

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR PEDRO ROBERTO GOULART
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 10/10/2010.

Juciana
ORIENTADOR

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

Pedro Roberto Goulart

**Caracterização da Microestrutura de
Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação
com Propriedades Mecânicas**

Campinas, 2010.

Pedro Roberto Goulart

Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia.

Campinas
2010

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

G729c Goulart, Pedro Roberto
Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas / Pedro Roberto Goulart. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

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

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Ligas de alumínio. 4. Metais - Propriedades mecânicas. 5. Ligas (Metalurgia). I. Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Characterization of solidification microstructures of Al-Fe alloys and correlation with mechanical properties

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Microstructure, Aluminum alloys, Metals - Mechanical properties, Metallic alloys

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Jaime Alvares Spim Júnior, Manoel Diniz Peres, Maria Clara Filippini Ierardi

Data da defesa: 10/08/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

TESE DE DOUTORADO

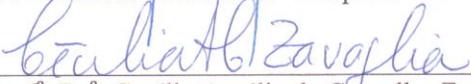
**Caracterização da Microestrutura de
Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com
Propriedades Mecânicas**

Autor: **Pedro Roberto Goulart**
Orientador: **Prof. Dr. Amauri Garcia**

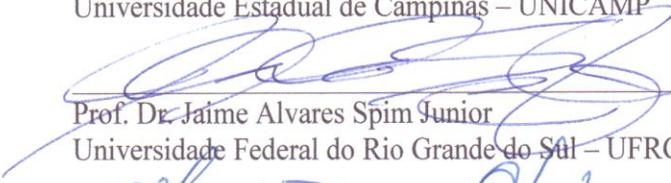
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



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. Dr. Jaime Alvares Spim Junior
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS



Prof. Dr. Manoel Diniz Peres
Universidade Federal do Para – UFPA



Prof^a. Dr^a. Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Campinas, 10 de agosto de 2010

À GLÓRIA DO PAI

AGRADECIMENTOS

ao Mestre **Amauri Garcia**, pela acolhida e forma dedicada com que me orientou;

a **José Eduardo Spinelli**, pelo apoio e suporte na realização de todas as fases deste trabalho;

a **Noé Cheung**, sempre à postos para troca de idéias e apoio;

a **Wislei Riuper Ramos Osório** pelo apoio em meu início de jornada ;

aos amigos **Leonardo Taborda Sandor e Valentim Benedito Lazarine** pela ajuda incondicional;

a **Maria de Lourdes Soldera Marchi**, pelo apoio na redação;

aos Técnicos dos Laboratórios de Metalografia e Ensaio Mecânico do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial a **Claudenete Vieira Leal e Geraldo Paladine Salustiano**;

aos colegas que fazem ou fizeram parte do Grupo de Pesquisa em Solidificação: **Daniel Joaquim da Conceição Moutinho, Elisângela dos Santos Meza, Felipe Bertelli, Kleber Agustín Sabat, Ivaldo Leão Ferreira, Laércio Gouveia Gomes, Leandro Peixoto, Leonardo Riccheli Garcia, Manoel Venceslau Canthé e Maria Adrina Silva**, pela troca de idéias, conhecimentos, momentos de descontração, sugestões e valiosas observações;

a todos os outros que, direta ou indiretamente, contribuíram para esta minha conquista; e

À **UNICAMP** e à **FAPESP**.

MENE, MENE, TEQUEL..... (DANIEL 5:25)

RESUMO

Goulart, Pedro Roberto, Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2010. 160 p. Tese (Doutorado).

Foram realizados estudos em estruturas de solidificação de três ligas hipoeutéticas Al-Fe, as quais foram solidificadas direcionalmente sob condições transitórias de extração de calor. Durante a solidificação fora do equilíbrio de fundidos, uma gama de taxas de resfriamento pode ocorrer da superfície ao centro da peça, o que pode causar a formação de fases intermetálicas metaestáveis além da fase estável Al_3Fe . Uma abordagem teórico-experimental foi desenvolvida para determinar quantitativamente as variáveis térmicas de solidificação, tais como velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* e taxas de resfriamento ao longo da peça fundida. Os resultados térmicos experimentais também incluem o coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde, hg , determinado através da comparação entre os perfis térmicos experimentais no fundido e simulações da solidificação obtidas por um programa de diferenças finitas. Estruturas celulares prevaleceram para todas as ligas Al-Fe analisadas. Os espaçamentos celulares (λ_1), medidos ao longo do comprimento dos fundidos, foram comparados com as previsões teóricas fornecidas por modelos de crescimento celular. De modo a investigar a natureza dos intermetálicos Al-Fe presentes na microestrutura, estas fases foram extraídas da matriz rica em alumínio utilizando-se de uma técnica de dissolução. Estas fases foram então analisadas utilizando-se Raios-X e MEV. Resultados obtidos através de ensaios de tração foram correlacionados com o espaçamento celular. Verificou-se que o limite de resistência à tração, o limite de escoamento e o alongamento específico aumentam com o decréscimo do espaçamento celular. Os maiores valores para o limite de resistência a tração, foram obtidos para os corpos de prova com estruturas mais refinadas da liga Al-1,5%Fe onde uma maior densidade de fibras é encontrada e sua distribuição é mais homogênea devido a espaçamentos celulares menores. Por outro lado, o alongamento específico diminuiu com o aumento do teor de soluto da liga.

Palavras-Chave: Ligas hipoeutéticas Al-Fe; Microestrutura; Espaçamento celular; Compostos intermetálicos; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

Goulart, Pedro Roberto, Characterization of Solidification Microstructures of Al-Fe Alloys and Correlation with Mechanical Properties, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, University of Campinas, Brazil, 2010. 160 p. PhD Thesis (Doctorate).

Investigations have been made of the solidification structure of three hypoeutectic Al-Fe alloys, which were directionally solidified under unsteady-state heat flow conditions. During the non-equilibrium solidification of castings a range of cooling rates occur from the surface to the casting center, and can cause the formation of metastable intermetallic phases in addition to the stable Al_3Fe phase. A combined theoretical/experimental approach was used in order to quantitatively determine the solidification parameters: tip growth rate and cooling rate along the castings length. The experimental thermal results also include transient metal/mold heat transfer coefficients, hg , determined from comparisons between the experimental thermal profiles in castings and the simulations provided by a finite difference heat flow program. A cellular microstructure has prevailed along all the Al-Fe alloys castings. The experimental cell spacing (λ_1), which was measured along the casting length, was compared with the theoretical predictions furnished by cellular growth models. In order to investigate the nature of the Al-Fe intermetallics, these phases were extracted from the aluminum-rich matrix by using a dissolution technique. Such phases were then investigated by SEM and X-ray techniques. The tensile tests results were correlated with the cell spacing. It was found that the ultimate tensile strength, the yield strength and the maximum elongation increase with decreasing cell spacing. The higher values for ultimate tensile strength were those obtained for the most refined Al-1.5wt%Fe alloy samples, where a higher density of fibers is found distributed in a more homogeneous way due to lower cell spacing value. In contrast, the maximum elongation was found to decrease when the solute content was increased.

Keywords: Al-Fe Hypoeutectic Alloys; Microstructure; Cell Spacing; Intermetallic Compounds; Mechanical Properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	Descrição	página
1	Estrutura Tipicamente Dendrítica– Liga Al-1,0%Fe	2
2.1	Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal	7
2.2	Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde	9
2.3	Dispositivo de solidificação vertical ascendente	10
2.4	Dispositivo de solidificação vertical descendente	12
2.5	Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal	13
2.6	Macroestruturas de solidificação	14
2.7	Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação	19
2.8	Corte Transversal de uma estrutura celular	19
2.9	Vista lateral de uma estrutura celular	20
2.10	Ramificações interdendríticas primárias (λ_1) e secundárias (λ_2)	21
2.11	Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt	27
2.12	Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumido por Hunt	28
2.13	Condições assumidas por Kurz – Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários	30
3.1	Diagrama de equilíbrio parcial Al-Fe - Thermocalc	44
3.2	Detalhe da influência da taxa de resfriamento na redistribuição de intermetálicos	46
3.3	Variação da temperatura de crescimento eutético para Fe_4Al_{13} e $FeAl_6$ com a raiz quadrada da taxa de resfriamento	48
3.4	Variação da temperatura de crescimento eutético para Fe_4Al_{13} e $FeAl_6$ com a raiz quadrada da velocidade de crescimento	49
4.1	Fluxograma dos procedimentos experimentais	53

4.2	(a) lingoteira e (b) chapa molde	55
4.3	Vistas do Dispositivo de Solidificação Ascendente	56
4.4	Chapas Molde (a) Intercambiável e (b) Maciça	58
4.5	Diagrama de equilíbrio parcial Al-Fe	60
4.6	Comparação Entre Taxas de Resfriamento Obtidas com Chapas Molde de Aço e de Cobre	61
4.7	Lingoteira preparada para o experimento	62
4.8	Montagem da Lingoteira no Dispositivo de Solidificação	63
4.9	Lingote desmoldado	64
4.10	Ilustração esquemática da isoterma <i>liquidus</i> em deslocamento	65
4.11	Vista de topo da lingoteira montada mostrando o posicionamento dos termopares	66
4.12	Lingote retalhado para macro e micrografia	68
4.13	(a) retirada da amostra para micrografia; e (b) amostra retalhada para embutimento	68
4.14	Representação esquemática da retirada das amostras da região central	69
4.15	Representação para medidas dos espaçamentos celulares	69
4.16	Dispositivo utilizado para dissolução de alumínio em 1-butanol	76
4.17	Fibras impregnadas com compostos butoxilados	77
4.18	Partículas retidas na membrana de filtração	78
4.19	Vista de lingote retalhado para retirada dos corpos de prova de tração	79
4.20	Esquema ilustrativo do posicionamento para retirada dos corpos de prova para ensaio de tração	80
4.21	Desenho ilustrativo dos corpos de prova conforme ASTM E8M-04 e ABNT- NBR 6152-2002	81
4.22	Esquemas representativos para determinação de V_L e \dot{T}	84
5.1	Evolução do coeficiente de Gibbs-Thomson	85
5.2	Curvas experimentais de resfriamento	87

5.3	Curvas experimentais e simuladas de resfriamento	90
5.4	Evolução dos coeficientes de transferência de calor metal/molde	93
5.5	Tendência de Fluides	94
5.6	Deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	95
5.7	Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> por uma posição	97
5.8	Velocidade da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição	98
5.9	Simulação Numérica da Velocidade da Isoterma <i>Liquidus</i>	100
5.10	Taxa de Resfriamento em Função da Posição	102
5.11	Macroestruturas de lingotes de Al puro e das ligas Al -Fe	104
5.12	Microestruturas celulares obtidas para as ligas hipoeutéticas Al-Fe	105
5.13	Espaçamentos celulares a partir da interface metal/molde	107
5.14	Variação Espaçamento Celular (λ_1) em Função Taxa de Resfriamento (\dot{T})	109
5.15	Variação do Espaçamento Celular (λ_1) em Função da Velocidade da Isoterma <i>Liquidus</i>	110
5.16	Curva de Resfriamento em Equilíbrio Al-1,0%Fe	111
5.17	Micrografia da liga Al-3,0%Fe solidificada em equilíbrio	112
5.18	Micrografia da liga Al-1,0%Fe parcialmente dissolvida, solidificada em equilíbrio	113
5.19	Lâmina de Al ₃ Fe	113
5.20	Fotos MEV: posições 5 e 60mm a partir da interface metal/molde	114
5.21	Amostra de Al-1,0%Fe parcialmente dissolvida	115
5.22	Detalhe ampliado de amostra de Al-1,0%Fe parcialmente dissolvida	116
5.23	Fibras Retidas na Membrana Filtrante após Dissolução do Alumínio	117
5.24	Ligações cruzadas entre fibras- Al-0,5%Fe	118
5.25	Difratogramas de RX	119
5.26	Comparação valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos (Hunt-Lu) em função da velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	122
5.27	Comparação dos valores de espaçamentos celulares experimentais (solidificação transitória), com modelos teóricos (solidificação estacionária)	123

5.28	Curvas tensão - deformação para as ligas Al-0,5%Fe, Al-1%Fe e Al-1,5%Fe	124
5.29	Curvas tensão-deformação para Al e ligas Al-0,5%Fe, Al-1%Fe, Al-1,5%Fe	126
5.30	LRT em relação à posição dos corpos de prova nos lingotes	127
5.31	LRT em Relação aos Espaçamentos Celulares	128
5.32	LE em Relação aos Espaçamentos Celulares	129
5.33	Alongamento específico em Relação aos Espaçamentos Celulares	129
5.34	Aspecto fraturas corpos de prova de Resistência a Tração da liga Al-0,5%Fe	131
5.35	Aspecto fraturas corpos de prova de Resistência à Tração da liga Al-1,0%Fe	133
5.36	Aspecto fraturas corpos de prova de Resistência à Tração da liga Al-1,5%Fe	134

LISTA DE TABELAS

Tabela	Descrição	página
2.1	Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas	37
2.2	Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários (EDS)	38
4.1	Ensaio experimentais realizados para as ligas do sistema Al-Fe	59
4.2	Análise química dos materiais utilizados na preparação das ligas Al-Fe	61
4.3	Análise química das ligas de Al-Fe	65
4.4	Temperaturas eutética, <i>liquidus</i> , e de início de ensaio das ligas estudadas	67
4.5	Propriedades termofísicas utilizadas nos modelos teóricos aplicados às ligas do sistema binário Al-Fe	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Letras latinas

a, A, C = constantes

a_1, a_2 = fatores de calibração utilizados para corrigir os modelos de crescimento dendrítico de Bouchard-Kirkaldy

c_S = calor específico do sólido [J. kg⁻¹.K⁻¹]

c_L = calor específico do líquido [J. kg⁻¹.K⁻¹]

C_E = concentração eutética [%]

C_0 = concentração nominal da liga (soluto) [%]

D_L = difusividade do soluto no líquido [m².s⁻¹]

EDP = espaçamento dendrítico primário [λm]

EDS = espaçamento dendrítico secundário [λm]

f_s = fração de sólido em peso- Equação de Scheil [adimensional]

G = gradiente térmico [K.m⁻¹]

$G_0\varepsilon$ = parâmetro característico Bouchard-Kirkaldy [K.cm⁻¹]

G_L = gradiente de temperatura no líquido [K.m⁻¹]

h_{amb} = coeficiente de transferência de calor molde/ambiente [W.m⁻².K⁻¹]

h_g = coeficiente global de transferência de calor na interface metal/molde [W.m⁻².K⁻¹]

h_i = coeficiente de transferência de calor metal/molde [W.m⁻².K⁻¹]

k_0 = coeficiente de partição de soluto [adimensional]

K_L = condutividade térmica do líquido [W.m⁻¹.K⁻¹]

K_S = condutividade térmica do sólido [W.m⁻¹.K⁻¹]

L = calor latente do material [J.kg⁻¹]

L_V = calor latente do material na base volumétrica [J.m⁻³]

m_L = inclinação da linha <i>liquidus</i>	[K/%]
P = posição a partir da interface metal/molde	[mm]
SRC = super-resfriamento constitucional	
t = tempo	[s]
t_S = tempo de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[s]
t_L = tempo de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[s]
t_{SL} = tempo local de solidificação	[s]
T = temperatura	[K]
T^* = temperatura na ponta da dendrita (Kurz-Fisher)	[K]
$T'S$ = temperatura na raiz da dendrita (Kurz-Fisher)	[K]
T_E = temperatura eutética	[K]
T_F = temperatura de fusão	[K]
T_L = temperatura <i>liquidus</i>	[K]
T_S = temperatura <i>solidus</i> em condições de equilíbrio	[K]
T_V = temperatura de vazamento	[K]
\dot{T} = taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
V = velocidade	[m.s ⁻¹]
V_L = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s ⁻¹]

Letras Gregas

ε = deformação	[%]
δ = alongamento específico	[%]
Γ = coeficiente de Gibbs-Thomson	[K.m]
ρ_L = massa específica do metal líquido	[kg.m ⁻³]
ρ_S = massa específica do metal sólido	[kg.m ⁻³]
$\Delta T = T_L - T_S$ = intervalo de solidificação em condições de equilíbrio	[K]
$\Delta T = T_V - T_L$ = superaquecimento	[K]

λ = espaçamentos intercelulares e interdendríticos	[μm]
λ_c = espaçamentos celulares	[μm]
λ_1 = espaçamentos dendríticos primários	[μm]
λ_2 = espaçamentos dendríticos secundários	[μm]
λ_3 = espaçamentos dendríticos terciários	[μm]
σ_{SL} = tensão superficial na interface sólido/líquido	[J.m^{-2}]
σ = tensão	[MPa]
$\sigma_{\text{máx. ou } \sigma_u}$ = limite de resistência à tração	[MPa]
σ_e = limite de escoamento	[MPa]
σ_i = interseção da curva com o eixo (σ_e)	[MPa]
σ_{SL} = tensão superficial na interface sólido/líquido	[J.m^{-2}]
$\frac{\partial T}{\partial t}$ = taxa de resfriamento	[K.s^{-1}]
$\frac{\partial T}{\partial x}$ = gradiente de temperatura	[K.m^{-1}]

Abreviações

BK Bouchard-Kirkaldy

EDP Espaçamento dendrítico primário

EDS Espaçamento dendrítico secundário

HL Hunt-Lu

KF Kurz-Fisher

LRT Limite de Resistência à Tração

LE Limite de Escoamento

PSC Parâmetro do Super-resfriamento Constitucional

S/L Interface sólido/líquido

SRC Super-resfriamento constitucional

TCE Transição Colunar-Equiaxial

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	7
3 LIGAS Al-Fe	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	138
REFERÊNCIAS	143

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A fusão de metais e conseqüente solidificação são etapas importantes na obtenção dos mais variados bens usados no nosso cotidiano. O estudo da solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde tem como objetivo encontrar meios de aliar as melhores características de aplicação desejadas e, ao mesmo tempo, prevenir a ocorrência de defeitos durante o processo de solidificação.

Graças a trabalhos e estudos já realizados, sabe-se que o controle das variáveis térmicas de solidificação definirá as características do produto final através da microestrutura obtida no material. O ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura inicial do metal líquido e, subsequentemente, as formas de transporte e dissipação da energia térmica a partir daquele instante. O molde, além de conferir forma à peça, atua na absorção e transferência de calor proveniente do metal para o ambiente, garantindo a mudança de estado de agregação. Se as condições operacionais de transferência de calor durante o processo se alterarem, as variáveis térmicas de solidificação variarão numa função direta. Essas variáveis térmicas condicionam o arranjo microestrutural.

Estudos têm mostrado que as variáveis significativas para o controle da solidificação são: velocidade da solidificação (V_L), gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido (G_L), taxa de resfriamento (\dot{T}) e a concentração e redistribuição de soluto (C_o) (Garcia, 2007). Essas variáveis podem ser correlacionadas com a microestrutura obtida, com o uso de técnicas de metalografia.

A Figura 1 mostra a vista de uma microestrutura dendrítica, forma microestrutural típica de ligas metálicas, sendo que os espaçamentos entre ramificações adjacentes permitem a caracterização quantitativa destas estruturas (espaçamentos interdendríticos).

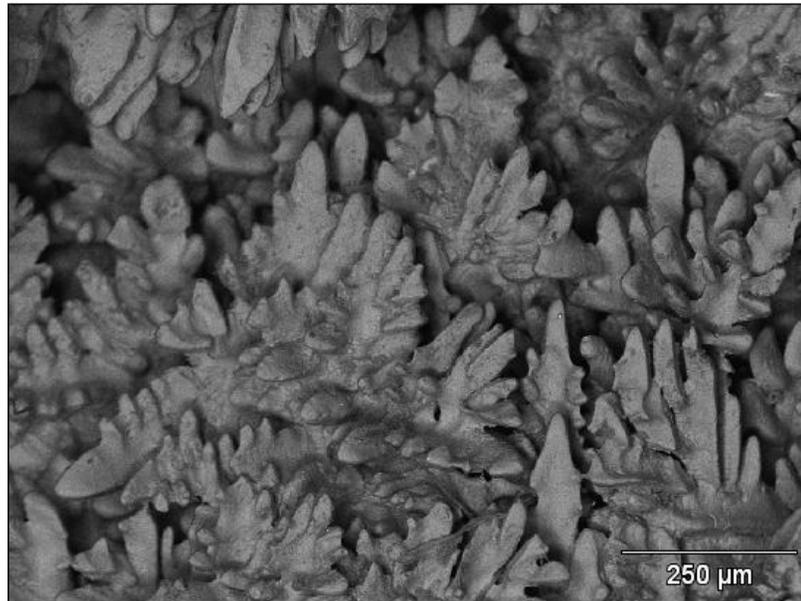


Figura 1 - Estrutura Tipicamente Dendrítica – Liga Al-1,0%Fe

As microestruturas com menores espaçamentos interdendríticos permitem uma distribuição mais homogênea de produtos segregados, de inclusões e de poros, que não puderam ser completamente eliminados antes da solidificação. Rooy (1988), em experiências com uma liga Al-Si (A356), Quaresma (2000) com ligas Al-Cu, Osório (2002, 2003) com ligas Zn-Al e Goulart (2006) com ligas Al-Si, demonstraram que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos e que aumentam com a diminuição destes parâmetros estruturais.

A literatura mostra que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento (Hunt, 1979; Hunt e Lu 1996; Bouchard – Kirkaldy, 1997). Portanto, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições devem em princípio contribuir para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica

A aplicação de ligas Al-Fe em processos industriais de fundição e lingotamento (por exemplo em coquilhas metálicas, em fundição sob pressão, ou lingotamento contínuo – processo Properzi), ou seja, em condições de solidificação fora do equilíbrio, não permite a adoção de cálculos termodinâmicos confiáveis para previsão de fases e distribuição de soluto na microestrutura.

O conhecimento da magnitude das variáveis térmicas da solidificação transitória e de sua correlação com as variações microestruturais, principalmente a formação de intermetálicos em diferentes posições do lingote/peça solidificada, é fundamental, tendo em vista sua relação com as características finais de aplicação do componente.

Os principais estudos apresentados na literatura a esse respeito, devidamente revisados por Allen *et al.* (Allen, 1998), mostram que a taxa de resfriamento ou velocidades calculadas para condições de solidificação transitória são essencialmente baseadas em amostras obtidas por lingotamento contínuo de ligas Al-Fe. Essas variáveis térmicas são estimadas a partir de valores dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) medidos em diferentes posições do lingote. Essa estimativa é feita a partir de equações experimentais que relacionam EDS com as variáveis térmicas para condições unidimensionais de fluxo de calor na solidificação.

Entretanto, essa situação é bastante distinta da real situação do lingotamento contínuo de ligas de Al, no qual a solidificação no molde refrigerado se dá em condições pelo menos bi-dimensionais de fluxo de calor e em presença de correntes convectivas decorrentes da alimentação contínua de metal líquido. Isso faz com que os cálculos realizados conduzam a variáveis térmicas muito aproximadas. A transição de uma fase a outra não necessariamente ocorre a uma única taxa de resfriamento e pode também depender da velocidade de solidificação. Consequentemente, a determinação de variáveis térmicas críticas de solidificação, determinantes da transição de fases intermetálicas, quando baseadas apenas nesse tipo de análise experimental indireta, não apresenta a confiabilidade necessária (Allen, 1998).

Uma alternativa que permite a determinação precisa da transição de fases em condições mais controladas de taxa de resfriamento e velocidade de solidificação, é aquela baseada na

técnica Bridgman de crescimento unidirecional. Entretanto, estudos recentes têm mostrado que as condições de solidificação do crescimento Bridgman conduzem a resultados que não são necessariamente extrapoláveis às condições de solidificação transitória. Por exemplo, as leis de crescimento dendríticos que são aplicáveis à solidificação estacionária têm-se mostrado inadequadas à solidificação transitória (Bouchard –Kirkaldy, 1997, Peres, 2004, Rocha, 2003).

Para preencher essa lacuna entre os resultados obtidos pelo crescimento Bridgman de amostras de ligas Al-Fe e aqueles obtidos através da microestrutura de amostras lingotadas continuamente (solidificação transitória/ resultados térmicos estimados a partir de medidas de espaçamentos dendríticos secundários), existe a possibilidade da utilização de uma técnica de solidificação unidirecional transitória.

Trata-se da utilização de um dispositivo refrigerado a água em que a solidificação unidirecional é realizada na forma vertical ascendente. Isso permite que a solidificação de amostras de ligas Al-Fe dê-se sem presença de correntes convectivas, ou seja, com o líquido térmica e constitucionalmente estável (Spinelli, 2005).

O mapeamento térmico do processo realiza-se através de uma bateria de termopares distribuídos em diferentes posições e monitorado por um sistema de aquisição de dados em tempo real. Esse registro de temperaturas durante a solidificação permite que taxas de resfriamento e velocidades de solidificação bastante precisas sejam determinadas, para posterior correlação com as microestruturas e os intermetálicos formados ao longo do comprimento da amostra.

1.2 Objetivo.

Constata-se na literatura uma escassez de trabalhos científicos que enfatizem a solidificação em condições transitórias de extração de calor, correlacionadas a parâmetros das estruturas celulares e dendríticas.

O presente trabalho, além de se aprofundar no desenvolvimento microestrutural de ligas Al-Fe, objetiva também contribuir para a compreensão das interações entre as variáveis térmicas da solidificação transitória, os espaçamentos microestruturais gerados e propriedades mecânicas.

O objetivo é a elaboração de ligas hipoeutéticas de Al-Fe, visando a obtenção de somente o intermetálico metaestável Al_6Fe , caracterização da microestrutura de solidificação e sua correlação com as propriedades mecânicas.

O desenvolvimento do trabalho terá como etapas:

- 1 - Revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito às teorias e trabalhos experimentais sobre estruturas de solidificação e propriedades de ligas hipoeutéticas do sistema Al-Fe;
- 2 - Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando um dispositivo refrigerado à água e ligas hipoeutéticas Al-Fe com diferentes teores de soluto;
- 3 - Realização do mapeamento térmico de solidificações, estas planejadas para obtenção de somente o intermetálico metaestável Al_6Fe , através do levantamento dos perfis térmicos. Estes perfis experimentais serão posteriormente confrontados com perfis simulados através de um modelo numérico de solidificação feito através do método de diferenças finitas;
- 4 - Do confronto entre os perfis simulados e experimentais obter-se-ão parâmetros térmicos da solidificação, tais como: o coeficiente global transitório de transferência de calor

metal/molde (h_g), velocidades experimentais de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) e taxas de resfriamento (\dot{T});

5 - Caracterização da macroestrutura, da microestrutura, dos intermetálicos e a medição dos espaçamentos microestruturais (dendríticos e/ou celulares);

6 - O registro experimental da evolução desses espaçamentos permitirá analisar a aplicabilidade dos principais modelos de crescimento dendrítico da literatura, considerando-se estas condições de solidificação transitória; e

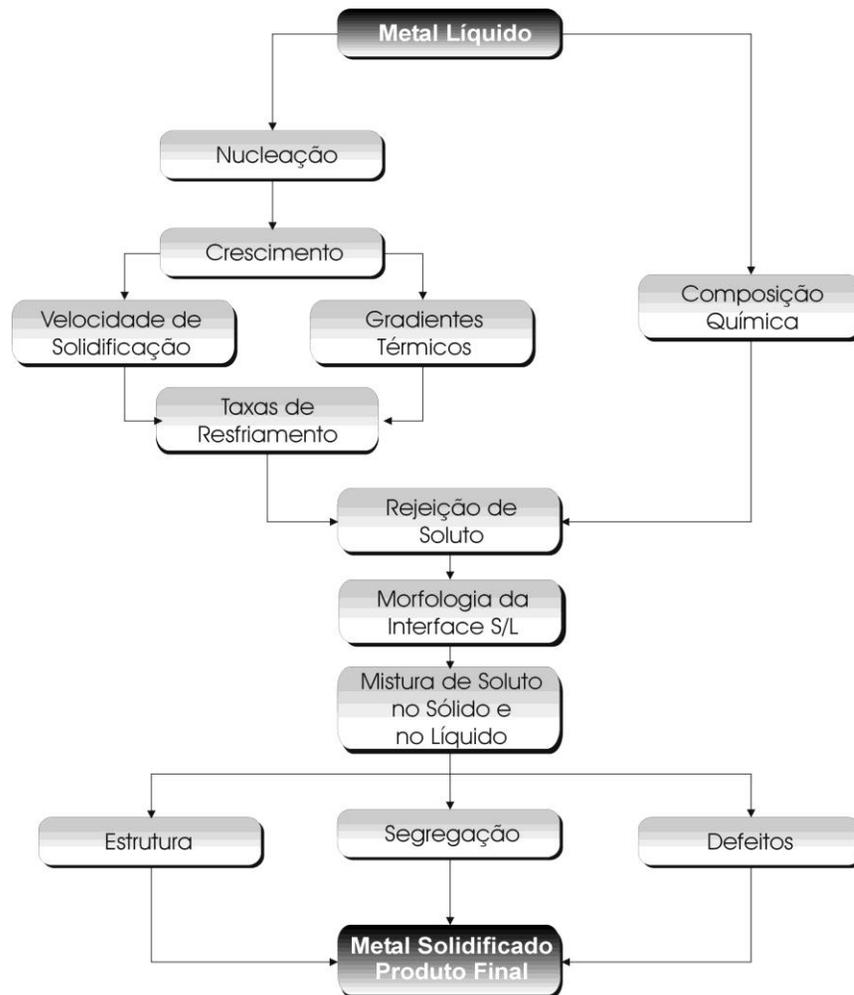
7 - O comportamento mecânico das ligas será abordado através de ensaios mecânicos, para sua posterior correlação com os espaçamentos microestruturais.

Capítulo 2

2 Revisão da Literatura

2.1 Variáveis Térmicas de Solidificação

O fluxograma da Figura 2.1 apresenta uma sequência dos principais fatores e eventos que interagem durante a solidificação de um metal, desde o líquido até o produto solidificado.



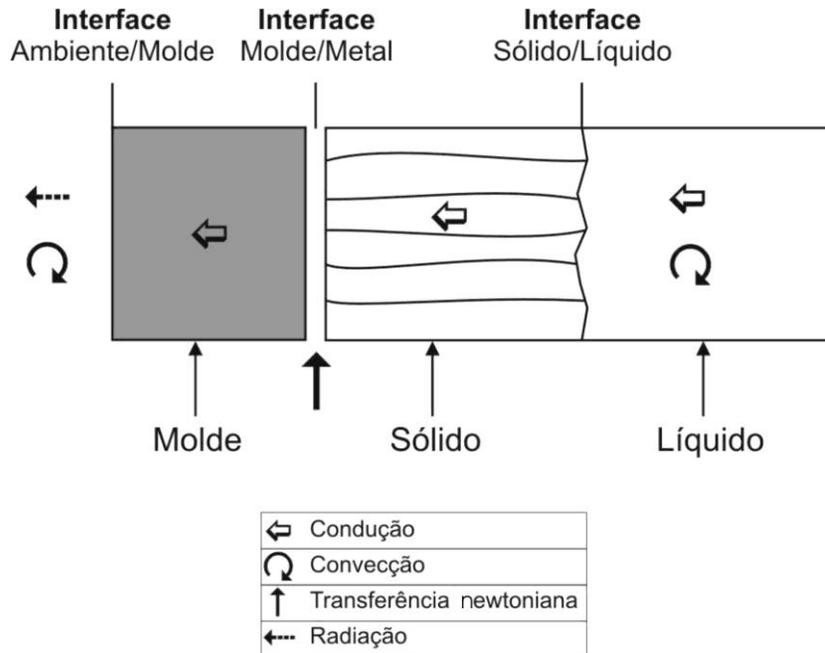
2.1 – Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2007)

As características do material e o processo de solidificação influem significativamente na formação da macroestrutura, da microestrutura e na formação de defeitos. No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro caso, o gradiente de temperatura - G_L , e a velocidade de crescimento - V_L , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger. Esta é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente.

No caso da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação, é de fundamental importância a avaliação teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para os diversos sistemas metálicos binários. Para tanto, diferentes aparatos experimentais são utilizados, de maneira que permitam mapear termicamente a solidificação, visando-se correlacionar as variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura obtida.

No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde; porém, à medida que o processo avança, forma-se um espaço físico (*gap*) separando o metal e o molde, o que cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i). A determinação deste coeficiente pode ser realizada por diversos métodos: *i.* cinética de solidificação unidirecional controlada; *ii.* confronto de perfis térmicos teóricos/experimentais; *iii.* medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados; e *iv.* medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação (Garcia, 2007).

A Figura 2.2 apresenta todos os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação: condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana na interface metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o ambiente.



2.2 – Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde

Nas operações de fundição ou lingotamento, dependendo do tipo de molde utilizado, alguns desses modos de transferência de calor podem ser desprezados na análise da energia térmica transferida. Como exemplo, tem-se os moldes refrigerados, onde a sua temperatura externa é mantida constante pela ação do fluido de refrigeração e, no outro extremo, os moldes refratários, como os moldes de areia, que permitem a fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, mas que não são bons absorvedores de calor.

A partir da caracterização dos perfis transitórios de h_i ao longo da solidificação, é possível a determinação das velocidades de deslocamento das isothermas *liquidus* e *solidus*, dos gradientes térmicos e das taxas de resfriamento ao longo do processo. Para tanto, além da determinação experimental, pode-se lançar mão de modelos analíticos e numéricos de solidificação,

adequando-se a utilização de cada tipo à complexidade do sistema metal/molde e à precisão exigida nos cálculos.

2.2 Tipos de Dispositivos para Solidificação Unidirecional Transitória

2.2.1 Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

Na Figura 2.3, apresenta-se um esquema do dispositivo de solidificação vertical ascendente, em que o metal é fundido e, quando a temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, inicia-se a solidificação através do acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde.

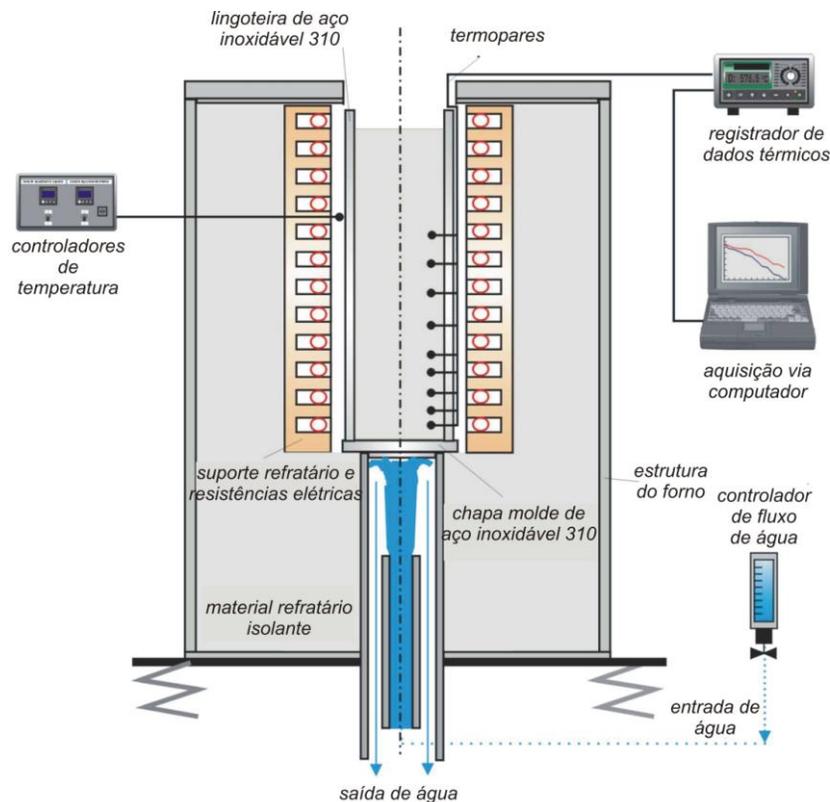


Figura 2.3 – Dispositivo de solidificação vertical ascendente

Um conjunto de termopares inseridos dentro do metal em diferentes posições a partir da base permite o registro da evolução térmica durante todo o processo, que será utilizado posteriormente para a determinação das variáveis térmicas da solidificação. Nesse tipo de dispositivo, a solidificação processa-se em sentido contrário ao da ação da gravidade e, conseqüentemente, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada.

Um aspecto típico desse dispositivo experimental é que, durante o processo de solidificação, o soluto é rejeitado na frente de solidificação. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura e nem por diferenças de concentração. Isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desse complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional (Osório, 2003; Siqueira, 2002; Rocha, 2003A).

2.2.2 Solidificação Unidirecional Vertical Descendente

Na figura 2.4, apresenta-se um dispositivo experimental de solidificação vertical descendente, que é bastante similar ao descrito na seção anterior, tendo porém a câmara refrigerada a água localizada no topo do lingote. Nessas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força da gravidade, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada. Isto proporciona, mais precocemente no processo, uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente.

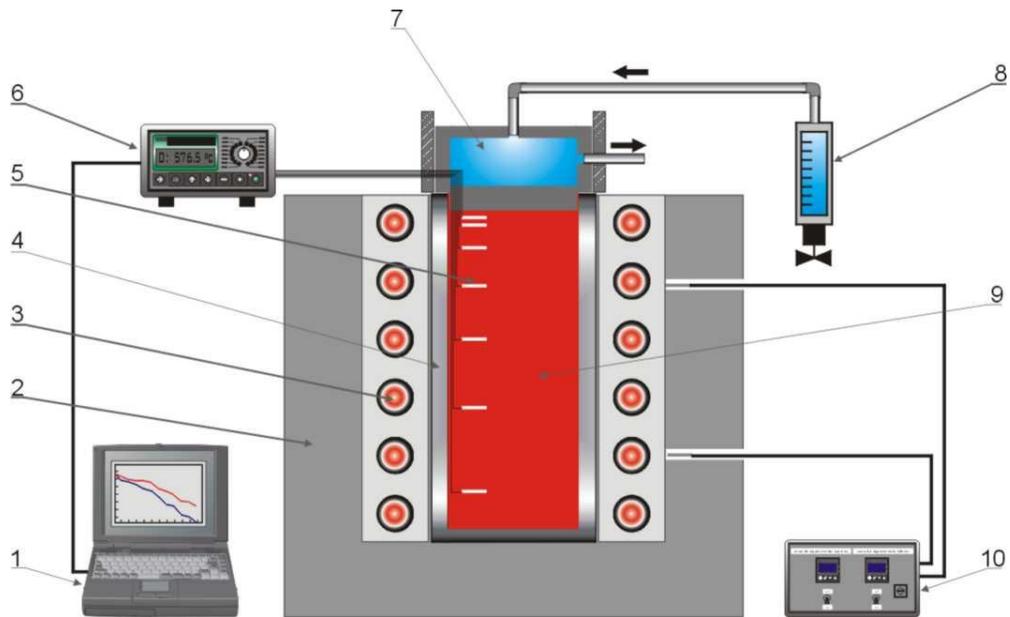


Figura 2.4 – Dispositivo de solidificação vertical descendente: 1 - Aquisição via computador; 2 - Material refratário; 3 - Resistências elétricas; 4 - Lingoteira; 5 - Termopares; 6 - Registrador de dados térmicos; 7 - Câmara de refrigeração; 8 – Rotâmetro; 9 – Metal líquido; 10 – Controle de potência do forno

Outra diferença essencial em relação ao processo de solidificação citado anteriormente consiste na presença de algum movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote, que é isolada termicamente, o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Obviamente que, se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior massa específica do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo provocado por diferenças de concentração.

Esse tipo de dispositivo experimental é importante exatamente para análises comparativas com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas na estrutura de solidificação, e mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição.

2.2.3 Solidificação Unidirecional Horizontal

Na Figura 2.5, apresenta-se um dispositivo de solidificação horizontal, no qual o processo de solidificação pode ser conduzido de duas maneiras distintas: na primeira, a partir do vazamento de metal líquido dentro de molde isolado termicamente, sendo o calor extraído somente por uma das paredes, constituída de um bloco maciço metálico, ou de uma câmara de refrigeração. Nesse caso, a turbulência do vazamento induz correntes de convecção forçada que levam algum tempo para se dissipar e agem com intensidades diferentes ao longo da secção do lingote.

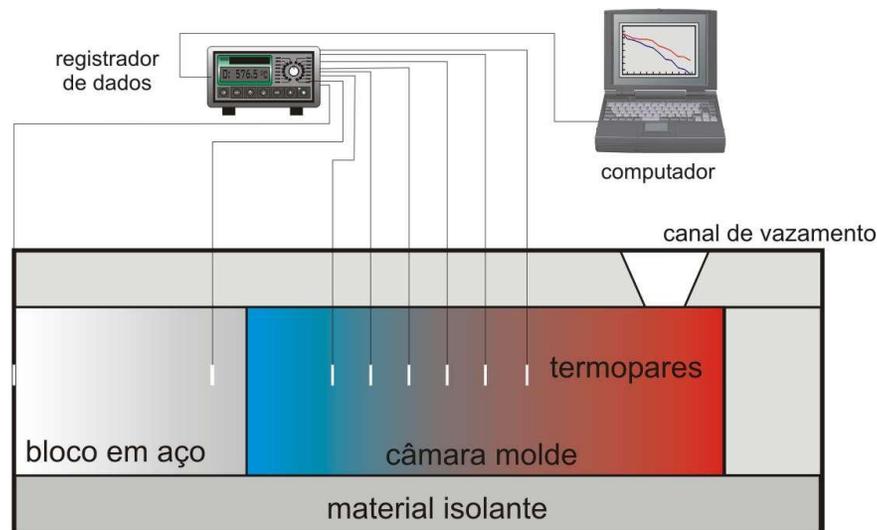


Figura 2.5 – Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal

Num segundo caso, o processo é conduzido por um sistema semelhante ao do primeiro, porém que permita fundir o metal em seu interior até que uma temperatura seja alcançada, e a partir da qual inicia-se a solidificação por refrigeração. Nessa situação, garante-se, com a fusão do metal dentro do molde, uma maior estabilidade em relação ao movimento de metal líquido. Entretanto, é importante ressaltar que não se podem garantir as mesmas variáveis térmicas de solidificação ao longo de diferentes secções horizontais da base ao topo do lingote, já que

instabilidades térmicas e diferenças de massa específica no líquido irão induzir correntes convectivas, que serão diferentes ao longo dessas secções.

O mapeamento térmico da evolução da solidificação deve ser feito em uma secção horizontal o mais próximo possível do local, de onde serão retiradas as amostras para análise da macroestrutura e da microestrutura. (Quaresma, 1999; Quaresma, 2000; Osório, 2000; Osório, 2002; Osório, 2003; Goulart, 2006).

2.3 Macroestrutura.

A solidificação processa-se a partir da formação, no líquido, de núcleos sólidos que, em condições termodinâmicas favoráveis, crescem, dando origem aos grãos cristalinos que definirão a macroestrutura da peça. A macroestrutura de um metal solidificado será então caracterizada pelos seus grãos cristalinos, ou seja, suas dimensões, orientação, forma e distribuição.

De maneira geral, podem-se identificar três regiões macroestruturais distintas, conforme apresenta a Figura 2.6.

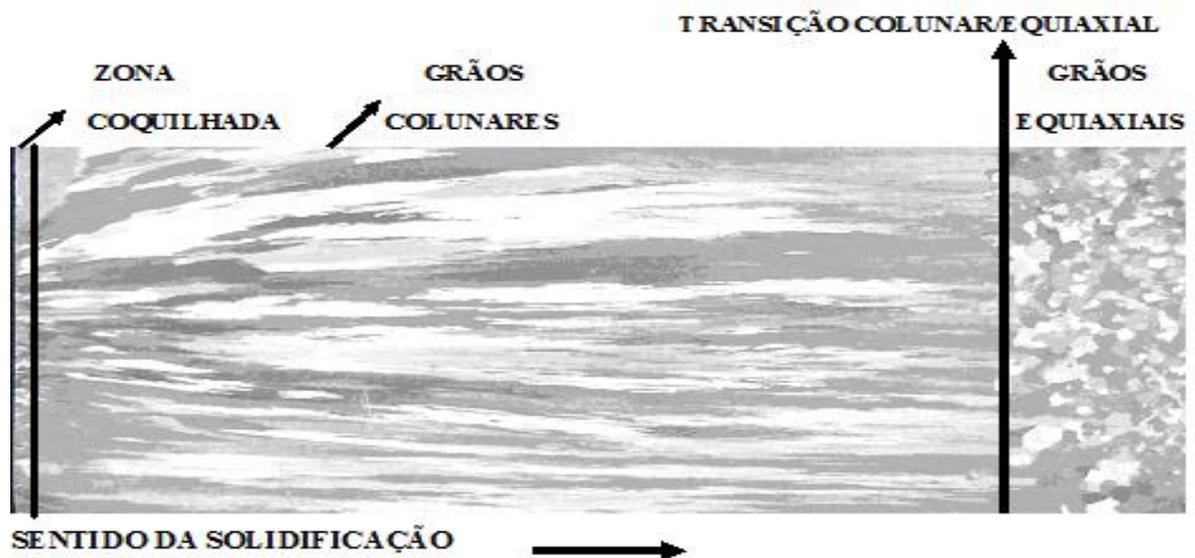


Figura 2.6 – Macroestruturas de solidificação

2.3.1 Zona Coquilhada

A zona coquilhada é constituída por uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias, normalmente de pequenas dimensões, localizados junto às paredes do molde, resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio no vazamento. As altas taxas de resfriamento obtidas irão provocar uma rápida diminuição local da temperatura e favorecer uma nucleação intensa de grãos. Esse decréscimo de temperatura irá ocasionar um super-resfriamento térmico; com isso, os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver de forma e tamanho pequenos, quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada de grãos de crescimento aleatório junto às paredes do molde. Diversos autores apresentam teorias para explicar detalhes e mecanismos de formação da zona coquilhada: Bower e Flemings (Bower, 1967), Chalmers (Chalmers, 1968), Biloni e Morando (Biloni, 1968) e Ohno (Ohno, 1976).

2.3.2 Zona Colunar

A zona colunar é constituída por grãos cristalinos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor. Inicia-se a constituição da zona colunar pelo crescimento de grãos formados a partir dos núcleos oriundos do rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação, e que apresentam direção cristalográfica favorável ao crescimento na direção da extração de calor. Esses núcleos tendem a crescer mais rapidamente que os outros, bloqueando o crescimento dos demais grãos coquilhados. Os grãos assim formados possuem dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas. Diversos autores apresentam teorias para explicar mais detalhadamente o mecanismo de formação da zona colunar: Walton e Chalmers (Walton, 1959), Chalmers (Chalmers, 1968) e Biloni (Biloni, 1968).

2.3.3 Zona Equiaxial Central

A terceira zona é constituída por uma região central de grãos cristalinos sem orientações preferenciais, denominados equiaxiais, e de dimensões relativamente grandes quando comparados com os grãos da zona coquilhada. Diferente do crescimento da zona colunar, a zona equiaxial central é caracterizada por grãos que crescem em direções cristalográficas aleatórias. Diversos autores desenvolvem estudos de mecanismos de formação da zona equiaxial: Chalmers e Winegard (Chalmers, 1954), Chalmers (Chalmers, 1968), Jackson *et al.* (Jackson, 1966), Southin (Southin, 1968), Ohno (Ohno, 1976), Flood *et al.* (Flood 1987, A e B).

2.3.4 A Transição Colunar - Equiaxial (TCE)

Peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Entretanto, uma estrutura mais complexa e que geralmente ocorre na solidificação em moldes metálicos, apresenta os dois tipos de estrutura. Essa fronteira é chamada de zona de transição colunar-equiaxial.

Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar.

A determinação do ponto em que ocorre a transição colunar/equiaxial é importante para o planejamento do processo e para que se possa projetar as propriedades mecânicas do produto. A

literatura apresenta uma série de trabalhos teóricos e experimentais que revelam alguns dos principais fatores que influenciam na transição colunar equiaxial e que são:

- superaquecimentos crescentes: quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar/equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. O aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;
- a capacidade de extração de calor na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor metal/molde h_i , influi retardando a transição para valores de h_i mais elevados;
- taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar;
- o teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de antecipar a transição, à medida que é aumentado até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar; porém, podem ocorrer exceções, como é o caso do teor de carbono nos aços;
- um parâmetro do sistema binário ligado à composição da liga, e conhecido como parâmetro do super-resfriamento constitucional (PSC) por estar contido na equação 2.1 que estabelece as condições para as quais pode ocorrer super-resfriamento constitucional, e definido por:

$$PSC = -\frac{m_L C_0(1-k_o)}{k_o} \quad (2.1) \quad .$$

valores de PSC mais altos provocam uma transição colunar/equiaxial mais rápida;

- fluxo de fluido natural ou forçado: à medida que tem sua intensidade aumentada favorece a diminuição da zona colunar; e

- tamanho do molde: à medida em que se aumenta a secção transversal favorece-se a formação da zona equiaxial, já que o efeito do super-aquecimento é diminuído.

Diversos autores apresentam trabalhos visando explicar a transição colunar-equiaxial, podendo-se citar: Hunt (Hunt, 1984), Fredriksson e Olsson (Fredriksson *et al.* 1986), Flood (Flood, 1987 A), Mahapatra e Weinberg (Mahapatra *et al.* 1987), Ziv e Weinberg (Ziv *et al.* 1989), Suri *et al.* (Suri, 1991), Gandin (Gandin, 2000) , Ares e Schvezov (Ares *et al.* 2000), (Siqueira *et al.* 2003).

2.4 Microestruturas

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação.

Pode-se passar da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas, em decorrência de alterações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde durante a solidificação. O soluto ou o solvente é segregado nesta interface sólido-líquido, o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade, conhecido como super-resfriamento constitucional.

Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 2.7.

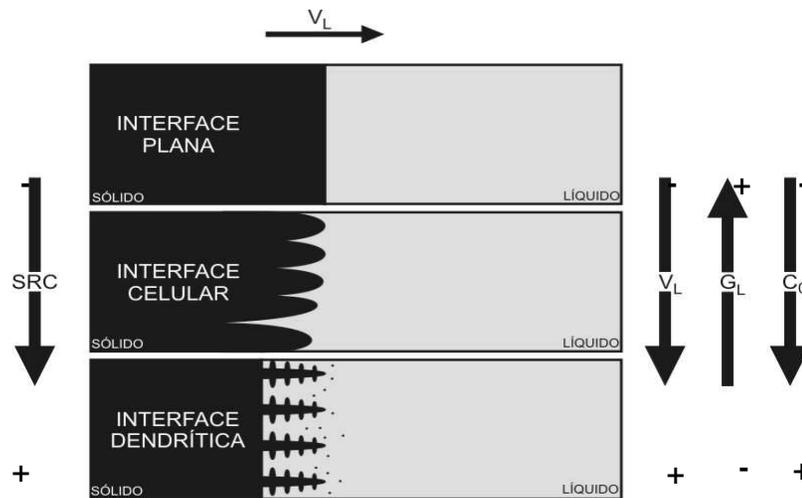


Figura 2.7 – Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – Grau de super-resfriamento; G_L – Gradiente térmico à frente da interface; V_L – Velocidade da interface; e C_0 – concentração de soluto

Quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. [Figuras 2.8 e 2.9].

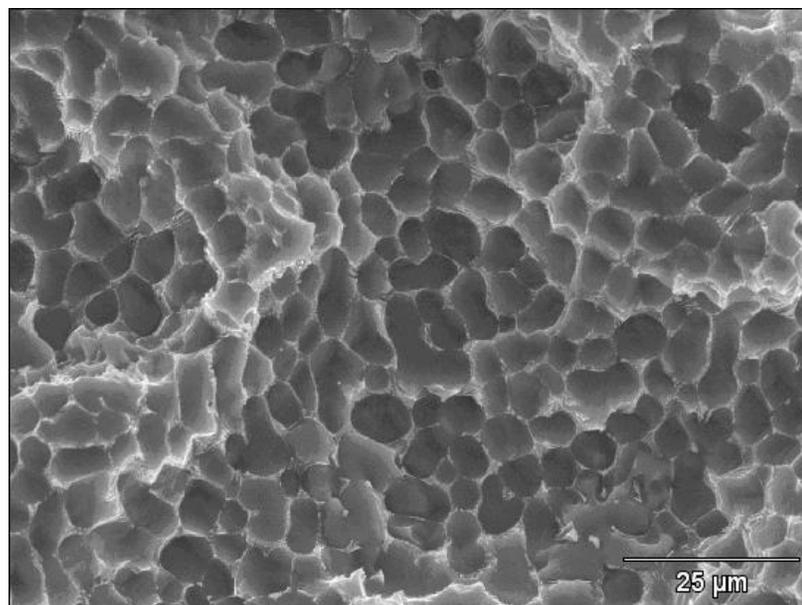


Figura 2.8 – Corte Transversal de uma estrutura celular

Isso é possível devido a esse super-resfriamento ser suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento.

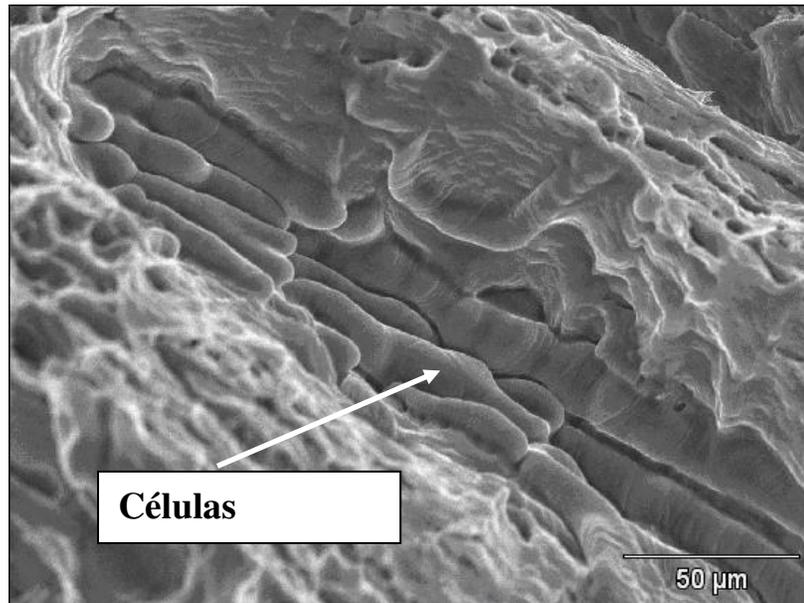


Figura 2.9 - Vista lateral de uma estrutura celular

Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma instável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido, e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica.

Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional, ocorrem instabilidades de maior ordem e a estrutura celular de forma circular passa para dendrítica, na forma de cruz de malta; com os ramos cristalográficos primários em direções cristalográficas próximas ao fluxo de calor e com a rejeição de soluto, aparecem os braços secundários em direções cristalográficas

perpendiculares aos ramos primários (Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz e Fisher, 1984/1992; Garcia, 2007; Ding e Tewari, 2002). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresenta a Figura 2.10.

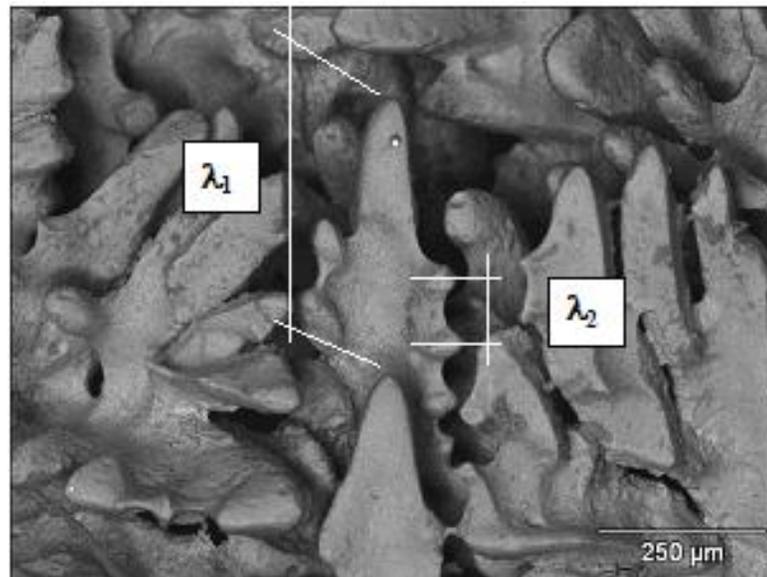


Figura 2.10 – Ramificações interdendríticas primárias (λ_1) e secundárias (λ_2)

2.5 Leis de Crescimento Celular e Dendrítico

Os materiais, de um modo geral, contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação, são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que dependerá da posição relativa da liga em seu respectivo diagrama de fases, e que terá como consequência um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana quando se tratar de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região

confinada entre as isotermas *solidus* e *liquidus*, quando se trata da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma através da qual o soluto e/ou impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2007).

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 motivado investigações no sentido do desenvolvimento de ferramentas para sua quantificação (Dons, 1999; Martorano, 2000A e 2000B). Entre os fatores que mais contribuem para a dificuldade de quantificação da microsegregação, 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 inter-relação do coeficiente de difusão com a concentração e a temperatura.

Para avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação, faz-se uma varredura com uso de microsonda entre dois braços dendríticos primários adjacentes, passando por toda a região interdendrítica, ou utilizando-se de um braço secundário para uma avaliação mais localizada (Garcia, 2007). A evolução do perfil de soluto durante a solidificação na interface sólido/líquido é comumente abordada por modelos existentes na literatura como, por exemplo, a equação de Scheil.

A literatura mostra que esses modelos de não-equilíbrio conseguem fazer uma previsão bastante razoável do perfil de soluto para taxas moderadas de resfriamento. Por outro lado, têm sido observados alguns desvios para outras condições de solidificação (Su, 1998).

Peças formadas com estruturas completamente dendríticas apresentam parâmetros estruturais denominados espaçamentos interdendríticos primários e secundários que, juntamente com produtos segregados, porosidade e contornos de grão, constituem-se em um arranjo estrutural responsável pelas características mecânicas resultantes.

Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas durante o processo de solidificação, daí a importância de se poder contar com uma forma quantitativa que permita expressar essa interdependência. A taxa de resfriamento pode ser correlacionada com as variáveis térmicas da solidificação, como velocidades de deslocamento de isoterma características (V_L) e gradientes térmicos (G_L), que, por sua vez, estão relacionados com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento (T_v) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde (h_i) e molde/ambiente (h_{amb}).

A literatura mostra que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento. Dessa forma, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica. É por esse motivo que pesquisadores procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura. Como exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores apresentam uma distribuição mais uniforme da segregação entre as ramificações celulares ou dendríticas, enquanto espaçamentos maiores podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização em tratamentos térmicos é reduzido com a diminuição desses parâmetros micro-estruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes, que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta das condições que controlam o desenvolvimento desses espaçamentos durante a solidificação.

Uma forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é através da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos, fundamentados nesses sistemas de solidificação (Okamoto-Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz-Fisher, 1981 /1984 /1986 /1989 /1992; Trivedi, 1984; Hunt-Lu, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997), foram desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários.

Para espaçamentos interdendríticos primários, somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy são elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor; os demais são para regime estacionário. Esses estudos estabelecem relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.2):

$$(\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2) = C(G_L, V_L, \dot{T})^{-a} , \quad (2.2)$$

em que C é uma constante que depende do tipo de liga e “ a ” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas (Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliott, 1967; Spittle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Billia *et al.* 1981; Tunca e Smith, 1988; Kirkaldy, Liu e Kroupa, 1995; Ding *et al.* 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin *et al.* 1997; Lee *et al.* 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li *et al.* 1998; Li e Beckermann, 1999; Lima e Goldenstein, 2000; O’Dell, Ding e Tewari, 1999; Li, Mori e Iwasaki, 1999; Feng *et al.* 1999; Çardili e Gündüz, 2000; Drevet *et al.* 2000; Quaresma *et al.* 2000; Hengzhi *et al.* 2001; Osório e Garcia, 2002; Gündüz e Çardili, 2002; Rocha *et al.* 2002 e 2003B;), λ_C , λ_1 e λ_2 , são respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, G_L é o gradiente de temperatura frente à isoterma *liquidus*, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e \dot{T} é a taxa de resfriamento. A seguir são descritos alguns dos principais modelos teóricos para crescimento dendrítico.

2.5.1 Modelos de Crescimento Celulares e Dendríticos Primários

É de se esperar que os espaçamentos celulares e primários dependam de variáveis térmicas de solidificação: G_L e V_L , ou do produto do gradiente pela velocidade de crescimento, ou seja, da taxa de resfriamento ($\dot{T} = dT/dt$). De fato, os inúmeros trabalhos na literatura

apontam para este sentido, com λ_1 sendo correlacionado com estas variáveis, tanto para situações de solidificação em condições transitórias quanto estacionárias de fluxo de calor.

As investigações experimentais com compostos orgânicos (Tewari e Chopra, 1992; Kirkaldy *et al.* 1995; Bouchard-Kirkaldy, 1996; Gandin *et al.* 1996; Ding *et al.* 1997; Çardili *et al.* 2000; Kauerauf *et al.* 2001; Trivedi, 2001; Ding e Tewari, 2002) demonstram que a força motriz para o ajuste dos espaçamentos dendríticos é o super-resfriamento constitucional entre duas ramificações adjacentes, as quais possuem a versatilidade de ramificar o necessário para reduzir esse super-resfriamento, até mesmo utilizando-se de um braço terciário que passa a crescer como primário, exatamente para reduzir os espaçamentos de primeira ordem.

2.5.1(a) Modelo de Okamoto e Kishitake

É um modelo simplificado que correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos de solidificação. Okamoto e Kishitake (Okamoto *et al.* 1975) consideram o crescimento dos braços dendríticos secundários como placas que se tornam espessas com o decorrer da solidificação, e que não existe difusão no sólido. O modelo em questão é mostrado pela seguinte equação:

$$\lambda_1 = 2 \varepsilon \left[\frac{-m_L D_L C_0 (1 - k_0)}{V_L G_L} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

em que:

λ_1 é o espaçamento dendrítico primário;

ε é uma constante utilizada para corrigir o modelo que é menor que a unidade;

m_L é a inclinação da linha *liquidus*;

D_L é a difusividade de soluto no líquido;

C_0 é a composição de soluto da liga;

k_0 é o coeficiente de partição de soluto;

V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; e

G_L é o gradiente de temperatura frente à isoterma *liquidus*.

Baseados em resultados experimentais com ligas binárias de alumínio (Al-Si, Al-Cu, Al-Ni e Al-Ag), estanho (Sn-Sb e Sn-Pb) e zinco (Zn-Sn), Okamoto e Kishitake fundamentaram uma correlação experimental entre os espaçamentos celulares e dendríticos primários com a taxa de resfriamento, dada pela seguinte expressão:

$$\lambda_1 = \frac{A}{(V_L G_L)^{1/2}} \quad (2.4)$$

em que os valores de A são determinados, para todas as ligas investigadas, pelas inclinações das curvas experimentais obtidas pelos autores, variando linearmente com a raiz quadrada do teor de soluto, ou seja, $A / C_0^{1/2} = \text{constante}$. Nessas condições, Okamoto e Kishitake encontram valores bem próximos entre as equações (2.3) e (2.4) e concluem que o valor de A experimental poderia ser expresso segundo a Equação (2.5):

$$A = 2 \varepsilon [-m_L D_L C_0 (1 - k_0)]^{1/2} \quad (2.5)$$

2.5.1(b) Modelo de Hunt

O modelo de Hunt (Hunt, 1979) foi o primeiro modelo desenvolvido para previsão teórica de espaçamentos celulares e dendríticos primários. Esse modelo descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da célula ou dendrita em função da velocidade de crescimento (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}). Varias simplificações de natureza física e matemática são levadas em consideração durante a elaboração do modelo: solidificação em regime de extração de calor estacionário; as dendritas crescem com a morfologia regular lisa no formato de uma elipse, assumida em trabalho anterior por Burden e Hunt (Burden, 1976), conforme apresenta a Figura 2.11, bem como considera a forma de crescimento das células ou dendritas conforme esquema mostrado pela Figura 2.12, onde sugere que, durante o seu crescimento, a composição no líquido é homogênea na direção r , assim como a composição média no líquido é considerada a composição junto à interface sólido/líquido.

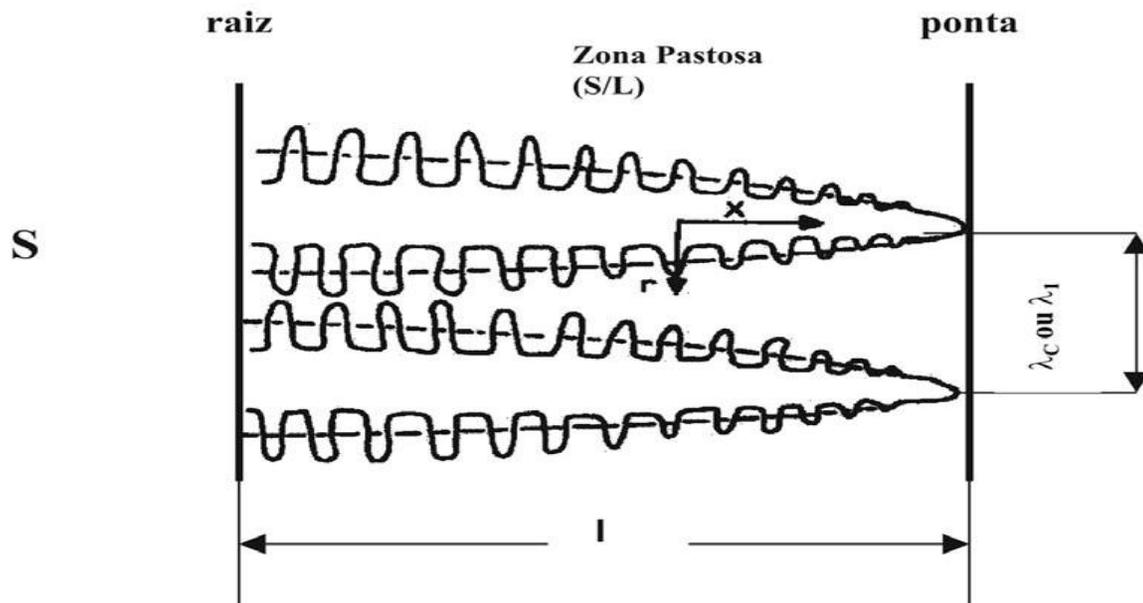


Figura 2.11 - Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt, (Hunt, 1979)

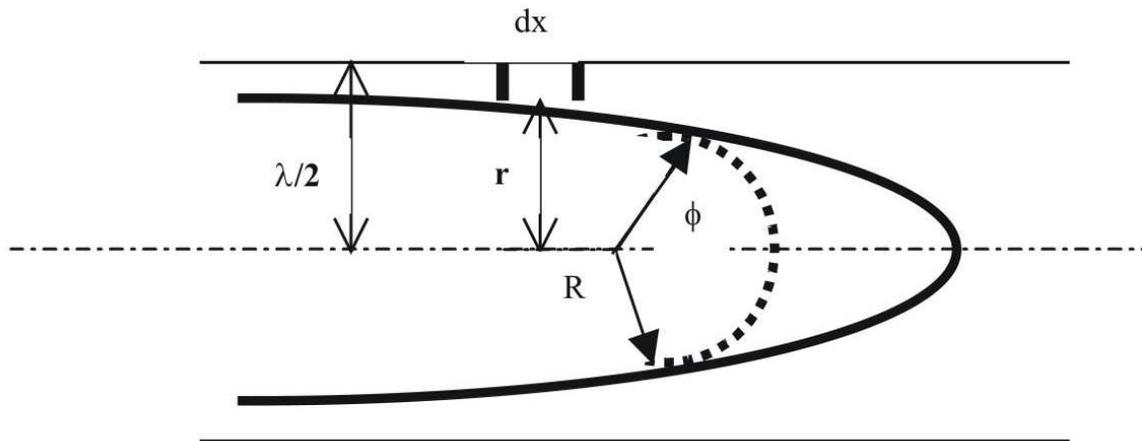


Figura 2.12 - Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumido por Hunt (Hunt, 1979)

Assim sendo, a expressão mostrada pela Equação (2.6) define o modelo teórico de Hunt, que correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos de solidificação, ou seja:

$$\lambda_C \text{ ou } \lambda_1 = 2,83 \left[\Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L \right]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.6)$$

Este modelo foi objeto de expressiva comprovação experimental (Lapin *et al*, 1997; Çardili e Gündüz, 2000; Gündüz e Çardili, 2002) e apresenta, pela primeira vez, que ao contrário do que se admitia até então, que os espaçamentos dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por G_L e V_L . A Equação (2.6) mostra que λ_1 é mais sensível às mudanças no gradiente do que na velocidade ou composição.

2.5.1 (c) Modelo de Kurz – Fisher

Kurz – Fisher (Kurz *et al.* 1981/1984/1986/1989/1992) também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função dos parâmetros térmicos da solidificação. Para formular essa correlação, os autores, igualmente a Hunt, imaginaram que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse, conforme esquema apresentado pela Figura 2.13.

O raio de curvatura (R) da elipse é dado pela seguinte expressão:

$$R = \frac{b^2}{a} \quad (2.7)$$

O semi-eixo “b” é proporcional ao espaçamento dendrítico (λ_1), onde o fator 0,58 é uma constante de proporcionalidade determinada pela relação do formato hexagonal do tronco da dendrita, assumido pelos autores

O comprimento do semi-eixo “a” é dado pela razão entre a diferença das temperaturas da ponta (T^*) e raiz (T'_s) da dendrita pelo gradiente de temperatura frente à isoterma *liquidus*, ou seja:

$$a = \frac{\Delta T'}{G_L} = \frac{T^* - T'_s}{G_L} \quad (2.8)$$

onde, devido a microsegregação, T'_s é sempre igual à temperatura do eutético (T_E), representada na Figura 2.13.

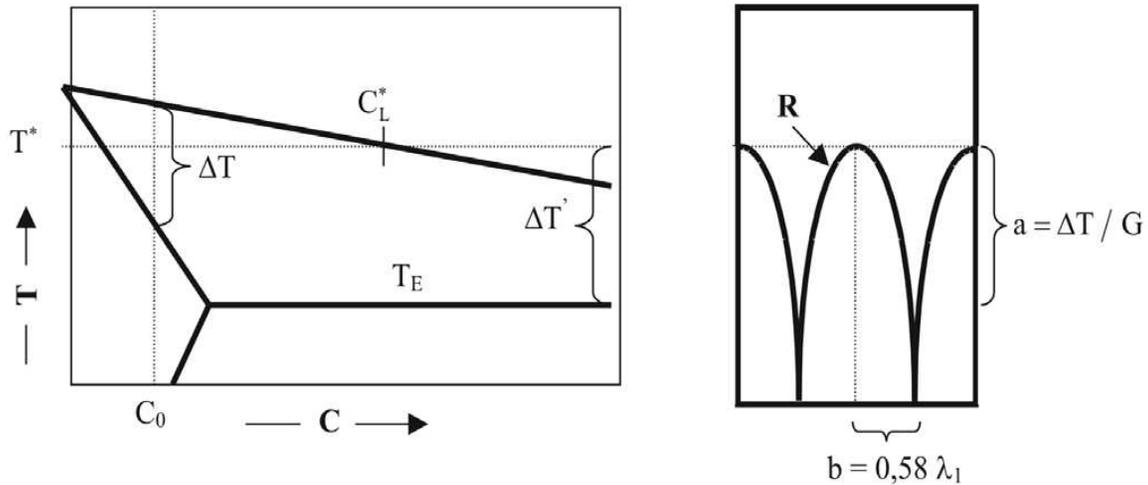


Figura 2.13 - Condições assumidas por Kurz – Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários (Kurz *et al.* 1984 / 1986 / 1989 / 1992)

Substituindo-se os valores de “a” e “b” na Equação (2.7), resulta em:

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{3 \Delta T^* R}{G_L}} \quad (2.9)$$

O valor de R, determinado durante o desenvolvimento do modelo em questão, é dado por:

$$R = 2 \pi \sqrt{\frac{D_L \Gamma}{\Delta T k_0 V_L}} \quad (2.10)$$

Os mesmos autores assumem que, na faixa de velocidades de transição planar-celular a dendrita-planar, o valor de ΔT^* é igual a ΔT . Assim, substituindo-se o valor de R, dado pela

Equação (2.10) na Equação (2.9), resulta na expressão final do modelo teórico elaborado por Kurz – Fisher que, igualmente ao modelo de Hunt, correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos da solidificação, com os mesmos expoentes para V_L e G_L , conforme a Equação (2.11).

$$\lambda_1 \text{ ou } \lambda_C = 4,3 \left(\frac{\Gamma \Delta T D_L}{k_0} \right)^{1/4} \cdot G_L^{-1/2} \cdot V_L^{-1/4} \quad (2.11)$$

O modelo em questão foi comparado recentemente com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário para ligas Pb–Sn (Çardili *et al.* 2000), Al–Cu (Gündüz *et al.* 2002) e os resultados experimentais obtidos superestimam e subestimam, respectivamente, os dados teóricos calculados a partir do referido modelo.

2.5.1(d) Modelo de Trivedi

O modelo de Trivedi (Trivedi, 1984) foi desenvolvido baseado nas considerações assumidas por Hunt. Portanto, o resultado do modelo em questão é o modelo de Hunt modificado por uma constante L , que depende das perturbações harmônicas do sistema, cujo valor, assumido pelo autor, é igual a 28. O modelo de Trivedi encontra-se apresentado na Equação (2.12), ou seja:

$$\lambda_1 = 2 \sqrt{2} [L \Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.12)$$

O referido modelo foi comprovado para condições de solidificação em regime estacionário (Çardili e Gündüz, 2000, para ligas Sn-Pb e Gündüz e Çardili, 2002, para ligas Al-Cu), nos quais os autores apontam boas aproximações entre os dados teóricos e experimentais.

Os modelos de Hunt e Kurz-Fisher têm sido aplicados também para correlacionar o raio (R) da ponta da dendrita com os parâmetros V_L , G_L e C_0 , conforme mostram as equações abaixo:

Modelo de Hunt:

$$R = \left[\frac{2 \Gamma D_L}{m_L (k_0 - 1)} \right]^{0,5} \cdot C_0^{-0,5} \cdot V_L^{-0,5} \quad (2.13)$$

Modelo de Kurz-Fisher

$$R = 2 \pi \left[\frac{2 \Gamma D_L}{m_L (k_0 - 1)} \right]^{0,5} \cdot C_0^{-0,5} \cdot V_L^{-0,5} \quad (2.14)$$

Substituindo-se o valor de $\Delta T = m_L (k_0 - 1) \cdot \frac{C_0}{k_0}$ na Equação (2.10), resulta na Equação (2.14).

Como pode ser visto pelas Equações (2.13) e (2.14), os modelos teóricos de R são muito similares, diferenciando-se somente por uma constante. Gündüz e Çardili (Gündüz *et al.* 2002), investigaram a influência dos parâmetros térmicos nos valores de R para ligas Al-Cu solidificadas em regime estacionário de extração de calor. Os valores teóricos obtidos apresentam-se subestimados quando comparados aos dados experimentais.

2.5.1(e) Modelo de Hunt-Lu

Hunt e Lu (Hunt *et al.* 1996) desenvolveram um modelo numérico para prever os espaçamentos celulares e dendríticos primários para regimes estacionário e transitório de extração de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade foram levadas em consideração, como: a transferência de calor é assumida em um campo de temperatura linear móvel; a energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema, e: os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo desprezada a difusão no sólido.

O presente modelo é representado por duas equações analíticas simplificadas, as quais são os resultados de um ajuste do modelo numérico e representam o raio da ponta da célula ou dendrita. Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados com resultados experimentais, tais valores precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, esses novos fatores representam os mínimos e máximos de uma faixa de valores de espaçamentos. As expressões do modelo teórico de Hunt-Lu, para espaçamentos celulares e dendríticos primários, encontram-se apresentadas, respectivamente, nas Equações de (2.15) e (2.16).

$$\lambda_c = 4,09 k_0^{-0,745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} D_L^{0,59} \cdot V_L^{-0,59} \quad (2.15)$$

Para espaçamento celular:

(2.16)

$$\lambda'_1 = 0,07798 V'^{-0,75} \cdot (V' - G')^{0,75} \cdot G'^{-0,6028}$$

Para espaçamento dendrítico primário, onde

$$a = -1,131 - 0,1555 \log_{10}(G') - 0,007589 [\log_{10}(G')]^2 \quad (2.17)$$

$$\lambda_1' = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, \quad G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2}, \quad \text{e} \quad V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T} \quad (2.18)$$

Vários estudos experimentais descritos na literatura comparam seus resultados com o presente modelo sob condições de crescimento em regime estacionário de extração de calor para ligas de diferentes sistemas: Pb–Sb (Yu *et al.* 1999; O' Dell *et al.* 1999), Succionitrila-acetona (Wan *et al.* 1997; Ding *et al.* 1997), Al-Zn (Lin *et al.* 1999; Feng *et al.* 1999), Al-Cu (Gündüz e Çardili. 2002; Trivedi *et al.* 2001; Quaresma *et al.* 2000), Cu-Sn (Tiedje, 1996), Al-Si-Cu (Rios e Caram, 1997) e com boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos. Entretanto, Gündüz e Çardili (Gündüz *et al.* 2002) verificaram que, para ligas de Al-Cu, a concordância boa é restrita a valores intermediários de velocidade, sendo que, abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades, o modelo não representa bem os resultados experimentais. Rosa *et al.* (Rosa, 2006) analisaram os espaçamentos celulares para ligas Pb-Sb e constataram que os resultados experimentais superestimam os valores previstos pelo modelo de Hunt-Lu. Em outro trabalho, Rocha *et al.* (Rocha, 2003A), ficou constatado que, para ligas do sistema Sn-Pb, os valores experimentais para o espaçamento celular também superestimaram os valores previstos pelo referido modelo. Para o crescimento dendrítico primário, Rocha *et al.* (Rocha, 2003B) verificaram, para ligas Sn-Pb, que os valores experimentais apresentaram-se inferiores aos valores obtidos pelo modelo de Hunt-Lu; já para ligas hipoeutéticas Al-Si, Peres *et al.* (Peres, 2004). verificou que os resultados experimentais mostraram concordância com os valores previstos pelo modelo de Hunt-Lu.

2.5.1(f) Modelo de Bouchard – Kirkaldy

Bouchard e Kirkaldy (Bouchard *et al.* 1997) desenvolveram um modelo que denominaram de semi-empírico, correlacionando o espaçamento dendrítico primário com os parâmetros térmicos de solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O respectivo modelo é apresentado pela seguinte expressão:

$$\lambda_1 = a_1 \left[\frac{16 C_0^{1/2} G_0 \varepsilon \Gamma D_L}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

onde, $G_0 \varepsilon$ é um parâmetro característico $\cong 600 \times 6 \text{ K cm}^{-1}$, valor definido para compostos orgânicos (Bouchard *et al.* 1997), e a_1 é o fator de calibração utilizado para corrigir o modelo em questão.

Esse modelo foi comprovado experimentalmente para ligas Al–Cu (Quaresma *et al.* 2000) solidificadas em regime transitório de extração de calor. O respectivo modelo apresenta-se superestimado em relação aos dados experimentais quando utilizado o mesmo valor de a_1 sugerido por Bouchard – Kirkaldy (Bouchard *et al.* 1997). Peres *et al.* (Peres, 2004) constatou que os valores experimentais de espaçamentos dendríticos primários, para ligas hipoeutéticas Al–Si solidificadas em condições estacionárias, estão abaixo dos previstos pelo modelo BK. Já para ligas do sistema Sn–Pb, os resultados experimentais apresentaram uma boa concordância com o dado modelo, para os valores experimentais de espaçamento primário, nas condições transitórias de solidificação (Rocha, 2003B).

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores de λ_1 , existem controvérsias na literatura, que não vem acompanhada de propostas de mecanismos que expliquem o respectivo

comportamento. Edvanderon (Edvanderon *et al.* 1976), Spittle e Lloyd (Spittle *et al.* 1979), por exemplo, afirmam que λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto. Outros afirmam justamente o contrário, como é o caso de Flemings (Flemings, 1974), Young e Kirkwood (Young *et al.* 1975), Okamoto e Kishitake (Okamoto *et al.* 1975), Bouchard e Kirkaldy (Bouchard *et al.* 1997). A maioria dos trabalhos para condições estacionárias de extração de calor afirma que o valor de λ_1 aumenta quando C_0 é aumentado. McCartney e Hunt (McCartney *et al.* 1981), por exemplo, encontraram experimentalmente uma equação de λ_1 diretamente proporcional ao teor de silício, conforme mostra a Equação (2.20):

$$\lambda_1 = 272 (G_L)^{-0,55} \cdot (V_L)^{-0,28} \cdot (C_0)^{0,32} \quad (2.20)$$

onde, C_0 é o teor de Si na liga Al–Mg–Si.

2.5.2 Modelos de crescimento dendrítico secundário

Da mesma forma como foi verificado para os espaçamentos celulares e dendríticos primários, os secundários são também influenciados fortemente pelas condições térmicas e constitucionais, isto é, através da literatura todos são concordantes de que os mesmo diminuem com o aumento da taxa de resfriamento (\dot{T}) e aumentam com o tempo local de solidificação (t_{SL}). Ao contrário do espaçamento primário, onde existem controvérsias a respeito do efeito da concentração de soluto no valor do espaçamento dendrítico primário, o secundário diminui com o aumento do teor de soluto para ligas hipoeutéticas. De maneira geral pode-se representar o espaçamento dendrítico secundário através da Equação (2.21) e pela seguinte expressão:

$$\lambda_2 = C (t_{SL})^a \quad (2.21)$$

A Tabela 2.1 mostra algumas Equações (experimentais) (2.22) a (2.25) relativas ao crescimento dendrítico secundário, indicando inclusive o valor da constante C, que é exclusivamente dependente da composição química da liga.

No que se refere aos modelos teóricos de crescimento dendrítico secundário, a literatura, conforme sintetizado na Tabela 2.2, destaca algumas Equações (2.26) a (2.29) desses modelos. A maioria dos modelos apresentados pela Tabela 2.2 é para condições de extração de calor em regime estacionário, exceto o modelo mais recente proposto por Bouchard-Kirkaldy (Bouchard *et al.* 1997), que faz uma abordagem teórica envolvendo condições estacionárias e transitórias para a solidificação. Além disso, esse último modelo é o único que não considera o fenômeno do engrossamento do braço secundário assim como independe do gradiente térmico, apresentando como única variável do controle do crescimento secundário a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, definida na equação do modelo por V_L .

Tabela 2.1. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas (Garcia, 2007)

Ligas (% em peso)	Equações Experimentais λ_2 [μm]; t_{SL} [s]; \dot{T} [K/s]
Al- 4,5%Cu	$\lambda_2 = 7,5 (t_{SL})^{0,39}$ (Bower <i>et al.</i> 1967) (2.22)
Al-Si	$\lambda_2 = C (t_{SL})^{0,43}$ (C = 11,5 a 15,3) (Garcia, 2007) (2.23)
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15,8 (t_{SL})^{0,44}$ (Jacobi <i>et al.</i> 1975/1976) (2.24)
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = 146(\dot{T})^{-0,3}$ (Garcia, 2007) (2.25)

Tabela 2.2 Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários (EDS)

Autor	Modelo
Kurz e Fisher (1984; 1992)	$\lambda_2 = 5,5(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.26)
Feurer (1977)	$\lambda_2 = 4,36(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.27)
Mortensen (1991)	$\lambda_2 = C_1(t_{SL})^{1/3}$ (2.28)
Bouchard-Kirkaldy (1997)	$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[\frac{4\sigma_{SI}}{C_0(1-k_0)^2 L_V} \left(\frac{D_L}{V_L} \right)^2 \right]^{1/3}$ (2.29)

Os valores de M e C_1 , indicados nas equações citadas na Tabela 2.2 são determinados, respectivamente, para cada modelo, a partir das expressões:

$$M[Kurz \& Fisher] = \frac{\Gamma D_L}{(1-k_0)m_L(C_0 - C_{Lmax})} \ln\left(\frac{C_{Lmax}}{C_0}\right) \quad (2.30)$$

$$M[Feurer] = \frac{2\sigma D_L T_L}{L(1-k_0)m_L(C_0 - C_{Lmax})} \ln\left(\frac{C_{Lmax}}{C_0}\right) \quad (2.31)$$

$$C_1 = \left[\frac{27\Gamma D_L}{4C_L m_L (1 - k_0) f_S (1 - \sqrt{f_S})} \right]^{1/3} \quad (2.32)$$

onde, C_{Lmax} é a concentração máxima do líquido interdendrítico que, em muitos sistemas binários de interesse, coincide com a concentração do eutético (C_E), σ_{SL} é a tensão superficial da interface S/L, α_L a difusividade térmica do líquido, f_S é a fração de sólido calculada a partir da equação de Scheil (Poirier *et al.* 1987; Jong e Hwang, 1992; Voller e Swaminathan, 1991; Quaresma, 1999; Pilling e Hellawel, 1999; Osório, 2000; Santos, 1997) e L o calor latente de fusão. A equação de Scheil é definida pela seguinte expressão:

$$f_S = 1 - \left[\frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right]^{\left(\frac{1}{k_0 - 1} \right)} \quad (2.33)$$

No caso do modelo proposto por Bouchard-Kirkaldy, L_V é o calor latente na base volumétrica e a_2 é um fator de calibração que corrige as incertezas devido às simplificações da difusividade térmica e do engrossamento das ramificações secundárias, podendo variar de 1 até 11.

2.5.3 Modelos de crescimento dendrítico Terciário

Não existem modelos teóricos, bem como são escassos na literatura estudos experimentais que visam a caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) que, igualmente aos primários e secundários, exercem uma forte influência nas propriedades dos materiais fundidos, tendo em vista sua importância sobre as propriedades

finais dos mesmos. Contudo, em trabalho recente Sá (Sá *et al.* 2002, 2004), utilizando um sistema de solidificação unidirecional refrigerado a água em regime transitório de extração de calor, obteve, para ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu, expressões experimentais para λ_3 em função dos parâmetros térmicos de solidificação. Os resultados obtidos pelo autor permitiram concluir que pode existir uma correlação entre a composição química e os parâmetros térmicos (V_L e \dot{T}) capaz de explicar o mecanismo de surgimento das ramificações terciárias em uma estrutura dendrítica. Grugel (Grugel, 1993), utilizando um sistema de solidificação Bridgman para regime estacionário de extração de calor, em ligas Al-Si, encontrou uma expressão experimental de λ_3 em função do tempo local de solidificação. As equações experimentais para os sistemas Sn-Pb e Al-Cu, encontradas por Sá *et al.*, e as obtidas por Grugel para o sistema de ligas hipoeutéticas do sistema Al- Si, são:

Ligas hipoeutéticas Sn –Pb

$$\lambda_3 = 13 (\dot{T})^{-0,55} \text{ para 15, 20 e 25\% Pb} \quad (2.34)$$

$$\lambda_3 = 4,4 (\dot{T})^{-0,55} \text{ para 30\% Pb} \quad (2.35)$$

Ligas hipoeutéticas Al-Cu:

$$\lambda_3 = 13 (\dot{T})^{-0,55} \quad (2.36)$$

Ligas hipoeutéticas Al-Si:

$$\lambda_3 = 10(t_{SL})^{1/3} \quad (2.37)$$

em que λ_3 [μm]; \dot{T} [K/s] e t_{SL} [s].

2.6 Correntes Convectivas e Estrutura Dendrítica

A convecção do metal líquido atua principalmente quando o metal é vazado no interior do molde, ocorrendo a dissipação desse movimento forçado ainda antes do progresso significativo da solidificação. Essa agitação do líquido pode ter consequências, tais como aprisionamento de gases, formação de óxidos, erosão do molde e pode ter influência significativa sobre a estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2007).

Conceitualmente, podem ser definidos dois tipos de fluxos convectivos: *i.*) fluxo térmico – um elemento do fluido perto da região quente irá aumentar seu volume e, por conseguinte, diminuir sua massa específica. Da mesma forma, um elemento na região fria terá seu volume diminuído e sua massa específica aumentada; e *ii.*) fluxo constitucional – fluxos similares aos térmicos são causados por diferenças na composição do fluido. A massa específica de um líquido depende da quantidade de material que é nele dissolvido. As diferentes massas específicas dentro de um líquido resultarão em forças que produzirão um fluxo convectivo constitucional.

Existem estudos que analisam os efeitos da convecção interdendrítica, bem como a influência da direção de crescimento nos espaçamentos dendríticos (Hui, 2002; Burden, 1976; Dupouy, 1989; Li e Beckermann, 1999). Para investigar os efeitos do fluxo de soluto e da direção de solidificação no crescimento dos espaçamentos dendríticos primários, Burden (1976) conduziu experimentos com um sistema de cloreto de amônia (solvente) e água (soluto). No caso do crescimento descendente, o líquido, mais leve e rico em água, tende a fluir ascendentemente e preencher os espaços interdendríticos. Já no caso de crescimento ascendente, o líquido interdendrítico tende a fluir para a região líquida da amostra.

Os espaçamentos primários para o crescimento descendente apresentaram valores maiores que aqueles observados no caso do crescimento ascendente. Hui (2002), por sua vez, relata um decréscimo da média dos espaçamentos dendríticos primários, bem como um maior desarranjo da estrutura dendrítica final, justificado pela convecção interdendrítica durante a solidificação

direcional de ligas de Pb-Sb (Hui, 2002). Nesses trabalhos, a solidificação foi conduzida em condições estacionárias de fluxo de calor.

Dupoy (1993) obteve resultados experimentais para ligas de Al-Cu, solidificadas em condições de ausência de gravidade, ou seja, as amostras foram solidificadas no espaço em ambiente livre de convecção. Os espaçamentos primários obtidos foram de 2 a 5 vezes maiores que aqueles observados em amostras solidificadas na terra, na presença de convecção natural.

Cahoon (1998) também avalia as modificações microestruturais durante a solidificação da liga Al 4%Cu em ambiente de microgravidade. Em concordância com os demais trabalhos existentes, os lingotes solidificados no espaço apresentaram espaçamentos dendríticos primários 40% maiores que aqueles solidificados sob a ação da gravidade.

Diversos estudos foram realizados por meio da utilização de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente para a solidificação de ligas Al-Cu, Al-Si e Sn-Pb (Spinelli, 2004A; Spinelli, 2004B; Spinelli, 2005). Nessa condição de solidificação ocorrem correntes convectivas, tanto por diferenças de temperatura no líquido quanto por diferenças de concentração no líquido interdendrítico. Após a determinação das equações experimentais de crescimento para a solidificação descendente, realizou-se uma análise comparativa dos resultados com aqueles obtidos para solidificação vertical ascendente de ligas de mesma composição. A comparação das condições opostas mostra que o efeito convectivo é o responsável por uma sensível redução dos espaçamentos dendríticos primários, da ordem de 2 a 3 vezes.

Capítulo 3

3 LIGAS Al-Fe

O ferro é normalmente considerado como uma impureza em ligas de alumínio, e sua solubilidade é muito baixa cerca de 0.03-0,05% em peso, na temperatura eutética (Mondolfo, 1976). Ele está sempre presente nas ligas de alumínio comerciais ou mais puras, devido à contaminação pelo uso de ferramentas de aço durante a sua fabricação e também pela sua presença em sucata ou materiais utilizados na fusão. (Wang, 1995).

No entanto, o ferro é adicionado deliberadamente em algumas ligas de alumínio para aumentar as propriedades mecânicas a alta temperatura (Mondolfo, 1976), no caso de fundição em moldes de aço (*Die Casting*), o teor de ferro é mantido acima de 1% para melhorar a vida dos moldes através da redução do ataque do alumínio à superfície dos mesmos e também usado como elemento de liga para alguns produtos especiais, tais como: chapas para estampagem profunda, folhas para proteção de alimentos, condutores elétricos (Zeigler, 1974), etc.

Nestes casos as propriedades finais resultam do modo como o ferro está presente no material. A quantidade de Fe em solução sólida resultante das condições de resfriamento é importante, pois as propriedades dependem desta e das fases precipitadas durante a solidificação (Lakner, 1990).

O teor de Fe em solução sólida cresce com o aumento da taxa de resfriamento e o aumento do conteúdo de ferro nas ligas de alumínio, porém ele não excede consideravelmente a solubilidade em equilíbrio. Isto significa que o Fe em sua maior parte pode ser encontrado nas fases intermetálicas (Griger, 1990).

Para as ligas de Al com teores de Fe de até 40% em peso, em condições de solidificação em equilíbrio e taxas de resfriamento (\dot{T}) $\leq 0,015$ °C/s, todo o ferro presente na liga além do seu limite de solubilidade, forma um eutético simples com a fase intermetálica estável Al_3Fe (4,5 % em volume de intermetálico a aproximadamente 1,8 % em peso de Fe e em torno de 652°C), conforme mostra o diagrama parcial Al-Fe da Figura 3.1.

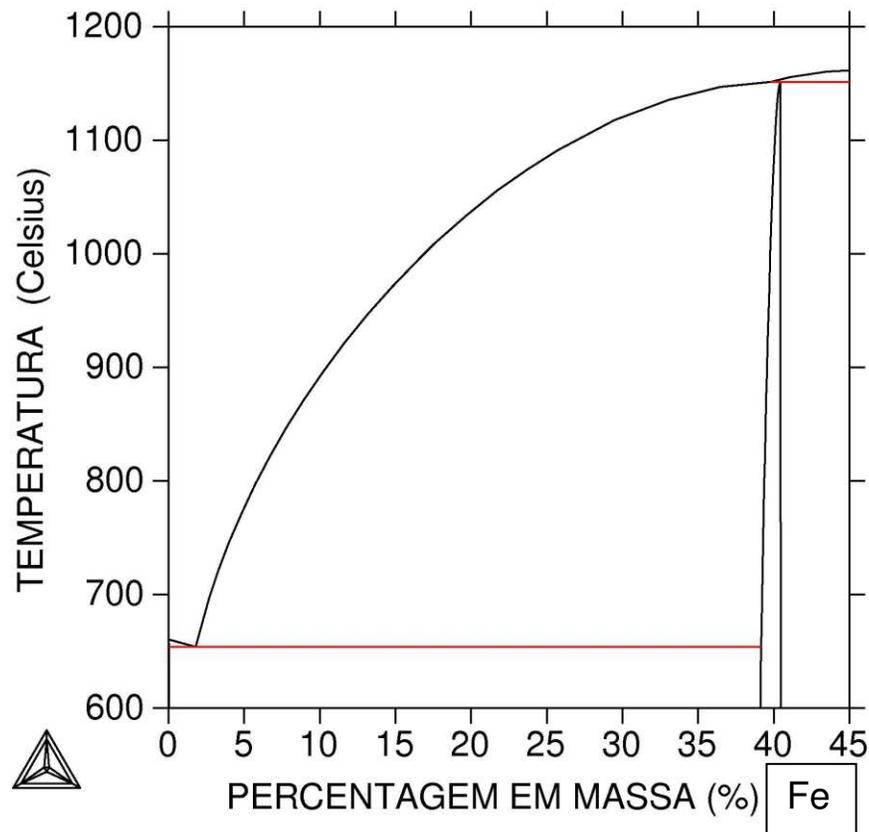


Figura 3.1 – Diagrama de equilíbrio parcial Al-Fe

Com um resfriamento mais intenso, $\dot{T} > 1$ °C/s esse eutético é substituído pelo eutético metaestável Al- Al_6Fe , que ocorre a 2,8% em peso de Fe e com uma proporção de intermetálico de 20% em volume.

A literatura (Griger, 1990, Allen, 1998, Allen, 2001) registra ainda a ocorrência de três outros intermetálicos binários na forma de precipitados binários interdendríticos e que surgem

fruto de condições localizadas de composição química e taxas de resfriamento: Al_xFe ($x = 5,0$ a $5,8$), Al_9Fe_2 , e Al_mFe ($m = 4,0$ a $4,4$).

A solubilidade do Fe no Al em condições de equilíbrio é muito baixa de apenas 0,05%, enquanto que em condições metaestáveis pode atingir até 8% sob elevadas taxas de resfriamento, como as observadas em operações de solidificação rápida (Gremaud, 1990).

Em condições de solidificação fora do equilíbrio (solidificação transitória), pode ocorrer uma ampla faixa de fases Al-Fe termodinamicamente metaestáveis, em função de apresentarem menores valores de super-resfriamento do que a fase Al_3Fe nas etapas de nucleação e crescimento. Conseqüentemente, em peças fundidas/lingotadas de ligas Al-Fe a combinação de taxa de resfriamento e composição química local pode levar à obtenção de regiões com diferentes arranjos microestruturais, constituídas por fases de equilíbrio e intermetálicos metaestáveis (Keong, 1979, Ahravci, 1998).

O tipo, o tamanho e a distribuição de intermetálicos secundários ou ternários [Figura 3.2] têm influência crítica nas propriedades de ligas Al-Fe, incluindo resistência mecânica, tenacidade, plasticidade, resistência à fadiga e resistência à corrosão (Hatch, 1984, Wang, 1995, Allen, 1998, Hasenclever, J, 2004, Ambat, 2006).

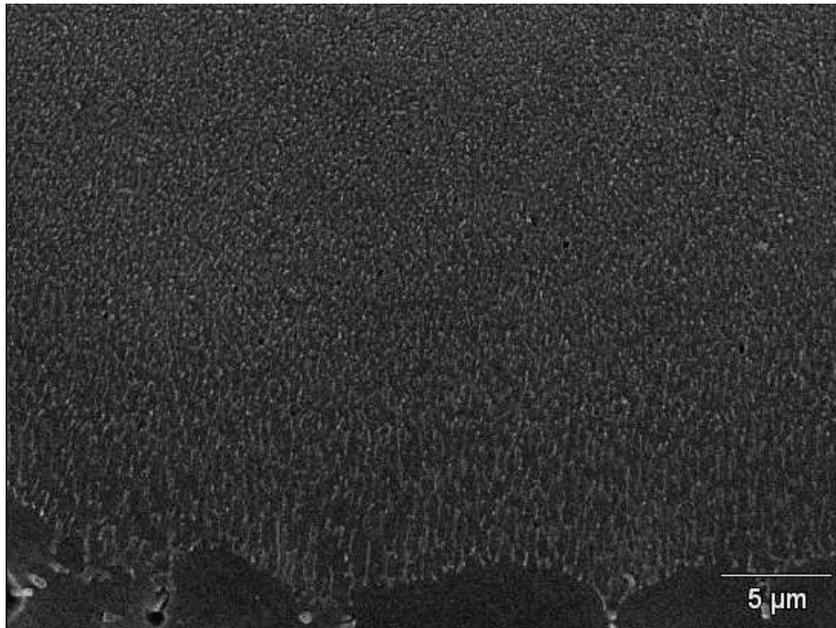


Figura 3.2 – Detalhe da influência da taxa de resfriamento na redistribuição de intermetálicos. A micrografia mostra uma liga Al-1,5%Fe cuja superfície foi refundida por Laser. A parte inferior constitui as células do material base

A conformação de ligas de Al-Fe é prejudicada quando temos partículas grosseiras de Al_3Fe , pois elas tendem a trincar, produzindo fissuras e reduzindo a formabilidade, enquanto que isso não ocorre em presença de Al_6Fe finamente disperso. (Mondolfo, 1976).

Liang e Jones (Liang, 1995) utilizando o processo Bridgman para solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor mostraram, para ligas próximas da composição eutética, que a reação eutética de equilíbrio (Al- Al_3Fe) ocorre para velocidades de crescimento menores que 7mm/min, enquanto que o eutético metaestável (Al- Al_6Fe) ocorre para velocidades maiores que 7 mm/min.

Mostrou-se também que, para ligas hipereutéticas contendo até 9% em peso de Fe , o aumento na taxa de resfriamento suprime primeiramente a formação da fase estável Al_3Fe (40,7% Fe, densidade $3,896g/cm^3$), que é substituída pela Al_6Fe (25,6% Fe, densidade $3,45g/cm^3$) e que, finalmente, com taxas de resfriamento muito elevadas como as verificadas em processos por fusão com laser, a microestrutura é constituída unicamente de dendritas de uma

solução sólida de Fe em Al (fase α) com pequenos espaçamentos interdendríticos primários (Gremaud, 1990).

Em um estudo abordando apenas ligas hipoeutéticas Al-Fe e desenvolvido também para solidificação estacionária (processo Bridgman), Thomas *et al.* (Thomas, 1997) mostraram que o eutético Al-Al₃Fe predomina nas regiões interdendríticas da microestrutura para velocidades de crescimento inferiores a 15 mm/min. Para velocidades entre 15 e 30 mm/min predomina uma mistura dos dois intermetálicos (Al₃Fe e Al₆Fe), enquanto que para velocidades maiores que 30 mm/min prevalece a fase metaestável Al₆Fe.

Miki *et al.* (Miki, 1975), em trabalhos experimentais com ligas hipoeutéticas, sugeriram faixas de valores de taxas de resfriamento para a estabilidade dos diferentes intermetálicos: Al₃Fe para taxas menores que 1°C/s; Al₆Fe de 1°C/s a 10°C/s e Al_mFe para taxas maiores que 10°C/s. Esses autores relatam também a necessidade de maiores taxas de resfriamento para a estabilidade da fase metaestável à medida que o teor de Fe na liga é aumentado. Valores semelhantes foram relatados por Young e Clyne (Young, 1981) na solidificação controlada de uma liga Al-1%Fe. Griger *et al.* (Griger, 1990) mediram o valor de “m” do intermetálico Al_mFe e sugeriram que possa ser fixado em 4,0, ou seja Al₄Fe.

Ligas com microestruturas em que predomina a fase Al₆Fe podem apresentar resistências mecânicas significativamente mais elevadas do que ligas com a condição microestrutural de equilíbrio, embora com ductilidade baixa (Keong, 1979). Os autores relatam resultados de ensaios de tração em amostras solidificadas unidirecionalmente pela técnica Bridgman e apontam uma faixa de valores entre 300 e 500 MPa para o limite de resistência à tração, sendo os maiores valores obtidos para ligas com maiores teores de Fe. Naturalmente que esses resultados não podem ser atribuídos isoladamente à fase metaestável.

A resistência mecânica decorre da interação das duas fases ou seja, a fase α Al na forma dendrítica e do eutético com o intermetálico metaestável nas regiões interdendríticas. Dependerá, portanto, da distribuição desse intermetálico ou, mais precisamente, dos espaçamentos da rede

dendrítica, como mostrado em trabalhos recentes com outras ligas binárias à base de alumínio (Quaresma, 2000, Goulart, 2006, Osório, 2006).

Allen *et al.* (Allen, 1998) realizaram um excelente trabalho de revisão em que abordam extensivamente a formação das fases intermetálicas na solidificação de ligas Al-Fe, onde apresentam resultados tanto de trabalhos desenvolvidos em condições estacionárias de solidificação, através da técnica Bridgman de crescimento, quanto de trabalhos baseados em resultados principalmente obtidos no lingotamento contínuo de ligas Al-Fe isto é, em condições de solidificação transitória. Esse trabalho de revisão evidencia a existência de uma correlação entre as variáveis térmicas do processo de solidificação e a ocorrência de fases de equilíbrio ou de fases metaestáveis.

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram esse tipo de correlação para resultados obtidos a partir do crescimento Bridgman de amostras de ligas Al-Fe, evidenciando a existência de valores críticos de taxa de resfriamento (Figura 3.3), ou de velocidade de crescimento (Figura 3.4), que atuam como divisores do campo de estabilidade de fases. Entretanto, a literatura até o momento não é taxativa quanto à real variável térmica crítica como sendo efetivamente responsável pela transição.

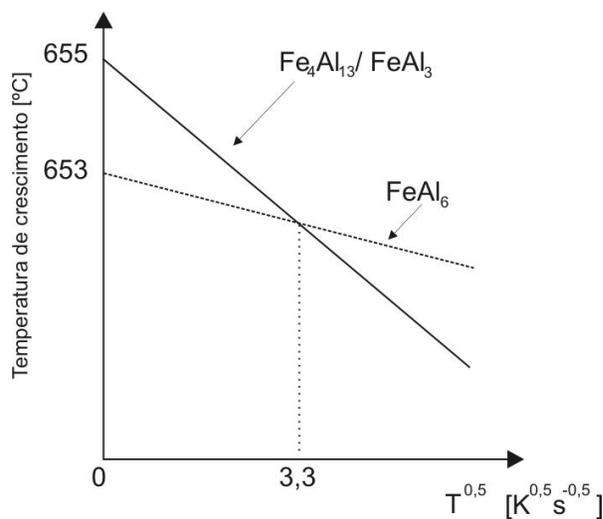


Figura 3.3 – Variação da temperatura de crescimento eutético para Fe_4Al_{13} e $FeAl_6$ com a raiz quadrada da taxa de resfriamento (adaptado de Allen *et al.* 1998)

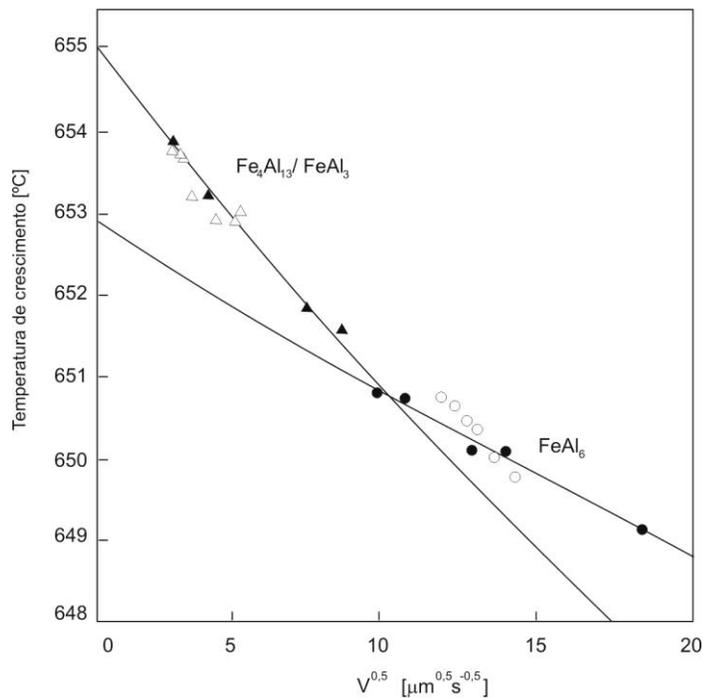


Figura 3. 4 – Variação da temperatura de crescimento eutético para $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ e FeAl_6 com a raiz quadrada da velocidade de crescimento (adaptado de Liang e Jones, 1992)

Conforme já relatado, vê-se que também as correlações entre as variáveis térmicas de solidificação (velocidade de crescimento e taxa de resfriamento) e os correspondentes intermetálicos para ligas Al-Fe foram quase sempre obtidos em condições de solidificação estacionária (crescimento Bridgman). Não consta na literatura a existência de trabalhos consistentes em condições de solidificação transitória que analisem a influência das variáveis térmicas de solidificação nessa alteração microestrutural. Também são inexistentes leis de crescimento dendrítico que correlacionem espaçamentos primários e secundários com taxas de resfriamento e velocidades do processo de solidificação transitória para ligas Al-Fe. Os trabalhos existentes restringem-se a análises de casos particulares de solidificação em regime permanente em equipamentos tipo Bridgman.

As variáveis térmicas envolvidas no processo de solidificação têm sido o ponto principal de vários trabalhos de pesquisa na comunidade científica da metalurgia de transformação. Parâmetros como a taxa de resfriamento (\dot{T}), velocidade de solidificação (V_L), gradiente térmico (G_L) e o coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h_i), interferem

significativamente na formação da estrutura resultante do material, causando um efeito significativo nas suas propriedades mecânicas. (Garcia, 2007).

Tanto a macroestrutura quanto a microestrutura podem influenciar no comportamento mecânico do material, mas atualmente se reconhece que a microestrutura, através dos espaçamentos celulares ou dendríticos, tem uma correlação muito mais imediata com o comportamento mecânico do material (Rooy, 1988).

Trabalhos recentes (Osório, 2006) têm constatado que a microestrutura não influencia somente as propriedades mecânicas do material, mas também a resistência à corrosão de ligas não-ferrosas. Nesses trabalhos constatou-se que, tanto o espaçamento dendrítico quanto a segregação de soluto, influenciam na resistência à corrosão de ligas de Al.

A relação entre os parâmetros da microestrutura, tais como espaçamentos dendríticos ou celulares, e as variáveis térmicas atuantes durante o processo de solidificação, gerou o desenvolvimento de modelos que permitem correlacionar variáveis térmicas com parâmetros da microestrutura de solidificação. Tais modelos se resumem em relações matemáticas que descrevem a relação entre espaçamentos dendríticos ou celulares e variáveis térmicas, possibilitando a pré-determinação dos parâmetros microestruturais com base nas condições de solidificação.

Na literatura (Peres, 2004) apresentam-se muitos trabalhos nesta direção, que basicamente se agrupam em dois tipos de modelo: os de natureza teórica e os de natureza experimental. Em trabalho recente, constatou-se que ligas hipoeutéticas Al-Si têm as relações experimentais entre espaçamentos dendríticos secundários e variáveis térmicas, concordando tanto com o modelo de Bouchard-Kirkaldy [$\lambda_2=f(V_L)$] quanto com o de Kirkwood [$\lambda_2=f(t_{SL})$].

A relação entre microestrutura e propriedade mecânica já é estudada desde a década de 50, quando surgiu a relação proposta por Hall-Petch. Estes pesquisadores propuseram uma equação que relaciona o diâmetro do grão com o limite de escoamento, relação essa que prediz a

correlação linear entre a tensão de escoamento e o recíproco da raiz quadrada do tamanho de grão (d).

$$\sigma_e = \sigma_i + kd^{-(1/2)}, \quad 3.1$$

onde:

σ_i - interseção da curva com o eixo (σ_e);

K - coeficiente angular da reta; e

σ_e – Tensão de Escoamento

Alguns trabalhos experimentais (Quaresma, 2000) com as ligas Al-4,5%Cu e Al-15%Cu solidificadas unidirecionalmente em moldes de aço carbono, obtiveram equações que relacionam espaçamento dendrítico secundário (λ_2) com limite de resistência à tração e alongamento (σ_u e δ). Tais resultados experimentais permitiram o estabelecimento de expressões específicas para as ligas Al-4,5% e 15%Cu, que correlacionam espaçamento dendrítico com propriedades mecânicas, possibilitando a introdução de uma forma de programar propriedades em função da estrutura de solidificação.

Para a liga Al-4,5%Cu, tem-se:

$$\sigma_U = 46 + 795 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} \right)^{1/2} \quad \delta = 0,03437 + 0,17928 \left(\frac{1}{\lambda_2} \right)^{1/2} \quad 3.2$$

Em trabalho recente (Goulart, 2006), obtiveram-se equações que relacionaram o limite de resistência à tração com espaçamento secundário e variáveis térmicas para duas ligas hipoeutéticas Al-Si (5 e 9% Si) contribuindo ainda mais em direção à possibilidade de pré-programação das propriedades mecânicas de lingotes obtidos por processos de fundição com base nas variáveis térmicas e parâmetros da microestrutura de solidificação.

Para a liga Al-5%Si, tem-se:

$$\sigma_U = 93 + 45 \cdot \left(\frac{1}{\lambda_2} \right)^{1/2} \quad 3.3$$

Capítulo 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Planejamento Experimental

Na sequência, descrevem-se as etapas experimentais deste trabalho:

1. **Obtenção das ligas do sistema binário Al-Fe;**
2. **Obtenção de lingotes solidificados unidirecionalmente;**
3. **Registro das curvas de resfriamento das ligas;**
4. **Determinação do tempo de passagem das isothermas *liquidus* por posições específicas;**
5. **Análise da macroestrutura;**
6. **Análise da microestrutura e medição dos espaçamentos celulares (λ_1);**
7. **Análise de intermetálicos;**
8. **Ensaio de resistência à tração;**
9. **Determinação das equações experimentais de (λ_1) = f (posição);**
10. **Determinação dos coeficientes de transferência de calor h_g ;**
11. **Ensaio de tração para determinação da relação entre limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$), limite de escoamento (σ_e) e espaçamentos celulares; e**
12. **Determinação das variáveis térmicas experimentais de solidificação, como: taxas de resfriamento, velocidade das isothermas *liquidus*, para cada liga.**

O fluxograma representativo destas etapas é apresentado na Figura 4.1.

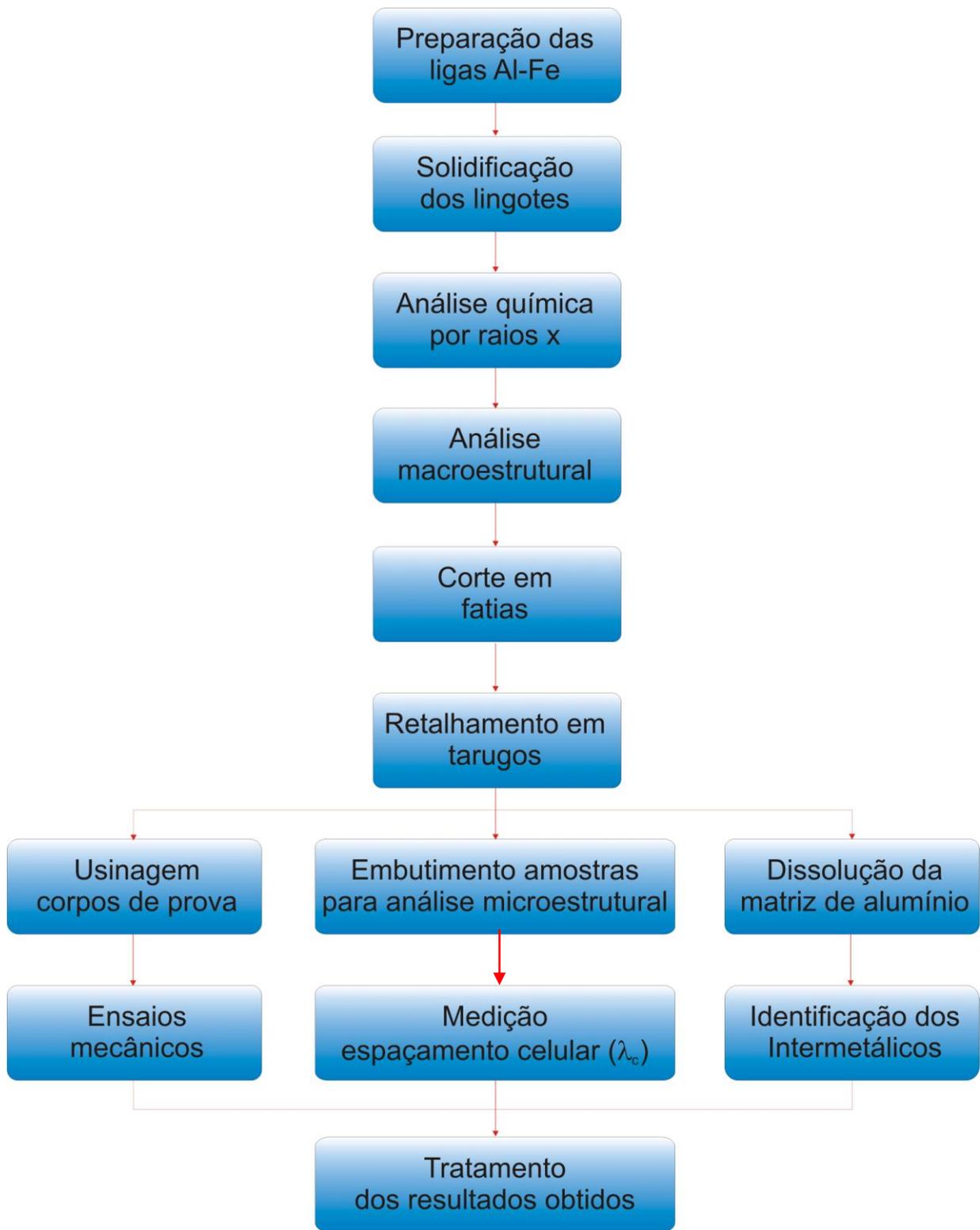


Figura 4.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais

4.2 Aparato Experimental de Uso Comum

4.2.1 Acessórios e Equipamentos para Obtenção das Ligas

Balança Digital modelo AS 5000, carga máxima 5000g e carga mínima 0,25 g, utilizada para a pesagem dos materiais usados na fabricação das ligas.

Cadinho de Carbetto de Silício modelo AS 6 da Carbosil, revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação Carborundum modelo QF – 320, para evitar contaminação do banho de metal líquido.

Forno Tipo Mufla marca Brasimet, temperatura máxima 1300 °C, com interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.

Lingoteira bipartida [Figura 4.2], em aço inoxidável AISI 310, com diâmetro interno de 60 mm, altura de 157 mm e espessura de parede de 5 mm, e a base (chapa molde) em aço ao carbono AISI 1020 com espessura de 3 mm. A lingoteira tem na sua lateral nove furos de 1,6 mm de diâmetro para a passagem dos termopares utilizados para registro da evolução das temperaturas no metal a ser solidificado. A extração de calor do metal líquido é realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água, à qual é proporcionado acabamento até lixa com granulometria de 1200 *mesh*.



(a)

(b)

Figura 4.2 - (a) lingoteira e (b) chapa molde

Dispositivo de Solidificação Vertical Ascendente [Figura 4.3]: projetado com o objetivo de permitir a realização de um processo de solidificação unidirecional vertical no sentido ascendente, possibilitando a obtenção de uma faixa de taxas de resfriamento e espaçamentos microestruturais em um mesmo lingote. O equipamento é um forno, com uma carcaça externa em aço no formato cilíndrico, e possui uma camada interna de massa refratária seguida de suportes refratários para as resistências elétricas. As resistências têm sua potência controlada em duas zonas de aquecimento, através de sensores digitais de temperatura. No espaço interno aos suportes das resistências, coloca-se a lingoteira para vazamento do metal fundido. O sistema de refrigeração do dispositivo é formado por um duto, que se localiza na parte inferior do espaço onde fica a lingoteira, possibilitando ao fluido de refrigeração atingir a lingoteira na parte inferior, promovendo a extração de calor unidirecional e a solidificação.

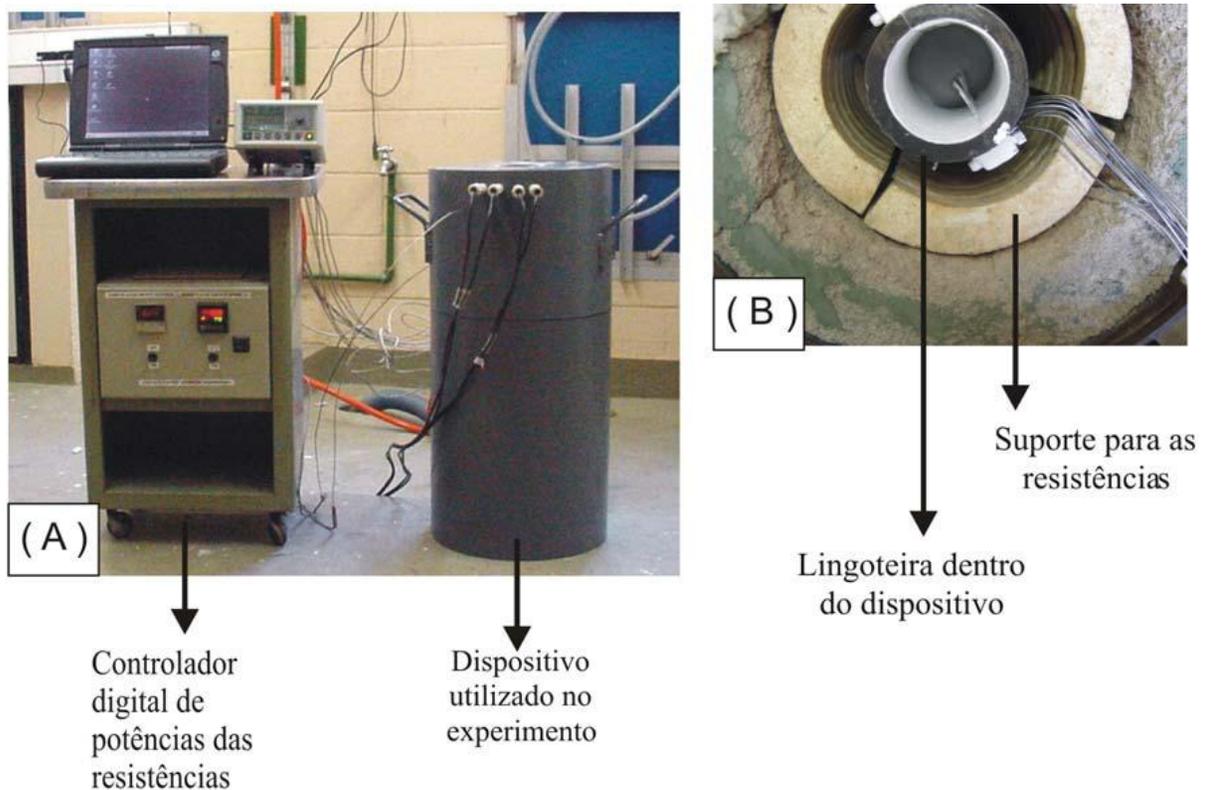


Figura 4.3 – Vistas do Dispositivo de Solidificação Ascendente

4.2.2 Acessórios e Equipamentos Para Controle das Temperaturas

Termopares: os tipos de termopares usados são identificados por letras segundo a I.S.A (Instrument Society of América) e adotados como padrão americano na ANSI C96 – 1964. As temperaturas foram registradas com o auxílio de termopares tipo K de diâmetro 1,6 mm.

Tipo K: Chromel (+) – Alumel (-)

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

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

Equipamento de Aquisição de Dados: as variações de temperatura no metal desde o enchimento do molde até o final da solidificação foram registradas em um sistema de aquisição de dados fabricação Lynx de 12 bits de resolução, acoplado a um microcomputador. O sistema de aquisição possui duas placas uma para 16 termopares tipo K e outra para 16 termopares tipo J,

sendo o primeiro canal da placa K reservado para medir a temperatura do ambiente (junta fria). O equipamento foi programado para a obtenção de 10 leituras de temperatura por segundo.

4.2.3 Utensílios Operacionais

Haste em aço inoxidável, revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização do banho por agitação.

Espátula em aço, revestida com suspensão à base de alumina para retirada, antes do vazamento, da camada de óxido formada na superfície livre do banho.

Garra metálica, utilizada para introduzir e/ou retirar os cadinhos de dentro do forno durante as operações de fusão e vazamento do metal.

Massa refratária QF-180 da Carborundum, basicamente uma suspensão à base de alumina utilizada para revestimento interno dos cadinhos, haste, espátula e placas isolantes, com o objetivo de evitar contaminação das ligas em elaboração.

4.3 Resumo dos Experimentos Realizados

Foram realizados no total quarenta experimentos, sendo os oito primeiros com o objetivo de definir as condições dos ensaios ou seja, material e rugosidade da chapa molde, e outras condições operacionais. Foram também feitos alguns experimentos com um sistema de chapa molde intercambiável no lugar da chapa maciça [Figura 4.4], normalmente utilizada, com o objetivo de diminuição de custos de usinagem, porém a vedação com alumina revelou-se inadequada, pois, por vezes, foi verificada a infiltração de água de refrigeração na lingoteira.

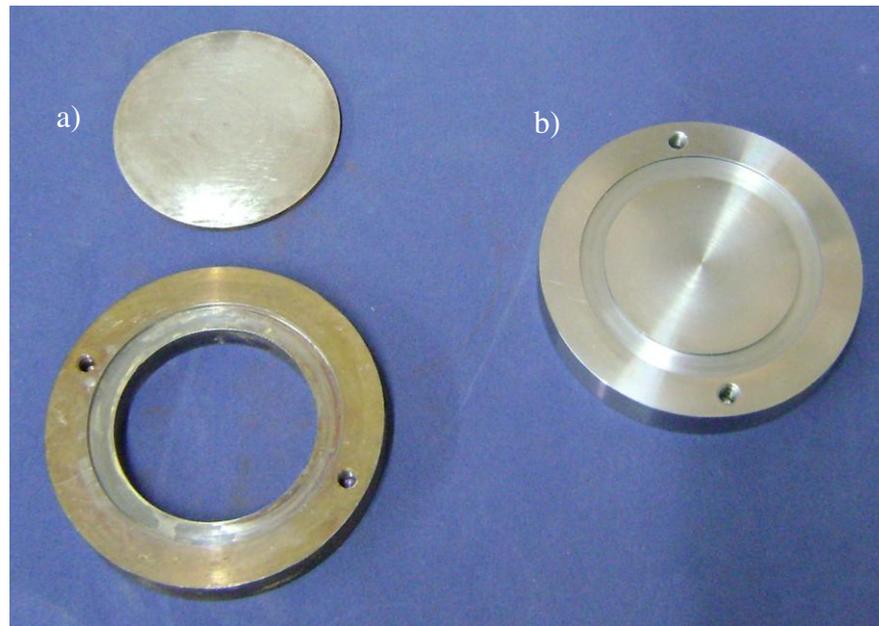


Figura 4.4 – Chapas Molde (a) Intercambiável e (b) Maciça

Foi realizado um teste com junta de motor que, porém não resistiu e queimou. Atualmente passamos a utilizar chapa de grafite com a qual podem ser confeccionados anéis de vedação, alguns testes foram feitos utilizando-se esses anéis entre a base da lingoteira e a chapa molde. Tais testes apresentaram resultados bastante positivos. Deve-se portanto, realizar novos ensaios com a chapa molde intercambiável, pois além de mais barata, seu emprego cria a oportunidade de utilização de chapas moldes de uma gama mais abrangente de materiais e espessuras.

Com o objetivo de se obter a transição colunar/equiaxial, foram realizadas três experiências, sendo uma com lingote longo, ou seja, comprimento de 300mm portanto quase o dobro do utilizado normalmente que é de 157mm, outra com chapa molde de aço inoxidável e outra ainda com chapa molde revestida com alumina, porém nessas três experiências, a transição não foi conseguida.

Outros três experimentos foram realizados, em condições de equilíbrio ($\dot{T} = 0,010/0,015$ °C/s), com a finalidade de obtenção do intermetálico Al_3Fe e sua posterior visualização. A tabela 4.1 mostra um resumo de todos os ensaios experimentais realizados.

Tabela 4.1. Ensaios experimentais realizados para as ligas do sistema Al-Fe

Ensaio	Fase exp.	Liga	Condições do Experimento			
			Chapa	Rugosidade mesh	Tubo Refrigeração	Observação
1	Teste	Al-1,0%Fe-x	aço	600	cheio	Fuga lateral
2	Teste	Al-1,0%Fe-a	aço	600	cheio	Direcional
3	Teste	Al-1,5%Fe-a	cobre	600	cheio	Base oxidada
4	Teste	Al-1,5%Fe-b	cobre	600	cheio	Direcional
5	Teste	Al-1,5%Fe-c	aço	600	cheio	Direcional
6	Teste	Al-0,5%Fe-a	aço	600	cheio	Direcional
7	Teste	Al-1,0%Fe-b	aço	600	cheio	Fuga lateral
8	Teste	Al-2,0%Fe-a	aço	1.200	cheio	Fuga lateral
9	Analisado	Al-1,0%Fe-c	aço	1.200	vazio	Direcional
10	Analisado	Al-1,5%Fe-d	aço	1.200	vazio	Direcional
11	Teste	Al-2,0%Fe-b	aço	1.200	vazio	Direcional
12	Analisado	Al-0,5%Fe-b	aço	1.200	vazio	Direcional
13	Teste	Al-3,4%Fe-a	aço	1.200	vazio	Perdida
14	Analisado	Al-0,5%Fe-c	aço	1.200	vazio	Direcional
15	Teste	Al-3,4%Fe-b	aço	1.200	vazio	Perdida
16	Analisada	Al-0,5%Fe-d	aço	1.200	vazio	Direcional
17	Teste	Al-1,0%Fe-d	aço	1.200	vazio	Direcional
18	Analisada	Al-1,0%Fe-e	aço	1.200	vazio	Direcional
19	Analisada	Al-1,5%Fe-e	aço	1.200	vazio	Direcional
20	Teste	Al-1,5%Fe-f	aço	1.200	vazio	Perda dados
21	Teste	Al-1,5%Fe-x	aço	1.200	vazio	Infiltração água
22	Analisada	Al-1,5%Fe-g	aço	1.200	vazio	Direcional
23	Analisada	Al-1,0%Fe-f	aço	1.200	vazio	Direcional
24	Analisada	Al-1,0%Fe-g	aço	1.200	vazio	Direcional
25	Teste	Al-1,5%Fe-h	aço	1.200	vazio	Defeito base
26	Teste	Al-1,0%Fe-h	aço	1.200	vazio	Macro ruim
27	Analisada	Al-1,5%Fe-i	aço	1.200	vazio	Direcional
28	Analisada	Al-1,8%Fe-a	aço	1.200	vazio	Direcional
29	Analisada	Al-0,5%Fe-e	aço	1.200	vazio	Direcional
30	Analisada	Al-1,5%Fe-j	aço	1.200	vazio	Direcional
31	Analisada	Al-1,0%Fe-D	aço	1.200	vazio	Descend/Direc.
32	Analisada	Al-1,0%Fe-L	cobre	400	vazio	Lingote longo
33	Analisada	Al-1,0%Fe-M	aço	alumina	vazio	Direcional
34	Analisada	Al-Puro A	aço	1.200	vazio	Direcional
35	Analisada	Al-Puro B	aço	1.200	vazio	Direcional
36	Analisada	Al-1,5%Fe-k	aço	1.200	vazio	Direcional
37	Analisada	Al-0,5%Fe-f	inóx	1.200	vazio	Direcional

Ensaio	Fase exp.	Liga	Condições do Experimento			
			Chapa	Rugosidade mesh	Tubo Refrigeração	Observação
38	Analisada	Al-1,0%Fe-eq	aço	400	-	Equilíbrio
39	Analisada	Al-1,8%Fe-eq	aço	400	-	Equilíbrio
40	Analisada	Al-3,0%Fe-eq	aço	400	-	Equilíbrio

4.4 Elaboração das Ligas em Estudo

Para a elaboração das ligas de Al-0,5%Fe, Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe conforme indicação no diagrama de equilíbrio parcial [Figura 4.5], foram utilizadas matérias-primas consideradas comercialmente puras, sendo os resultados das análises químicas do alumínio e do ferro apresentados na Tabela 4.2.

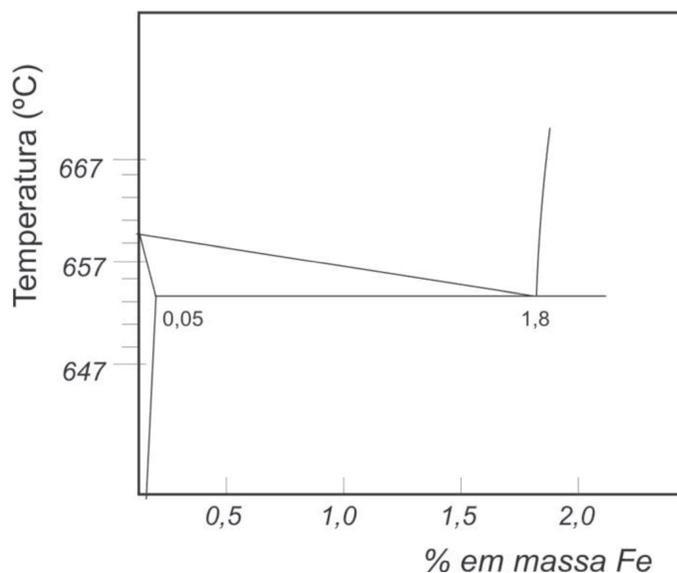


Figura 4.5 – Diagrama de equilíbrio parcial Al-Fe

Tabela 4.2 - Análise química dos materiais utilizados na preparação das ligas Al-Fe

Metal	Composição Química [% em peso]					
	Al	Fe	Ni	Si	P	Cu
Al	Balanço	0,09	0,03	0,06	-	0,06
Fe	-	Balanço	0,01	0,01	-	0,01

O objetivo do experimento foi obter as ligas Al-Fe com o intermetálico metaestável Al_6Fe em lugar do intermetálico de equilíbrio Al_3Fe , para isto sendo necessário obter $\dot{T} > 1 \text{ } ^\circ\text{C/s}$. Para dar início aos experimentos, baseados em dados obtidos através da bibliografia disponível, foram realizados oito experimentos de caráter preliminar, onde foram testadas chapas molde em aço e cobre [Figura 4.6], e com polimento variando entre 600 a 1200 *mesh*. Foram também testados reagentes químicos para revelar macrografias e micrografias. A partir das taxas de resfriamento obtidas experimentalmente, foi fixado como padrão a ser adotado em todos os experimentos o uso da chapa molde em aço SAE 1020 polida até lixa 1200 *mesh*.

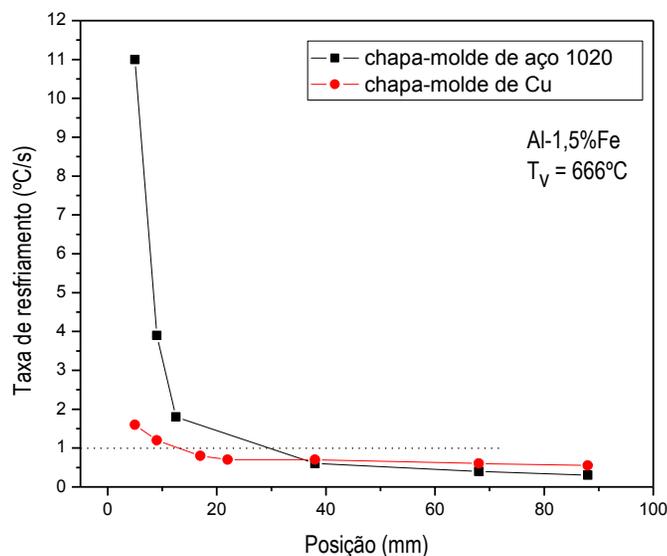


Figura 4.6 – Comparação Entre Taxas de Resfriamento Obtidas com Chapas Molde de Aço e de Cobre

A seguir, são descritas as etapas sequenciais para a obtenção das ligas:

- pesagem dos materiais (Al e Fe) para a composição das ligas;
- revestimento do cadinho de carbetto de silício com suspensão à base de alumina;
- revestimento da lingoteira com suspensão à base de alumina, montagem dos termopares, montagem da chapa molde na lingoteira;
- vedação das emendas da lingoteira interna e externamente, bem como junção com a chapa molde com suspensão de alumina [Figura 4.7];



Figura 4.7 – Lingoteira preparada para o experimento

- secagem do conjunto em mufla para eliminar umidade;
- montagem da lingoteira no dispositivo de solidificação [Figura 4.8];



Figura 4.8 – Montagem da Lingoteira no Dispositivo de Solidificação

- limpeza interna da lingoteira com jato de ar comprimido;
- conexão dos termopares ao sistema de aquisição de dados;
- fusão da massa de alumínio em forno mufla de resistência;
- adição do ferro puro, na forma de cavacos, previamente preparados por usinagem e isentos de óleo de corte;
- agitação do banho, retorno ao forno;
- manutenção no forno por aproximadamente uma hora;
- retirada e verificação por agitação se todos os cavacos foram dissolvidos, caso contrário retornar ao forno;
- desgaseificação com sopro de argônio por 2 minutos, com auxílio de tubo de aço inoxidável, revestido com alumina;
- remoção da escória da superfície do banho;
- homogeneização do metal líquido e obtenção de amostra para análise química;
- vazamento na lingoteira, já montada no dispositivo de solidificação ascendente;
- isolamento do topo da lingoteira com o auxílio de isolante para evitar perda de calor;
- iniciação do fornecimento de potência ao dispositivo de solidificação para reaquecimento da liga, desligando-se a potência quando a temperatura ultrapassar 20 °C a temperatura de início do experimento;

- quando a temperatura da liga começar a diminuir e chegar a 10 °C acima da temperatura de início de experimento, ligar o sistema de aquisição de dados;
- acionamento da refrigeração por água quando a temperatura do metal atingir a temperatura de início de ensaio;
- manutenção da refrigeração até o metal ficar sólido e não mais passível de transformações estruturais;
- retirada da lingoteira do dispositivo de solidificação e desmoldagem do lingote [Figura 4.9];



Figura 4.9 –Lingote desmoldado

4.4.1 Confirmação da Concentração de Fe nas Ligas Hipoeutéticas Al – Fe

As composições químicas das ligas foram verificadas por meio da análise química segundo a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, permitindo uma aferição da composição final das ligas produzidas [Tabela 4.3]. O equipamento, utilizado para a realização da espectrometria de fluorescência de raios X, é de modelo Rigaku RIX3100.

Tabela 4.3 - Análise química das ligas de Al-Fe

Liga	Corrida/Teor Ferro [% em peso]			
	Al-0,5% Fe	B/0,59	C/0,64	D/0,62
Al-1,0% Fe	C/1,15	E/1,16	F/0,99	G/1,02
Al-1,5% Fe	D/1,59	E/1,48	G/1,47	J/1,45

4.5 Procedimento Experimental para a Obtenção dos Tempos de Passagem da Isoterma *Liquidus* por Posições Específicas

Nesta etapa, objetiva-se determinar o tempo de passagem das isotermas *liquidus* pelas posições específicas do sistema experimental construído. A isoterma *liquidus* corresponde ao conjunto de pontos onde se localizam, num determinado instante, as pontas das células formadas no metal líquido devido à instabilidade criada na interface sólido/líquido [Figura 4.10].

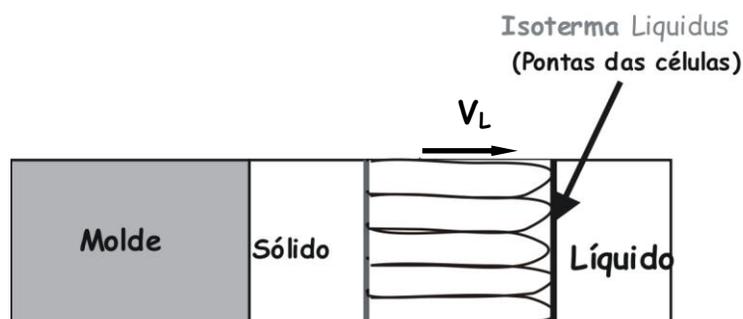


Figura 4.10 - Ilustração esquemática da isoterma *liquidus* em deslocamento, onde V_L = velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*

A determinação das variáveis térmicas de solidificação é baseada no mapeamento térmico dos lingotes obtidos no aparato experimental de solidificação, descrito anteriormente. Em todos os experimentos no mínimo quatro por liga, foram monitoradas temperaturas no metal em oito posições, respectivamente a 4, 8, 12, 17, 38, 53, 68 e 88 mm a partir da interface metal/molde, possibilitando-se o levantamento das curvas de resfriamento. Os procedimentos operacionais são descritos a seguir:

- montagem do sistema experimental e posicionamento dos termopares, sendo importante mencionar que, antes de todos os experimentos, as superfícies da chapa molde foram sempre lixadas até lixa com granulometria de 1200 *mesh* para garantir a mesma rugosidade superficial. É importante ressaltar que os termopares colocados no metal foram posicionados de maneira que não ficassem colineares longitudinalmente, com o objetivo de influir o menos possível na direção do fluxo de calor [Figura 4.11];



Figura 4.11 - Vista de topo da lingoteira montada mostrando o posicionamento dos termopares

Tabela 4.4 - Temperaturas eutética, *liquidus* , e de início de ensaio das ligas estudadas

Ligas	T_{liquidus} (°C)	T_{eutética}(°C)	T_{início}(°C)
Al-0,5%Fe	656	652	666
Al-1,0%Fe	655	652	665
Al-1,5%Fe	654	652	664

- ao atingir a temperatura de início de ensaio [Tabela 4.4] acima, ou seja 10°C acima da temperatura *liquidus*, é ligada a refrigeração a água e as ligas são solidificadas, obtendo-se lingotes, conforme mostrado na Figura 4.9; e
- a partir dos registros de dados, obtiveram-se as curvas de resfriamento de cada liga.

4.6 Procedimentos Experimentais para Caracterização das Estruturas de Solidificação

4.6.1 Análise Macrográfica

Para verificação da existência e quantificação da extensão da região colunar induzida pelas condições de solidificação, foram realizadas macrografias, conforme procedimento descrito a seguir:

- um lingote por liga foi seccionado, conforme se pode observar na Figura 4.12, sendo a metade inteira lixada com lixas de granulação 100, 220, 320 e 400 *mesh*. O ataque químico foi feito com o reagente de Poulton, que é composto de uma solução 5 ml HF, 30 ml HNO₃, 60 ml HCl e 5 ml H₂O.

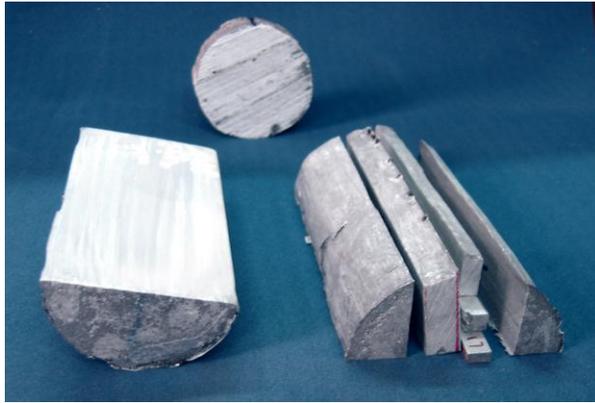
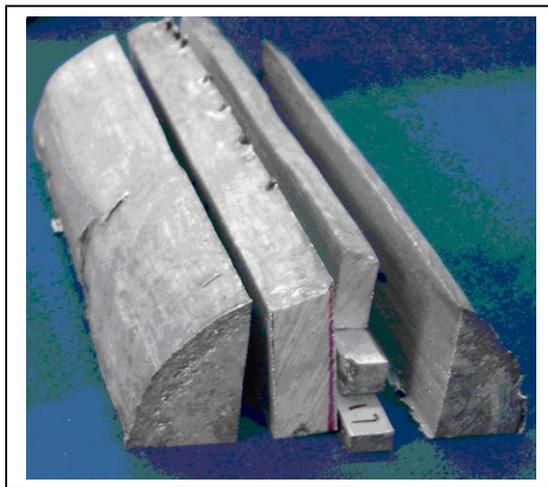


Figura 4.12 - Lingote retalhado para macro e micrografia

4.6.2 Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Celulares

De lingotes obtidos conforme descrito anteriormente, um por liga estudada, foram extraídas amostras da parte central, para análise microestrutural, conforme mostrado na Figura 4.13.



(a)



(b)

Figura 4.13 - (a) retirada da amostra para micrografia; e (b) amostra retalhada para embutimento

As amostras foram mapeadas e devidamente identificadas conforme as posições dentro do lingote a partir da interface metal/molde, sendo a seguir retalhadas [Figura 4.14], embutidas, lixadas com lixas de granulação de 100 a 1200 *mesh*; foi aplicado polimento com pasta de diamante até 0,25 μm e feito posterior ataque químico para revelar a microestrutura com solução de 0,5% de HF.

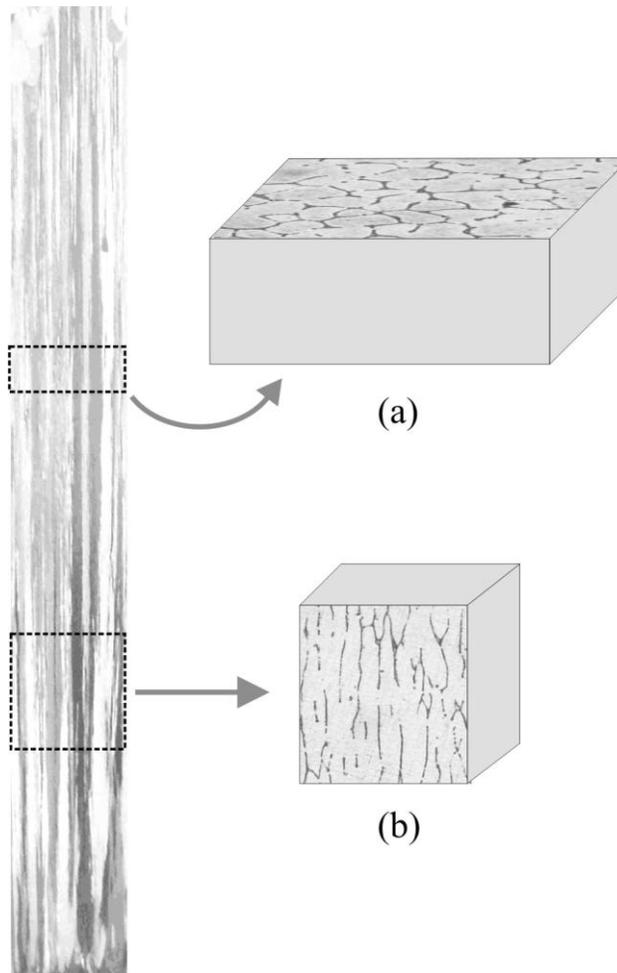


Figura 4.14 - Representação esquemática da retirada das amostras da região central adotada para análise (a) seccionamento transversal e (b) seccionamento longitudinal

É importante ressaltar que, por ser esta uma liga de alumínio com dureza relativamente baixa, o polimento pode ser feito saltando-se etapas ou seja, não é necessário seguir o procedimento padrão - a seqüência de lixas 100, 220, 320, 400, 600, 800, 1200 mesh e pastas 6 μm , 1 μm e 0,25 μm . Se a superfície de corte da amostra retalhada estiver boa, pode-se iniciar com lixa 220 e a seguir passar para 400, 1200 *mesh* e pastas de diamante 1 μm e 0,25 μm .

Notamos também que a amostra embutida em resina acrílica apresenta maior dificuldade de obtenção de uma superfície limpa, pois a mesma libera muitos resíduos durante o polimento. O uso do embutimento em baquelite, apesar de ser mais trabalhoso e demorado é o recomendado, pois apresenta maior facilidade e qualidade no polimento posterior.

As medidas dos espaçamentos estruturais foram realizadas utilizando-se o software Leica Quantimet Q500 MC (Leica Imaging Systems Ltd. Cambridge, Inglaterra), interconectado ao microscópio óptico Neophot -32. (Carl Zeiss, Esslingen, Alemanha).

Os valores de λ_C foram medidos sobre a seção transversal (perpendicular ao fluxo de calor) do corpo de prova. O método utilizado para quantificar os valores desses espaçamentos foi o método do triângulo, esquematizado na Figura 4.15 , utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das células. (Gündüz, 2002). Foram executadas no mínimo vinte medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de dispersão. O espaçamento expressa a razão entre essa dimensão total e o número de distâncias centro a centro percorridas.

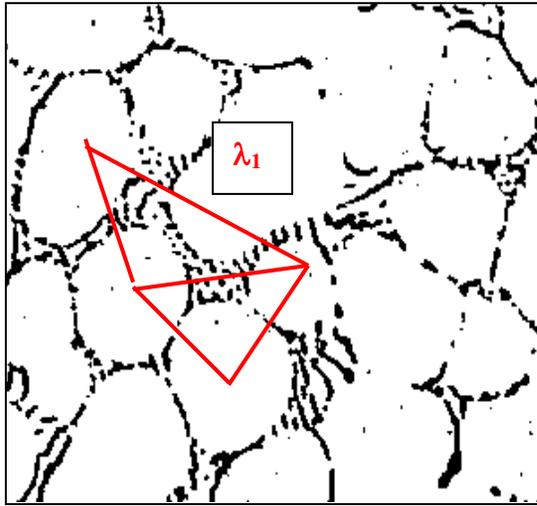


Figura 4.15 - Representação para medidas dos espaçamentos celulares. utilizando-se o método do triângulo (Gündüz 2002)

Os valores de λ_1 obtidos foram correlacionados com as posições de leitura ao longo do lingote. No cálculo dos espaçamentos celulares, conforme modelos da literatura, foram utilizadas as propriedades físicas, termofísicas e fatores de calibração, dados na Tabela 4.5.

4.6.2.1 Determinação das Propriedades Termofísicas

A confiabilidade dos resultados apresentados pelos modelos de crescimento dendríticos, assim como a computação numérica das variáveis térmicas de solidificação, é muito dependente dos valores das propriedades termofísicas adotadas nos procedimentos de cálculo.

A literatura apresenta significativa escassez dessas propriedades para ligas Al-Fe. Neste trabalho o calor específico, o calor latente de fusão, a temperatura *liquidus* e a inclinação da curva de temperaturas liquidus foram calculados utilizando-se o Thermo-Calc, enquanto que para as demais foram utilizados os valores propostos por Gilgien *et al.* (Gilgien, 1995) e Garcia, 2007.

Considerando-se o nível de impurezas presentes no alumínio, as propriedades do alumínio puro são consideradas como aquelas de uma liga contendo 0,1% em peso de Fe.

A seguir, é desenvolvido o método de uso do Thermo-Calc:

O coeficiente de Gibbs-Thomson (Γ) é diretamente proporcional à tensão superficial (σ) e inversamente proporcional ao calor latente de fusão (L):

$$\Gamma = \frac{\sigma}{L} T_f \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, T_f é a temperatura de fusão dos componentes que solidificam congruentemente (o coeficiente de Gibbs-Thomson, geralmente, é definido para um elemento puro), enquanto que para as ligas que solidificam em um intervalo de temperaturas, a temperatura *liquidus* é a adotada.

Alguns trabalhos na literatura apresentam formulações para prever a tensão superficial de ligas com o método proposto por Butler (Butler, 1932). As equações 4.2.a e b descrevem a dependência da tensão superficial em relação à composição para as ligas Al-Fe no estado líquido:

$$\sigma = \sigma_{Al} + \frac{RT}{A_{Al}} \ln \left[\frac{1 - X_{Fe}^S}{1 - X_{Fe}^B} \right] + \frac{1}{A_{Al}} \left[\bar{G}_{Al}^{E,S}(T, X_{Fe}^S) - \bar{G}_{Al}^{E,B}(T, X_{Fe}^B) \right] \quad (4.2.a)$$

e

$$\sigma = \sigma_{Fe} + \frac{RT}{A_{Fe}} \ln \left[\frac{X_{Fe}^S}{X_{Fe}^B} \right] + \frac{1}{A_{Fe}} \left[\bar{G}_{Fe}^{E,S}(T, X_{Fe}^S) - \bar{G}_{Fe}^{E,B}(T, X_{Fe}^B) \right] \quad (4.2.b)$$

Essas equações correlacionam a tensão superficial de uma determinada solução metálica com as propriedades do metal puro, assim como com a área da superfície da mono camada

metálica e com a atividade termodinâmica dos componentes na superfície e no interior das fases. Nessas equações R é a constante universal dos gases [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], σ_{Al} e σ_{Fe} [$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$] são as tensões superficiais para o alumínio e ferro puros. Os coeficientes A_{Al} e A_{Fe} são as áreas da superfície molar em uma mono camada do metal líquido puro [m^2], e X_{Al} e X_{Fe} são as frações molares de Al e Fe na superfície e no interior das fases. As áreas molares A_{Al} e A_{Fe} são calculadas a partir das equações 4.3a e 4.3b, como segue:

$$A_{Al} = L_0 N^{1/3} V_{Al}^{2/3} \quad (4.3a)$$

e

$$A_{Fe} = L_0 N^{1/3} V_{Fe}^{2/3} \quad (4.3b)$$

Nas equações 4.3a e 4.3b, N é o número de Avogrado, V é o volume molar [m^3] e L_0 usualmente assume o valor de 1.091 para metal líquido assumido com estrutura compacta. $\bar{G}^{E,S}(T, X_{Fe}^S)$ e $\bar{G}^{E,B}(T, X_{Fe}^S)$ são os excessos parciais da energia de Gibbs para o Al na superfície e no interior das fases; os excessos da energia de Gibbs são funções de T e da fração molar do Al [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$].

A relação entre o excesso da energia de Gibbs do Al, por exemplo, no interior e na superfície das fases, como proposto por Gaisor *et al.* (Gaisor, 2002), é dada por:

$$\bar{G}_{Al}^{E,S}(T, X_{Fe}^S) = \beta \bar{G}_{Al}^{E,B}(T, X_{Fe}^S) \quad (4.4)$$

O excesso da energia de Gibbs $\bar{G}_{Al}^{E,B}(T, X_{Fe}^S)$ pode ser obtido diretamente de banco de dados termodinâmicos, e β é o parâmetro correspondente à razão entre o número Z de coordenação da superfície e do interior da fase Z^S/Z^E e é atribuído 0,83 para metais líquidos (Tanaka, 1994, 1996, 1999; Gaisor, 2002).

A tensão superficial σ de ligas líquidas pode ser calculada como descrito a seguir:

- i. especifique a temperatura T e a composição N_{Fe}^B de uma liga;
- ii. insira nas equações 4.2a e 4.2b os valores das tensões σ_{Fe} e σ_{Al} ; e o volume molar V_{Fe} e V_{Al} para o metal líquido puro na temperatura escolhida;
- iii. determine os excessos da energia de Gibbs no interior das fases na temperatura e composição escolhidas e substitua nas equações 4.2a e 4.2b;
- iv. então, no lado direito das equações 4.2a e 4.2b, N_{Fe}^S é desconhecido. Essas equações podem ser resolvidas para N_{Fe}^S , e o valor de N_{Fe}^S é substituído, por exemplo, na equação 4.2a, para calcular a tensão superficial σ da liga líquida.

Os excessos parciais da energia de Gibbs $\bar{G}_{Al}^{E,B}(T, N_{Fe}^B)$ e $\bar{G}_{Fe}^{E,B}(T, N_{Fe}^B)$ podem ser obtidos através das seguintes relações termodinâmicas (Tanaka, 1999), onde G^E é obtido do ThermoCalc, das bases de dados TTAL5 e TCBIN:

$$\bar{G}_{Al}^{E,B}(T, N_{Fe}^B) = G^E(T, N_{Fe}^B) - N_{Fe}^B \frac{\partial G^E(T, N_{Fe}^B)}{\partial N_{Fe}^B} \quad (4.5.a)$$

e

$$\bar{G}_{Fe}^{E,B}(T, N_{Fe}^B) = G^E(T, N_{Fe}^B) - (1 - N_{Fe}^B) \frac{\partial G^E(T, N_{Fe}^B)}{\partial N_{Fe}^B} \quad (4.5.b)$$

São então realizados os cálculos para os parâmetros: coeficiente de Gibbs-Thomson, tensão superficial, temperatura *liquidus* e calor latente de fusão (Γ, σ, T_L e L_f)

Tabela 4.5 - Propriedades termofísicas utilizadas nos modelos teóricos aplicados às ligas do sistema binário Al-Fe. (Thermo-Calc, Garcia, 2007, Gilgien, 1995)

Propriedades	Símbolo/Unidades	Al comerc. puro	Al-0,5%Fe	Al-1,0%Fe	Al-1,5%Fe	Al-1,8%Fe
Condutividade térmica	K_S [$W.m^{-1}.K^{-1}$]	221,6	221	220	219,2	218,6
	K_L	91,9	91,7	91,5	91,2	91,0
Calor específico	c_S [$J.kg^{-1}.K^{-1}$]	1255	1253	1250	1247	1245
	c_L	1175	1172	1169	1166	1164
Densidade	ρ_S [$kg.m^{-3}$]	2559	2573	2597	2620	2635
	ρ_L	2389	2403	2426	2450	2464
Calor latente de fusão	L [$J.kg^{-1}$]	383000	383000	384000	387000	391000
Temperatura <i>liquidus</i>	T_{Liq} [$^{\circ}C$]	657,2	656,4	655,0	653,4	-
Temperatura eutética	T_{Eut} [$^{\circ}C$]	-	652,0	652,0	652,0	652,0
Coefficiente de partição	k_0	0,029	0,029	0,029	0,029	-
Coefficiente Gibbs-Thomson	Γ [m.K]	-	$8,65 \times 10^{-7}$	$8,50 \times 10^{-7}$	$8,36 \times 10^{-7}$	-
Difusividade soluto	D [$m^2.s^{-1}$]	-	$1,0 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-9}$	-
Inclinação <i>liquidus</i>	m_L [$^{\circ}C/\% \text{ peso}$]	-2,94	-2,94	-2,94	-2,94	-

4.7 Identificação dos Intermetálicos

Para a identificação dos intermetálicos, inicialmente amostras das ligas foram submetidas a análise por difração de Raios-X, porém os difratogramas obtidos não permitiram identificar os intermetálicos presentes. Visando contornar esse problema, foi utilizada uma variação do método de análise quantitativa de intermetálicos em ligas de alumínio proposto por Simensen et al. (Simensen, 1980, 1984).

Foi montado um equipamento em vidro Pyrex [Figura 4.16], constituído por um balão de destilação de fundo chato com junta 24/40 e volume 500 ml, um tubo extrator Soxhlet com juntas para balão 24/40 e condensador 55/50 com volume 500 ml; condensador grande com junta 55/50 para Soxhlet e cadinho de Gouche, forma baixa capacidade (30 ml), com placa porosa, com porosidade média de 10 a 15 microns, sendo o diâmetro do disco sinterizado de 25 mm.

Amostras das ligas de Al-Fe com massa entre 3 a 5 g foram parcialmente dissolvidas em 1-butanol (álcool butílico p.a) sob atmosfera de argônio. Após dissolução, o butanol e os compostos butoxilados de alumínio foram filtrados em um filtro de Teflon com diâmetro de poro 0,45 μm , com o auxílio de uma bomba de vácuo.

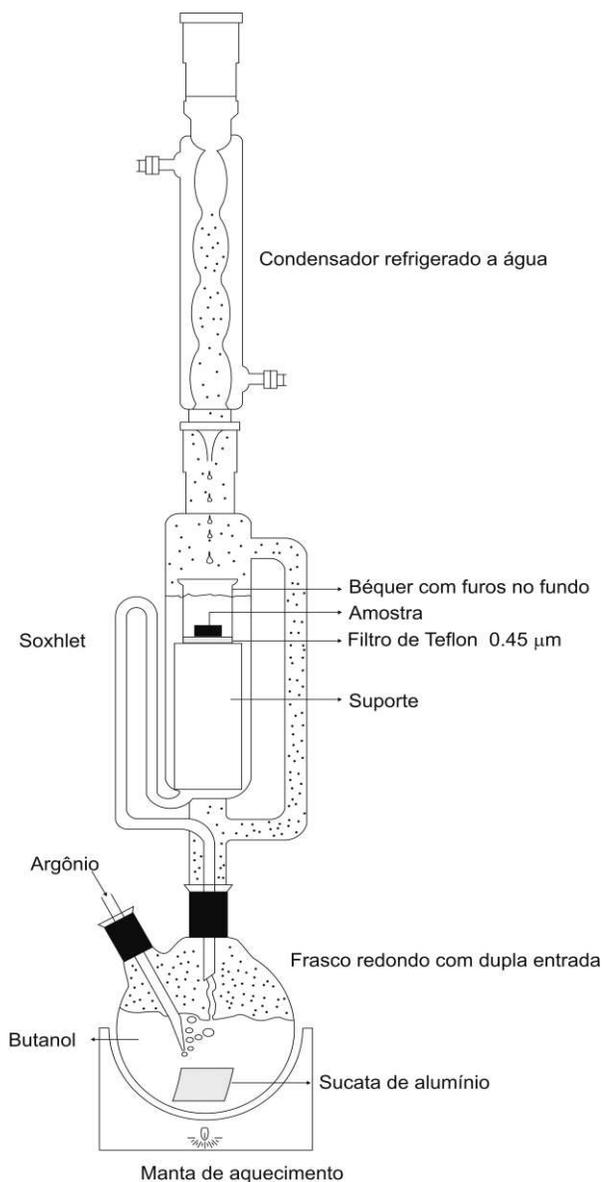


Figura 4.16 - Dispositivo utilizado para dissolução de alumínio em 1-butanol –esquema e foto

Os passos para a dissolução da matriz de alumínio são:

1. destilar por 2 vezes o 1-butanol sob atmosfera de argônio para eliminar a água eventualmente presente no butanol. Nesta fase não é necessário colocar o sistema de filtragem; o sistema de destilação funciona de modo contínuo, pois quando o nível do butanol condensado atinge o topo do sifão do soxhlet acontece o sifonamento e o butanol retorna ao vaso inferior; a bi-distilação é fundamental pois, caso contrário, devido à presença de água no butanol, haverá a formação de uma grande quantidade de compostos butoxilados, o que proporcionará imagens dos intermetálicos de baixa qualidade; a Fig 4.17 apresenta visão de uma amostra impregnada de compostos butoxilados, sendo alguns indicados por setas;

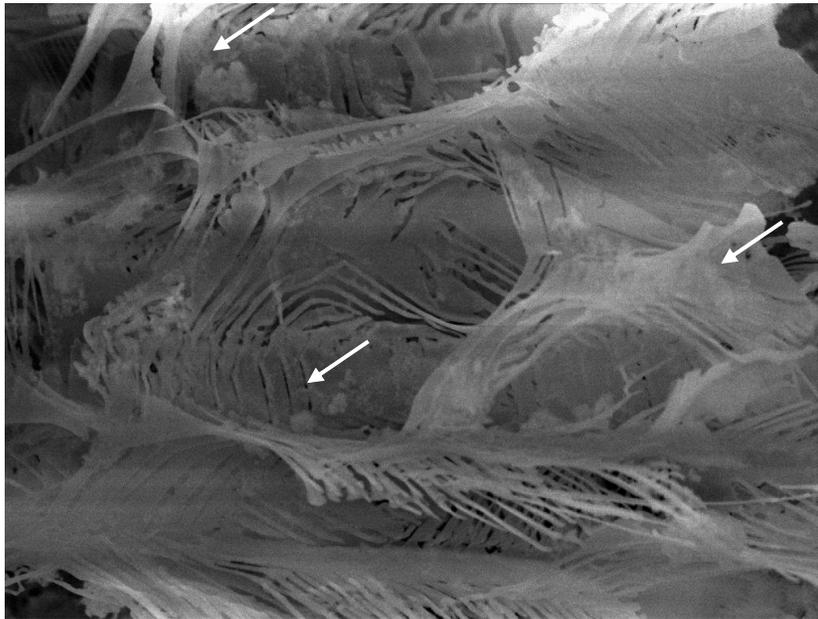


Figura 4.17 - Fibras impregnadas com compostos butoxilados - Al-0,5%Fe

2. desligar o fluxo de argônio, o condensador e o sistema de aquecimento;
3. inserir a unidade de filtragem no dispositivo;
4. iniciar o sopro de argônio dentro do dispositivo;
5. ligar a água de refrigeração do condensador;

6. ligar a manta de aquecimento. A destilação inicia-se lentamente a 117 °C;

7. o alumínio começa a ser dissolvido lentamente pela reação com o butanol;

8. prosseguir com a dissolução até que a altura da amostra seja reduzida a 1/3 de sua altura inicial. Nesta fase, é importante controlar a velocidade da reação de dissolução que vai aumentando com o tempo, ligando-se e desligando-se o aquecimento, para que não haja excesso de agitação devido à liberação de hidrogênio e, com isso, evitar a quebra das estruturas dos intermetálicos;

9. parar o processo de dissolução;

10. remover o cadinho com a amostra e o filtro do dispositivo;

11. filtrar a solução residual com o auxílio de uma bomba de vácuo;

12. cuidadosamente extrair a amostra parcialmente dissolvida e a membrana de filtro, com as partículas não dissolvidas, a fim de levá-las para análise no MEV. A figura 4.18 apresenta uma vista dos compostos intermetálicos retidos e distribuídos aleatoriamente na membrana de filtração;

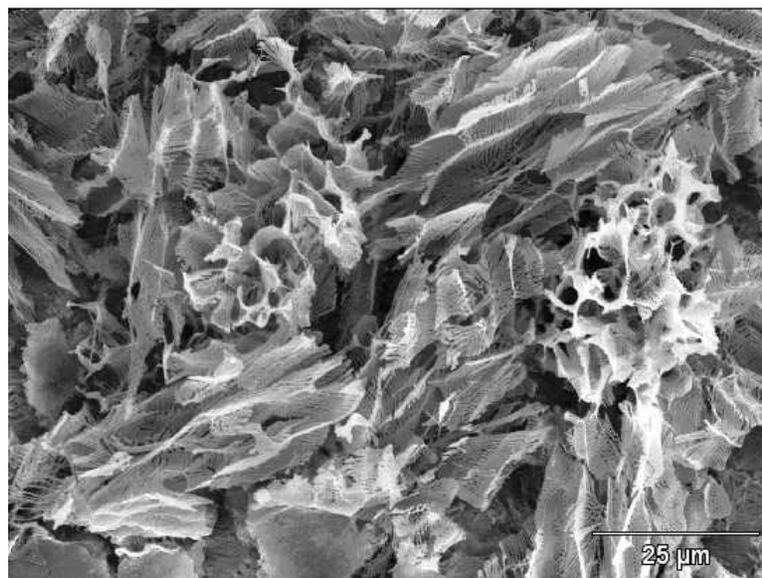


Figura 4.18 - Partículas retidas na membrana de filtração

As partículas retidas no filtro de Teflon foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura, JEOL JXA-840A com um detector EDAX, NORAN, System Six 1.5. Com a finalidade de se obter uma melhor visualização, as amostras foram giradas em aproximadamente 30°.

Para a identificação das partículas, as mesmas foram analisadas em um difratômetro de raios-X (RX) RIGAKU, modelo DMAX 220, com varredura de 10 a 70 ° e passo de 0,02 °. A radiação utilizada foi a de Cu-K α .

4.8 Ensaio de Tração

As amostras para confecção dos corpos de prova para ensaio de tração foram retiradas dos lingotes obtidos do experimento de solidificação unidirecional na direção transversal ao fluxo de calor, ou seja, no plano perpendicular ao avanço da frente de solidificação. O plano perpendicular ao fluxo é o único sobre o qual se pode obter uma certa uniformidade dos espaçamentos celulares, tornando possível a correlação entre os espaçamentos celulares e as propriedades de resistência à tração.

Para a obtenção das características mecânicas, três lingotes por liga, obtidos conforme procedimento experimental já relatado, foram seccionados longitudinalmente em quatro partes [Figura 4.19].



Figura 4.19 - Vista de lingote retalhado para retirada dos corpos de prova de tração

Da parte central do lingote, foram retirados cinco corpos de prova [Figura 4.20], ou seja, com os centros coincidentes com as posições 6,5, 21, 36,5, 51,5 e 66,5 mm a partir da base do lingote.

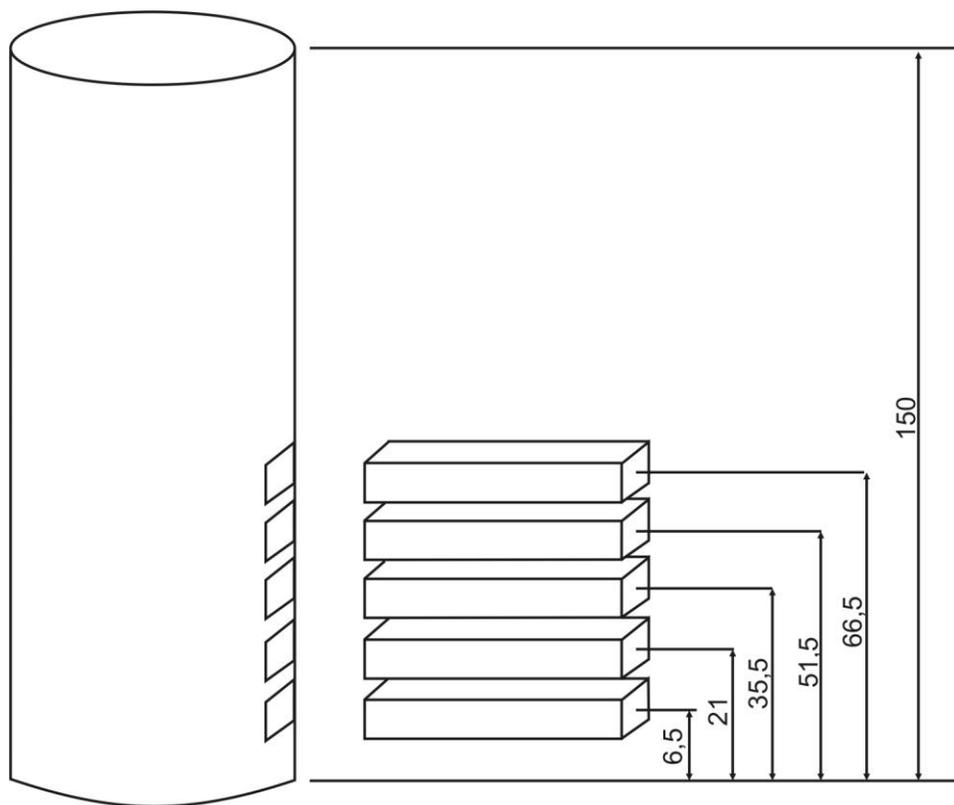


Figura 4.20 - Esquema ilustrativo do posicionamento para retirada dos corpos de prova para ensaio de tração

Depois das operações de usinagem, realizadas em conformidade com a norma ASTM E8M, os corpos de prova tomaram a forma esquemática vista na Figura 4.21.

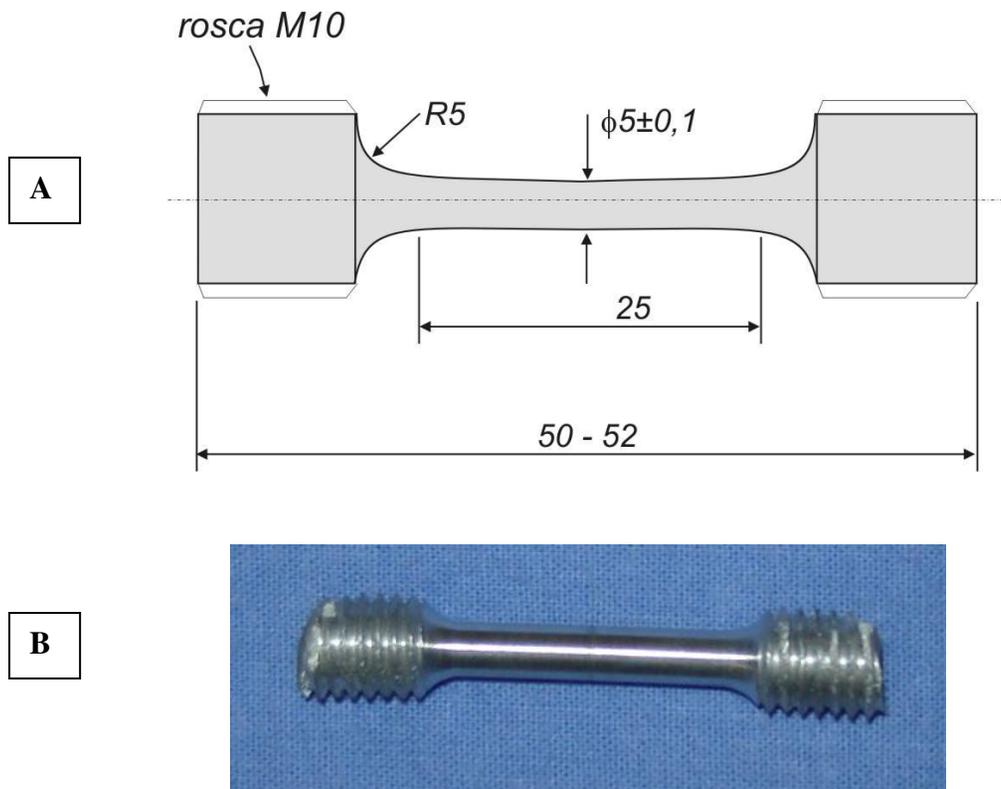


Figura 4.21 – Desenho (A) e foto (B) ilustrativos dos corpos de prova conforme ASTM E8M-04 e ABNT-NBR6152-2002

4.8.1 Determinação do Limite de Resistência à Tração (LRT ou $\sigma_{\text{máx.}}$) e do Limite de Escoamento (σ_e)

Os ensaios de tração foram executados segundo norma NBR 6152 e ASTM E8M-04, utilizando-se a máquina de ensaios MTS – Test Star II, com uma velocidade de ensaio em torno de 2 mm/s. Para cada uma das cinco posições, foram utilizados três corpos de prova, sendo cada um de uma fusão ou corrida diferente. Assim, os valores do limite de resistência à tração e limite de escoamento representam uma média dos valores obtidos para posição, e característicos para cada liga de Al-Fe ensaiada.

Os resultados das cargas aplicadas e respectivas deformações até o rompimento dos corpos de prova foram obtidos por intermédio de software interconectado à máquina de ensaios.

4.9 Procedimentos para Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor (h_g)

Após o término da solidificação, os resultados térmicos obtidos pelo aparato mostrado na Figura 4.3 foram utilizados para a determinação do coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde (h_g), empregando-se o Método Inverso de Análise da Condução de Calor, juntamente com um modelo de diferenças finitas que simula as condições de solidificação, modelo este desenvolvido por Cheung e colaboradores. (Cheung, 2009). Para a simulação, são admitidas as seguintes condições:

- propriedades termofísicas variando com a temperatura dentro da região sólido/líquido;
- unidirecionalidade de extração de calor; e
- ausência de convecção térmica no líquido.

Para as simulações numéricas necessárias à determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde h_g , são utilizadas as propriedades termofísicas apresentadas na Tabela 4.3.

4.10 Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas do processo são determinadas após a obtenção dos perfis de temperaturas e de acordo com o seguinte procedimento:

4.10.1 Tempos de Passagem da Isotherma *Liquidus* (t_L)

Os resultados dos pares ordenados, posição e tempo (P,t), obtidos a partir do procedimento experimental permitem, que sejam traçados gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. As funções $P=f(t)$ são obtidas a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento de cada posição dos termopares (P), ou seja, a partir da T_L da liga analisada traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos, conforme apresentado na Figura 4.22. Através das intersecções dessa reta com as respectivas curvas de

resfriamento, em cada uma das seis posições, obtêm-se os tempos correspondentes. Esses tempos definem-se como sendo os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada pelo termopar.

4.10.2 Velocidade de Deslocamento da Isoterma *Liquidus* (V_L)

As velocidades experimentais de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), para todas as ligas, são determinadas pela derivada da função $P = f(t)$, isto é $V_L = \frac{dP}{dt}$.

4.10.3 Taxas de Resfriamento (\dot{T})

As taxas de resfriamento (\dot{T}), para cada posição dos termopares, são obtidas experimentalmente a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$, procedimento utilizado por Okamoto - Kishitake (1975).

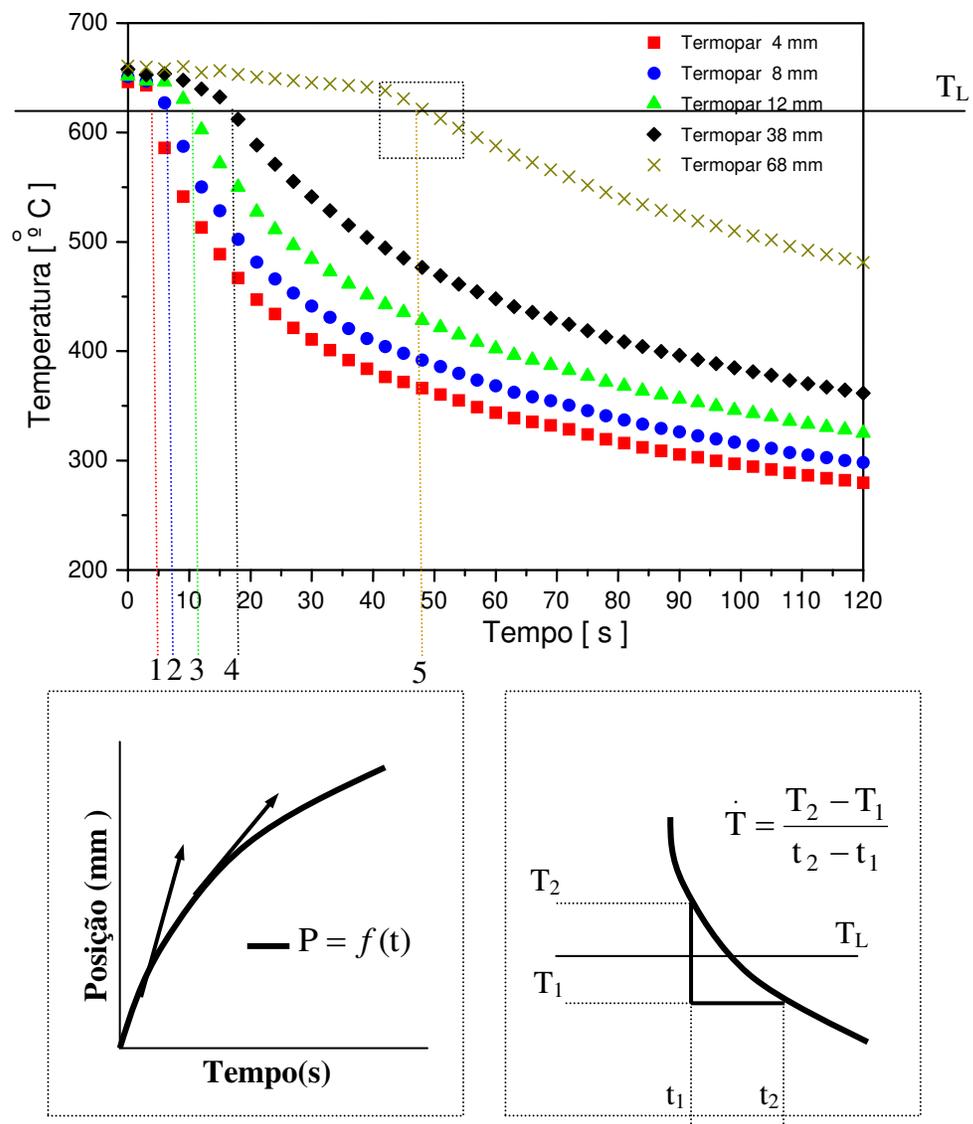


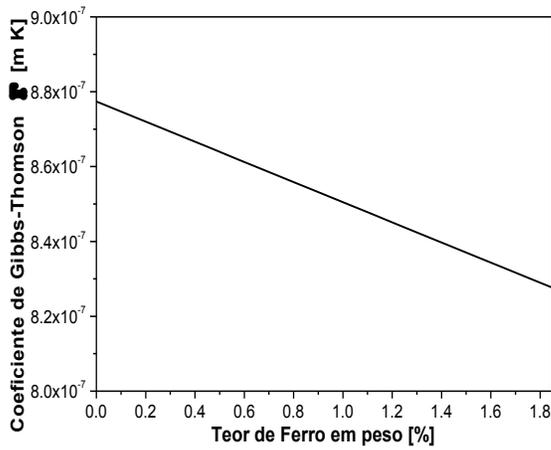
Figura 4.22 - Esquemas representativos para determinação de V_L e \dot{T}

Capítulo 5

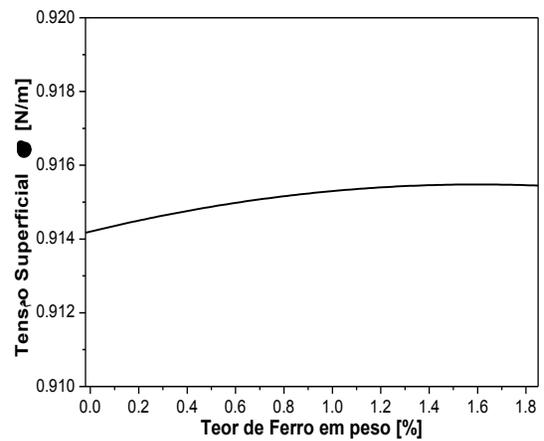
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Cálculo das Propriedades Termofísicas

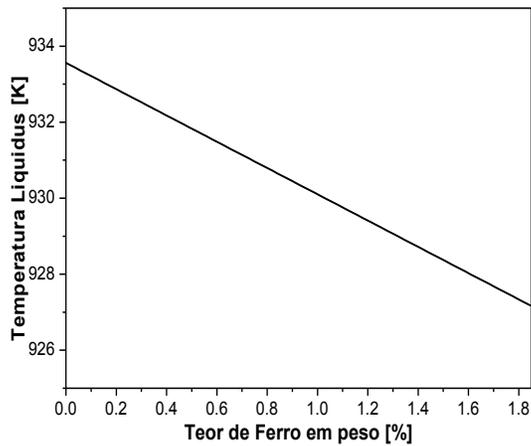
As Figuras 5.1(a), (b), (c) e (d) apresentam os resultados dos cálculos para os parâmetros: coeficiente de Gibbs- Thomson, tensão superficial, temperatura *liquidus* e calor latente de fusão (Γ, σ, T_{Liq} e L) respectivamente, conforme metodologia detalhada no capítulo 4.



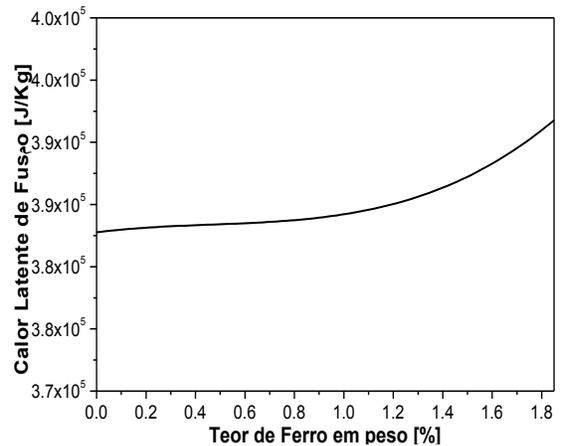
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.1 – Evolução do coeficiente de Gibbs-Thomson (a), tensão superficial (b), temperatura *liquidus* (c) e calor latente de fusão (d) em função da concentração de Fe em ligas Al-Fe

5.2 Curvas de Resfriamento do Al comercialmente puro e das Ligas Al-Fe

As Figuras 5.2.(a), (b), (c), (d) e (e) apresentam as curvas de resfriamento do Al comercialmente puro e das ligas Al-0,5%Fe, Al-1,0%Fe, Al-1,5%Fe, e Al-1,8%Fe, obtidas experimentalmente por intermédio do vazamento e registro da variação da temperatura em função do tempo, utilizando-se equipamentos, sistema experimental e procedimentos detalhados no capítulo 4. As curvas correspondem aos termopares posicionados no molde conforme posições a partir da base refrigerada especificadas nos gráficos.

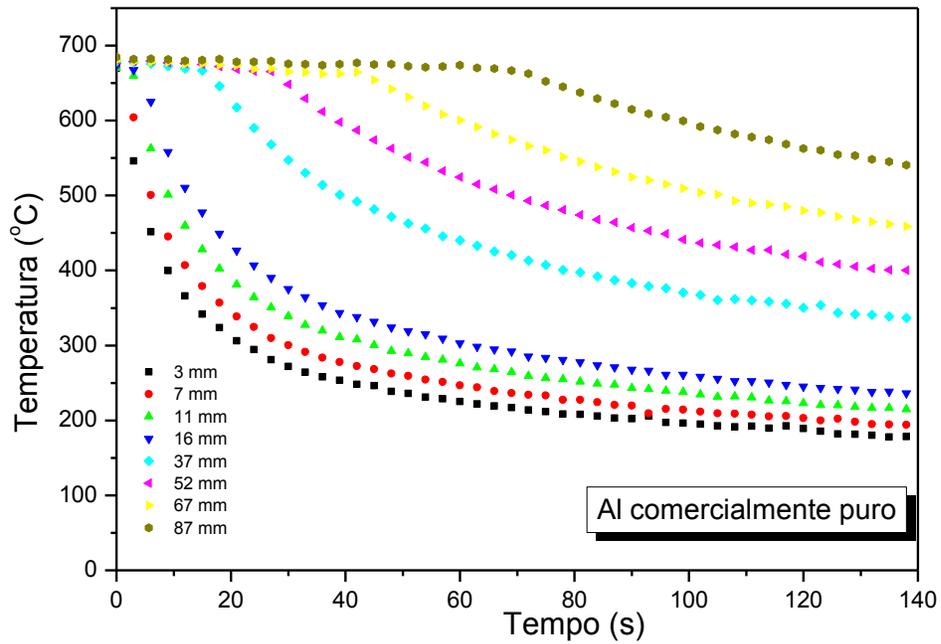


Figura 5.2(a) – Curvas experimentais de resfriamento do Al comercialmente puro

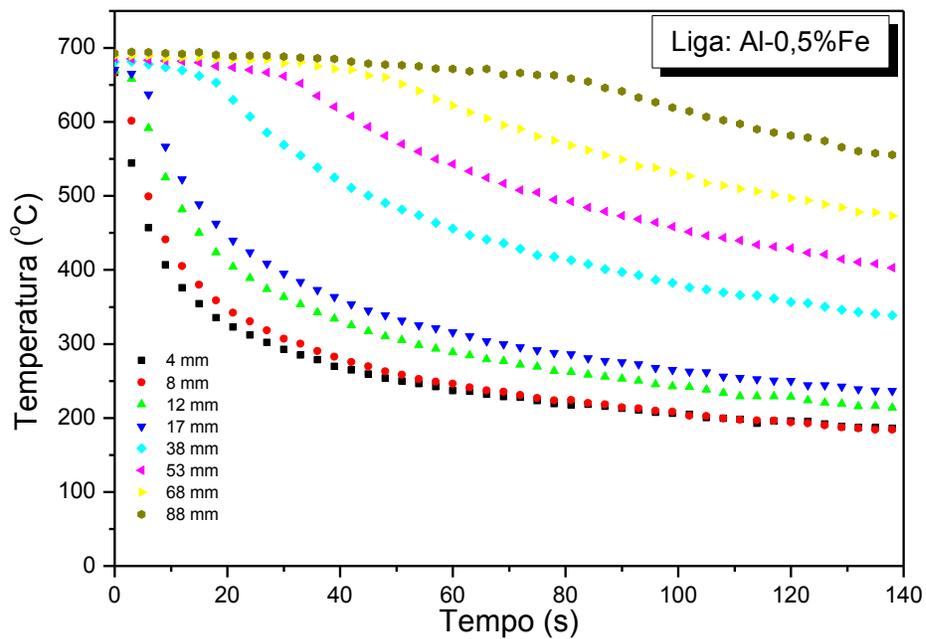


Figura 5.2(b) – Curvas experimentais de resfriamento da liga Al-0,5%Fe

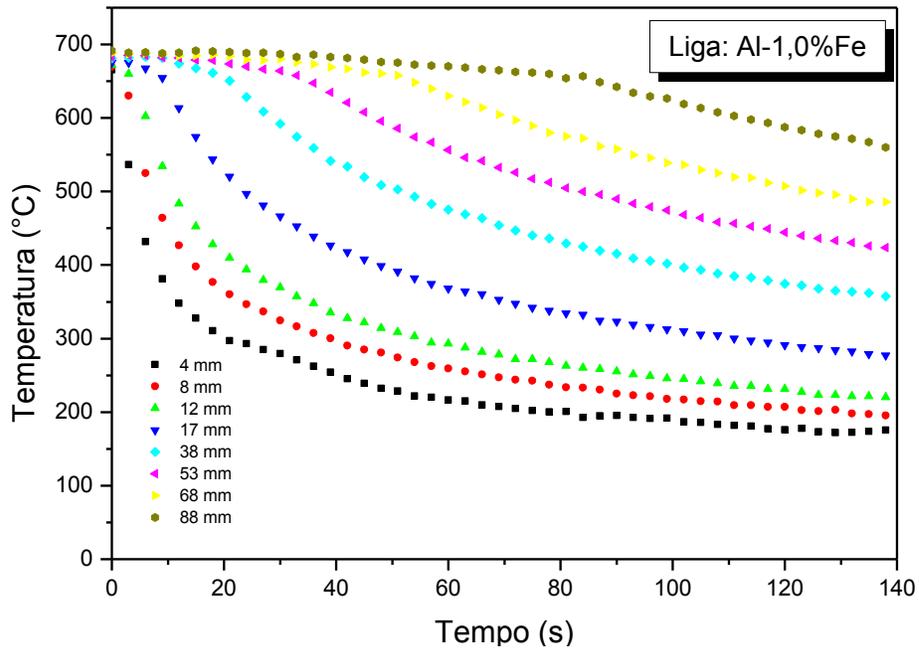


Figura 5.2(c) – Curvas experimentais de resfriamento da liga Al-1,0%Fe

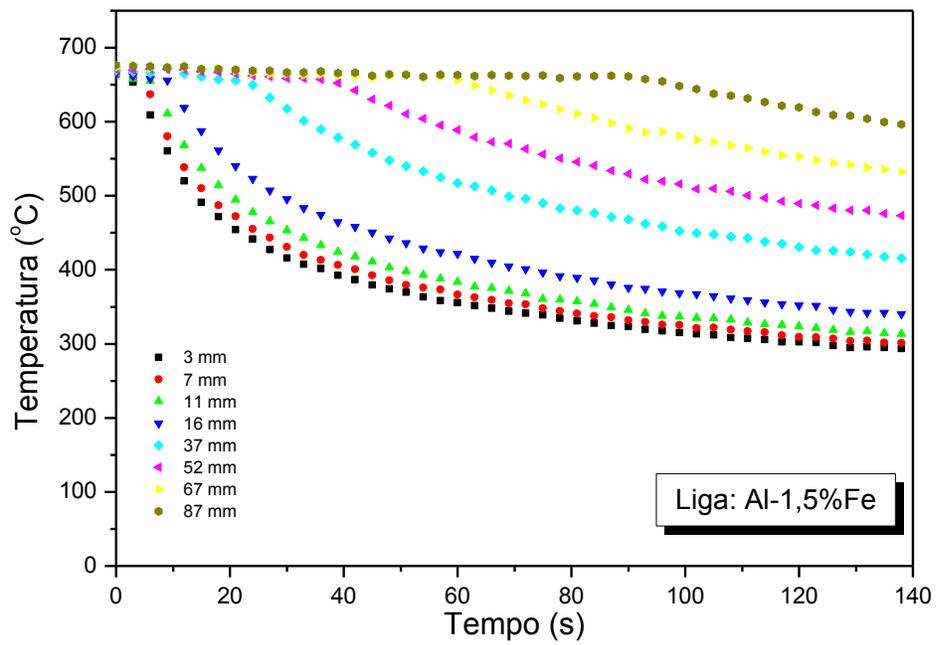


Figura 5.2(d) – Curvas experimentais de resfriamento da liga Al-1,5%Fe

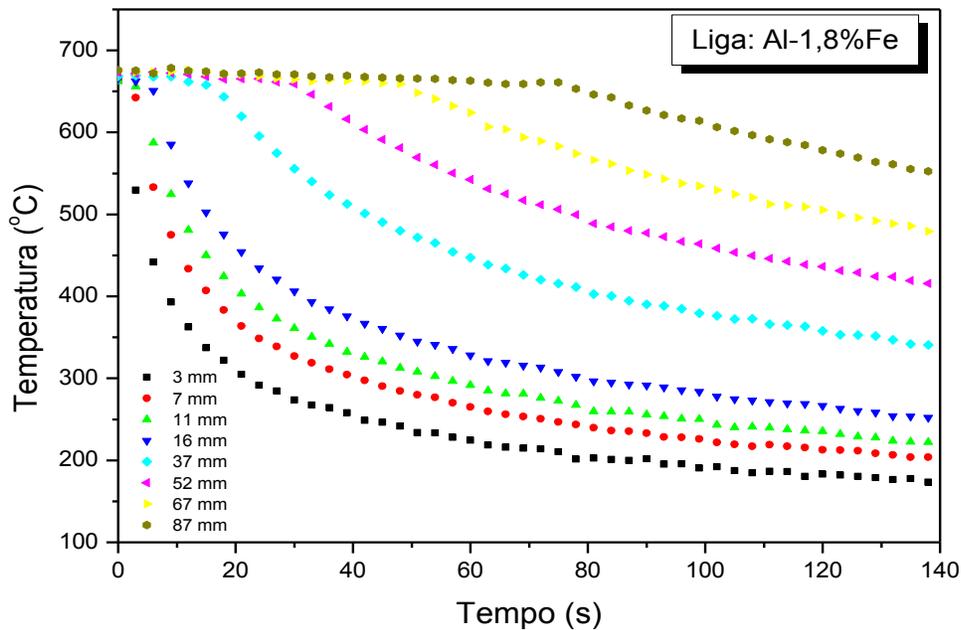


Figura 5.2(e) – Curvas experimentais de resfriamento da liga Al-1,8%Fe

5.3 Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h_g)

Para a determinação do coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde (h_g), foi utilizado um modelo de diferenças finitas, desenvolvido por Cheung *et al.* (Cheung, 2009), que simula as condições de solidificação. As Figuras 5.3(a), (b), (c), (d) e (e) apresentam as curvas de resfriamento do alumínio comercialmente puro e das ligas Al-Fe, curvas essas experimentais e simuladas numericamente, com a respectiva expressão de correlação entre h_g e o tempo. A expressão temperatura x posição, inserida em cada figura, representa o perfil térmico do líquido no instante inicial da solidificação.

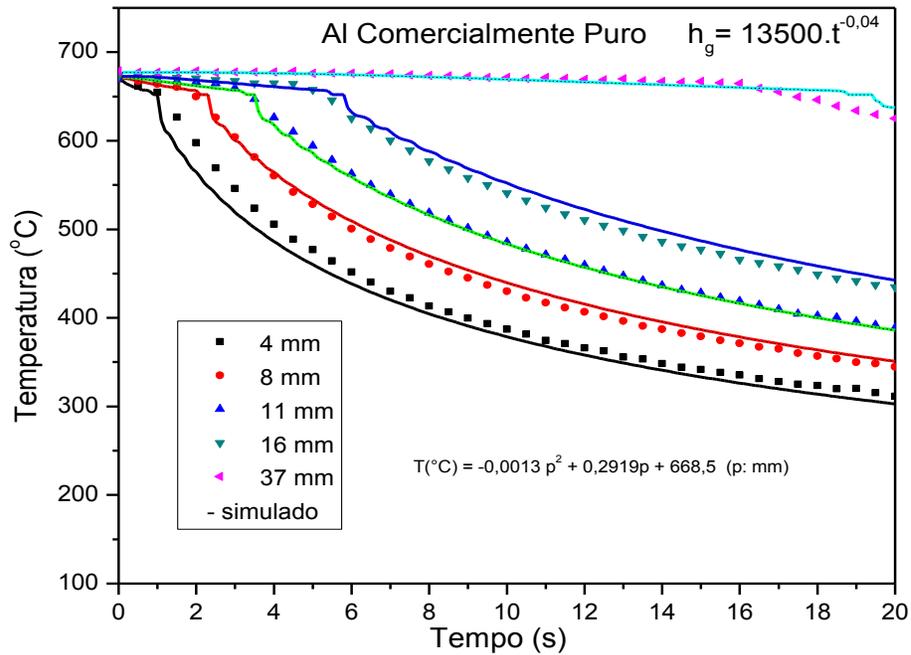


Figura 5.3 (a) -Curvas experimentais e simuladas de resfriamento do Al comercialmente puro

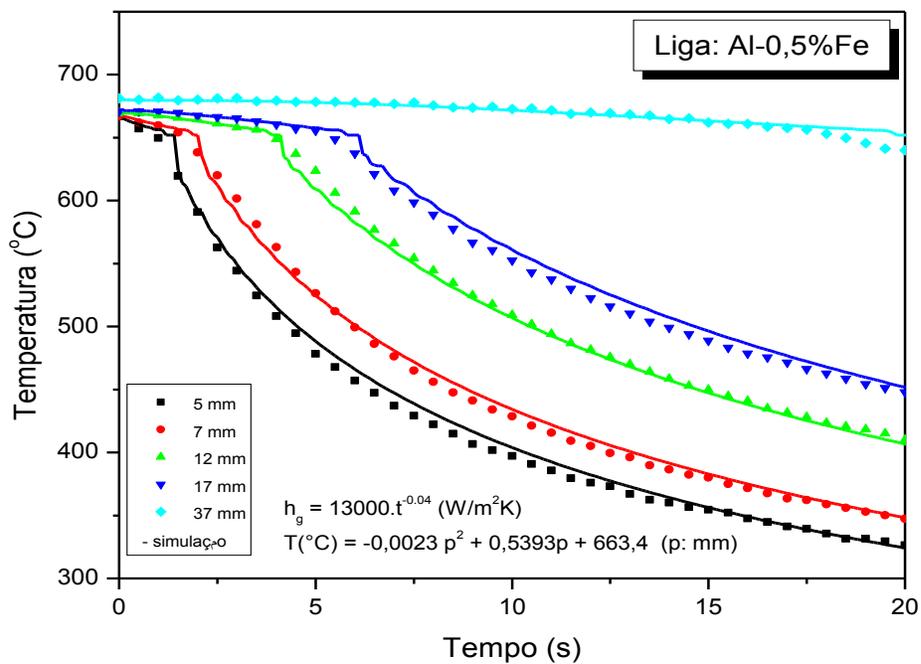


Figura 5.3 (b) -Curvas experimentais e simuladas de resfriamento da liga Al-0,5%Fe

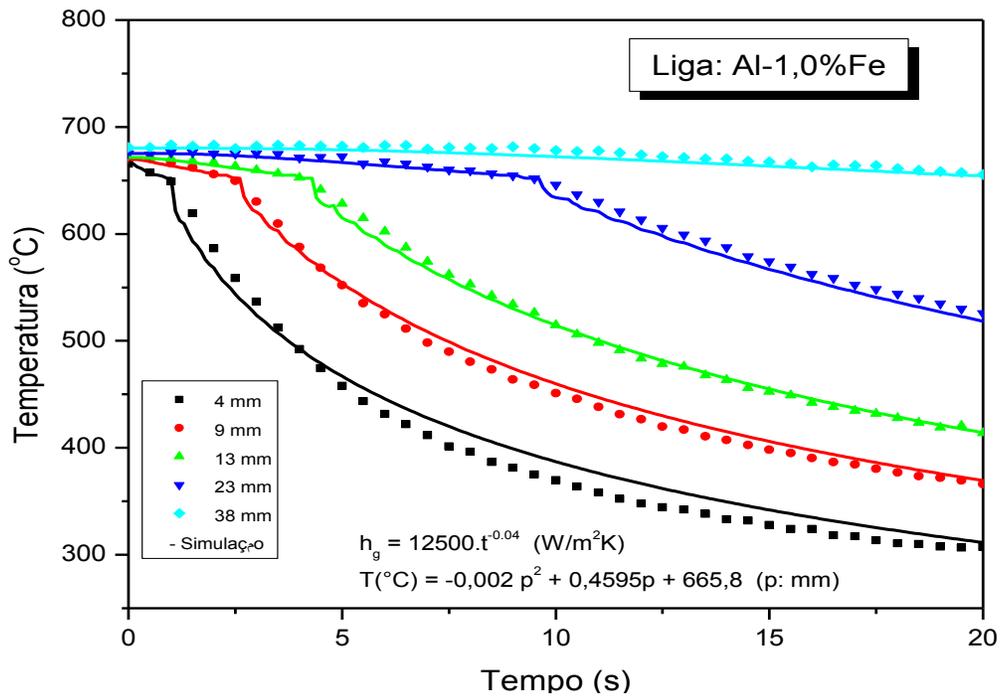


Figura 5.3 (c) - Curvas experimentais e simuladas do resfriamento da liga Al-1,0%Fe

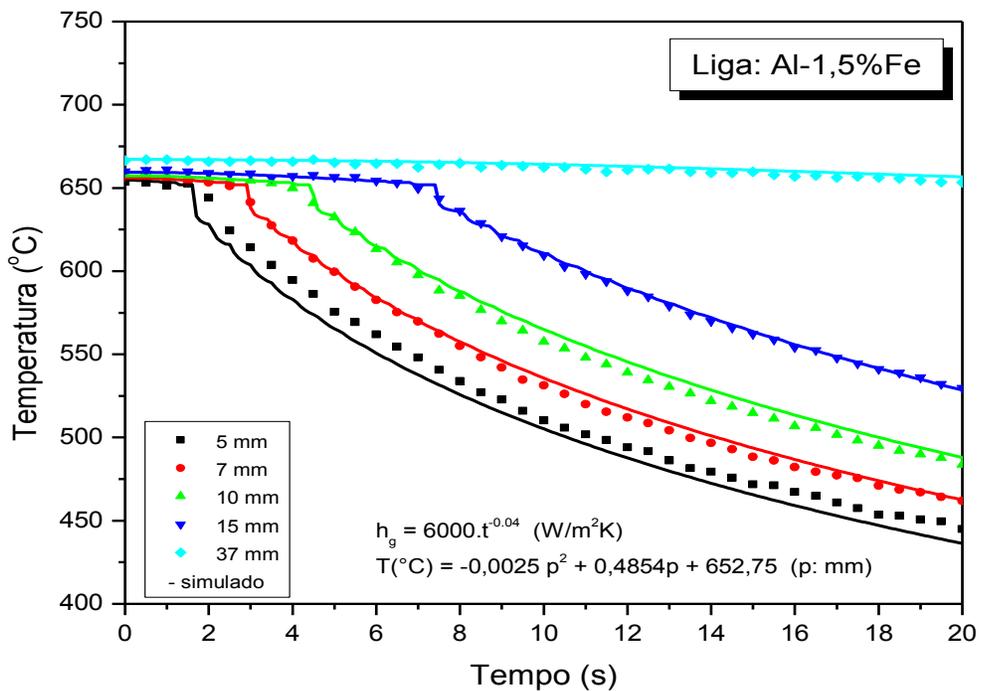


Figura 5.3 (d) - Curvas experimentais e simuladas do resfriamento da liga Al-1,5%Fe

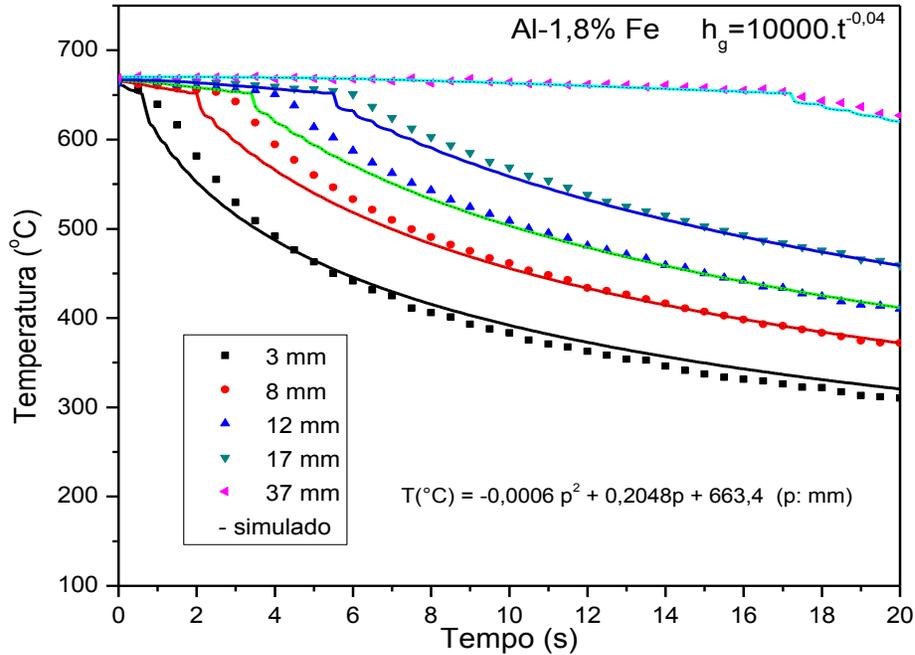


Figura 5.3 (e) - Curvas experimentais e simuladas do resfriamento da liga Al-1,8%Fe

Na comparação dos perfis térmicos experimentais com os resultados simulados via computador, obtidos pelo método numérico, nota-se que existe bom ajuste teórico/experimental.

A Figura 5.4 sintetiza as curvas de valores transitórios do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_g) para as ligas analisadas. Nota-se que para a função tipo $h_g = a.t^{-0,04}$ há uma diminuição no perfil de h_g com o aumento do teor de ferro da liga, porém isto até certo teor, quando então o perfil tende a aumentar, à medida que o teor de Fe se aproxima da composição eutética. Essa tendência mostrada pelo parâmetro “a” está ligada à variação da fluidez da liga, que normalmente aumenta à medida que a composição se aproxima de um eutético, o que concorda com a tendência observada em outros sistemas metálicos por Muojekwu e colaboradores (Muojekwu, 1995) e Peres (Peres, 2004).

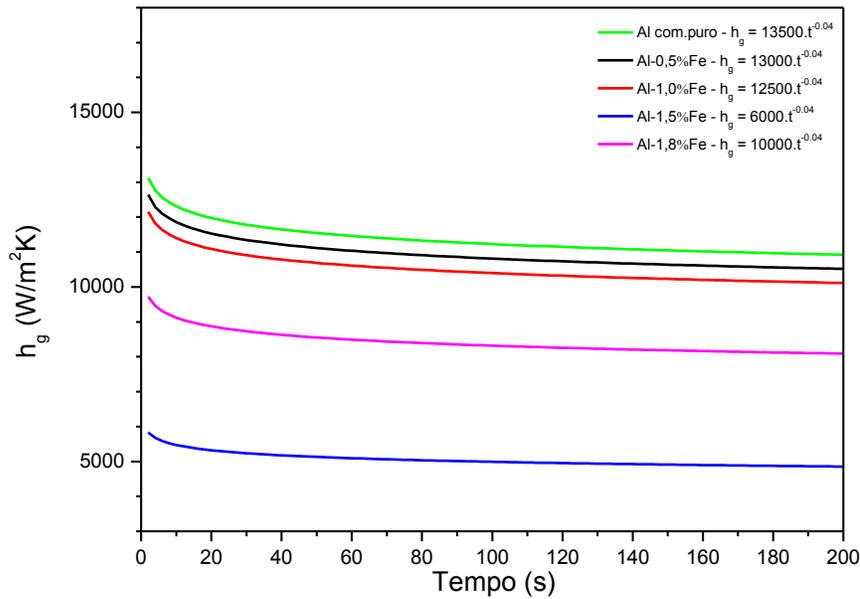


Figura 5.4 - Evolução dos coeficientes de transferência de calor metal/molde

De maneira geral, o coeficiente h_g apresenta no início do processo de solidificação uma variação brusca na curva representativa de seu comportamento, resultando em valores elevados, devido ao melhor contato térmico metal líquido e molde. Com a evolução da solidificação e consequente formação do *gap*, os valores desse coeficiente vão rapidamente decrescendo.

Analisando-se pela Figura 5.4 o comportamento dos coeficientes h_g , infere-se, pelos maiores valores iniciais de h_g , que a liga Al-0,5%Fe apresenta uma melhor molhabilidade do que a liga Al-1,5%Fe. Sobrepondo-se no diagrama de equilíbrio os valores de h_g , Figura 5.5, podemos notar a relação entre este parâmetro e a tendência de fluidez do metal base e das ligas analisadas.

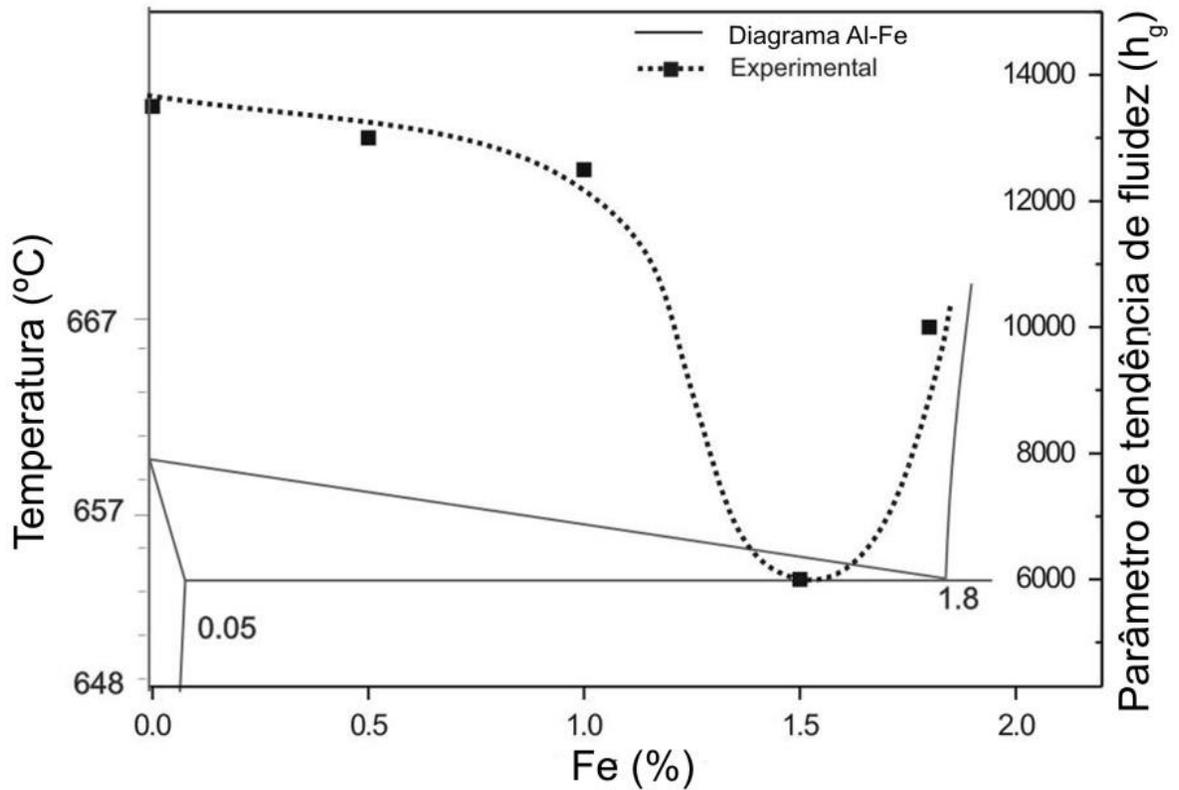


Figura 5.5 – Tendência de Fluidez

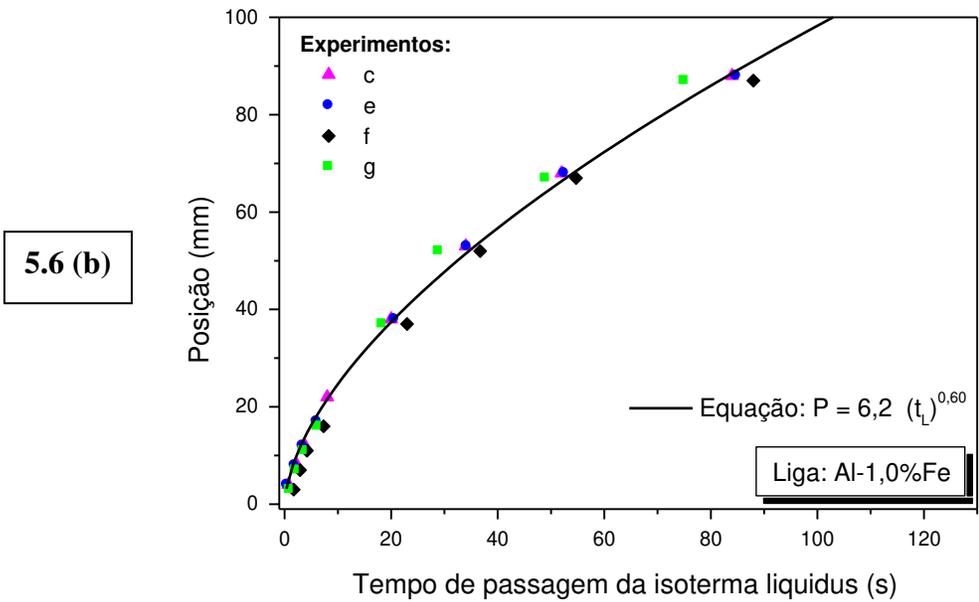
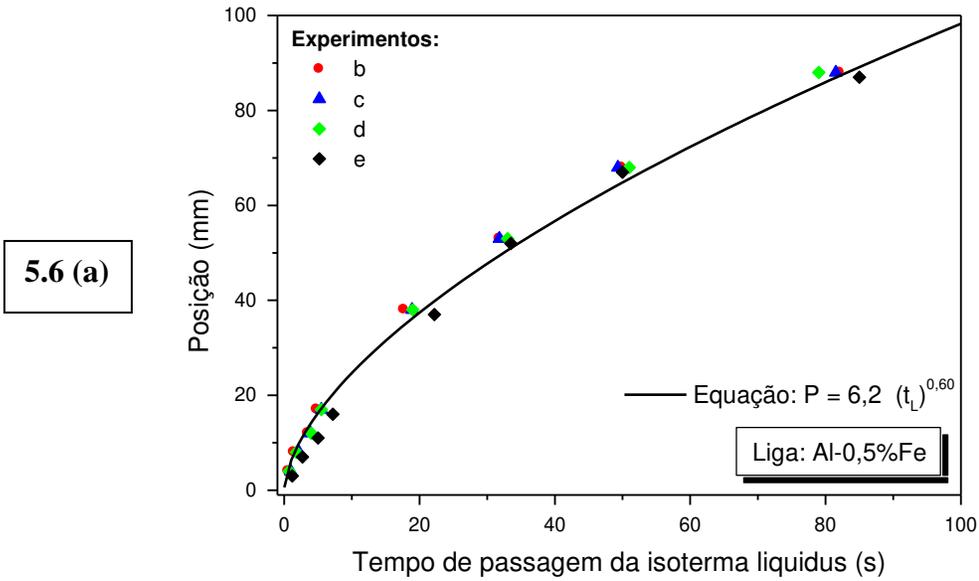
5.4 Tempo de Passagem da Isoterma *Liquidus* por Posições Específicas

A partir dos registros das curvas de resfriamento apresentadas nas figuras da seção 5.2, é possível determinar perfis que correlacionam o tempo de passagem da ponta da célula, com as posições específicas em que se encontram os termopares.

Os tempos experimentais são obtidos a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento, para cada posição dos termopares.

As Figuras 5.6 (a), (b), e (c) apresentam os resultados experimentais do deslocamento da isoterma *liquidus* para cada uma das ligas. É importante ressaltar que foram feitos no mínimo

quatro experimentos para cada liga analisada, portanto as curvas interpoladas são bem representativas do comportamento das ligas.



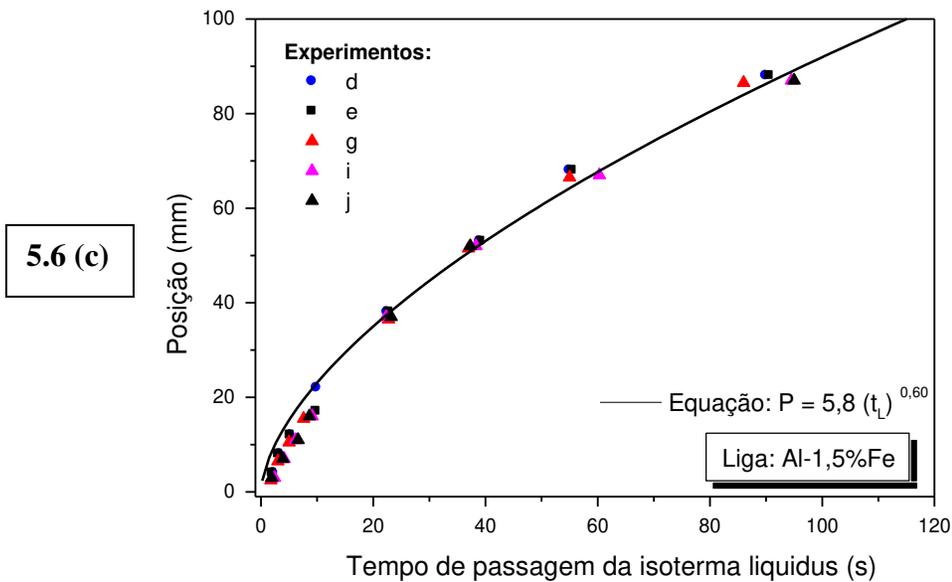


Figura 5.6 - Deslocamento da isoterma *liquidus* – para as ligas Al-0,5%Fe, Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe

A Figura 5.7 apresenta, para as três ligas, os pontos experimentais da isoterma *liquidus* com o tempo [$P = f(t)$]. Observa-se nessa figura um aspecto particularmente interessante no que diz respeito à evolução das isotermas *liquidus* para as composições examinadas neste trabalho. Apesar de os valores da condutividade térmica e a temperatura *liquidus* das ligas diminuïrem com o aumento do teor de Fe, parece haver uma compensação entre propriedades termofísicas e o coeficiente h_g , o que acaba por conduzir a uma evolução semelhante da solidificação para as ligas Al-0,5%Fe e Al-1,0%Fe, fazendo com que uma única lei de deslocamento da isoterma *liquidus* possa representar as duas composições.

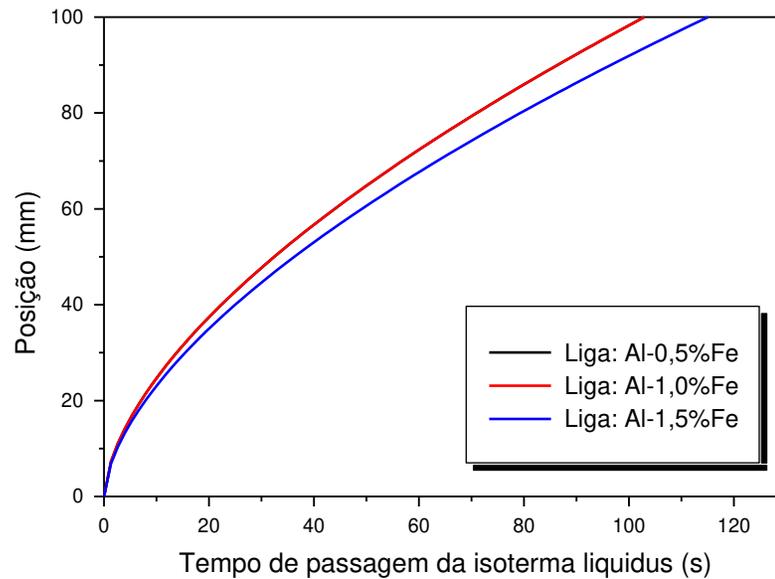
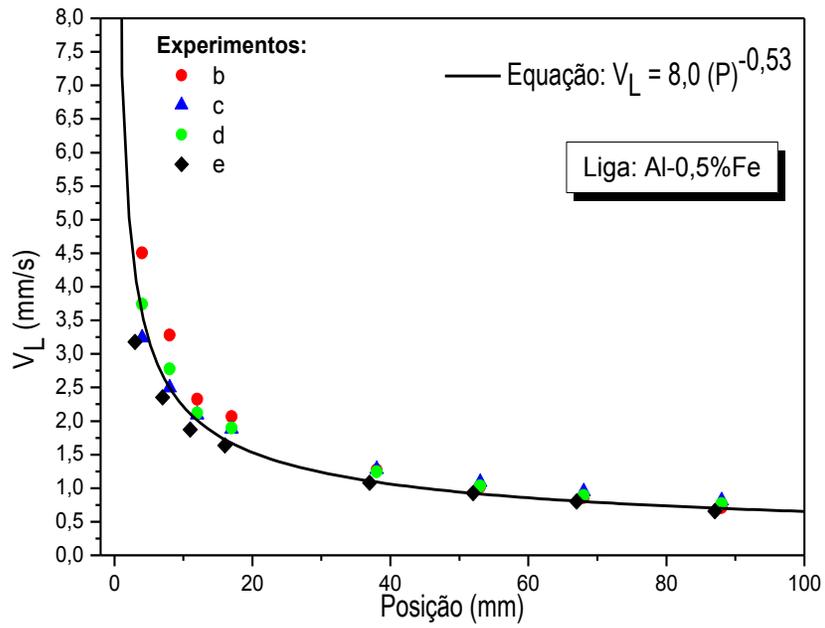


Figura 5.7 - Tempo de passagem da isoterma *liquidus* por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para as ligas Al-0,5%Fe, Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe

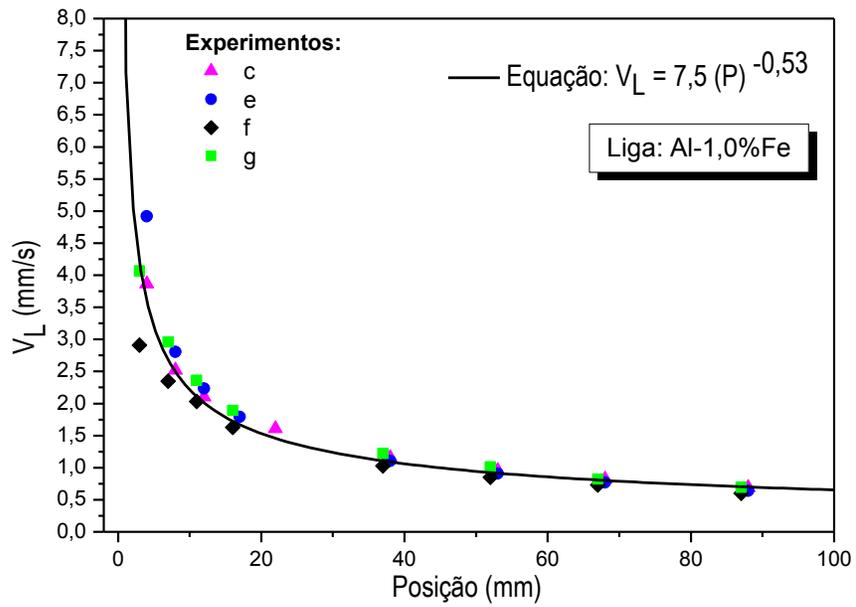
5.5 Velocidade da Isotherma *Liquidus* (V_L)

As velocidades (V_L) experimentais são determinadas por meio da derivada da função $P = f(t)$ obtida experimentalmente, isto é, $V_L = dP/dt$. Observa-se pelos gráficos das Figuras 5.8 (a), (b) e (c) a diminuição da velocidade da isoterma *liquidus* para as posições mais afastadas da interface metal/molde. No gráfico da Figura 5.8 (d), são mostrados conjuntamente as velocidades experimentais para as três ligas estudadas. Nota-se que, para as ligas Al 0,5%Fe e Al 1,0%Fe, as velocidades são representadas por uma mesma função.

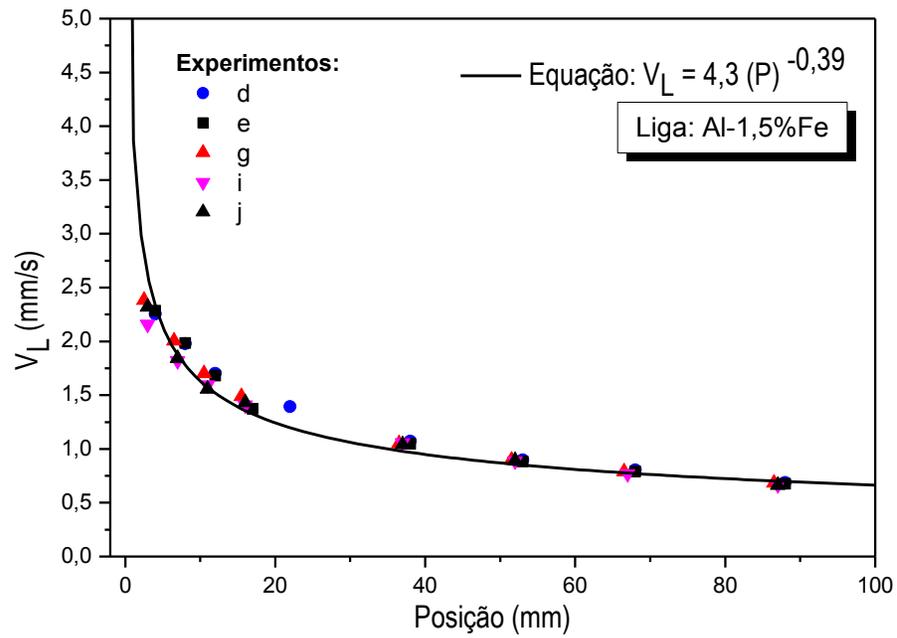
5.8 (a)



5.8 (b)



5.8 (c)



5.8 (d)

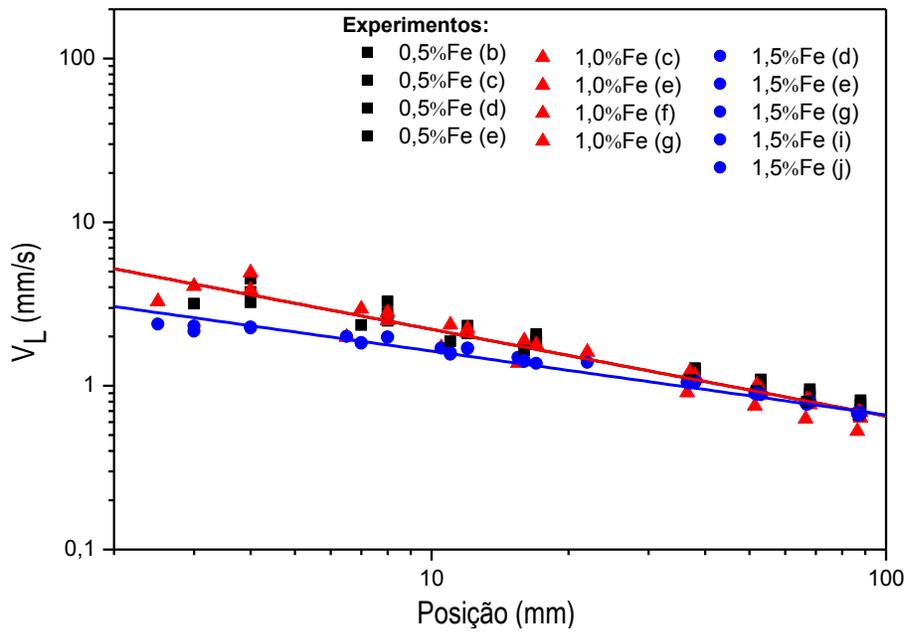
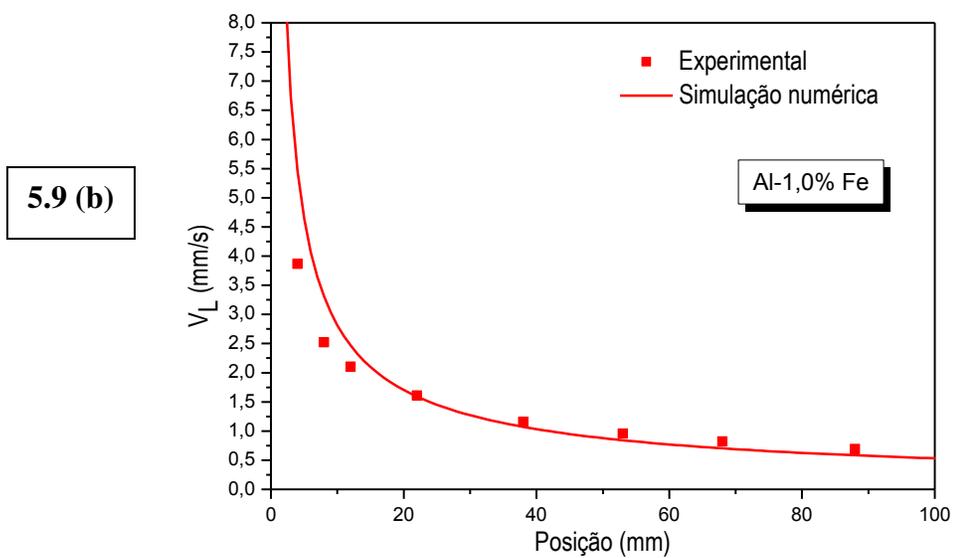
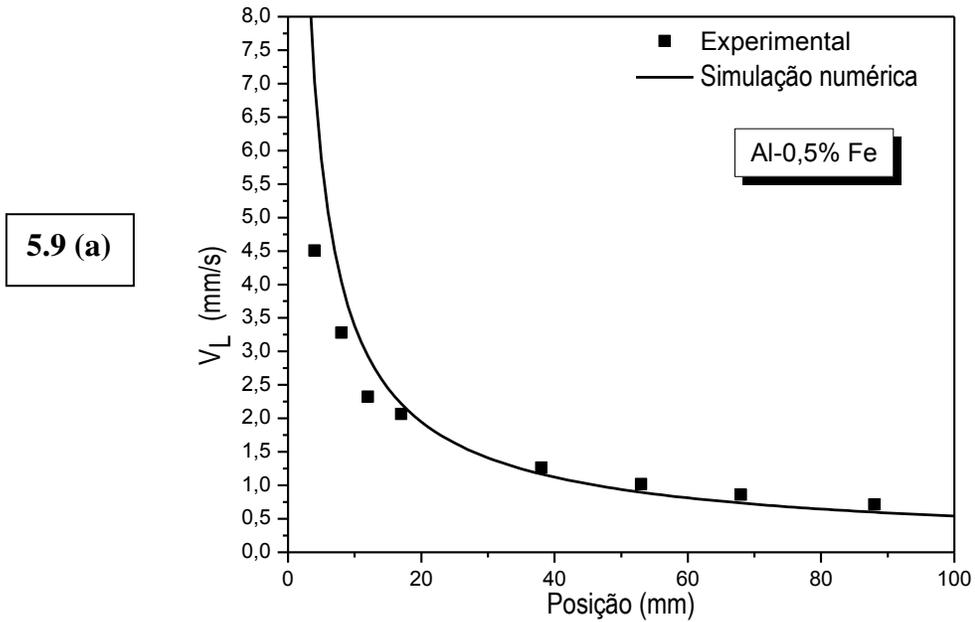


Figura 5.8 - Velocidade da isoterma *liquidus* em função da posição para as ligas Al-Fe

Os resultados experimentais acima mostrados são comparados com as previsões teóricas de um modelo numérico evidenciando uma boa concordância [Figuras 5.9 (a), (b) e (c)].



5.9 (c)

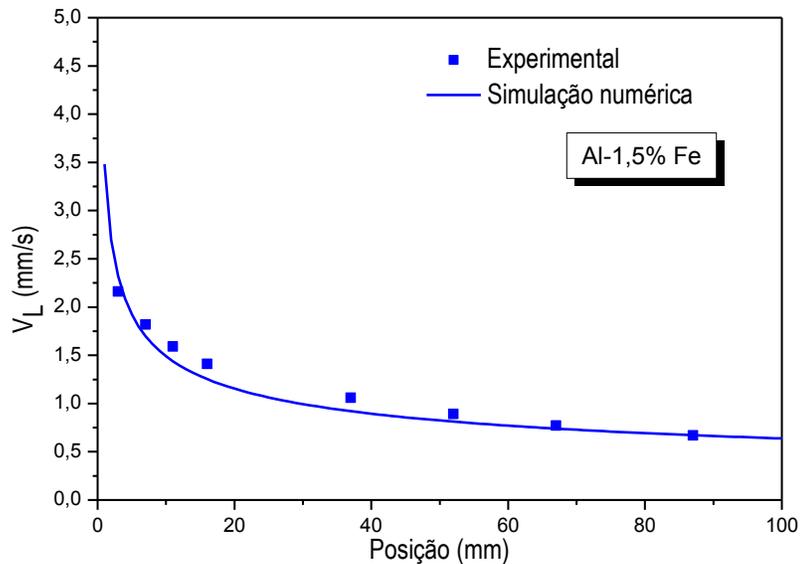


Figura 5.9 – Simulação Numérica da Velocidade da Isoterma *Liquidus* em Função da Posição para as Ligas Al-Fe

5.6 Determinação das Taxas de Resfriamento (\dot{T})

As taxas de resfriamento, conforme mostrado nas Figuras 5.10 (a), (b) e (c), foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. A Figura 5.10 (d) apresenta a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Al-Fe solidificadas conforme descrito anteriormente. Vê-se que uma única curva permite representar a evolução da taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* durante a solidificação, para as composições Al-0,5%Fe e Al-1,0%Fe. Observa-se também a diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

5.10 (a)

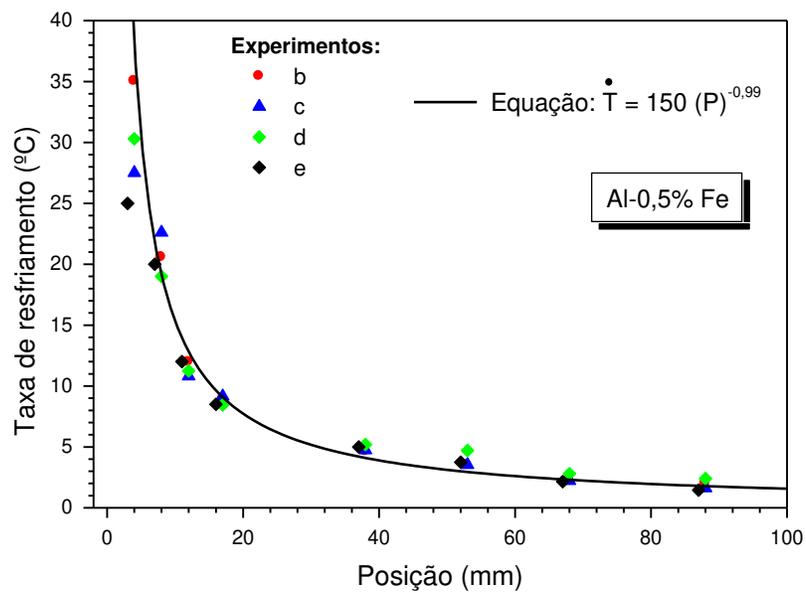


Figura 5.10 (a) - Taxa de Resfriamento em Função da Posição a Partir da Interface Metal/Molde para a Liga Al-0,5% Fe

5.10 (b)

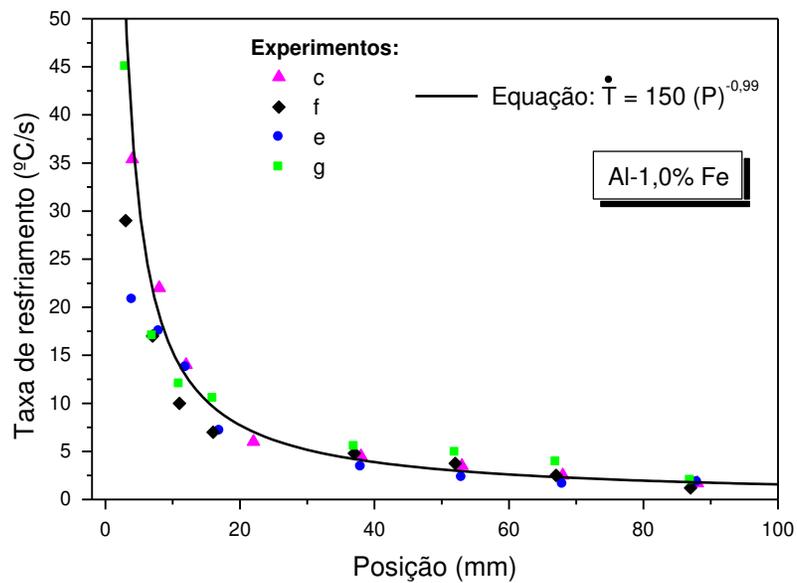


Figura 5.10 (b) - Taxa de Resfriamento em Função da Posição a Partir da Interface Metal/Molde para a Liga Al-1,0% Fe

5.10 (c)

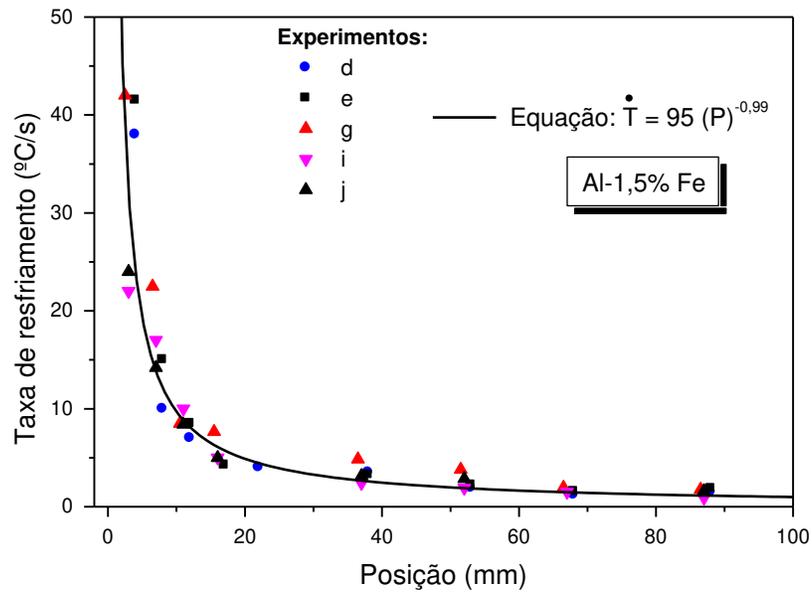


Figura 5.10 (c) - Taxa de Resfriamento em Função da Posição a Partir da Interface Metal/Molde para a Liga Al-1,5%Fe

5.10 (d)

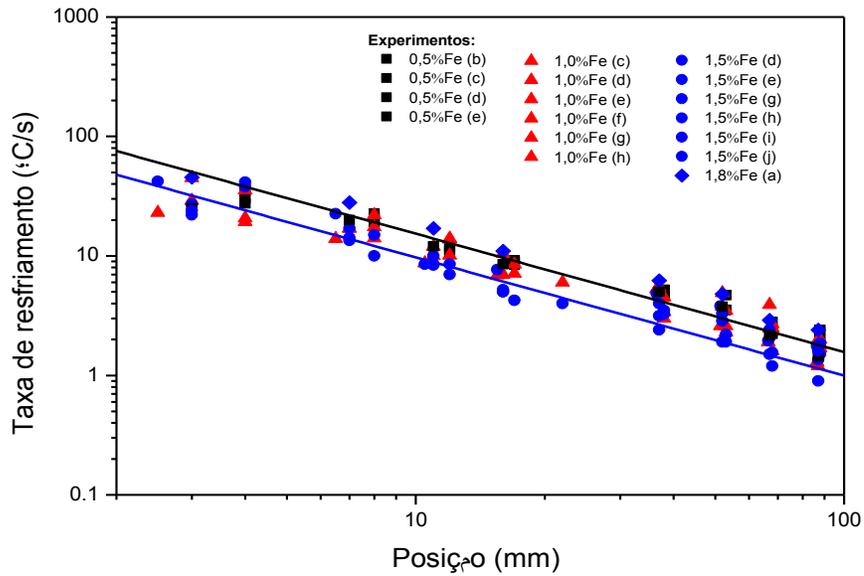
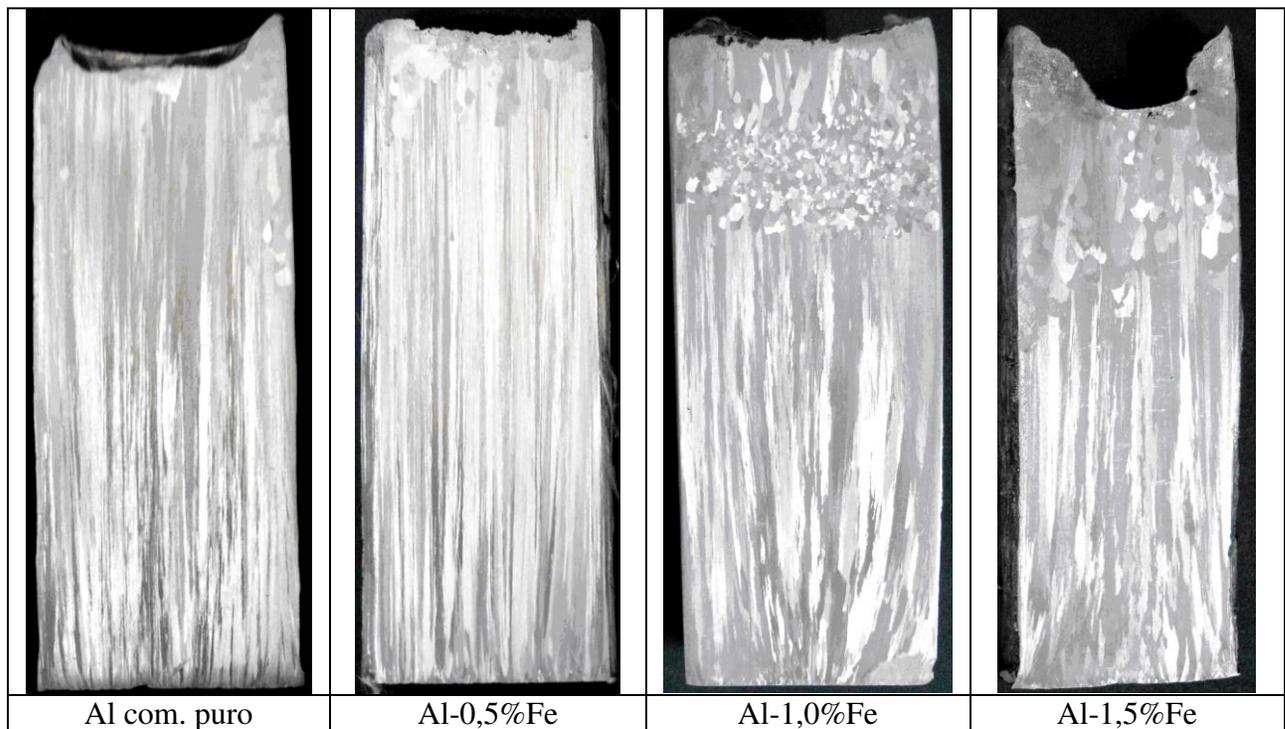


Figura 5.10 (d) - Taxa de Resfriamento em Função da Posição a Partir da Interface Metal/Molde para as Ligas Al-Fe

5.7 Estruturas de Solidificação

5.7.1 Macroestruturas

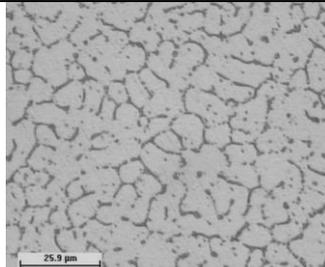
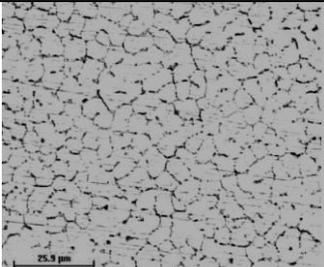
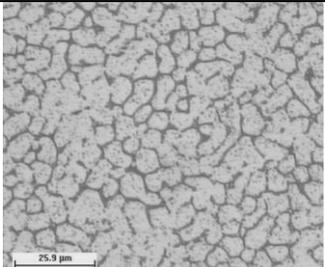
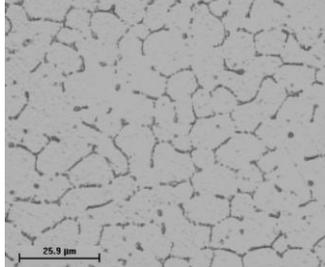
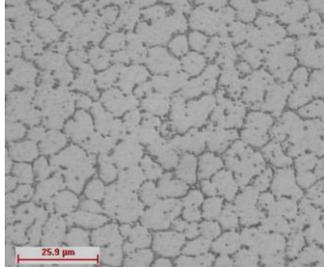
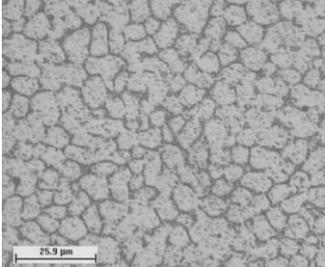
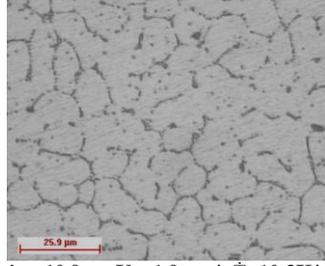
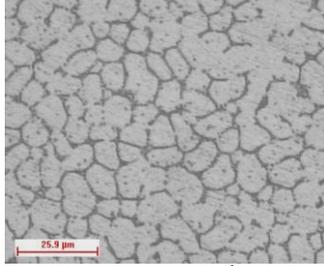
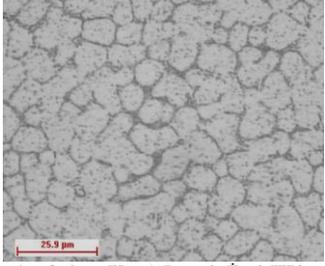
As macroestruturas do Al comercialmente puro e das ligas Al-0,5%Fe, Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe são apresentadas na Figura 5.11. Esses materiais foram solidificados unidirecionalmente na forma vertical ascendente em molde descrito anteriormente, e vazadas com superaquecimento conforme mostrado na Tabela 4.2, apresentando perfis transitórios de coeficiente de transferência de calor metal/molde, dados respectivamente por $h_g = 13500(t)^{-0,04}$, $h_g = 13000(t)^{-0,04}$, $h_g = 12500(t)^{-0,04}$ e $h_g = 6000(t)^{-0,04}$. Observa-se a ocorrência de estruturas predominantemente colunares.



**Figura 5.11 - Macroestruturas de lingotes de Al comercialmente puro e das ligas Al Fe
Aumento (0,6 X)**

5.7.2 Microestruturas

As microestruturas típicas, observadas ao longo das secções transversais das ligas hipoeutéticas do sistema binário Al-Fe solidificadas unidirecionalmente em molde refrigerado, apresentaram morfologia celular para todas as composições examinadas, com a matriz celular constituída por uma fase α rica em Al e com eutético formado por α e o intermetálico metaestável Al_6Fe nas regiões intercelulares. Essas microestruturas, apresentadas na Figura 5.12, foram obtidas nas posições 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 75 mm, a partir da interface metal/molde.

Posição (mm)	Al-0,5%Fe 500x	Al-1,0%Fe 500x	Al-1,5%Fe 500x
5	 $\lambda_1 = 7,5\mu\text{m}$ $V_L = 3,7\text{mm/s}$ $\dot{T} = 35,4\text{K/s}$	 $\lambda_1 = 6,1\mu\text{m}$ $V_L = 4,4\text{mm/s}$ $\dot{T} = 32,0\text{K/s}$	 $\lambda_1 = 6,7\mu\text{m}$ $V_L = 2,6\text{mm/s}$ $\dot{T} = 38,0\text{K/s}$
10	 $\lambda_1 = 9,0\mu\text{m}$ $V_L = 2,4\text{mm/s}$ $\dot{T} = 15,4\text{K/s}$	 $\lambda_1 = 7,0\mu\text{m}$ $V_L = 2,2\text{mm/s}$ $\dot{T} = 15,4\text{K/s}$	 $\lambda_1 = 7,5\mu\text{m}$ $V_L = 1,8\text{mm/s}$ $\dot{T} = 9,8\text{K/s}$
15	 $\lambda_1 = 10,9\mu\text{m}$ $V_L = 1,9\text{mm/s}$ $\dot{T} = 10,3\text{K/s}$	 $\lambda_1 = 8,2\mu\text{m}$ $V_L = 1,8\text{mm/s}$ $\dot{T} = 10,3\text{K/s}$	 $\lambda_1 = 9,6\mu\text{m}$ $V_L = 1,5\text{mm/s}$ $\dot{T} = 6,5\text{K/s}$

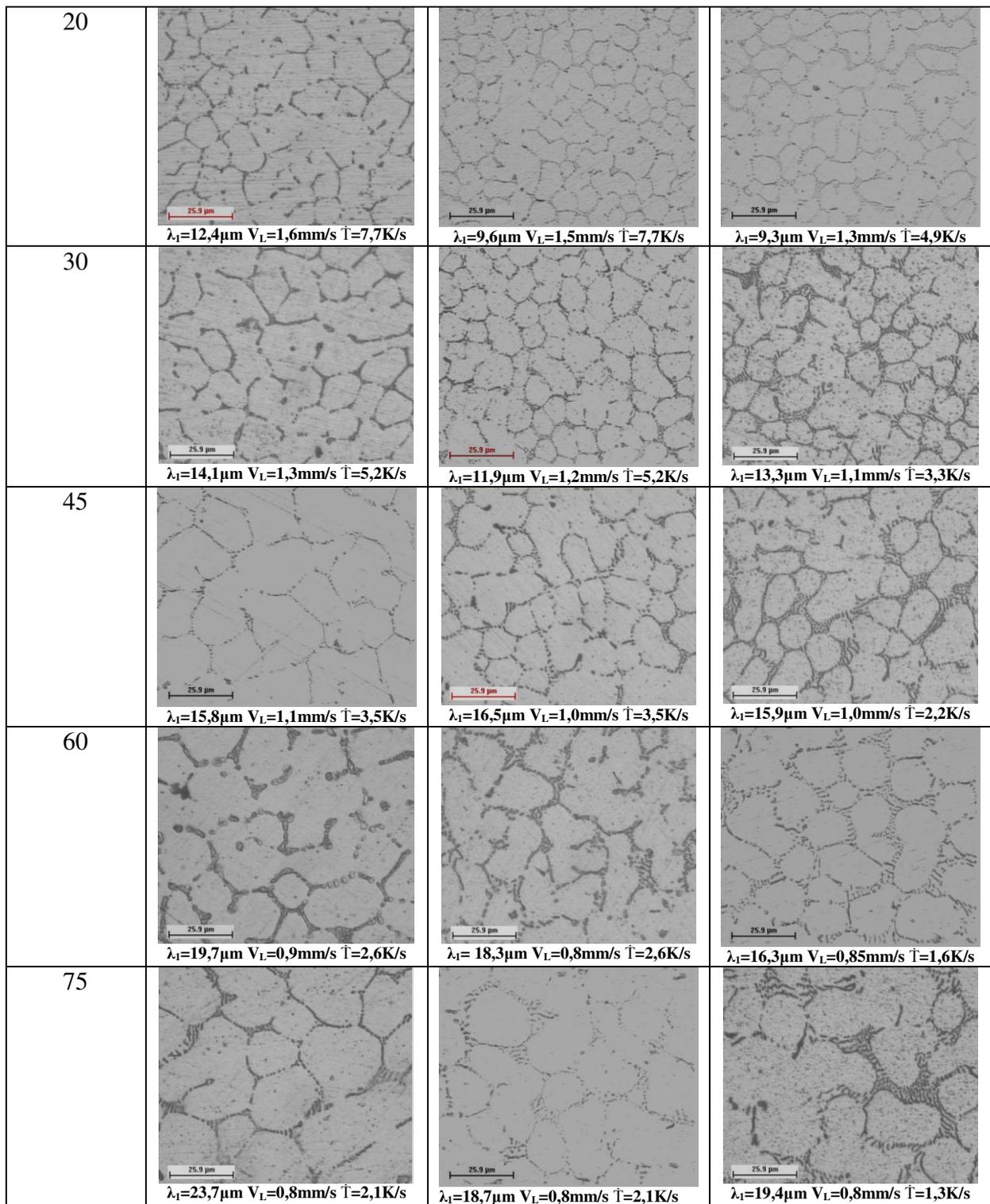
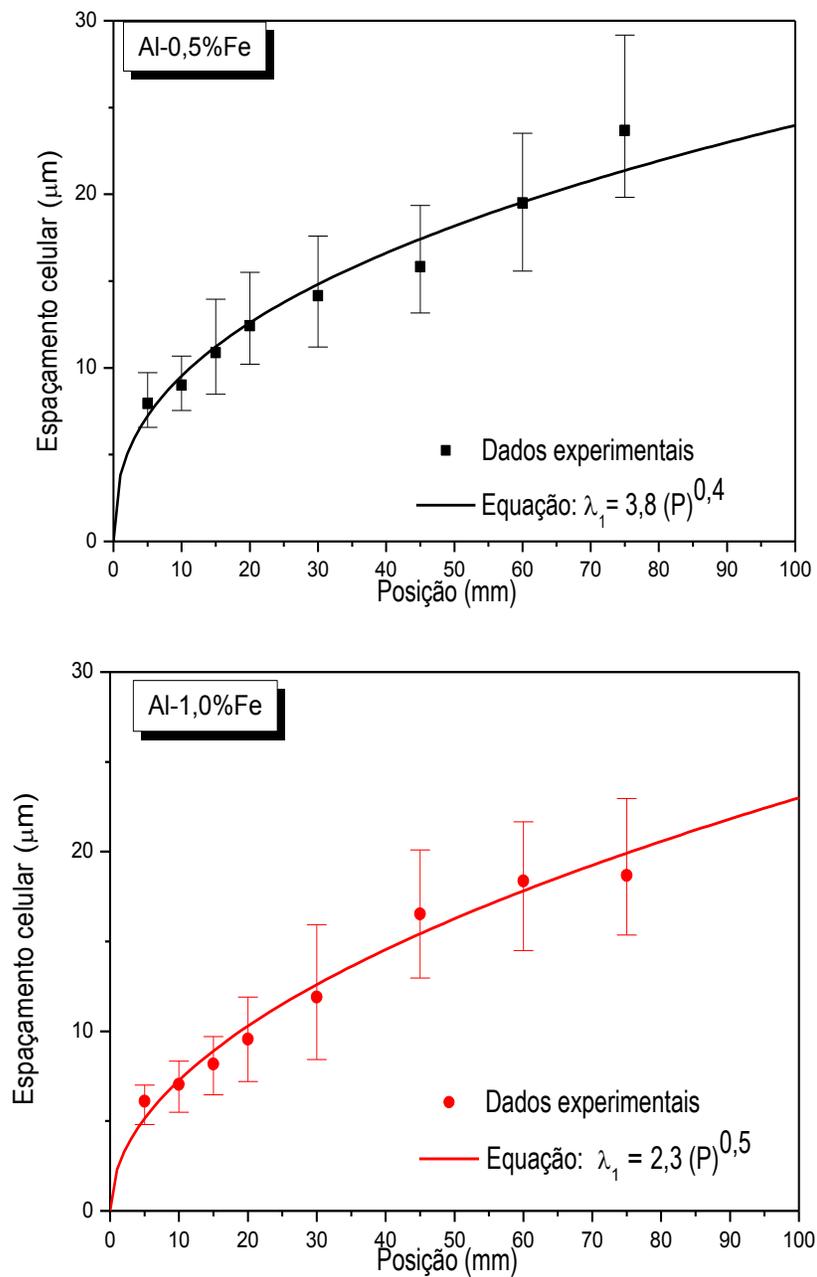


Figura 5.12 - Microestruturas celulares obtidas para as ligas hipoeutéticas Al-Fe na solidificação unidirecional em molde refrigerado

5.8 Espaçamentos Celulares

Utilizando-se equipamentos e métodos descritos no Capítulo 4, foram realizadas as medioes dos espaçamentos celulares em posioes específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.13.



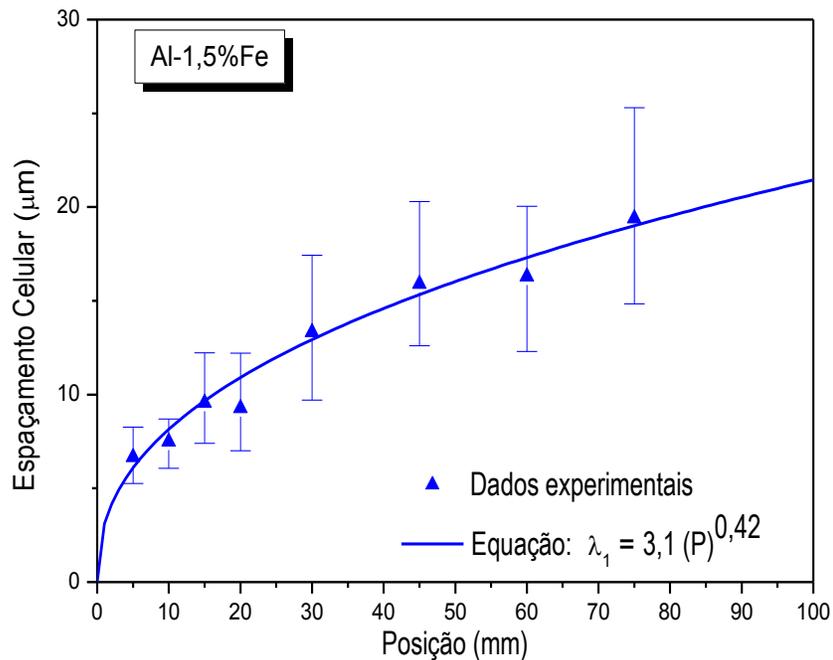


Figura 5.13 - Espaços celulares a partir da interface metal/molde

A Figura 5.14 apresenta a correlação entre a taxa de resfriamento e os espaçamentos celulares para as três ligas examinadas experimentalmente. Os pontos representam os valores experimentais médios para cada posição a partir da interface metal/molde, enquanto que a linha reta representa uma lei experimental que caracteriza o conjunto de pontos experimentais. Na Figura 5.14 pode-se notar que, no início da solidificação, encontram-se valores elevados de taxas de resfriamento próximo à interface metal/molde, seguido de um perfil decrescente à medida que se afasta dessa mesma interface. Isto se deve à crescente resistência térmica da camada solidificada, que ocorre à medida que a solidificação evolui. Esse comportamento se reflete de forma inversa nos valores dos espaçamentos celulares mostrados na Figura 5.14, que aumentam com a diminuição da taxa de resfriamento. Observa-se que uma expressão $\lambda_1 = 31 \cdot \dot{T}^{-0,55}$ caracteriza a variação experimental dos espaçamentos celulares em função da taxa de resfriamento.

Este resultado concorda com aqueles obtidos em estudos realizados por Rocha (Rocha, 2003A), Peres (Peres, 2004) e Rosa (Rosa 2006), que propõem relações do tipo $\lambda_1 = A(\dot{T})^{-0,55}$ (A = constante) para representar a variação experimental dos espaçamentos dendríticos primários/celulares, com a taxa de resfriamento para ligas dos sistemas Sn-Pb, Al-Cu, Al-Si e Pb-Sb solidificadas unidirecionalmente.

As variações do espaçamento celular com a taxa de resfriamento [Figura 5.14] e com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus [Figura 5.15] são caracterizadas por leis experimentais com expoentes (-0,55) e (-1,1), respectivamente, o que está em boa concordância com os resultados das observações realizadas por Bouchard e Kirkaldy (Bouchard 1997) que propuseram um modelo teórico suportado por dados experimentais na forma $\lambda_1 = A(\dot{T})^{-0,50}$ para crescimento de ramificações dendríticas primárias na solidificação transitória.

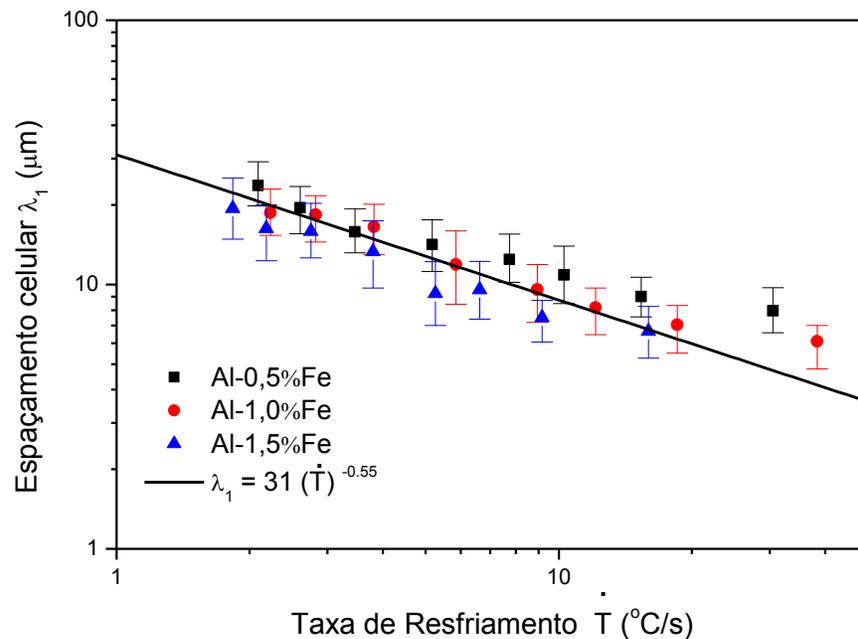


Figura 5.14 - Variação do Espaçamento Celular (λ_1) em Função da Taxa de Resfriamento (\dot{T})

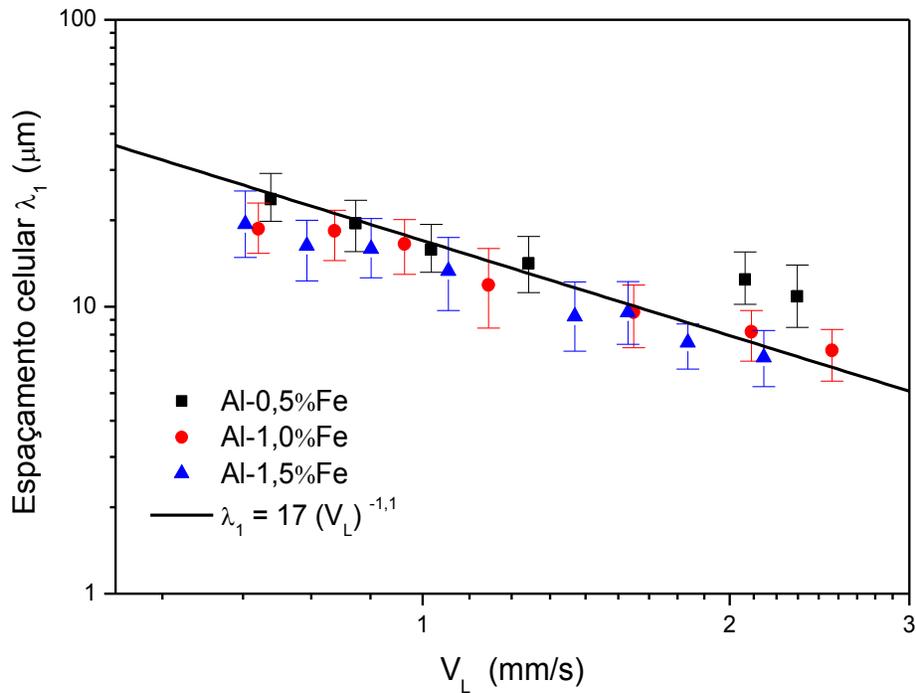


Figura 5.15 - Variação do Espaçamento Celular (λ_1) em Função da Velocidade da Isoterma *Liquidus*

São raros os trabalhos na literatura que investigam o efeito do teor de soluto da liga sobre a tendência dos valores dos espaçamentos celulares e dendríticos primários. Neste trabalho, pode-se examinar a influência da composição inicial da liga C_0 , nos valores de λ_1 , pela comparação das posições relativas dos pontos experimentais para cada composição, na Figura 5.15.

Vê-se que C_0 parece influenciar pouco os valores de λ_1 , a ponto de uma única lei experimental ser capaz de representar a evolução de λ_1 com (\dot{T}) ou (V_L) . A literatura apresenta observações similares em trabalhos recentes, tanto para solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor (Gündüz, 2002), quanto para solidificação transitória (Rocha, 2003A), (Peres, 2004), (Goulart, 2006) e (Rosa, 2006).

5.9 Intermetálicos

5.9.1 Intermetálico de Equilíbrio Al_3Fe

Foram realizados 3 experimentos de solidificação em condições de baixas taxas de resfriamento com o objetivo de obtenção de microestruturas com a presença do intermetálico de equilíbrio Al_3Fe , sendo solidificadas ligas de composições Al-1%Fe, Al-1,8%Fe e Al-3,0%Fe. As taxas de resfriamento obtidas foram de $0,010^\circ\text{C/s}$ [Figura 5.16]. O objetivo era obter o intermetálico de equilíbrio e após dissolução, visualizá-lo, pois a literatura em geral refere-se à morfologia do Al_3Fe ora como agulhas, ora como na forma de placas (*plate-like*), não havendo, portanto, consenso entre os autores.

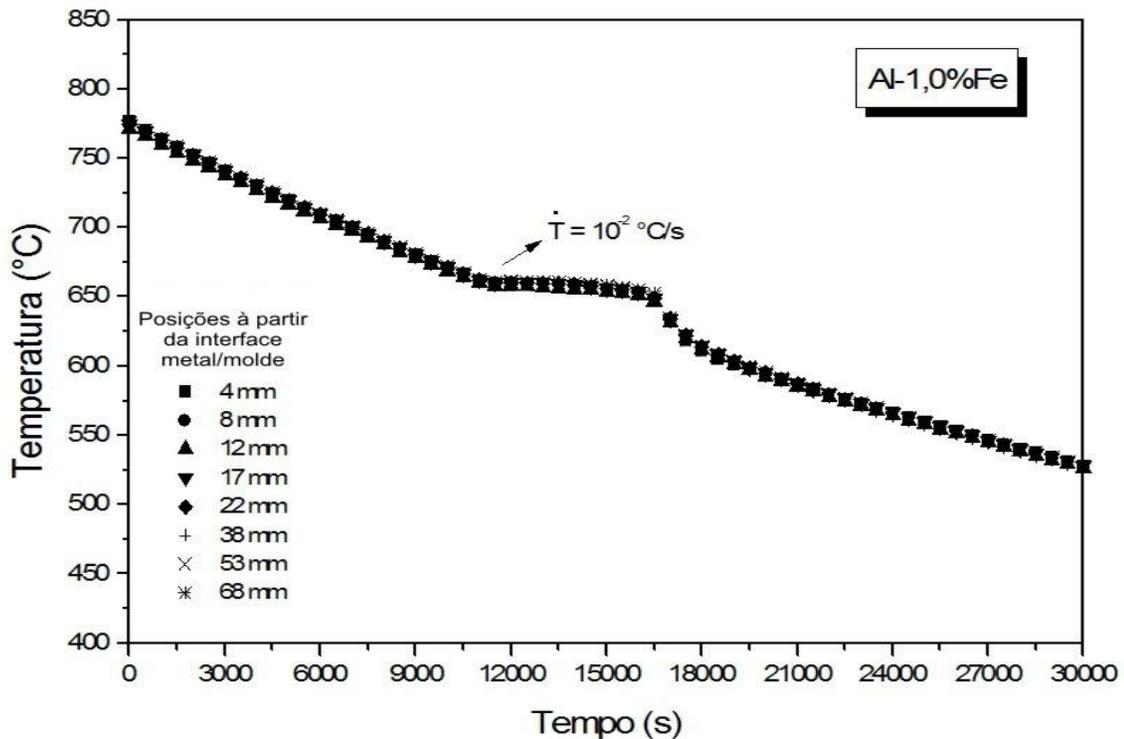


Figura 5.16 – Curva de Resfriamento em Equilíbrio Al-1,0%Fe

A Figura 5.17 mostra uma micrografia típica dessas condições de baixa taxa de resfriamento obtida para a liga Al-3,0%Fe com o auxílio do MEV, onde se pode notar a distribuição de intermetálicos semelhantes a agulhas.

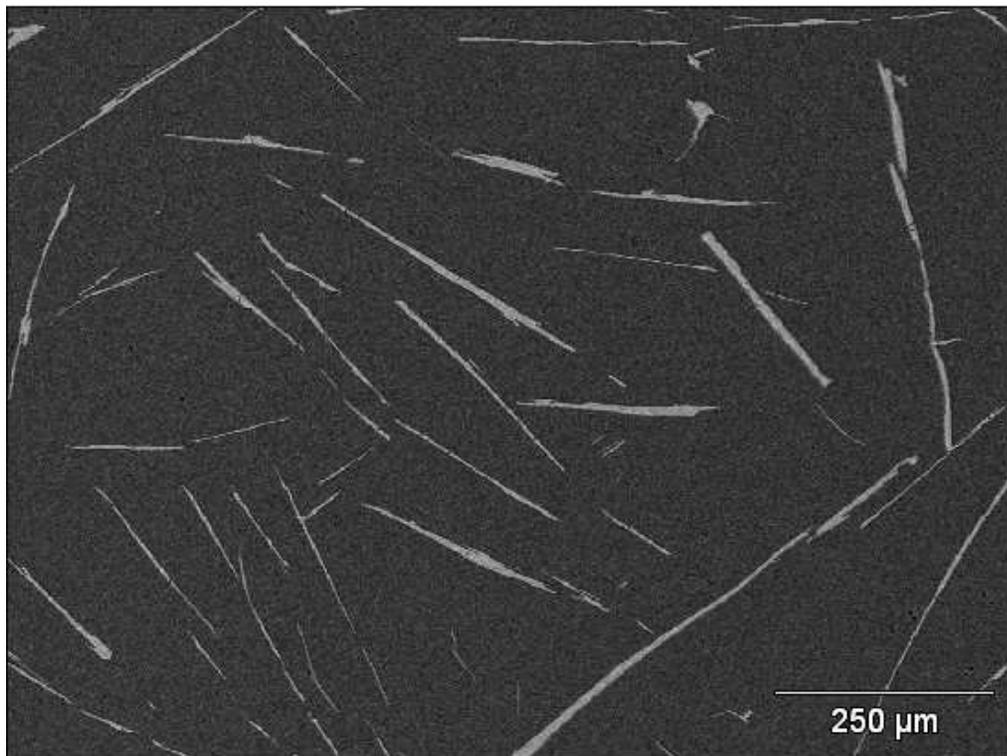


Figura 5.17 – Micrografia da liga Al-3,0%Fe solidificada em equilíbrio

A Figura 5.18 mostra o intermetálico de equilíbrio Al_3Fe nos contornos das células, em uma amostra parcialmente dissolvida de liga Al-1,0%Fe. Fica evidente que o intermetálico se apresenta na forma de lâminas isoladas.

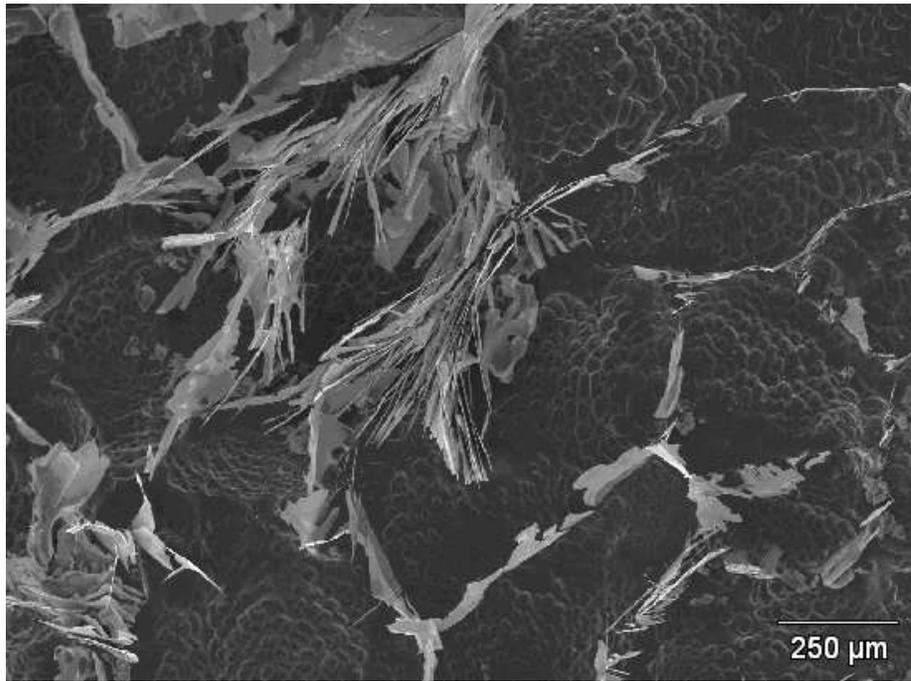


Figura 5.18 – Micrografia da liga Al-1,0%Fe parcialmente dissolvida, solidificada em equilíbrio

A Figura 5.19 mostra uma lâmina de Al_3Fe obtida após dissolução da matriz de alumínio.

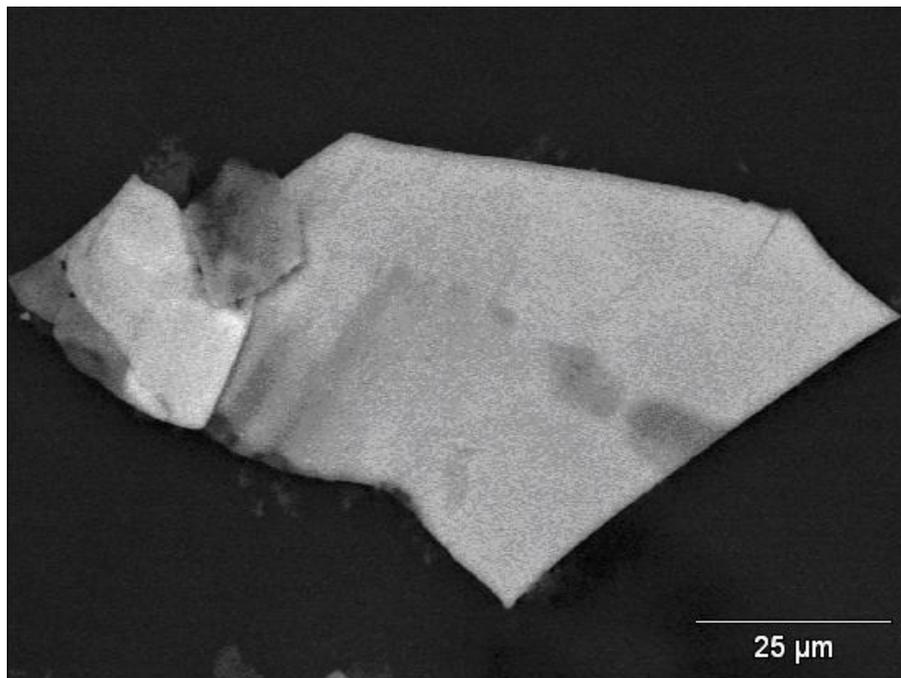


Figura 5.19 – Lâmina de Al_3Fe

5.9.2 Intermetálico Metaestável Al_6Fe

O conteúdo da Figura 5.20, realizado com o auxílio do MEV, mostra um corte dos intermetálicos presentes nas posições 5 e 60 mm em amostras das ligas solidificadas em molde refrigerado.

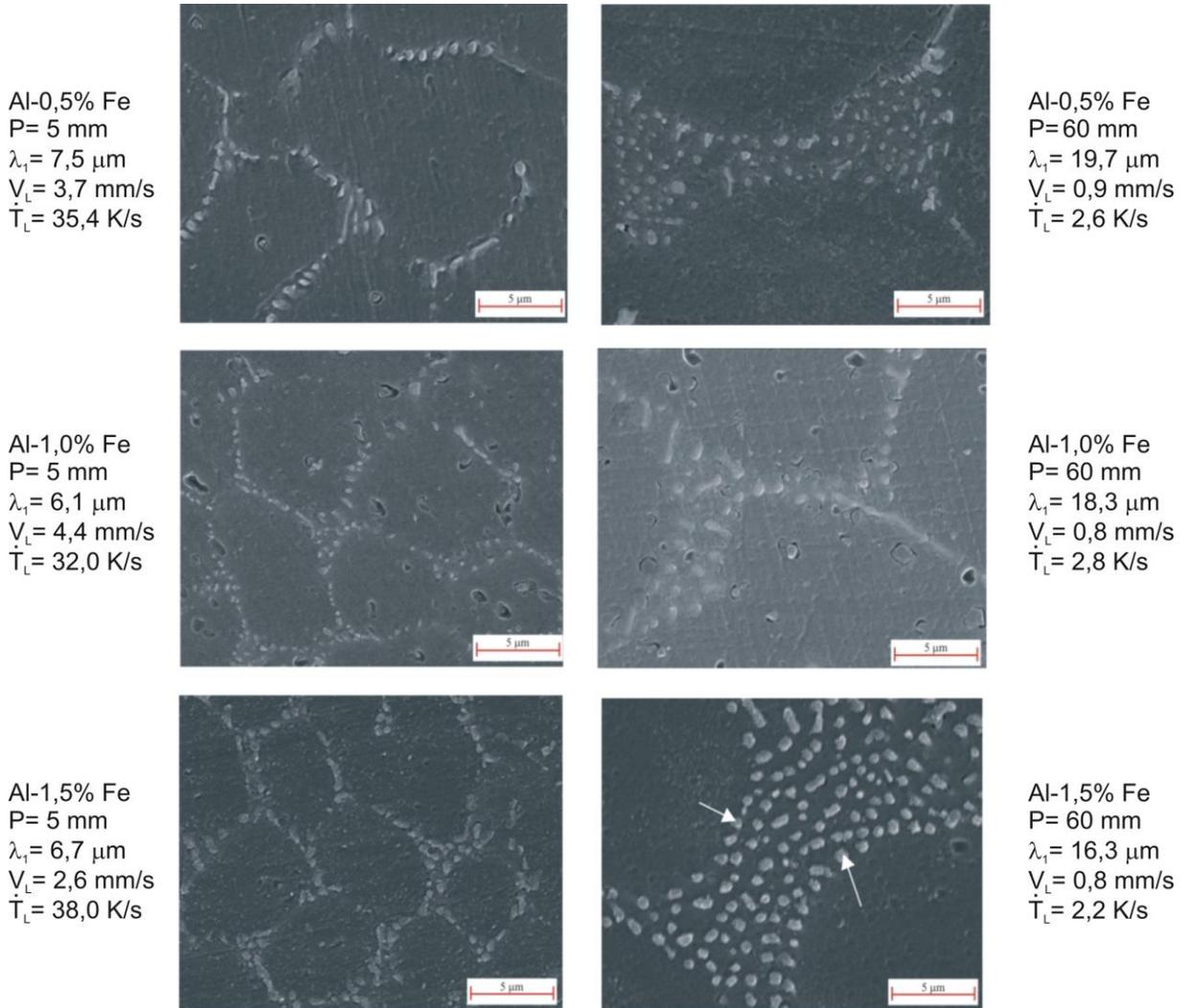


Figura 5.20 – Fotos MEV: posições 5 e 60mm a partir da interface metal/molde

As fotos foram realizadas em amostras retiradas transversalmente nas posições 5 e 60 mm a partir da interface metal/molde e mostram, nos contornos das células, intermetálicos de forma circular, indicando a possibilidade de serem fibras de Al_6Fe .

Para a certificação da composição desse intermetálico, foram preparadas amostras das ligas para realização de exame em difratômetro de RX, porém, devido à interferência do metal base, não foi possível chegar-se a uma conclusão definitiva. Para eliminar essa interferência do metal base, as amostras foram parcialmente dissolvidas em butanol em dispositivo e conforme método descrito no Cap. 4. As Figuras 5.21 e 5.22 mostram a superfície de uma amostra de Al-1,0%Fe parcialmente dissolvida, onde se nota as cavidades de corrosão na primeira delas; observando-se dentro destas com um maior aumento vê-se as fibras nos contornos das células.

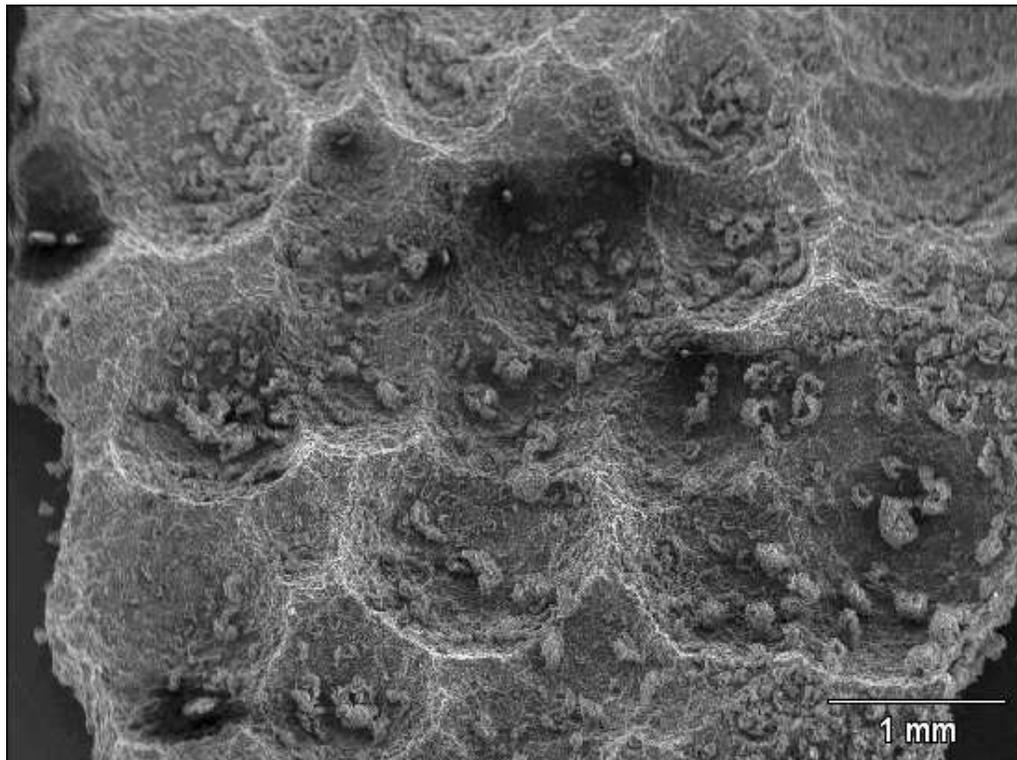


Figura 5.21 – Amostra de Al-1,0%Fe parcialmente dissolvida

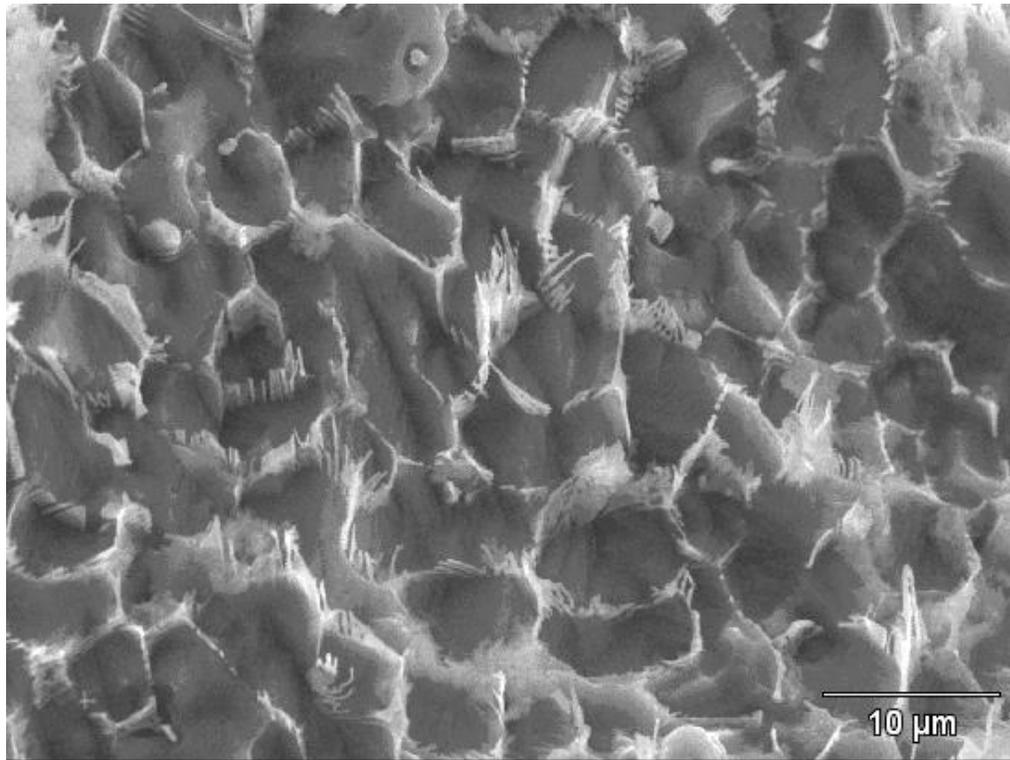


Figura 5.22 – Detalhe ampliado de amostra de Al-1,0%Fe parcialmente dissolvida

Com base em pesquisa bibliográfica anteriormente realizada, e a partir dos dados de taxas de resfriamento obtidas, decidiu-se pela análise de intermetálicos presentes nas três ligas, em amostras retiradas nas posições 6,5 e 66,5 mm da interface metal/molde. Estas posições são coincidentes com os centros dos corpos de prova para ensaio a tração.

Após dissolução e com o auxílio do MEV foram obtidas as fotos seguintes das fibras retidas na membrana filtrante, de amostras das posições P1=6,5 e P7=66,5 mm da interface metal/molde. [Figura 5.23].

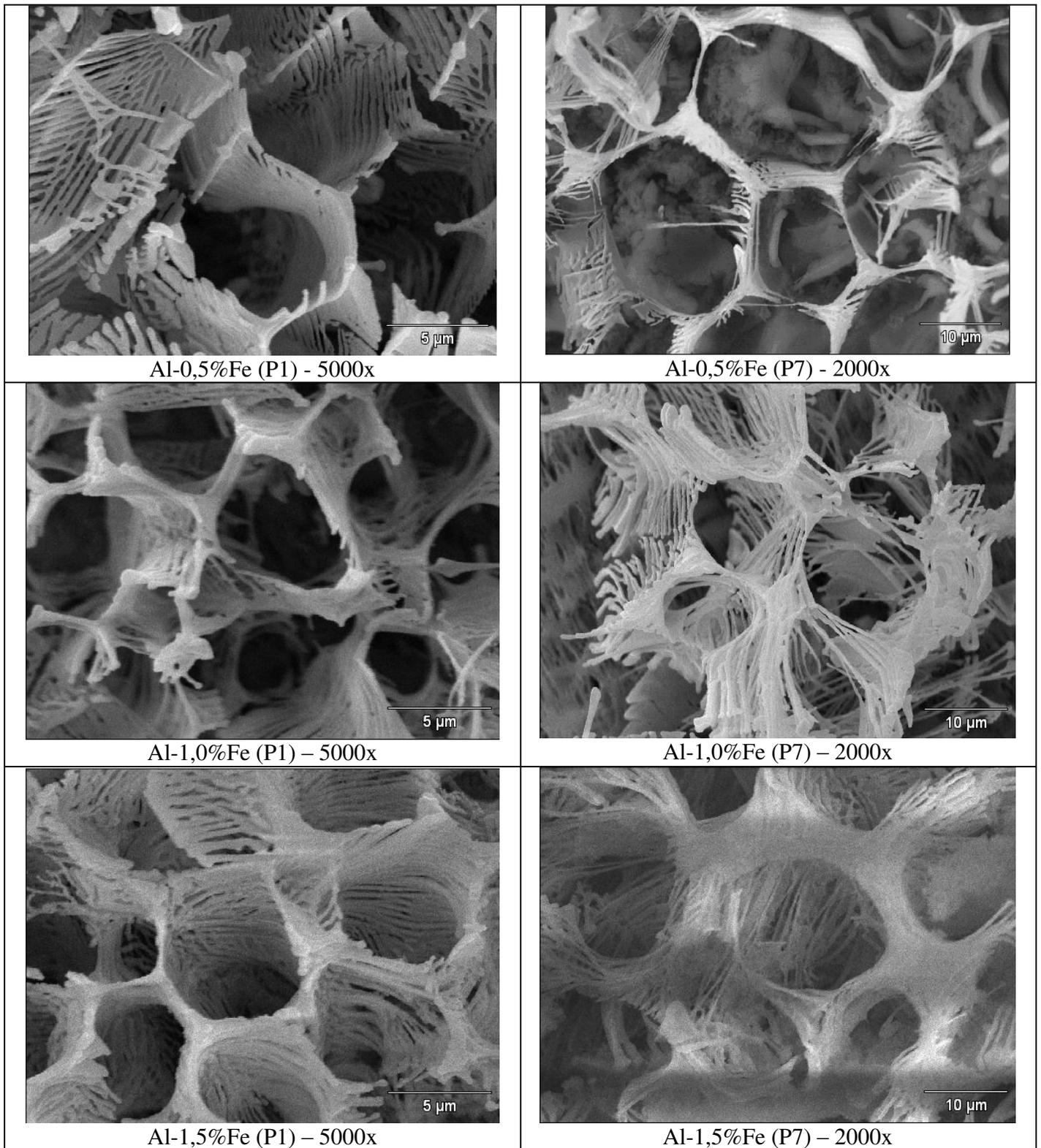


Figura 5.23 – Fibras Retidas na Membrana Filtrante após Dissolução do Alumínio

Verifica-se que, após dissolução da matriz de alumínio, é possível identificar que as células são envoltas por uma rede de fibras de intermetálicos e que as mesmas apresentam uma tendência de ligações cruzadas (*cross-link*) [Figura 5.24].

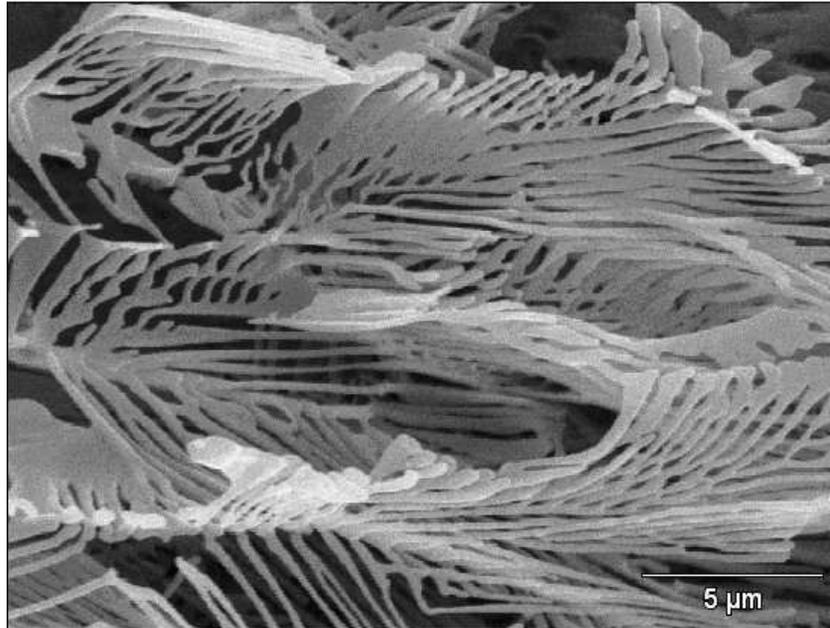


Figura 5.24 – Ligações cruzadas entre fibras- Al-0,5%Fe

Pode também ser observado que o aumento no teor de Fe implica em uma maior densidade de fibras de Al_6Fe , portanto apresentando maior espessura intercelular e maiores nós de ligação entre as malhas da rede. O esqueleto de Al_6Fe parece trabalhar como reforço ao metal base rico em alumínio, constituindo com este um tipo de material composto.

Pelas figuras acima apresentadas, conclui-se que o método de dissolução do metal base é fundamental para uma visualização espacial da forma e distribuição dos intermetálicos, permitindo chegar-se a conclusões mais precisas.

As fibras obidas após dissolução foram então analisadas por difratometria de RX, sendo confirmada para todas as ligas nas posições analisadas a presença somente do intermetálico Al_6Fe . A Figura 5.25 (a) a (f) apresenta os difratogramas obtidos.

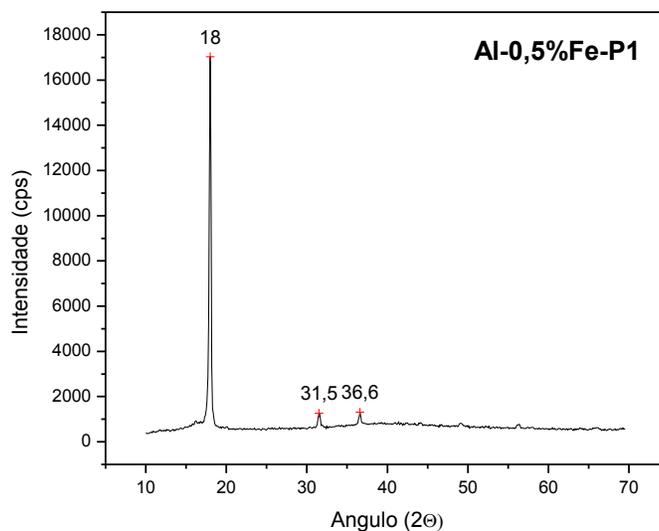


Figura 5.25 (a) – Difratograma de RX para Liga Al-0,5%Fe-P1

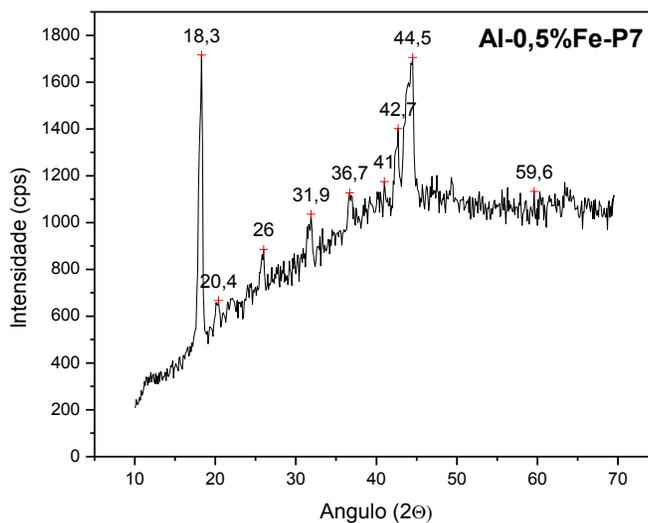


Figura 5.25 (b) – Difratograma de RX para Liga Al-0,5%Fe-P7

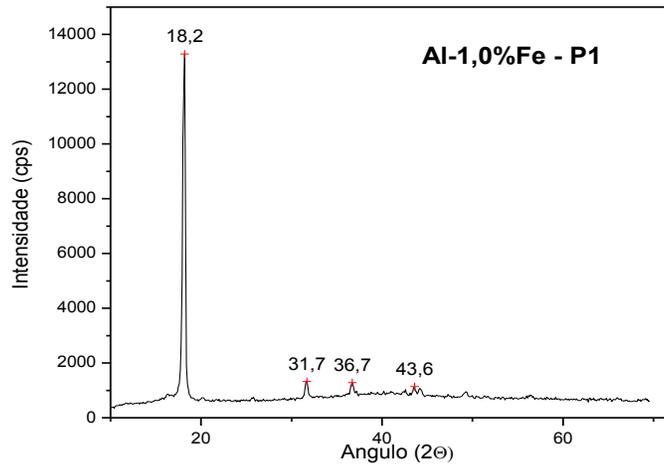


Figura 5.25 (c) – Difratoograma de RX para Liga Al-1,0%Fe-P1

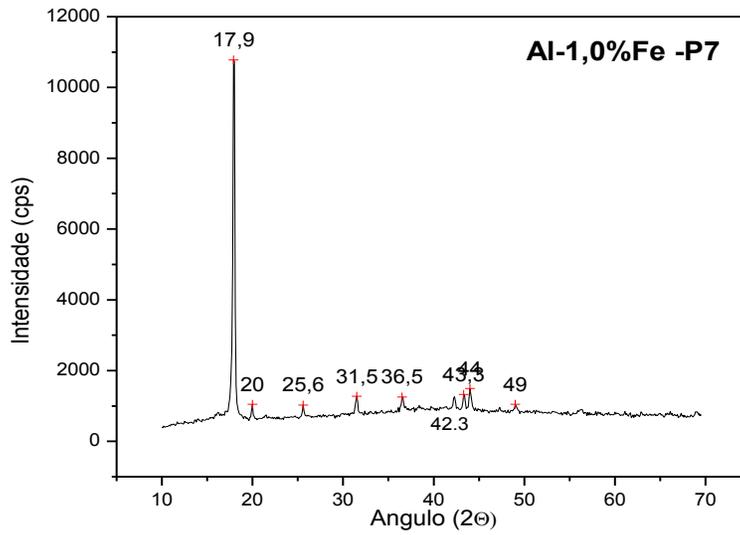


Figura 5.25 (d) – Difratoograma de RX para Liga Al-1,0%Fe-P7

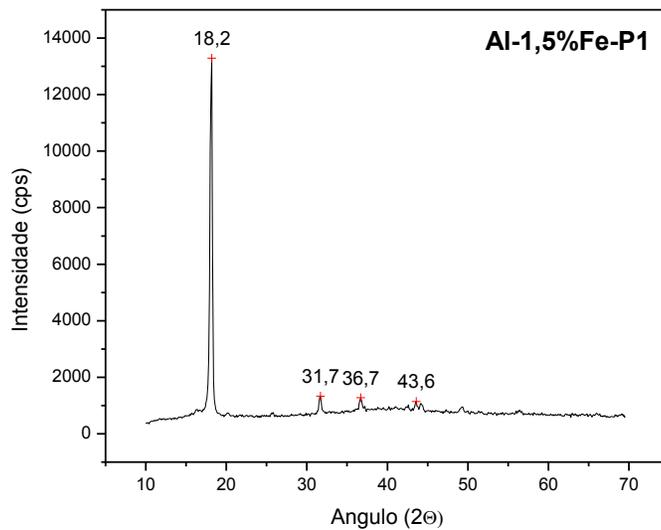


Figura 5.25 (e) – Difratoograma de RX para Liga Al-1,5%Fe-P1

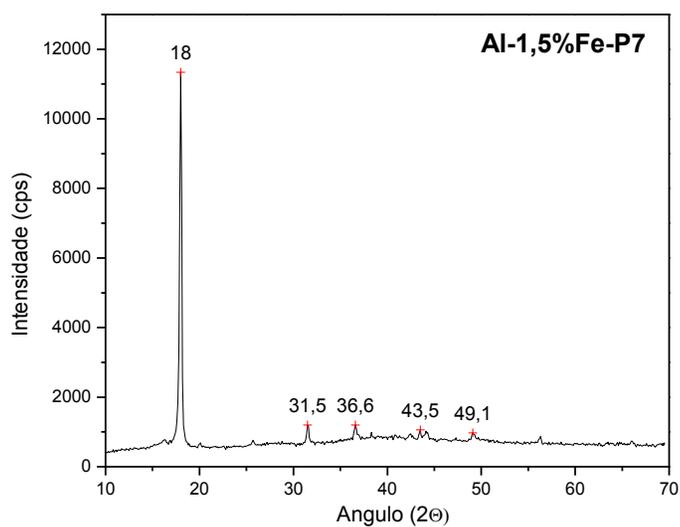


Figura 5.25 (f) – Difratoograma de RX para Liga Al-1,5%Fe-P7

Nota-se uma distorção no gráfico do Al-0,5%Fe P7, que se deve à presença de resíduos da reação de dissolução.

5.10 Comparações com Modelos de Crescimento Celular da Literatura

A Figura 5.26 apresenta comparações entre os resultados deste trabalho para espaçamento celular e as previsões fornecidas pelo modelo teórico de Hunt-Lu que considera a solidificação transitória.

Vê-se na figura que, de um modo geral, o espalhamento experimental fica abaixo dos limites máximo e mínimo previstos pelo modelo de Hunt-Lu. A inclinação prevista pelo modelo é menor do que as obtidas experimentalmente, sendo que esta diferença tende a crescer com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus.

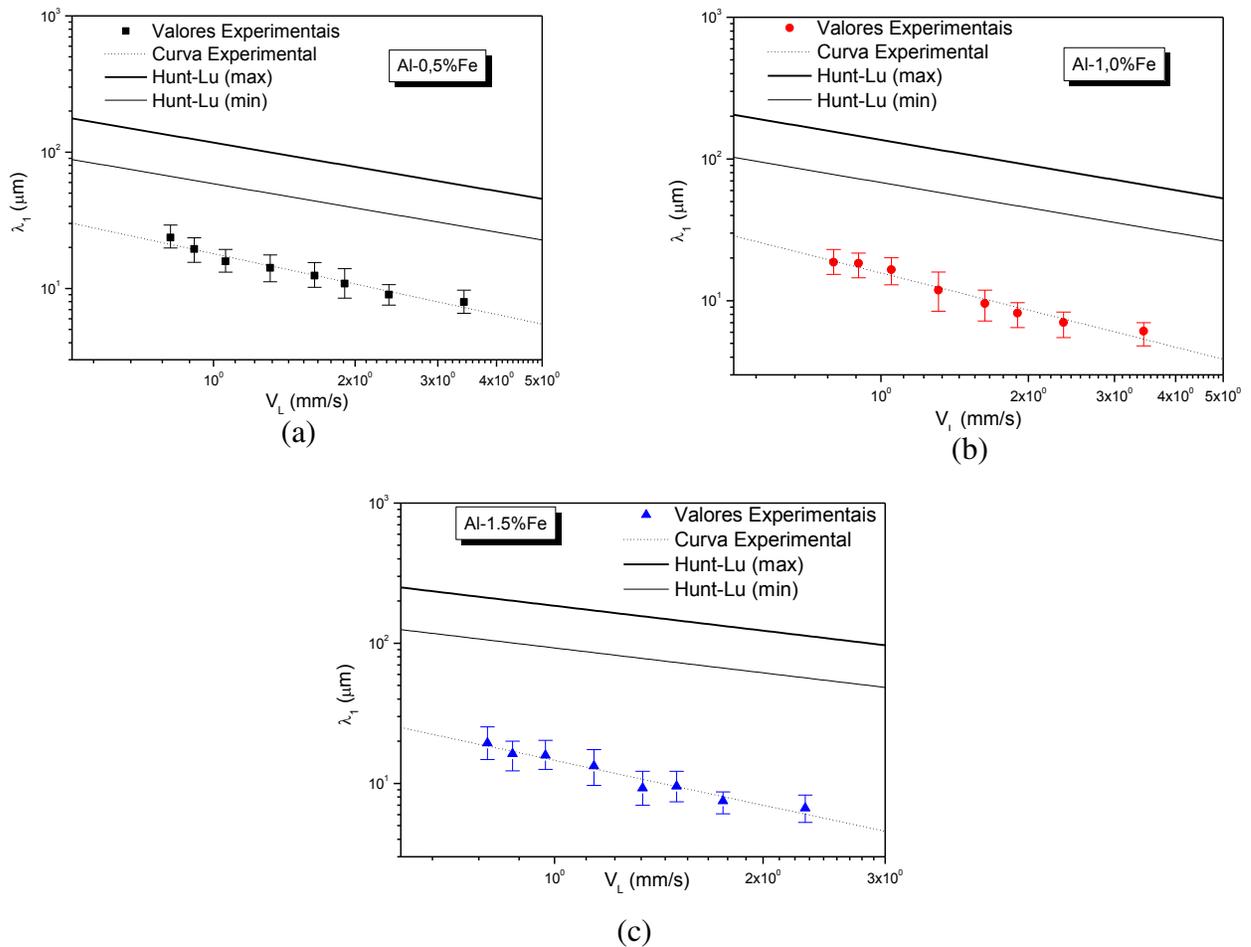


Figura 5.26 – Comparação entre os valores dos espaçamentos celulares experimentais e teóricos (Hunt-Lu) em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus

Embora os resultados do presente trabalho refiram-se à solidificação transitória, na Figura 5.27 esses resultados experimentais são confrontados com as previsões dos principais modelos teóricos para crescimento celular/ dendrítico primário em condições de solidificação estacionária. Pode ser verificado que, para qualquer composição examinada, o espalhamento experimental situa-se abaixo das previsões dos modelos de Kurz-Fisher e Trivedi, tendendo a concordar com o modelo de Hunt sómente para a liga Al-0,5%Fe e ficando próximo para as ligas Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe.

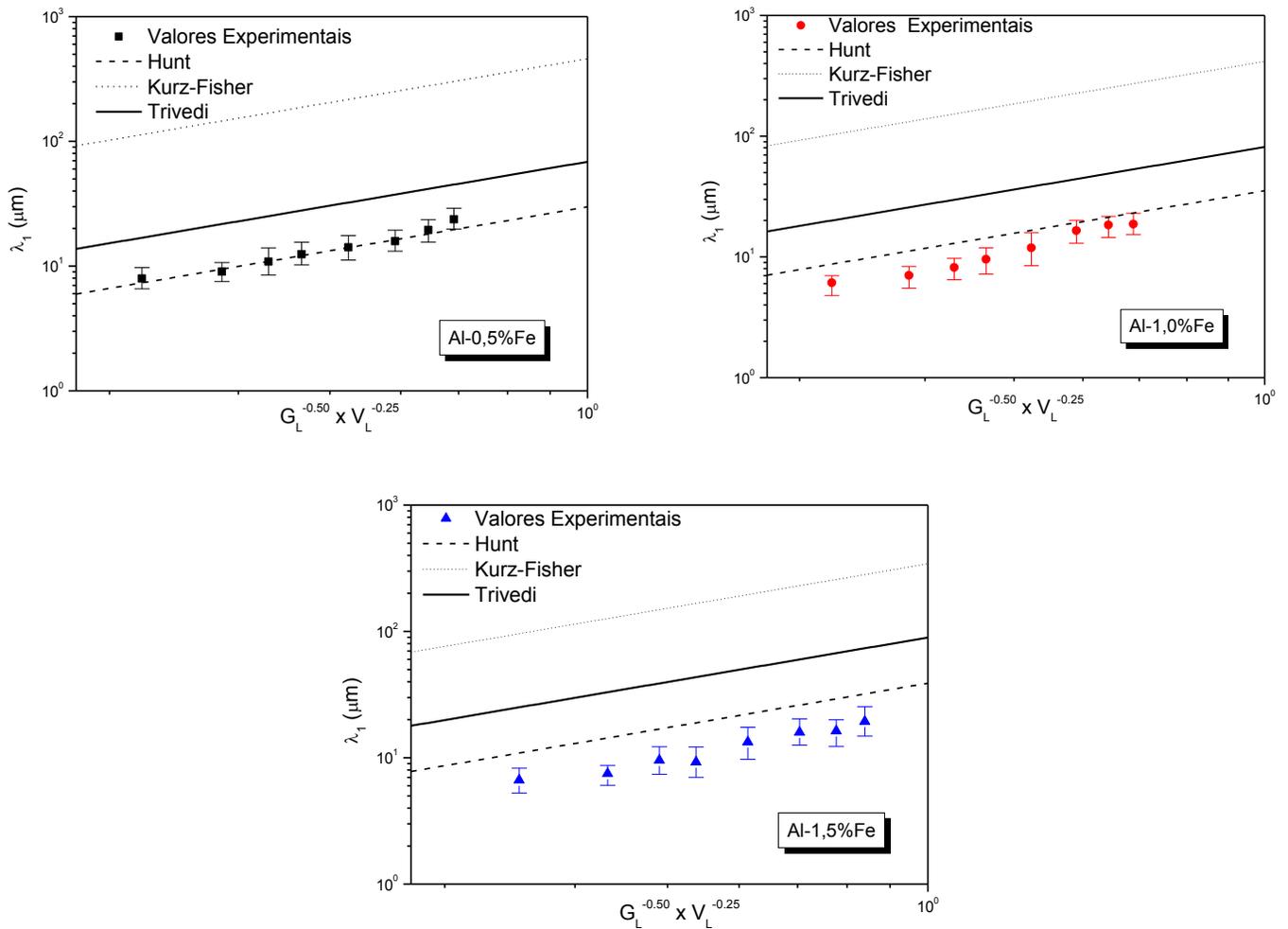


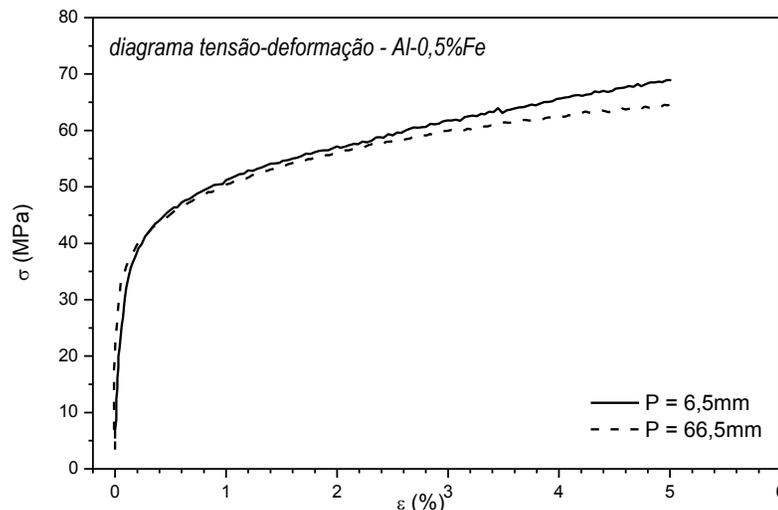
Figura 5.27 – Comparação dos valores de espaçamentos celulares experimentais (solidificação transitória), com modelos teóricos (solidificação estacionária)

5.11 Correlação entre Espaçamentos Celulares e Propriedades Mecânicas

Para a determinação da relação entre os espaçamentos celulares e propriedades mecânicas (limite de resistência à tração, **LRT** ou $\sigma_{\text{máx}}$, limite de escoamento, **LE**, e alongamento específico), foi necessário primeiramente conhecer o comportamento desses espaçamentos celulares ao longo das posições específicas, chegando-se aos perfis e equações que retratassem esse comportamento.

Determinada a correlação $\lambda_1 = f(\text{posição})$, foi providenciada a confecção de corpos de prova destinados ao ensaio de tração, correlacionados com essas mesmas posições específicas. Tendo-se então os resultados do ensaio de tração para cada posição, representados pelo limite de resistência à tração e a deformação do material, e conhecendo-se também o arranjo microestrutural em cada uma dessas posições, foi possível correlacionar $\sigma_{\text{máx.}} = f(\lambda_1)$.

Nas Figuras 5.28 (a), (b) e (c) são exibidas as curvas tensão-deformação obtidas dos ensaios de tração a que foram submetidos os corpos de prova das ligas Al-0,5%Fe, Al-1%Fe e Al-1,5%Fe, retirados nas distâncias de 6,5 mm e 66,5 mm, a partir da interface metal/molde até o centro dos corpos de prova de tração.



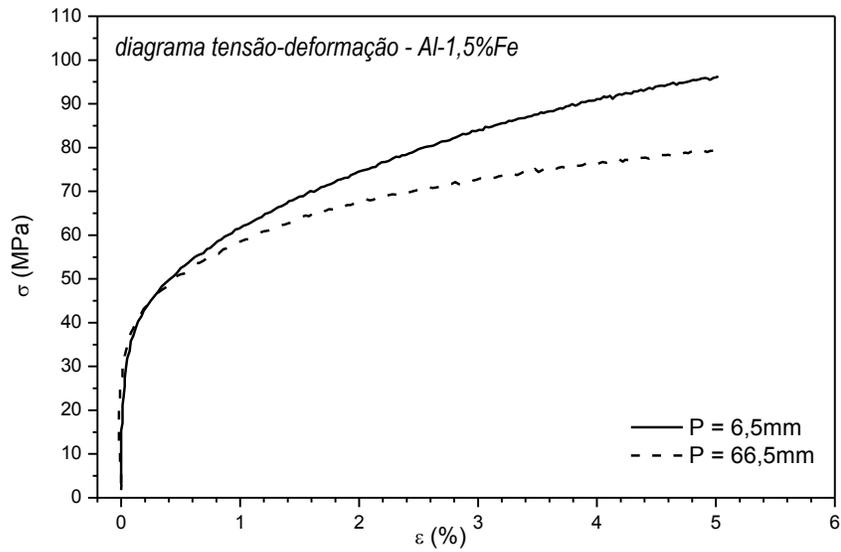
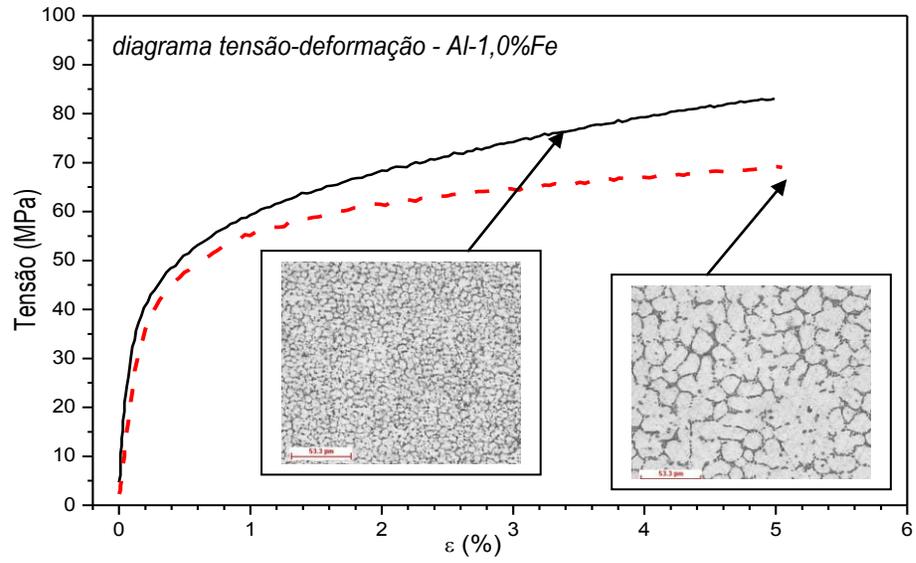
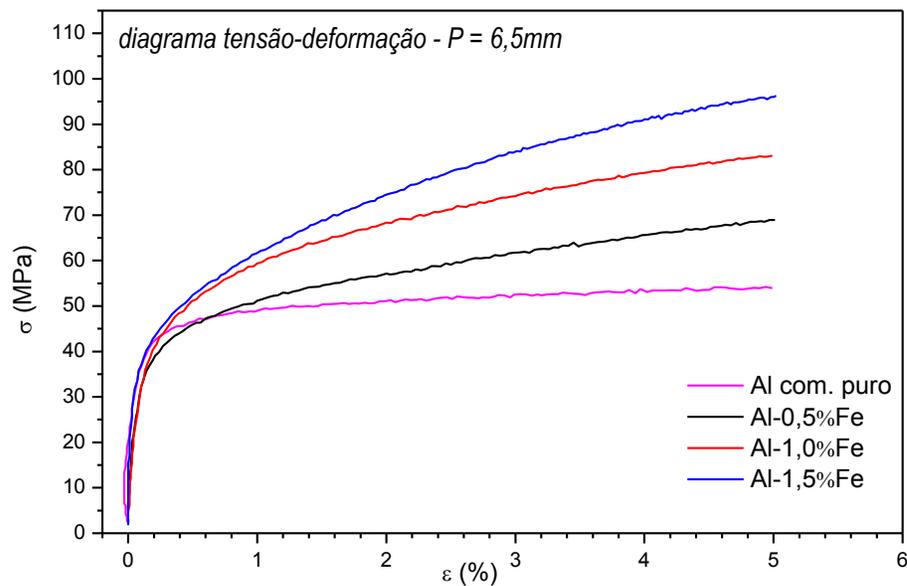


Figura 5.28 - Curvas tensão - deformação para as ligas Al-0,5% Fe, Al-1% Fe e Al-1,5% Fe, obtidas de corpos de prova retirados das posições identificadas e associadas à microestrutura

A Figura 5.29 mostra os resultados experimentais da tensão de tração versus deformação das ligas Al-0,5%Fe, Al-1%Fe e Al-1,5%Fe, obtidos de corpos de prova representativos da posição 6,5 mm e 66,5mm. Na posição 6,5 mm, são obtidos os maiores valores para o limite de resistência à tração, por estarem mais próximos à interface metal/molde, ou seja, mais próximos da parede do molde que absorve mais rapidamente a carga térmica liberada pelo metal líquido, forçando um arranjo de espaçamentos celulares. Observa-se que a liga Al-1,5%Fe é a que apresenta os maiores valores de tensão, ou seja, existe uma nítida tendência de crescimento da tensão com o aumento no teor de soluto.



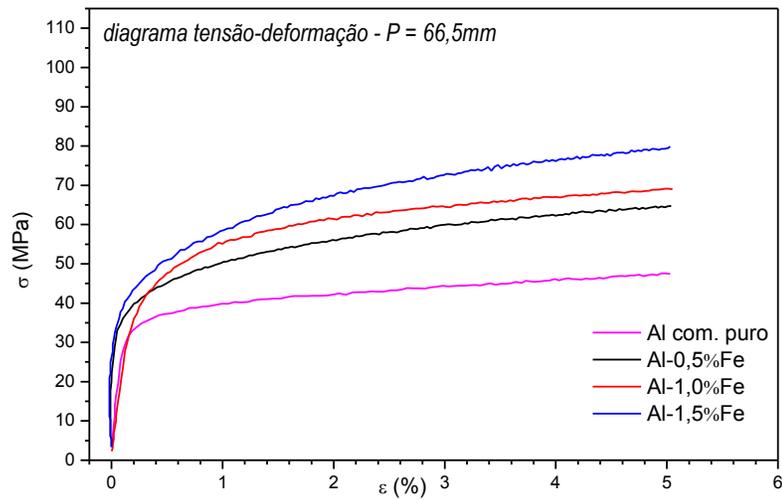


Figura 5.29 - Curvas tensão - deformação para o Al comercialmente puro e as ligas Al-0,5%Si, Al-1%Fe e Al-1,5%Fe, nas posições 6,5 e 66,5 mm da interface metal/molde

Abaixo são apresentados os resultados ao longo dos lingotes dos limites de resistência à tração (LRT) [Figura 5.30].

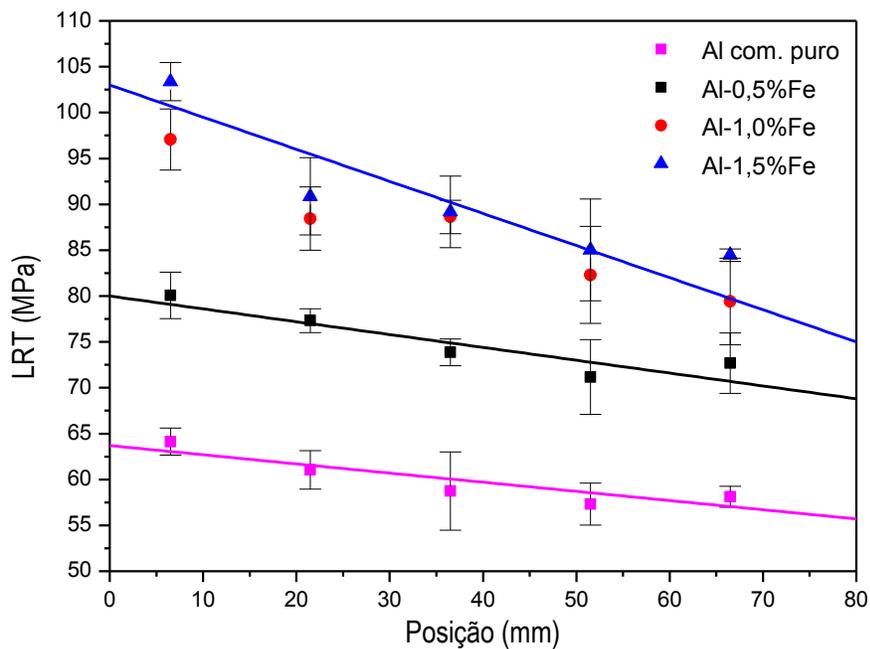


Figura 5.30 - LRT em relação à posição dos corpos de prova nos lingotes

A Figura 5.30 mostra a evolução da resistência à tração em função do teor de soluto, tendo como referência o alumínio comercialmente puro solidificado direcionalmente. Como esperado, a adição do Fe é responsável por um significativo aumento nessa resistência. Na posição 6,5mm para o Al comercialmente puro, (0,1% em peso de Fe), obteve-se um valor de LRT médio de 64,1 MPa, enquanto que na mesma posição para o Al-1,5%Fe tem-se 103,4 MPa.

A seguir são apresentados os valores de LRT [Figura 5.31], LE [Figura 5.32] e alongamento específico [Figura 5.33] relacionados com os espaçamentos celulares.

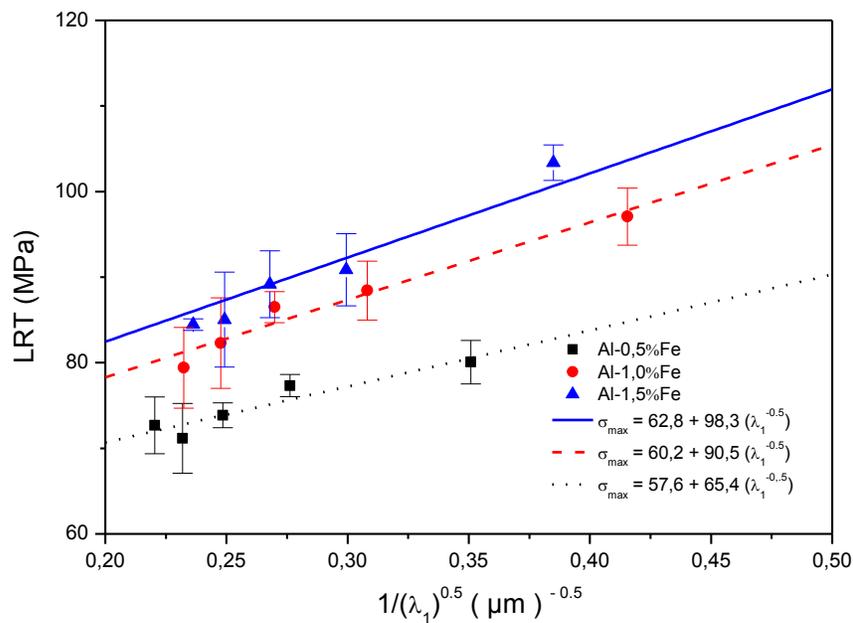


Figura 5.31 - LRT em Relação aos Espaçamentos Celulares

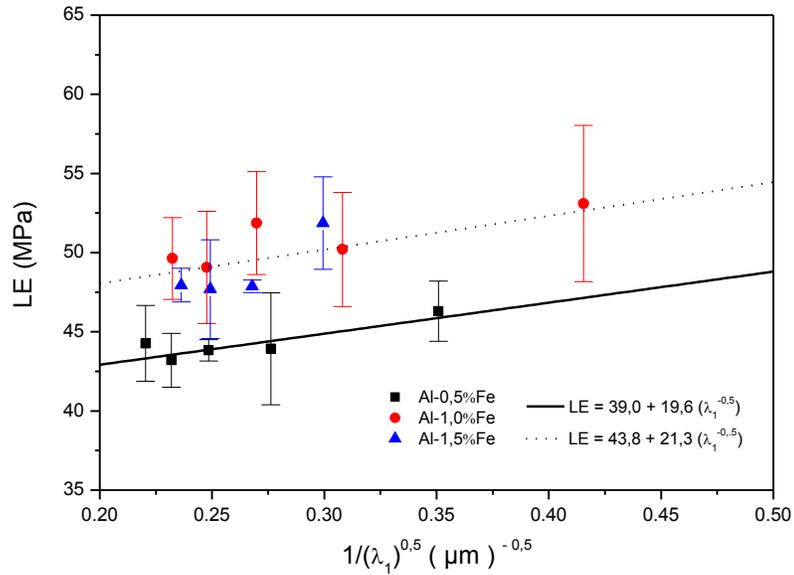


Figura 5.32 - LE em Relação aos Espaçamentos Celulares

Nota-se que o valor do LE em função do espaçamento celular pode ser representado por uma única função para as ligas Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe.

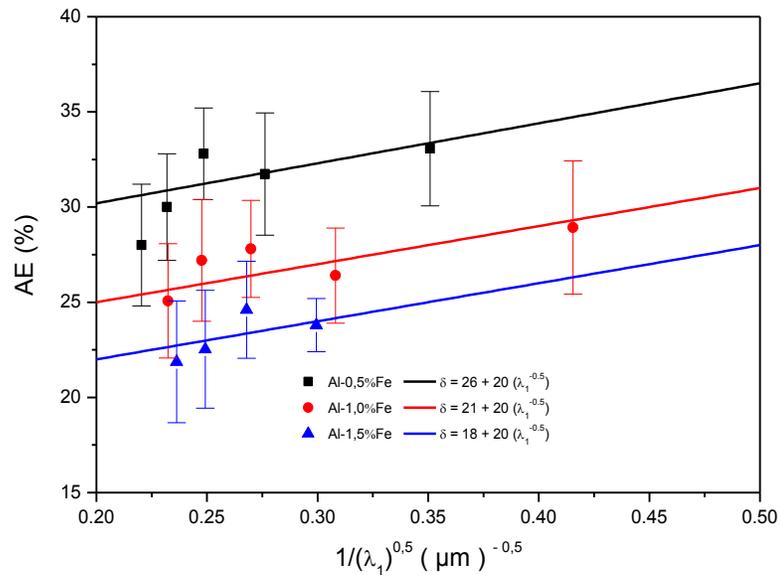


Figura 5.33 – Alongamento específico em Relação aos Espaçamentos Celulares

Pode ser visto que o LRT aumenta com a diminuição do espaçamento celular e com o aumento do teor de Fe; o que parece estar associado com uma melhor distribuição e uma maior densidade de fibras de Al_6Fe , respectivamente.

Pela Figura 5.31, para um mesmo valor de espaçamento celular ($16\mu m$), o LRT aumenta de 74MPa (Al-0,5%Fe) para 86 MPa (Al-1,5%Fe), o que confirma a dependência das propriedades mecânicas da quantidade de fibras de Al_6Fe na região intercelular. É importante ressaltar que as dimensões das fibras e o espaçamento celular são dependentes das variáveis térmicas de solidificação, tais como taxa de resfriamento e velocidade de solidificação.

Menores espaçamentos celulares implicam em uma melhor distribuição de fibras nas regiões intercelulares, o que contribui para o aumento do LRT, pois a deformação da fase primária rica em Al pode ser significativamente restringida pela presença dessas fibras de reforço. Analisando-se as equações experimentais de $\sigma_{m\acute{a}x.} = f(\lambda_1)$, verifica-se que σ_0 representa um valor mínimo de resistência mecânica.

No caso do alongamento específico, a influência do Fe é oposta [Figura 5.33], pois maiores concentrações tendem a diminuí-lo. Neste caso, estruturas mais espessas de Al_6Fe são formadas, as quais contribuem para o aparecimento de fissuras. Em regiões de maior espaçamento celular esta influência pode ser mais intensa, portanto a liga Al-1,5%Fe apresenta uma menor ductilidade quando comparada com as outras duas ligas analisadas.

Alguns estudiosos utilizam-se de modelos analíticos para determinarem equações que expressam os parâmetros térmicos envolvidos no fenômeno de solidificação (Quaresma,1999). Também determinam analiticamente os espaçamentos dendríticos em função dos parâmetros térmicos (Tunca, 1988 ; Bouchard/Kirkaldy, 1997).

As expressões do limite de resistência à tração ($\sigma_{m\acute{a}x.}$) em função de (λ_1), obtidas experimentalmente para as ligas Al-Fe estudadas, apresentadas anteriormente, se agregadas às equações analíticas anteriormente citadas permitem a determinação de parâmetros de controle do processo de solidificação para a programação das propriedades mecânicas desejadas.

5.12 Análise das Fraturas dos Corpos de Prova dos Ensaios de Resistência à Tração

As Figuras 5.34, 5.35 e 5.36, obtidas com a auxílio do MEV, mostram os aspectos das fraturas após o ensaio dos corpos de prova. Da análise das micrografias pode-se notar a ocorrência de um micro-mecanismo alveolar típico de fratura dúctil.

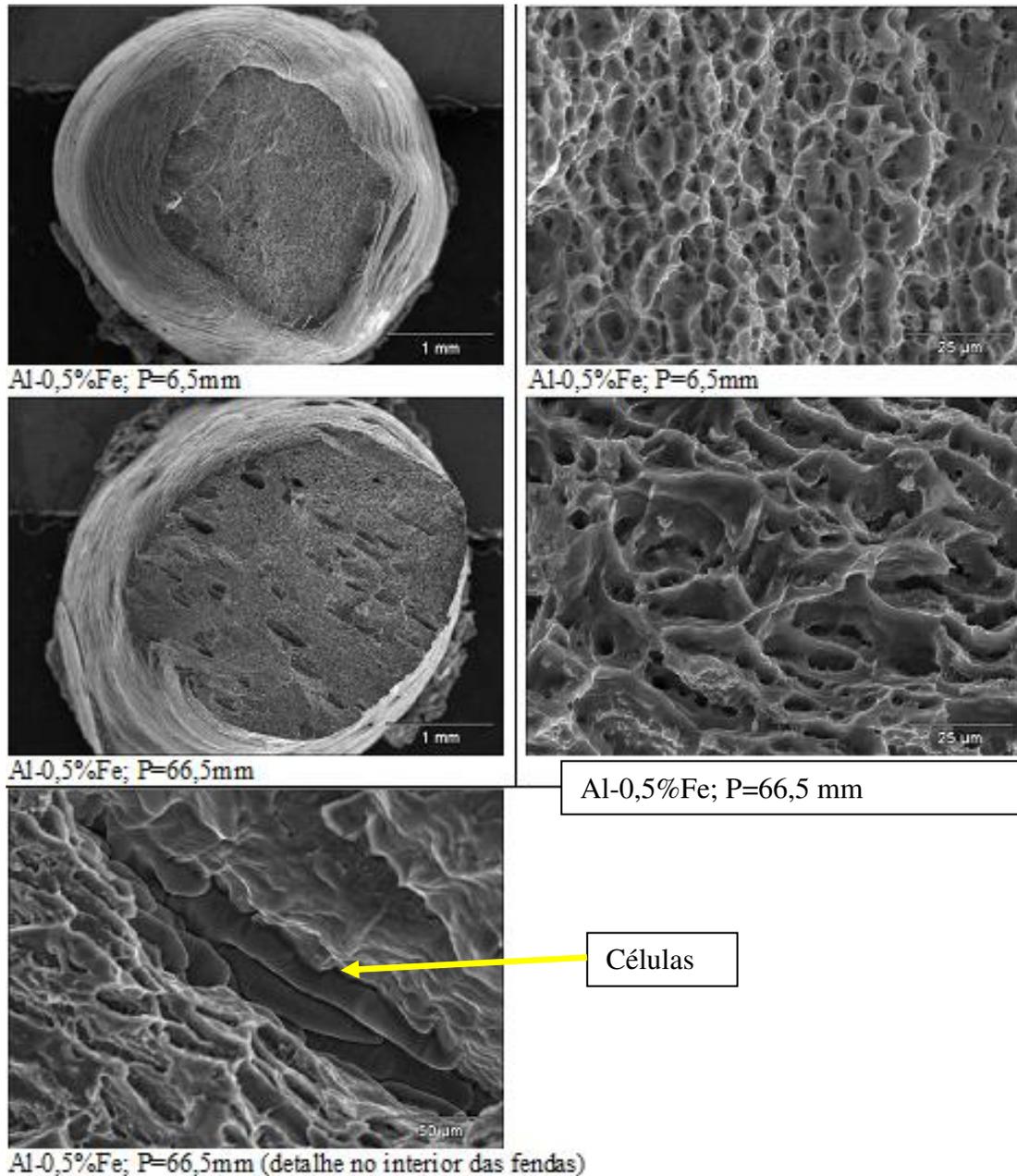


Figura 5.34 – Aspecto das fraturas dos corpos de prova de Resistência a Tração para a liga

Al-0,5%Fe

As fraturas aconteceram de um modo transgranular, com a nucleação ocorrendo nos contornos das células. Em geral, alvéolos equiaxiais podem ser observados, o que indica que o mecanismo de fratura foi produzido por tensões normais.

Parece haver uma relação entre a evolução do tamanho dos alvéolos e o crescimento celular ao longo do fundido. Regiões com maiores espaçamentos celulares são também caracterizadas por maiores concentrações de fibras de Al_6Fe . Em todas as amostras analisadas, as fraturas com esta configuração apresentam regiões onde a mistura eutética parece ser destacada da matriz celular rica em Al, durante o ensaio à tração, o que resulta em trincas.

Na micrografia, posição 6,5mm, nota-se uma estrutura mais fina que a posição 66,5mm obtida devido a uma maior taxa de resfriamento. Esta primeira microestrutura é mais tenaz que a da posição 66,5 mm, que apresenta estrutura mais grosseira. As “fendas” são características de partículas de segunda fase arrancadas durante o ensaio (precipitados, eutéticos, etc), e são maiores na posição 66,5mm, onde os precipitados estão mais concentrados.

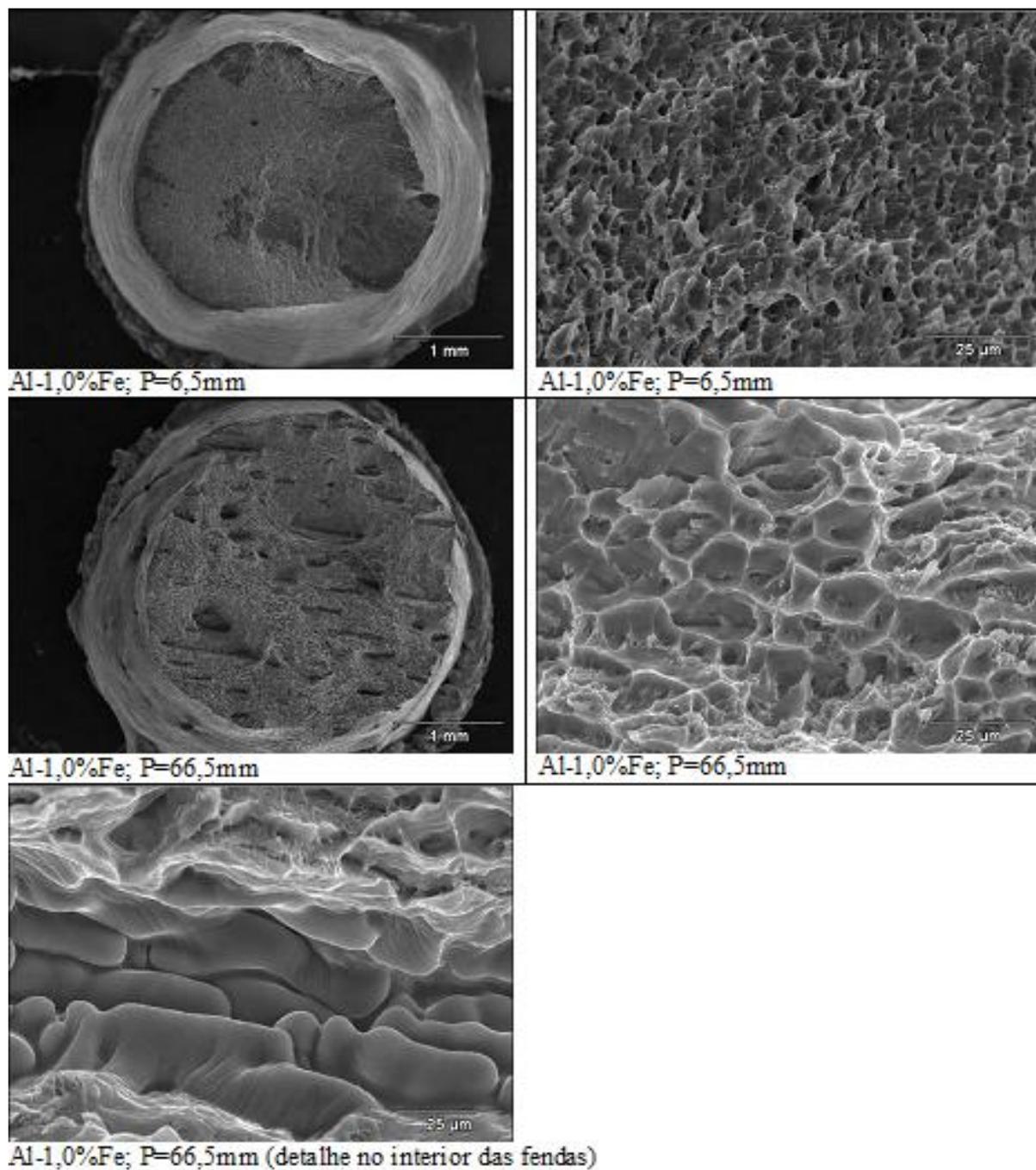


Figura 5.35 – Aspecto das fraturas dos corpos de prova de Resistência à Tração para a liga Al-1,0%Fe

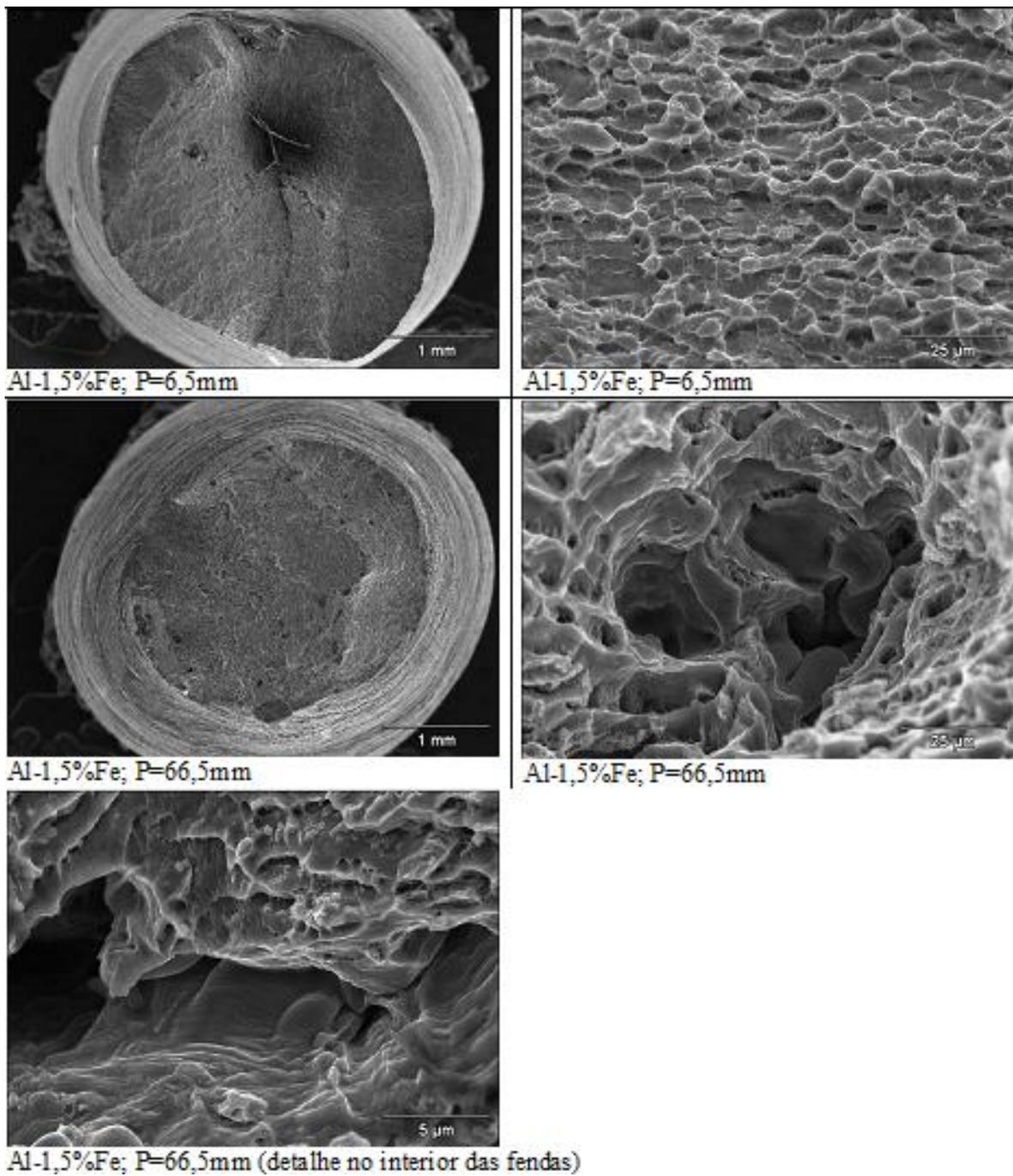


Figura 5.36 – Aspecto das fraturas dos corpos de prova de Resistência à Tração para a liga Al-1,5%Fe

5.13 Publicações/Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa

Em função dos resultados obtidos, foram elaborados:

5.13.1 Artigos

- 1- Osório, Wislei R.; Peixoto, Leandro C.; Goulart, Pedro R.; Garcia, Amauri. Electrochemical corrosion parameters of as-cast Al-Fe alloys in a NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2979-2993, 2010.
- 2- Goulart, Pedro R.; Spinelli, José E.; Cheung, Noé.; Garcia, Amauri . The effects of cell spacing and distribution of intermetallic fibers on the mechanical properties of hypoeutectic Al-Fe alloys. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, p. 272-278, 2010.
- 3- Goulart, Pedro R.; Spinelli, José E.; Bertelli, F.; Osório, Wislei R.R.; Cheung, Noé.; Garcia, Amauri . Cellular Microstructure and Mechanical Properties of a Directionally Solidified Al-1.0wt%Fe Alloy. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 564-570, 2010.
- 4- Goulart, Pedro R.; Cruz, Kleber S.; Spinelli, José E.; Ferreira, Ivaldo L.; Cheung, Noé. ; Garcia, Amauri . Corrigendum to Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al Fe alloys . *Journal of Alloys and Compounds*. 470 (2009) 589- 599]. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 791-793, 2009.
- 5- Goulart, Pedro R. ; Cruz, Kleber S.; Spinelli, José E.; Ferreira, Ivaldo L.; Cheung, Noé .; Garcia, Amauri . Cellular growth during transient directional solidification of hypoeutectic Al Fe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, p. 589-599, 2009.

- 6- Goulart, Pedro R.; Lazarine, Valentim B.; Leal, Claudenete V.; Spinelli, José E.; Cheung, Noé.; Garcia, Amauri . Investigation of intermetallics in hypoeutectic Al Fe alloys by dissolution of the Al matrix. **Intermetallics** , v.17, p. 753-761, 2009.
- 7- Goulart, Pedro R.; Spinelli, José E.; Cheung, Noé.; Mangelinck-Nöel, Nathalie.; Garcia, Amauri. Al-Fe hypoeutectic alloys directionally solidified under steady-state and unsteady-state conditions. Aceito para publicação no **Journal of Alloys and Compounds**.

5.13.2 Trabalho em Congresso

Foi submetido um trabalho ao “*The V International Materials Symposium*” (*Materials 2009*), que foi realizado em Lisboa –Portugal nos dias 5 a 8 de abril de 2009, o qual foi aceito para apresentação oral com o título:

Cellular microstructure and mechanical properties of a directionally solidified Al-1,0wt%Fe alloy.

5.13.3 Seminário

Foi apresentado no dia 16-04-2009 no *Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence*, Marselha, França, um seminário, baseado nos resultados obtidos neste trabalho de doutorado, intitulado:

Les structures de solidification des alliages Al-Fe et leurs corrélations avec les propriétés mécaniques.

5.13.4 Outros

A convite, foram realizadas entre dias 13 e 17 de abril de 2009, duas experiências com ligas de Al-1,5%Fe em dispositivo de solidificação tipo Bridgman, do *Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence* (Marselha - França) e dentro do escopo do Projeto ARCUS (Ação em Região de Cooperação Universitária e Científica entre São Paulo e Provence-Alpes_Côte d'Azur) "*Grain Structure*".

Capítulo 6

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

6.1 Conclusões

A análise dos resultados experimentais obtidos, as correlações e comparações realizadas permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

6.1.1 Os perfis transitórios de transferência de calor metal/molde (h_g) podem ser expressos por uma função do tipo $h_g = a.t^{-0,04}$, sendo o menor perfil na faixa de composições hipoeutéticas obtido para a liga Al-1,5%Fe. Isto parece indicar que a fluidez decresce a partir do alumínio puro até aproximadamente 1,5% em peso de Fe, aumentando novamente até atingir a composição eutética.

6.1.2 O modelo numérico de solidificação utilizado na determinação das variáveis térmicas de relevância do processo foi validado no confronto teórico/experimental, no que diz respeito à evolução da isoterma *liquidus*, para as condições experimentais examinadas.

6.1.3 Sob as condições de solidificação transitória examinadas neste trabalho, verificou-se que os espaçamentos celulares diminuem com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento.

6.1.4 A microestrutura celular prevaleceu ao longo de todos os lingotes, nas composições analisadas não sendo possível observar uma transição celular/dendrítica.

6.1.5 As taxas de resfriamento relativamente altas impostas pelo dispositivo de solidificação ascendente foram suficientes para garantir a presença da fase metaestável Al₆Fe nos lingotes das ligas analisadas.

6.1.6 Os espaçamentos celulares apresentaram-se praticamente independentes da concentração de soluto na liga, podendo ser expressos em função da taxa de resfriamento por uma única lei experimental:

$$\lambda_1 = 31 \cdot (\dot{T})^{-0,55}$$

e em função da velocidade da isoterma liquidus pela expressão:

$$\lambda_1 = 17 \cdot (V_L)^{-1,1}$$

6.1.7 Para as condições de solidificação em regime transitório examinadas, os valores experimentais dos espaçamentos celulares obtidos, se situam abaixo da faixa de valores máximos e mínimos previstos pelo modelo teórico de Hunt-Lu.

6.1.8 Pode ser verificado que para qualquer composição examinada o espalhamento experimental situa-se abaixo das previsões dos modelos estacionários de Kurz-Fisher e Trivedi, tendendo a concordar com o modelo de Hunt somente para a liga Al-0,5%Fe e ficando próximo para as ligas Al-1,0%Fe e Al-1,5%Fe.

6.1.9 As fibras de Al₆Fe estão arranjadas como um esqueleto ao redor das células, ricas em alumínio e afetam as propriedades mecânicas dos fundidos de ligas de Al-Fe. Considerando-se uma estrutura celular mais refinada, as fibras melhor distribuídas tendem a melhorar a resistência mecânica. Aumentando-se o teor de Fe, uma maior densidade de fibras é obtida melhorando-se a resistência mecânica, porém diminuindo a ductilidade. Estas fibras podem reforçar a matriz dúctil, porém como são de natureza frágil são prejudiciais à ductilidade, especialmente quando o arranjo de células/fibras for mais grosseiro.

6.1.10 O limite de resistência à tração aumenta com a diminuição dos espaçamentos celulares. Foram estabelecidas relações experimentais entre $\sigma_{m\acute{a}x.}$ e λ_1 , dadas pelas equações abaixo:

$$\sigma_{m\acute{a}x.} = 57,6 + 65,4\lambda_1^{-0,5} \text{ para a liga Al-0,5\%Fe}$$

$$\sigma_{m\acute{a}x.} = 60,2 + 90,5\lambda_1^{-0,5} \text{ para a liga Al-1,0\%Fe}$$

$$\sigma_{m\acute{a}x.} = 62,8 + 98,3\lambda_1^{-0,5} \text{ para a liga Al-1,5\%Fe}$$

6.1.11 O limite de escoamento aumenta com a diminuição dos espaçamentos celulares. Foram estabelecidas relações experimentais entre σ_e e λ_1 , dadas pelas equações abaixo:

$$\sigma_e = 39 + 19,6\lambda_1^{-0,5} \text{ para a liga Al-0,5\%Fe}$$

$$\sigma_e = 43,8 + 21,3\lambda_1^{-0,5} \text{ para as ligas Al-1,0\%Fe e Al-1,5\%Fe}$$

6.1.12 O alongamento específico aumenta com a diminuição dos espaçamentos celulares. Foram estabelecidas relações experimentais entre δ e λ_1 , dadas pelas equações abaixo:

$$\delta = 26 + 20\lambda_1^{-0,5} \text{ para a liga Al-0,5\%Fe}$$

$$\delta = 21 + 20\lambda_1^{-0,5} \text{ para a liga Al-1,0\%Fe}$$

$$\delta = 18 + 20\lambda_1^{-0,5} \text{ para a liga Al-1,5\%Fe}$$

6.1.13 Os resultados dos ensaios de resistência a tração, mostraram a influência marcante do arranjo microestrutural nos valores do LRT, LE e alongamento. Como o espaçamento celular é dependente dos parâmetros térmicos de solidificação, as expressões experimentais que o correlacionam com V_L e \dot{T}_L , se devidamente acopladas com as expressões espaçamento celular x propriedades mecânicas podem ser de importância fundamental na pré-programação durante a fase de fundição, das propriedades mecânicas finais desejadas.

6.1.14 Os resultados obtidos mostraram que o intermetálico Al_6Fe prevalece para velocidades da isoterma liquidus, V_L , e taxa de resfriamento, \dot{T}_L , acima de 0,7 mm/s e 1,5 K/s, respectivamente para as ligas hipoeutéticas de Al-Fe solidificadas sob condições transitórias. A coexistência das fases Al_3Fe e Al_6Fe na mistura eutética dá-se para $V_L < 0,7$ mm/s ou $\dot{T}_L < 1,5$ K/s. Como as propriedades mecânicas são afetadas pelo tipo e distribuição das fases intermetálicas presentes nas ligas de Al-Fe, o uso desta informação pode ser de utilidade para a programação dos parâmetros de solidificação com vistas à sua otimização.

6.1.15 O processo de dissolução da matriz de alumínio revelou-se importante ferramenta para visualização detalhada da rede de intermetálicos ao redor das células, bem como permitiu uma caracterização posterior bastante precisa dos mesmos por meio de difração de RX.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados deste trabalho, são sugeridas as seguintes linhas de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

6.2.1 Desenvolver uma análise comparativa entre a resistência à corrosão em ligas hipoeutéticas Al-Fe com a presença de somente a fase de equilíbrio Al_3Fe e somente a fase metaestável Al_6Fe .

6.2.2 Realizar refusão de superfície por laser e analisar a resistência à corrosão antes e após a modificação da estrutura da superfície da amostra.

6.2.3 Desenvolver análise comparativa entre a condutividade elétrica em ligas hipoeutéticas de Al-Fe com a presença de somente a fase de equilíbrio Al_3Fe e somente a fase metaestável Al_6Fe .

Referências

AHRAVCI, C. A.; MIHRIBAN O. P.; Calculation of Phase Diagrams for the Metastable Al-Fe Phases Forming in Direct-Chill(DC)-Cast Aluminum Alloy Ingots. **Calphad**, v.22, n. 2, p.147-155, 1998.

ALLEN, C. M.; O'REILLY, K.A.Q.; CANTOR, B.; EVANS, P.V. Intermetallic Phase selection in 1xxx Al alloys, **Progress in Materials Science**, v. 43, p. 89-170, 1998.

ALLEN, C. M.; KUMAR, S.; CARROL, L.; O'REILLY, K.A.Q.; CAMA, H. Electron beam surface melting of model 1200 Al alloys, **Materials Science & Engineering A** 304–306 (2001), p. 604–607.

AMBAT, R.; DAVENPORT, A. J.; SCAMANS. G. M.; AFSETH, A. Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behavior of aluminium, **Corrosion Science**, v.48, p. 3455-3471, 2006.

ARES, A. E.; SCHVEZOV, C. E.; Solidification parameters during the columnar-to-equiaxed transition in lead-tin alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 31A, p. 1611-1625, 2000.

ASTM E8M-04 : Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. 2004.

BILLIA, B.; JAMGOTCHIAN, H. AD CAPELLA L.; Unidirectional Solidification of Dilute Pb-Bi Alloys, **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1785-1789, 1981.

BILONI, H.; MORANDO, R.; On the Nature of the Chill Zone in Ingot Solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 242, p. 1121. 1968.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S.; Scaling of Intragranular Dendritic Microstructure in Ingot Solidification, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 27B, p. 101-113, 1996.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S.; Prediction of Dendrite Arm Spacings in Unsteady and Steady-State Heat Flow of Unidirectionally Binary Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, p. 651-663, 1997.

BOWER T. F. ; FLEMINGS M. C.; Formation of Chill Zone in Ingot Solidification. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 239, p. 216, 1967.

BURDEN, M. H.; HUNT, J. D.; Some Observations on Primary Dendrite Spacing, **Metals Science**. p 156-158, 1976.

BUTLER, J.A.V.: The Thermodynamics of the Surfaces of Solutions, **Proceedings of Royal Society**, 1932, v. 135, p. 348-75.

CAHOON, J. R.; CHATURVEDI, M. C.; TANDON, K. N.; The Unidirectional Solidification of Al-4 wt pct Cu Ingots in Microgravity. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29, p.1101-1110, 1998.

ÇARDILI, E.; MARASLI, N.; BAYENDER, B.; GÜNDÜZ, M.; Dependence of the Microstructure Parameters on the Solidification for Camphene, **Materials Research Bulletin**, v. 35, p. 985-995, 2000.

ÇARDILI, E.; GÜNDÜZ, M.; The Directional Solidification of Pb-Sn Alloys, **Journal of Materials Science**, v. 35, p. 3837-3848, 2000.

CHALMERS, B.; WINEGARD, W. C. Supercooling and Dendritic Freezing in Alloys. **Transactions of the ASM**, v. 46, p.1214, 1954.

CHALMERS, B.; The structure of ingots. **The Journal of the Australian Institute of Metals**, v. 8, p 255, 1968.

CHEN, M.; KATTAMIS, T. Z.; Dendrite Coarsening During Directional Solidification of Al-Cu-Mn Alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 247, p. 239-247, 1998.

CHEUNG, NOÉ.; FERREIRA, I. L.; PARIONA, M. M.; QUARESMA, J.M.V.; GARCIA, A.; Melt characteristics and solidification growth direction with respect to gravity affecting the interfacial heat transfer coefficient of chill castings, **Materials and Design**, v. 30, p. 3592–3601, 2009.

COUTHARD, J. O.; ELLIOT, R.; The Dependence of the Cellular Interface Structure in Dilute Binary Alloys on Solidification Conditions, **Journal of the Institute of Metals**, v. 95, p. 21-23, 1967.

DING, G. L.; TEWARI, S. N.; Dendritic Morphologies of Directionally Solidified Single Crystal Along Different Crystallographic Orientations, **Journal of Crystal Growth**, v. 236, p. 420-428, 2002.

DING, G.; HUANG, W. D.; HUANG, X.; LIN, X.; ZHOU, Y.; On Primary Dendritic Spacing During Unidirectional Solidification, **Acta Materialia**, v. 44, n. 9, p. 3705-3709, 1996.

DING, G.; HUANG, W. D.; LIN, X.; ZHOU, Y. Prediction of Average Spacing for Constrained Cellular/Dendritic Growth, **Journal of Crystal Growth**, v. 177, p.281-288, 1997.

DONS, A. L.; PEDERSEN, L.; ARNBERG, L.; The origin of ‘anomalous’ microsegregation in Al-Si foundry alloys - modelling and experimental verification. **Materials Science and Engineering A**, v. 271, p. 91-94, 1999.

DREVET, B.; NGUYEN-THI, H.; CAMEL, D.; BILLIA, B.; DUPOUY, M. D.; Solidification of Aluminum-Lithium Alloys near the Cell/Dendrite Transition-Influence of Solutal Convection, **Journal of Crystal Growth**, v. 218, p. 419-433, 2000.

DUPOUY, M. D.; CAMEL, D.; FAVIER, J. J.; Natural Convection in Directional Dendritic Solidification of Metallic Alloys—I. Macroscopic effects. **Acta Metallurgica**. v.37, p. 1143-1157, 1989.

DUPOUY, M. D.; CAMEL, D.; FAVIER, J. J.; Natural Convective Effects in Directional Dendritic Solidification of Binary Metallic Alloys - Dendritic Array Morphology. **Journal of Crystal Growth**, 126 (2-3), p. 480-492, 1993.

EDVANDERSSON, T.; FREDIKSSON, H.; SVENSSON, I.; A Study of the Solidification Process in Low-Carbon Manganese Steels, **Metals Science**, p. 298-306, 1976.

FENG, J.; HUANG, W. D.; LIN, X.; PAN, Q. Y.; LI, T.; ZHOU, Y. H.; Primary Cellular/Dendrite Spacing Selection of Al-Zn Alloy During Unidirectional Solidification, **Journal of Crystal Growth**, v. 197, p. 393-395, 1999.

FEURER, U.; Influence of Alloy Composition and Solidification Conditions on Dendrite Arm Feeding and Hot Tearing Properties of Aluminum Alloys. In: **Proceedings of the Symposium on Quality Control of Engineering Alloys**, p. 131-145, Delft - Holanda. 1977.

FLEMINGS, M. C.; **Solidification Processing**. New York: McGraw-Hill, 1974.

FLOOD, S. C.; HUNT, J. D.; Columnar and Equiaxed Growth I. A Model of a Columnar Front with a Temperature Dependent Velocity. **Journal of Crystal Growth**, v. 82, p. 543-551, 1987A.

FLOOD, S. C.; HUNT, J. D.; Columnar and equiaxed growth II. Equiaxed growth ahead of a columnar front. **Journal of Crystal Growth**, v. 82, p. 552-560, 1987B.

FREDRIKSSON, H.; OLSSON, A.; Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots. **Materials Science and Technology**, vol. 2, p. 508-516, 1986.

GANDIN, C.A.; From Constrained to Unconstrained Growth During Directional Solidification, **Acta Materialia**, v. 48, p. 2483-2501, 2000.

GANDIN, C.A.; ESHELMAN, M.; TRIVEDI, R.; Orientation Dependence of Primary Dendrite Spacing, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 2727-2739, 1996.

GARCIA, A.; **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. São Paulo: Editora da Unicamp, 2007.

GASIOR, W.; PSTRUS, J.; MOSER, Z.; KRZYZAK, A.; FITZNER, K. Interpretation and meaning of the diffusion coefficient in the solid Al-3.5Li alloy by measurement of the Li solute redistribution. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 24, p. 40-49, 2002

GOULART, P. R.; SPINELLI, J. E.; OSÓRIO, W. R. ; GARCIA , A.; Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings. **Materials Science and Engineering A** , v. 421, p. 245-253, 2006.

GILGIEN, P.; ZRYD, A.; KURZ, W. Microstructure Selection Maps for Al-Fe Alloys. **Acta Metallurgica et Materialia**. v. 43, n. 9, p. 3477-3487, 1995.

GREMAUD, M.; CARRARD, M.; KURZ, W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment, **Acta Metallurgica et Materialia**, v.38, n.12, p.2587-2599, 1990.

GRUGEL, R. N.; Secondary and Tertiary Dendrite Arm Spacing Relationships in Directionally Solidified Al-Si Alloys, **Journal of Materials Science**, p. 677-683, 1993.

GRIGER, A.; STEFÁNIAY, V.; KOVÁCS-CSETÉNYI, E.; TURMEZEY T.; Formation and Transformation of Binary Intermetallic Phases in High Purity Al-Fe Alloys, **Key Engineering Materials**, v. 44 & 45, p.17-30, 1990.

GÜNDÜZ, M.; ÇARDILI, E.; Directional Solidification of Aluminium–Copper Alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327 (2), p. 167–185, 2002.

HASENCLEVER, J. Microstructure and Properties of AlFe-Alloys (AA1050- AA8021) for Packaging. *Materials Forum*. V. 28, p. 867-872, 2004.

HENGZHI, F.; XINGGUO, G.; High Rate Directional Solidification and its Application in Single Crystal Super Alloys. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, p. 197-204, 2001.

HORWATH, J. A.; MONDOLFO, L. F.; Dendrite Growth, **Acta Metallurgica**, v. 10, p.1037-1042, 1962.

HUI, J.; TIWARI, R.; WU, X.; TEWARI, S. N.; TRIVEDI, R.; Primary Dendrite Distribution and Disorder During Directional Solidification of Pb-SbAlloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.33A, p. 3499-3510, 2002.

HUNT, J. D.; LU, S. Z.; Numerical Modeling of Cellular Array Growth: Spacing and Structure Predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 611-623, 1996.

HUNT, J. D.; Cellular and Primary Dendrite Spacings, **International Conference on Solidification and Casting of Metals**, London, *Metals Society*, p. 3-9, 1979.

HUNT, J. D.; Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutetic, **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 75-83, 1984.

JACKSON, K. A.; HUNT, J. D.; UHLMANN, D. R.; SEWARD, T. P.; On Origin of Equiaxed Zone in Castings, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME** v. 236 (2): p. 149-158, 1966.

JACOBI, H.; PITTSCH, W.; Investigation of the Crystallization Sequence During Solidification of Low Alloy Steel, **Archiv Eisenhüttenwes**, v. 46, p. 417, 1975.

JACOBI, H.; SCHWERDTFEGER, K.; Dendrite Morphology of Steady-State Unidirectional Solidified Steel, **Metallurgical Transactions A**, v. 7, p. 811-820, 1976.

JONG, S. H.; HWANG, W. S.; Study of Functional Relationship of Fraction of Solid with Temperature in Mushy Range for A356 Al Alloys, **AFS Transactions**, v. 100, p. 1067-1077, 1992.

KAUERAUF, B.; ZIMMERMANN, G.; REX, S.; BILLIA, B.; JAMGOTCHIAN, H.; HUNT, J. D.; Directional Cellular Growth of Succinonitrile-0,075wt% Acetone Bulk Samples part 2: Analysis of Cellular Pattern, **Journal of Crystal Growth** v. 223, p. 277-284, 2001.

KEONG, P.G., SAMES, J.A., ADAM, C.M., SHARP, R.M. Influence of Various Elements on Al-Al₆Fe Eutectic System, **International Conference on Solidification and Casting of Metals**, Londres, The Metals Society, p. 110-114, 1979.

KIRKALDY, J. S.; LIU, L. X.; KROUPA, A.; Thin Film Forced Velocity Cells and Cellular/Dendrites - I. Experiments, **Acta Metallurgica Materialia**, v. 43, n. 8, p. 2891-2904, 1995.

KURZ, W.; FISHER, D. J.; Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing, **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 11-20, 1981.

KURZ, W.; FISHER, D. J.; **Fundamentals of Solidification**. Switzerland: Trans Tech Public., 1984 / 1986 / 1989 / 1992, p.85-90.

LAKNER, J.; Non-equilibrium Solubility of Iron in Aluminium, **Key Engineering Materials**, v. 44 & 45, p.135-146, 1990.

LAPIN, J.; KLIMOVA, A.; VELISEK, R.; KURSA.; Directional Solidification of Ni-Al-Cr-Fe Alloy, **Scripta Materialia**, v. 37, n. 1, p. 85-91, 1997.

LEE, S. M.; O'REILLY, K. A. Q.; CANTOR, B.; HONG, C. P.; Microstructural Transitions in Al-Cu Ribbons Manufactured by Planar Flow Casting, **Materials Science and Engineering A**, v. 249, p.233-240, 1998.

LIANG, D; H. JONES.; The Effect of Growth Velocity on Growth Temperature of the Al-Al₃Fe and Al-Al₆Fe Eutectics. **Zeit Metallkunde**, v. 83, p. 224-226, 1992.

LIANG, D.; GILGIEN, P.; JONES, H.; Effect of Silicon Alloying Additions on Growth Temperature and Primary Spacing of Al₃Fe in Al-8wt%Fe Alloy", **Scripta Materialia**, v.32, p.1513-1518, 1995.

LI, J.; YANG, G.; ZHOU, Y.; Mode of Dendrite Growth in Undercooled Alloy Melts, **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 1, p. 141-148, 1998.

LI, M.; MORI, T.; IWASAKI, H.; Effect of Solute Convection on the Primary Arm Spacing of Pb-Sn Binary Alloys During Upward Directional Solidification, **Materials Science and Engineering A**, v. 265, p. 217-223, 1999.

LI, Q.; BECKERMANN, C.; Evolution of the Side Branch Structure in Free Dendritic Growth, **Acta Materialia**, v. 47, n. 8, p.2345-2356, 1999.

LIMA, M. S. F.; GOLDENSTEIN, H.; Morphological Instability of the Austenite Growth Front in a Laser Remelted Iron-Carbon-Silicon Alloy, **Journal of Crystal Growth**, v. 208, pp. 709-716, 2000.

LIN, X.; HUANG, W.; FENG, J.; LI, T.; ZHOU; Y. H.. History-Dependent Selection Primary Cellular/Dendritic Spacing During Unidirectional Solidification in Aluminum Alloys, **Acta Materialia**, v. 47, n. 11, p. 3271-3280, 1999.

MAHAPATRA R. B.; WEINBERG F.; The Columnar to Equiaxed Transition in Tin-Lead Alloys, **Metallurgical Transactions B**, v. 18B, p. 425-432, 1987.

MARTORANO, M. A.; CAPOCCHI, J. D. T.; Mathematical Modelling of Microsegregation in Eutectic and Peritectic Binary Alloys. **Materials Science and Technology**, v.16, p. 483-490, 2000A.

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, p. 3137-3147, 2000B.

MIKI, I.; KOSUGE, H.; NAGAHAMA, K. Supersaturation and Decomposition of Al-Fe Alloys During Solidification, **Journal of the Japan Institute of Metals**, v.25, p. 1, 1975.

MONDOLFO, L. F. **Aluminum alloys : structure and properties**. Butterworths, 1976

McCARTNEY, D. G.; HUNT, J. D.; Measurements of Cells and Primary Dendrite Arm Spacing in Directionally Solidified Aluminium alloys, **Acta Metallurgica**, v. 29, p. 1851-1863, 1981.

MORTENSEN, A.; On the Rate of Dendrite Arm Coarsening, **Metallurgical Transactions A**, v. 22, p. 569-567, 1991.

MUOJEKWU, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K.; Heat transfer and microstructure during the early stages of metal solidification, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 26B, p. 361-382, 1995.

NBR 6152 -Materiais metálicos – Ensaio de Tração à Temperatura Ambiente, 2002.

O'DELL, S. P.; DING, G. I.; TEWARI, S. N.; Cell/Dendrite Distribution Directionally Solidified Hypoeutectic Pb-Sb Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, p. 2159-2165, 1999.

OHNO, A.; Formation Mechanism of the Equiaxed Chill Zone in Ingots. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 10, p. 459, 1976.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K.; Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 129, p. 137-146, 1975.

OSÓRIO, W. R. R.; **Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000, Dissertação de Mestrado.

OSÓRIO W. R. R.; GARCIA, A.; Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification conditions, **Materials Science and Engineering A**, v. 325, p. 103-111, 2002.

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, p.703 - 709, 2003.

OSÓRIO, W. R. R.; GOULART, P.R.; SANTOS, G.A.; MOURA NETO, C.; GARCIA, A. Effect of Dendritic Arm Spacing on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Al 9wt pct Si and Zn 27wt pct Al Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.37A, p. 2525-2538, 2006.

PERES, M. D.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Macrostructural and Microstructural Development in Al-Si Alloys Directionally Solidified Under Unsteady-State Conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, p.168, 2004.

PILLING, J.; HELLAWEL, A.; Mechanical Deformation of Dendrites by Fluid Flow, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p.229-233, 1999.

POIRIER, D.R.; YEUN, K.; MAPLES, A. C.; A Thermodynamic Prediction for Microporosity Formation in Aluminium-Rich Al-Cu Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 18, p. 1979-1987, 1987.

QUARESMA, J. M. V.; SANTOS, C. A.; TOSETTI, J. P. V.; SPIM JÚNIOR, J. A.; GARCIA, A.; Correlação entre Microestrutura e Parâmetros Térmicos no Lingotamento Contínuo de Tiras Finas de Aços. **54 ° Congresso Anual da ABM, São Paulo. Proceedings.** São Paulo: ABM, 1999.

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

RIOS, C. T.; CARAM, R.; Primary Dendrite Spacing as a Function of Directional Solidification Parameters in a Al-Si-Cu, **Journal of Crystal Growth**, v. 174, p. 65-69, 1997.

ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Thermal Parameters Affecting Spacing and Cellular/Dendritic Transition During Unsteady-State Solidification Sn-Pb Alloys, **In: VI Encuentro de Ingenieria de Materiales (CD-Rom)**, Havana-Cuba, 2002.

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

ROCHA, O. F. 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, 2003B.

ROOY, E. L.; **Aluminum and aluminum alloys**, **ASM Casting - Metals Handbook**, v. 15, p. 743-770, 1988.

ROSA, D.M.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I.L.; GARCIA, A.; Cellular growth during transient directional solidification of Pb-Sb alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, p. 227-238, 2006.

SÁ, F.; ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Espaçamentos Dendríticos Terciários na Solidificação em Condições de Fluxo de Calor Transitório, **Anais do 10º Seminário de Metais não Ferrosos da ABM**, São Paulo-SP, p. 207-216, 2002.

SÁ, F.; ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-State Directional Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 373, p. 131-138, 2004.

SANTOS, C. A.; **Influências das Taxas Direcionais de Resfriamento na Evolução da Solidificação em Sistemas Metal/Molde**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, Dissertação de Mestrado.

SIMENSEN, C. J.; FARTUM, P.; ANDERSEN, A.; Analysis of Intermetallic Particles in Aluminium by Dissolution of the Sample in Butanol. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 319 , p. 286-292, 1984.

SIMENSEN, C. J.; SPJELKAVIK, A.; Analysis of Oxides, Carbides and Iron-Rich Particles in Magnesium. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 300 , p. 177-182, 1980.

SIQUEIRA, C. A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 33, p. 2107-2118, 2002.

SIQUEIRA, C. A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A.; The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn-Pb alloys, **Journal Alloys and Compounds**, v. 351, p. 126-134, 2003.

SOUTHIN, R. T.; Discussion of Influence of mechanical stirring on columnar to equiaxed transition in aluminum-copper alloys, **Transactions of the Metallurgical of Society AIME**, vol. 242 (10), p. 2240, 1968.

SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A.; Influence of Melt Convection on the Columnar to Equiaxed Transition and Microstructure of Downward Unsteady-State Directionally Solidified Sn-Pb Alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 384, p. 217-226, 2004A.

SPINELLI, J. E.; ROSA, D. M.; FERREIRA, I.L.; GARCIA.; A. Influence of Melt Convection on Dendritic Spacings of Downward Unsteady-State Directionally Solidified Al-Cu Alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 383/2, p. 271-282, 2004B.

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

SPITTLE, J. A.; LLOYD, D. M.; Dendrite Arm Spacing in Hypoeutectic Pb-Sb Alloys Directionally Solidified Under Steady and Non-steady Conditions, **Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals**, p. 15-20, 1979.

SU, R. J.; OVERFELT, R. A.; JEMIAN, W. A.; Microstructural and Compositional Transients During Accelerated Directional Solidification of Al-4.5 wt pct Cu. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.29A, p. 2375-2381, 1998.

SURI, V. K.; EL-KADDAH, N.; BERRY, J. T.; Control of Macrostructure in Aluminum Casting, Part I: Determination of Columnar/Equiaxed Transition for Al-4,5%Cu Alloy. **AFS Transactions**, v. 99, p. 187-191, 1991.

TANAKA, T.; Lida, T.; Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys, **Steel Research** 65 (1), p. 21-28, 1994

TANAKA, T.; Hack, K.; Iida, T.; Hara, S.; Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures, **Zeitschrift für Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques** 87 (5), p. 380-389, 1996

TANAKA, T.; Hack, K.; Hara, S.; Use of thermodynamic data to determine surface tension and viscosity of metallic alloys, **MRS Bulletin** 24 (4), p. 45-50, 1999

TEWARI, S. N.; CHOPRA, M. A.; Break-down of a Planar Liquid-Solid Interface During Directional Solidification; Influence of Convection, **Journal of Crystal Growth**, v. 118, p. 183-192, 1992.

Thermo-calc Software, v.4, Stockholm, Sweden, 2008

THOMAS, R.W.; CAMA, H.; EVANS, P.V.; HUNT, J.D. A Study of the Phases Found in Al Rich Al-Fe Alloys. **Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing**, Sheffield –UK, p. 559-563, 1997.

TIEDJE, N.; HANSEN, P. N.; PEDERSEN, A. S.; Modeling of Primary and Secondary Dendrites in a Cu-6 wt pct Sn Alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 4084-4093, 1996.

TRIVEDI, R.; Interdendritic Spacings. A Comparison of Theory and Experiment, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 15A, n. 6, p. 977-982, 1984.

TRIVEDI, R.; LIU, S.; MAZUMBER, P.; SIMSEK, E.; Microstructure Development in the Directionally Solidified Al-4.0 wt% Cu Alloy System, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, p. 309-320, 2001.

TUNCA, N.; SMITH, R. W.; Variation of Dendrite Arm Spacing in Al-rich Zn-Al off- Eutectic Alloys, **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 111-120, 1988.

VOLLER, V. R.; SWAMINATHAN, C. R.; General Source-Based Method for Solidification PhaseChange, **Numerical Heat Transfer**, v. 19, p. 175-189, 1991.

Walton, D.; Chalmers, B.; The Origin of the Preferred Orientation in the Columnar Zone of Ingots. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 215, p. 447, 1959.

Wan, X.; Han, Q.; Hunt, J. D.; Different Growth Regimes During Directional Dendritic Growth, **Acta Materialia**, v. 45, n. 10, p. 3975-3979, 1997.

WANG, L.; MAKHLOUF, M.; APELIAN, D.; Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. **International Materials Reviews**. Vol 40 n. 6 p 221-238 .1995

YOUNG, K. P.; KIRKWOOD, D. H.; The Dendrite Arm Spacing of Aluminium-Cooper Alloys Solidified under Steady-State Conditions, **Metallurgical Transactions**, v. p. 871-878, 1975.

YU, L.; DING, G. L.; REYE, J.; OJHA, S. N.; TEWARI, S. N.; Cellular/Dendritic Array Morphology During Directional Solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb Alloy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, p. 2463-2471, 1999.

YOUNG, R.M.K.; CLYNE, T.W. An Al-Fe Intermetallic Phase Formed During Controlled Solidification. **Scripta Metallurgica**, v. 15, p. 1211-1216, 1981.

ZEIGLER, P.P.; ROBERTS, S. G. **Aluminum Electrical Conductor and Process for Making the Same**. United States Patent Office 3827917. 1974.

ZIV, I.; WEINBERG, F.; The columnar-to-equiaxed transition in Al 3 Pct Cu, **Metallurgical Transactions B**, v. 20B, p. 731-734, 1989.

ÍNDICE

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiv
Sumário	xvii
CAPÍTULO 1	
1- Introdução	1
1.1 - Considerações Iniciais	1
1.2 - Objetivos	5
CAPÍTULO 2	
2 - Revisão da Literatura	7
2.1 - Variáveis Térmicas de Solidificação	7
2.2 - Tipos de Dispositivos para Solidificação Unidirecional Transitória	10
2.2.1 - Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente	10
2.2.2 - Solidificação Unidirecional Vertical Descendente	11
2.2.3 - Solidificação Unidirecional Horizontal	13
2.3 - Macroestrutura	14
2.3.1 - Zona Coquilhada	15
2.3.2 - Zona Colunar	15
2.3.3 - Zona Equiaxial Central	16
2.3.4 - A Transição Colunar - Equiaxial (TCE)	16
2.4 - Microestruturas	18
2.5 - Leis de Crescimento Celular e Dendrítico	21
2.5.1 – Espaçamentos Celulares e Dendríticos Primários	24
2.5.2 - Espaçamentos Dendríticos Secundários	36
2.5.3 - Espaçamentos Dendríticos Terciários	39
2.6 - Correntes Convectivas e Estrutura Dendrítica	41

CAPÍTULO 3	
3 – Ligas Al-Fe	43
CAPÍTULO 4	
4 - Materiais e Métodos	52
4.1 - Planejamento Experimental	52
4.2 - Aparato Experimental de Uso Comum	54
4.2.1 - Acessórios e Equipamentos para Obtenção das Ligas	54
4.2.2 - Acessórios e Equipamentos para Controle das Temperaturas	56
4.2.3 - Utensílios Operacionais	57
4.3 – Resumo dos Experimentos Realizados	57
4.4 - Elaboração das Ligas em Estudo	60
4.4.1 - Confirmação da Concentração de Ferro nas Ligas Hipoeutéticas Al – Fe	64
4.5 - Procedimento Experimental para a Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por Posições Específicas	65
4.6 - Procedimentos Experimentais para Caracterização das Estruturas de Solidificação	67
4.6.1 - Análise Macrográfica	67
4.6.2 - Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Celulares	68
4.6.2.1 – Determinação das Propriedades Termofísicas	71
4.7 – Identificação dos Intermetálicos	75
4.8 – Ensaio de Resistência à Tração	81
4.8.1 – Determinação do Limite de Resistência à Tração e do Limite de Escoamento	81
4.9 - Procedimentos para Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor (h_g)	82
4.10 - Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação	82
4.10.1 - Tempos de Passagem da Isoterma <i>Liquidus</i> (t_L)	82
4.10.2 - Velocidade de Deslocamento da Isoterma <i>Liquidus</i> (V_L)	83
4.10.3 - Taxas de Resfriamento (\dot{T})	83
CAPÍTULO 5	
5 - Resultados e Discussões	85
5.1 – Cálculo das Propriedades Termofísicas	85
5.2 - Curvas de Resfriamento do Al Puro e das Ligas Al-Fe	86

5.3 - Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h_g)	89
5.4 - Tempo de Passagem das Isotermas por Posições Específicas	94
5.5 - Velocidade da Isotherma <i>Liquidus</i>	97
5.6 - Determinação das Taxas de Resfriamento	101
5.7 - Estruturas de Solidificação	104
5.7.1 - Estruturas de Solidificação - Macroestruturas	104
5.7.2 - Estruturas de Solidificação - Microestruturas	105
5.8 - Espaçamentos Celulares (λ_1)	107
5.9 - Intermetálicos	111
5.9.1 – Intermetálico de equilíbrio	111
5.9.2 – Intermetálico metaestável	114
5.10 – Comparações com Modelos de Crescimento Celular da Literatura	122
5.11 - Correlação entre Espaçamentos Celulares e o Limite de Resistência à Tração	124
5.12 – Análise das Fraturas dos Corpos de Prova dos Ensaios de Resistência à Tração	131
5,13 - Publicações/Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa	135
5.13.1 – Artigos	135
5.13.2 – Trabalho em Congresso	136
5.13.3 - Seminário	136
5.13.4 - Outros	137
CAPÍTULO 6	
6 - Conclusões e Sugestões para Próximos trabalhos	138
6.1 - Conclusões	138
6.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros	142
Referências	143