nucleação heterogênea de vazios e/ou bolhas, e facilitam a nucleação de poros, conforme visto anteriormente. Um método simples de determinar a relação entre inclusões e porosidade é comparar a quantidade de microporosidade de fundidos filtrados e não filtrados. Filtragem é uma maneira efetiva de remover uma grande quantidade de inclusões, porém não todas. Vários autores demonstram esta vantagem (Chen, 1996; Laslaz, 1991; Mohanty, 1995) além da análise prática desta vantagem. Chen, além disto, mostra que a densidade de poros (número de poros por cm^2) diminui com a diminuição da concentração de inclusões. Mohanty *et al.* adicionaram pó de alumina em um banho de liga A356 com o intuito de aumentar a quantidade de inclusões. Observaram que esta adição ocasionou um aumento global na porcentagem volumétrica de porosidade devido ao aumento da densidade de poros, conforme apresentado na Figura 2.10. No entanto, estes poros são consideravelmente menores dos normalmente encontrados sem adição de alumina.

Eles indicam que uma possível explicação para esta relação consiste do aumento do número de locais “possíveis” de nucleação. Os poros são mais prontamente formados e o hidrogênio fica distribuído entre mais poros, resultando em tamanhos menores. Inclusões também têm sido observadas visualmente, via microscopia eletrônica de varredura, nas paredes dos poros. Uma observação pertinente é que fundidos hipereutéticos de ligas alumínio-silício possuem quantidades desprezíveis de porosidade (Kim, 1997). Baseado em observações microscópicas, Mohanty propõe que isto é devido à nucleação de silício primário nas inclusões de óxidos, neutralizando a sua efetividade como sítio de nucleação heterogênea de poros (Mohanty, 1995).

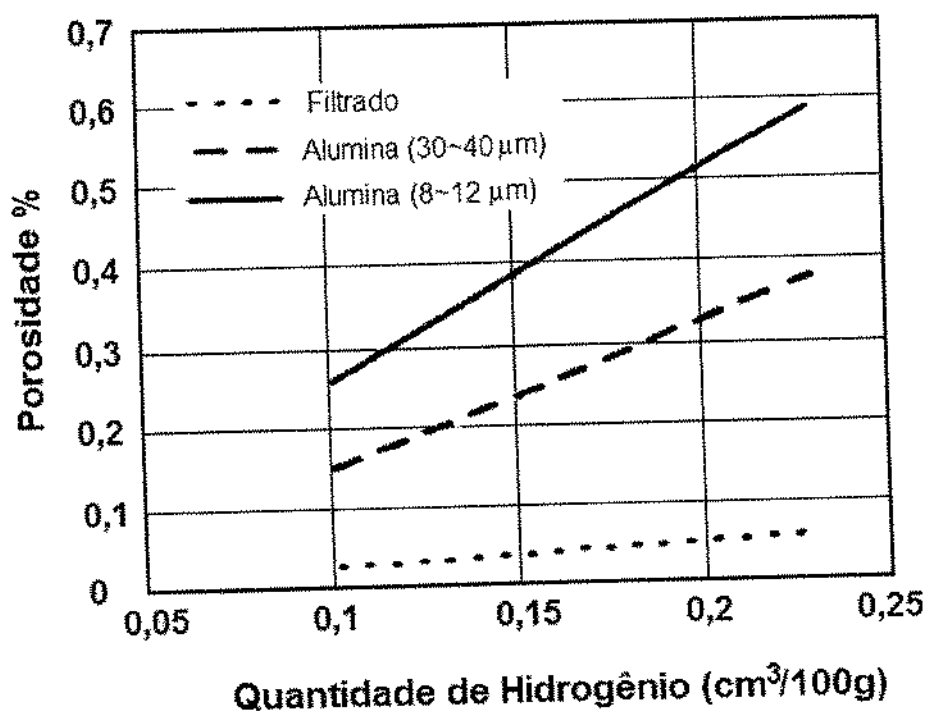


Figura 2.11: Efeito das inclusões na quantidade de porosidade para três amostras de liga A356. Partículas de alumina de dois diferentes tamanhos são adicionadas ao banho para agirem como inclusões. Observa-se que a quantidade de porosidade é significativamente maior para fundidos com estas adições (Adaptado de Mohanty, 1995).

2.1.2.6. Elementos de Liga

Os elementos de liga constituem um fator que complica seriamente o estudo da microporosidade, porque influencia quase todo aspecto do processo de solidificação, como também uma variedade de propriedades metalúrgicas, físicas e químicas. Mudanças de uma liga para outra ocasionam uma considerável confusão no estudo da microporosidade uma vez que os resultados não são diretamente comparáveis.

Para uma dada liga Al-Si existem comumente dois tratamentos de banho que podem influenciar a microporosidade: (a) refino de grão e (b) modificação do eutético.

REFINO DE GRÃO

Refinadores de grãos são adicionados em ligas de fundição com o objetivo de se minimizar o tamanho do grão e assim, maximizar suas propriedades mecânicas. Tipicamente, refinadores de grãos são feitos de titânio, boro ou uma combinação de ambos (Easton, 1999).

O efeito de refinadores de grãos na microporosidade não é drástico. Fang e Granger (Fang, 1989) mostram que a adição do refinador de grão diminui significativamente o volume percentual da porosidade assim como o tamanho médio dos poros em uma grande faixa de taxas de resfriamento. Roy *et al.* (Roy, 1996 (a)) observam que o refinador de grão tende a reduzir a densidade e tamanho dos poros e resultam em uma fina dispersão de poros ao longo da matriz da liga. Por outro lado, Tynelius (Tynelius, 1993) observa um leve aumento na porcentagem de porosidade com a diminuição do tamanho do grão de 1.600 a 120 μm . Conclui que a adição de refinador de grão não influencia seriamente a quantidade ou características da microporosidade. É provável que o refinador de grão altere as características de preenchimento interdendrítico do fundido e, desta forma, na maioria dos casos, o efeito deles na microporosidade é relacionado à geometria do fundido.

MODIFICADOR

Modificadores são elementos adicionados em ligas hipereutéticas ou eutéticas de alumínio-silício para mudar ou “modificar” a estrutura do silício, de placas (acicular) para fibras e assim aumentar suas propriedades mecânicas (Gruzleski, 1990). O uso de modificadores foi de certa maneira obscurecido pela sua tendência em aumentar a quantidade de poros, inclusive de tal forma que não ocorra qualquer efeito benéfico do modificador. Dos numerosos estudos sobre modificadores observa-se que existem dois tipos comuns de modificadores: sódio e estrôncio. Ambos causam um aumento da fração volumétrica de porosidade (Figura 2.12), densidade de poros, tamanho médio dos poros (Figura 2.13) e tamanho máximo dos poros (Figura 2.14) (Argo, 1988; Garat, 1992; Emadi, 1994; Roy, 1996 (a); Tynelius, 1993). Além disto, o aumento da fração volumétrica dos poros devido à adição do modificante é muito maior em baixas taxas de resfriamento e grande quantidade de hidrogênio. Entretanto, nota-se que, em banhos corretamente degaseificados, fundidos modificados podem atingir facilmente níveis mínimos de microporosidade.

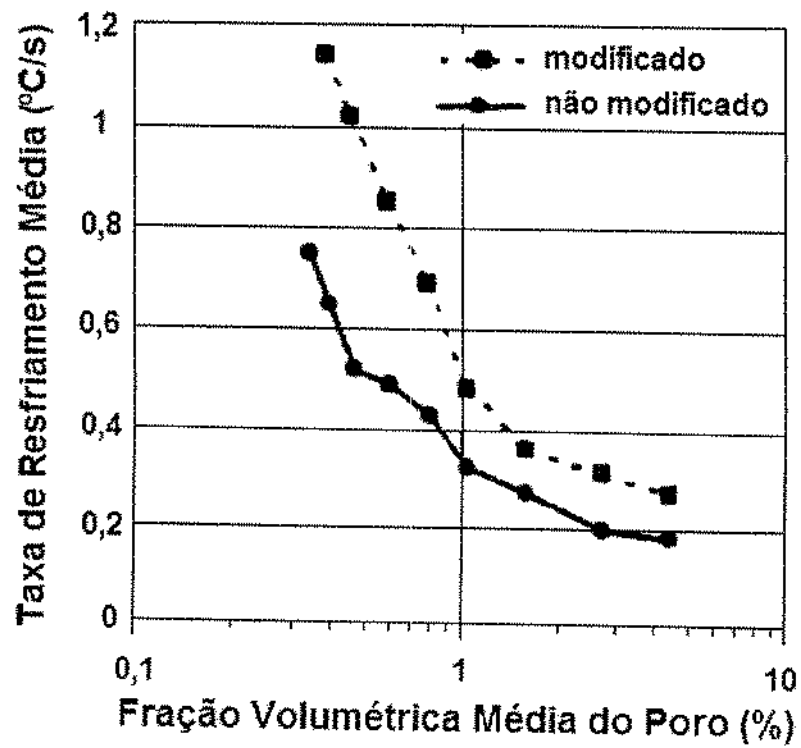


Figura 2.12: Efeito do modificador com estrôncio no nível percentual de porosidade para um fundido de A356 com um banho com $0,26 \text{ cm}^3/100\text{g}$ (adaptado de Emadi, 1994).

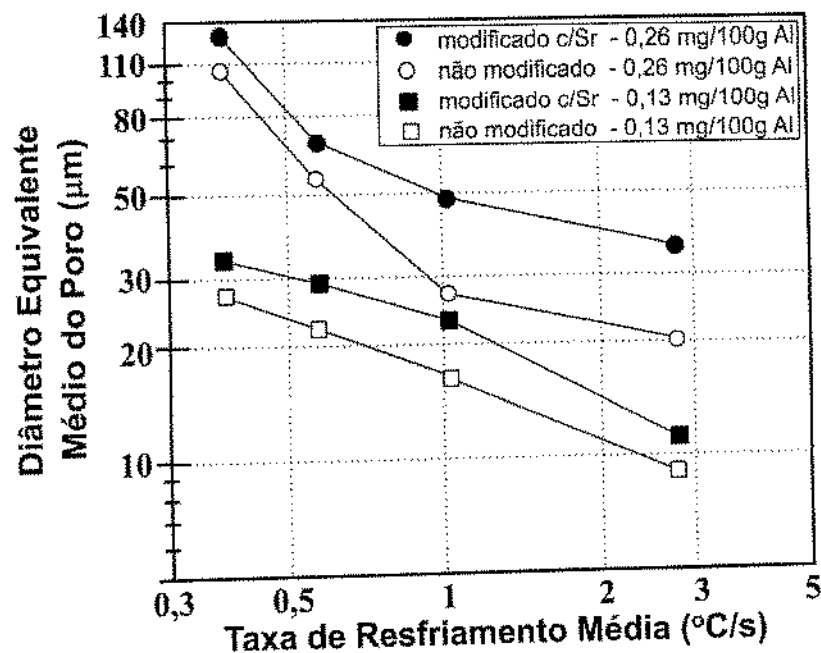


Figura 2.13: Efeito do modificador com estrôncio sobre taxa de resfriamento e quantidade de hidrogênio no tamanho médio dos poros encontrados em fundidos de liga A356 (adaptado de Emadi, 1994).

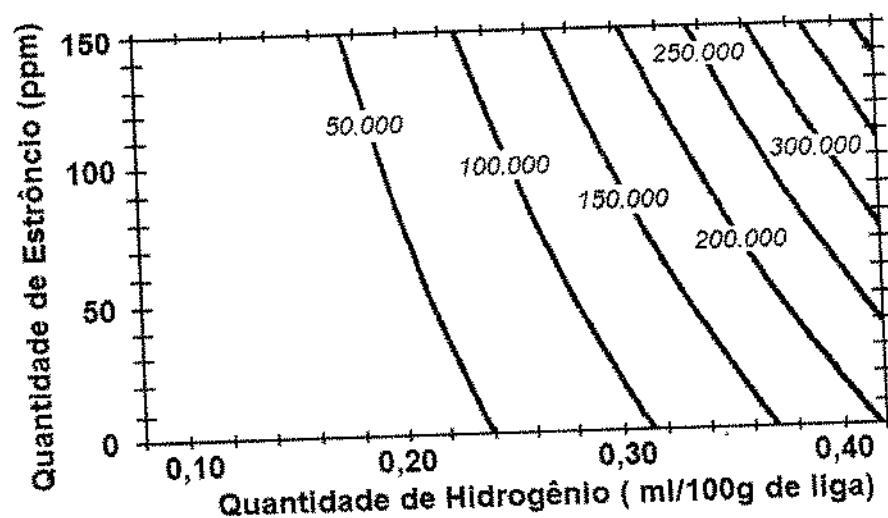


Figura 2.14: Efeito do modificador de estrôncio na área máxima do poro (μm^2) para quantidades de hidrogênio diferentes em ligas fundidas de A356 em molde permanente (adaptado de Tynelius, 1993).

O efeito do modificador na microporosidade ainda não é bem entendido embora tenha sido consideravelmente pesquisado. Algumas hipóteses têm sido propostas para explicar esse efeito, no entanto, mostraram-se inválidas ou insignificantes. Os modificadores podem influenciar a quantidade e propriedades do hidrogênio no banho (Dimayuga, 1988; Mulazimoglu, 1989; Denton, 1985) ou aumentar o intervalo de solidificação da liga modificada (Fuoco 1994). Por outro lado, permanecem três possíveis explicações para o aumento da microporosidade em produtos fundidos:

- diminuição da tensão superficial, que facilita a nucleação de porosidade (Emadi, 1993);
- alterações das relações de preenchimento interdendrítico do banho (Fuoco, 1996);
- alteração das propriedades físico/químicas das inclusões de óxidos usadas na nucleação heterogênea de microporos (Emadi, 1996).

Emadi *et al.* mediram a tensão superficial da liga A356 modificada e não modificada e observaram que ela diminui em 19%, de 0,79 N/m para 0,64 N/m com modificador (Emadi, 1993). Sugerem que esta é a razão do aumento de porosidade em banhos modificados. Deve-se observar que os resultados para a tensão superficial da liga de A356 aparentemente incorporam erro experimental significativo, pois houve discordância com outros valores publicados. Detalhes sobre suas condições experimentais são relativamente escassos.

O efeito do modificador na alimentação interdendrítica não é bem definido. Fuoco *et al.* (Fuoco, 1996) comparam a capacidade de alimentação interdendrítica em ligas A356 modificadas com estrôncio e sódio, e não modificadas. Eles mostram que existe uma forte relação entre a susceptibilidade para formação de microporosidade e a diminuição na alimentação interdendrítica em ligas modificadas com estrôncio ou sódio. Contudo, realizaram todos os seus experimentos no início da solidificação eutética, que omite as largas diferenças encontradas na formação e morfologia de fase eutética em ligas modificadas e não modificadas. Ainda assim, seu trabalho é apoiado por Uto *et al.* (Uto, 1995) que encontra que a permeabilidade de banho Al-7%Si,

modificado com sódio é menor que para banhos não modificados. Em contrapartida, Kim et al. (Kim, 1997) reportam um aumento na porcentagem de porosidade com modificador de estrôncio em fundidos alumínio-silício bem desgaseificados e relacionam isto à frente de crescimento eutética, que é mais lisa em banhos modificados, resultando num aumento da alimentação e redução da porosidade. A morfologia eutética é de particular importância já que a porosidade proveniente da contração é provável que se forme perto do final da solidificação e a alimentação interdendrítica irá ocorrer não somente entre as dendritas, mas também entre as células eutéticas.

É possível também que os modificadores com estrôncio atuem para aumentar a probabilidade da nucleação heterogênea, aumentando assim a quantidade global de poros pelo aumento do número de inclusões ou mudando sua forma, morfologia e/ou propriedades superficiais. Esta hipótese é rechaçada pelo trabalho de Emady. Ele realizou testes de filtração em pressão de ligas modificadas e não modificadas e observou que modificadores de estrôncio aumentam tanto a quantidade de inclusões do banho quanto o tamanho médio da inclusão, conforme apresentado na Figura 2.15 (Emadi, 1996).

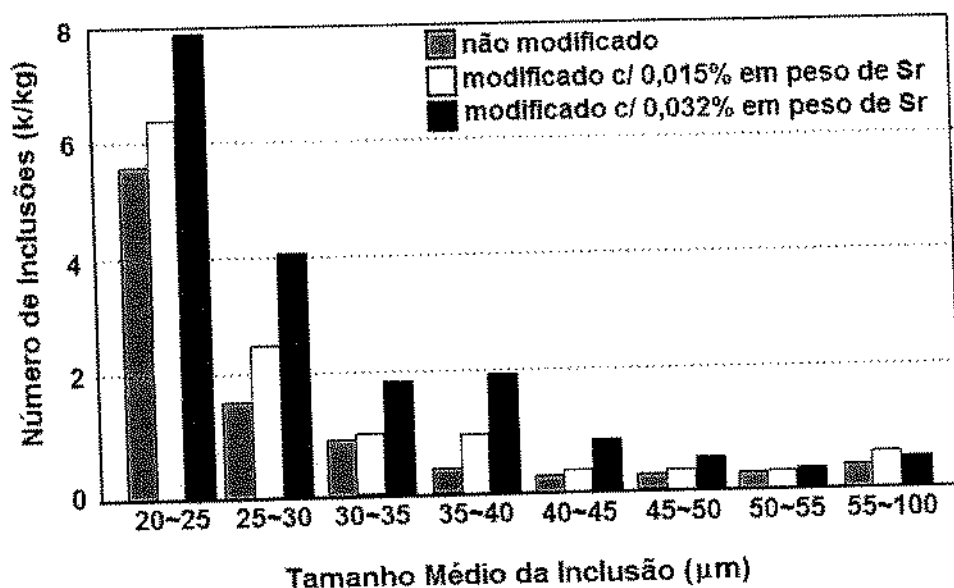


Figura 2.15: Distribuição do tamanho da inclusão antes e depois da adição de estrôncio em Al-7%Si (adaptado de Emadi, 1996).

Acredita-se que em um banho de alumínio modificado com estrôncio, exposto à atmosfera, tende a ter sua taxa de oxidação aumentada se o tempo de exposição é da ordem de poucos minutos. No entanto, em tempos longos de exposição, por exemplo, horas, o filme de óxido de ligas modificadas com estrôncio possui melhor capacidade de proteção.

2.1.3. Medidas Experimentais da Nucleação e Crescimento de Porosidade

2.1.3.1. Medidas Diretas

Embora os mecanismos de formação de poros sejam bem entendidos no nível teórico, existem poucos dados quantitativos a respeito do tempo exato ou fração sólida nos quais os poros começam a nuclear e crescer. Enquanto estudava o efeito do modificador em ligas A356, Fuoco *et al.* realizaram uma série de testes de resfriamento durante a solidificação (Fuoco, 1995). Pelo resfriamento em diferentes tempos durante a solidificação, o desenvolvimento de poros pode ser localizado (Figura 2.16).

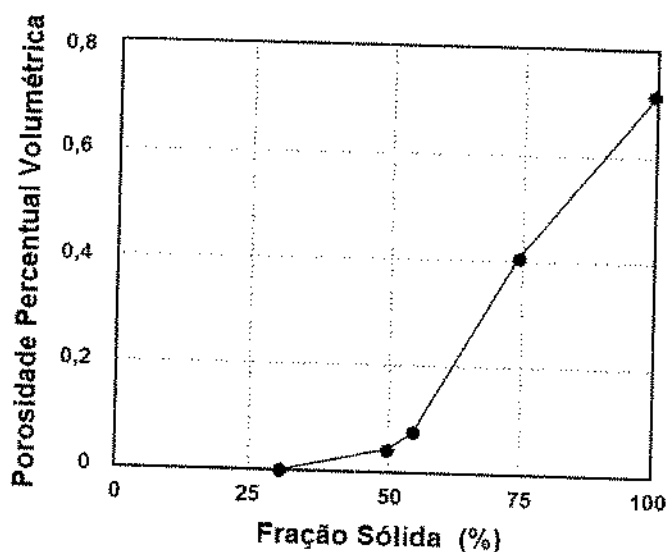


Figura 2.16: Resultado da evolução de porosidade em liga A356 durante a solidificação. A quantidade inicial de hidrogênio é $0,13 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ e o tempo local de solidificação é aproximadamente de 315 segundos (adaptado de Fuoco, 1995).

Para as condições estudadas, os resultados indicam que a porosidade não está presente antes de 50% de sólido e o crescimento é relativamente linear após 50% de sólido. Além disto, observa-se que os poros se formam antes em banhos modificados com sódio ou estrôncio em detrimento a banhos não modificados. Estes resultados são consideravelmente diferentes do que se acreditava que ocorresse, pois geralmente assumia-se que a porosidade formava-se nos estágios finais da solidificação (além de 70% de fração sólida) em virtude da ação conjunta de tensões devidas à contração e insuficiência de líquido para alimentar a solidificação. Aparentemente, pode-se induzir, desta prematura formação de microporos, que a alimentação não é fator “crítico” da formação de microporos.

Lee e Hunt (Lee, 1997 (a) e (b)), valendo-se de uma técnica radiográfica de microfoco em tempo real observaram, *in situ*, a formação de microporos em ligas de alumínio cobre (Figura 2.17).

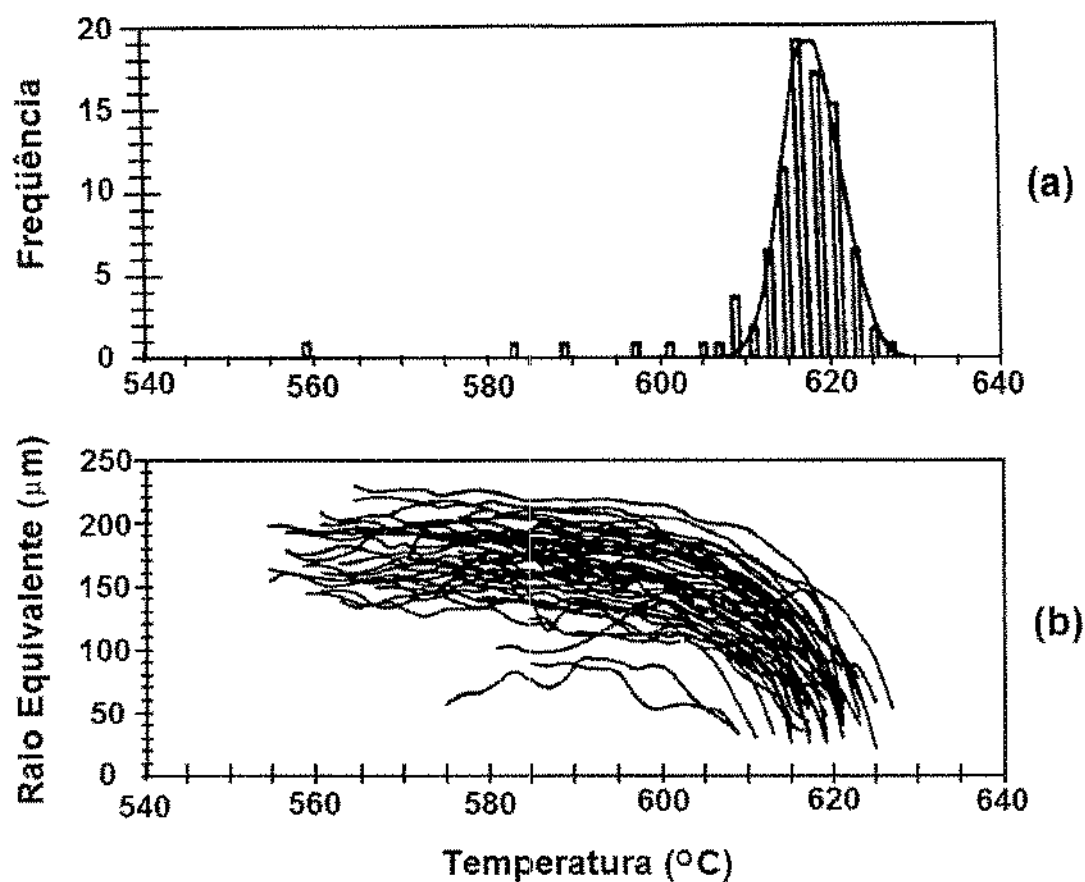


Figura 2.17: Resultados de observação em tempo real através raio-X, da formação e crescimento de poro (Lee 1997 (b)). (a) Histograma da nucleação de poro como função de temperatura para experimentos com Al-10Cu refinado. (b) Mudança do raio equivalente de alguns poros individuais utilizados no histograma (a). Considerando que a temperatura *liquidus* é 632°C, torna-se aceitável a indicação de que a porosidade se forma nos estágios iniciais da solidificação.

Esta técnica permite uma filmagem da nucleação e crescimento de microporosidade. A Tabela 2.3 sumariza os resultados.

A temperatura média de nucleação de poros é a média das temperaturas de nucleação dos poros. Baixas temperaturas médias são encontradas para os poros formados tardiamente na solidificação, ou seja, para altas frações sólidas. A temperatura máxima de nucleação de poro é a temperatura máxima na qual qualquer poro nucleia. Observa-se que a temperatura média de nucleação do poro diminui com os aumentos da velocidade de solidificação e do gradiente

térmico e aumenta com o tempo de solidificação. Uma explicação para este comportamento pode estar ligada ao fato de que com solidificação mais rápida, sobre pouco tempo para a evolução de hidrogênio do sólido para o líquido e assim atrasa a formação do poro.

Tabela 2.3: Sumário qualitativo do maior efeito visto em experimentos nas estruturas finais de poros (Lee, 1997 (a)). Setas para cima e para baixo indicam aumento e diminuição, respectivamente. NSE significa “não significativo estatisticamente” e dupla seta indica correlação de ordem quadrática ou superior.

Característica	Velocidade de Solidificação (↑)	Gradiente térmico (↑)	Tempo de solidificação (↑)	Concentração de cobre (↑)
Tamanho médio do poro	↓	↓	↑	↓
Comprimento máximo do poro	↓	↓	↑	↓
Densidade do poro	↑	↑	↓	↑
Percentagem da porosidade	↓	NSE	↑	-
Temperatura média de nucleação do poro	↓	↓↓	↑	↓
Temperatura máxima de nucleação do poro	↓	↓↓	↑	↓

Lee e Hunt (Lee, 1997 (a)) também conseguiram quantificar a quantidade de hidrogênio supersaturado que é necessária para a nucleação de microporosidade. Eles observaram que os primeiros poros nucleiam numa supersaturação de hidrogênio de 1,1 a 3, com uma média de 1,5 e um desvio padrão de 0,4. Eles também observam que, para todos os poros, a supersaturação média de hidrogênio é $2 \pm 0,5$. A supersaturação é dada pela concentração do hidrogênio interdendrítico dividida pela solubilidade. Os resultados de Lee e Hunt contemporizam e aproximam-se com os de Fuoco, segundo o qual os poros se formam nos estágios iniciais da solidificação e crescem até o final da solidificação. Além disto, concluem que o poro cresce primariamente limitado pelo tempo de difusão do gás hidrogênio no volume no entorno ao poro,

apesar de ter notado que suas amostras são particularmente bem preenchidas devido à direcionalidade de seus experimentos.

Técnicas de emissão acústica também são utilizadas para medir a nucleação de poros (Prasanna Kumar, 1985; Purvis, 1991; Henkel, 1992). A base desta técnica é que a formação de uma nova fase, no caso a formação de bolha gasosa, é acompanhada de uma liberação de energia na forma de ondas de som (Figura 2.18).

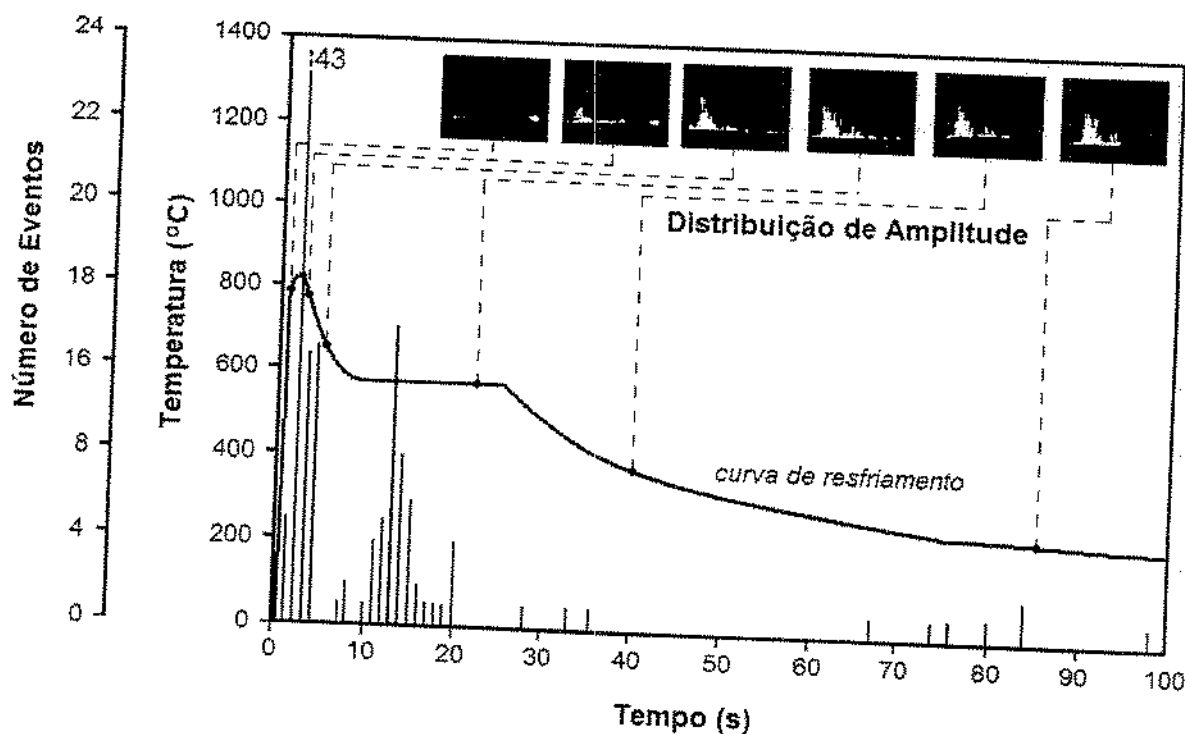


Figura 2.18: Gráfico de curva de resfriamento, eventos de emissão acústica e tempo para uma liga Al-11,6%Si contendo porosidade. O aumento do número de eventos entre 10 e 20 segundos é devido a ondas de sons causadas pela nucleação de poros. Em experimentos similares sem porosidade, este aumento não é observado. Interessante notar que a porosidade se forma relativamente cedo durante a solidificação (adaptado de Purvis, 1991).

Pela comparação de amostras que não contém porosidade com as que contém Purvis *et al.* mostraram que em ligas de Al-11,6%Si, a formação de porosidade é claramente marcada por uma pico de som em aproximadamente no meio do eutético (Figura 2.18).

Os resultados deste tipo de experimento são de particular interesse e indicam a importância relativa de diferentes mecanismos de solidificação. Além disto, também são essenciais para a concepção e validação de modelos computacionais de formação de porosidade.

2.1.3.2. Medidas Indiretas

Alguns pesquisadores utilizam medidas indiretas de nucleação e crescimento de microporosidade. Osaha *et al.* usam uma célula de carga conectada a um disco implantado em um lingote de alumínio para medir a pressão requerida para a formação do poro (Osaha, 1988). Surpreendentemente, a pressão negativa para a formação do poro na maioria dos lingotes é menor que 10^{-2} atm, embora em alguns lingotes ela seja maior que $2,4 \cdot 10^{-1}$ atm. Esta pressão relativamente baixa indica que: (a) não há grandes pressões de contração durante a solidificação e (b) a nucleação de microporos é relativamente fácil e aparenta não necessitar de grandes pressões negativas como força motriz.

Outlaw *et al.* (Outlaw, 1981) reaquecem lentamente, sob alto vácuo, lingotes de alumínio e medem os pulsos de pressão devido às rupturas dos poros encontrados na superfície do lingote. Por este método, tanto a distribuição dos poros no lingote, como a quantidade de hidrogênio em cada poro, podem ser verificadas. Conhecendo o tamanho do poro e a quantidade de hidrogênio em cada poro, pode-se aplicar a lei do gás ideal para calcular a pressão de gás dentro de cada poro. Seus cálculos indicam que a pressão do gás dentro do poro varia de 184.411,5 a 243.180 Pa (1,82 a 2,4 atm) a 27°C ou aproximadamente 729.540 Pa (7,2 atm) no ponto de fusão. Esta pressão relativamente alta deve-se à difusão de hidrogênio através do sólido para o poro após a solidificação. Isto pode aumentar consideravelmente a pressão no poro (numa maneira similar às bolhas de hidrogênio em ânodos de cobre ou placas de aço).

O recozimento e homogeneização de fundidos de alumínio está muito associado com o aumento da quantidade de microporosidade, às vezes chamada de porosidade secundária (Figura 2.19Figura 2.19).

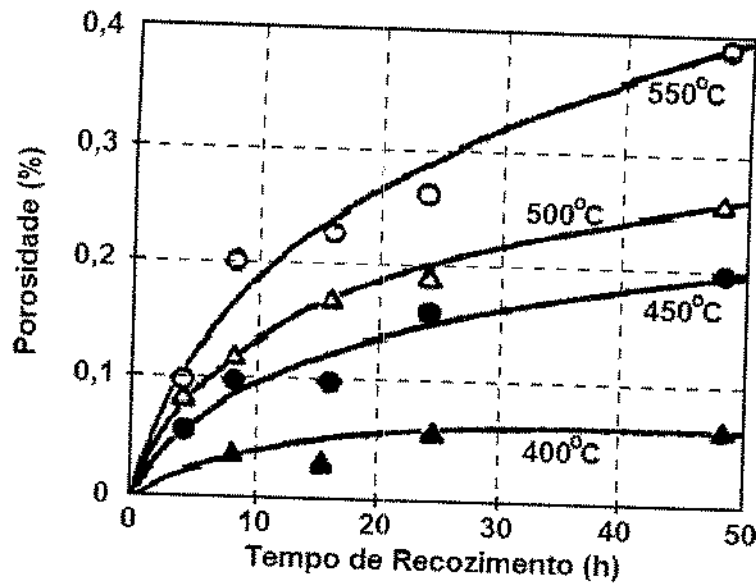


Figura 2.19: Desenvolvimento de porosidade em barras extrudadas de alumínio comercialmente puro (99,99%) através do aquecimento. A quantidade de hidrogênio é de $0,4 \text{ cm}^3/100\text{g}$ (adaptado de Anyalebechi, 1994).

Este aumento é atribuído à nucleação de novos poros e também ao crescimento de poros pré-existent (Anyalebechi, 1994). A nucleação e/ou crescimento da porosidade secundária são induzidas pela difusão de hidrogênio, previamente “preso” numa forma supersaturada durante a solidificação, da solução sólida para os poros. Anyalebechi *et al.* observam que pequenos níveis de hidrogênio ($0,03$ a $0,06 \text{ cm}^3/100\text{g}$) são suficientes para nuclear um poro novo. Outlaw *et al.* mediram a quantidade de hidrogênio encontrado em poros de amostras de alumínio com alta pureza e concluem que contêm somente perto de 30% de hidrogênio total presente na amostra (Outlaw, 1981). Estes resultados implicam que uma fração do hidrogênio presente no fundido não participa da formação da microporosidade durante a solidificação, mas permanece “presa” na solução sólida. Presume-se que a quantidade de hidrogênio em solução sólida depende largamente da taxa de resfriamento. O resfriamento rápido não dá tempo suficiente para a difusão

de hidrogênio do metal para o poro, resultando numa grande quantidade de hidrogênio remanescente em solução sólida uma vez que a solidificação está completa.

2.1.4. Efeito da Porosidade nas Propriedades dos Materiais

A macroporosidade reduz a seção transversal efetiva do metal e contribui para a concentração de tensões, e ocasiona o aumento da tensão efetiva e potencialização da falha prematura do material (Cáceres, 1995). Estas falhas, porém, são mais comuns em materiais nos quais são aplicadas cargas variadas e/ou cíclicas, ou seja, a macroporosidade influencia principalmente as propriedades dinâmicas dos materiais. Esta influência também é verificada para microporos maiores que 0,2 mm de comprimento (Berry, 1995). A propriedade mecânica estática mais afetada pela presença de porosidade é a ductilidade (Samuel, 1999). De uma forma geral, a importância da presença de poros nas propriedades mecânicas dos materiais está relacionada ao seu tamanho e formato. Quando uma porosidade assume a forma do líquido interdendrítico remanescente da solidificação, os fatores de concentração de tensão resultantes tomam-se elevados (Berry, 1995).

Na concepção de um componente fundido, normalmente é aplicado um “fator de correção” que compense a variação das propriedades mecânicas devido à presença de microporosidade. Este fator de correção aumenta o fator de segurança em duas a três vezes, quando comparado com o mesmo material fabricado sobre outro processo. Isto implica, provavelmente, em componentes mais pesados e, às vezes isto faz com que o fundido seja menos competitivo quando comparado com outros processos, tal como o forjamento, por exemplo.

Conforme mencionado, a presença de poros efetivamente reduz a seção transversal e conduz a uma concentração de interna de tensões ocasionando uma diminuição na tensão máxima e na ductilidade. Enquanto este efeito é aparente em fundidos com uma quantidade excessiva de poros, pequenas frações volumétricas de poros, comumente encontradas em fundidos, possuem um efeito desprezível (Young, 1981). Observa-se que a fração de área de porosidade encontrada em superfícies de fratura pode ser várias vezes maior que a média volumétrica, indicando que esta fratura ocorre em áreas que contêm quantidades de poros acima da média (Cáceres, 1996).

Um aumento na quantidade de poros encontrados na superfície de fratura é relacionado à diminuição nas propriedades de tração, indicando que a fração em área, de porosidade em uma dada seção transversal de uma amostra determina as relações de tensão. Possivelmente o mais significativo efeito da microporosidade é a redução das propriedades de fadiga de ligas fundidas. A presença de poros efetivamente elimina a fase inicial de fratura do processo de fadiga. Altas concentrações de tensões, encontradas no entorno de poros, fazem com que elas atuem como pontos de nucleação de fratura (Skallerud, 1993) com poros grandes sendo mais prejudiciais do que os menores (Stanzl-Tschegg, 1993). Além disto, a taxa de crescimento de trinca de fadiga é marcadamente aumentada pela presença de porosidade (Rading, 1994). Quando a trinca alcança um poro há um salto intermitente no comprimento da trinca, em quantidade igual à dimensão do poro e na direção de avanço da mesma. Rading *et al.* (Rading, 1994) também relatam que a forma do poro é extremamente importante. Formas irregulares de poros, com extremidades relativamente agudas, podem causar o início de fraturas internas secundárias à frente da fratura principal. Por estas razões, poros isolados com morfologia esférica têm uma influência muito menor na vida de fadiga, se comparados com aqueles interconectados ou de morfologias irregulares.

Estanqueidade é a habilidade de um determinado componente de conter um gás ou líquido sem vazar. Partes com grandes quantidades de microporosidade geralmente têm dificuldades em obter níveis adequados de estanqueidade porque os microporos interconectados podem atuar como canais para passagem do fluido. Embora isto seja de importância industrial, a literatura não apresenta trabalhos significativos a este respeito. Uma notável exceção talvez sejam as pesquisas realizadas por Kulunk (Kulunk, 1996), que mostram que a estanqueidade de placas fundidas sob pressão (*die casting*) diminui com o aumento dos níveis de microporosidade (Figura 2.20Figura 2.20).

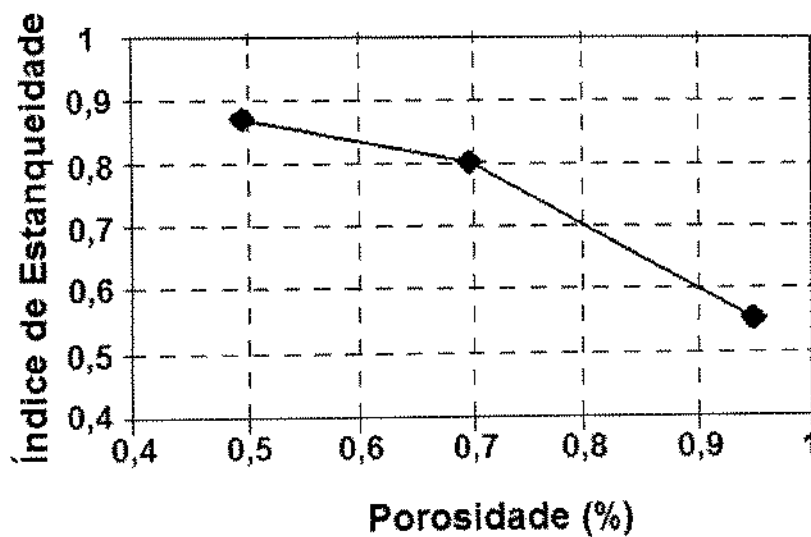


Figura 2.20: Estanqueidade de uma placa de alumínio A380 em função da percentagem de porosidade (adaptado de Kulunk, 1996).

Outro importante problema relacionado à porosidade, no entanto de quantificação mais difícil é o acabamento superficial de componente com excesso de poros. A usinagem do componente pode revelar a microporosidade e tornar o componente inaceitável. Isto é especialmente verdade se o componente é posteriormente pintado ou revestido, pois a microporosidade superficial pode ocasionar bolhas durante a operação de secagem. Já se o componente não é usinado ou pintado, a bolha superficial pode ocorrer durante o tratamento térmico. O hidrogênio contido nos microporos infla com o aumento da temperatura e causa um inchaço no metal tratado sobrejacente. Este efeito é geralmente observado após o final do recozimento intermediário ou após o tratamento de solubilização preparatório para o tratamento de precipitação (Talbot, 1975). Inclusive, esta é a causa pela qual componentes feitos em fundição sob pressão, que contêm grande quantidade de microporosidade, são geralmente considerados não tratáveis termicamente.

2.2 Modelagem da Porosidade

Inúmeros modelos têm sido desenvolvidos objetivando-se o melhor entendimento da formação e desenvolvimento dos poros. Lee et al. (Lee, 2001 (a)) discutem as cinco diferentes abordagens de pesquisa em desenvolvimento e concluem relacionando algumas de suas limitações, conforme apresentado na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Modelos e respectivas limitações empregados na busca pelo entendimento da nucleação e desenvolvimento de poros (Lee, 2001(a)).

Modelos	Limitações
Analíticos	Aplicável somente em solidificação direcional;
Modelos Empíricos (<i>Criteria Functions</i>).	Incapacidade de extrapolação para outros processos ou ligas.
Soluções numéricas determinísticas: <i>lei de Darcy</i> , equação da continuidade, equação conservativa (massa e energia).	Não aplicável para morfologia dos poros.
Crescimento controlado pela difusão do hidrogênio e interações entre o sistema gás-sólido.	Apresenta apenas valores médios.
Associam aproximações estocásticas e definições determinísticas (equações da continuidade).	Não incorporam a contração e exigem muito tempo de processamento.

O **ANEXO** apresenta uma tabela completa com os principais modelos apresentados. O equacionamento global do fenômeno da nucleação e crescimento de poros deve resolver uma série de condições físicas, como por exemplo:

- campo térmico;
- campo de fluxo (para pressão, calor e transporte de massa);

- distribuição de concentração do soluto, tanto o elemento de liga quanto do hidrogênio;
- fração solidificada;
- nucleação e crescimento de bolhas de gás; e
- desprendimento de poros além do campo dos grãos em crescimento.

Um modelo ideal deve incluir todos estes fenômenos porém, devido à complexidade do sistema, cada um dos tipos de modelos citados ou alguma destas hipóteses e negligencia as outras. A validade de cada modelo depende da liga, do processo e do projeto do sistema.

Considerando o número de tentativas de modelagem da formação de poros, conforme descrito a seguir, é de se estranhar que não exista um modelo universal, aceito e demonstrado como correto. Pela comparação dos modelos com os dados experimentais ainda aparecem diferenças significativas entre eles. Isto reflete-se na falta de modelos comerciais. Além das várias razões já citadas, existem duas que são de vital importância e fortemente relacionadas à eficiência e sucesso do modelo:

(a) Conhecimento limitado das propriedades físicas, químicas e metalúrgicas das ligas. A maioria das propriedades necessárias para o balanço térmico, como condutividade térmica, calor específico e calor latente de fusão, são conhecidas e relativamente fáceis de se medir. Por outro lado, cálculos de contração volumétrica e equações de balanço de massa possuem uma variedade de parâmetros desconhecidos. Os valores mais básicos de massas específicas, de sólido e líquido não estão definidos para a maioria das ligas de fundição enquanto que propriedades mais complicadas como as permeabilidades só foram superficialmente analisadas. Além disto, não se pode esquecer que estes valores não são constantes e variam com temperatura e composição. A permeabilidade também varia com tamanho do grão, espaçamentos dendríticos e características de solidificação do componente. Para o balanço de massa do hidrogênio a situação é semelhante.

Embora a solubilidade do hidrogênio seja bem conhecida, sua difusividade no alumínio líquido só foi medida uma vez e apenas para alumínio puro (Campbell, 2003). O efeito dos elementos de liga na difusividade ainda é desconhecido. Outros parâmetros que governam o crescimento dos poros também são desconhecidos ou não plenamente medidos. Um exemplo seria a tensão superficial do alumínio líquido. Devido à sua relação com o tamanho do poro, valores precisos desta tensão são necessários para a modelagem da formação de microporos. Neste caso, acredita-se que a adição de elementos de ligas secundários atue marcadamente nesta tensão.

(b) Escassez de dados experimentais sobre a formação da microporosidade durante a solidificação. Na seção anterior, apresentou-se uma série de trabalhos sobre medidas de nucleação e crescimento de porosidade. Vários parâmetros são necessários para o sucesso na modelagem da formação de microporos. Entre eles destacam-se: fração sólida em que cada porosidade nucleia, taxas de crescimento, número de núcleos e níveis de supersaturação de hidrogênio. Estas informações são necessárias para um tratamento matemático mais preciso e, por consequência, a diminuição de hipóteses imprecisas. Por exemplo, a supersaturação requerida para a nucleação de um poro determina quando a porosidade irá se formar e como ela vai crescer. Uma hipótese imprecisa sobre a supersaturação necessária irá induzir a erros em todo o modelo. No entanto, a supersaturação não pode ser diretamente medida e deve ser calculada a partir de temperaturas de nucleação determinadas experimentalmente ou de frações solidificadas.

2.2.1. Soluções Analíticas

Os modelos analíticos têm sido usados extensivamente na procura do entendimento do processo de formação e crescimento dos poros, porém, historicamente, baseiam-se na formação da microporosidade induzida pela contração. Seus resultados não viabilizam aplicações em componentes industriais, de geometrias complexas, pois, geralmente assumem gradiente térmico e velocidade de solidificação constantes, e distorcem a determinação de parâmetros importantes, tal como a velocidade de preenchimento de metal líquido. As soluções analíticas variam desde exatas até assintóticas aproximadas.

Em soluções analíticas, a força motriz (no caso, a contração volumétrica) é quantificada analiticamente assumindo-se uma analogia entre o fluxo interdendrítico e fluxo em um conjunto de canais (tubos), matematicamente descritos pela equação de *Hagen-Poiseuille* (Blazek, 2001) quando da consideração de fluxo laminar. Como o fluxo interdendrítico não é direto, insere-se um fator de “tortuosidade”.

2.2.1.1. Modelo do Canal

Piwonka (Piwonka, 2002), além de ignorar a dissolução de gás no metal e considerar apenas metais puros e ligas diluídas, assume um canal líquido central em geometria cilíndrica com alimentação unilateral. Este canal líquido estreita-se em função da profundidade de preenchimento. A pressão do líquido contido no canal diminui ao longo de seu comprimento, em função do atrito. Em dado instante, a insuficiência de líquido para compensar a contração proveniente da solidificação na extremidade do canal, induz uma pressão nula e há formação de uma cavidade com geometria igual a do líquido existente no instante final da solidificação local. De fato, seu modelo apresenta-se na forma de perda de carga ao longo do canal, no caso, perda de pressão e identifica a formação de um poro no instante de pressão nula, segundo a expressão:

$$\Delta P = \frac{\rho}{g} \cdot \frac{64 \beta \eta^4 \cdot P^2}{\omega^4} \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{\beta f P}{3 r} \right), \quad [2.23]$$

em que:

ΔP : variação da pressão ao longo da barra;

ω : raio do canal líquido;

P : distância a partir do início da barra;

ρ : massa específica do metal líquido;

f: fator de atrito;

η : relação de propriedades térmicas do metal e do molde;

g: aceleração da gravidade; e

β : variação volumétrica devida à solidificação.

O autor demonstra que as variações entre medidas experimentais (tanto em molde de areia ou tubo de vidro temperado Pirex®) e valores calculados desviavam-se menos de 10%, e identifica esta expressão como aceitável na previsão tanto do tamanho e localização de poros em alumínio (desgaseificado), magnésio e estanho como na presença de núcleos de poros em cobre e ferro.

2.2.1.2. Modelo do Meio Poroso

A presença de um intervalo de solidificação implica na formação de uma região bifásica, e desclassifica a consideração de um único canal de alimentação líquida para o metal a ser solidificado, conforme hipóteses do modelo do canal. Por vezes, nesta região desenvolvem-se dendritas, identificando assim uma rede coerente. Piwonka (Piwonka, 2002) introduz o conceito de equivalência do fluxo líquido nos canais interdendríticos com um fluxo em meio poroso. Assim, espera-se a formação de poros quando:

$$P_g + P_r > P_{st} + P_A + P_h, \quad [2.24]$$

em que:

P_g : pressão do gás presente em solução;

P_r : pressão de resistência ao fluxo na malha dendrítica;

P_{st} : pressão resistiva de crescimento do poro, relacionada à energia superficial deste;

P_A : pressão atmosférica; e

P_h : pressão conjugada entre metalostática e aplicada ao sistema.

A pressão do gás presente em solução pode ser determinada pela seguinte relação:

$$P_g = \left\{ \frac{C_i}{K_L [f_L (1-k) + k]} \right\}^2. \quad [2.25]$$

A constante de solubilidade do líquido (K_L) é:

$$K_L = \frac{C_L}{\sqrt{P_g}}. \quad [2.26]$$

O coeficiente de distribuição do gás é:

$$k = \frac{K_s}{K_L}, \quad [2.27]$$

sendo:

C_i : concentração inicial do gás dissolvido;

f_L : fração líquida.

Em virtude de considerações geométricas, a pressão resistiva da malha dendrítica ao fluxo pode ser aproximada considerando um modelo análogo ao imposto pelo método do canal, ou seja,

molde cilíndrico com alimentação lateral porém, com vários (n) canais líquidos. A determinação de n é feita através do quadrado do espaçamento dendrítico primário, ou seja:

$$P_s = \frac{32.\mu.\gamma'\lambda^2.L^2.\tau^2}{r^4.\pi.R^2n}, \quad [2.28]$$

em que:

γ' : fator de correção, relacionado à contração e aos momentos resultantes;

λ : constante de fluxo de calor (relacionada à liga e ao molde);

τ : “tortuosidade” da malha dendrítica nos canais;

r: raio do canal dendrítico; e

R: raio do molde;

A consideração da superfície do poro aproximadamente esférica permite o equacionamento da pressão resistiva de crescimento do poro, relacionada à sua tensão superficial, na seguinte forma:

$$P_{st} = \frac{2.\sigma}{r}, \quad [2.29]$$

em que:

σ : tensão superficial entre o metal líquido e o gás; e

r' : raio da bolha esférica.

Seus resultados numéricos mostraram bastante satisfatórios na previsão da largura dos poros, quando comparados com os obtidos experimentalmente e são aplicáveis a ligas com longos e médios intervalos de solidificação.

2.2.2. Soluções Paramétricas ou Empíricas (*Criteria Functions*)

Funções paramétricas são regras simples que relacionam condições locais, medidas ou estipuladas experimentalmente, com a potencialidade de ocorrência de um determinado fenômeno. No caso da formação de poros, estas relações não são recentes e remontam da década de 50 quando se incrementaram os critérios de dimensionamento de canais para o caso de distância de enchimento na prevenção de linha central de rechupe em aços. Os parâmetros térmicos usados, geralmente em funções critério, como taxa de resfriamento, gradiente térmico e velocidade das isothermas, possuem magnitude muito pequena e provavelmente são sensíveis a erros computacionais. Como o interesse está centrado sobre valores críticos locais da função critério, a variação do contato térmico metal/molde e a dependência da localização exata devem ser examinadas com muito cuidado (Huang, 1998). Neste trabalho, após analisar experimentalmente várias funções critério, os autores determinam que os resultados possuem uma dispersão muito grande pois foram obtidos através de medidas de massa específica.

Com uma abordagem diferente, Tynelius (Tynelius, 1993) analisa estatisticamente uma grande quantidade de dados experimentais e desenvolve um modelo a partir da análise individual de alguns parâmetros de influência do processo e suas interações. Conclui que os parâmetros térmicos mais apropriados para prever a ocorrência da porosidade são o tempo local de solidificação e a velocidade da isoterma *liquidus* em função do teor de hidrogênio.

Na Tabela 2.5, é apresentada uma relação de várias funções paramétricas encontradas na literatura.

Tabela 2.5: Critérios usados na previsão da formação de poros (Piwonka, 2002; Hardin, 2000).

Método	Critério para formação de poro
Distância de enchimento	Comprimento de enchimento > valor crítico
Temperatura <i>solidus</i>	$T > T_s$ quando $f_s = 0,9$
Fração solidificada	$f_s > \text{valor crítico}$
Gradiente crítico	$\left. \frac{\partial f_s}{\partial x} \right _{f_s=1}^{\text{liquido}} > \text{valor crítico}$
Pressão crítica no líquido	$P < \text{valor crítico}$
Gradiente de temperatura ($U = \text{velocidade do fluxo interdendrítico}$)	$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right _{f_s=1}^{\text{liquido}} < \text{valor crítico}$ $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^{1/2} \right _{f_s=1}^{\text{liquido}} < \text{valor crítico}$ $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^{1/4} (U)^{1/2} \right] \right _{f_s=1}^{\text{liquido}} < \text{valor crítico}$

2.2.3. Soluções Numéricas das Equações Conservativas e da Continuidade

Na modelagem matemática global do fenômeno da formação e crescimento de poros, torna-se necessária, em função do rigor matemático, a inserção conjunta de equações diferenciais que descrevam o comportamento do sistema. Neste contexto, as equações conservativas e da continuidade apresentam-se inseridas. A aplicação da equação de conservação da quantidade de movimento para fluidos viscosos e newtonianos em meios porosos é realizada a partir da utilização da *lei de Darcy*, relação empírica que determina o fluxo líquido entre cavidades de um meio poroso e considera ainda os efeitos de capilaridade. A *lei de Darcy* é dada pela seguinte equação (Whitaker, 1986):

$$\bar{v} = -\frac{K}{\mu}(\nabla P - \rho g), \quad [2.30]$$

em que:

$\bar{v}$: velocidade média;

K: permeabilidade do meio poroso;

μ : viscosidade cisalhante; e

∇P : Gradiente da pressão;

A equação é aplicável na região de preenchimento interdendrítico (Piwonka, 2002). Com o desdobramento da solidificação, o gás é rejeitado para o líquido, e aumenta a pressão de equilíbrio do gás no meio. A bolha de gás nucleada pode expandir contra a pressão mecânica e a tensão superficial, determinando uma pressão crítica de equilíbrio do gás:

$$P_g = P_e + \frac{4 \cdot \sigma}{\lambda_1 \cdot f_L}, \quad [2.31]$$

sendo:

λ_1 : espaçamento dendrítico primário.

A determinação da equação anterior é viabilizada na medida em que se negligencia o transporte convectivo de calor, e permite a resolução separada da equação de transferência de calor. Assim, a determinação do campo térmico, realizada *a priori*, considera a fração sólida variando de acordo com a equação de Scheil. A associação com a velocidade da *lei de Darcy* encontra-se no termo de fração sólida, pois corresponde à permeabilidade do meio poroso. Subseqüentemente, insere-se a equação de *Darcy* na equação da continuidade, relacionando assim a redução volumétrica, devido à contração, ao preenchimento líquido e crescimento do poro:

$$\left(\frac{\rho_s}{\rho_L} - 1 \right) \frac{\partial f_L}{\partial t} - \frac{\partial f_L v_i}{\partial x_i} + \frac{\partial f_p}{\partial t} = 0, \quad [2.32]$$

em que:

f_p : fração de poro; e

v_i : velocidade na direção i .

Esta relação, aliada à *lei de Darcy*, permite a correlação entre pressão e fração de poro. Se não existe poro formado, verifica-se a pressão e se há supersaturação suficiente para ocorrer nucleação. Para tal, associa-se a pressão de gás dentro do poro (P_g) com a equação de conservação de hidrogênio, assumindo o coeficiente de partição de hidrogênio em acordo com a regra da alavanca, na forma:

$$C_o^H = (1 - F_L) C_s^H + F_L \cdot C_L. \quad [2.33]$$

Adiciona-se à equação anterior, um termo relativo à concentração da massa de hidrogênio no poro, relativo ao volume da porosidade, resultando:

$$C_0^H = (1 - F_L)C_s + f_L.C_L + \alpha \frac{P_g.C_v}{T}. \quad [2.34]$$

Kubo e Pehlke (Kubo, 1986) em trabalho pioneiro, valendo-se desta aproximação da *lei de Darcy* e assumindo que a porosidade se forma quando a pressão de equilíbrio do gás no metal líquido excede a pressão mecânica em algum ponto dentro da zona pastosa, determinam a pressão local do metal através de diferenças finitas na forma explícita. Valendo-se da relação de pressões apresentada para modelos analíticos, determinam a pressão do gás. Sua principal aproximação refere-se a um diâmetro inicial do poro igual à metade do espaçamento dendrítico secundário, conforme o desenho esquemático da Figura 2.21.

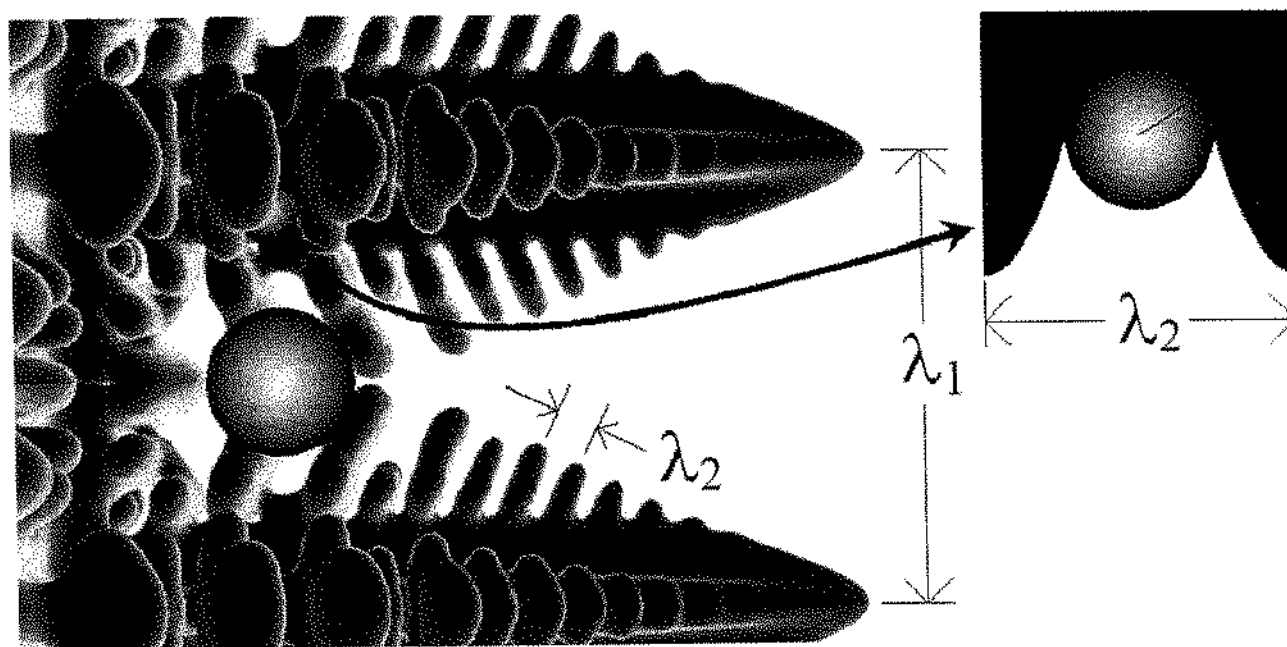


Figura 2.21: Desenho esquemático da nucleação de poro entre braços dendríticos secundários. No detalhe, a nucleação e o crescimento deste e, em primeiro plano, seu desprendimento (elaborada pelo autor).

Considerando a formação do poro, a associação das Equações 2.29 e 2.30 pode estabelecer também o fluxo líquido, que, se positivo, permite o cálculo de P e P_g pela utilização do valor de f_v no instante anterior. O valor de f_v no instante atual é determinado pela associação da Equação 2.34 com a *lei de Sievert* que postula que a pressão parcial de um gás (P) é proporcional a sua solubilidade (S), conforme a expressão:

$$S \propto f_H \cdot \sqrt{P}, \quad [2.35]$$

em que:

f_H : coeficiente de interação de hidrogênio.

Já para o caso de fluxo negativo, determina-se a fração de vapor pela utilização das pressões anteriormente calculadas inseridas nas Equações 2.29 e 2.31. Então, calcula-se P_g pelas Equações 2.34 e 2.35. O cálculo da P_m decorre da consideração inicial:

$$P_m = P_g - \frac{2\gamma_{gl}}{r}. \quad [2.36]$$

2.2.4. Modelos Associativos de Crescimento Controlado pela Difusão de Hidrogênio e Sistemas Gás-Sólido

Muito embora os modelos apresentados anteriormente, considerando a contração como fator marcante na nucleação e crescimento do poro, apresentem boas aproximações com medições experimentais, alguns autores têm concluído que a difusão de hidrogênio também influencia significativamente a nucleação e crescimento do poro. Inclusive Lee e Hunt (Lee, 1997 (a)), ao analisarem a nucleação e o crescimento de poros com o auxílio de raios-X, concluem que, para pequenas regiões pastosas (<20 mm), a formação de microporos é dominada pela difusão de gás. Este tipo de modelo geralmente assume uma distribuição periódica regular de poros, nucleados ao mesmo tempo. Além disto, também especifica que a concentração de hidrogênio no líquido aumenta uniformemente e que o coeficiente de difusão do hidrogênio varia em função da

fração sólida. Na Figura 2.22, apresenta-se um desenho esquemático que representa o conjunto de hipóteses assumidas.

Estas hipóteses viabilizam a aplicação da segunda lei de Fick em coordenadas esféricas, conforme a expressão (Lee, 1997 (b)):

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \frac{1}{r_\theta^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r_\theta^2 \frac{\partial C_H}{\partial r_\theta} \right) + S_t, \quad [2.37]$$

em que:

D_H : coeficiente de difusão do hidrogênio;

r_θ : coordenada radial;

S_t : termo fonte da equação diferencial, que representa a rejeição de hidrogênio determinada pela taxa de resfriamento.

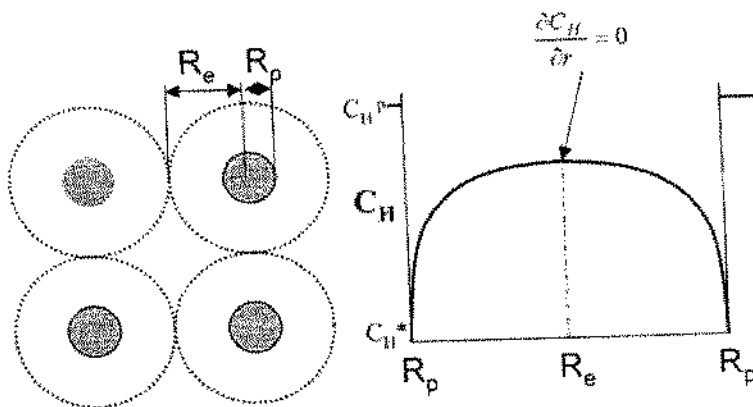


Figura 2.22: Desenho esquemático das hipóteses assumidas no modelo de crescimento controlado por difusão: à esquerda, apresenta-se a distribuição uniforme dos poros com o respectivo campo de concentração de hidrogênio nula e, à direita, o perfil de concentrações dentro de cada campo.

A boa aproximação encontrada com medições experimentais contrasta com o fato do modelo não utilizar soluções de fluxo de líquido. Infelizmente, estes modelos possuem duas grandes limitações: não resolvem a natureza estocástica de nucleação do poro e não consideram a influência da contração no crescimento dos poros.

2.2.5. Modelos Estocásticos de Nucleação Associados à Soluções Contínuas da Difusão

Os modelos estatísticos são utilizados em associação com modelos de crescimento controlado por difusão, que se utilizam de métodos estocásticos de nucleação dos poros e assim, superando uma das principais limitações dos modelos de difusão. A rotina de desenvolvimento dos modelos estocásticos de nucleação começa com a definição de uma forma funcional de relação entre nucleação e parâmetros de processo. Lee e outros autores (Lee, 1997 (a); Atwood, 1999) empregando a técnica de raios X, determinaram medidas experimentais da taxa de nucleação de poros em ligas de Al-Cu e Al-Si. Baseado nestes experimentos, Lee *et al.* (Lee, 1997 (a)), associam um modelo contínuo de difusão de hidrogênio a um modelo estocástico de nucleação de poros. O sistema modelado é uma liga Al-Cu com solidificação dendrítica colunar. Os autores observaram experimentalmente que os microporos nucleiam quando a supersaturação de hidrogênio atinge valores na ordem de 0,2, com desvio padrão de 0,5. Concluem que os poros de hidrogênio nucleiam heterogeneamente, possivelmente em óxidos, ou crescem de bolsas de gás não solúvel confinadas em fendas de óxidos ou outras inclusões. Desta forma, eles implementam um modelo estocástico de nucleação do poro, baseado no nível de supersaturação, dado pela expressão:

$$\frac{C_L}{S_H} > SS_n, \quad [2.38]$$

em que:

C_L : concentração local de hidrogênio no líquido;

S_H : solubilidade (em unidades de concentração); e

SS_n : supersaturação requerida para nucleação.

O potencial local de cada núcleo é determinado randomicamente. Apesar do valor da supersaturação ser determinado randomicamente, é baseado nas distribuições medidas experimentalmente. A concentração de hidrogênio é determinada usando o método de volumes finitos em coordenadas cartesianas para resolver uma extensão da segunda *lei de Fick* no metal solidificando, que inclui a partição do hidrogênio entre o líquido e o sólido, dada pela expressão:

$$\frac{\partial}{\partial t} [C_L (\rho_L F_L + k_H \rho_S f_S)] = \nabla \cdot (\rho_L D_e \nabla C_L) + R_H, \quad [2.39]$$

em que

k_H : coeficiente de partição do hidrogênio;

D_e : coeficiente difusivo efetivo; e

R_H : termo fonte da equação diferencial, que representa a geração ou o consumo de hidrogênio do metal pelos poros.

Os autores utilizam a equação de Scheil para determinar a fração solidificada necessária na equação anterior e também, determinam um superesfriamento na ponta da dendrita pela equação analítica de Hunt *et al.* (Hunt, 1996). Ela é determinada a partir de um modelo numérico do crescimento dendrítico colunar. Neste trabalho, os autores também determinam equações para estabelecer uma previsão do espaçamento dendrítico primário. Na análise de porosidade, eles usam estes valores de espaçamento para restringir o crescimento dos poros entre as dendritas colunares. Os poros são inicialmente considerados esféricos até o momento em que saem das dendritas colunares, sendo então tratados como cones segmentados hemisfericamente cortados. A principal vantagem do modelo proposto, além de determinar a densidade e tamanho médio dos poros, é a previsão dos poros em função de seu tamanho. Notam, também, que o modelo se desvia dos

resultados experimentais na medida em que se reduz a velocidade de solidificação, provavelmente devido à quebra de dendritas primárias ou devido ao efeito dos poros no crescimento dendrítico. Vários trabalhos têm sido apresentados lançando mão de técnicas estocásticas associadas com modelos determinísticos. Um incremento em relação ao proposto por Lee consiste, além do crescimento e formação de poros, na utilização da rotina para prever o crescimento granular (Gandin, 1994; Rappaz, 1993; Conley, 2000; Brow, 1998; Nastac, 1998).

Capítulo 3

Macrossegregação na Solidificação

A solidificação é uma importante forma de processamento de metais e ligas. Grande parte dos componentes mecânicos metálicos passa em pelo menos alguma das etapas de sua fabricação por processos que envolvam fusão e solidificação. Ela é definida como sendo o procedimento inverso ao da fusão, ou seja, a mudança de estado do material, de líquido para sólido. A dificuldade no entendimento desta complexa transformação decorre da atuação conjunta de fatores cinéticos, térmicos, químicos e termodinâmicos inseridos na transformação líquido/sólido. Na análise da solidificação, objetivando o entendimento da macrossegregação inversa, torna-se fundamental a definição dos principais fatores de influência.

3.1 Coeficiente de Distribuição do Solute

Ao se atingir o equilíbrio termodinâmico heterogêneo entre líquido e sólido, as soluções sólidas cristalinas contêm uma quantia diferente de soluto que as soluções líquidas relacionadas. Esta diferença em composição, combinada com a lenta difusão em estado sólido, resulta nos vários padrões de segregação em ligas fundidas. A análise deste fenômeno pode ser quantificada através de um coeficiente de distribuição (ou redistribuição de soluto) no equilíbrio (k_0), que pode ser determinado da relação entre a concentração de soluto no sólido C_s e a correspondente concentração de soluto no líquido C_L , ou seja:

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L}. \quad [3.1]$$

Em alguns processos metalúrgicos comuns, que se valem da solidificação, pode-se considerar que esta ocorre em estado de equilíbrio, no qual sua velocidade de deslocamento é essencialmente controlada pela taxa de transporte de calor latente para fora da interface. Entretanto, mesmo para solidificação em condições fora do equilíbrio, pode-se considerar que na interface sólido/líquido, a formação do sólido ocorre em condições tais que o sólido e o líquido podem ser considerados em equilíbrio local.

Os diagramas de fases permitem a determinação do coeficiente de distribuição no equilíbrio em função da concentração de soluto e da temperatura. Para uma situação idealizada, onde as linhas *solidus* e *liquidus* são retas, conforme mostra a Figura 3.1, o coeficiente de distribuição de soluto é constante. Embora seja uma simplificação, o fato de se considerar $k_0 = \text{constante}$, facilita as abordagens teóricas sem afetar significativamente as conclusões. No caso em que a solubilidade do soluto no sólido for menor do que no líquido, o coeficiente de distribuição de soluto (k_0), é menor do que a unidade e, na situação oposta, maior que a unidade.

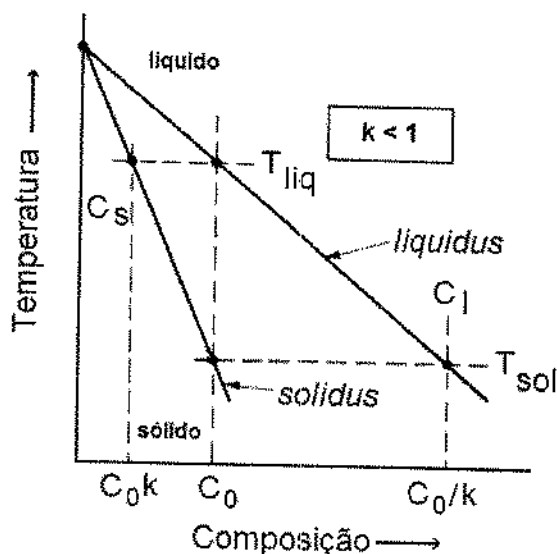


Figura 3.1: Desenho esquemático do diagrama de ligas binárias com coeficiente de partição do soluto menor que a unidade. (adaptado de Ashby, 1999).

Pela análise do resfriamento de um volume de líquido de composição nominal (C_0), verifica-se que, ao se atingir a temperatura *liquidus* (T_L), o primeiro sólido a se formar apresenta uma concentração menor do que a concentração do líquido que o origina, rejeitando conseqüentemente o soluto ($k_0 < 1$), ou uma concentração maior que a nominal, rejeitando o solvente ($k_0 > 1$). Estas rejeições provocam um acúmulo de soluto ou solvente junto à interface sólido/líquido. As mobilidades destes constituintes, determinadas pela difusão no sólido e no líquido, pela convecção natural ou forçada no líquido, e pela condição em que se desenvolve a solidificação (equilíbrio ou não), é que determinam a forma final do perfil de concentração de soluto no sólido formado.

3.2 Macrossegregação

Todos os materiais metálicos contêm elementos ou impurezas que são distribuídas randomicamente durante solidificação. A este fenômeno denomina-se segregação. Numa forma global, a segregação deteriora as propriedades físicas e químicas dos materiais. A variação na distribuição da composição química ao nível microestrutural, tal como dendritas e grãos, é referenciada como microsegregação. Normalmente, pode ser reduzida de maneira significativa por um tratamento térmico de homogeneização porque as distâncias desenvolvidas na microsegregação encontram-se geralmente na ordem de 10 a 100 μm . Em contrapartida, a heterogeneidade química em nível macroscópico é denominada macrossegregação e não pode ser removida, pois suas distâncias normalmente variam da superfície ao centro da peça fundida, e inviabilizam qualquer tipo de tratamento térmico de homogeneização. Ela é causada pelo movimento de líquido ou sólido que, através de mecanismos específicos, determina uma distribuição da composição de soluto ao longo do componente diferente da composição química média esperada. As forças motrizes deste tipo de segregação são (Ferreira, 2004):

- contração devido à solidificação;
- diferenças de massa específica causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças em composição;
- forças de origem externa ao sistema metal/molde;

- formação de bolhas de gás; e
- deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão aplicada;

A macrossegregação é avaliada normalmente pela relação:

$$\Delta \bar{C} = \bar{C}_s - C_0, \quad [3.2]$$

Em que $\bar{C}_s$ é a composição média no ponto medido após a solidificação. Pode também ser avaliada por um índice de segregação ou razão de segregação dado por:

$$\frac{C_{\max}}{C_{\min}} \text{ ou } \frac{(C_{\max} - C_{\min})}{C_0}, \quad [3.3]$$

em que, os subscritos representam composição máxima e mínima, respectivamente. Uma terceira e ultima forma de se quantificar a macrossegregação é pelo grau de segregação, dado pela expressão:

$$\frac{\bar{C}_s}{C_0} \cdot 100, \quad [3.4]$$

que é adimensional e expresso em percentagem. A segregação é considerada positiva quando $\bar{C}_s > C_0$ e negativa quando $\bar{C}_s < C_0$.

3.2.1. Macrossegregação Normal

Consiste no mecanismo mais simples de segregação de longo alcance e ocorre com uma interface sólido/líquido macroscopicamente plana. É facilmente descrito pelo conjunto de equações de redistribuição de soluto. Há dois tipos principais de segregação normal e são

distinguíveis através da distribuição de soluto imediatamente à frente da interface sólido/líquido e originam padrões diferentes de segregação, conforme apresentado na Figura 3.2.

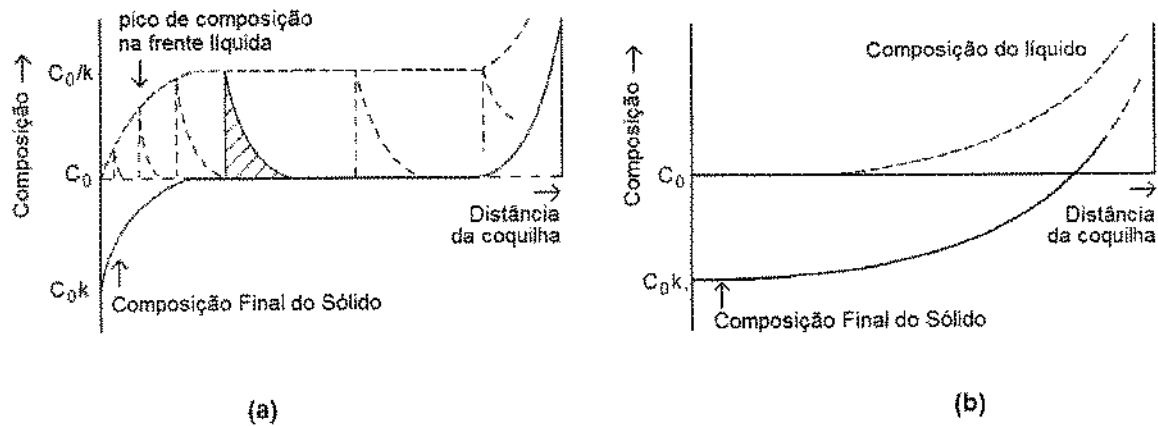


Figura 3.2: Tipos de perfis de segregação de uma solidificação direcional com frente macroscopicamente plana sendo (a) resultado da imobilidade do soluto na frente de solidificação e (b) soluto redistribuído no líquido remanescente (adaptado de Campbell, 2003).

O centro de lingotes e/ou peças industriais, de ligas com $k_0 < 1$ apresentará uma concentração de soluto muito mais elevada que a da superfície, decorrente da rejeição de soluto na interface sólido/líquido com a acumulação desse soluto no final da solidificação na região central da peça. A análise da Equação 3.5 (Garcia, 2001) mostra que o grau de segregação normal aumenta com a diminuição da velocidade de crescimento v ou da espessura da camada limite de difusão δ ($k_{ef} \rightarrow k_0$). Esta diminui com a intensidade do movimento do líquido e varia de 0,1 a 1 mm para o caso de crescimento de monocristais. Na Equação 3.5, k_{ef} é o coeficiente de partição efetivo e D é o coeficiente de difusão de soluto:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{v\delta}{D}\right)} \quad [3.5]$$

Desta forma, o perfil de segregação pode ser significativamente afetado. Se a velocidade é subitamente aumentada, um maior valor de k_{ef} passa a controlar a rejeição de soluto, resultando

em uma concentração maior do que a concentração média, ou seja, em uma segregação positiva. Por outro lado, caso a velocidade seja subitamente diminuída, somente por um determinado intervalo de tempo, ocorre o inverso e surge uma região de segregação negativa, conforme indicado no esquema da Figura 3.3. Caso ocorram alterações periódicas em v ou em δ , o perfil de segregação também é modificado periodicamente, e apresenta uma seqüência de regiões de segregação positiva ou negativa, denominadas bandeamento ou contornos de solidificação.

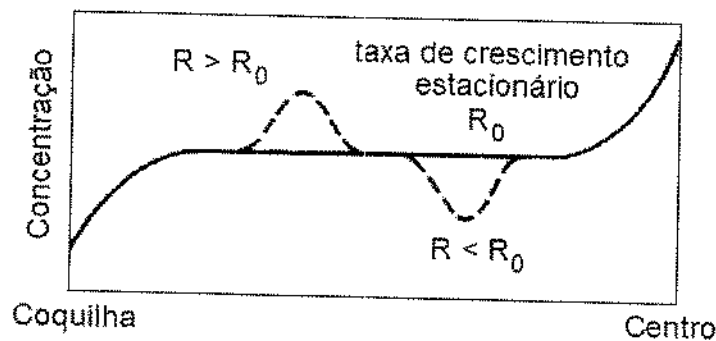


Figura 3.3: Perfil de segregação na solidificação com frente plana e ausência de redistribuição de soluto à frente da interface sólido/líquido e alterações na velocidade de deslocamento. (adaptado de Metals Handbook, 1998).

3.2.2. Macrossegregação por Gravidade

Quando constituintes líquidos ou sólidos se separam em função de diferenças de massa específica, provocam a formação de um tipo de segregação conhecido como segregação por gravidade. Essas diferenças em massa específica causam a flutuação ou a decantação de fases líquidas ou sólidas de diferentes composições. Ocorrendo, por exemplo, a formação de dendritas livres, sua massa específica em relação ao líquido em que estão contidas é que determina sua direção de movimento. Se esses grãos dendríticos apresentam massa específica superior à do líquido, eles irão decantar e provocam a formação de uma zona de segregação negativa na base da peça (para ligas com $k_0 < 1$), uma vez que os cristais formados inicialmente têm menor concentração de soluto e darão origem a uma região de concentração menor do que a média. Em ligas Sb-Pb, por exemplo, ocorre uma situação inversa já que os cristais primários ricos em

antimônio ao nuclearem tendem a flutuar em função de sua menor massa específica em relação à do líquido a partir do qual foram gerados. São vários os exemplos de ligas de interesse industrial em que ocorrem diferenças significativas entre as fases nucleadas e o metal líquido. Em ligas de alumínio pode-se citar o exemplo da formação do composto intermetálico Al_3Ti em ligas Al-Ti e que apresenta uma massa específica cerca de 40 % superior à do metal líquido. Como a massa específica é inerente aos constituintes da liga, a única maneira de impedir esse tipo de segregação consiste em promover uma solidificação suficientemente rápida a ponto de impedir a flutuação ou decantação de cristais.

3.2.3. Macrossegregação Inversa

Quando uma liga que apresenta coeficiente de partição de equilíbrio menor que a unidade ($k_0 < 1$) solidifica, espera-se que a última fração de líquido remanescente seja rica em soluto. Todavia, em condições de apreciável crescimento dendrítico, os canais interdendríticos contêm líquido com elevada concentração de soluto devido à difusão lateral deste elemento constituinte da liga. Para a maioria dos metais, ocorre contração durante a solidificação e o líquido interdendrítico com elevado teor de soluto é compelido a escoar buscando regiões mais frias do sistema, ou seja, em direção à raiz das dendritas, produzindo concentração de soluto anormal nas regiões mais externas do lingote. Esta condição é denominada de segregação inversa, porque a distribuição de soluto é oposta àquela esperada para a segregação normal onde o centro do lingote pode apresentar teores de soluto maiores que a periferia. Na Figura 3.4 apresenta-se um exemplo de segregação inversa em um lingote de Al 4,1Cu (Metals Handbook, 1998). A segregação inversa é causada principalmente pela contração de solidificação, e favorecida pelas baixas taxas de resfriamento, por amplos intervalos de solidificação e por espaçamentos dendríticos grosseiros (Flemings, 2000). Nas regiões adjacentes às faces externas de lingotes ou de fundidos, o perfil de segregação inversa cai rapidamente com a distância à parede do molde, e diminui com o aumento do superaquecimento no metal líquido e com materiais de molde de menores condutividades térmicas (Minakawa, 1985).

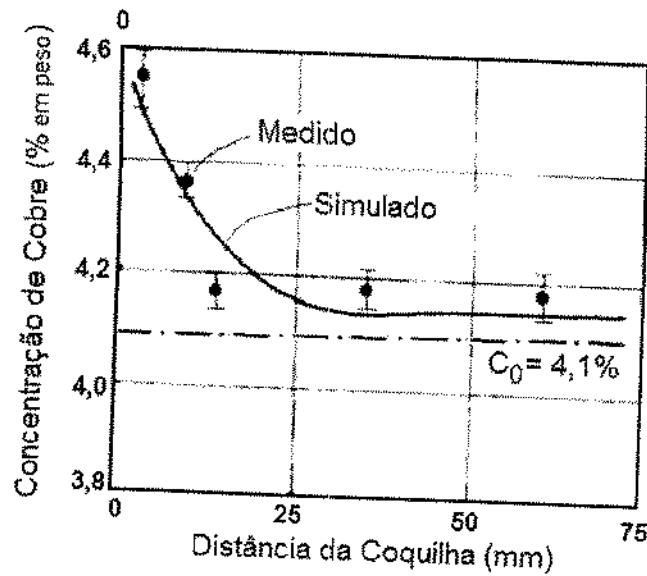


Figura 3.4: Segregação inversa em lingotes Al-4,1 Cu produzido por solidificação unidirecional (adaptado de Metals Handbook, 1998).

Outro importante tipo de segregação inversa pode ocorrer quando a superfície semi-sólida externa de peças em solidificação começa a contrair e se separar do molde, deixando um espaço pelo qual o líquido interdendrítico pode fluir. O fluxo é induzido pela queda de pressão decorrente da formação do *gap* de ar entre metal e molde. Uma pequena camada de material altamente segregado, conhecida como exsudação é formada como decorrência na superfície da peça. Em 1947, Scheil foi o primeiro a tratar a segregação inversa por meio de uma expressão analítica que prevê a máxima segregação na interface metal/molde como função da composição da liga (Ferreira 2004). Kirkaldy *et al.* estenderam a equação de Scheil para predizer não somente a máxima segregação, mas também a segregação em função da posição em lingotes unidirecionalmente solidificados (Kirkaldy, 1958). Outros trabalhos na literatura relatam que o modelo de Kirkaldy-Youdelis permite descrever o perfil experimental de segregação inversa ao longo de lingotes (Youdelis, 1964; Cahoon, 1974; Prabhakar, 1978; Kato 1985).

Flemings *et al.* propõem um modelo assumindo que o líquido interdendrítico flui somente por meio do mecanismo de contração da solidificação e a distribuição dos gradientes de temperatura e de velocidade são medidos ou assumidos. A equação de redistribuição de soluto

local encontrada consegue prever com sucesso a formação da macrossegregação, particularmente a macrossegregação inversa para a solidificação unidirecional de ligas de Al-Cu (Flemings 1967 e 1968).

Minakawa *et al.* (Minakawa 1985) desenvolveram uma solução numérica baseada no método de diferenças finitas para calcular os perfis de segregação inversa nas ligas de Al-Cu, Al-Zn e Sb-Bi, nas quais a dependência da temperatura e concentração das velocidades *solidus* e *liquidus* é determinada através dos dados de massa específica e da segregação em condições de não-equilíbrio. É considerada a distância da chapa molde junto à qual a segregação inversa está presente, bem como o efeito que a temperatura de vazamento e a condutividade térmica do material do molde exercem sobre a segregação na interface metal/molde. Também baseados em um modelo de diferenças finitas, Amberg *et al.* (Amberg 1992), auxiliado por comprovação experimental, analisam a macrossegregação e a convecção natural em duas ligas binárias (Sn-10%Pb e Pb-15%Sn). Identifica acentuada diferença entre os dois sistemas experimentais sendo que para o caso de soluto mais denso (Sn 10% em peso Pb) ocorreu considerável macrossegregação inversa. Já no outro caso (Pb 15% em peso Sn), a macrossegregação normal foi identificada. Esta diferença está relacionada diretamente ao tipo de convecção atuante em cada sistema (térmica ou mássica) e causa um empobrecimento de chumbo no final do lingote de Sn-10%Pb enquanto que ocorre um enriquecimento de estanho no final do lingote contendo a liga Pb-15%Sn.

Com base em uma solução para a zona pastosa em lingotes unidirecionalmente solidificados, Mo (Mo, 1993) estuda o efeito da segregação de soluto causada pelo fenômeno da exsudação em ligas de Al-Cu e conclui que a segregação de soluto na zona pastosa é minimizada como consequência dos efeitos da exsudação. A solução leva em conta o escoamento do líquido interdendrítico induzido pela pressão metalostática, através da zona pastosa, pela aplicação de equação semelhante à *lei de Darcy*. Haug *et al.* (Haug, 1995), estendendo o trabalho de Mo, para macrossegregação nas regiões próximas à superfície da chapa molde, concluem que a exsudação e a macrossegregação associada tornam-se menos severas quando a diferença entre o coeficiente de transferência de calor da chapa molde e da camada de ar intermediária de ar que se forma é

reduzida. Também a altura metalostática, a escala de comprimento microscópico característico e o critério de formação de uma camada de ar, possuem influência significativa na distribuição final de soluto (Haug, 1995).

Diao e Tsai estendem o modelo baseado na formulação contínua apresentado por Chiang e Tsai (Chen, 1993), para contemplar a equação do transporte de espécies, a fim de investigar a redistribuição de soluto durante o processo de solidificação unidirecional ascendente de ligas de Al-Cu. Os autores observaram segregação positiva (segregação inversa) de espécies nas regiões próximas da chapa molde, que era seguida de uma zona pastosa apresentando segregação negativa. Também verificam que a formação de segregação positiva no sólido e negativa na zona pastosa se dava pelo escoamento de fluido enriquecido em soluto devido à contração de solidificação. Finalmente, concluem que as elevadas taxas de extração de calor causavam a diminuição da extensão da zona pastosa, o que minimizava a região afetada pela segregação inversa.

Voller e Sundarraj desenvolveram um modelo numérico para a análise da segregação inversa para ligas binárias de Al-Cu solidificadas unidirecionalmente sentido ascendente. Este modelo prevê a distribuição de soluto ao longo de todo o lingote, e também considera a formação de porosidade. Neste trabalho, os autores comparam os resultados fornecidos pelo modelo numérico com aqueles fornecidos por comparação com solução analítica e dados experimentais. Concluem que, para a análise correta da segregação inversa ao longo de todo o lingote, faz-se necessária a aplicação de um modelo de formação de microporosidade (Voller, 1995).

Thevik e Mo, em 1997, apresentam uma formulação matemática para o estudo da macrossegregação em regiões próximas da chapa molde de um lingote refrigerado, tendo como principal objetivo qualificar o efeito do fenômeno de micro escala de difusão de soluto e os espaçamentos interdendríticos sobre a macrossegregação final. Utilizam-se do acoplamento da teoria de formação da microestrutura associado a um modelo analítico de transferência de calor, para estimar os espaçamentos dendríticos que seriam posteriormente empregados pelo modelo

numérico para determinar coeficientes nas equações de transporte macroscópicas de fluido (Thevik, 1997).

Em 1997, Krane *et al.* elaboraram um modelo matemático para o tratamento do fenómeno de transporte de espécies que ocorre durante o processo de solidificação de ligas ternárias. As equações de mistura do contínuo para o transporte de massa, energia e espécies são modificadas para considerarem um terceiro elemento. A fim de fechar o modelo, são obtidas relações termodinâmicas suplementares, a partir de um diagrama de equilíbrio de fases ternário, a fim de considerar diversas fases sólidas primárias, vales eutéticos binários, reações eutéticas e peritéticas ternárias e a formação de um componente intermetálico (Krane, 1997). Este trabalho somente apresenta uma descrição teórica detalhada do modelo numérico. A aplicação do modelo pode ser encontrada para o sistema Pb-Sb-Sn, em trabalho posterior apresentado por Krane (Krane, 2004). Aliado a isto, aprofundou a análise da solidificação de ligas ternárias e, em especial, do sistema Pb-Sb-Sn (Pb 5% Sb 35% Sn) e desenvolveu um modelo numérico para movimentos de partículas sólidas que ocorrem durante a solidificação da liga Pb-5%Sb-35%Sn para o estudo dos perfis de macrossegregação e o seu comportamento convectivo. Os efeitos dos caminhos de solidificação sobre o escoamento de fluido e sobre a macrossegregação são comparados a perfis de sistemas binários conhecidos. O principal objetivo deste trabalho era a combinação dos modelos já existentes na literatura para a solidificação de ligas ternárias (Krane, 2004), com modelos de escoamento de fluidos com transporte de sólidos (Vreeman, 2000 (a) e (b)) para investigar os efeitos que os movimentos de partículas sólidas exercem sobre a macrossegregação.

Valendo-se da técnica analítica da variável de similaridade, Voller desenvolveu uma solução semi-analítica para estudo da macrossegregação de soluto em ligas contendo dois ou mais componentes. Este modelo inclui o acoplamento dos campos de concentração e temperatura na zona pastosa, reação eutética, macrossegregação, microsegregação e escoamento de fluidos para processos de solidificação unidirecional. Todavia, o autor assume os parâmetros de microsegregação e coeficientes de partição iguais para todos os componentes, ou em outras palavras, o transporte de cada componente não se dá de forma independente. Também despreza a termo convectivo na equação da energia, ou seja, a solução não se aplica a situações de

superaquecimentos elevados no metal líquido (Voller, 1997). Posteriormente, Chung e colaboradores estendem a solução de Voller para incorporar condições mais reais no tratamento dos parâmetros de segregação e do diagrama de fases, como também incluem na equação da energia o termo convectivo para permitir superaquecimento no líquido (Chung, 2001).

Nastac, em 1998, desenvolveu uma solução analítica para descrever a transferência de soluto na região líquida durante a solidificação unidirecional de ligas binárias diluídas na ausência de convecção, ou seja, nenhum escoamento de fluido é admitido. A principal aplicação deste modelo analítico consiste na possibilidade de obtenção de valores precisos de propriedades termofísicas de ligas diluídas na ausência de convecção (Nastac, 1998).

Lee *et al.* utilizando modelo numérico em elementos finitos para solução da equação de transporte em macro-escala, e pela utilização do modelo em diferenças finitas de automação celular para a solução dos problemas de meso-escala, tais como crescimento de poros e grãos, resolvem o problema de microsegregação e microporosidade durante a solidificação tridimensional de ligas de Al-Cu-Si, especificamente a liga A 319. No entanto, seu trabalho não identifica nenhuma comprovação experimental (Lee, 2004).

Capítulo 4

Análise Numérica Desenvolvida

Compreende o conjunto de instrumentos, ferramentas e métodos envolvidos em todo o processo de modelagem. Em função da sua origem teórica, pode ser dividida em modelagem da macrossegregação inversa e modelagem da formação e desenvolvimento da porosidade, conforme segue.

4.1 Modelo Matemático da Segregação Inversa

Com o intuito de se modelar a macrossegregação com a formação da microporosidade durante o processo de solidificação, torna-se interessante uma análise matemática distinta pois, conforme descrito no capítulo anterior, a dificuldade no entendimento, e conseqüentemente na modelagem da solidificação, decorre da atuação conjunta de fatores cinéticos, térmicos, químicos e termodinâmicos inseridos na transformação sólido/líquido. Primeiramente, vale-se de um modelo de solidificação que associa a evolução térmica, massa, espécies e fluido. Este modelo visa determinar as distribuições de temperatura e as concentrações resultantes da solidificação. Secundariamente, desenvolve-se um modelo termodinâmico que prevê a nucleação e o crescimento de poros. Fisicamente, ambos os modelos representam a inserção de fenômenos de transporte térmico e de massa juntamente com condições físico-químicas de uma liga contendo uma fase gasosa desenvolvida durante a solidificação.

O modelo numérico usado para simular o perfil de macrossegregação é baseado num modelo previamente proposto por Voller *et al.* (Voller, 1997) e também Swaminathan (Swaminathan, 1998). Algumas modificações foram incorporadas na aproximação numérica original:

- propriedades termofísicas variando em função do estado de agregação da liga;
- coeficiente variável de transferência de calor na interface metal/molde (h_i);
- inserção da equação de momento visando incorporar a convecção térmica e de massa;
- área variável dos nós com o intuito de assegurar a confiabilidade dos resultados sem aumentar consideravelmente o número de nós, conforme descrito por Ferreira (Ferreira, 2004); e
- perfil variável de temperatura inicial do banho.

Assim, na implementação deste modelo nas condições experimentais apresentadas, solidificação vertical unidirecional de uma liga binária, conforme posteriormente descrito, apresentam-se as seguintes condições:

1) No tempo $t < 0$, a liga encontra-se no estado líquido, com concentração nominal C_0 e inserida num molde refratário definido de acordo com o arranjo espacial, apresentado na Figura 4.1, ou seja, com altura (z) delimitada em $0 < z < z_B$.

2) A solidificação começa através do resfriamento do metal a partir da câmara refrigerada com água ($z = 0$), até que a temperatura caia abaixo do patamar eutético (T_{eut}). Passando a considerar $t > 0$, formam-se três regiões: sólido, zona pastosa (*mushy zone*) e líquido. Durante esse processo, o soluto é rejeitado para a região pastosa e subseqüentemente redistribuído pelo fluxo induzido pela contração. Isto pode determinar uma camada rica em soluto na região próxima à coquilha.

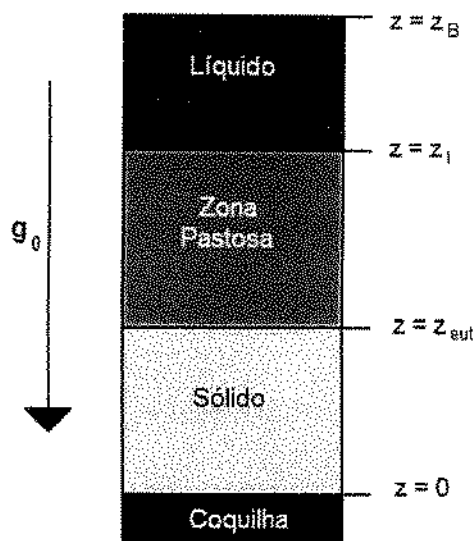


Figura 4.1: Representação esquemática do problema da solidificação vertical unidirecional ascendente.

Para o desenvolvimento da solução numérica das equações acopladas dos campos térmico e constitucional, são assumidas as seguintes condições de contorno:

(a) o domínio é unidimensional, definido por $0 < z < Z_b$, onde Z_b é um ponto distante da região de segregação;

(b) a região de segregação pode conter microporosidade; no entanto, considera-se apenas o gás hidrogênio;

(c) a fase sólida é estacionária, ou seja, quando formada apresenta velocidade igual a zero;

(d) levando em consideração um elemento de volume representativo, a concentração no líquido (C_l), a temperatura (T), a massa específica do líquido (ρ_l) e a velocidade do líquido (u_l) são assumidas constantes;

(e) no diagrama de fases, o coeficiente de partição (k_0) e a inclinação da linha *liquidus* (m) são assumidos como variáveis e fornecidas pelo Thermo-Calc®;

(f) condições de equilíbrio na interface sólido/líquido, ou seja, tem-se:

$$T = T_f - mC_l, \quad [4.1]$$

e

$$C_s^* = k_0 C_l, \quad [4.2]$$

em que T é a temperatura, C é a concentração, T_f é a temperatura de fusão do solvente puro, C_s^* é a concentração de sólido na interface;

(g) os calores específicos, c_s e c_l , as condutividades térmicas K_s e K_l , e as massas específicas ρ_s e ρ_l , são constantes dentro de cada fase, porém diferentes entre as fases sólida e líquida. O calor latente de fusão L é determinado pela diferença entre as entalpias de cada uma das fases;

(h) a resistência térmica metal/molde varia com o tempo, e é incorporada no coeficiente de transferência de calor global (h_t).

O software Thermo-Calc® foi utilizado para geração dos diagramas de fases e com considerações de uma solidificação fora de equilíbrio, segundo a regra de Scheil. Através da interface desse software com Fortran/C foram recalculados os dados gerados obtendo-se resultados mais confiáveis. Isto também permitiu que as tendências não-lineares das linhas *liquidus* e *solidus* do diagrama de fases, como no caso do diagrama do sistema Al-Cu, podem ser respeitadas e levadas em consideração nos cálculos.

Considerando as condições previamente apresentadas, as equações utilizadas para solidificação de ligas binárias:

- Energia:

$$\frac{\partial \rho c T}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho_l c_l u T) = \nabla \bullet (K \nabla T) - \rho_S L \frac{\partial g}{\partial T}; \quad [4.3]$$

- Espécie (soluto):

$$\frac{\partial \rho C}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho_l u C_l) = 0; \quad [4.4]$$

- Massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho_l u) = 0, \quad [4.5]$$

em que g é a fração volumétrica de líquido e u é a velocidade média do volume líquido definida como:

$$u = g u_l; \quad [4.6]$$

- Momento:

$$\frac{\partial (\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_l u \cdot u) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_l \frac{\partial u}{\partial z} \right) - \frac{\mu_l u}{K} - \frac{\partial P}{\partial z} + g_0 \rho_l \beta_T (T_L - T_0), \quad [4.7]$$

onde K é a permeabilidade da zona pastosa definida por:

$$K(g) = \frac{(d^2 g^3)}{[180(1-g)^2]} \text{ (meio isotrópico)} \quad [4.8]$$

e

$$K(g, \lambda_1) = (\lambda_1^2 g^3) / [180(1-g)^2] \text{ (meio anisotrópico)} \quad [4.9]$$

em que (d) é o diâmetro médio da dendrita e (λ_1) o espaçamento dendrítico primário;

- Massa específica da mistura:

$$\rho = \int_0^{1-g} \rho_s d\alpha + g\rho_l ; \quad [4.10]$$

- Massa específica do soluto na mistura;

$$\rho C = \int_0^{1-g} \rho_s C_s d\alpha + g\rho_l C_l , \quad [4.11]$$

em que a condutividade térmica K e o calor específico volumétrico ρc são tomados como médias ponderadas da fração volumétrica.

Um modelo em microescala é utilizado para determinar os valores nodais da concentração no líquido (C_l) a partir do campo da massa específica do soluto (ρC). Voller (Voller, 1998) discute detalhadamente a importância desta etapa no cálculo do campo de concentrações e sugere o modelo de difusão de retorno, proposto por Wang e Beckermann (Wang, 1993), que determina a concentração do líquido dada por:

$$[C_L]_p = \frac{[\rho C]_p - [\rho C]_p^{t-1} + [\rho_l g_p^{t-1} + \beta \rho_s (1 - g_p^{t-1}) k_0] [C_l]_p^{t-1}}{\rho_l g_p^{n+1} + \beta \rho_s (1 - g_p^{n+1}) k_0 + (1 - \beta) \rho_s k_0 (g_p^{old} - g_p^{n+1})} \quad [4.12]$$

onde $0 \leq \beta \leq 1$. Assumindo $\beta = 1$ recai-se na regra da alavanca. Para $\beta = 0$, recai-se na equação de Scheil. Os subscritos p, t-1 e L significam valores centrais diferenciais no espaço nodular, valores no tempo anterior e valores das variáveis no líquido, respectivamente.

Na resolução destas equações diferenciais, são empregadas as seguintes condições de contorno:

1) Para $z = 0$, além de $u = 0$ tem-se

$$k \frac{\partial T}{\partial z} = h_i (T_0 - T|_{z=0}), \quad [4.13]$$

e

$$\frac{\partial C_l}{\partial z} = 0; \quad [4.14]$$

2) Para $z = z_B$,

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad [4.15]$$

e

$$\frac{\partial C_l}{\partial z} = 0. \quad [4.16]$$

Desta forma, a transferência de calor na interface metal/molde é uma das condições que assume um papel fundamental quando considerada a magnitude da transmissão de calor durante os primeiros estágios da solidificação. A maneira pela qual o calor flui através do lingote e da superfície do molde afeta a evolução da solidificação. A importância é significativa na determinação de condições de resfriamento no lingote, principalmente na maioria dos sistemas de fundição de elevada difusividade de calor, como em sistemas refrigerados. A perda de calor inicial, quando o metal entra em contato com o molde, não é somente regulada pela capacidade térmica de armazenamento do material do molde, mas também pelas condições de transferência de calor dentro do metal e, particularmente, na interface metal/molde. As partículas sólidas

encontram-se somente em contato em pontos isolados e a área real de contacto é somente uma pequena fração da área nominal, conforme apresentado na Figura 4.2.

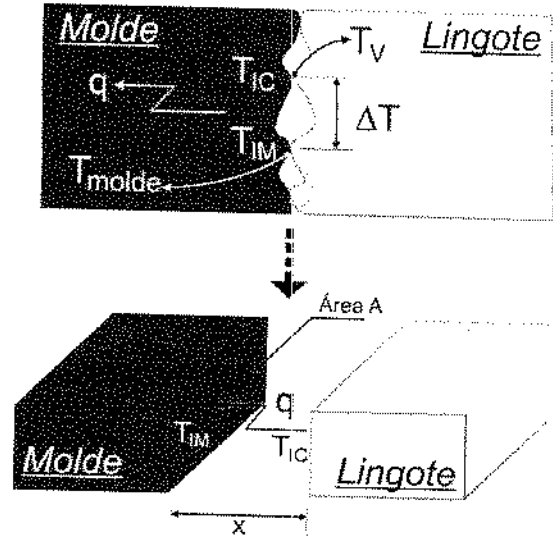


Figura 4.2: Fluxo de calor através da interface metal/molde (Spinelli, 2004).

Parte do fluxo de calor segue os caminhos de contato real; todavia o remanescente deve ser transmitido por meios intersticiais gasosos e não-gasosos entre as rugosidades da superfície. Os interstícios são limitados no tamanho e desta forma a convecção pode ser desprezada. Se as diferenças de temperaturas não são extremas, a radiação não é tão significativa e, por conseguinte, a maior parte da energia fluirá por condução através da área real de contato físico.

O fluxo de calor através da interface metal/molde, conforme apresentado esquematicamente na Figura 4.2, pode ser caracterizado por um coeficiente médio macroscópico de transferência de calor da interface metal/molde h_i , dado por:

$$h_i = \frac{q}{A(T_{IC} - T_{IM})}, \quad [4.17]$$

em que q é o fluxo de calor global através da interface em W ; T_{IC} e T_{IM} são, respectivamente, as temperaturas superficiais do lingote e do molde em K , e A é a área. Em moldes refrigerados a

água, o fluxo de calor global é afetado por uma série de resistências térmicas, que podem ser esquematizadas na representação dada na Figura 4.3.

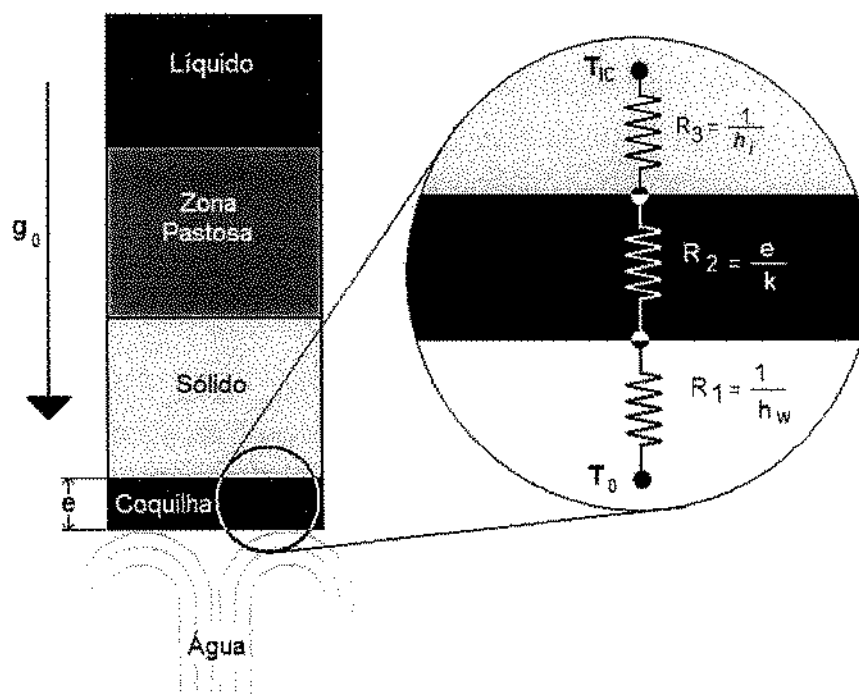


Figura 4.3: Resistências térmicas na interface metal/molde em molde refrigerado.

A resistência interfacial entre as superfícies do lingote e do molde são geralmente as maiores, e a resistência térmica global $(h_g)^{-1}$ é expressa por:

$$\frac{1}{h_g} = \frac{1}{h_w} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_i}, \quad [4.18]$$

em que h_g é o coeficiente global de transmissão de calor entre a superfície do lingote e o fluido refrigerante; e é a espessura da base do molde, e finalmente h_w é o coeficiente de transmissão de calor molde/fluido de refrigeração. O fluxo de calor médio da superfície do lingote até a água que refrigera o sistema é então dado por:

$$q = h_g (T_{IC} - T_0) \quad [4.19]$$

em que T_O é a temperatura da água ou T_m .

O método do confronto teórico/experimental de perfis térmicos é uma forma indireta de determinação de h_i . Consiste em mapear experimentalmente as temperaturas em determinados pontos do molde e/ou do metal ao longo da solidificação e, posteriormente, confrontar os perfis de temperatura ou curvas de resfriamento experimentais com as curvas teóricas simuladas por meio de um modelo numérico de solidificação, que tenha sido prévia e devidamente aferido.

A utilização de uma temperatura de superaquecimento constante como condição inicial do sistema ($T_V = T_L + \Delta T_V$) torna a comparação teórico-experimental menos precisa na determinação do perfil de h_i . Medições simultâneas de temperatura no lingote em pontos a partir da superfície de contato metal/molde mostram que, na verdade, ocorre a formação de um perfil térmico no líquido, que se comporta de acordo com uma parábola $T_V(z) = -az^2 + bz + c$ ao longo do eixo z (eixo das posições). Portanto, convencionou-se a adoção de uma distribuição inicial de temperatura ao longo do lingote para efeito de comparação dos perfis térmicos numérico e experimental.

As telas principais de manipulação do aplicativo desenvolvido por Ferreira (2004) para ambiente *Windows*[®] são apresentadas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

Seleciona Liga

Al4_5Cu
Al6%Si
Al6_2%Cu
Al7%Cu

Selecionar

Inserir

Excluir

Salvar

Retornar

Liga **Al6_2%Cu**

Diagrama de Fases

Co 6.20 [%peso]

Ceut 33.00 [%peso]

m 3.390 [K]

ko 0.1008 [Coef. Partição]

Tliq 917.05 [K]

Teut 821.20 [K]

Propriedades Termofísicas

Ks 190.9 [W/m.K]

Kl 88.1 [W/m.K]

Cps 1089.1 [J/kg.K]

Cpl 1050.3 [J/kg.K]

RHOs 2998.0 [kg/m3]

RHOl 2632.5 [kg/m3]

H 380626.3 [J/kg]

Figura 4.4: Software Genesiswin32: tela de seleção e inserção das propriedades termofísicas para as ligas simuladas

Sistema Binário **al6_2%cu**

Parâmetros Numéricos

Xt 0.100 [m]

N 401

dx 0.00025 [m]

Tempo 100 [s]

dt 0.0500 [s]

Iterações 2000

Progresso da Execução = 100.0%

Dados do Vazamento

Tsup = 4.00 [K] ☒ Tsup Variável

Tsup(Z) = $-4757.00 Z^2 + 790.14 Z + 908.60$ [K]

Tinf 298.15 [K]

Coeficiente de Transferência de Calor

hi = 3900 x t^{0.140} [W/m2K]

Posição dos Termopares

☒ T1 5.0 [mm]

☒ T2 10.0 [mm]

☒ T3 15.0 [mm]

☒ T4 30.0 [mm]

☒ T5 50.0 [mm]

☒ T6 70.0 [mm]

Liberação de Calor Latente

☒ Scheil Beta

☐ Difusão Finita 0.000

☐ Regra da Alavanca

Status do Programa

Execução concluída!

Executa

Sair

Figura 4.5 Software Genesiswin32: tela de execução do programa, com opções de escolha dos parâmetros de simulação, e inserção dos dados de vazamento bem como dos valores de h_i .

A operação de simulação resulta em um gráfico temperatura x tempo, conforme exemplo da Figura 4.7. Como se observa na Figura 4.5, o valor de h_i , na forma de potência, deve ser inserido como parâmetro de simulação, assim como a equação de temperatura no líquido em função da posição. A partir do confronto teórico-experimental, é definido o melhor perfil do coeficiente transitório de transferência de calor.

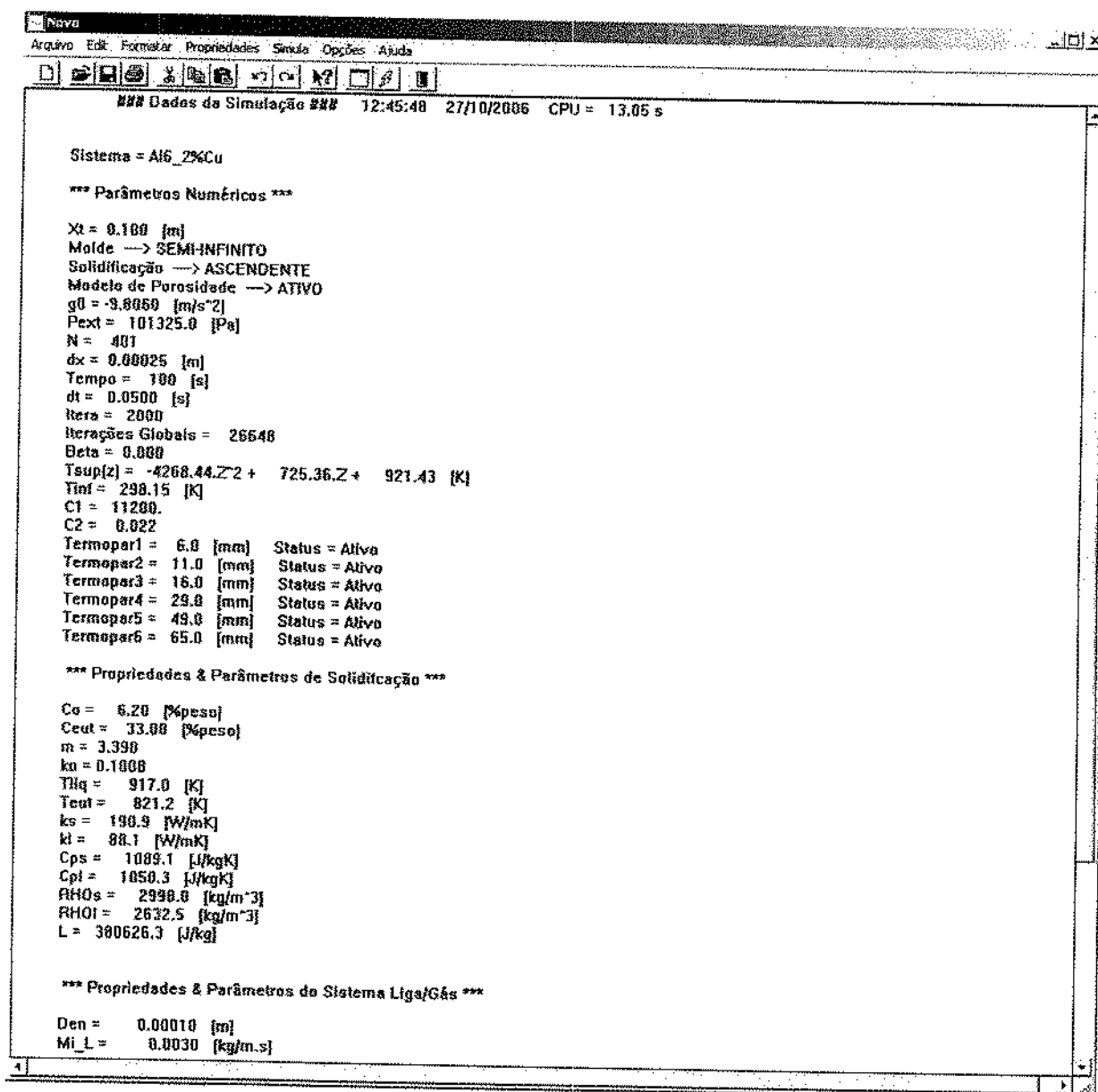


Figura 4.6: Software Genesiswin32: tela final de emissão de relatório com todos os parâmetros resultantes da simulação.

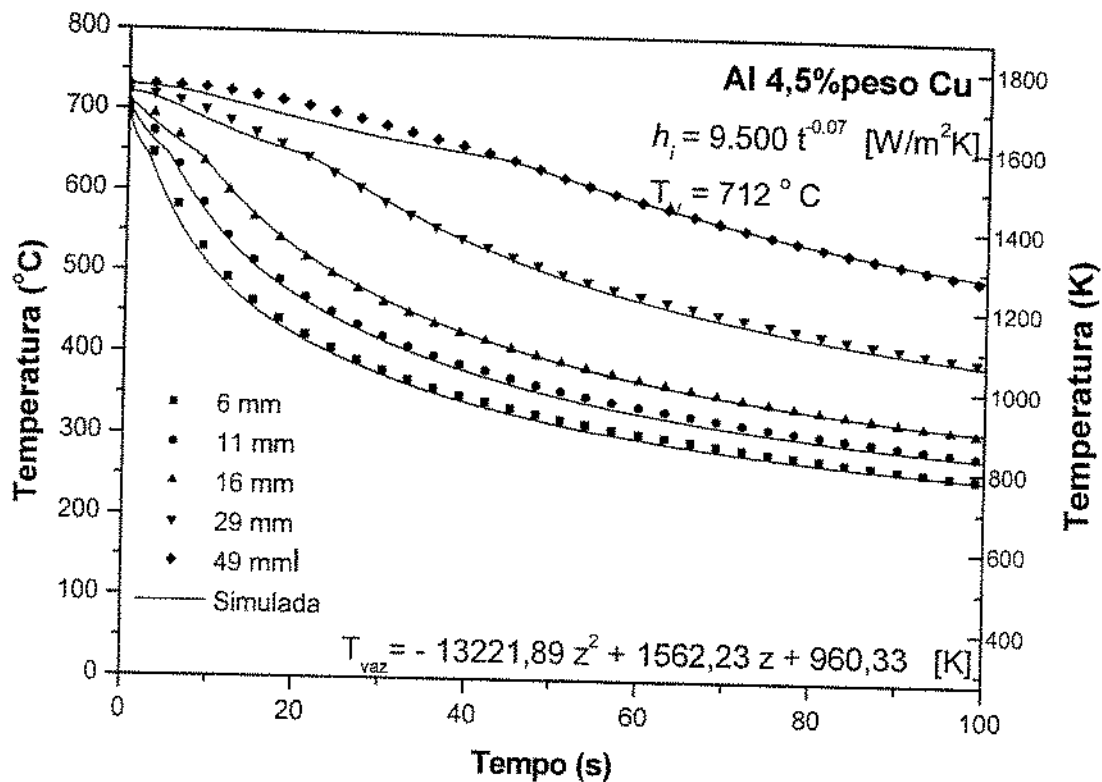


Figura 4.7: Curvas de resfriamento experimentais e simuladas numericamente na solidificação da liga Al-4,5%Cu.

4.2 Modelo Matemático da Formação da Microporosidade

Inúmeros modelos têm sido apresentados para se melhor entender a formação da porosidade, conforme capítulo anterior. No presente trabalho, considera-se que o hidrogênio se encontra inicialmente dissolvido no banho e pode ser redistribuído pelo líquido ou na fase sólida, quanto ser agregado na forma de fase gasosa formando uma bolha (Kuznetsov, 2002). Em seu modelo, Kuznetsov *et al.* separam a formação da porosidade em nucleação e crescimento. A partir disto, adotam uma condição de nucleação, que se define no momento em que a quantidade de hidrogênio no líquido e no sólido (C_{L+S}^H) é menor que a concentração de hidrogênio inicial do banho (C_0^H). Esta pode ser expressa pela inequação:

$$C_{L+S}^H < C_0^H. \quad [4.20]$$

Apesar da quantidade inicial de hidrogênio ser considerada constante para certas condições experimentais, a concentração de hidrogênio na fase sólida e na fase líquida pode variar consideravelmente em função da evolução térmica do sistema e pode ser estipulada conforme a equação:

$$C_{L+S}^H = \frac{\rho_S \cdot (1 - f_L) \cdot C_S^H + \rho_L \cdot f_L \cdot C_L^H}{\rho_S \cdot (1 - f_L) + \rho_L \cdot f_L}, \quad [4.21]$$

onde ρ_S , ρ_L e g são a massa específica da fase sólida, massa específica da fase líquida e fração volumétrica do líquido, respectivamente.

As concentrações de hidrogênio no líquido (C_L^H) e no sólido (C_S^H) são relacionadas com o coeficiente de partição do equilíbrio (k_H) conforme a equação:

$$k_H = \frac{C_S^H}{C_L^H}. \quad [4.22]$$

O valor normalmente encontrado na literatura para o coeficiente de partição no equilíbrio do hidrogênio no sistema Al-H é 0,069 (Poirier 1987, Kuznetsov 2002, Huang 1998). A concentração de hidrogênio dissolvido pode ser calculada utilizando-se a equação para a constante de equilíbrio (K_{eq}) da reação de dissociação do gás diatômico

$$\frac{1}{2} H_{2(G)} = \underline{H}. \quad [4.23]$$

Considerando que a solubilidade do gás diatômico em metal líquido puro é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial de hidrogênio (*lei de Sievert*), tem-se:

$$k_e = \frac{C_L^H}{\sqrt{P_{H_2(g)}}}, \quad [4.24]$$

e a constante de equilíbrio é definida em termos da solubilidade do hidrogênio como:

$$k_e = K_0.S \quad [4.25]$$

em que K_0 é igual a $2,2822.10^{-7}$ (Kuznetsov, 2002) e a solubilidade do hidrogênio pode ser obtida diretamente da aplicação da equação de *Van't Hoff* (Poirier, 1987):

$$\ln S = -\frac{A}{T} + B. \quad [4.26]$$

Os parâmetros A e B são função da concentração mássica local de soluto, conforme as equações:

$$A = a_0 + a_1.C_L^{1/2} - a_2.C_L + a_3.C_L^{3/2} \quad [4.27]$$

e

$$B = b_0 + b_1.C_L^{1/2} - b_2.C_L + b_3.C_L^{3/2} \quad [4.28]$$

Kuznetsov *et al.* (Kuznetsov, 2002) definem as seguintes constantes para o sistema Al-Cu:

$a_0 = 5.871,0$	$a_1 = 826,4$	$a_2 = 125,4$	$a_3 = 1,437$
$b_0 = 6,033$	$b_1 = 0,7007$	$b_2 = 0,1859$	$b_3 = 0,01032$

Uma vez atingida a condição de nucleação imposta pela Equação 4.20, inicia-se o crescimento do poro na zona pastosa, que pode ser quantificado por um balanço de massa análogo

ao dado pela Equação 4.21. Contudo, neste caso, deve-se considerar a fração volumétrica do gás no sistema. Para os casos em que não ocorre macrossegregação de hidrogênio, tem-se:

$$\frac{\rho_S \cdot g_S \cdot C_S^H + \rho_L \cdot g_L \cdot C_L^H + \rho_G \cdot g_G \cdot C_G^H}{\rho_S \cdot g_S + \rho_L \cdot g_L + \rho_G \cdot g_G} = C_0^H, \quad [4.29]$$

Conseqüentemente, a fração gasosa deve ser adicionada ao balanço global de cada fase. Para a fração volumétrica do líquido:

$$f_S + f_L + f_G = 1, \quad [4.30]$$

para a condutividade térmica

$$k = k_S f_S + k_L f_L + k_G f_G; \quad [4.31]$$

para o calor específico:

$$c = c_S f_S + c_L f_L + c_G f_G. \quad [4.32]$$

A massa específica da fase gasosa, pode ser obtida da equação de estado dos gases ideais:

$$\rho_G = \frac{P_G M_{H_2}}{RT} \quad [4.33]$$

em que, P_G , M_{H_2} e R representam a pressão na fase gasosa, massa molar de hidrogênio e a constante universal dos gases ($8,314 \text{ Pa.m}^3/\text{kmol.K}$), respectivamente. A pressão da fase gasosa resulta da associação entre pressão local (metalostática e pressão dinâmica) na zona pastosa mais uma pressão adicional imposta pela tensão superficial:

$$P_G = P + \frac{2 \cdot \sigma_{LG}}{r}, \quad [4.34]$$

em que σ_{LG} é a tensão superficial entre a fase líquida e gasosa e pode ser calculada pela concentração de cobre no líquido, segundo a equação:

$$\sigma_{LG} = 0,868 + 0,721 \cdot 10^{-3} \cdot C_L + 1,29 \cdot 10^{-5} C_L^2 \quad [4.35]$$

Assume-se que o poro continua a crescer até o fim da solidificação. É estabelecida a seguinte relação linear entre o raio do poro e a razão volumétrica da fase líquida.

$$r = r_0 + (r_{\max} - r_0) \frac{f_L^0 - f_L}{f_L^0} \quad [4.36]$$

em que r_0 , $r_{\max}$ e f_L^0 são, raio de nucleação do poro, raio máximo que o poro atinge e fração volumétrica da fase gasosa quando aparece o poro gasoso, respectivamente. Para modelar a formação e a evolução da macroporosidade assume-se que não ocorre macrossegregação de hidrogênio. Assim, o hidrogênio inicialmente dissolvido no banho é redistribuído na fase líquida e pode ser dissolvido no banho até que a solidificação esteja completa ou pode combinar-se para formar hidrogênio molecular gasoso. Assim, bolhas de gás no banho podem crescer até o final da solidificação.

Capítulo 5

Materiais e Métodos

5.1 Procedimentos Experimentais

Paralelamente ao desenvolvimento do modelo numérico, foram realizados experimentos de solidificação unidirecional visando a validação e a otimização do referido modelo. Numa forma global, os procedimentos experimentais podem ser distribuídos ao longo de quatro etapas fundamentais. Neste contexto, a **PREPARAÇÃO** da liga dá-se a partir da secção quantitativa de lingotes comercialmente puros conforme a composição pretendida. Inserem-se os termopares em posições definidas dentro da coquilha e determina-se a vazão de água a ser utilizada no sistema de resfriamento. Após a fusão, em um forno tipo mufla e verificação composicional por meio de análise térmica, a liga é transferida e vazada na lingoteira, dando início à etapa denominada **VAZAMENTO**. Após o reaquecimento até a temperatura pretendida (Temperatura de Vazamento), são acionados os sistemas de refrigeração e aquisição de dados e, dá-se o início ao processo de solidificação do metal. Na **DESMOLDAGEM**, além das secções longitudinal e transversal do lingote, determinam-se, também, por meio das curvas de resfriamento obtidas pelos diferentes termopares posicionados ao longo do comprimento do lingote, os parâmetros térmicos e o coeficiente global de transferência de calor metal/fluido de refrigeração (h_i). Com os corpos-de-prova obtidos a partir dos lingotes, passa-se à etapa de **ANÁLISES** composicionais, picnométricas e metalográficas.

5.2 Metal de Trabalho

Genericamente, as ligas de alumínio fundido possuem propriedades de grande interesse industrial, como: baixa massa específica, boa resistência à corrosão, elevada condutibilidade térmica e elétrica, boas combinações de propriedades mecânicas, boa trabalhabilidade em processos de usinagem e conformação mecânica. Podem-se ressaltar ainda, certas características favoráveis à fabricação de peças com a utilização do alumínio (Metal Handbook, 1998):

- estabilidade química;
- algumas ligas são resistentes à formação de trincas e fadiga térmica de resfriamento;
- baixo ponto de fusão, comparado com outros metais e ligas (principalmente em relação aos ferrosos);
- ótima característica superficial, em função do processo de fundição e acabamento.

Nas ligas fundidas, o eutético costuma apresentar-se nos espaços interdendríticos, juntamente com outros compostos frágeis provenientes de outros elementos de ligas presentes em menores teores tais como: Fe, Zn e Mg.

As ligas de alumínio e cobre são identificadas pela AA (*Aluminum Association*) como sendo da série AA2000 ou AA200.00. Na Figura 5.1, é visualizada a parte de interesse do diagrama do sistema Al-Cu. A escolha do sistema Alumínio-Cobre na investigação experimental deve-se não somente à importância que este sistema apresenta na indústria metal/mecânica, mas principalmente pelo fato das ligas hipoeutéticas deste sistema apresentarem tipicamente segregação inversa durante a solidificação. Para a produção das ligas binárias utilizaram Alumínio Comercialmente Puro e Cobre Eletrolítico.

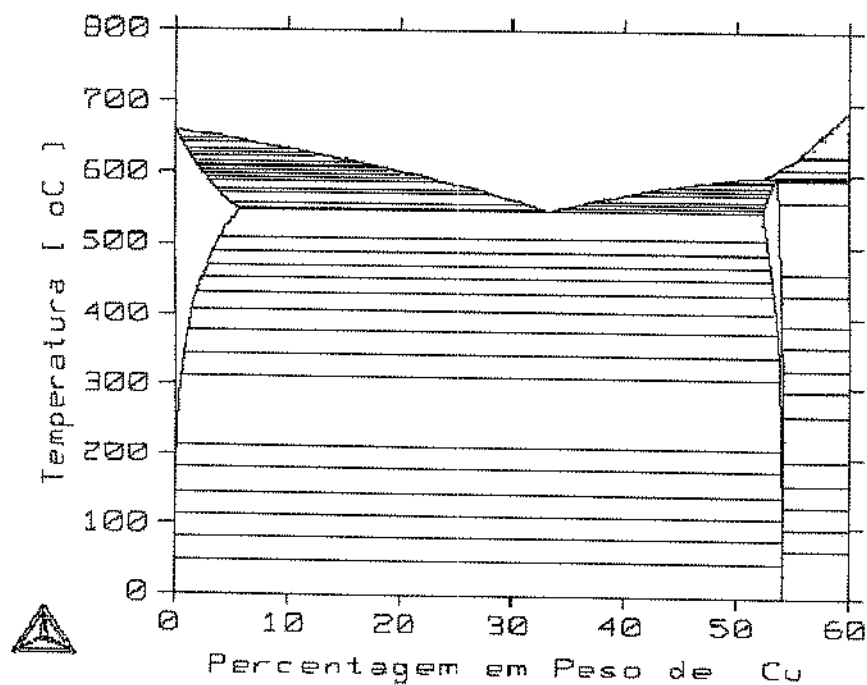


Figura 5.1: Parte do Diagrama de Equilíbrio Parcial de Fases Al-Cu (fornecido pelo software Thermo-Calc®).

Na Tabela 5.1 verifica-se as composições químicas de cada componente, realizada através da análise normalizada da espectrometria de fluorescência de raios X.

Tabela 5. 1: Composição química dos elementos de liga (% em peso, espectrometria de fluorescência de raio X).

	Alumínio Comercialmente Puro	Cobre Eletrolítico
Al	99,6739	-
Cu	-	99,9098
Si	0,1805	-
Fe	0,0916	0,0142
Ca	0,0079	0,0027
S	0,0042	0,0194
P	0,0037	0,054
Ga	0,0168	-
Ni	0,0091	-
Zn	0,0069	-
V	0,0055	-

Na Tabela 5.2 visualizam-se as propriedades termofísicas das ligas de alumínio-cobre utilizadas (Al-4,5%Cu, Al-6,2%Cu e Al-8,1%Cu), do alumínio puro e do eutético Al-33%Cu.

Tabela 5.2: Propriedades termofísicas das ligas utilizadas e do eutético Al-Cu (Quaresma, 2000);

	Unidade	Al	Al-4,5%Cu	*Al-6,2%Cu	*Al-8,1%Cu	Al-33%Cu
k_s	[W / m.K]	222	193	190,8	188,4	155
k_L	[W / m.K]	92	85	88,1	87	141
c_s	[J /kg.K]	1.123	1.092	1.089,1	1088	1.070
c_L	[J /kg.K]	1.086	1.059	1.049,7	1039	895
ρ_s	[kg / m ³]	2.550	2.650	2.698,4	2.746	2.698
ρ_L	[kg / m ³]	2.380	2.480	2.532,8	2.580	3240
$\alpha_s (10^{-5})$	[m ² / s]	7,75	6,67	6,49	6,31	5,37
$\alpha_L (10^{-5})$	[m ² / s]	3,36	3,24	3,31	3,24	4,86
ΔH	[J/kg]	385.000	381.900	380.554	379.264	350.000
T_F	[°C]	660	-	-	-	548
T_E	[°C]	-	548	548	548	-
T_L	[°C]	-	645	639	633	-
ε	[μ m]	-	35	37	33	-
k_o^{**}	-	-	0,17	0,17	0,17	-

* Propriedades interpoladas a partir do eutético.

** Valores calculados diretamente pelo Thermo-Calc.

Auxiliado pelo software Thermo-Calc, determina-se a variação da temperatura *liquidus* em função da quantidade de cobre, conforme apresentado na Figura 5.2.

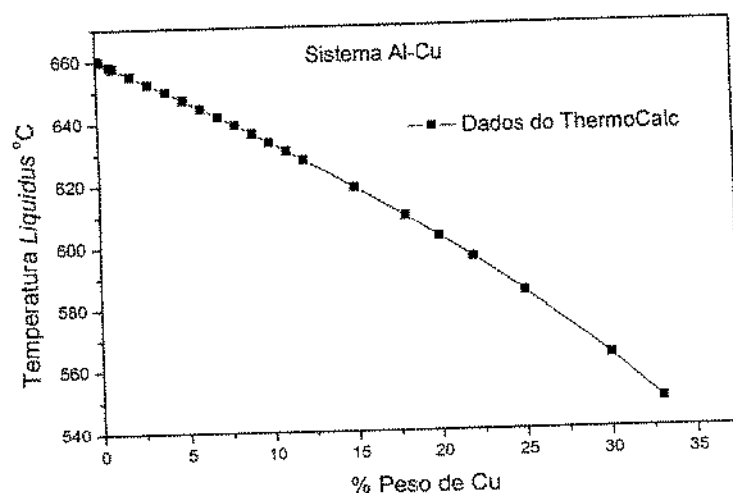


Figura 5.2: Temperaturas *liquidus* em função do teor de Cobre na liga (fornecido pelo software Thermo-Calc®).

5.3 Sistema Experimental

Compreende o conjunto de instrumentos, ferramentas e métodos envolvidos desde a preparação da liga até a completa caracterização da amostra.

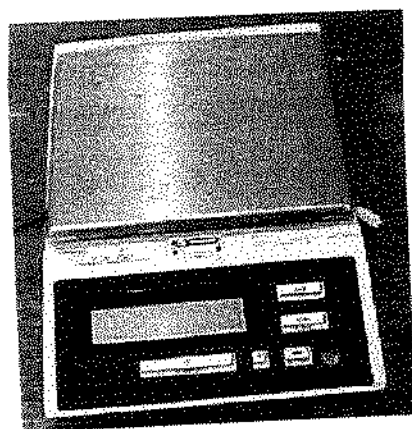
5.3.1. Preparação

A etapa de preparação determina o início dos procedimentos experimentais e compreende a preparação da liga concomitantemente à montagem e manutenção do aparato de solidificação unidirecional.

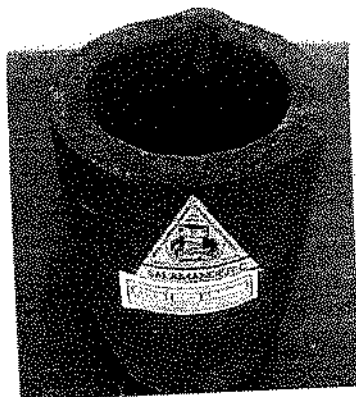
5.3.1.1. Preparação da Liga

Conforme descrito anteriormente, as ligas foram obtidas a partir de metais comercialmente puros. Para os cortes dos materiais puros foi utilizada uma serra de fita, fabricação Franho®. Os metais foram pesados em uma balança digital com precisão de 0,1 grama (Figura 5.3 (a)) e inseridos em um cadinho de carboneto de silício, modelo AS-08 da linha Blackstar, fornecidos pela Morganite do Brasil Ltda (Figura 5.3 (b)) e revestido com uma camada consistente de uma

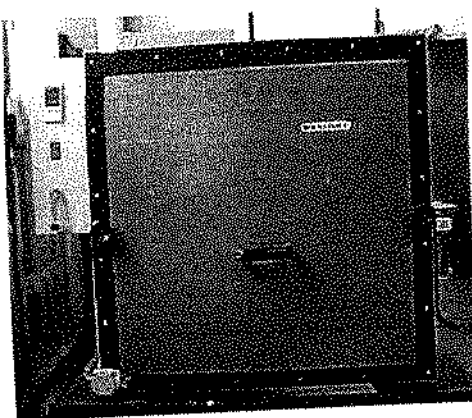
suspensão à base de alumina, QF-180 da Carborundum, para evitar a contaminação do banho de metal líquido, além de preservá-lo por mais tempo. Para se atingir a completa fusão e mistura dos componentes, o cadinho é inserido num forno tipo mufla (Figura 5.3 (c)), marca Brasimet, com temperatura máxima de trabalho de 1300°C , interior revestido de placas refratárias e com controle digital de temperatura.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3: (a) Balança eletrônica e digital; (b) Cadinho de grafite; e (c) Forno elétrico tipo mufla.

Durante o aquecimento da liga, é empregada uma haste de aço inoxidável para se homogeneizar mecanicamente o banho ao máximo. Ao atingir-se a completa fusão da liga insere-se um termopar tipo K conectado a um sistema portátil de aquisição e conversão de sinais marca ALMEMO, modelo 2290-8 e retira-se o cadinho do forno a fim de se analisar seu resfriamento.

Este procedimento visa confirmar a composição desejada com o resfriamento lento, podem-se observar as inflexões características da curva de resfriamento (Figura 5.4) e confrontar com os resultados de modelo apresentados na Figura 5.2.

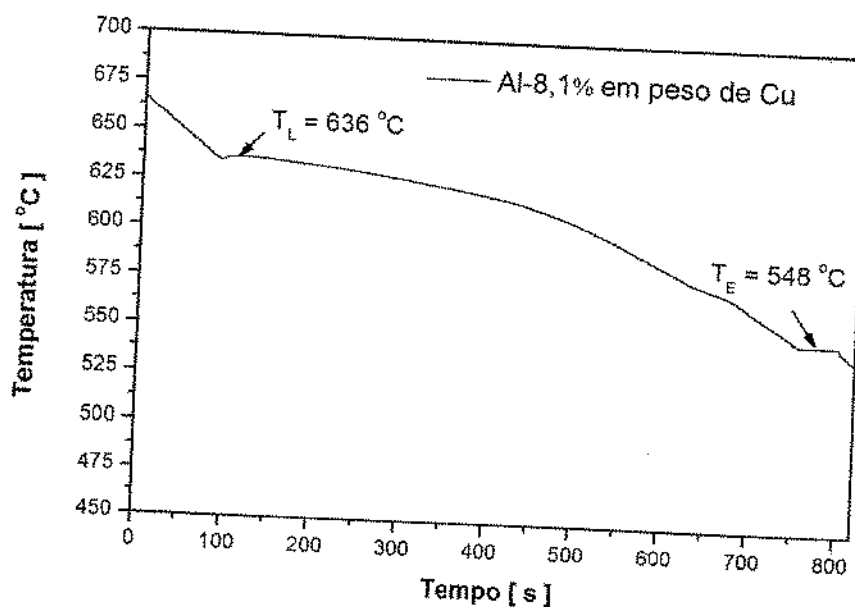


Figura 5.4: Curva de resfriamento lento utilizada para quantificar e qualificar a liga Al-8,1% Cu.

A partir da confirmação composicional, refunde-se completamente o material e retira-se a escória presente com uma espátula de aço inoxidável.

5.3.1.2. Preparação do Aparato de Solidificação Unidirecional

Paralelamente ao processo de fusão, ocorrem os procedimentos de montagem e manutenção do sistema de solidificação unidirecional. O dispositivo de solidificação unidirecional ascendente utilizado (Figura 5.5 (a)) é ligado a um sistema de alimentação de água (sistema de refrigeração), que conta com um rotâmetro de acrílico, com quilha flutuadora de aço inoxidável 304, com faixa de medição de 4 a 36 l/m, precisão de $\pm 2\%$ e faixa de utilização de 4 a 70°C. Isto viabiliza a eliminação da variável fluxo de elemento refrigerante nos cálculos de resfriamento.

Na Figura 5.5 (b) apresenta-se um desenho esquemático em corte do dispositivo de solidificação unidirecional ascendente e da configuração física da coquilha em relação a este e as suas resistências.

O aparato agrega a capacidade de aquecimento, pois é constituído de resistências elétricas laterais com potência controlada que permite obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. As temperaturas inferiores e superiores da cavidade do forno são monitoradas através de termopares tipo J (par metálico ferro/constantan) estrategicamente posicionados para cada uma das zonas de aquecimento. Os controladores de potência foram montados em um painel com dois visores e é composto por um controlador de processamento de temperatura 48X48 entrada TC, um relé de estado sólido, 40A e um dissipador SSR para relé monofásico. A sua capacidade determina um alcance de até 1.000°C em uma rede de 220V, (Figura 5.5 (c)).

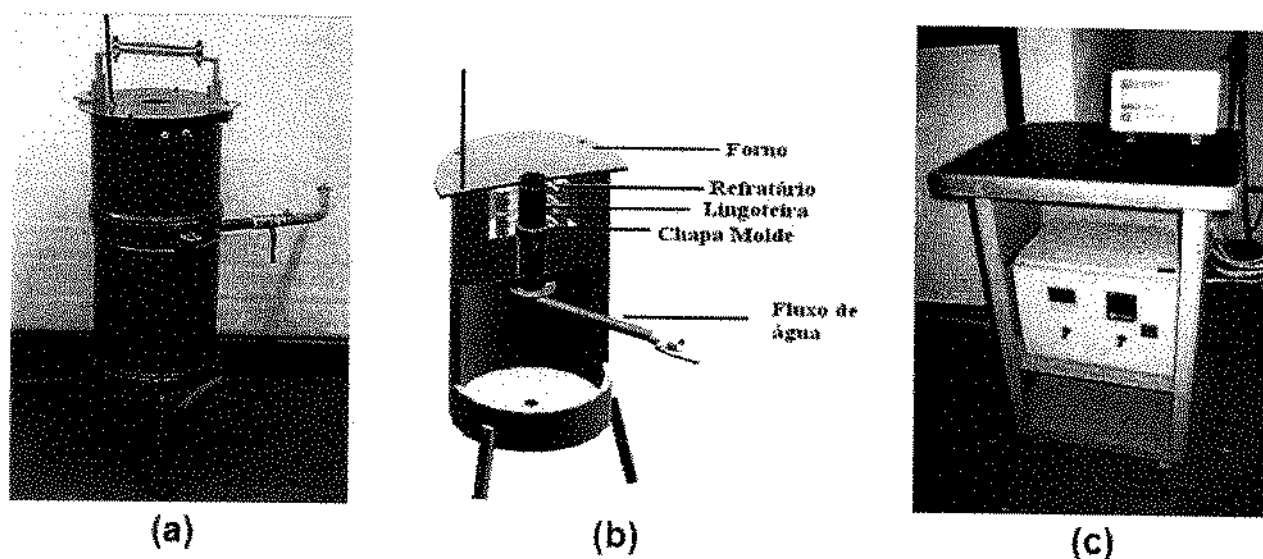


Figura 5.5: (a) Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente e (b) Representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional. (c) Controladores de potência para as resistências elétricas inseridas no dispositivo de solidificação unidirecional ascendente.

Uma lingoteira bipartida, de aço inoxidável AISI 310, com diâmetro interno de 50 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 5 mm e uma chapa molde de aço ABNT 1020 com espessura de 3 mm, foram introduzidas no interior do forno vertical para receber o metal líquido e permitir a solidificação no seu interior. A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira, através da chapa molde refrigerada a água. A Figura 5.6 mostra a lingoteira de aço inoxidável e a chapa molde de aço carbono utilizadas. Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, ao longo dos últimos anos utilizando esta

metodologia (Rocha, 2003 (a) (b) (c); Ferreira, 2003; Osório, 2003; Ferreira, 2005). Fator decisivo no momento de fechamento da coquilha refere-se à utilização de um elemento refratário Carborundum modelo QF-320, que, além de garantir a vedação através das frestas do sistema, minimiza a perda de calor lateral no momento do resfriamento.

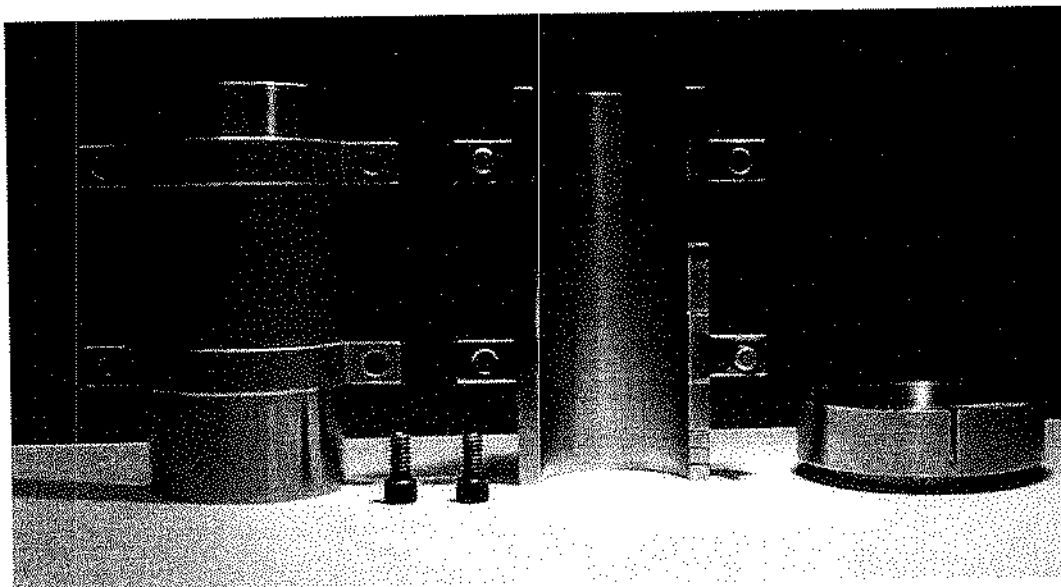


Figura 5.6: Lingoteira de aço inoxidável e chapa molde de aço carbono utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes.

O sistema de aquisição de dados é composto de termopares do tipo K, de 1,5 mm de diâmetro, e com a seguinte especificação I.S.A (*Instrument Society of America*).

Tipo K: Chomel (+) – Alumel (-);

Faixa de utilização: (0 a 1260) °C $\equiv$ (0,000 a 50,990) mV; e

Potência Termoelétrica: (4,04 mV / 100 °C).

Os termopares são conectados, através de cabos de compensação, a termo-conectores (EEPROM), marca ALMEMO[®], modelo ZA 9020 – FSK com sensores de pinos de NiCr-Ni(K). Com o auxílio destes conectores, o sinal é transformado e posteriormente amplificado por um

dispositivo marca ALMEMO[®], modelo 2290-8E com possibilidade de programação da leitura e aquisição direta dos dados térmicos de oito canais de entrada simultaneamente ao longo do tempo, todos com diferentes escalas de temperaturas e dois canais de saída, fato de extrema relevância quando é necessário monitorar diferentes posições do sistema em estudo. O AMR-*Software* da marca ALMEMO[®] Data-Control foi o utilizado para acompanhar, registrar e armazenar os dados obtidos pelos termopares durante o processo de solidificação, além de possibilitar um monitoramento em tempo real dos dados medidos.

Na Figura 5.7, visualizam-se os engastes necessários para a colocação lateral dos termopares, tanto na coquilha Figura 5.7 (a), como na chapa molde Figura 5.7 (b). Esta inserção e fixação lateral dos termopares minimiza os erros de distorção da temperatura real (Piwonka, 2000). Portanto, quando instalados os termopares paralelos às isotermais no metal, os erros tornam-se menos agravados do que na situação de posicionamento na direção preferencial do fluxo de calor. Os termopares são posicionados a 6, 11, 16, 29, 47 e 65 mm a partir da interface metal/molde.

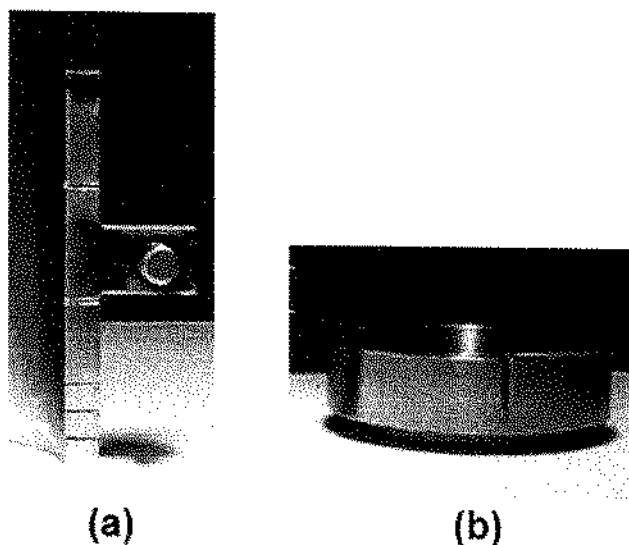


Figura 5.7: Engastes de entrada dos termopares sendo, (a) na coquilha e (b) da chapa molde.

A completa configuração do aparato de solidificação unidirecional ascendente e seus acessórios é esquematizada na Figura 5.8.

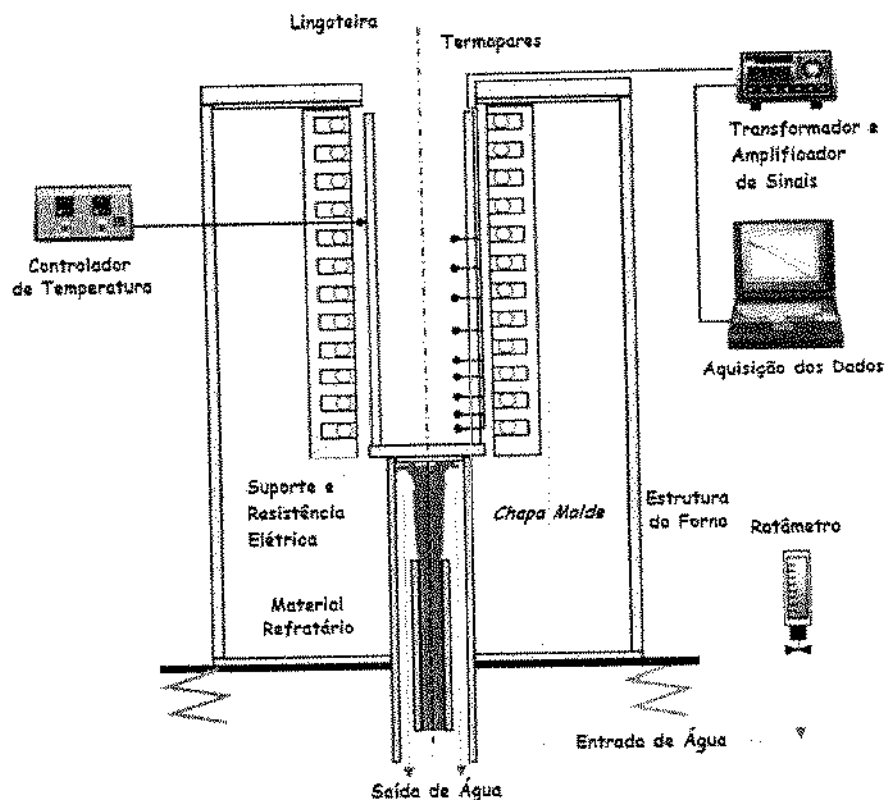


Figura 5.8: Esquema representativo do aparato de solidificação unidirecional e seus componentes acessórios.

5.3.2. Vazamento

O vazamento consiste da transferência do metal do cadinho para a cavidade do molde ou lingoteira. Os termopares estão devidamente posicionados e o registrador e conversor devidamente acoplado ao computador, permitindo visualização dos perfis em tempo real. A refusão é realizada no dispositivo de solidificação acionando-se as suas resistências laterais e que são desligadas ao atingir a temperatura ou perfil inicial de vazamento desejado no metal líquido, quando é iniciado o fluxo de água. Esta facilidade de manejo determina a utilização do forno até que se tenha o perfil de temperaturas desejado. Atingido este ponto, aciona-se o sistema de refrigeração e o acompanhamento e registro da evolução térmica dos pontos monitorados.

5.3.3. Desmoldagem

A desmoldagem consiste no preparo metalográfico do lingote, no manuseio dos dados obtidos no resfriamento, além do processo de abertura da coquilha e retirada do lingote. Para o lingote, efetua-se o seccionamento longitudinal a fim de se obter a macroestrutura e posteriormente, os cortes transversais necessários para as análises subseqüentes.

5.3.3.1. Preparação do Lingote

O lingote é seccionado longitudinalmente com o intuito de se eliminar a face que possui os termopares inseridos. Este corte é efetuado em serra de fita, de fabricação Franho, modelo FM-50. Parte deste lingote é refundida no cadinho a fim de se reaproveitar os termopares (Figura 5.9).

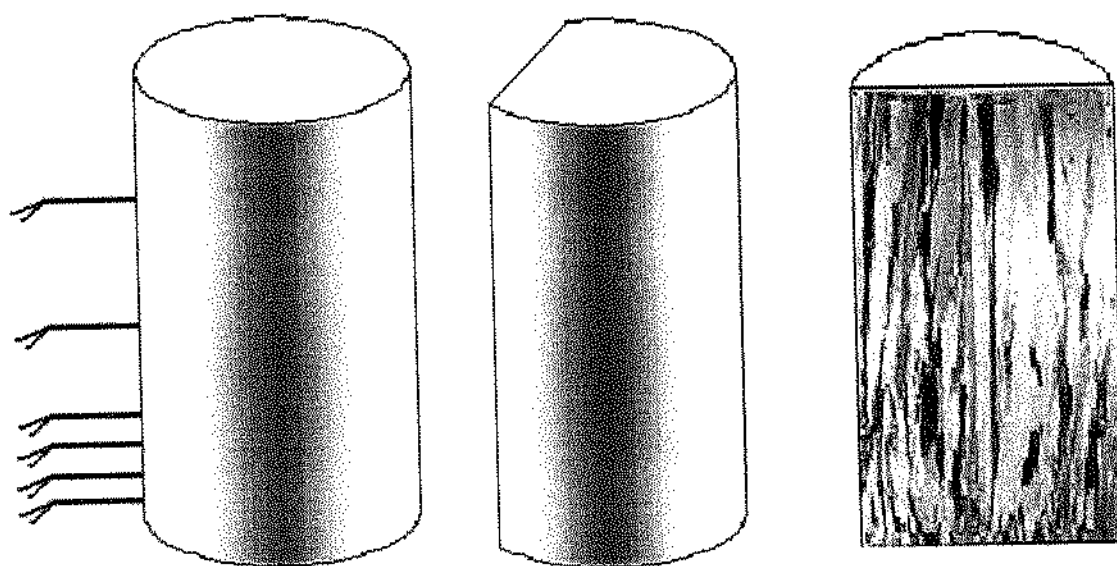


Figura 5.9: Corte longitudinal do lingote e posterior macrografia.

A outra parte do lingote é lixada em uma lixa de mesa com lixa d'água de granulometria #100. A partir disto, é efetuado o procedimento de análise macrográfica, conforme descrito posteriormente. O lingote é novamente seccionado, agora, no sentido transversal. Os cortes são

realizados de duas formas diferentes, na configuração que está apresentada na Figura 5.10. Até uma determinada altura (cerca de 20 a 30 mm) são cortados pequenos quadrados extraídos do centro do lingote, após isto, o resto do lingote é seccionado transversalmente na sua espessura original.

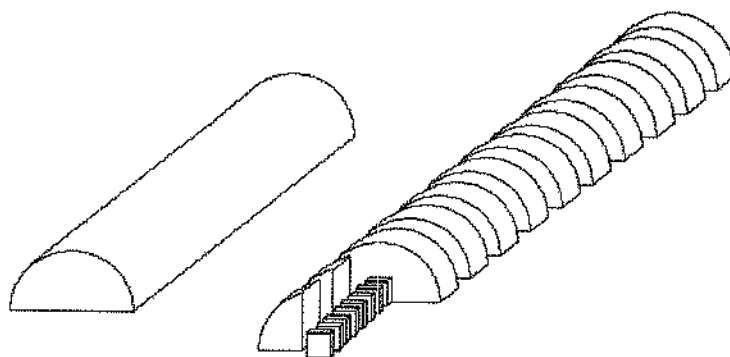


Figura 5.10: Arranjo geométrico dos corte transversais realizados.

Os cortes são efetuados numa serra de precisão ISOMET 2000® com velocidade de corte ajustável de 200 a 5000 rpm, carga de corte regulável entre 100 a 1000g; precisão de avanço de corte de 0,1 mm; frequência da rede de 50/60 Hz e tensão de 120 V e eficiente sistema de refrigeração do corte. Para o corte usou-se um disco de corte Buehler Série 15 HC *diamond* 10,2 mm X 0,3 mm.

5.3.3.2. Preparação dos Dados

As variáveis térmicas de solidificação (h_i , V_L , G_L e $\dot{T}$) foram determinadas experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento durante a solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

- Apoiados no método do confronto dos perfis térmicos e experimentais, os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/fluido de refrigeração (h_i) podem ser determinados a

partir dos arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas (Osório, 2003; Siqueira, 2002). As curvas de resfriamento experimentais foram comparadas com aquelas simuladas numericamente e o coeficiente h_i , extraído do melhor ajuste entre curvas. O método numérico utilizado acopla campos de concentração e temperatura em sua solução. O tratamento matemático da convecção no líquido foi incluído no sentido de prever os efeitos da convecção térmica e da convecção de soluto, presentes durante a solidificação. Uma vez executado o programa são gerados três arquivos .DAT. Um deles contém a evolução térmica simulada; outro, a planilha da posição prevista da isoterma *liquidus* em função do tempo, e um último traz os dados de gradiente térmico em função da posição no lingote a partir da interface metal/câmara.

- As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (V_L), para todas as ligas analisadas, podem ser determinadas pelas derivadas das funções $P=f(t)$, isto é, $V_L=dP/dt$. As funções $P=f(t)$ são obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, ou seja, a partir da T_L das ligas analisadas traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos indicados no gráfico que representa os perfis térmicos. Pelas interseções dessa reta com os perfis térmicos obtém-se o tempo correspondente. Este tempo é definido como o tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição do termopar. Os resultados dos pares ordenados (P, t), obtidos a partir do procedimento em questão, permite que seja traçado um gráfico experimental da posição da isoterma *liquidus* com o tempo.

- A taxa de resfriamento ($\dot{T}$), para cada posição dos termopares, em todas as composições, foram obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = dT/dt$. A Figura 5.11 apresenta, de forma esquemática, o procedimento aplicado para determinar V_L e $\dot{T}$.

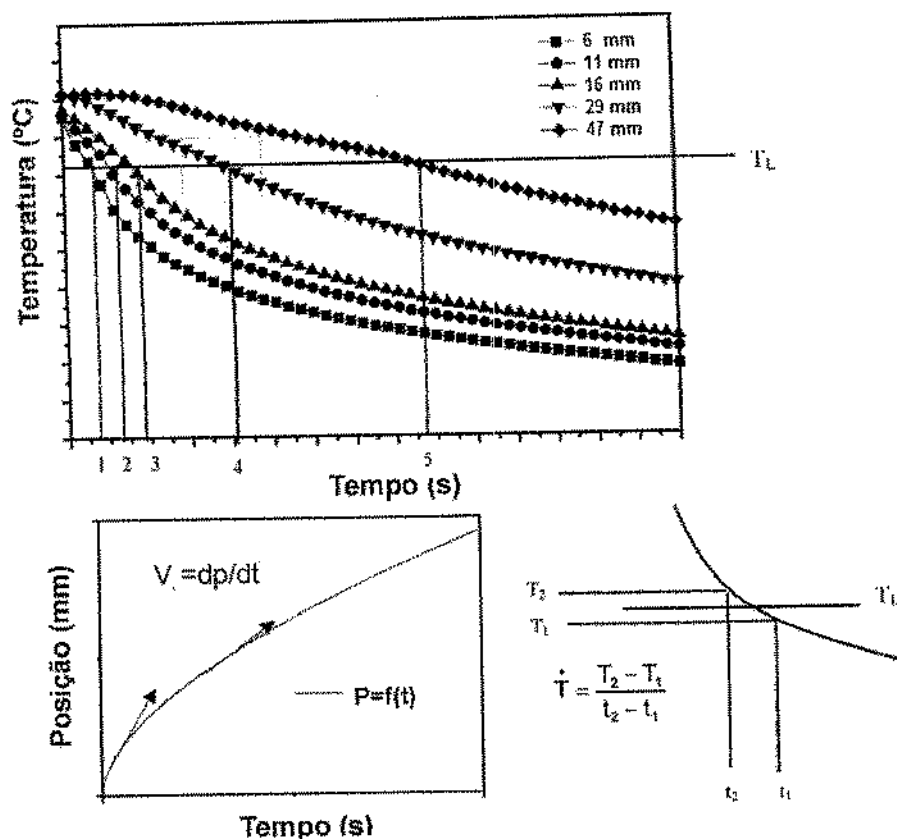


Figura 5.11: Seqüência experimental para a determinação das variáveis térmicas.

5.3.4. Análises

Esta última fase dos procedimentos experimentais é uma seqüência de atividades que corresponde às análises metalográficas e químicas.

5.3.4.1. Procedimentos Metalográficos

Os procedimentos metalográficos, macrográficos no caso, desenvolveram-se na seguinte ordem, após a desmoldagem e corte longitudinal do lingote, efetuados na etapa anterior:

lixamento com lixa cinta, com granulometria 80#;

lixamento com lixas folha, para materiais não-ferrosos, com granulometrias 100#, 220#, 320#, 400#, 500#, 600#;

polimento com lixa folha, para materiais não-ferrosos, de granulometria 1000#;

ataque químico de acordo com o tipo de liga, conforme a Tabela 5.3;

aquisição das imagens das macrografias: scanner 300 dpi.

Tabela 5.3: Reagentes Químicos utilizados na obtenção da macrografia * (Metals Handbook, 1998)

Solução	Concentração
HF (48%)	15 %
HCl	45 %
HNO ₃	15 %
H ₂ O	25 %

* Tucker (água régia fluorada)

Após a revelação macrográfica e confirmação da unidirecionalidade do crescimento dendrítico, os corpos-de-prova eram seccionados transversalmente, conforme descrito anteriormente. Todos os corpos-de-prova eram imediatamente medidos após cada operação de corte e lixamento a fim de se obter uma melhor precisão na determinação das suas posições.

5.3.4.2. Procedimentos Picnométricos

A medida da massa específica aparente dos sólidos, denominada picnometria (Bueno, 1980), é um processo de comparação das massas específicas relativas do sólido e do líquido. O método picnométrico empregado baseia-se na norma ASTM B 311-93 (reaprovada em 2002) que indica o procedimento para determinação da massa específica em materiais metálicos

provenientes da metalurgia do pó que contenham menos que 2% de porosidade. No entanto, a literatura também apresenta a norma ISO (ISO Standard 3369). A Figura 5.12 descreve esquematicamente o processo.

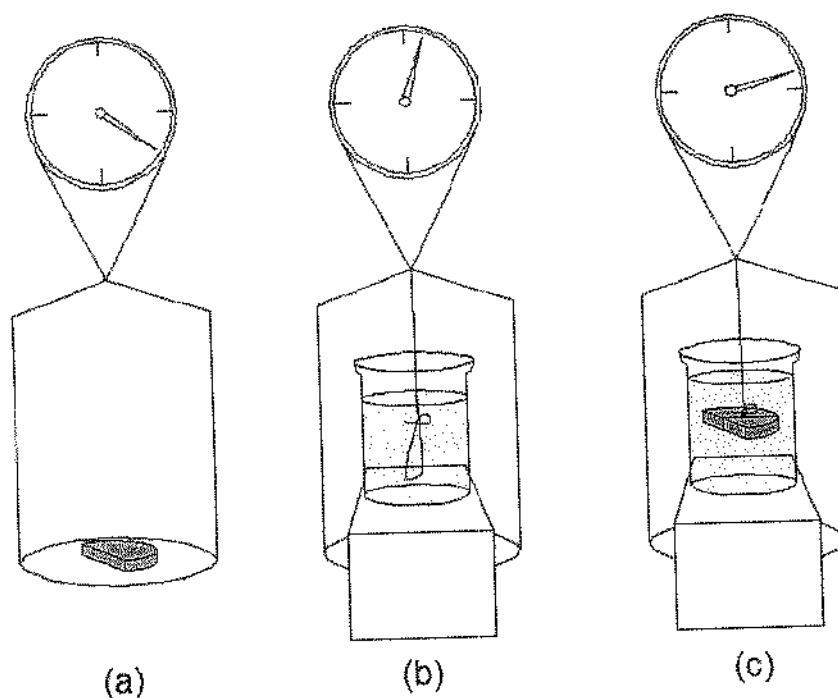


Figura 5.12: Desenho esquemático do procedimento picnométrico empregado, em que as etapas são distribuídas em: (a) peso da amostra a seco; (b) peso do aparato imerso e (c) peso da amostra imersa no fluido.

Conforme McClain *et al.* (McClain, 2000), o procedimento picnométrico é o mais simples, efetivo e barato método para estimar a porosidade de amostras de metal fundido. É fundamentado no princípio de Arquimedes que estipula que “todo corpo mergulhado num fluido sofre, por parte do fluido, uma força vertical para cima, cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo”. Exemplos de uso desta técnica podem ser encontrados em Lee *et al.* (Lee, 1990), Suri *et al.* (Suri, 1994) e Villar (Villar, 1997). A utilização da norma ASTM dá-se em virtude do intervalo de reprodutibilidade citado, de $0,03 \text{ g/cm}^3$ para amostras de mais de 5 gramas. Isto corresponde a uma porcentagem de poros de 0,5%, encontrando-se assim, na mesma ordem de grandeza de produtos fundidos.

O princípio de Arquimedes determina que o peso da amostra (P) é a soma vetorial do peso aparente, P' , com o empuxo (E):

$$P = P' + E, \quad [5.1]$$

em que o empuxo tem a mesma intensidade do peso do fluido deslocado pelo corpo, ou seja:

$$E = \rho_L \cdot V_A \cdot g, \quad [5.2]$$

sendo:

P : peso da amostra (kg.m/s^2);

P' : peso aparente da amostra (kg.m/s^2);

E : empuxo (kg.m/s^2);

ρ_L : massa específica do líquido (g/m^3);

V_A : volume da amostra (m^3); e

g : aceleração da gravidade (m/s^2);

O volume da amostra pode ser expresso em termos do seu peso e massa específica, conforme:

$$V_A = \frac{P}{\rho_A \cdot g}, \quad [5.3]$$

O peso aparente da amostra é dado pela diferença entre o peso da amostra imersa no fluido (Figura 5.12 (c)) e o peso do aparato quando imerso no fluido (Figura 5.12 (b)).

$$P' = P_{A+f} - P_f, \quad [5.4]$$

P_{A+f} : peso da amostra e do fio quando está imersa no fluido (kg.m/s^2);

P_f : peso do fio quando esta imerso no fluido (kg.m/s^2);

Substituindo as equações 4.3 e 4.4 em 4.1 e considerando o empuxo conforme a equação 4.2, pode-se estimar a massa específica aparente da amostra, conforme:

$$\rho_A = \rho_L \frac{P_A}{P_A - (P_{A+f} - P_f)}, \quad [5.5]$$

A partir da determinação da densidade aparente da amostra, pode-se estimar a porosidade, pela expressão:

$$\%Poros = \frac{\rho_t - \rho_A}{\rho_t} \times 100, \quad [5.6]$$

ρ_t : massa específica teórica da amostra (g/m^3); e

ρ_A : massa específica aparente da amostra (g/m^3).

A determinação da massa específica teórica pode ser tanto proveniente de medidas experimentais (Viswanathan, 1992) quanto de resultados de cálculos analíticos (Suri, 1992; Fuoco, 1994; McClain, 2000). No entanto, uma combinação do perfil de macrossegregação desenvolvido e das frações volumétricas de cada fase presente, dada pelo Thermocalc[®], indica um valor de massa específica teórica em cada etapa do cálculo numérico. A inserção das frações de

cada fase e sua consideração nos cálculos de massa específica teórica previne resultados de frações volumétricas negativas (Voller, 1995).

Para a tomada das massas necessárias utilizou-se uma balança analítica com capacidade de pesagem de 10 a 210 g e erro de 1.10^{-6} gramas. Aliado a isto, desenvolveu-se um aparato em acrílico denso que viabilizou a pesagem das amostras em fluido e a completa visualização do sistema, conforme prescreve a norma ASTM B311-93. Na Figura 5.13, visualiza-se o dispositivo picnométrico montado.

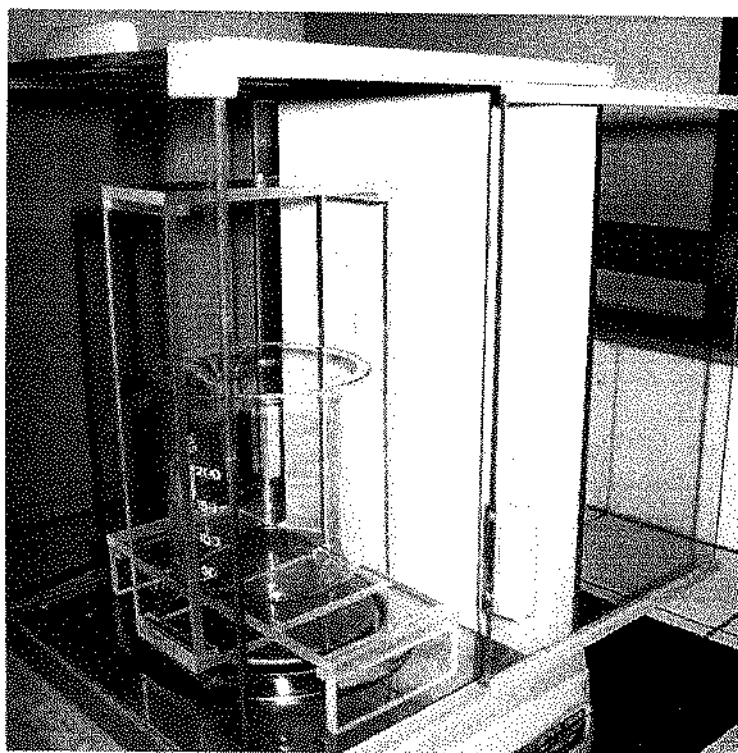


Figura 5.13: Dispositivo picnométrico, conforme norma ASTM B 311-93.

O fluido utilizado foi água destilada e a temperatura do ambiente foi registrada a cada início e fim de medida pois a massa específica da água varia em função da temperatura. O recipiente utilizado para conter a água foi um copo Becker de vidro Pírex transparente de 250 mL e 66mm de diâmetro interno. A haste de sustentação da amostra é de aço inoxidável e possui diâmetro menor que 0,02 mm.

5.3.4.3. Procedimentos de Análise Química

Após a verificação da estrutura colunar, os corpos de prova menores, foram seccionados e lixados com lixas folha (para materiais não-ferrosos) com granulometrias 100#, 220#, 320#, 400#, 500#, 600# e posteriormente polidos com lixa folha, para materiais não-ferrosos, de granulometria 1000#. As peças polidas foram submetidas a limpeza por ultra-som e, em seguida, para evitar a rápida formação de óxido na superfície tratada, foram imediatamente submetidas à técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (Espectrômetro de Fluorescência de Raios X - Rigaku modelo RIX 3100), para o levantamento experimental dos perfis de concentração de soluto.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

As análises dos resultados experimentais e simulados são realizadas em função da sua utilização, ou seja, num primeiro momento analisam-se todos os resultados experimentais provenientes, tanto das curvas de resfriamento, quanto dos resultados macrográficos, em confronto com modelos gerados a partir dessas. Já num segundo instante, observa-se o comportamento dos resultados gerados pelo modelo numérico de macrossegregação frente aos resultados de desenvolvimento de poros provenientes do modelo termodinâmico e dos resultados experimentais adquiridos pela análise picnométrica.

6.1 Análise Térmica Experimental e Determinação dos Perfis de Coeficientes de Globais de Transferência de Calor Metal/Fluido de Refrigeração.

O histórico térmico envolvido no resfriamento e solidificação das ligas evidencia e identifica o instante em que são alcançadas temperaturas características de liberação de energia, em função do rearranjo atômico envolvido na solidificação. As liberações de calor latente de fusão e de cristalização estão relacionadas ao intervalo de temperaturas *liquidus-solidus*. Neste contexto, a temperatura *liquidus* identifica o início da solidificação e a temperatura *solidus* o seu final. Assim, o tempo local de solidificação destas ligas, determinado pela diferença temporal de alcance das temperaturas *liquidus* e *solidus*, num dado ponto do sistema experimental, pode ser identificado.

As Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 apresentam as histórias térmicas monitoradas durante os experimentos, para as ligas Al-4,5 Cu, Al-6,2 Cu e Al-8,1 Cu, respectivamente. Além disto, por meio do confronto entre os perfis térmicos apresentados e os gerados pelo modelo matemático unidirecional, aferido previamente, determinaram os perfis transitórios do coeficiente global de transferência de calor (h_i) ao longo da solidificação (Ferreira, 2005), para cada liga apresentada.

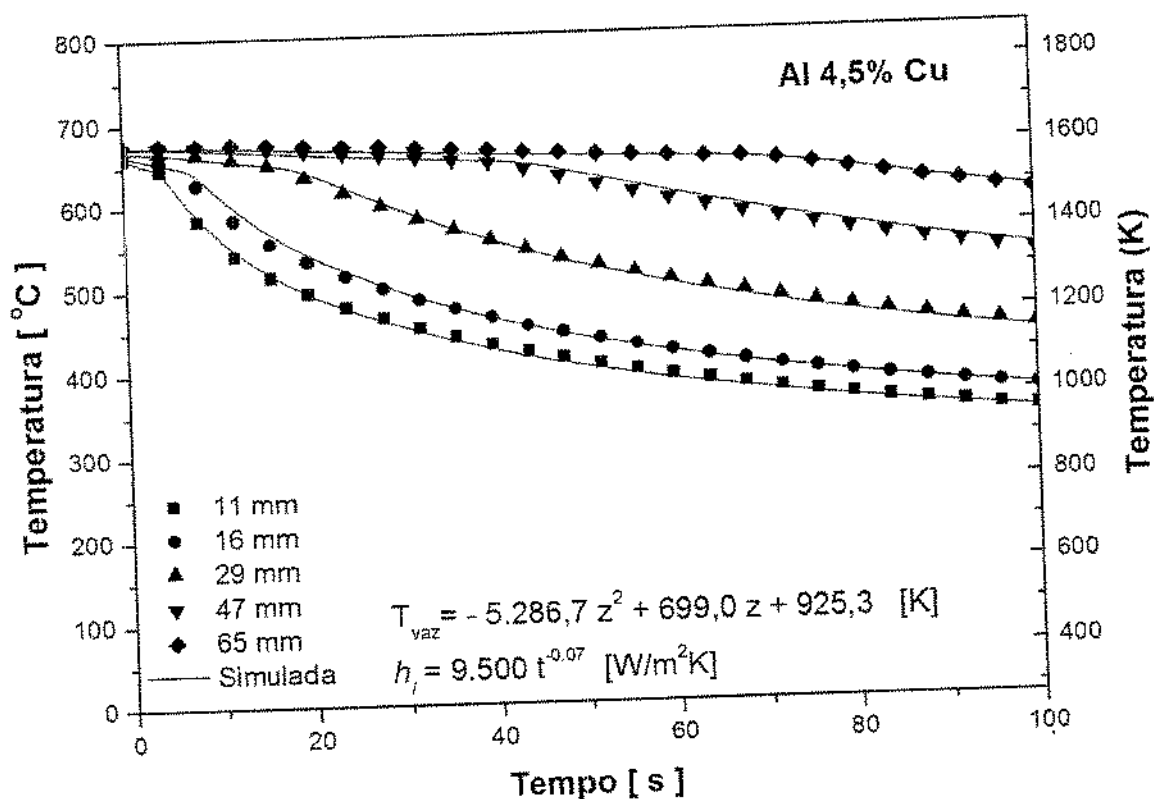


Figura 6.1: Perfil térmico experimental de temperatura *versus* tempo para diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para a liga Al-4,5 Cu.

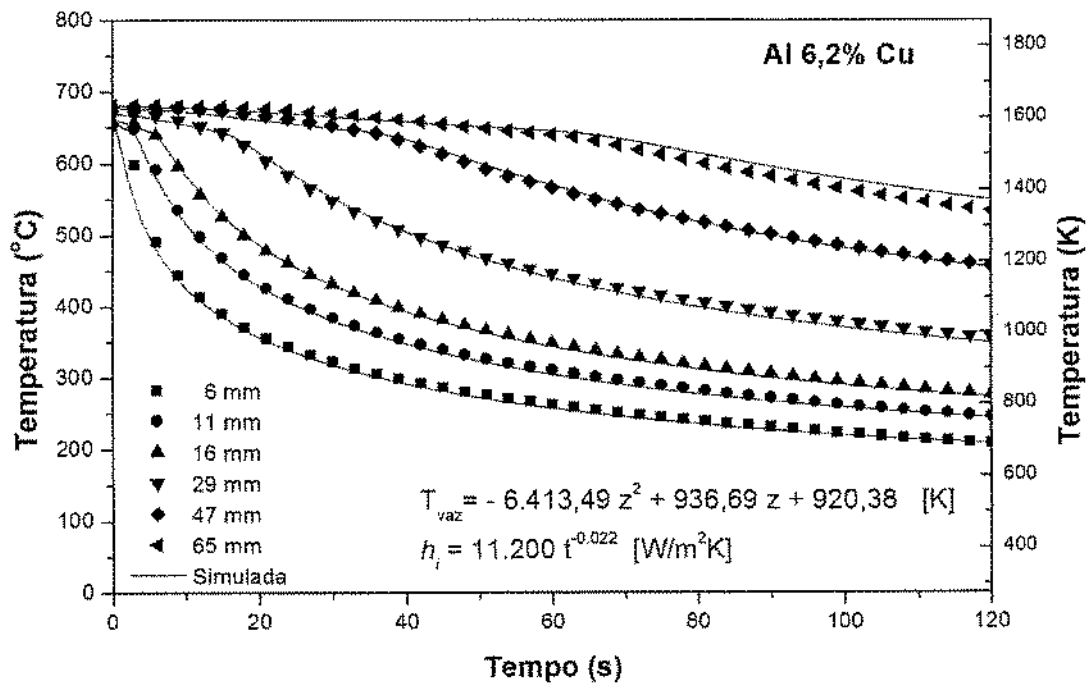


Figura 6.2: Perfil térmico experimental de temperatura *versus* tempo para diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para a liga Al-6,2 Cu.

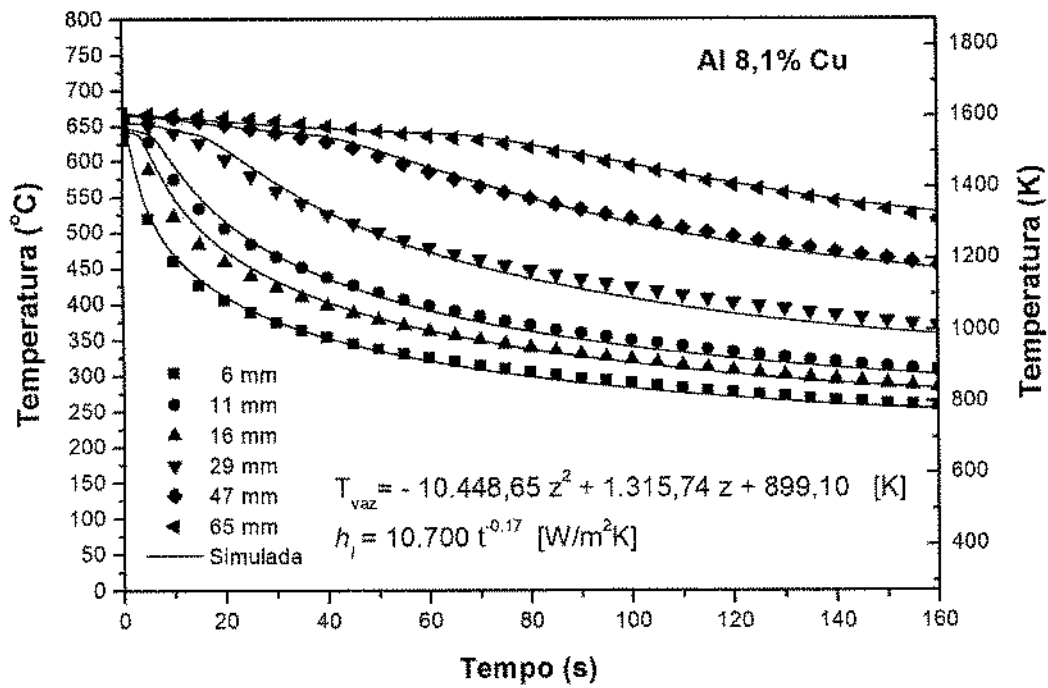


Figura 6.3: Perfil térmico experimental de temperatura *versus* tempo para diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para a liga Al-8,1 Cu.

As comparações teórico-experimentais das Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 demonstram boa concordância do modelo numérico em relação aos resultados experimentais, o que demonstra uma correta implementação computacional do modelo numérico bem como a boa aplicabilidade das modificações sofridas pelo mesmo.

Na Figura 6.4, apresentam-se as macroestruturas obtidas onde se evidencia a forte direcionalidade do crescimento dendrítico, e sugere um resfriamento bastante acentuado e eficiente nos experimentos. A literatura referencia este crescimento característico como colunar, restringido ou refreado (*constrained*) na mesma direção, porém em sentido oposto ao fluxo de calor (Kurz, 1992; Gandin, 2000). No caso dos presentes experimentos, todas as macroestruturas se mostraram completamente colunares.

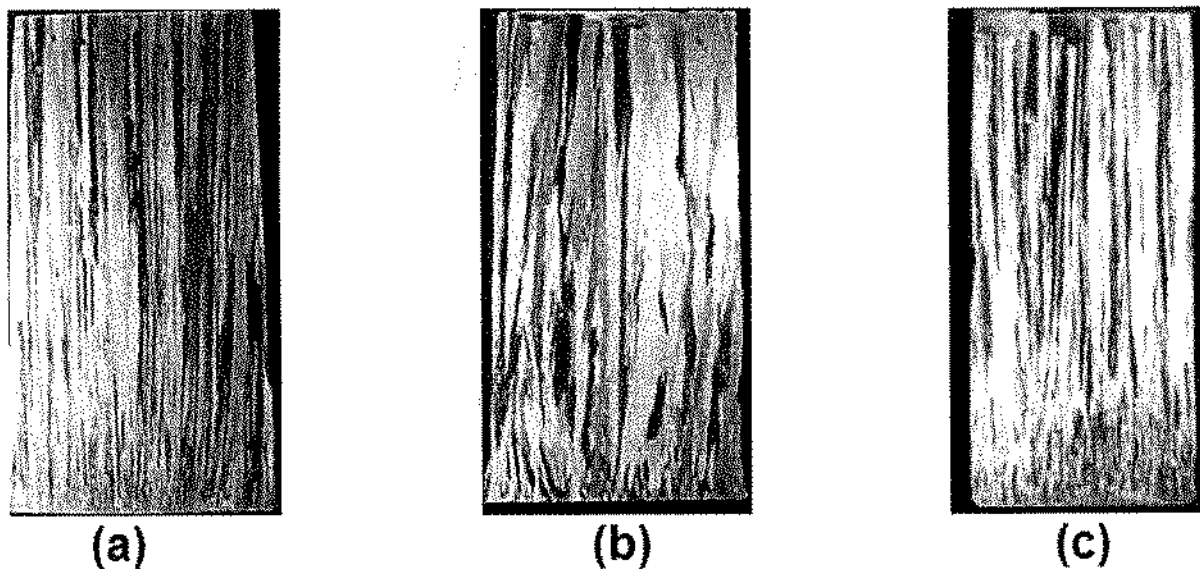


Figura 6.4: Macroestruturas das ligas (a) Al-4,5 Cu, (b) Al-6,2 Cu e (c) Al-8,1 Cu

Em situações práticas de fundição, é comum o emprego de uma temperatura constante para a definição de temperatura de vazamento. Além disto, denota-se o superaquecimento, como sendo a diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura *liquidus*. No entanto, medições simultâneas, amparadas por experimentos anteriores, mostravam que, na verdade, ocorria a

formação de um perfil térmico no líquido que se comportava de acordo com uma parábola, conforme a equação:

$$T_v(z) = -az^2 + bz + c, \quad [6.1]$$

em que z indica o sentido longitudinal do lingote. No entanto, para efeito de análise e quantificação, emprega-se o termo de temperatura de vazamento para a temperatura inicial do termopar localizado a 47 mm da interface metal/molde. Assim, a Tabela 6.1 sumariza, além das equações dos perfis de temperaturas de vazamento encontradas e as temperaturas de vazamento adotadas, as temperaturas *liquidus* esperadas e os superaquecimentos.

Tabela 6.1: Temperaturas características adotadas, sendo: T_v : temperatura de vazamento; T_L : temperatura *liquidus* e ΔT : superaquecimento.

Liga	Perfil de temperatura de vazamento	T_v	T_L	ΔT
Al-4,5% Cu	$T_v(z) = -5.286,7z^2 + 699z + 925,3$	673°C	645°C	28°C
Al-6,2% Cu	$T_v(z) = -6.413,49z^2 + 936,69z + 920,38$	679°C	639°C	40°C
Al-8,1% Cu	$T_v(z) = -10.448,65z^2 + 1.315,74z + 899,10$	663°C	633°C	30°C

Como indicado nos métodos descritos, capítulo anterior, a determinação de um perfil da temperatura de vazamento foi obtida através das seguintes análises experimentais, visualizadas nas Figuras 6.5, 6.6 e 6.7.

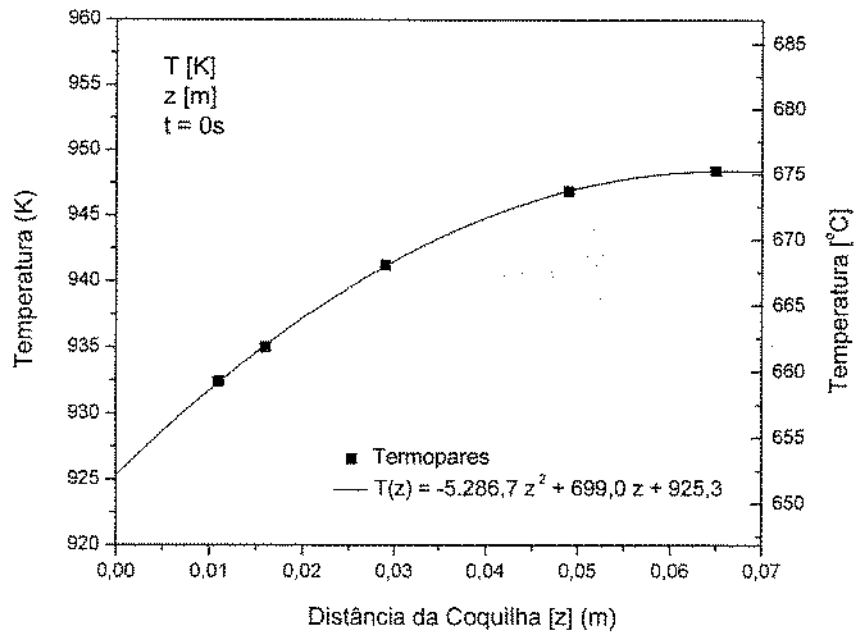


Figura 6.5: Ajuste de curva proveniente de pontos experimentais em função da posição para obtenção da distribuição inicial de temperaturas no líquido ($t=0$) para Al-4,5% Cu, em unidades do SI, conforme dados de entrada do programa numérico.

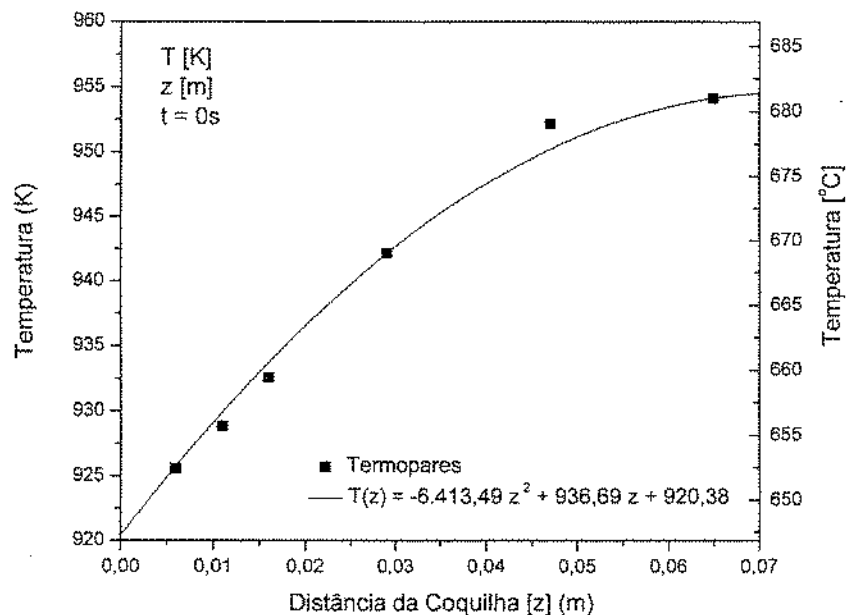


Figura 6.6: Ajuste de curva proveniente de pontos experimentais em função da posição para obtenção da distribuição inicial de temperaturas no líquido ($t=0$) para Al-6,2% Cu, em unidades do SI, conforme dados de entrada do programa numérico.

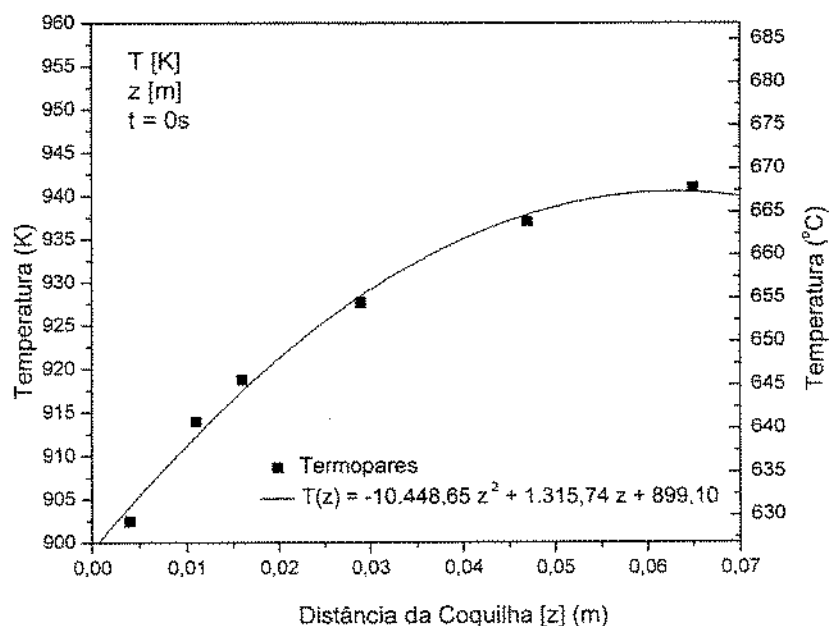


Figura 6.7: Ajuste de curva proveniente de pontos experimentais em função da posição para obtenção da distribuição inicial de temperaturas no líquido ($t=0$) para Al-8,1% Cu, em unidades do SI, conforme dados de entrada do programa numérico.

Na Figura 6.8 comparam-se os perfis de h_i obtidos pela utilização de temperatura de vazamento constante e variável, para a liga Al-6,2% Cu. Pode-se notar que a simples adoção de um único valor de temperatura para o líquido, ao invés do real perfil térmico inicial do líquido, faz com que o perfil de h_i seja significativamente superestimado.

A sobreposição dos coeficientes de transferência de calor para os casos experimentais estudados determina o comportamento visualizado na Figura 6.9.

Ainda valendo-se do modelo matemático, pode-se comparar diretamente a variação dos coeficientes de transferência de calor em função da temperatura da superfície da coquilha que será resfriada. Deve-se considerar ainda, uma espessura de 3 mm de material da coquilha, até a interface Metal/Molde. Na Figura 6.10 identificam-se estas variações.

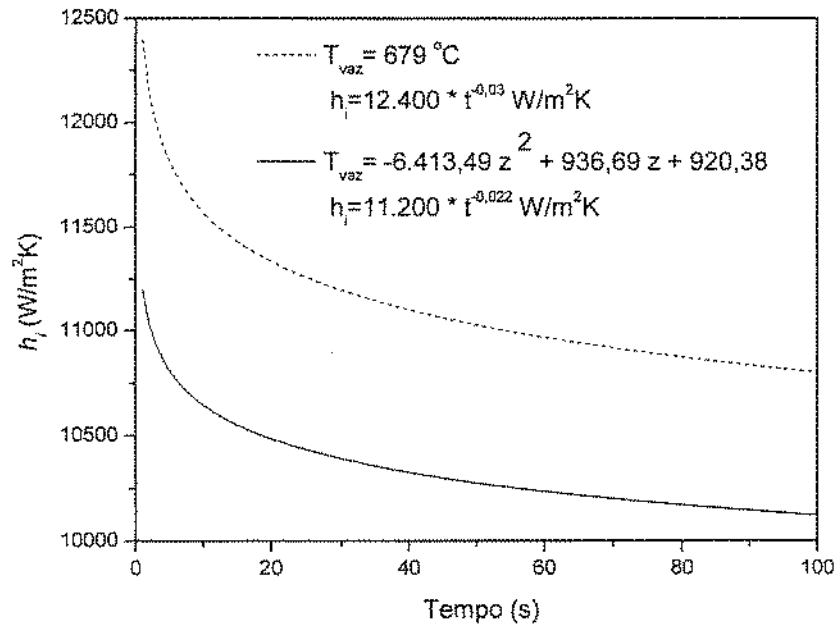


Figura 6.8: Comparação entre os perfis de h_i obtidos pela simulação numérica dos resultados experimentais apresentados, Figura 6.2, para a liga Al-6,2%Cu, considerando distribuição de temperatura inicial constante (temperatura de vazamento constante) e distribuição inicial de temperatura em função da distância (Figura 6.6).

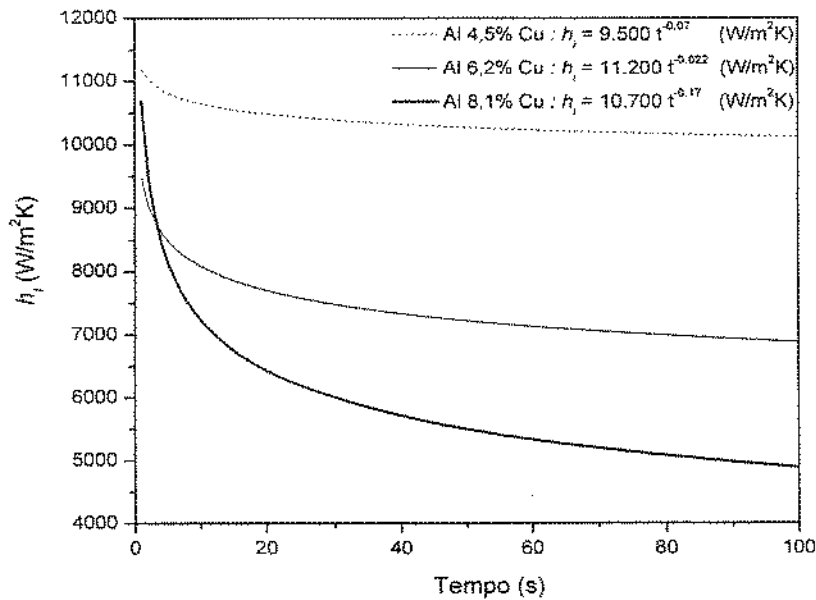


Figura 6.9: Evolução do coeficiente global de transferência de calor metal/molde ao longo do tempo para as ligas utilizadas

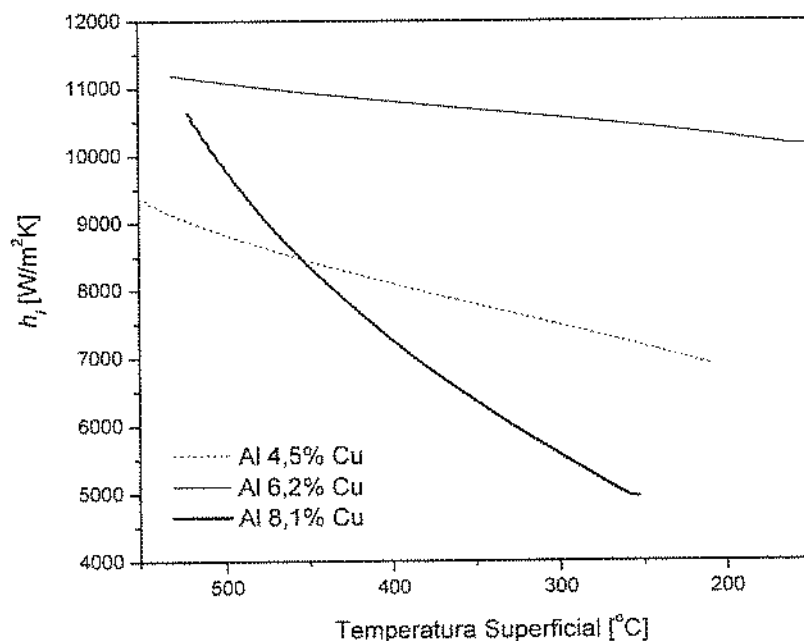


Figura 6.10: Coeficiente de transferência de calor metal/molde em função da temperatura superficial da coquilha, nas diferentes ligas estudadas.

A identificação de diferentes temperaturas superficiais nas coquilhas, no instante inicial da solidificação, está relacionada aos diferentes gradientes encontrados no metal líquido, conforme se evidencia nas Figuras 6.5, 6.6 e 6.7.

6.2 Macrossegregação e Formação de Poros.

Os perfis de macrossegregação inversa obtidos experimentalmente são apresentados nas Figuras 6.11, 6.12 e 6.13, bem como os resultados do modelo numérico desenvolvido e detalhado anteriormente. Contudo, cabe salientar que o modelo adota uma situação de estabilidade do líquido quanto à formação de correntes convectivas provocadas por gradientes de concentração. Na medida em que a solidificação evolui, para o caso de ligas que induzem rejeição de soluto e aumento da massa específica do líquido interdendrítico, associado a uma solidificação direcional ascendente, inibe-se o surgimento de convecção natural.

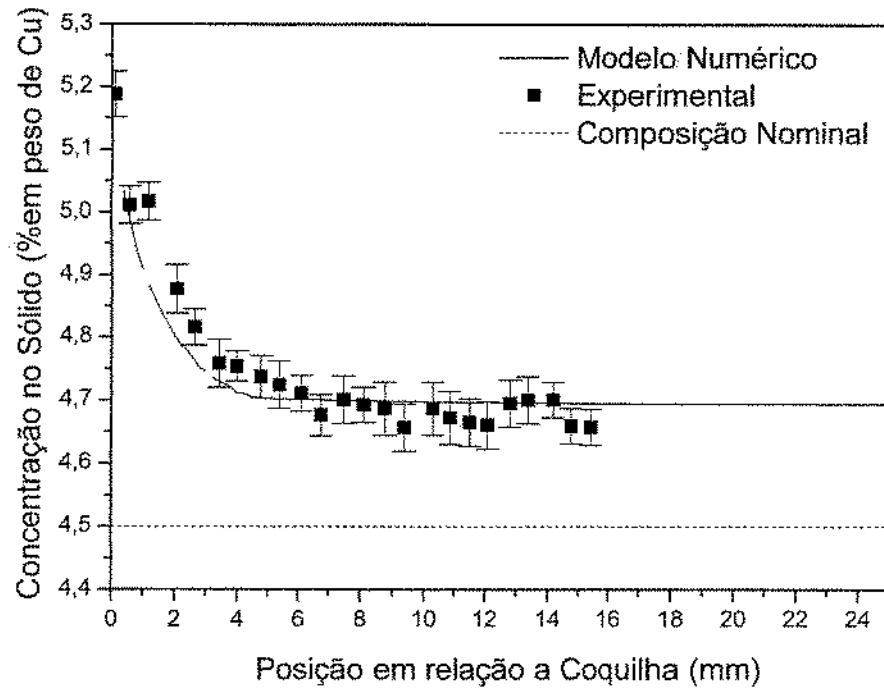


Figura 6.11: Perfil de macrosegregação inversa experimental e simulado, para a liga Al-4,5 Cu.

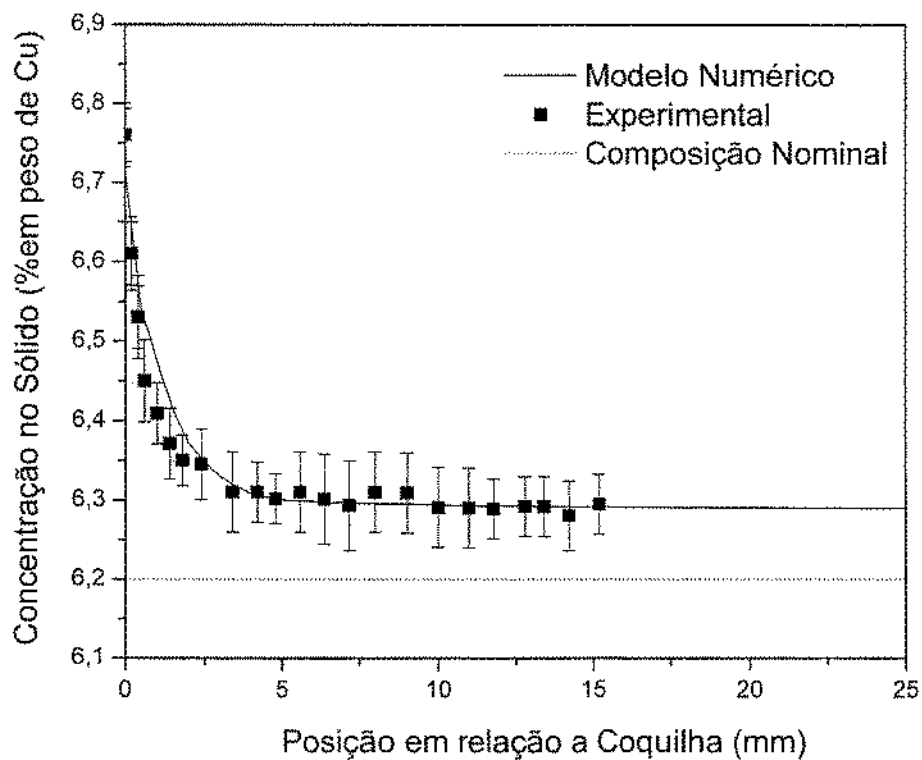


Figura 6.12: Perfil de macrosegregação inversa experimental e simulado, para a liga Al-6,2 Cu.

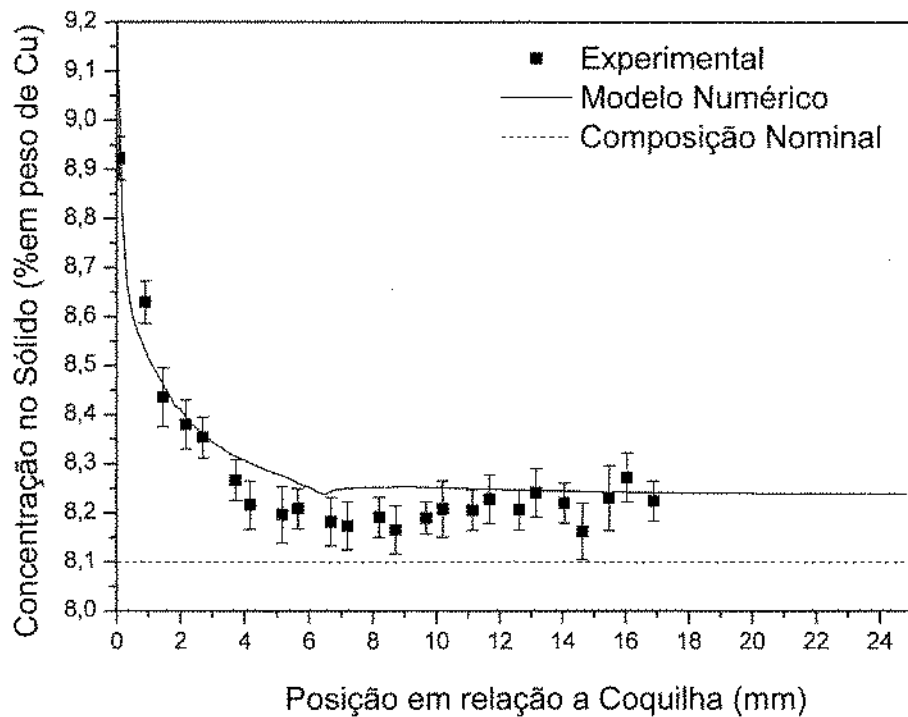


Figura 6.13: Perfil de macrossegregação inversa experimental e simulado, para a liga Al-8,1 Cu.

Na demonstra-se um perfil de macrossegregação inversa do soluto, no entanto, observa-se a distribuição de soluto em toda a profundidade do corpo-de-prova, evidenciando uma inversão composicional no topo do lingote, justamente para compensar a forte segregação inicial de soluto. Aliado a isso, são apresentadas algumas micrografias características das regiões analisados do lingote.

Numa análise global, verifica-se que as previsões numéricas mostram-se em boa concordância com todos os resultados experimentais examinados. A partir da validação do modelo de segregação, verifica-se o comportamento de uma mesma liga em condições diferentes de resfriamento. As Figuras 6.15 6.16 e 6.17 apresentam resultados de simulação que evidenciam a influência do coeficiente de transferência de calor nos perfis de macrossegregação resultantes. Pode-se notar que ocorre um decaimento mais rápido do perfil de macrossegregação em direção a um valor estabilizado para maiores valores de h_i , ou seja diminui a severidade da macrossegregação inversa.

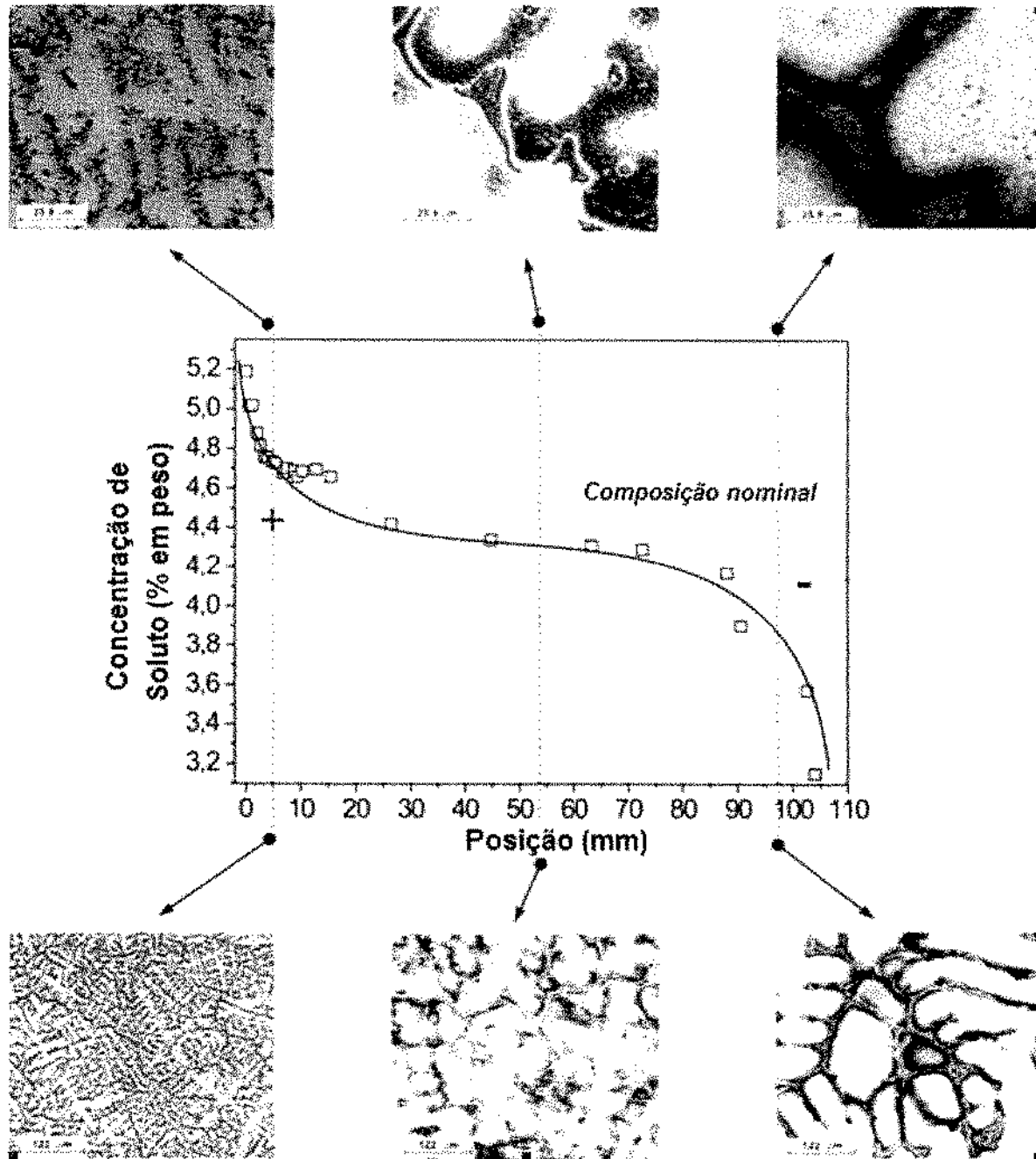


Figura 6.14: Perfil de macrossegregação inversa, distribuição de soluto, resultados simulados e micrografias para a liga Al-4,5 Cu.

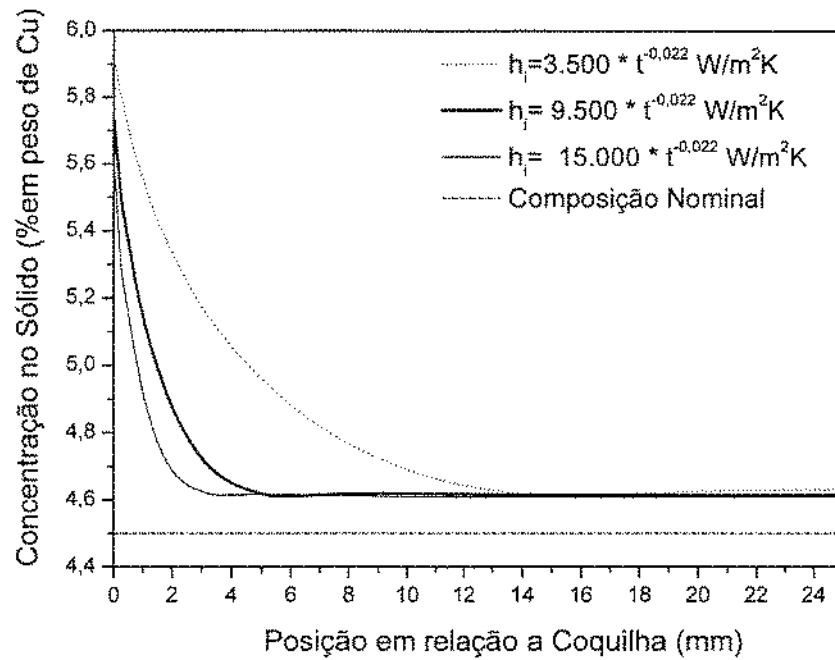


Figura 6.15: Influência do coeficiente de transferência de calor metal/molde no perfil de segregação inversa para a liga Al-4,5 Cu.

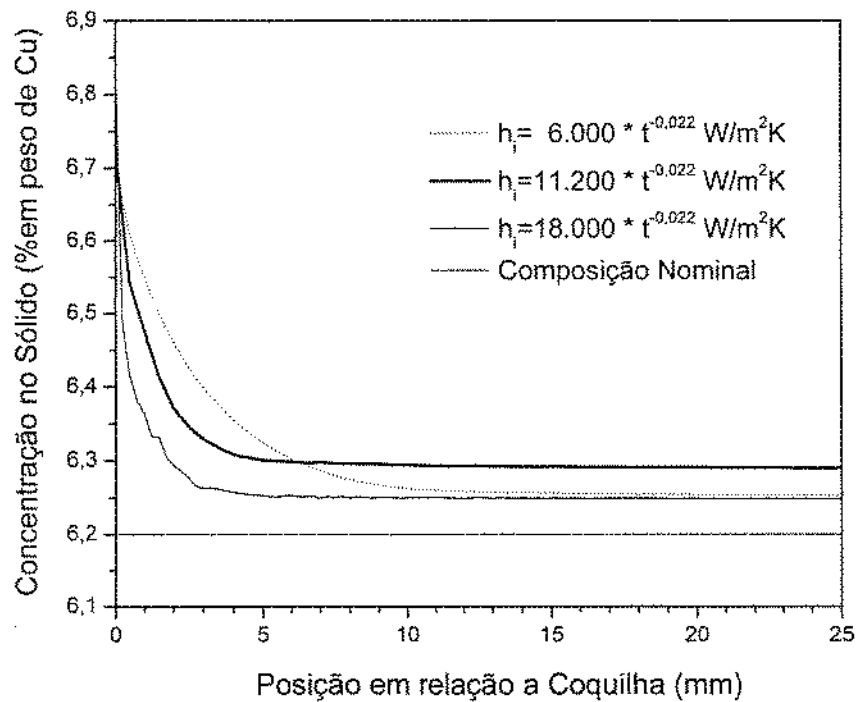


Figura 6.16: Influência do coeficiente de transferência de calor metal/molde no perfil de segregação inversa para a liga Al-6,2 Cu.

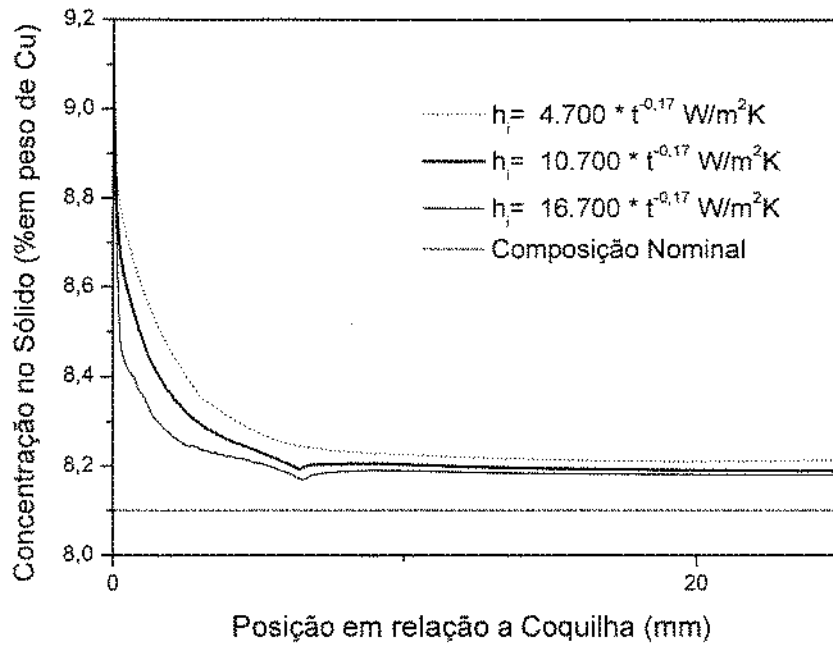


Figura 6.17: Influência do coeficiente de transferência de calor metal/molde no perfil de segregação inversa para a liga Al-8,1 Cu.

A influência do superaquecimento inicial sobre a segregação inversa também está intimamente relacionada aos perfis de h_i resultantes para ligas hipoeutéticas Al-Cu (Ferreira, 2005). Um elevado perfil de coeficiente de transmissão de calor h_i , que ocorre para essas ligas para baixos superaquecimentos no líquido, aumenta a taxa de resfriamento e diminui o tamanho da zona pastosa. Por conseguinte, menos soluto é conduzido pelo escoamento de fluido interdendrítico, o que contribui para a diminuição da severidade da segregação inversa.

Nas Figuras 6.18, 6.19 e 6.20, evidencia-se o confronto teórico experimental dos registros de porcentagem volumétrica de poros, dados pela análise picnométrica e pela utilização de um modelo termodinâmico descrito anteriormente. Em todos os casos, as simulações consideram um canal anisotrópico. Assim, aplica-se um coeficiente de permeabilidade como sendo função do espaçamento dendrítico primário. Pela aplicação da relação apresentada por Rocha (Rocha, 2003 (c)):

$$\lambda_1 = 24(V_L)^{-2/3}, \quad [6.2]$$

onde λ_1 (μm) é o espaçamento dendrítico primário, e V_L (mm/s) é a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, obtém-se uma boa concordância com os resultados experimentais.

Particularmente, no caso do Al-6,2 Cu, aplicou-se também a simulação numérica para uma situação de canais isotrópicos e uma dendrita de diâmetro médio de $10\ \mu\text{m}$. A comparação entre a simulação de canais isotrópicos e anisotrópicos é apresentada na Figura 6.19.

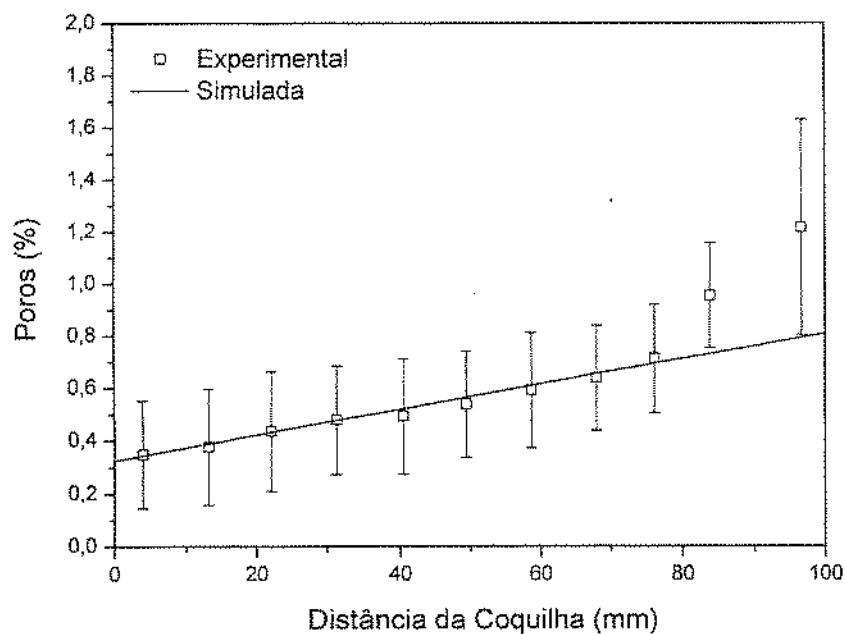


Figura 6.18: Confronto Experimental/Simulação da fração volumétrica de poros para Al-4,5% Cu.

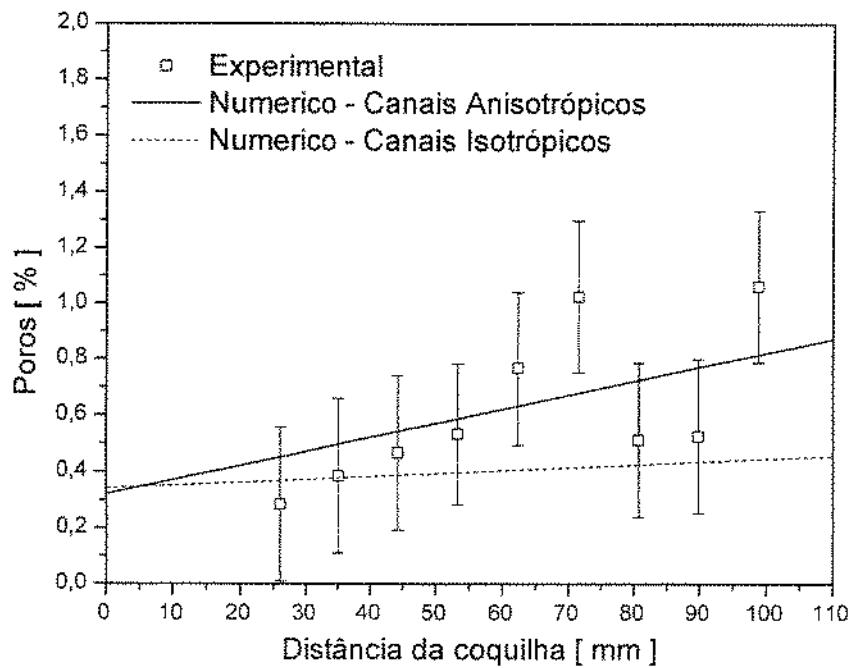


Figura 6.19: Confronto Experimental/Simulação da fração volumétrica de poros para Al-6,2%Cu

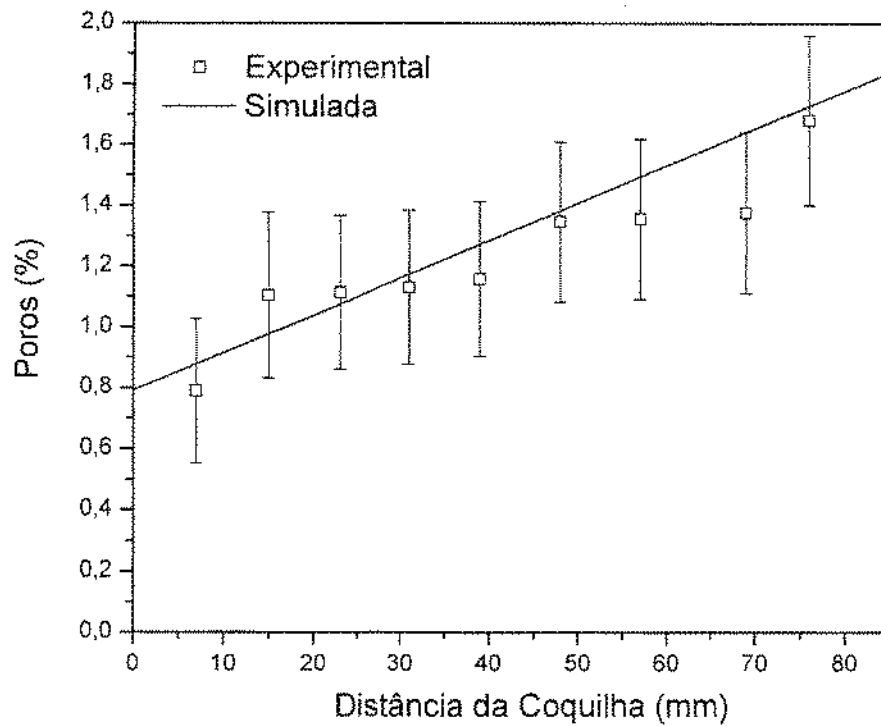


Figura 6.20: Confronto Experimental/Simulação da fração volumétrica de poros para Al-8,1% Cu.

Ainda partindo da validade do modelo de macrossegregação, analisa-se, nas Figuras 6.21 a 6.23, o comportamento em termos de evolução e desenvolvimento de poros em função da eficiência do resfriamento na interface metal/molde, respectivamente para as ligas Al 4,5 Cu, Al-6,2 Cu e Al 8,1 Cu. Pode-se notar em todos os casos, que maiores valores de coeficiente global de transferência de calor metal/fluido (h_i) levam a um maior gradiente de distribuição de poros ao longo da peça. Próximo à superfície encontram-se os valores percentuais mínimos de poros que vão gradativamente crescendo em direção ao centro da peça. Por outro lado, vê-se que com a diminuição de h_i ocorre uma tendência de distribuição mais equilibrada de poros ao longo da peça. Esses resultados fornecem uma clara indicação de quando se busca uma qualidade maior na superfície, e conseqüentemente a diminuição da incidência de poros. A adoção do contato térmico metal/molde mais eficiente possível é a alternativa operacional mais indicada.

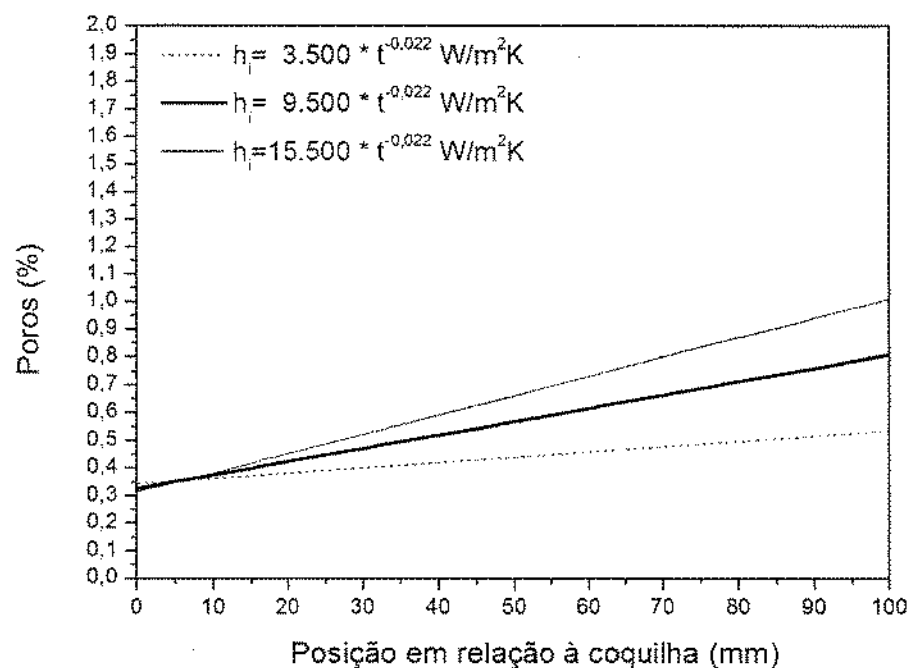


Figura 6.21: Perfil da fração volumétrica de poros em função da variação do coeficiente de transferência de calor, para a liga Al-4,5 Cu.

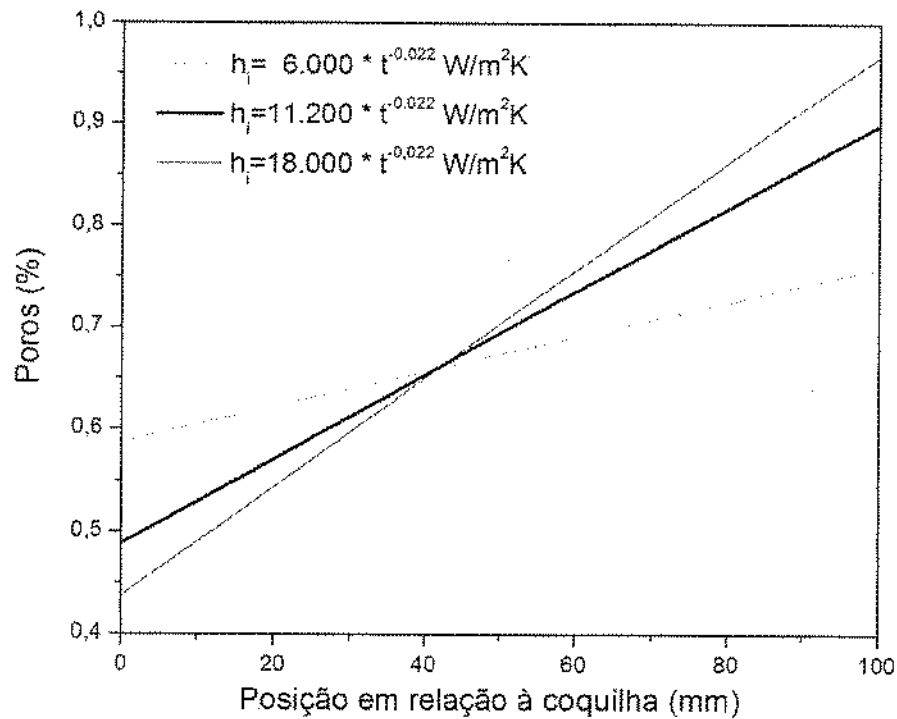


Figura 6.22: Perfil da fração volumétrica de poros em função da variação do coeficiente de transferência de calor, para a liga Al-6,2 Cu.

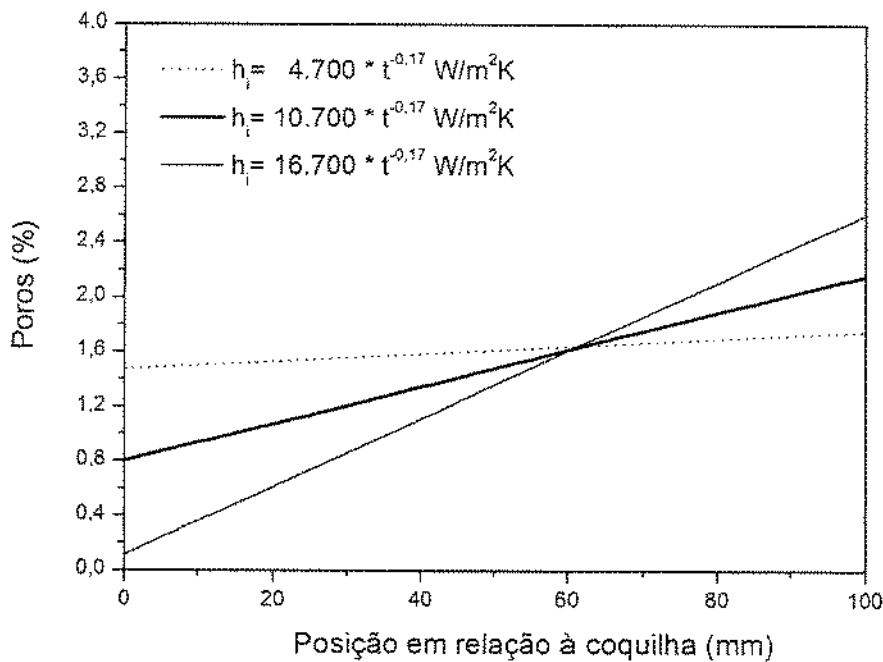


Figura 6.23: Perfil da fração volumétrica de poros em função da variação do coeficiente de transferência de calor, para a liga Al-8,1 Cu.

Pode-se notar que em todas as situações experimentais analisadas os maiores desvios em relação a previsão numérica encontram-se localizados em posições mais próximas ao topo do lingote. Isto deve-se provavelmente a uma fuga gradativa da condição de fluxo de calor absolutamente unidirecional para posições mais distintas da superfície refrigerada. Essa situação pode ocasionar trocas laterais de calor que induzem flutuações térmicas nas regiões interdenríticas, o que pode afetar a nucleação e desenvolvimento de poros.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

7.1 Conclusões

Baseado nos resultados das investigações teóricas e experimentais conduzidas ao longo desse trabalho e somadas às comparações realizadas tendo como referência os demais estudos contidos na literatura no assunto, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

1. A abordagem numérica desenvolvida é capaz de prever simultaneamente a evolução no perfil da macrossegregação e a distribuição de poros durante a solidificação unidirecional ascendente de ligas binárias.

2. O modelo numérico de análise do campo térmico durante a solidificação mostra-se eficiente na determinação do coeficiente transitório de transferência calor metal/fluido, h_i , para ligas binárias. Apresenta-se a importância da inserção do perfil térmico real do líquido como condição inicial de contorno nos resultados de h_i . A simples adoção de um valor homogêneo para a temperatura inicial do metal líquido, conforme habitualmente utilizado na literatura, faz com o perfil de h_i possa ser significativamente superestimado implicando erros significativos (~10% para o Al-8,1 Cu) na decorrente simulação da evolução da solidificação e da distribuição de temperaturas.

3. As previsões teóricas fornecidas pelo modelo numérico apresentam boa concordância com os resultados experimentais de segregação inversa para todos os casos de solidificação de ligas binárias examinados;

4. A inclinação inicial do perfil de segregação inversa é uma função do conteúdo de soluto na liga e decresce com o aumento da concentração.

5. sistema experimental utilizado se mostrou adequado ao estudo do desenvolvimento de porosidade em componentes fundidos.

6. As simulações da formação e evolução de poros, tomando-se como referência um canal interdendrítico anisotrópico, alinha-se mais com a distribuição experimental de poros, que apresenta uma tendência ascendente a partir da superfície (junto à base refrigerada) em direção ao topo do lingote.

7. As simulações indicam que altos valores do coeficiente de transferência de calor metal/molde, h_i , induzem menores níveis de porosidade nas regiões próximas à superfície do fundido. Esse resultado aponta para a necessidade de impor-se um melhor contato térmico metal/molde para componentes fundidos em que a uma boa qualidade superficial seja um requisito de vínculo fundamental com propriedades mecânicas. Mostra-se igualmente importante a adoção de valores altos de h_i para componentes fundidos que venham a operar em ambientes com possibilidade de ação corrosiva.

7.2 Trabalhos Futuros

Com base nas análises teóricas e experimentais desenvolvidas nesse trabalho, são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Desenvolver uma análise similar principalmente para a análise das diferenças esperadas no perfil de macrossegregação, em virtude da importância das ligas Al-Si na produção de componentes fundidos.
2. Desenvolver análise similar com ligas ternárias de interesse comercial, por exemplo Al-Cu-Si.
3. Investigar os efeitos simultâneos do perfil de macrossegregação, da incidência de poros, e dos espaçamentos interdendríticos na corrosão da superfície de componentes de ligas Al-Si e Al-Cu fundidos em moldes metálicos.
4. Desenvolver análise teórico/ experimental semelhante, porém em condições que favoreçam a presença de correntes convectivas, por exemplo, na solidificação descendente de ligas Al-Cu e Al-Si.

Referências Bibliográficas

Artigos Técnico-Científicos

- Amberg, G., Shahani H., Fredriksson, H.J., On the formation of macrosegregations in unidirectionally solidified sn-pb and pb-sn alloys. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v.23, n. 8, pp.2301-2311, 1992.
- Ampuero, J., Charbon C., Hoadley F. A., Rappaz M. Modelling of microporosity evolution during the solidification of metallic alloys. *Materials Processing in the Computer Age*, v.17, pp.377-388, 1991.
- Amberg, L., Dahle, A. K., Paradies, C. J., Syvertsen, F. Feeding Mechanisms in Aluminum Foundry Alloys. *AFS Transactions*, v.115, pp.753-759, 1995.
- Anyalebechi, P.N., Hogarth, J. Effect of supereutectic homogenization on incidence of porosity in aluminum alloy 2014 ingot. *Metallurgical Transactions A*, v.25, pp.111-112, 1994.
- Apelian, D., Flemings, M.C., Mehrabian, R. Specific permeability of partially solidified dendritic networks of Al-Si alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.5, pp.2533-2537, 1974.
- Argo, D., Gruzleski, J.E. Porosity in modified aluminum alloy castings. *AFS Transactions*, v.96, pp.65-74, 1988.
- Atwood, R. C., Sridhar, S., Lee, P. D. Equations for nucleation of hydrogen gas pores during solidification of aluminum seven weight percent silicon alloy. *Scripta Materialia*, v.41, (12), pp.1255-1259, 1999.
- Backerud, L., Johnsson, M., Sigworth, G. K. Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti- and B-containing master alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 24, n. 3, pp.481-491, 1993.

- Berry, J.T. Linking solidifications conditions and mechanical behavior in Al casting – A quarter century of evolving evidence. *AFS Transactions*, v.103, pp.837-846, 1995.
- Brown, S. G. R. Simulation of delusional composite growth using the cellular automaton finite difference (Cafd) method. *J. Mater.Sci*, v.33, (19), pp.4769-4773, 1998.
- Cáceres, C. H. On the effect of macroporosity on the tensile properties of the Al-7%Si-0,4% Casting Alloy. *Scripta Metallurgical*, v.19, 1995.
- Cáceres C. H., Selling B. I. Casting defects and the tensile properties of na Al-Si-Mg alloy. *Materials Science and Engineering A*, v.A220, pp.109-116, 1996.
- Cahoon, J. R., Youdelis, W. V. A Computer Analysis of Inverse Segregation. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 230, pp.1734-1743, 1974.
- Chen, X. G., Engler, S. Formation of Gas Porosity in Aluminum Alloys. *AFS Transactions*, v.102, pp.673-682, 1994.
- Chen X. G., Gruzleski J. E. Influence of melt cleanliness on pore formation in aluminum-silicon alloys. *Cast Metals*, v.9, pp.17-26, 1996.
- Chiesa F., Fuoco R., Gruzleski J.E. Porosity distribution in directionally solidified test bars sand cast from a controlled A356 melt. *Cast Metals*, v.7, (8), pp.113-122, 1994.
- Chung, J. D., Lee, J. S., Choi, M., Yoo, H. A Refined Similarity Solution for the Multicomponent Alloy Solidification. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.44, 2483-2492, 2001.
- Combeau, H., Carpentier, D., Lacaze, J., Lesoult, G. Modeling of microporosity formation in aluminum alloys castings. *Materials Science and Engineering*, v.A173, pp.155-159, 1993.
- Conley, J.G., Huang, J., Asada, J., Akiba K. Modeling the effects of cooling rate, hydrogen content, grain refiner and modifier on microporosity formation in Al A356 alloys. *Material Science Engineering. A*, v.285, (1-21), pp.49-55, 2000.
- Denton, J.R., Spittle, J.A. Solidification and susceptibility to hydrogen absorption of Al-Si Alloys containing strontium. *Materials Science and Technology*, v.1, n.4, pp.305-311, 1985.
- Diao, Q. Z., Tsai, H. L. Modeling of Solute Redistribution in the Mushy Zone During Solidification of Aluminum-Copper Alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.24A, pp. 963-73, 1993.
- Dimayuga, F. C.; Handiak, N.; Gruzleski, J. E. The degassing and regassing behavior of strontium-modified A356 melts. *AFS Transactions*, v.96, 83-88, 1988.
- Dupuis, C., Wang, Z., Martin J. P., Allard C. An analysis of factors affecting the response of hydrogen determination techniques for aluminum alloys. *Light Metals*, pp.1055-1067, 1992.

- Easton, M., John, D. St. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms – Review of the literature. *Metallurgical Transactions*, v.30, pp.1613-1623, 1999.
- Easton, M., John, D. St. Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms – Review of the literature. *Metallurgical Transactions*, v.30, pp.1613-1623, 1999.
- Eichenauer, Walter; Markopoulos, Measurement of the diffusion coefficients of hydrogen in liquid aluminum, *J Zeitschrift fur Metallkunde*, v.65, n.10, pp.649-652, 1974.
- Emadi, D., Gruzleski, J. E., Toguri, J. M. The effect of Na and Sr modification on surface tension and volumetric shrinkage of A356 alloy and their influence on porosity formation. *Metallurgical Transactions*, v.24B, pp.1055-1063, 1993.
- Emadi, D., Gruzleski, J. E. Effects of casting and melt variables on porosity in directionally-solidified Al-Si alloys. *AFS Transactions*, v.102, pp.307-312, 1994.
- Emadi, D., Gruzleski, J. E., Pekguleryuz M. Melt oxidation behavior and inclusion content in unmodified and Sr-modified A356 alloy – Their role in pore nucleation. *AFS Transactions*, v.104, pp.763-768, 1996.
- Fang, Q.T., Granger, D.A. Prediction of pore size due to rejection of hydrogen during solidification of aluminum alloys. *Light Metals*, pp.927-935, 1989.
- Ferreira, I. L.; Siqueira, C.; Santos, C. A.; Garcia, A. Theoretical and experimental analysis of inverse segregation during unidirectional solidification of an Al6.2wt%Cu alloy. *Scripta Materialia*, v.49, p.339 - 344, 2003.
- Ferreira, I. L.; Santos, C. A.; Voller, V. R.; Garcia, A. Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.35B, n.April, pp.285 - 297, 2004.
- Ferreira, I. L., Spinelli, J. E., Pires, J. C., Garcia, A. The effect of melt temperature profile on the transient metal/mold heat transfer coefficient during solidification. *Materials Science and Engineering A*, v.408, pp.317-325, 2005.
- Flemings, M. C., Nereo, G. E. Macrosegregation: Part I. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.239, pp. 1449-1461, 1967.
- Flemings, M. C., Mehrabian, R., Nereo, G. E. Macrosegregation, Part II. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.242, pp. 41-49, 1968 (a).
- Flemings, M. C., Nereo, G. E. Macrosegregation, Part III. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.242, pp. 50-55, 1968 (b).

- Flemings, M. C. Our Understand of Macrosegregation: Past and Present. *ISIJ International*, v.40, pp.833-841, 2000.
- Fuoco, R., Goldenstein, H., Gruzleski, J. E. Evaluation of effect of modification-induced entectic undercooling formation in A356 Al alloy. *AFS Transactions*, v.102, pp.297-306, 1994.
- Fuoco, R., Correa, E. R., Correa, A. V. O. Effect of modification treatment on microporosity formation in 356 Al alloy. *AFS Transactions*, v.103, pp.379-387, 1995.
- Fuoco, R., Correa, E.R., Goldstein H. Effect of modification treatment on microporosity formation in A356 Al alloy, Part I: Interdendritic feeding evaluation. *AFS Transactions*, v.104, pp.1151-1157, 1996.
- Fuoco, R., Correa, E. R., Andrade Bastos M.D. Effects of grain refinement on feeding mechanisms in a 356 aluminum alloy. *AFS Transactions*, v.106, pp.401-413, 1998.
- Gandin, C. Rappaz, A. M. A couplled finite element-cellular automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes. *Acta Metallurgical*, v.42, (7), pp.2233-2246, 1994.
- Ganesan, S., Poirier, D. R. Conservation of mass and momentum for the flow of interdendritic liquid during solidification. *Metallurgical Transactions*, v.21B, pp.173-181, 1990.
- Garat, M., Laslaz, G., Jacob, S., Meyer, P., Guerin, P. H., Adam R. State-of-the-Art use of Sb-, Na- and Sr-modified Al-Si casting alloys. *AFS Transactions*, v.100, pp.821-833, 1992.
- Gruzleski, J. E., Closset, B. M. The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys. *The American Foundrymen's Society*, pp.149-152, 1990.
- Hardin, R.A., Ou, S, Carlson, C., Beckermann, C. Relationship between the Niyama criterion and radiographic testing. *AFS Transactions*, v.108, pp.075-086, 2000.
- Haug, E., Mo, A., Thevik, H. J. Macrosegregation Near a Cast Surface Caused by Exudation and Solidification Shrinkage. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.38, pp.1553-1563, 1995.
- Henkel, D.P., Wood, J.D. Acoustic emission from a solidifying aluminum-lithium alloy. *Materials Evaluation*, v.50, pp.972-977, 1992.
- Huang, J., Conley, J. G., Mori, T. Simulation of microporosity formation in modified and unmodified A356 alloy castings. *Metallurgical Transactions B*, v.B29, (6), pp.1249-1260, 1998.
- Hunt, J. D., Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. *Metallurgical Transactions A*, v.27, (3), pp.611-623, 1996.
- Kato, H. e Cahoon, J. R. Inverse Segregation in Directionally Solidified Al-Cu-Ti Alloys with Equiaxed Grains. *Metallurgical Transactions A*, v.16A, pp.579-587, 1985.

- Kim, J.M., Kwon, H.W., Kim, D.G., Loper C. R. Jr. Porosity formation in relation to feeding behavior of Al-Si alloys. *AFS Transactions*, v.105, pp.825-831, 1997.
- Kirkaldy, J. S., Youdelis, W. V. Contribution to the Theory of Inverse Segregation. *Transactions of Metallurgical Society of AIME*, v.212, pp.833- 840, 1958.
- Krane, M. J. M. Macrosegregation Development during Solidification of a Multicomponent Alloy with Free-Floating Solid Particles. *Applied Mathematical Modelling*, v.28, pp.95-107, 2004.
- Krane, M. J. M., Incropera, F. P., Gaskell, D. R. Solidification of Ternary Metal Alloys – 1. Model Development. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.40, pp.3827-3835, 1997.
- Kubo, K., Pehlke, R.D. Mathematical modeling of porosity formation in solidification. *Metallurgical Transactions*, v.16B, pp.359-366, 1985.
- Kubo, K., Pehlke, R. D. Porosity formation in solidifying castings. *AFS Transactions*, V.94, pp.753-766, 1986.
- Kulunk, B., Shabestari, S. G., Gruzleski, J. E., Zuliani, D. J. Beneficial effects of Strontium on A380 alloy. *AFS Transactions*, v.104, pp.1189-1193, 1996.
- Kuznetsov, A. V., Vafai, K. Development and investigation of three-phase model of the mushy zone for analysis of porosity formation in solidifying castings. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.38, (14), pp.2557-2567, 1995.
- Kuznetsov, A. V., Xiong, M. Dependence of Microporosity on the Direction of Solidification. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, v.29, pp.25-34, 2002.
- Laslaz, G., Laty, P. Gas porosity and metal cleanliness in aluminum casting alloys. *AFS Transactions*, v.99, 1991.
- Lay, S., Yavari, R. Evidence for Disordered Character of Grain Boundaries in a Ni₃Al-Based Alloy During Reordering. *Acta Materialia*, v.44, pp.35-41, 1996.
- Lee Y. W., Chang E., Chieu, C. F. Modeling of Feeding Behavior of Solidifying Al-7Si-0.3Mg Alloy Plate Casting. *Metallurgical Transactions B*, v.21B, pp.715-722, 1990.
- Lee, P. D., Hunt, J. D. A model of the interaction of porosity and the developing microstructure. *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VII*, pp.585-592, 1995.
- Lee, P. D., Hunt, J. D. Hydrogen porosity in directional solidified aluminum copper alloys: in situ observation. *Acta Materialia*, v.45, (10), pp.4155-4169, 1997 (a).
- Lee, P. D., Hunt, J. D. Measuring the nucleation of hydrogen porosity during the solidification of aluminum-copper alloys. *Scripta Materialia*, v.36, (4), pp.399-404, 1997 (b).

- Lee, P. D., See, D., Atwood, R. C. Porosity formation during solidification - a comparison of micro modelling approaches. *Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification and Casting*, pp.97-111, 1999.
- Lee, P. D., Chirazi, A., See, D. Modeling Microporosity in Aluminium-Silicon Alloys: a review. *Journal of Light Metals*, v.1, pp.15-30, 2001 (a).
- Lee, P. D., Hunt, J. D. Hydrogen Porosity in Directionally Solidified Aluminium-Copper Alloys: A Mathematical Model. *Acta Materialia*, v.49, pp.1383-1398, 2001 (b).
- Lee, P. D., Chirazi, R. C., Atwood, R. C., Wang, W. Multiscale Modelling of Solidification Microstructures, Including Microsegregation and Microporosity, in Al-Si-Cu Alloy. *Materials Science and Engineering A*, v.A365, pp.57-65, 2004.
- Liu, C.Y., Murakami, K., Okamoto, T. Effect of capillary pressure on interdendritic liquid flow. *Acta Metallurgica*, v.34, pp.159-166, 1986.
- Markworth, A. J. The transverse thermal conductivity of unidirectional fibre composite with fibre matrix debonding: a calculation based on effective-medium theory. *Journal of Materials Science Letters*, v.12, pp.1487-1489, 1993.
- Martorano, M. A., Capocchi, J. D. T. Mathematical Modelling of Microsegregation in Eutectic and Peritectic Binary Alloys. *Materials Science and Technology*, v16A, pp. 483-490, 2000 (a).
- Martorano, M. A., Capocchi, J. D. T. Effects of Processing Variables on the Microsegregation of Directionally Cast Samples. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.31A, pp. 3137-3147, 2000 (b).
- McClain S. T., McClain A.S. Berry, J. T., A Comparison of Image-Analysis and Pykenometry results for the percenteg porosity evaluation of two A356 casting. *AFS Transactions*, v.103, pp.555-564, 2000.
- Minakawa, S., Samarasekera, I. V., Weinberg, F. Inverse Segregation. *Metallurgical Transactions B*, v.16B, pp.595-604, 1985.
- Mo, A. Mathematical Modelling of Surface Segregation in Aluminum DC Casting Caused by Exudation. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.36, pp.4335-4340, 1993.
- Mohanty, P.S., Samuel, F. H., Gruzleski, J. E. Experimental study on pore nucleation by inclusions in aluminum castings. *AFS Transactions*, v.103, pp.555-564, 1995.
- Mulazimoglu, M. H., Handiak, N., Gruzleski, J. E. Some observations on the reduced pressure test and hydrogen concentration of modified A356 alloy. *AFS Transactions*, v.97, pp.225-232, 1989.

- Murakami, K., Shiraishi, A., Okamoto, T. Interdendritic fluid flow normal to primary dendrite-arms in cubic alloys. *Acta Metallurgica*, v.31, pp.1417-1424, 1983.
- Nastac, L. Analytical Modeling of Solute Redistribution During the Initial Unsteady Unidirectional Solidification of Binary Dilute Alloys: Comparison with Experiments. *Scripta Materialia*, v.39, pp.985-989, 1998.
- Osório, W. R. R.; Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia, A. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. *Journal of Materials Processing Technology*, v.143/44, n.C, p.703 - 709, 2003.
- Outlaw, R. A., Peterson, D. T., Schmidt, F. A. Diffusion of hydrogen in pure large grain aluminum. *Scripta Metallurgica*, v.16, pp.287-292, 1982.
- Paradies, C. J., Arnberg, L., Thevik, H. J., Mo, A. Permeabilities for interdendritic melt flow through equiaxed aluminium castings. *Materials Science Forum*, v.215-216, pp.369-376, 1996.
- Piwonka, T.S.; Woodbury, K.A.; Wiest, J. M. Modeling casting dimensions: effect of wax rheology and interfacial heat transfer. *Materials and Design*, v. 21, pp.365-372, 2000.
- Piwonka, T. S., Kuyucak, S., Davies, K. G. Shrinkage-Related Porosity in Steel castings: A State-of-the-Art Review. *AFS Transactions*, v.02, n.113, pp.1257-1270, 2002.
- Poirier D. R., Yeum K., Maples A. L. A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminum-rich Al-Cu alloys. *Metallurgical Transactions*, v.18A, pp.1979-1987, 1987.
- Poirier, D. R. Permeability for flow of interdendritic liquid in columnar-dendritic alloys. *Metallurgical Transactions*, v.18B, pp.245-255, 1987.
- Poirier, D. R., Ganesan, S. Permeabilities for flow of interdendritic liquid in equiaxial structures. *Materials Science and Engineering*, v.A157, pp.113-123, 1992.
- Prabhakar, B., Weinberg, F. Inverse Segregation in Al-10 pct Cu. *Metallurgical Transactions B*, v.9B, pp.150-151, 1978.
- Prasanna Kumar, T. S., Prabhakar, O. Acoustic emission during solidification of aluminum alloys. *AFS Transactions*, v.93, pp.13-22, 1985.
- Purvis, A. L., Kannatey-Asibu, E. Jr, Pehlke, R. D. Acoustic emission signal characteristics from casting defects formed during solidification of Al alloy 319. *AFS Transactions*, v.99, pp.525-530, 1991.
- Quaresma, J. M. V., Santos, C. A., Garcia, A. Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings, and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.31A, pp. 3167-3177, 2000.

- Randing, G. O., Li, J., Berry, J. T. Fatigue Crack Growth in Al-Cu Alloy A2006 with Different Levels of Porosity. *AFS Transactions*, v.102, pp.57-61, 1994.
- Rappaz, Ch. A., Gandin, A., Probabilistic Modelling of Microstructure Formation in Solidification Processes. *Acta Metallurgica*, v.41, pp.345-356, 1993.
- Rocha, O. F. L., Siqueira, C., Garcia, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. *Materials Science And Engineering A*, v.361, p.111 - 118, 2003 (a).
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Science Engineering A*, v.347, n.1-2, p.59 - 69, 2003 (b).
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.34A, p.995-1006, 2003 (c).
- Roy, N., Louchez, P. R., Samuel, F. H. Statistical Analysis of porosity in Al-9w%-3w%Cu-X alloys systems. *Journal of Materials Science*, v.31, pp.4725-4740, 1996 (a).
- Samuel, A. M., Samuel, F. H. A metallographic study of porosity and fracture behavior in relation to the tensile properties in 319.2 end chill castings. *Metallurgical and Materials Transactions*, v.26A, (9), pp.2359-2368, 1999.
- Shahani, H., Fredriksson, H. On the Mechanism of Precipitation of Pores in Melts. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, v.14, pp.316-320, 1985.
- Sigworth, G. K., Wang, C., Evolution of Porosity During Solidification. Part 1,: A literature Review. *AFS Transactions*, v. 100, pp.979-987, 1992.
- Sigworth, G. K., Cáceres, C. H. Porosity formation in Aluminum alloy castings under quasi-directional solidification. *Cast Metals*, v.10, (9), pp.331-336, 1997.
- Siqueira, C. A., Cheung, N., Garcia, A. The Columnar to Equiaxed Transition During Solidification of Sn-Pb Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v.351, pp. 126-134, 2003.
- Skallerud, B., Iveland, T., Harkegard, G. Fatigue life assessment of aluminum alloys with casting defects. *Engineering Fracture Mechanics*, v.44, (6), pp.857-874, 1993.
- Stanzl-Tschegg, S. E., Mayer, H. R., Tschegg, E. K., Beste, A. In-service loading of AlSi 1 Aluminium cast alloy in the very high cycle regime. *International Journal of Fatigue*, v.15, pp.311-316, 1993.
- Suri, V. K., Paul, A. J., El-Kaddah, N. , Berry, J. T. Determination of Correlation Factors for Prediction of Shrinkage in Castings—Part 1: Prediction of Microporosity in Castings, A Generalized Criterion. *AFS Transactions*, , v.21B, pp.861-867, 1994.

- Swaminathan, C. R., Voller, V. R. Towards a General Numerical Scheme for Solidification Systems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.40, pp.2859-2868, 1997.
- Talbot, D. E. J. Effects of Hydrogen in Aluminum Magnesium, Copper, and Their Alloys. *International Metallurgical Reviews*, v.20, pp.166-184, 1975.
- Thevik, H. J., Mo, A. The Influence of Micro-Scale Solute Diffusion and Dendrite Coarsening upon Surface Macrosegregation. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.40, pp. 2055-2065, 1997.
- Thomas, P. M., Gruzleski, J. E. Threshold Hydrogen for Pore Formation During the Solidification of Aluminum Alloys. *Metallurgical Transactions*, v.9B, pp.139-141, 1978.
- Tynelius, K., Major, J. F., Apelian, D. A Parametric Study of Microporosity in the A356 Casting Alloy System. *AFS Transactions*, v.101, pp.401-409, 1993.
- Uto, H.; Kambe, H.; Honma, U.; Oya, S. Interdendritic fluid flow in Al-7% Si alloys modified with sodium and antimony. *Cast Metals*, v.8, n.1, pp.7-11, 1995.
- Viswanathan, S., Sabau, A. S., Duncan, A. J., Han, Q. Next generation casting process models - predicting porosity and microstructure, *SAE transactions*, v.107, pp.1174-1182, 1998.
- Voller, V. R. A Numerical Scheme for Solidification of an Alloy. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.37, pp.169-177, 1998.
- Voller, V. R. A Similarity Solution for the Solidification of a Multicomponent Alloy. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.40, pp.2869-2877, 1997.
- Voller, V. R., Sundarraj, S. A Model of Inverse Segregation: The Role of Microporosity. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.38, pp.1009-1018, 1995.
- Vreeman, C. J., Incropera, F. P. The Effect of Free-Floating Dendrites and Convection on Macrosegregation in Direct Chill Cast Aluminum Alloys Part II: Predictions for Al-Cu and Al-Mg Alloys. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.43, pp.687-704, 2000.
- Vreeman, C. J., Krane, M. J. M., Incropera, F. P. The Effect of Free-Floating Dendrites and Convection on Macrosegregation in Direct Chill Cast Aluminum Alloys Part I: Model Development. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v.43, pp.677-686, 2000.
- C.Y. Wang and C. Beckermann, A multiphase solute diffusion model for dendritic alloy solidification, *Metallurgical Transactions A*, v.24A, pp.2787-2802, 1993.
- Whitaker, S. Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law. *Transport in Porous Media*, v.1, n.1, 1986.
- Whittenberger, E. J., Rhines, F. N. Origin of Porosity in Castings of Magnesium-Aluminum and Other Alloys. *JOM*, v.4, pp.409-420, 1952.

- Yeum K., Poirier D. R. Predicting microporosity in aluminum alloys. *Light Metals*, pp.469-476, 1988.
- Youdelis, W. V., Colton, D. R. Inverse Segregation in Aluminum-Zinc Ingots. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v.218, pp.628-631, 1964.
- Young, M. J. Correlation of tensile properties to the amounts of gas porosity in permanent mold test bars. *AFS Transactions*. v.89, pp.465-468, 1981.
- Zhu, J. D., Ohnaka, I. Computer simulation of interdendritic porosity in aluminum alloy ingots and casting. *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes*, v.1, pp.435-442, 1991.

Livros

- Anuário Estatístico: Setor Metalúrgico / *Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral*, BRASIL, pp.100, 2005.
- Ashby, M. F., Jones, D. R. H. *Engineering Materials 2 - An Introduction to Microstructures, Processing and Design*, 2ª Ed, Reed Elsevier plc. group, 1998.
- Blazek, J. – Computational fluid dynamics: principles and applications, Reed Elsevier plc. group, 2001.
- Bueno, A. W. e Degreve, L. Manual de Laboratório de Físico-Química. McGraw-Hill, São Paulo, 1980.
- Campbell, J. Castings - *The New Metallurgy of Cast Metals*. 2.ed., United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2003
- Flemings, M. C. *Solidification Processing*. Editora McGraw-Hill, New York, 1974.
- Garcia, A. *Solidificação: Fundamentos e Aplicação*. Editora da Unicamp, Campinas, 2001.
- Kurz, W.; Fisher, DJ, Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publication, 1992.
- Metals Handboock - Casting, *ASM International*, V.15, Metals Park, OH, 1998.
- Metals Handboock - Metallography and Microstructures, *ASM International*, V.9, Metals Park, OH, 1998.

Teses

Spim Jr., J.A., *Aplicação da Modelagem Matemática na Definição Integral da Solidificação para Projeto ou Reprogramação de Sistemas de Fundição*, UNICAMP/FEM/DEMA, 1996, 241p (Doutorado).

Ferreira, I. L., *Análises numérica, analítica e experimental da macrossegregação inversa na solidificação*, UNICAMP/FEM/DEMA, 2004, 197p (Doutorado).

Normas

American National Standards Institute, New York, **ISO Standard 3369**; Impermeable Sintered Metal Materials and Hard Metals-Determination of Density. New York.

American Society for Testing and Materials, Philadelphia. **ASTM Standard B311-93**; Test Method for Density Determination for Powder Metallurgy (P/M) Materials Containing Less Than Two Percent Porosity, PA.

ANEXO

Referência	Mecanismos Físicos				Porosidade		Comentários
	Fluxo	Temperatura	Concentração de hidrogênio	Solidificação	Descrição e resultado esperado	Critério de nucleação	
(Piwonka, 1966)	Hagen-Poiseuille em 1D (Lei de Darcy 1D)	Radial imposta em 1D (axial para zona pastosa).	Regra da alavanca e lei de Sievert	Equação de Scheil	Rat. médio (R_{mp}); razoável aproximação com a linha central de poros	Pressão nula	Constante; Solidificação Direcional (SD); comparada com vários cilindros
(Kubo, 1985)	Lei de Darcy 2D	Campo térmico obtido por diferenças finitas 2D	Equação de conservação de H e lei de Darcy	Al: E. Scheil Fe: R. alavanca	R_{mp} e porcentagem de poros (%P); %P boa aprox.	Pressão de equilíbrio do poro $P_p = P + 2D_{nucleo} = \lambda_2$	Valida somente para %P em placa 2D; %P aumenta rapidamente quando t_L prox. 0
(Poirier, 1987)	Lei de Darcy 1D	Gradiente térmico linear na zona pastosa (ZP)	Ajuste de regressão para solubilidade; Lei de Sievert	Scheil estendida	%P; razoável aproximação qualitativa	$R \propto \lambda_1/2$ SS para nuclear	Relação empírica para λ_1 ; C_{gas} é o mais importante fator
(Fang, 1989)	Desconsidera	Taxa de Resfriamento constante	Balanco de massa de hidrogênio assumindo equilíbrio local	Scheil	R_{mp} previsto e comparado com 4 pontos experimentais; qualitativamente correto	$R = 1\mu m$	Tamanho do "envelope" do poro pode ser dado (selecionado proporcional a λ_2)
(Zhu, 1991)	Lei de Darcy 2D	Campo térmico obtido por diferenças finitas 2D	Balanco de massa de hidrogênio e Lei de Sievert	Não fornecido	%P; razoável aproximação qualitativa	nucleação ocorre para SS maior que 0,1 cc/100g	Relação empírica de λ_2
(Ampuero, 1991)	Lei de Darcy 1D	Campo térmico via elementos finitos	Balanco de massa de hidrogênio e Lei de Sievert	fluxo de calor médio acoplado com o modelo de Brody-Flemings	%P	não considera nucleação	Similar a [Kubo, 1985] mas impede a frente eutética
(Lee, 1995)	Não considera	Campo térmico imposto	Solução em dif. Finitas da 2ª Lei de Fick 2D	Scheil truncada	%P, R_{mp} , R_{max} ; distribuição; boa aprox.	ajuste empírico de distribuição estocástica baseada na SS	Resolvido para tamanho máximo do poro e comparado com a cinética
(Huang, 1998)	Lei de Darcy 2D	Campo térmico via elementos finitos	Balanco de massa de hidrogênio e Lei de Sievert	F_s obtido via Et.Fin. e usado em CA	Tamanho, superfície e distribuição; boa aprox. qualitativa.	$P_{critica}$	MEF p/T e CA para nucleação e rescimento
(Lee, 1999)	Não considera	f(t), campo direcional	Solução em dif. Finitas da 2ª Lei de Fick 2D	Arranjo empírico da distribuição estocástica de grãos	R_{mp} e distribuição; boa aprox.	ajuste empírico de distrib. estocástica da SS	Igual a [Lee, 1995] para grãos equiaxiais
(Atwood, 1999)	Não considera	Campo isotérmico	Solução esférica da 2ª Lei de Fick 1D	Scheil	%P, R_{mp} , distribuição; aprox. qualitativa	controlada pela difusão	"Envelope" do poro deve ser conhecido.