

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR JOSÉ EDUARDO SPINELLI
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 22/02/2005

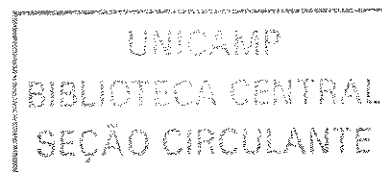
Amauri Garcia
ORIENTADOR

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

Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb

Autor: José Eduardo Spinelli
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

04/2005



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

Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb

Autor: José Eduardo Spinelli
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

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

Trabalho Final de Doutorado apresentado à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005
SP – Brasil

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	
	F/UNICAMP
	Sp46i
V	EX
TOMBO BC/	63594
PROC.	16 P. 00086-05
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	12/05/05
Nº CPD	

BIBID - 349302

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

Spinelli, José Eduardo
Sp46i Influência da convecção no líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb / José Eduardo Spinelli.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

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

1. Calor – Convecção natural. 2. Solidificação. 3. Microestrutura. 4. Calor – Transmissão. 5. Modelos matemáticos. 6. Metais não ferrosos – Metalografia. 7. Ligas (Metalurgia). I. Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Influence of Melt Convection on Thermal and Structural Variables of Downward Unsteady-State Directionally Solidified Sn-Pb Alloys

Palavras-chave em Inglês: Natural convection, Solidification, Microstructure, Heat transfer, Mathematical models, Nonferrous metals – Metallography e Metallic alloys

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutorado em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Célia Marina de Alvarenga Freire, Paulo Roberto Mei, Carlos de Moura Neto e Francisco Cristóvão Lourenço de Mello

Data da defesa: 22/02/2005

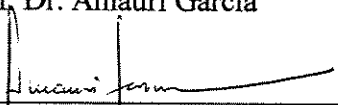
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Trabalho Final de Doutorado

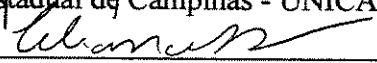
**Influência da Convecção no Líquido nas
Variáveis Térmicas e Estruturais na
Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb**

Autor: José Eduardo Spinelli

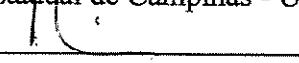
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia



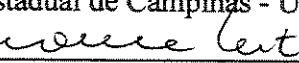
Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



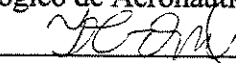
Prof.^a. Dr.^a. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



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



Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Mello
Centro Técnico Aeroespacial - CTA

Campinas, 22 de fevereiro de 2005

500569394

DEDICATÓRIA

Aos entes queridos:

Cláudio (pai),

Irene (mãe),

Marcos (irmão) e

à minha querida esposa Ana Cláudia.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Amauri Garcia, pela oportunidade dada e pela confiança depositada. Além das contribuições extremamente importantes ao longo da realização desse trabalho e dos exemplos positivos transmitidos no dia a dia.

À minha esposa Ana Cláudia, pessoa extremamente paciente e suporte constante nos momentos de fraqueza, sempre com palavras de apoio e otimismo.

Aos colegas do GPS (Grupo de Pesquisa em Solidificação): MC. Alexandre Pitol Boeira, Dr. Carlos Alexandre dos Santos, Dr. Cláudio Alves Siqueira, MC. Daniel Monteiro Rosa, Dr. Eduardo Netto de Souza, Dr. Fernando Antônio de Sá, Dr. Ivaldo Leão Ferreira, Dr. Manoel Diniz Peres, Dra. Maria Aparecida Pinto, Eng. Newton Silva Santos, Dr. Noé Cheung, Dr. Otávio Rocha, Dr. Wislei Riuper Ramos, pelas contribuições enriquecedoras e pelo companheirismo.

Aos primeiros e maiores educadores da minha vida: meus pais Cláudio Silvério Spinelli e Irene Camilo Spinelli. E aos grandes incentivadores, Dorotea Neves Franco e Amilton Florentino Franco.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pela bolsa concedida e pelo respaldo técnico concedido por intermédio do assessoramento científico.

*"Há homens que lutam um dia e são bons.
Há outros que lutam um ano e são melhores.
Há os que lutam muitos anos e são muito bons.
Porém, há os que lutam toda a vida.
Esses são os imprescindíveis."*

Bertolt Brecht.
Poeta e Teatrólogo alemão (1898-1956)

RESUMO

Spinelli, José Eduardo, *Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 169 p. Trabalho Final de Doutorado.

Poucos estudos têm analisado os efeitos da convecção no líquido interdendrítico, bem como a influência da direção de crescimento em relação à gravidade nas variáveis térmicas e estruturais durante a solidificação. Neste trabalho, foi utilizado um dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente, constituído por uma lingoteira de aço inoxidável com diâmetro interno de 60 mm, 157 mm de comprimento e 9 mm de espessura. Na parte superior, foi posicionada uma câmara de refrigeração a água do mesmo material do molde e com espessura útil de 3,0 mm. Após a obtenção dos lingotes e registrados os respectivos perfis térmicos experimentais, foram determinadas as variáveis térmicas de solidificação: coeficiente de transferência de calor metal/molde, velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus*, gradientes térmicos e taxas de resfriamento para a solidificação unidirecional descendente de ligas hipoeutéticas do sistema Sn-Pb (Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn20%Pb). Estas variáveis térmicas são confrontadas com as previsões teóricas de um modelo numérico de solidificação e, em seguida, correlacionadas com os parâmetros estruturais: espaçamentos dendríticos primários, secundários e transição colunar/equiaxial (TCE). Dessa forma, são determinadas equações experimentais de crescimento para a solidificação descendente e verificado um critério de previsão da TCE. Realiza-se também uma análise comparativa dos presentes resultados com aqueles obtidos para solidificação vertical ascendente de ligas de mesma composição. Os resultados comparativos mostram que o efeito convectivo estimula a ocorrência da TCE e ainda é responsável por uma sensível redução dos espaçamentos dendríticos primários. As previsões teóricas de modelos de crescimento dendrítico representativos da literatura são confrontadas com os resultados experimentais.

Palavras-Chave: Solidificação Unidirecional Descendente, Transição Colunar/Equiaxial, Espaçamentos Dendríticos, Ligas Sn-Pb, Convecção no Líquido.

ABSTRACT

Spinelli, José Eduardo, *Influence of Melt Convection on Thermal and Structural Variables of Downward Unsteady-State Directionally Solidified Sn-Pb Alloys*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005. 169 p. Tese (Doutorado)

Only a few studies have reported influences of interdendritic convection and growth direction on dendrite arm spacings. A downward directional solidification apparatus was used having a stainless steel split mold with an internal diameter of 60 mm, height 157 mm and a 9 mm wall thickness. The upper part of the split mold was closed with a water-cooling chamber made of stainless steel, with a wall thickness of 3 mm. A combined theoretical and experimental approach is developed to quantitatively determine the solidification thermal parameters: transient heat transfer coefficients, tip growth rates, thermal gradients and cooling rates during downward unsteady state solidification of hypoeutectic Sn-Pb alloys. The resulting thermosolutal convection can start in the melt both within the interdendritic region and ahead of the dendrite array. The experimental results have shown that melt convection may be causing pileup of fractioned dendritic arms, which must stimulate the CET occurrence. The results have supported a criterion recently proposed based on a critical tip cooling rate. For upward unidirectional condition this critical value was found to be about 0.014 K/s for hypoeutectic Sn-Pb alloys. In the present study, in conditions of downward solidification, melt convection seems to favor the structural transition, which is anticipated and occurs for a critical cooling rate of about 0.03 K/s, for any of three hypoeutectic alloys experimentally examined. Primary dendritic arm spacings have been affected by the direction of growth, decreasing in conditions of downward vertical solidification when compared with those grown vertically upwards. The main predictive theoretical models for dendritic spacings are compared with the experimental observations.

Keywords: Downward unsteady-state solidification, Columnar to equiaxed transition, Dendrite arm spacings, Sn-Pb alloys, Melt convection.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	IX
NOMENCLATURA	X
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Comportamentos Térmico e Estrutural na Solidificação de Metais e Ligas	1
1.2. Objetivos.....	5
CAPÍTULO 2	7
VARIÁVEIS TÉRMICAS, MACROESTRUTURA E MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO	7
2.1. Variáveis Térmicas	7
2.1.1. Considerações Iniciais	7
2.1.2. Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente.....	11
2.1.3. Solidificação Unidirecional Vertical Descendente	13
2.1.4. Solidificação Unidirecional Horizontal	14
2.2. Macroestrutura.....	15
2.2.1. Influência dos Parâmetros de Solidificação.....	17
2.2.2. Origem dos Núcleos e Crescimento dos Grãos Equiaxiais.....	19
2.2.3. A Transição Colunar/Equiaxial (TCE)	23
2.3. Microestrutura	36
2.3.1. Mecanismos de Formação da Microestrutura.....	39
2.4. Leis de Crescimento Dendrítico	40
2.4.1. Espaçamentos Dendríticos Primários	42
2.4.1.1 – Modelos Teóricos Desenvolvidos para Condições de Fluxo de Calor Estacionário.....	43

2.4.1.2 – Modelos Teóricos Desenvolvidos para Condições de Fluxo de Calor Transitório	45
2.4.2. Espaçamentos Dendríticos Secundários	49
2.4.3. Leis Experimentais de Crescimento Dendrítico para Solidificação Transitória	54
CAPÍTULO 3	57
CONVECÇÃO NO METAL LÍQUIDO E ANÁLISE NUMÉRICA DA SOLIDIFICAÇÃO	57
3.1. Fragmentação de Ramificações Dendríticas	57
3.2. Correntes Convectivas e Estrutura Dendrítica	59
3.3. Correntes Convectivas Influenciando na Segregação de Solutos	63
3.4. Modelo Matemático da Solidificação	67
CAPÍTULO 4	77
Materiais e Métodos	77
4.1. Projeto do Dispositivo de Solidificação Descendente	78
4.2. Equipamentos e Materiais Utilizados	86
4.3. Formulação das Ligas	94
4.4. Procedimento Experimental para Determinação de Variáveis Térmicas de Solidificação	98
4.5. Caracterizações Micro e Macroestruturais	102
CAPÍTULO 5	106
Resultados e Discussões	106
5.1. Considerações Iniciais	106
5.2. Determinação dos Parâmetros Térmicos e Correlação com a Transição Colunar/Equiaxial (TCE)	107
5.3. Correlação entre as Variáveis Térmicas de Solidificação e os Espaçamentos Interdendríticos (λ_1 , λ_2)	123
CAPÍTULO 6	151
Conclusões	151
Sugestões para Trabalhos Futuros	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155
Artigos Gerados Desta Tese	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. (a) Grãos cristalinos originando-se a partir de núcleos pré-dendríticos, delimitados por contornos de grão (Garcia, 2001); (b) Ramificações dendríticas caracterizadas por espaçamentos interdendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) (Heike, 2004).....	3
Figura 1.2. Morfologias da interface de crescimento na solidificação de ligas Sn-Pb: (a) Celular; (b) Transição celular/dendrítica e (c) Dendrítica (Rocha, 2003).	4
Figura 2.1. Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal.....	7
Figura 2.2. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra.....	9
Figura 2.3. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.....	10
Figura 2.4. Dispositivo de solidificação vertical ascendente.....	13
Figura 2.5. Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.....	15
Figura 2.6. (a) Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais; (b) macroestrutura de um lingote de alumínio de seção quadrada (Garcia, 2001).....	16
Figura 2.7. Seqüência da solidificação (a→b→c→d) de solução de cloreto de amônia e água em lingoteira de alumínio com janela de observação de quartzo (Garcia, 2001).....	20
Figura 2.8. Esquema representativo da transição colunar/equiaxial.....	24
Figura 2.9. (a) Detalhe da região de fratura de uma plataforma de palheta de turbina; (b) reconstituição via processamento a laser e; (c) macroestrutura resultante.....	25
Figura 2.10. Diagrama esquemático (proposto por Burden e Hunt (1975)) das temperaturas das pontas das dendritas, em função da velocidade de crescimento para diferentes gradientes de temperatura (G), apresentando a variação nas temperaturas das dendritas colunares e cristais equiaxiais.....	28
Figura 2.11. Esquematização do critério teórico-experimental proposto por Siqueira (2002 e 2003).....	35
Figura 2.12. Representação esquemática de microestrutura de fundidos.....	37
Figura 2.13. 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.....	39

Figura 2.14. Esquema representativo dos espaçamentos interdendríticos e intercelulares: (a) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 ; b) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_1 e (c) Seção longitudinal de uma estrutura celular para medição de λ_c	40
Figura 3.1. Etapas da criação de grãos equiaxiais através da fragmentação de braços dendríticos.....	59
Figura 3.2. Densidades das fases líquida e sólida durante solidificação para o sistema Sn-Pb....	61
Figura 3.3. Medidas dos espaçamentos primários para ligas Al-Cu solidificadas na Terra e no Espaço.....	62
Figura 3.4. Representação esquemática dos perfis de temperatura, composição e densidade na região pastosa e no líquido à frente da interface sólido/líquido, para um crescimento celular durante a solidificação unidirecional: (a) descendente e, (b) ascendente de ligas Pb-Sn.....	64
Figura 3.5. Diagrama esquemático da influência da velocidade de solidificação nos perfis de soluto durante a solidificação unidirecional de ligas Pb-Sn.....	66
Figura 3.6. Influência da convecção sobre o perfil de soluto no sólido: a) Solidificação em equilíbrio; b) Solidificação com segregação e convecção normais; c) Solidificação sob agitação moderada do líquido; d) Idem anterior, sob forte agitação (Müller, 2002).....	67
Figura 3.7. Representação esquemática do problema.....	68
Figura 3.8. Fluxo de calor através da interface metal/molde.....	71
Figura 3.9. Resistências térmicas na interface metal/molde em molde refrigerado.....	72
Figura 3.10. Software Genesiswin32: tela de seleção e inserção das propriedades termofísicas para as ligas simuladas.....	74
Figura 3.11. Software Genesiswin32: tela de execução do programa, com opções de escolha dos parâmetros de simulação, e inserção dos dados de vazamento bem como dos valores de h_i	74
Figura 3.12. Software Genesiswin32: tela final de emissão de relatório com todos os parâmetros resultantes da simulação.....	75
Figura 3.13. Curvas de resfriamento experimentais e simuladas numericamente da liga Al-4,5%Cu (Ferreira, 2004).....	76
Figura 4.1. Fluxograma representativo das etapas executadas durante o procedimento experimental deste trabalho. P - posição da isoterma <i>liquidus</i> ; V_L - velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> ; G_L - gradiente de temperatura frente a isoterma <i>liquidus</i> ; $\dot{T}$ - taxa de resfriamento.....	78
Figura 4.2. Detalhes estruturais do dispositivo de solidificação vertical descendente.....	79
Figura 4.3. (a) Detalhes construtivos dos suportes refratários para resistências, da camada refratária moldada e das duas zonas de aquecimento; (b) Desenho técnico mecânico dos suportes concebido pelo aplicativo <i>AutoCAD 14.0</i>	82
Figura 4.4. (a) Componentes construídos para utilização no experimento; (b) Projeto técnico mecânico concebido pelo aplicativo <i>AutoCAD 14.0</i>	83

Figura 4.5. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos.....	84
Figura 4.6. Montagem definitiva para execução do experimento.....	85
Figura 4.7. Comparação entre montagens da câmara de refrigeração com e sem guia de posicionamento.....	85
Figura 4.8. Representação esquemática do banco experimental: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Metal líquido; 10. Controle de potência do forno.....	86
Figura 4.9. (a) Balança eletrônica e digital; (b) Cadinho de grafite; e (c) Forno elétrico tipo Mufla.....	89
Figura 4.10. (a) Termopar tipo J com cabo de compensação, acoplado a um conector; (b) <i>Software</i> para monitorização das temperaturas e fornecimento dos perfis térmicos.....	90
Figura 4.11. Procedimentos sequenciais de (a) elaboração da liga; (b) vazamento; (c) e (d) montagem, (e) refusão do material e (f) início do processo de solidificação dentro do dispositivo de solidificação descendente.....	92
Figura 4.12. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Sn-Pb.....	93
Figura 4.13. Temperaturas <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> em função do teor de C_0 na liga (fornecidas pelo Thermo-Calc).....	94
Figura 4.14. Relação entre a curva de resfriamento e o diagrama de fases do sistema Sn-Pb.....	95
Figura 4.15. Aferição da liga Sn5%Pb por meio da curva de resfriamento.....	96
Figura 4.16. Aferição da liga Sn15%Pb por meio da curva de resfriamento.....	96
Figura 4.17. Aferição da liga Sn20%Pb por meio da curva de resfriamento.....	97
Figura 4.18. Ficha de resultados da análise química segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X para a liga Sn5%Pb.....	97
Figura 4.19. Ficha de resultados da análise química segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X para a liga Sn15%Pb.....	98
Figura 4.20. Ficha de resultados da análise química segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X para a liga Sn20%Pb.....	98
Figura 4.21. Técnica adotada e detalhe do posicionamento dos sete termopares de monitorização.....	100
Figura 4.22. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas.....	101
Figura 4.23. Lingote obtido pronto para corte e análise metalográfica.....	103
Figura 4.24. Esquema representativo das possíveis técnicas a serem utilizadas para quantificar os espaçamentos interdendríticos: (a) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 ; b) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_1 e (c) Representação esquemática das três diferentes formas de distribuição dos espaçamentos dendríticos primários.....	103
Figura 5.1. Fluxograma representativo da sequência de análises dos resultados.....	106

Figura 5.2. Perfil térmico experimental de Temperatura X Tempo para 7 diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para liga Sn5%Pb.....	107
Figura 5.3. Perfil térmico experimental de Temperatura X Tempo para 7 diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para liga Sn15%Pb.....	108
Figura 5.4. Perfil térmico experimental de Temperatura X Tempo para 7 diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para liga Sn20%Pb.....	108
Figura 5.5. Curvas de resfriamento experimental e simulada para um termopar a 5 mm da interface metal/câmara, liga Sn5%Pb.....	109
Figura 5.6. Curvas de resfriamento experimental e simulada para um termopar a 5 mm da interface metal/câmara, liga Sn15%Pb.....	109
Figura 5.7. Curvas de resfriamento experimental e simulada para um termopar a 5 mm da interface metal/câmara, liga Sn20%Pb.....	110
Figura 5.8. Comparação de perfis de h_i para as ligas analisadas.....	110
Figura 5.9. Posição da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo, para a liga Sn5%Pb.....	111
Figura 5.10. Posição da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo, para a liga Sn15%Pb.....	112
Figura 5.11. Posição da isoterma <i>liquidus</i> em função do tempo, para a liga Sn20%Pb.....	112
Figura 5.12. Macroestrutura da liga Sn5%Pb, para molde polido e $T_v = 232^\circ\text{C}$	114
Figura 5.13. Macroestrutura da liga Sn15%Pb, para molde polido e $T_v = 218^\circ\text{C}$	115
Figura 5.14. Macroestrutura da liga Sn20%Pb, para molde polido e $T_v = 211^\circ\text{C}$	116
Figura 5.15. Macroestrutura da liga Sn15%Pb, para molde polido e superaquecimento de 10% acima da temperatura <i>liquidus</i> ($T_v = 232^\circ\text{C}$).....	117
Figura 5.16. Comportamento da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (experimental e simulada) em função da posição para a liga Sn5%Pb.....	118
Figura 5.17. Comportamento da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (experimental e simulada) em função da posição para a liga Sn15%Pb.....	118
Figura 5.18. Comportamento da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (experimental e simulada) em função da posição para a liga Sn20%Pb.....	119
Figura 5.19. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e simulada) em função da posição da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn5%Pb.....	119
Figura 5.20. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e simulada) em função da posição da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn15%Pb.....	120
Figura 5.21. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e simulada) em função da posição da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn20%Pb.....	120
Figura 5.22. Representação esquemática da evolução da solidificação (1→2→3→4), e dos mecanismos de nucleação de grão equiaxiais e antecipação da transição colunar/equiaxial para a solidificação unidirecional descendente: 1- Efeito convectivo; 2 - Fragmentação e sedimentação; 3 - Nucleação de grão equiaxiais; 4 - Antecipação da transição colunar/equiaxial.....	123

Figura 5.23. Microestruturas típicas de solidificação das ligas Sn5%Pb e Sn15%Pb para posições relativas à interface metal/câmara: seções longitudinal e transversal.....	124
Figura 5.24. Evolução microestrutural no plano transversal para as ligas: (a) Sn5%Pb; (b) Sn15%Pb, e (c) Sn20%Pb.....	125
Figura 5.25. Evolução microestrutural no plano longitudinal para as ligas: (a) Sn5%Pb; (b) Sn15%Pb, e (c) Sn20%Pb.....	126
Figura 5.26. Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para a liga Sn5%Pb...	128
Figura 5.27. Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para a liga Sn15%Pb.....	128
Figura 5.28. Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para a liga Sn20%Pb.....	129
Figura 5.29. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Sn5%Pb.....	129
Figura 5.30. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Sn15%Pb.	130
Figura 5.31. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Sn20%Pb.....	130
Figura 5.32. Influência do tempo local de solidificação nos espaçamentos dendríticos secundários para a liga Sn5%Pb.....	131
Figura 5.33. Influência do tempo local de solidificação nos espaçamentos dendríticos secundários para a liga Sn15%Pb.....	131
Figura 5.34. Influência do tempo local de solidificação nos espaçamentos dendríticos secundários para a liga Sn20%Pb.....	132
Figura 5.35. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn5%Pb.....	133
Figura 5.36. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn15%Pb.....	134
Figura 5.37. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn20%Pb.....	134
Figura 5.38. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn5%Pb.....	135
Figura 5.39. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn15%Pb.....	135
Figura 5.40. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn20%Pb.....	136
Figura 5.41. Espaçamentos primários como função da taxa de resfriamento.....	138
Figura 5.42. Representação esquemática do movimento de soluto. (a) ascendente; (b) descendente.....	139

Figura 5.43. Mecanismo de diminuição dos espaçamentos dendríticos primários durante solidificação direcional: (a) Crescimento dendrítico e aumento no fluxo de soluto interdendrítico, provocado por convecção natural; (b) Crescimento de braços dendríticos e conseqüente decréscimo dos espaçamentos interdendríticos.....	140
Figura 5.44. Espaçamentos secundários como função da velocidade de solidificação.....	141
Figura 5.45. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn5%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.....	143
Figura 5.46. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn15%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.....	143
Figura 5.47. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn20%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.....	144
Figura 5.48. Comparação dos espaçamentos dendríticos primários experimentais (regime transitório e com crescimento na descendente) e teóricos (regime estacionário) para a liga Sn5%Pb.....	145
Figura 5.49. Comparação dos espaçamentos dendríticos primários experimentais (regime transitório e com crescimento na descendente) e teóricos (regime estacionário) para a liga Sn15%Pb.....	146
Figura 5.50. Comparação dos espaçamentos dendríticos primários experimentais (regime transitório e com crescimento na descendente) e teóricos (regime estacionário) para a liga Sn20%Pb.....	146
Figura 5.51. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn5%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.....	147
Figura 5.52. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn15%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.....	148
Figura 5.53. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Sn20%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.....	148
Figura 5.54. Comparação experimental e teórica da variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Sn5%Pb.....	149
Figura 5.55. Comparação experimental e teórica da variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Sn15%Pb.....	150
Figura 5.56. Comparação experimental e teórica da variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Sn20%Pb.....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Parâmetros de fundição que afetam a macroestrutura de solidificação.....	18
Tabela 2.2. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor estacionário (Bouchard e Kirkaldy, 1997).....	49
Tabela 2.3. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor transitório (Bouchard e Kirkaldy, 1997).....	49
Tabela 2.4. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas (Garcia, 2001).....	52
Tabela 2.5. Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários.....	52
Tabela 2.6. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor estacionário (Bouchard e Kirkaldy, 1997).....	53
Tabela 2.7. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor transitório (Bouchard e Kirkaldy, 1997).....	54
Tabela 4.1. Ensaio realizado no dispositivo de solidificação descendente.....	88
Tabela 4.2. Composição química dos metais utilizados para preparação das ligas Sn-Pb.....	93
Tabela 4.3. Propriedades termofísicas admitidas para os materiais analisados.....	99
Tabela 5.1. Posições experimentais da TCE e parâmetros térmicos da solidificação.....	121
Tabela 6.1. Comparação dos valores de h_i obtidos para os casos ascendente e descendente de solidificação das ligas Sn-Pb.....	151

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A	Área	[m ²]
C _S [*]	Concentração de sólido na interface	[% em peso]
C _E	Concentração eutética	[% em peso]
C _L	Percentagem de soluto na fase líquida em equilíbrio	[% em peso]
C _{Lmáx}	Concentração máxima do líquido interdendrítico	[% em peso]
C _o	Concentração nominal da liga	[% em peso]
C _S	Percentagem de soluto na fase sólida em equilíbrio	[% em peso]
D _L	Difusividade de soluto no líquido	[m ² .s ⁻¹]
G _L	Gradiente térmico	[K.m ⁻¹]
G _{oε}	Constante para compostos orgânicos ≅ 600x6 – equação 2.11	[K.cm ⁻¹]
K	Condutividade térmica	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
L	Calor latente de fusão	[J.kg ⁻¹]
L _v	Calor latente na base volumétrica	[J.m ⁻³]
M	Parâmetro material/molde – equação 2.29	[adimensional]
N ₀	Número de núcleos por unidade de volume	[adimensional]
P	Posição	[m]
S _L	Posição da isoterma <i>liquidus</i>	[m]
T	Temperatura	[K]
T ₀	Temperatura ambiente	[K]
T _e	Temperatura eutética	[K]
T _f	Temperatura de fusão	[K]
T _L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[K]
T _S	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>	[K]
T _v	Temperatura de vazamento	[K]
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
$\dot{T}_L$	Taxa de resfriamento à frente da isoterma <i>liquidus</i>	[K.s ⁻¹]
T _{IC}	Temperatura superficial do lingote	[K]

T_{IM}	Temperatura superficial do molde	[K]
V_L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s ⁻¹]
a_1	Fator de calibração	[adimensional]
a_2	Fator de calibração	[adimensional]
b	Difusividade de calor	[W.s ^{1/2} .m ⁻² .K ⁻¹]
c	Calor específico	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
e	Espessura da base do molde	[m]
f_s	Fração de sólido em peso	[adimensional]
g	Aceleração da gravidade	[m.s ⁻²]
h_{amb}	Coefficiente de transferência de calor na interface molde /ambiente	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h_i	Coefficiente de transferência de calor na interface metal/molde	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h_g	Coefficiente global de transmissão de calor entre a superfície do lingote e o fluido refrigerante	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h_w	Coefficiente de transmissão de calor molde/fluido de refrigeração	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
k_o	Coefficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
m_L	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[K/%]
n	Parâmetro do material – equação 2.29	[adimensional]
q	Fluxo de calor global através da interface	[W]
R	Resistência térmica	[m ² .K.W ⁻¹]
t	Tempo	[s]
t_{SL}	Tempo local de solidificação	[s]
u	Velocidade média do volume líquido	[m.s ⁻¹]
v	Velocidade da frente colunar	[m.s ⁻¹]
z	Posição - Capítulo 3	[m]

Letras Gregas

ΔS	Entropia de fusão	[K]
ΔT_V	Superaquecimento	[K]
ΔT	Super-resfriamento	[K]
ΔT_c	Super-resfriamento na frente colunar	[K]
ΔT_N	Super-resfriamento efetivo nos pontos de nucleação	[K]
Γ	Coefficiente de Gibbs-Thomson	[K.m]
α	Difusividade térmica	[m ² .s ⁻¹]
ϕ_2	Constante de solidificação da isoterma <i>liquidus</i> – equação 2.29	[adimensional]
ϕ_1	Constante de solidificação da isoterma <i>solidus</i> – equação 2.29	[adimensional]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[m]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[m]
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário	[m]
λ_C	Espaçamento dendrítico celular	[m]
ρ	Massa específica	[kg.m ⁻³]
δ	Fator paramétrico	[K/%]
σ	Tensão superficial da interface	[J.m ⁻²]

Superescritos

a Fator exponencial que depende dos componentes da liga [adimensional]

Subscritos

eut Eutético
L Líquido
M Molde
S Sólido
SL Sólido / Líquido

Abreviações

AISI *American Iron and Steel Institute*
ANSI *American National Standards Institute*
EBSD *Electron Back Scattering Diffraction*
L/min Litros por minuto
SRC Super-resfriamento constitucional
TCE Transição colunar/equiaxial

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Comportamentos Térmico e Estrutural na Solidificação de Metais e Ligas

A estrutura que se forma imediatamente após a solidificação determina as propriedades do produto final, não somente no caso de peças de fundição, que já apresentam essencialmente a forma definitiva, mas também naqueles produtos que serão trabalhados para a produção de chapas, fios ou forjados. Embora se acredite que eventuais defeitos da estrutura bruta de solidificação sejam eliminados durante a etapa de conformação plástica de lingotes, não ocorre exatamente isto na prática. Mesmo que determinados defeitos desapareçam macroscopicamente com o processo de deformação, geralmente a maioria deles é conduzida até o produto acabado. As características mecânicas, elétricas e químicas deste produto dependem da macroestrutura e da microestrutura resultantes.

A macroestrutura de solidificação de peças fundidas ou lingotes pode apresentar-se na forma de grãos completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Uma forma estrutural mais complexa é composta pelas duas zonas estruturais. A previsão dessa transição é de grande interesse na programação das propriedades mecânicas de produtos fundidos. Conforme sugerem estudos da literatura essa transição é influenciada pelos seguintes fatores: sistema e composição da liga; material, tipo e temperatura do molde; superaquecimento, coeficiente de transferência de calor metal/molde e correntes convectivas (Siqueira, 2002 e 2003).

A mudança da estrutura de grãos colunares para equiaxiais é uma ocorrência muito comum nos produtos metálicos fundidos, e inúmeros mecanismos baseados em evidências experimentais foram propostos para a transição colunar/equiaxial (TCE). No entanto, os modelos matemáticos

para previsão dessa transição estrutural durante a solidificação de ligas metálicas têm tido seu êxito limitado pelo complexo acoplamento das soluções do problema em nível macro (transferência de calor e massa) e microscópico (nucleação e crescimento dendrítico). Esses mesmos modelos ainda simplificam excessivamente o tratamento da convecção no líquido e o movimento dos grãos equiaxiais. A abordagem mais usual assume que os grãos equiaxiais nucleiam e crescem no interior do líquido super-resfriado, localizado imediatamente à frente da frente colunar. Partindo dessa premissa, a TCE ocorreria quando o avanço da estrutura colunar pudesse ser bloqueado por esses grãos equiaxiais (Martorano, 2003).

Recentemente, Bezençon e colaboradores (2002) realizaram estudos de otimização das técnicas de revestimento à laser em palhetas de turbinas a gás. A maioria dessas palhetas é produzida na forma monocristalina, e a camada revestida, a qual aumenta a resistência à corrosão das palhetas, deve ser solidificada com estrutura de grão colunares, uma vez que revestimentos de natureza policristalina reduzem sobremaneira a resistência à fadiga térmica dos componentes. Bezençon observou, então, que os parâmetros do processo podem ser controlados através do mapeamento das variáveis de solidificação. Em seguida, concluiu que baixas velocidades de solidificação reduzem o risco da ocorrência de uma indesejada transição colunar/equiaxial.

A microestrutura de solidificação é principalmente caracterizada por um arranjo policristalino de grãos (Figura 1.1(a)). No interior de cada grão existe uma rede de ramificações dendríticas (Figura 1.1(b)) caracterizada por baixas concentrações de soluto nas ramificações propriamente ditas, e ricas em soluto nos interstícios das ramificações (para ligas com coeficiente de redistribuição de soluto menor que a unidade).

Se existir a presença de gases dissolvidos no metal líquido, as regiões interdendríticas são particularmente adequadas ao aprisionamento de bolhas principalmente devido à contração que ocorre por conta da solidificação do líquido contido entre os braços dendríticos. É evidente que a interface externa dessa rede dendrítica formada pelo contorno de grão também constitui regiões preferenciais para ocorrência de porosidade e precipitação de segundas fases ou eutéticos. Inclusões não-metálicas também estarão igualmente associadas aos contornos de grão e regiões interdendríticas.

Em estruturas brutas de solidificação, estabelecer correlações entre estrutura e as propriedades decorrentes é uma tarefa complexa e que se inicia pela análise dos diferentes aspectos estruturais. As características mecânicas dos produtos solidificados dependem do arranjo macroestrutural conforme já mencionado, mas principalmente do tamanho de grão (Figura 1.1(a)), espaçamentos dendríticos (Figura 1.1(b)), espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição das inclusões e de porosidade. Adicionalmente aos obstáculos intergranulares ao escorregamento, existem os obstáculos presentes entre os braços dendríticos. Todos esses aspectos da microestrutura dependem fortemente das condições de solidificação, desde o início do processo com o metal no estado líquido.

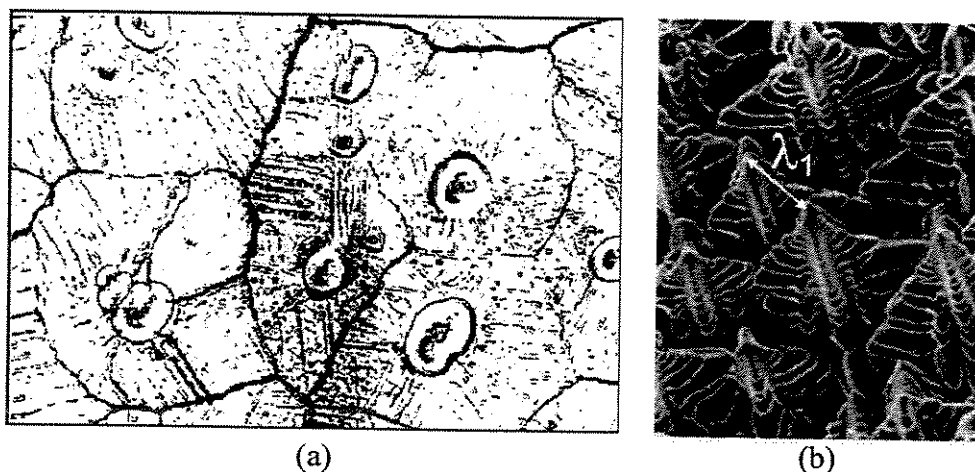


Figura 1.1. (a) Grãos cristalinos originando-se a partir de núcleos pré-dendríticos, delimitados por contornos de grão (Garcia, 2001); (b) Ramificações dendríticas caracterizadas por espaçamentos interdendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) (Heike, 2004).

Estudos recentes têm mostrado que há variáveis significativas para o controle da solidificação, como velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), gradientes térmicos à frente da interface sólido/líquido (G_L), taxas de resfriamento ($\dot{T}$), grau de super-resfriamento constitucional e concentração de soluto (C_0) (Garcia, 2001). Estas variáveis podem ser correlacionadas com a forma da microestrutura apresentada descrita pelas metalografias quantitativa, ótica e eletrônica. A Figura 1.2 apresenta uma representação das formas microestruturais típicas de ligas metálicas, sendo que os espaçamentos entre ramificações

adjacentes permitem a caracterização quantitativa destas estruturas (espaçamentos intercelulares ou interdendríticos).

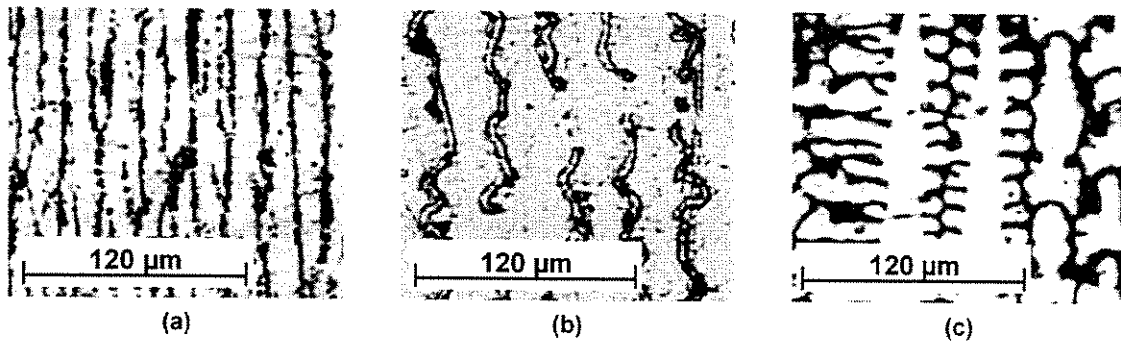


Figura 1.2. Morfologias da interface de crescimento na solidificação de ligas Sn-Pb: (a) Celular; (b) Transição celular/dendrítica e (c) Dendrítica (Rocha, 2003).

Para melhor compreensão do crescimento de estruturas dendríticas é fundamental o entendimento da formação da microestrutura de solidificação em condições de fluxo de calor transitório. As microestruturas com menores espaçamentos interdendríticos permitem uma distribuição mais homogênea de produtos segregados, de segundas fase, de inclusões e de poros que não puderam ser completamente eliminados antes da solidificação.

Inúmeros processos industriais que envolvem o fenômeno de solidificação sofrem influência dos modos de convecção térmica e constitucional. Processos similares de solidificação unidirecional servem como fonte de estudos da ação da convecção (Garcia, 2001). Quando o processo é realizado na forma vertical ascendente, em condições de gradiente de temperatura positivo no líquido, a influência da convecção é minimizada quando o soluto rejeitado para as regiões interdendríticas provoca a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido. No caso da solidificação horizontal, por exemplo, a convecção em função dos gradientes de composição no líquido sempre vai ocorrer. Solutos mais densos ou menos densos podem induzir correntes convectivas por decantação ou flutuação do líquido rico em soluto rejeitado.

A grande maioria dos resultados experimentais de espaçamentos dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento dendrítico existentes na literatura referem-se à condição de solidificação estacionária, enquanto que, para solidificação transitória, típica da

grande maioria dos processos industriais, são raras as abordagens teóricas e experimentais desenvolvidas. No que diz respeito à análise do efeito da convecção, são inexistentes as investigações na literatura levando em consideração a última situação citada.

1.2. Objetivos

A existência de convecção no líquido pode ter efeito significativo sobre o processo de solidificação transitória. Assim sendo, este trabalho foi planejado no sentido de desenvolver uma abordagem teórico-experimental que tem como objetivos a análise dos efeitos da convecção causada tanto por gradientes de temperatura quanto por gradientes de concentração sobre: *i.* O comportamento das variáveis térmicas de solidificação; *ii.* O crescimento da rede dendrítica, e *iii.* A ocorrência da transição colunar/equiaxial. Dentro da definição do plano de trabalho, as metas estabelecidas para se alcançar estes objetivos planejados são:

1. Revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito aos métodos matemáticos para a análise do processo de solidificação, às técnicas de solidificação unidirecional desenvolvidas para regimes estacionário e transitório de fluxo de calor, à formação da estrutura de solidificação e de possíveis transições estruturais, aos modelos de crescimento dendrítico e à influência das correntes convectivas nas estruturas dendríticas;

2. Desenvolvimento de um dispositivo experimental devidamente instrumentado que promova a solidificação unidirecional vertical descendente, e conseqüente viabilização de uma metodologia experimental segura e reprodutível no manuseio desse equipamento;

3. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical descendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando dispositivo desenvolvido refrigerado à água e ligas do sistema binário Sn-Pb com diferentes teores de soluto: 5%Pb, 15%Pb e 20%Pb;

4. Determinação das variáveis térmicas da solidificação (h_i , V_L , G_L e $\dot{T}$) a partir dos registros térmicos experimentais e suas comparação com as previsões teóricas de um modelo numérico que permita analisar a evolução da solidificação unidirecional em regime transitório de extração de calor, e sob a ação de correntes convectivas;

5. Determinação da transição colunar/equiaxial (TCE) por meio da análise macroestrutural. A partir do conjunto das análises teórica e experimental realizadas, determinar um critério de transição colunar/equiaxial baseado nos parâmetros térmicos de solidificação e parâmetros estruturais;

6. Avaliação dos efeitos das correntes convectivas no comportamento da TCE, comparando resultados obtidos com aqueles típicos da solidificação vertical ascendente;

7. Caracterização experimental das microestruturas resultantes e quantificação dos seguintes parâmetros microestruturais para as ligas analisadas: espaçamentos interdendríticos primários e secundários, por meio de técnicas metalográficas;

8. Correlação dos parâmetros microestruturais experimentais (espaçamentos dendríticos primários e secundários) com as variáveis térmicas de solidificação (V_L , G_L e $\dot{T}$) para as ligas Sn-Pb, e determinação de equações experimentais de crescimento dendrítico;

9. Investigação da influência do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos primários e secundários para as ligas Sn-Pb solidificadas em regime transitório de extração de calor;

10. Validação dos modelos teóricos de crescimento dendrítico primário e secundário previstos na literatura para regimes estacionário e transitório com os resultados experimentais obtidos neste trabalho; e

11. Investigação dos efeitos da convecção no líquido nos espaçamentos dendríticos por meio da comparação entre resultados para solidificação vertical ascendente e os obtidos para a solidificação descendente.

CAPÍTULO 2

VARIÁVEIS TÉRMICAS, MACROESTRUTURA E MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO

2.1. Variáveis Térmicas

2.1.1. Considerações Iniciais

O fluxograma da Figura 2.1 apresenta o encadeamento lógico dos principais fenômenos decorrentes da solidificação de um metal, desde a matéria-prima líquida até o produto final.

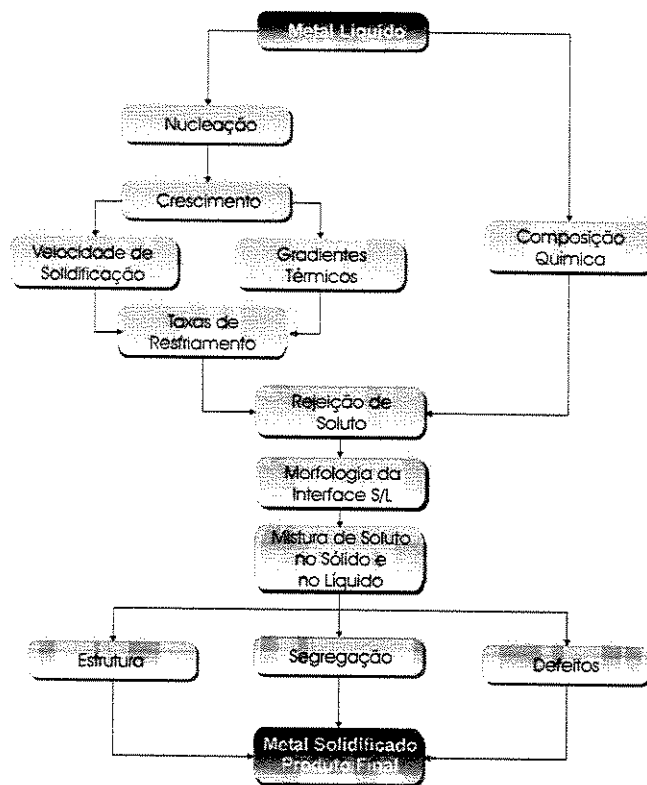


Figura 2.1. Encadeamento de fenômenos durante a solidificação de um metal.

Idealmente, a descrição completa da solidificação incluiria análises de transferência de calor e massa com modelos de caracterização da macroestrutura e da microestrutura, permitindo assim responder a questões primordiais da influência de variáveis de processo na qualidade dos produtos gerados, objetivando-se alcançar a programação prévia da produção. A formação de poros durante a solidificação, o cálculo de contração, a morfologia homogênea da microestrutura, o controle da macroestrutura e, finalmente, toda a cinética envolvida no processo de solidificação representam alguns dos fatores influentes que podem ser analisados de forma mais aprofundada com a utilização de métodos matemáticos de análise da solidificação e de trabalhos experimentais devidamente instrumentados.

No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação de soluto. Estes 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. Na primeira situação, o gradiente de temperatura, G , e a velocidade de crescimento, V , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger, ilustrada no esquema da Figura 2.2 (Garcia, 2001). Esta é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, como os espaçamentos interdendríticos e as variáveis térmicas da solidificação, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente, e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A grande maioria dos resultados experimentais de espaçamentos dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento dendrítico existentes na literatura enquadram-se dentro desta categoria de análise.

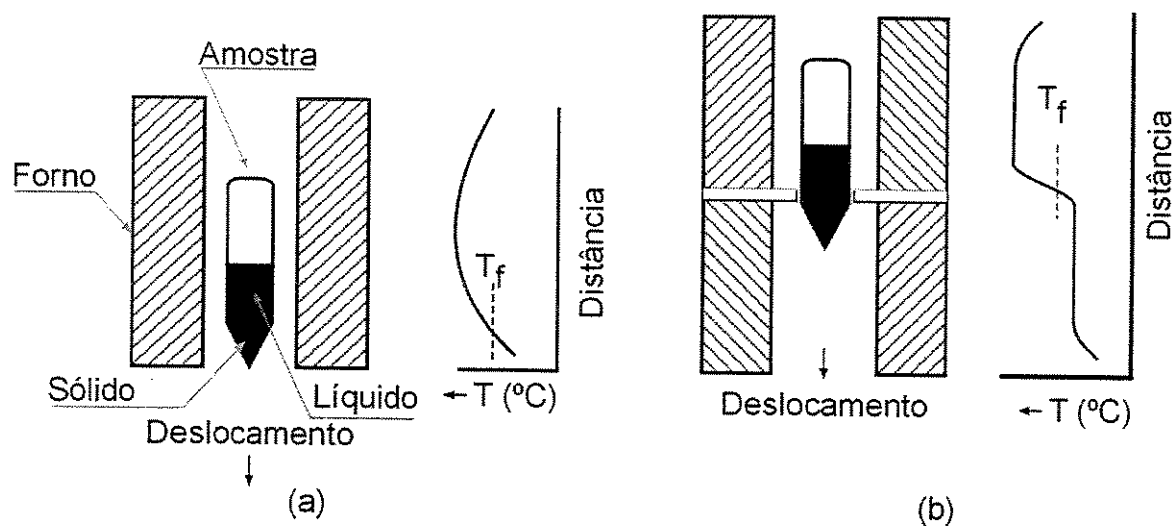


Figura 2.2. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra (Garcia, 2001).

Entretanto, a análise da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor é de fundamental importância, uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação (Rocha, 2003). Nesta condição, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de crescimento variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Na literatura, são raros, por exemplo, os modelos teóricos de crescimento dendrítico desenvolvidos especificamente para esta situação, e mesmo assim estes poucos modelos ou ainda não foram validados por resultados experimentais, ou foram comparados com resultados muito particularizados. Esta situação não permite ainda que se possa concluir sobre suas aplicabilidades a ligas metálicas de diversas composições químicas, e a uma faixa expressiva de situações térmicas de solidificação. Em face desta situação, torna-se extremamente importante a avaliação teórico-experimental da influência das variáveis térmicas (velocidades de crescimento, gradientes térmicos e taxas de resfriamento) em condições de solidificação unidirecional em regime transitório, sobre parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para diversos sistemas metálicos binários, e em uma ampla faixa de concentração de soluto. Para tanto, devem ser utilizados diferentes aparatos experimentais, de maneira que permitam mapear termicamente a solidificação com o objetivo de correlacionar variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura formada.

No início do processo de solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde. À medida que o processo avança, forma-se um espaço físico separando o metal e o molde (*gap*), e que se pode desenvolver, apoiado em mecanismos que estão associados principalmente à interação físico-química do metal com o molde: contração do metal e expansão do molde. Esta separação física gradativa entre metal e molde cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso desta resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i). A determinação deste coeficiente pode estar apoiada em diferentes abordagens do processo de solidificação de ligas metálicas binárias, a citar: *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, 2001).

A Figura 2.3 mostra em detalhes os modos de transferência de calor presentes em uma situação física de solidificação de um lingote.

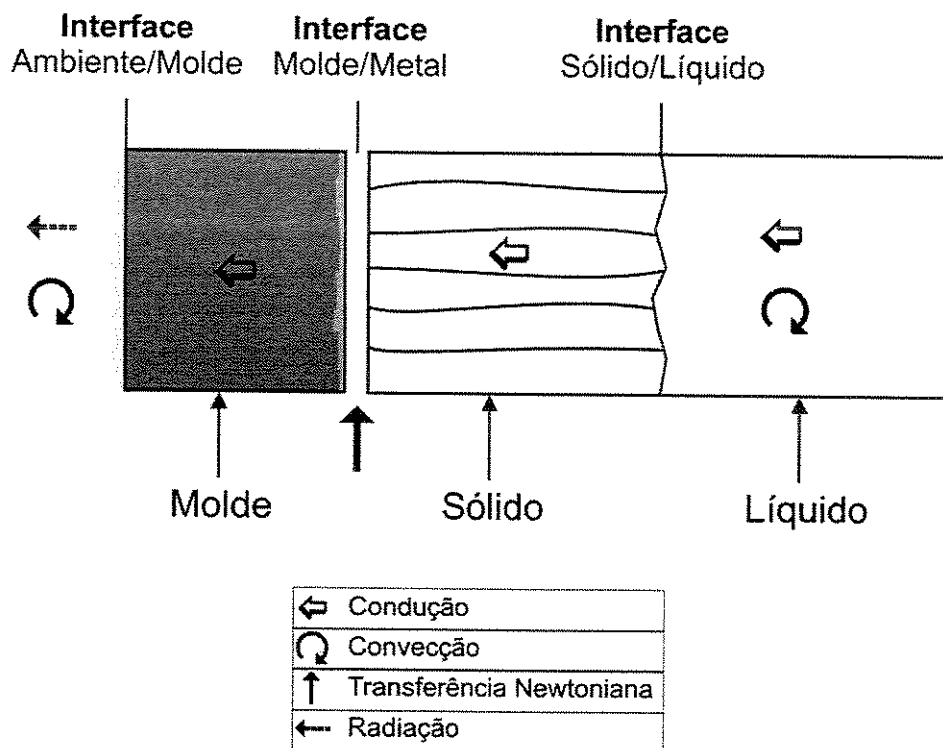


Figura 2.3. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.

A Figura 2.3 mostra, portanto, todos os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo de uma solidificação unidirecional, quais sejam: 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 meio ambiente.

Nas operações de fundição ou lingotamento, a utilização de diferentes tipos de molde permite que alguns desses modos transitórios de transferência de calor possam ser desprezados no cálculo global da energia térmica transferida. Pode-se, por exemplo, dimensionar moldes metálicos ou coquilhas de tal forma que absorvam todo o calor transferido até o final da solidificação, ou que apenas elevem sua temperatura externa nos instantes finais do processo, tornando a troca de calor inexpressiva com o meio ambiente. Esses moldes são conhecidos como semi-infinitos, não evidentemente pelo aspecto dimensional, mas sim pelo fato de não necessitarem trocar calor com o ambiente para viabilizar completamente a solidificação. Esses moldes não são viáveis economicamente na indústria de fundição, já que envolvem um volume grande de material na sua confecção em relação ao volume da peça a ser produzida. Já os moldes refrigerados têm a sua temperatura externa mantida constante pela ação do fluido de refrigeração que é introduzido no circuito de refrigeração em condições de fluxo contínuo durante o processo. No outro extremo encontram-se os moldes refratários, como os moldes de areia, que permitem uma maior flexibilização na fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, mas não são bons absorvedores de calor, o que permite algumas simplificações na análise de fluxo de energia térmica.

É importante salientar que, a partir da caracterização dos perfis transitórios de h_i ao longo da solidificação, é possível a determinação das variáveis térmicas intrínsecas da solidificação, quais sejam: velocidades de deslocamento das isoterms *liquidus* e *solidus* e os gradientes térmicos ao longo do processo. Para tanto, pode-se lançar mão de modelos analíticos e numéricos de solidificação, adequando a utilização de cada tipo à complexidade do sistema metal/molde e à precisão exigida nos cálculos.

2.1.2. Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

A Figura 2.4 apresenta um esquema do dispositivo de solidificação vertical ascendente. O metal é fundido dentro do dispositivo e, quando a temperatura do metal líquido atinge um

determinado valor, a solidificação se inicia através do acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde. Nestas condições, a solidificação se processa na forma vertical e de baixo para cima. Uma série de termopares inseridos dentro do metal em diferentes posições a partir da base permite o registro da evolução térmica durante todo o processo. Estes dados armazenados na memória de um computador são utilizados posteriormente para o levantamento das variáveis térmicas da solidificação como: coeficiente transitório de transferência de calor entre o metal e a água de refrigeração, as velocidades das isothermas características (temperatura de fusão se metal puro, ou temperaturas *solidus* e *liquidus* se for o caso de uma liga), gradientes térmicos e taxas de resfriamento. Neste dispositivo, a solidificação evolui 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. Outro aspecto interessante e típico deste dispositivo experimental é que, quando o soluto rejeitado na solidificação provoca a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido, a solidificação se processa de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Ou seja, como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, e o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de densidade (massa específica). Isto permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos deste complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional. O dispositivo permite ainda que sejam programados experimentos para analisar a influência do superaquecimento no metal líquido e para investigar o papel da resistência térmica de contato metal/molde na estrutura de solidificação. Após o término da solidificação, os lingotes são seccionados longitudinalmente ao meio sendo uma metade utilizada na análise da macroestrutura e a outra no mapeamento da microestrutura (Osório, 2003; Siqueira, 2002; Rocha, 2003A, 2003B, 2003C e Ferreira, 2003).

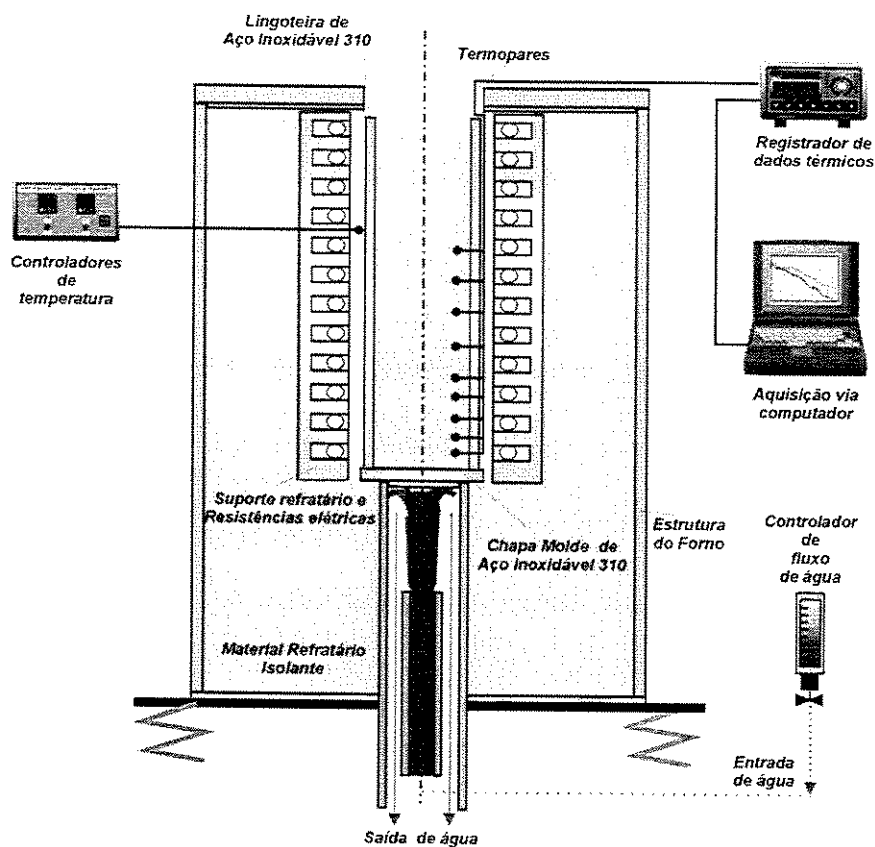


Figura 2.4. Dispositivo de solidificação vertical ascendente.

2.1.3. Solidificação Unidirecional Vertical Descendente

É bastante similar ao anterior quanto à sua estruturação; entretanto, a câmara refrigerada a água é localizada no topo do lingote. Nestas condições, a solidificação dar-se-á no mesmo sentido da ação da força gravitacional, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada, o que irá configurar uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente. Outra diferença essencial consiste sempre na presença de algum movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote (isolada termicamente), o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Naturalmente que, se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior densidade do que o líquido nominal ocorrerá também movimento convectivo por diferenças de densidade. Este arranjo experimental é importante exatamente para isto, fazer o contraponto com a solidificação ascendente permitindo a verificação da influência de

correntes convectivas sobre o arranjo da estrutura de solidificação, mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição.

2.1.4. Solidificação Unidirecional Horizontal

Esta configuração é sem dúvida a mais complexa sob ponto de vista de determinação das variáveis térmicas de solidificação. Neste caso, o processo pode ser conduzido de duas maneiras distintas: a partir do vazamento de metal líquido dentro de molde isolado termicamente nas laterais e com o calor retirado por uma das extremidades através de um bloco maciço metálico ou de uma câmara de refrigeração, ou através de um sistema semelhante, porém que permita fundir o metal em seu interior até que uma determinada temperatura seja alcançada, a partir da qual a refrigeração se inicia (e conseqüentemente a solidificação). No primeiro 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 seção do lingote. Não se pode considerar neste caso que esteja ocorrendo rigorosamente uma solidificação unidirecional mesmo com a fonte fria determinando o transporte de calor essencialmente em sua direção. Na segunda situação garante-se, com a fusão do metal dentro da própria lingoteira, 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 seções horizontais da base ao topo do lingote, já que instabilidades térmicas e diferenças de densidade no líquido irão induzir correntes convectivas que serão diferentes ao longo destas seções. É importante neste caso que o mapeamento térmico da evolução da solidificação seja feito em uma seção horizontal o mais próximo possível da seção na qual serão analisados os aspectos da macroestrutura e da microestrutura. A Figura 2.5 apresenta um esquema de um dispositivo de solidificação unidirecional horizontal com vazamento de metal líquido dentro de câmara molde (Quaresma, 2000).

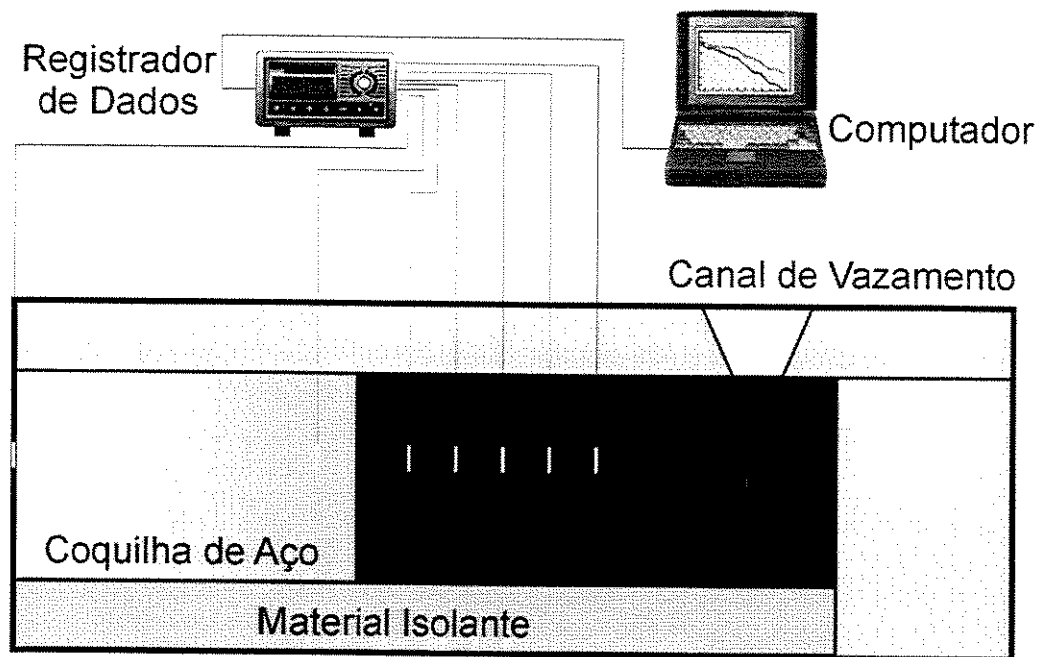


Figura 2.5. Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.

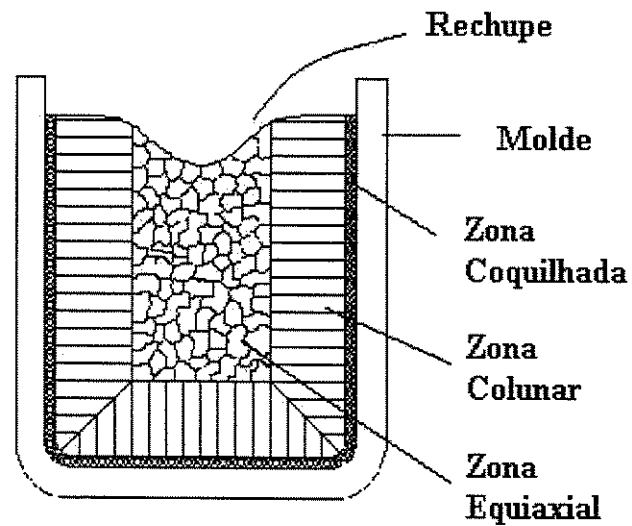
2.2. Macroestrutura

As macroestruturas obtidas para lingotes de ligas em soluções sólidas diferem daquelas para lingotes formados a partir de metais puros. No caso de quase todos os materiais puros, a estrutura colunar tende a crescer estabilizada durante o resfriamento. Porém, quando determinadas quantidades de soluto são adicionadas, a macroestrutura pode ser caracterizada por regiões de cristalização equiaxial, com as estruturas dendríticas crescendo radialmente a partir de vários pontos no interior do lingote.

Em geral, a macroestrutura de solidificação pode apresentar três zonas distintas, conforme ilustrado na Figura 2.6:

- Uma zona denominada coquilhada, caracterizada por grãos pequenos produzidos por uma rápida extração de calor junto à interface metal/substrato, predominando a nucleação ao crescimento;
- Uma zona alongada na direção de extração de calor constituída por finos cristais denominados colunares, que se caracteriza por estender-se à frente da zona coquilhada;

- Uma região desordenada de cristais de crescimento aleatório, denominados equiaxiais, no centro do fundido.



(a)



(b) Aumento (1,5X)

Figura 2.6. (a) Representação esquemática das diferentes zonas macroestruturais; (b) macroestrutura de um lingote de alumínio de seção quadrada (Garcia, 2001).

As três zonas podem não estar presentes em um mesmo caso. Entretanto, quando um metal fundido contém grãos colunares e equiaxiais, a transição entre as duas morfologias dá-se em uma faixa estreita, com as zonas colunar e equiaxial completamente distintas. A literatura apresenta inúmeros estudos sobre a formação destas zonas, que buscam um entendimento dos mecanismos de formação da macroestrutura durante a solidificação, devido a sua influência nas propriedades do metal fundido (Bower, 1967; Flood, 1987A; Suri, 1991).

O processo de formação da zona equiaxial é decisivo para a determinação da macroestrutura de solidificação. Na ausência da zona equiaxial, o metal pode apresentar estrutura totalmente colunar. Grãos equiaxiais podem crescer à frente das dendritas colunares e a transição colunar/equiaxial ocorrerá quando esses grãos forem suficientemente grandes e numerosos, impedindo assim o avanço da frente colunar. A extensão da zona equiaxial é o resultado da competição entre os grãos colunares e equiaxiais. A formação da zona equiaxial exige: *i.* A presença de núcleos no metal líquido; e *ii.* Condições que promovam o crescimento destes núcleos.

Entre 1960 e 1970, houve uma tendência de se explicar os mecanismos da transição colunar para equiaxial somente em termos de diferentes mecanismos do suprimento de núcleos equiaxiais. Admitia-se que estes núcleos se desenvolviam dentro do líquido, quando presentes. A capacidade e tendência do crescimento dos grãos não eram consideradas. Entretanto, se o crescimento equiaxial é relativamente mais lento que o crescimento colunar ou, se é restrito a uma pequena região super-resfriada à frente da interface colunar/líquido então, embora os núcleos equiaxiais estejam presentes, o crescimento colunar pode ocorrer em toda a macroestrutura, absorvendo os pequenos grãos equiaxiais à medida que a frente avança.

2.2.1. Influência dos Parâmetros de Solidificação

A macroestrutura de solidificação é afetada por vários fatores, tais como: superaquecimento do líquido, composição química, fluxo de fluido, adição de refinadores de grãos e tamanho do fundido. Estes fatores de influência são apresentados na Tabela 2.1. Os vários mecanismos e modelos para a transição colunar/equiaxial precisam ser discutidos e avaliados com referências e observações experimentais.

Tabela 2.1. Parâmetros de fundição que afetam a macroestrutura de solidificação.

Variáveis de Solidificação	Efeitos
<i>Superaquecimento</i>	Aumentando o superaquecimento, aumenta a extensão da zona colunar. A tendência é menos notada em grandes fundidos.
<i>Ligas Binárias</i>	Baixos valores do parâmetro $-m_L(1-k_0)C_0/k_0$ favorecem a estrutura colunar; altos valores favorecem a estrutura equiaxial.
<i>Composição</i>	Aumentando o conteúdo da liga (C_0), tende-se a diminuir a extensão da região colunar. Algumas investigações relatam que a região colunar não é uma simples função da concentração da liga.
<i>Fluxo de Fluido (natural ou Forçado)</i>	Aumentando o fluxo de fluido diminui a extensão da região colunar.
<i>Refinadores de grãos</i>	A produção de núcleos não é suficiente para gerar uma zona equiaxial. O tamanho de grão é dependente da taxa de resfriamento. Adição de refinadores de grãos pode reduzir a extensão do crescimento colunar
<i>Mecanismos de vibração</i>	O mecanismo de vibração promove refinamento de grãos e pode aumentar a zona equiaxial.
<i>Tamanho dos grãos</i>	O superaquecimento é menos significativo na estrutura de grãos de grandes fundidos. Aumentando-se a seção transversal produz-se um aumento na proporção de grãos equiaxiais. Maior sensibilidade para variações na altura da peça.

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 resfriamento na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor h_i , influi retardando a transição para valores de h_i mais elevados.

Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar. Isso explica o fato de serem observadas zonas colunares proporcionalmente maiores no lingotamento contínuo de ligas do que no lingotamento estático. Examinando-se dois processos bastante distintos, como por exemplo, a fundição contínua de fitas metálicas em rolos refrigerados e a fundição em molde de areia, vê-se que o coeficiente de transferência de calor metal/molde no primeiro processo é bastante elevado, assim como G_L e V_L (gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* e

velocidade), o que indica a predominância de estrutura colunar a menos que se disponha de um refinador de grãos de extrema eficiência. Já no caso da fundição em areia dá-se o reverso, com valores de gradiente e velocidade bastante baixos, indicando que a estrutura equiaxial deve prevalecer mesmo sem a ação de refinadores eficientes.

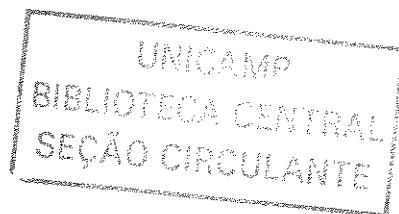
O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de favorecer a transição na medida em que é aumentado, até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar. É preciso ressaltar que podem ocorrer exceções, como é o caso do teor de carbono nos aços (Garcia, 2001).

2.2.2. Origem dos Núcleos e Crescimento dos Grãos Equiaxiais

A formação da zona equiaxial requer a existência de pequenos cristais ou núcleos no metal líquido durante o resfriamento. Três mecanismos para a formação desses núcleos têm sido propostos e são usados para formar a base da discussão sobre os efeitos dos parâmetros de solidificação na transição colunar para equiaxial: *i.* Super-resfriamento constitucional; *ii.* Mecanismo do *Big Bang*; *iii.* Mecanismo de separação dendrítica ou fragmentação.

No mecanismo do *Big Bang*, os grãos equiaxiais resultam da nucleação pré-dendrítica formada durante o vazamento pela ação do resfriamento inicial do molde. Os grãos são então carregados para dentro do metal pelo fluxo de fluido (convecção) e podem sobreviver até que o superaquecimento tenha sido removido (Chalmers, 1964). A sobrevivência dos núcleos resfriados até que o superaquecimento seja dissipado é completamente provável para superaquecimentos moderados, devido ao calor latente relativamente elevado presente na solidificação dos metais.

A nucleação do mecanismo do *Big Bang* pode ser observada na refrigeração de uma solução saturada de NH_4Cl , conforme apresenta a Figura 2.7 (Jackson, 1966).



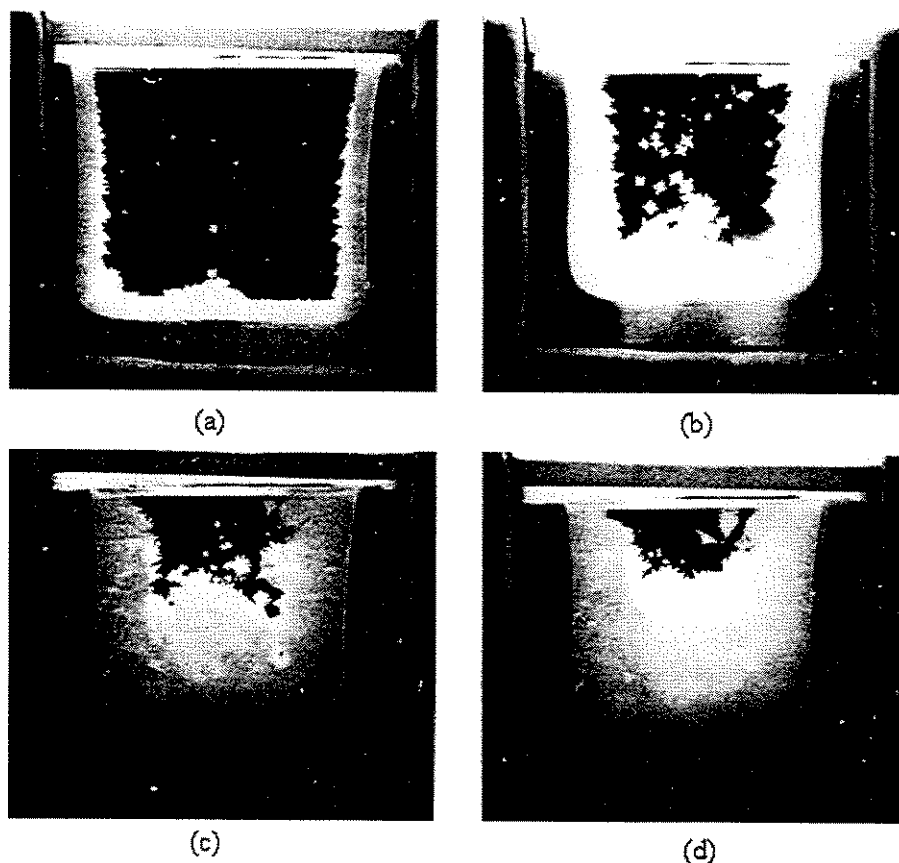


Figura 2.7. Seqüência da solidificação (a→b→c→d) de solução de cloreto de amônio e água em lingoteira de alumínio com janela de observação de quartzo (Garcia, 2001).

Uma severa mudança é notada com o aumento do superaquecimento, com um número muito grande de cristais remanescente no líquido após o vazamento. Quando núcleos produzidos pelo resfriamento inicial sobrevivem, eles crescem como cristais equiaxiais e determinam sua ocupação apenas na parte inferior do lingote.

Grãos pré-dendríticos podem ser encontrados aprisionados em zonas colunares e equiaxiais (Biloni, 1965). Eles são arredondados e lisos, como esperado, em função de estarem em contato com o líquido por um longo tempo. A origem desses núcleos é, porém, incerta; embora eles possam ter sido originados durante o vazamento, podem também ter surgido através da refusão dendrítica.

A teoria do *Big Bang* pode explicar os efeitos do superaquecimento e convecção nos estágios iniciais da solidificação. Variações no superaquecimento e na convecção não implicam

em alterações significativas na extensão do super-resfriamento constitucional no metal, embora exerçam influência considerável na estrutura de solidificação (Uhlmann, 1966; Spittle, 1968). Aumentando a temperatura de vazamento, reduz-se o tamanho da zona equiaxial e aumenta-se o tamanho dos grãos. E, reduzindo a convecção pela introdução de um campo magnético estático, pode-se eliminar completamente a zona equiaxial. Duas explicações são viáveis: *i.* Aumentando-se o superaquecimento, diminui-se a capacidade de resfriamento no metal ao longo do vazamento e aumenta-se o tempo de dissipação do superaquecimento; conseqüentemente, poucos núcleos são produzidos no vazamento e poucos grãos equiaxiais sobrevivem para crescerem e originar grãos equiaxiais; e *ii.* Reduzindo-se a convecção, diminui-se o número de núcleos que são formados na fronteira metal/molde e que alcançam o centro da peça.

Vários experimentos relatados na literatura mostram que, combinando convecção e agitação durante a solidificação de compostos orgânicos análogos a metais, produz-se um grande número de núcleos no líquido (Jackson, 1966). Dessa maneira, postulou-se que flutuações na velocidade de crescimento forçam a fusão localizada de ramos dendríticos que se destacam e são arrastados para o centro do lingote. Admite-se que a recalescência, localizada ou disseminada pelo fundido, seja o principal fator de influência para a separação de braços dendríticos. Tais refusões podem também ser provocadas pela presença de soluto suficiente para alterar o ponto de fusão do solvente. As correntes convectivas podem mecanicamente causar a quebra de ramos dendríticos já que a ductilidade do metal é quase nula próximo do ponto de fusão.

Quando da solidificação ascendente, a superfície dendrítica próxima do topo do lingote pode se constituir em importante fonte de grãos equiaxiais (Jackson, 1966). Fragmentos de dendritas rejeitados à frente da fronteira colunar como um resultado de fluxo interdendrítico provocado por diferenças de densidade são um importante fator para a origem dos grãos equiaxiais (McDonald, 1969).

A quebra de ramos dendríticos é conseqüência da influência da convecção. Dos três mecanismos de nucleação (super-resfriamento constitucional, *Big Bang* e quebra de ramos dendríticos), somente o de quebra de ramos dendríticos pode explicar a formação da zona equiaxial quando da não existência de núcleos heterogêneos e da ausência do efeito de coquilhamento provocado pelo molde.

Dois modelos de crescimento equiaxial foram propostos na literatura (Burden, 1974; Fredriksson, 1972):

- Grãos no líquido que sedimentam para formar um aglomerado na base do lingote, que então impede o avanço da frente colunar;
- Grãos equiaxiais que aderem à frente colunar e que crescem com algumas características colunares.

A sedimentação produz uma zona equiaxial completa e as adesões provocam ramificações na estrutura colunar. A zona colunar ramificada aumenta com a altura porque a frente é obstruída em um tempo posterior pela sedimentação de grãos em posições mais elevadas. A sedimentação ocorre pela diferença de densidade de grãos, e apoiada pela contração da solidificação, não por causa da rejeição de soluto durante o resfriamento, porque a maior parte do soluto rejeitado é retida interdendriticamente.

Outras investigações mostraram que o crescimento equiaxial começa nos estágios iniciais em uma camada superesfriada à frente da ponta da dendrita colunar, e antes que o superaquecimento tenha sido removido do centro do lingote (Kisakurek, 1984). Nessas condições, podem ocorrer duas regiões de crescimento equiaxial (Flood, 1987B):

- O crescimento equiaxial contínuo limitado a uma estreita camada superesfriada. A dimensão desta camada neste caso determina a extensão do crescimento equiaxial;
- O superaquecimento é removido do centro do lingote; neste caso, o crescimento equiaxial pode ocorrer em direção ao centro.

No primeiro caso, o crescimento equiaxial pode ser suficiente para obstruir as dendritas colunares. O crescimento então continua pelo movimento de uma frente equiaxial em direção ao centro (Fredriksson, 1986). A zona equiaxial só se forma quando os grãos equiaxiais no metal são suficientes em número e crescem rapidamente o suficiente para obstruir a frente colunar. Há um crescimento competitivo entre os grãos colunares e equiaxiais. Os fatores determinantes para esta transição são o grau e a extensão do super-resfriamento constitucional no líquido e a velocidade da frente colunar. É possível que núcleos equiaxiais existam à frente da frente colunar e ainda não

consigam desenvolver uma zona completamente equiaxial por causa de condições existentes desfavoráveis a esse crescimento. Existem evidências que a zona equiaxial seja favorecida por pequenos gradientes de temperatura no metal líquido. Alguns trabalhos experimentais apontam no sentido de redução ou supressão da zona equiaxial quando são mantidos elevados gradientes de temperatura no líquido e quando condições de solidificação favoreçam a redução do movimento convectivo (Garcia, 2001). Acredita-se também que a agitação eletromagnética promove o crescimento equiaxial não pelo fato de atuar na facilitação do rompimento de ramificações dendríticas, mas sim pelo fato de homogeneizar o perfil de temperatura no líquido (Bridge, 1984).

2.2.3. 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. Dessa maneira, grãos equiaxiais podem nuclear e crescer imediatamente à frente da zona colunar, provocando uma abrupta transição colunar/equiaxial (TCE) através de toda extensão do plano paralelo à superfície de refrigeração do molde (Siqueira, 2002).

Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar, de tal forma que se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são adicionados a essa frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica, enquanto que, se a zona super resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais têm tempo suficiente para formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar (Figura 2.8).

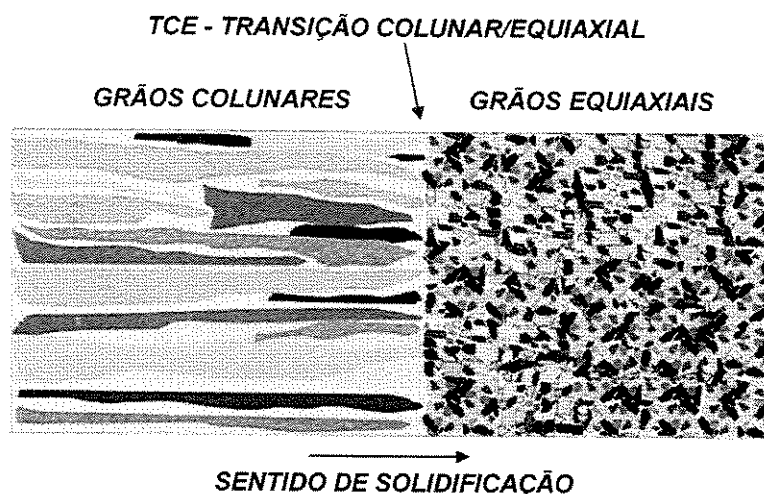


Figura 2.8. Esquema representativo da transição colunar/equiaxial.

A previsão da transição macroestrutural colunar/equiaxial é de grande interesse na programação das propriedades mecânicas de produtos solidificados. Peças com estrutura completamente equiaxiais são mais apropriadas para inúmeras aplicações, uma vez que apresentam isotropia de propriedades físicas e mecânicas. Por outro lado, a anisotropia das propriedades das estruturas colunares permite aplicações tecnológicas importantes, como por exemplo, no crescimento de palhetas de turbinas de motores a jato, onde o crescimento colunar deve coincidir com a direção de máxima solicitação mecânica durante o funcionamento das turbinas. Além disso, com a eliminação gradativa de contornos de grãos da estrutura colunar à equiaxial, o componente de deformação por escorregamento de contornos de grão vai perdendo sua influência. Em consequência, palhetas com estrutura colunar garantem um aumento significativo na resistência à fluência (Garcia, 2000).

Bezençon *et al.* (2001) estabeleceram condições de solidificação apropriadas para o processamento a laser de depósitos monocristalinos, para reparo de palhetas de turbinas a gás solidificadas na forma monocristalina. A Figura 2.9(a) demonstra uma região de fratura na plataforma de uma palheta. Em seguida, após a remoção por usinagem dessa região, a mesma plataforma foi reconstituída por deposição a laser (Figura 2.9(b)). Por fim, com o auxílio da técnica EBSD (*Electron Back Scattering Diffraction*) foi analisada a zona reparada, evidenciando que o processamento resultou em um depósito monocristalino. Os grãos equiaxiais remanescentes no topo devem ser removidos por usinagem (Figura 2.9(c)).

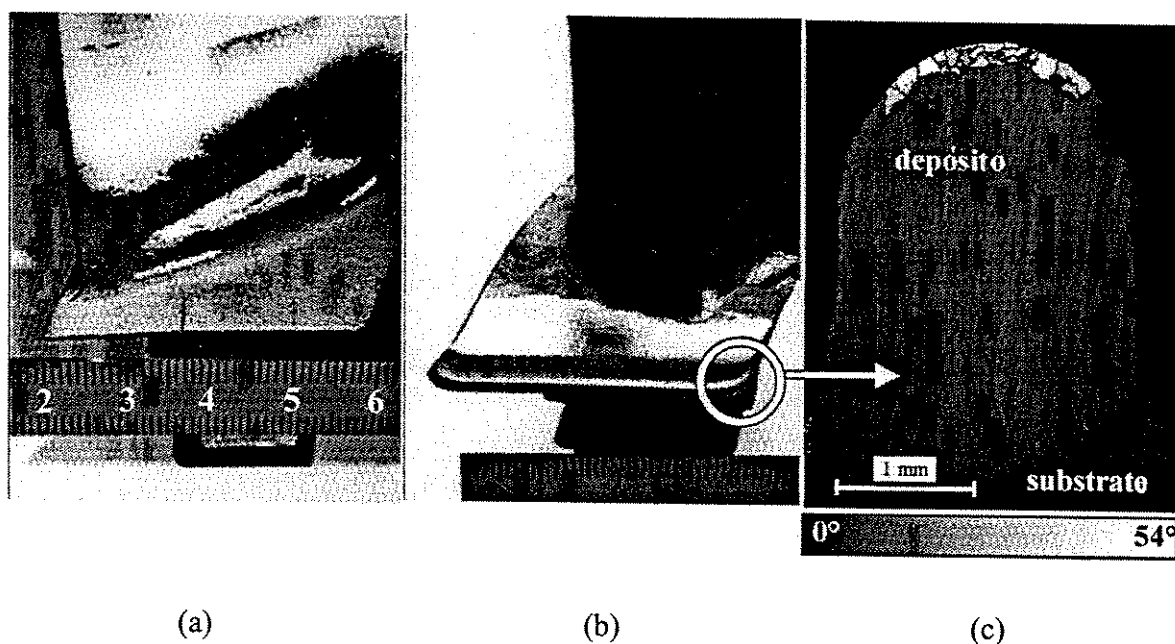


Figura 2.9. (a) Detalhe da região de fratura de uma plataforma de palheta de turbina; (b) reconstituição via processamento a laser; e (c) macroestrutura resultante.

A transição colunar/equiaxial tem sido alvo de diferentes abordagens de pesquisa, e a literatura mostra indicações de que a competição entre esses dois tipos de crescimento é fundamentalmente governada pelas condições do sistema metal/molde tais como: composição da liga, densidade de núcleos no volume de metal líquido, superaquecimento do metal líquido, difusividade de calor do material do molde, aquecimento do molde, coeficiente de transferência de calor da interface metal/molde, e convecção no metal líquido (Tarshis, 1971; Doherty, 1977; Witzke, 1982; Hunt, 1984; Suri, 1991; Wang, 1994; Ares, 2000; Gandin, 2000).

Os primeiros trabalhos que surgiram na literatura relativos à transição colunar/equiaxial enfocavam a produção de novos cristais enquanto mais recentemente dá-se maior atenção ao crescimento dos grãos. Lipton (1984), Fredriksson (1986) e Flood (1987C) sugeriram modelos para a competição entre os grãos colunares e equiaxiais. Em todos os três modelos, uma frente colunar avança no metal, e grãos equiaxiais crescem à frente dela. O resultado importante desses modelos é que eles reproduzem resultados experimentais considerando o crescimento de grãos equiaxiais, sem o recurso de argumentos baseados na nucleação.

Apenas recentemente a transição colunar/equiaxial vem sendo alvo de estudos teóricos objetivando a modelagem do fenômeno (Flood, 1988A). É preciso, no entanto, que se entendam os mecanismos que levam a essa transição, e mais importante ainda seria o desenvolvimento de modelos que permitam quantificar a proporção relativa de cada zona estrutural em função de seus parâmetros ou variáveis de influência. Esses estudos, como também os últimos modelos desenvolvidos, ressaltam a importância do crescimento relativo dos grãos colunares e equiaxiais, desenvolvendo também expressões ou procedimentos matemáticos para descrever um critério para a TCE, geralmente em termos da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e do gradiente térmico (G_L) ocorrentes no líquido imediatamente à frente das pontas das ramificações dendríticas primárias (Suri, 1991; Fredriksson, 1986; Mahapatra, 1987; Ares, 2000; Gandin, 2000).

Burden e Hunt (1975) sugerem que a transição colunar/equiaxial é causada ou por um empilhamento de cristais equiaxiais bloqueando o crescimento dos grãos colunares ou pela aderência de cristais equiaxiais presentes no líquido à frente da interface colunar dendrítica. Ambos esses mecanismos dependem de uma rápida velocidade de crescimento dos cristais equiaxiais no líquido. Isto tem sido observado na solidificação de compostos orgânicos transparentes, onde pequenos cristais presentes no líquido à frente da interface crescem rapidamente para produzir a transição colunar/equiaxial, por qualquer dos dois mecanismos citados. Estes autores apresentam resultados experimentais mostrando que as temperaturas de crescimento de células e dendritas variam com a velocidade de crescimento e o gradiente de temperatura. Para um elevado gradiente positivo de temperatura à frente das dendritas, a temperatura primeiro aumenta, depois diminui com o aumento da velocidade; mas, para um gradiente negativo ou nulo, a temperatura diminui continuamente com o aumento da velocidade. Segundo a forma dessas curvas, um possível mecanismo pode ser sugerido para um repentino aumento rápido na velocidade de crescimento de cristais equiaxiais, o que pode produzir a transição colunar/equiaxial.

Considere-se um metal vazado com um superaquecimento inicial dentro do molde refrigerado. Cristais colunares começarão a crescer rapidamente a partir das paredes do molde em direção ao centro, inicialmente sob condições de um elevado gradiente de temperatura produzido pelo superaquecimento. Isto pode ser representado pela posição *C1* na Figura 2.10. À medida que

a solidificação evolui, a velocidade de crescimento das dendritas colunares diminuirá e o gradiente de temperatura no líquido tenderá a zero. A temperatura de crescimento da interface colunar subirá lentamente para a posição *C2*. Quando o gradiente de temperatura à frente da interface colunar é zero, cristais equiaxiais começarão a crescer no líquido. Esses cristais crescerão mais lentamente do que a interface colunar uma vez que o calor latente liberado terá que ser extraído através da interface colunar. Eles crescerão, portanto, a uma temperatura mais alta, como indicado por *E1* na Figura 2.10. Os autores sugerem que, inicialmente, os cristais equiaxiais começam a crescer lentamente. À medida que crescem e se tornam mais numerosos, o calor latente que eles liberam produzirá um pequeno gradiente positivo à frente da interface colunar, diminuindo a velocidade de deslocamento da interface. Este gradiente positivo e a menor velocidade de crescimento produzirão uma queda na temperatura da interface colunar (posição *C3* na Figura 2.10). A velocidade de crescimento dos cristais equiaxiais será aumentada devido à maior taxa de extração de calor do metal líquido (posição *E2* na Figura 2.10). Esta alteração, por sua vez, irá provocar uma diminuição na velocidade de crescimento da interface colunar e um aumento no gradiente de temperatura e, conseqüentemente, diminuição da temperatura da frente colunar (posição *C4* na Figura 2.10). As velocidades de crescimento e temperaturas dos cristais colunares e equiaxiais seguirão então as setas mostradas na Figura 2.10. A velocidade de crescimento de cristais equiaxiais aumenta rapidamente e a velocidade de crescimento da interface colunar diminui. Eventualmente pode-se alcançar uma condição onde a frente colunar está quase parada, mas onde os cristais equiaxiais estão crescendo rapidamente. Este fenômeno conduz a uma mudança repentina na estrutura, e que pode ser observada em peças fundidas e lingotes. É muito mais difícil de imaginar esta mudança estrutural repentina, se os efeitos do gradiente à frente da interface colunar forem desprezados.

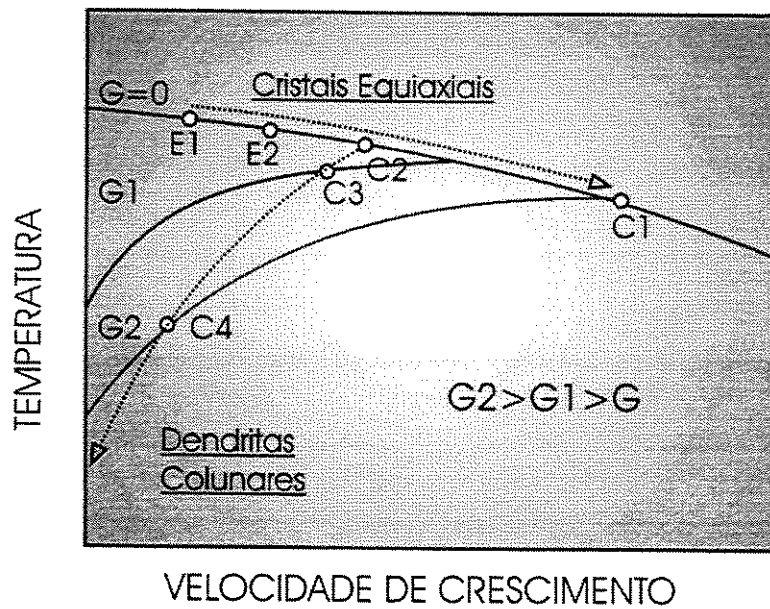


Figura 2.10. Diagrama esquemático (proposto por Burden e Hunt (1975)) das temperaturas das pontas das dendritas em função da velocidade de crescimento para diferentes gradientes de temperatura (G) mostrando a variação nas temperaturas das dendritas colunares e cristais equiaxiais.

Embora se possa antecipar a tendência da transição colunar/equiaxial pela observação qualitativa dos fatores de influência mencionados, a previsão quantitativa dessa transição exige a completa compreensão de todos os mecanismos físicos envolvidos. O campo térmico, por exemplo, é afetado significativamente pelo crescimento competitivo entre as solidificações colunar e equiaxial, uma vez que o crescimento colunar é condicionado pelo movimento das isotermas características *liquidus* e *solidus*, enquanto que o crescimento equiaxial à frente da interface colunar altera o campo de temperaturas pela liberação de calor latente. Complicações dessa natureza dificultam a modelagem matemática dessa transição, podendo-se destacar, nesse particular, os modelos de Flood (1988B) e Hunt (1984), que consideram os crescimentos colunar e equiaxial estacionários, permitindo chegar-se a uma correlação entre composição da liga, parâmetros térmicos da solidificação, densidade de núcleos e transição colunar/equiaxial, que pode ocorrer progressivamente para uma dada liga ou em função de alterações tanto no gradiente de temperatura como na velocidade da frente colunar. As expressões sínteses desses modelos são dadas por:

Estrutura completamente colunar:

$$G_L > 0,617 (100 N_0)^{1/3} \left[1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c; \quad (2.1)$$

Estrutura completamente equiaxial:

$$G_L < 0,617 (N_0)^{1/3} \left[1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c, \quad (2.2)$$

sendo ΔT_c dado por:

$$\Delta T_c = \left[-8 \Gamma m_L (1 - k_0) \frac{C_0 v}{D} \right]^{1/2}, \quad (2.3)$$

em que N_0 é o número de núcleos por unidade de volume, ΔT_c é o super-resfriamento na frente colunar, ΔT_N é o super-resfriamento efetivo nos pontos de nucleação, v é a velocidade da frente colunar, Γ o coeficiente de Gibbs-Thomson, m_L é a inclinação da linha *liquidus*, k_0 é o coeficiente de distribuição de soluto, C_0 é a concentração nominal da liga e D é a difusividade de soluto no líquido.

Fredriksson e Olsson (1986) propuseram que um critério mais aceitável para a definição da transição colunar/equiaxial deveria ser baseado na temperatura mínima do volume de líquido à frente da interface colunar. Consideram que cristais livres são formados nesse líquido assim que esse atinge a temperatura *liquidus*. Inicialmente, esses cristais não têm grande influência sobre a temperatura do líquido por serem ainda muito pequenos e não terem como consequência liberado uma parcela significativa de calor latente. A velocidade inicial de crescimento desses cristais também é baixa, mas à medida que o super-resfriamento aumenta, devido à diminuição da temperatura do líquido, a velocidade de crescimento aumenta assim como a área total desses cristais. Como resultado, uma maior quantidade de calor latente é liberada e a temperatura do líquido passa a aumentar novamente, e com esse aumento de temperatura a velocidade de crescimento dos cristais diminui. Nesse ponto, o volume de cristais livres que solidificam por unidade de tempo já é apreciável, mesmo com essa diminuição na velocidade de crescimento. Os

autores consideram que a transição ocorre nesses instantes em que o líquido que vinha se resfriando passa a se aquecer novamente, quando o aumento da convecção provocado por esse aumento da temperatura forçaria o transporte desses cristais para a frente de solidificação, em que bloqueariam o crescimento colunar.

Suri (1991) estudou a liga Al4,5%Cu com vários superaquecimentos e taxas de resfriamento: superaquecimentos de 10°C, 50°C e 65°C, para uma coquilha de cobre, bem como superaquecimentos de 25°C, 50°C e 100°C, para uma coquilha de aço inoxidável. O molde utilizado foi um cilindro vertical de 50 mm de diâmetro e de altura máxima de 60 mm, feito de material cerâmico à base de alumina, e com baixa condutividade térmica. As coquilhas de cobre e aço inoxidável foram usadas para induzir a solidificação unidirecional vertical. As perdas laterais de calor foram minimizadas por pré-aquecimentos no molde até cerca de 300°C. As ligas foram fundidas em um forno de resistência e vazadas com os vários superaquecimentos já mencionados, sendo o lingote cortado ao longo de um plano vertical central, polido e atacado para revelar a macroestrutura. A posição da transição colunar/equiaxial para a estrutura, quando existente, foi medida a partir da base do lingote. Os registros experimentais foram feitos utilizando-se termopares para determinar a variação da temperatura do lingote com o tempo. Segundo os autores, os resultados obtidos indicam que a região colunar aumenta progressivamente com o aumento do superaquecimento de 50°C para 100°C. Para o superaquecimento de 100°C, a estrutura é completamente colunar. O comprimento da zona colunar observado manteve-se constante ao longo da largura do lingote, sendo que, para o caso da coquilha de aço inoxidável, o comprimento da zona colunar foi menor. Para cada posição da transição medida, os parâmetros térmicos foram determinados por um modelo de simulação computacional de solidificação. Os valores correspondentes de G_L e V_L são usados para obter o ponto da transição colunar/equiaxial que, segundo os autores, deve ocorrer respeitando a relação $G_L < 0,74 \cdot V_L^{0,64}$.

Gandin (2000) conduziu experimentos de solidificação direcional em um molde cilíndrico constituído de paredes laterais e parte superior feitas de materiais cerâmicos com alta capacidade de isolamento térmico e parte inferior fechada com um disco fino de nitreto de alumínio, conhecido por ter alta condutividade térmica. A extração de calor foi imposta a partir da superfície inferior. As dimensões e construção para a montagem do aparato experimental foram, segundo o autor, projetadas para minimizar as perdas de calor pelas paredes laterais do molde cilíndrico durante o

resfriamento do metal, bem como pelo topo do lingote. Ambos, o molde e o metal líquido, foram mantidos em dois fornos separados por várias horas na temperatura desejada. O metal, após o vazamento, foi mantido no forno por cerca de uma hora para que se pudesse alcançar a uniformidade de temperatura no metal líquido. O molde foi levado a manter contato com uma chapa molde de cobre refrigerada a água através do disco de nitreto de alumínio, e assim iniciou-se a solidificação direcional.

Termopares foram posicionados a cada 20 mm, alinhados pela linha central do molde cilíndrico e os experimentos foram desenvolvidos com ligas de alumínio-silício com 3,7 e 11% de silício. Os lingotes, após a solidificação, foram seccionados em sua seção longitudinal central e polidos mecanicamente usando papéis abrasivos, e atacados subsequenteemente com uma solução ácida de 20 ml de HCl, 20 ml de HNO₃ e 5 ml de HF em 25 ml de H₂O para obtenção da macroestrutura de solidificação.

A partir do registro das curvas de resfriamento, as velocidades médias da isoterma de equilíbrio (temperatura *liquidus* para a liga Al-Si) foram calculadas usando o seguinte procedimento: os tempos, t_i , para cada um dos setes termopares localizados com a posição X_i ($X_i = 20, 40, \dots, 140\text{mm}$) para $i = (1, 2, \dots, 7)$ são obtidos pela temperatura de equilíbrio, T_L , pelas curvas de registro da evolução da temperatura, T_i [t_i de modo que $T_i(t_i) = T_L$]. A distância entre a posição de dois termopares consecutivos, $X_{i+1} - X_i$, dividida pela diferença do tempo entre essas posições, $t_{i+1} - t_i$, determina a velocidade com que a isoterma de equilíbrio deslocou-se da posição de um termopar para outro: $V_L = (X_{i+1} - X_i)/(t_{i+1} - t_i)$. Nos gráficos, a velocidade média é obtida para a posição média entre os dois termopares consecutivos. A partir dos resultados obtidos, constatou-se que a velocidade na ponta da dendrita colunar primeiro aumenta, e depois diminui como resultado da interação do crescimento da interface com o fluxo de calor. O autor propõe então que a posição correspondente à máxima velocidade da interface deve coincidir com a transição colunar/equiaxial, o que se localizaria a cerca de dois terços do comprimento do lingote.

Ziv e Weinberg (1989) desenvolveram trabalhos experimentais com a liga Al3%Cu, solidificada verticalmente, a partir do contato com bloco de cobre refrigerado a água. Para reduzir a velocidade de solidificação, discos de aço inoxidável de espessura de 0,95mm foram colocados entre a lingoteira e o bloco de metal, reduzindo assim a transferência de calor. Medidas da

temperatura foram feitas durante a solidificação com quatro termopares de cromel/alumel de 3 mm de diâmetro posicionados a 20, 40, 60 e 80 mm da base do lingote. A liga foi preparada com alumínio e cobre com 99,5% de pureza, em um cadinho de grafite de 37 mm de diâmetro e 1200 mm de altura num forno de resistência com atmosfera controlada com gás inerte (argônio). O material foi introduzido em um forno de resistência aquecido até a temperatura requerida. O forno foi desligado e a circulação da água acionada dentro do bloco de cobre. Observou-se que a TCE ocorreu bruscamente em um plano horizontal e quando o gradiente de temperatura (G_L) no metal à frente dos grãos colunares era reduzido para cerca de 0,6 K/mm.

Mahapatra e Weinberg (1987) realizaram experimentos com ligas Sn-Pb em um aparato experimental que consiste em um molde de cobre cilíndrico com diâmetro interno de 35 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 3,2 mm. O calor foi extraído pela superfície inferior do molde através de uma chapa molde de aço inoxidável colocado em contato com um bloco de cobre refrigerado a água. A transferência de calor do molde para o bloco de cobre pode variar pela modificação da espessura da chapa de aço. Um modelo de transferência de calor unidimensional foi desenvolvido para o cálculo dos parâmetros térmicos da solidificação. Para a determinação dos coeficientes de transferência de calor chapa molde e interface metal/ar, as temperaturas são medidas durante a solidificação por termopares colocados nas posições 20, 40, 60 e 80 mm a partir da chapa molde refrigerada. Valores dos coeficientes são obtidos pela interação entre as temperaturas medidas com 3°C de superaquecimento e os resultados simulados pelo modelo. A perda de calor na interface metal/ar foi considerada pequena e desprezada. O modelo de diferenças finitas, com o correspondente coeficiente de transferência de calor na chapa, foi então usado para determinar V_L (velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*), G_L (gradiente de temperatura no líquido) e $\dot{T}$ (taxa de resfriamento no líquido) em função do tempo e posição no lingote durante a solidificação. Verificou-se que G_L manteve-se elevado próximo à chapa molde, decrescendo progressivamente com a distância da face resfriada, observando-se assim valores menores no topo do lingote. A velocidade da interface acoplou-se aos resultados do gradiente, com altas velocidades na chapa molde e baixas velocidades na parte superior do metal. A TCE (transição colunar equiaxial) ocorreu próxima de um gradiente de temperatura crítico no metal de 0,101 K/mm para Sn5%Pb; 0,108 K/mm para Sn10%Pb e 0,126 K/mm para Sn15%Pb. Os resultados não permitiram atribuir a transição à refusão dendrítica ou outros mecanismos

nucleantes. Baseado nestes resultados, os autores propuseram que a TCE deve ocorrer quando um gradiente de temperatura crítico é alcançado na ponta da dendrita. É importante notar que eles realizaram seus experimentos com coeficientes de transferência de calor (h_i) na interface metal/molde muito baixos, da ordem de $100 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, e assumidos constantes ao longo da solidificação.

Ares e Schvezov (2000) desenvolveram trabalhos experimentais com ligas de chumbo-estanho solidificadas unidirecionalmente utilizando forno de resistência onde, inicialmente, o metal foi aquecido até se obter a temperatura desejada, quando a potência do forno foi desligada e o metal solidificado a partir da superfície inferior do forno. O calor foi extraído através de um sistema de refrigeração, que consiste de um disco de cobre juntamente com uma espiral de cobre, ambos refrigerados a água. A velocidade de solidificação foi ajustada pela mudança no fluxo de água e também pela adição de chapas de materiais entre a chapa molde e a lingoteira, o que resultou na mudança efetiva no valor da condutância térmica global. O lingote foi também isolado no topo para reduzir perdas de calor pela superfície do forno.

Durante a solidificação, temperaturas em diferentes posições no lingote foram medidas com os dados coletados automaticamente através de um programa de aquisição de dados. Para estas medidas, foi utilizado um conjunto de cinco termopares nas posições 25, 50, 75, 100 e 150 mm a partir da chapa molde refrigerada (termopares do tipo K de 2 mm de diâmetro inseridos individualmente). Para o processamento dos dados, as leituras foram feitas a cada 10 segundos num intervalo de tempo de cerca de 1 minuto. As posições relativas às frentes de solidificação versus o tempo são determinadas pelo início e o fim da solidificação para cada termopar, através das correspondentes temperaturas *liquidus* e *solidus*. As velocidades das isothermas foram calculadas pela distância entre os termopares dividida pelo intervalo de tempo obtido para a passagem das isothermas *liquidus* ou *solidus* em posições consecutivas. Os gradientes de temperatura foram calculados dividindo-se a diferença de temperatura entre dois termopares consecutivos pela distância de separação entre eles.

Desta forma, Ares e Schvezov (2000) concluíram que a velocidade na ponta da dendrita colunar aumenta gradualmente e que a transição colunar/equiaxial (TCE) ocorreu ao longo de uma zona e não de forma abrupta, e quando o gradiente de temperatura no líquido decresceu para valores em torno de $-0,8 \text{ }^\circ\text{C/mm}$ a $1 \text{ }^\circ\text{C/mm}$. O comprimento da zona colunar aumentou com o

aumento da taxa de resfriamento e do teor de soluto das ligas. Após a transição, os autores relatam um aumento da velocidade da frente *liquidus* muito mais rápido do que a velocidade da frente *solidus*. Verificou-se também que o tamanho dos cristais equiaxiais foi sempre menor na zona de transição do que os cristais da zona equiaxial já consolidada.

Siqueira (2002 e 2003) apresenta uma investigação para um sistema de solidificação vertical ascendente das ligas Al-Cu e Sn-Pb. O aparato de solidificação foi projetado de tal modo que a extração de calor é realizada somente pela parte inferior refrigerada a água, promovendo solidificação direcional vertical. O uso desta configuração experimental permite minimizar a convecção natural, bem como a convecção de soluto, se o soluto rejeitado tiver uma densidade maior do que a liga fundida. Foi utilizado um molde de aço inoxidável com diâmetro interno de 50 mm, altura de 110 mm e uma espessura de parede de 5 mm. A superfície vertical interna foi coberta com uma camada isolante de alumina para minimizar as perdas de calor radial. Uma cobertura na parte superior feita com material isolante foi usada para reduzir perdas de calor na superfície metal/ar. A parte inferior do molde foi fechada com um disco fino de aço inox (3mm de espessura). As ligas foram fundidas *in situ* e as resistências elétricas laterais tiveram sua potência controlada a fim de permitir a obtenção de níveis de superaquecimento desejados. Para começar a solidificação, as resistências elétricas eram desligadas e, ao mesmo tempo, o fluxo de água era iniciado. Os experimentos foram realizados com temperaturas de vazamento próximas à temperatura de transformação das ligas.

As temperaturas no metal fundido foram monitoradas durante a solidificação através de um conjunto de termopares posicionados no lingote a 5, 10, 15, 30 e 50 mm da superfície de extração de calor. Todos os termopares foram conectados por um cabo coaxial a um registrador de dados interfaceado com um computador, e os dados de temperatura adquiridos automaticamente.

Foi desenvolvida uma abordagem teórico-experimental (Figura 2.11) para determinar quantitativamente os parâmetros térmicos da solidificação como: coeficientes transientes de transferência de calor, velocidades de crescimento, gradientes térmicos e taxas de resfriamento, que afetam a transição colunar/equiaxial. Por fim, esse estudo propõe um critério baseado em taxas de resfriamento críticas de 0,2 °C/s para o sistema Al-Cu, e de 0,014 °C/s para o sistema Sn-Pb, sendo que o crescimento colunar prevalece para taxas maiores que esses valores críticos.

A Figura 2.11 apresenta o comportamento da taxa de resfriamento em função da posição para três ligas Sn-Pb. A parametrização dessa variável, considerando as posições relativas das transições obtidas, resultou na determinação de um valor crítico único, que representa todo o sistema analisado.

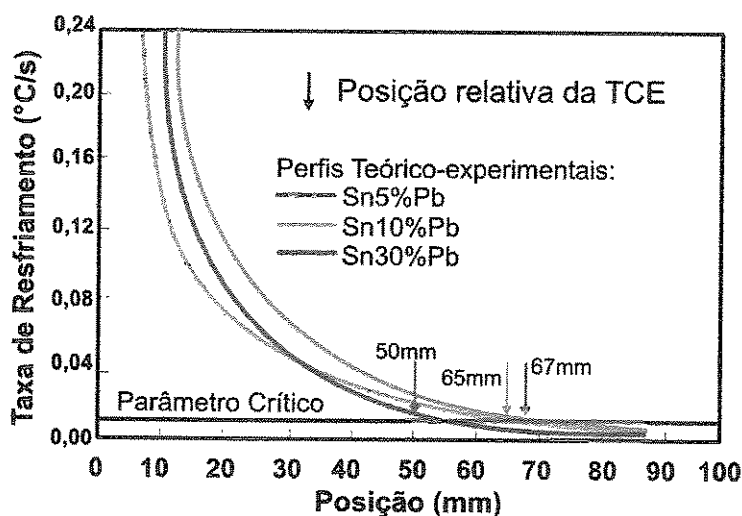


Figura 2.11. Esquematização do critério teórico-experimental proposto por Siqueira (2002 e 2003).

Utilizando-se do mesmo critério de previsão da TCE através da determinação de um valor crítico para a taxa de resfriamento correspondente, foram realizados experimentos para ligas Al-Si com 4 diferentes composições, utilizando-se do dispositivo de solidificação vertical ascendente (Peres, 2004). Um comportamento interessante no que diz respeito à evolução da solidificação foi observado pelos autores. Ao mesmo tempo em que o coeficiente de transferência de calor metal/fluido e a difusividade térmica diminuem com o aumento do teor de soluto, a temperatura inicial de solidificação, isto é, a temperatura *liquidus* também diminui. Ocorre, então, uma compensação entre estes fatores térmicos que conduzem a uma evolução da solidificação muito similar para as quatro ligas examinadas (3, 5, 7 e 9 % em peso de Si). Assim, as variáveis térmicas de solidificação apresentam comportamento muito semelhante em todos os casos. Como a TCE depende destas variáveis, é de se esperar que a transição ocorra praticamente na mesma posição a partir da interface metal/molde para todas as ligas Al-Si analisadas. Pôde-se notar que, de fato, a TCE ocorre essencialmente à mesma distância da base do lingote independentemente da concentração de Si da liga. Tanto V_L , G_L e $\dot{T}_L$ variam muito pouco com a composição

química da liga na TCE. Entretanto, o valor médio da taxa de resfriamento foi de 0,17 °C/s, valor este muito próximo da taxa crítica de resfriamento determinada para ligas Al-Cu, que foi de 0,2 °C/s.

2.3. Microestrutura

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 irá impor uma rejeição de soluto ou de solvente que dependerá da posição relativa da liga no 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 trata de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isothermas *solidus* e *liquidus*, quando se tratar da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma através da qual os solutos/impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2001).

A variação de composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos de grão, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas é conhecida como microsegregação, e tem sido objeto de intensa investigação no sentido do desenvolvimento de ferramentas de quantificação do fenômeno (Dons, 1999; Martorano, 2000A e 2000B). Entre os fatores que mais contribuem para a dificuldade de quantificação desse fenômeno, podem-se citar: o modo de solidificação colunar ou equiaxial, a complexidade da morfologia das ramificações dendríticas, o efeito de diferentes solutos, o engrossamento e refusão de ramos dendríticos, o movimento de soluto no líquido e de retorno no sólido, e a dependência do coeficiente de difusão com a concentração e a temperatura.

Nos processos de fundição e lingotamento, a morfologia de solidificação é tipicamente dendrítica e não se altera significativamente da superfície a outras posições da peça, exceto pelo tamanho dos espaçamentos dendríticos. A importância tecnológica desses processos justifica o intenso trabalho de pesquisa na busca de relações quantitativas entre parâmetros dos processos e os espaçamentos interdendríticos.

Um modo conveniente e muito utilizado na determinação dos efeitos das condições de solidificação, e conseqüentemente das variáveis térmicas sobre a microestrutura formada, consiste na medida de espaçamentos intercelulares ou interdendríticos, ou seja, a distância entre células (λ_c) ou braços dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) ou de maior ordem (λ_3). É fato conhecido que os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação, já que espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, que favorece o comportamento mecânico. Nesse sentido, a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação é fundamental.

As propriedades mecânicas de uma liga em seu estado bruto de solidificação dependem também do arranjo microestrutural que se define no processo de solidificação. Nessas condições, tamanho de grão, espaçamentos interdendríticos, forma, tamanho e espalhamento de eventual porosidade, produtos segregados e outras fases, irão determinar o comportamento mecânico da liga representado por tensões e/ou deformações (Figura 2.12).

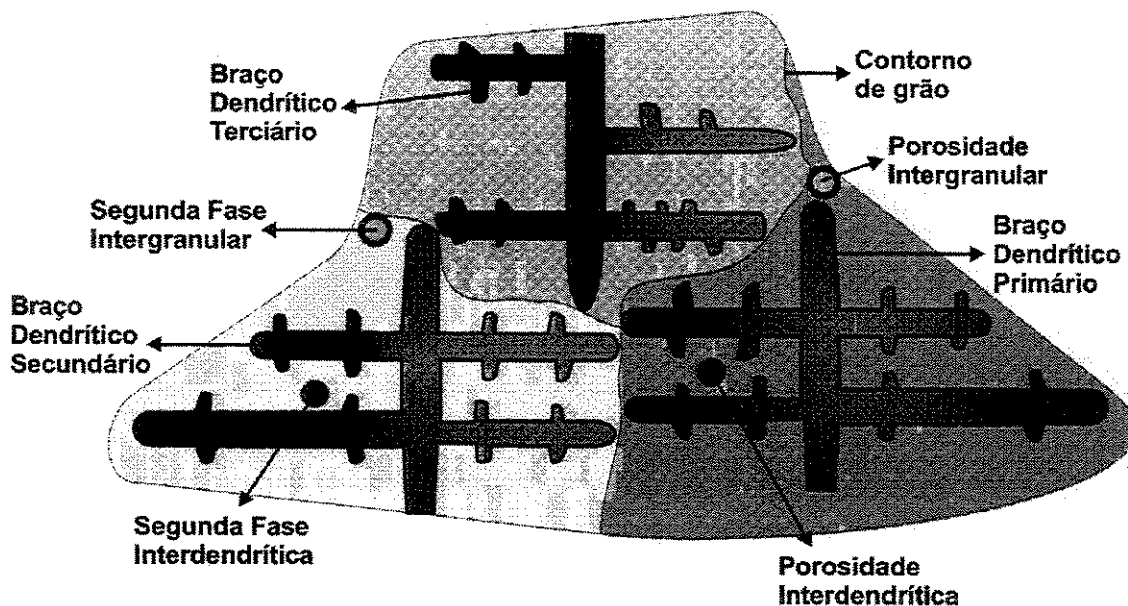


Figura 2.12. Representação esquemática de microestrutura de fundidos.

Espaçamentos dendríticos menores permitem uma distribuição mais homogênea de produtos de segregação, inclusões e poros que não possam ser completamente eliminados antes

da solidificação. Recentemente, em trabalhos com ligas Al-Cu (Quaresma, 2000) e ligas Zn-Al (Osório, 2000 e 2003), mostrou-se que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos secundários e que aumentam com a diminuição deste parâmetro estrutural.

Sabe-se que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento. Portanto, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem na obtenção de produtos de melhor resistência mecânica. Há um consenso na literatura quanto à influência do teor de soluto (C_0) nos espaçamentos dendríticos secundários, e que indica uma diminuição deste parâmetro estrutural com o aumento do teor de soluto. Entretanto, existem controvérsias a respeito do efeito do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos primários. As pesquisas desenvolvidas para regime estacionário, a maioria delas para materiais orgânicos, afirmam que os espaçamentos dendríticos primários aumentam quando o teor de soluto é aumentado. No entanto, Sharp e Hellawel (1969) investigaram o efeito do teor de soluto em ligas Al-Cu e os resultados obtidos pelos autores mostram que os espaçamentos dendríticos primários são independentes de C_0 . Resultados contrários foram obtidos por Spittle e Lloyd (1979), que investigaram a influência de C_0 em ligas hipoeutéticas Pb-Sb solidificadas direcionalmente em condições transitórias de extração de calor, cujos resultados apresentam menores valores dos espaçamentos dendríticos primários para maiores concentrações de soluto. Esses resultados contrariam as análises teóricas/experimentais de Okamoto e Kishitake (1975), nas quais o espaçamento primário aumenta quando o teor de soluto é aumentado.

Sá (2004) desenvolveu trabalhos com ligas Sn-Pb e Al-Cu, relacionando as variáveis térmicas de solidificação com os espaçamentos dendríticos terciários medidos. De acordo com este estudo, os braços terciários parecem surgir a partir das formações secundárias somente para valores menores que um fator paramétrico $\delta = \dot{T}/C_0$. Esse fator proposto correlaciona taxa de resfriamento e o teor de soluto inicial da liga binária. Para ligas hipoeutéticas Al-Cu, este fator determinado experimentalmente foi igual a 0,4 e, para ligas hipoeutéticas Sn-Pb, 0,04. As leis experimentais representativas da variação dos espaçamentos dendríticos terciários com a taxa de resfriamento avaliadas foram caracterizadas por um expoente constante -0,55. De modo geral, os

resultados obtidos indicaram para uma independência dos espaçamentos terciários com o teor de soluto das ligas.

2.3.1. Mecanismos de Formação da Microestrutura

A rejeição do soluto ou do solvente dá origem ao Super-Resfriamento Constitucional (SRC) pela formação de um gradiente térmico à frente dessa interface menor que o gradiente térmico do perfil de temperaturas *liquidus*. Dependendo do valor do SRC a instabilidade dá origem a diferentes morfologias e que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 2.13.

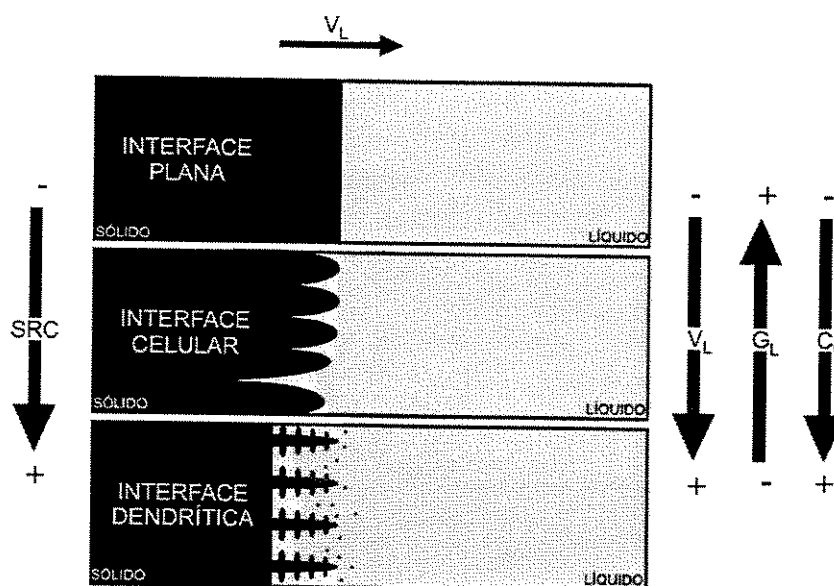


Figura 2.13. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface e C_0 – concentração de soluto.

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. Isso é possível devido ao mesmo 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. Ao crescer, esta protuberância rejeita o soluto e a concentração lateral da mesma é maior do que em qualquer outro ponto do

líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares se dá 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, com surgimento de braços secundários que caracterizam a rede dendrítica.

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 2.14.

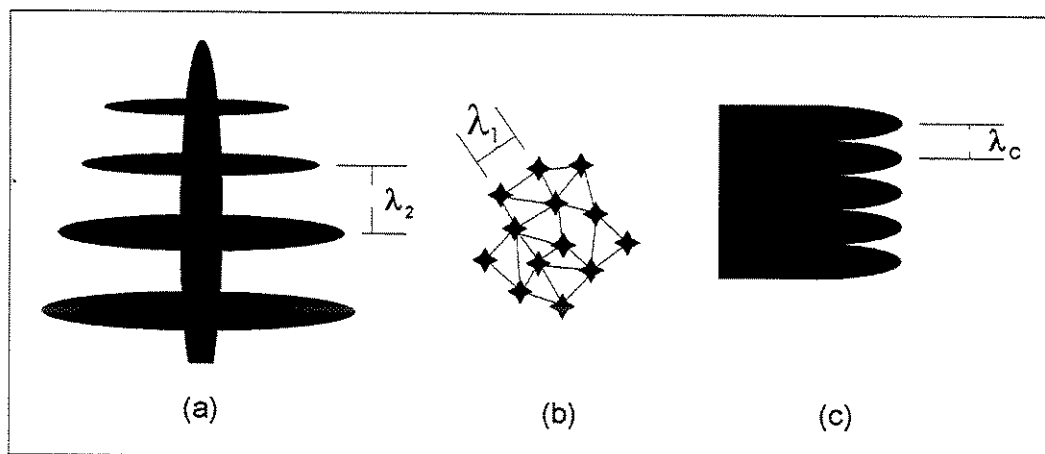


Figura 2.14. Esquema representativo dos espaçamentos interdendríticos e intercelulares: (a) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 ; b) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_1 e (c) Seção longitudinal de uma estrutura celular para medição de λ_c .

2.4. Leis de Crescimento Dendrítico

Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas durante o processo de solidificação, e 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 isothermas características (V_L) e gradientes térmicos (G_L), que por sua vez estão relacionadas com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento (T_v) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde (h_i) e molde/ambiente ($h_{amb.}$).

Em relação aos parâmetros de composição, para avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação faz-se uma varredura com microsonda eletrônica entre dois braços dendríticos primários adjacentes passando por toda a região interdendrítica ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada (Garcia, 2001). A evolução do perfil de soluto durante a solidificação na interface dendrítica sólido/líquido é comumente abordada por modelos de microsegregação existentes na literatura, como por exemplo, a clássica equação de Scheil. A quantificação da liberação de calor latente na zona pastosa pode ser baseada nesses modelos. A literatura mostra que esses modelos de não-equilíbrio conseguem fazer uma previsão bastante razoável do perfil de soluto para taxas moderadas de resfriamento, mas que por outro lado têm sido observados alguns desvios para outras condições de solidificação (Su, 1998). Vários trabalhos têm sido relatados na literatura com diferentes abordagens do problema da microsegregação e de sua quantificação mais confiável (Martorano, 2000A e 2000B).

A literatura mostra (Quaresma, 1999; Garcia, 2001) que a microestrutura exerce elevada influência nas propriedades futuras de produtos fundidos e é por esse forte caráter aplicativo que vários pesquisadores no mundo procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura desses produtos. Assim, por exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica pertinente entre as ramificações celulares ou dendríticas. Espaçamentos maiores poderiam 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 microestruturais, 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 dessas condições que controlam esses espaçamentos durante a solidificação.

Uma interessante 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 (Okamoto-Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz-Fisher, 1981 /1984 /1986 /1989 /1992; Trivedi, 1984; Hunt-Lu, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997), fundamentados nesses sistemas de solidificação, foram desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas da solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Para espaçamentos interdendríticos primários, somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy foram elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor, os demais são para regime estacionário. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.4):

$$(\lambda_C, \lambda_1, \lambda_2) = C(G_L, V_L, \dot{T})^{-a}, \quad (2.4)$$

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; Yang *et al*, 2000; Rocha *et al*, 2002 e 2003C; Feng *et al*, 1999; Çardili e Gunduz, 2000; Gunduz e Çardili, 2002; Drevet *et al*, 2000; Quaresma *et al*, 2000; Hengzhi *et al*, 2001; Osório e Garcia, 2002), 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.

2.4.1. Espaçamentos Dendríticos Primários

É de se esperar que os espaçamentos 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; Bouchard-Kirkaldy, 1996; Kirkaldy *et al*, 1995; Gandin *et al*, 1996; Ding *et al*, 1997; Kauerauf *et al*, 2001; Çardili *et al*, 2000; Trivedi, 2001; Ding e Tewari, 2002) demonstraram 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.

2.4.1.1 – Modelos Teóricos Desenvolvidos para Condições de Fluxo de Calor Estacionário

a) Modelo de Hunt

O modelo de Hunt (1979) foi o primeiro modelo desenvolvido para prever teoricamente espaçamentos dendríticos primários. Esse modelo descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da dendrita com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento ($\dot{T}$). Varias simplificações de natureza física e matemática foram levadas em consideração durante a elaboração do modelo: solidificação em regime de extração de calor estacionário; as dendritas crescem com morfologia regular lisa no formato de uma elipse, assumida em trabalho anterior por Burden e Hunt (1974), sugerindo ainda que durante seu crescimento a composição no líquido é homogênea na direção do raio da ponta da dendrita, assim como a composição média no líquido foi considerada igual a composição junto à interface sólido/líquido.

Assim sendo, a expressão mostrada pela Equação (2.5) define o modelo teórico de Hunt, que correlaciona os espaçamentos dendríticos primários com as variáveis térmicas da solidificação:

$$\lambda_1 = 2,83 [\Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L]^{\frac{1}{4}} G_L^{-\frac{1}{2}} V_L^{-\frac{1}{4}}, \quad (2.5)$$

em que $\Gamma = \sigma/\Delta S$ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, no qual σ é a tensão superficial da interface e ΔS é a entropia de fusão por unidade de volume; m_L é a inclinação da linha *liquidus*; C_0 é a concentração do soluto; k_0 é o coeficiente de redistribuição de soluto dado pela relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a concentração de soluto no líquido (C_L) a uma dada temperatura dentro do intervalo de solidificação; D_L é a difusividade de soluto no líquido; G_L é o gradiente de temperatura no líquido; V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

Este modelo foi objeto de expressiva comprovação experimental (Lapin *et al*, 1997; Çardili e Gündüz, 2000; Gündüz e Çardili, 2002) e mostrou, pela primeira vez, que, ao contrário do que se admitia até a ocasião de seu desenvolvimento, que os espaçamentos dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por G_L e V_L . A Equação (2.5) evidencia que λ_1 é mais sensível às mudanças no gradiente do que na velocidade ou composição.

b) Modelo de Kurz-Fisher

Kurz e Fisher (1992) também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos dendríticos primários em função das variáveis térmicas da solidificação. Para formular essa correlação, os autores imaginaram que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse e que o tronco da mesma é aproximadamente igual a um hexágono.

O modelo correlaciona os espaçamentos dendríticos primários com as variáveis térmicas da solidificação com os mesmos expoentes para V_L e G_L encontrados por Hunt, conforme a Equação (2.6):

$$\lambda_1 = 4,3 \left(\frac{\Gamma \Delta T D_L}{k_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}, \quad (2.6)$$

em que ΔT é a diferença entre a temperatura da linha *liquidus* e a temperatura da linha *solidus*.

O modelo em questão foi comparado recentemente com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário para ligas Pb-Sn (Çardili e Gündüz, 2000) e Al-Cu (Gündüz e Çardili, 2002) e os resultados experimentais obtidos afastaram-se dos dados teóricos calculados a partir do referido modelo.

c) Modelo de Trivedi

O modelo de 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 seu valor, assumido pelo autor, é igual a 28. O modelo de Trivedi encontra-se representado na Equação (2.7).

$$\lambda_1 = 2\sqrt{2} [L\Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.7)$$

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

2.4.1.2 – Modelos Teóricos Desenvolvidos para Condições de Fluxo de Calor Transitório

a) Modelo de Hunt-Lu

Hunt e Lu (1996) desenvolveram um modelo numérico para predizer os espaçamentos dendríticos primários e a transição entre as estruturas em regime estacionário e transitório de extração de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade foram levadas em consideração, tais como: a transferência de calor foi assumida em um campo de temperatura linear móvel; a energia de superfície na interface sólido/líquido foi incluída no sistema e; os autores resolveram o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo que a difusão no sólido foi desprezada.

O presente modelo é apresentado por duas equações analíticas simplificadas, resultados de um ajuste do modelo numérico e representam o raio da ponta da dendrita. Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados com resultados experimentais de espaçamentos dendríticos, os mesmos precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, cujos fatores representam os mínimos e máximos de uma faixa de valores. As expressões do modelo teórico de Hunt-Lu para espaçamentos dendríticos primários encontram-se representadas nas Equações de (2.8) a (2.10).

$$\lambda'_1 = 0,07798 V'(a-0,75) (V' - G')^{0,75} G'^{-0,6028}, \quad (2.8)$$

sendo:

$$a = -1,131 - 0,1555 \log_{10} (G') - 0,007589 [\log_{10} (G')]^2, \text{ e} \quad (2.9)$$

$$\lambda'_1 = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0} \quad G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2} \quad \text{e} \quad V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T} \quad (2.10)$$

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), succinonitrila-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). Boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos têm sido obtidas. Entretanto, Gündüz e Çardili (2002) verificaram que para ligas Al-Cu esta boa concordância é restrita a valores intermediários, sendo que abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades o modelo não representa bem os resultados.

Rocha (2003B) mostra que o modelo de crescimento dendrítico de Hunt e Lu não apresenta boa similaridade com os resultados experimentais observados para espaçamentos dendríticos primários, em estudo desenvolvido para o caso da solidificação vertical ascendente de ligas do sistema Sn-Pb. No entanto, boa concordância pode ser observada no caso da liga diluída Sn1,5%Pb, onde a solução proposta por Hunt e Lu no seu limite superior representa satisfatoriamente as medições experimentais.

Em contrapartida, esse mesmo autor (Rocha, 2003C) observou para ligas Al-Cu que os resultados experimentais ficaram entre os limites mínimo e máximo propostos por Hunt e Lu.

Nesse mesmo sentido, Peres (2004) examinou ligas hipoeutéticas Al-Si e observou que os resultados experimentais ficaram compreendidos também entre os perfis máximo e mínimo calculados por Hunt e Lu.

b) *Modelo de Bouchard-Kirkaldy*

Bouchard e Kirkaldy (1997) desenvolveram um modelo que denominaram de semi-empírico, que correlaciona o espaçamento dendrítico primário com as variáveis térmicas da solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, mas 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 equação (2.11):

$$\lambda_1 = a_1 \left(\frac{16C_0^{1/2} G_0 \epsilon \Gamma D_L}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

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

Este modelo foi comprovado experimentalmente em dois trabalhos recentes para ligas Al-Cu (Rocha, 2003C) e Al-Si (Peres, 2004) solidificadas em regime transitório de extração de calor, e o respectivo modelo tem tendência de superestimar os dados experimentais, quando utilizado o mesmo valor de a_1 sugerido por Bouchard-Kirkaldy.

Laxmanan (1997) realizou um estudo aproximado aos modelos de Hunt (1979) e Burden e Hunt (1974), mas considerou a morfologia da dendrita como a de uma parábola, confirmada recentemente por Koseki e Flemings (1995) e Makkonem (2000). Outro modelo teórico interessante encontrado na literatura foi desenvolvido recentemente por Gandin, Eshelman e Trivedi (1996), baseado nos fundamentos dos modelos clássicos analisados anteriormente. Sugere condições, através de mecanismos de ramificações, nas quais os braços terciários crescem a partir das ramificações secundárias e passam a serem considerados como braços dendríticos primários.

Assim sendo, fica clara a forte influência do gradiente térmico, da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento nos valores dos espaçamentos dendríticos primários, pois os modelos teóricos descritos anteriormente demonstram que esses espaçamentos se correlacionam de forma inversa com G_L , V_L e $\dot{T}$, conforme apresentado na

Equação (2.4), isto é, quanto maior os valores desses parâmetros térmicos menores serão os espaçamentos entre as ramificações dendríticas.

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores de λ_1 , existem controvérsias na literatura que não vêm acompanhadas de propostas de mecanismos que expliquem o respectivo comportamento. Edvardsson (1976), Spittle e Lloyd (1979), por exemplo, afirmam que λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto. Outros afirmam justamente ao contrário, como é o caso de Flemings (1974), Young e Kirkwood (1975), Okamoto e Kishitake (1975), Bouchard-Kirkaldy (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 (1981), por exemplo, encontraram experimentalmente uma equação de λ_1 diretamente proporcional ao teor de silício, conforme representado na Equação (2.12).

$$\lambda_1 = 272(G_L) - 0,55(V_L) - 0,28(C_0)0,32, \quad (2.12)$$

em que, C_0 é o teor de Si na liga Al-Mg-Si.

Em trabalhos recentemente realizados (Rocha, 2003; Peres, 2004), os resultados obtidos para ligas de Al apontam principalmente para uma independência dos espaçamentos primários com o teor de soluto. Já no caso de ligas Sn-Pb notou-se uma ligeira tendência dos espaçamentos diminuírem com o aumento de C_0 .

As Tabelas 2.2 e 2.3 apresentam o fator exponencial da lei de crescimento dendrítico primário para algumas ligas metálicas solidificadas a partir das condições de fluxo de calor estacionário e transitório, respectivamente. Apesar dos valores exponenciais serem diferentes para os referidos materiais, observa-se das equações apresentadas que o espaçamento dendrítico primário é inversamente proporcional ao produto do gradiente térmico pela velocidade de crescimento.

Tabela 2.2. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor estacionário (Bouchard e Kirkaldy, 1997).

Solvente	Soluto (% em peso)	a
Al	2,4Cu	0,41
	4,4Cu	0,33
	6,0Cu	0,34
	10Cu	0,35
Pb	20Sn	0,10
	40Sn	0,40
	50Sn	0,31
	8,0Au	0,18
	3,0Pd	0,53
	5,0Sb	0,43
Sn	0,5Pb	0,51
	2,0Pb	0,65

Tabela 2.3. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor transitório (Bouchard e Kirkaldy, 1997).

Solvente	Soluto (% em peso)	a
Al	4,0Cu	0,45
	5,0 a 5,5Cu	0,39
	0,6Si	0,55
	1,1Si	0,56
Sn	1,7Pb	0,50
	2,8Pb	0,49
	7,0Pb	0,59
Zn	2,0Sn	0,47
	4,0Sn	0,42

2.4.2. Espaçamentos Dendríticos Secundários

Os espaçamentos secundários são normalmente correlacionados com o tempo local de solidificação t_{SL} (diferença entre o tempo de passagem da isoterma *liquidus* e o tempo de

passagem da isoterma *solidus* por uma determinada posição) ou com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* V_L .

Da mesma forma, como verificado para os espaçamentos dendríticos primários, os secundários são também influenciados fortemente pelas condições térmicas e constitucionais. A literatura mostra que os mesmos 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. De maneira geral pode-se representar o espaçamento dendrítico secundário pela Equação (2.4) e pela seguinte expressão:

$$\lambda_2 = C(t_{SL})^a. \quad (2.13)$$

Alguns modelos para crescimento em condições de regime transitório apresentam-se bastante difundidos na literatura. Esses modelos são discutidos resumidamente a seguir.

a) Kirkwood

Kirkwood (1985) propõe um modelo simples para a análise do engrossamento dos braços interdendríticos secundários baseado na dissolução desses braços a partir de suas terminações. Essa solução analítica foi desenvolvida para condições estacionárias de fluxo de calor, mas é também aplicável a condições transitórias de fluxo de calor.

A Equação (2.14) representa o espaçamento secundário em função do tempo local de solidificação e é bastante similar à fórmula derivada por Feurer-Wunderlin (1986), diferindo somente por um pequeno fator na constante numérica, e pode ser escrita como:

$$\lambda_2 = 5,0(Mt_{SL})^{1/3}, \quad (2.14)$$

em que,

$$M = -\frac{\Gamma D}{(1-k_o)m_L(C_E - C_o)} \ln\left(\frac{C_E}{C_o}\right). \quad (2.15)$$

Recentemente, Peres (2004) realizou experimentos de solidificação unidirecional ascendente com ligas hipoeutéticas Al-Si e constatou que o modelo de Kirkwood representou satisfatoriamente os resultados experimentais obtidos para os espaçamentos dendríticos secundários.

b) Bouchard-Kirkaldy

Também para espaçamentos secundários, Bouchard e Kirkaldy estabeleceram uma expressão, dada por:

$$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[\frac{4\sigma_{sl}}{C_0(1-k_0)^2 L_V} \left(\frac{D_L}{V_L} \right)^2 \right]^{1/3}, \quad (2.16)$$

em que T_f é a temperatura de fusão do solvente, σ_{sl} é a tensão superficial da interface sólido/líquido, 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 10. Para ligas do sistema Al-Cu adota-se o fator de calibração de 7,4, conforme sugerido por Quaresma (2000).

Esse modelo faz uma abordagem teórica envolvendo condições estacionárias e transitórias para a solidificação, além do que 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 .

c) Equações Experimentais

A Tabela 2.4 mostra algumas equações experimentais (2.17) a (2.20) relativas ao crescimento dendrítico secundário, com a indicação do valor da constante C, que é dependente do tipo da liga.

No que se refere aos modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários a literatura destaca algumas Equações (2.21) a (2.23) desses modelos (Tabela 2.5). A maioria das equações

apresentadas na Tabela 2.5 são para condições de extração de calor em regime estacionário, mas aplicáveis a condições transitórias de solidificação.

Tabela 2.4. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas (Garcia, 2001).

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> , 1966)	(2.17)
Al-Si	$\lambda_2 = C (t_{SL})^{0,43}$ (C = 11,5 a 15,3) (Garcia, 2001)	(2.18)
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15,8 (t_{SL})^{0,44}$ (Jacobi <i>et al</i> , 1975/1976)	(2.19)
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = 146 (\dot{T})^{-0,3}$ (Garcia, 2001)	(2.20)

Tabela 2.5. Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários.

Autor	Modelo	
Kurz e Fisher (1984; 1992)	$\lambda_2 = 5,5(Mt_{sl})^{1/3}$	(2.21)
Feurer (1977)	$\lambda_2 = 4,36(Mt_{sl})^{1/3}$	(2.22)
Mortensen (1991)	$\lambda_2 = C_1(t_{SL})^{1/3}$	(2.23)

Os valores de M e C_1 , indicados nas equações citadas na Tabela 2.5, são determinados, respectivamente, para cada modelo, a partir das expressões:

$$M[\text{Kurz \& Fisher}] = \frac{\Gamma D_L}{(1 - k_0)m_L(C_0 - C_{L \max})} \ln\left(\frac{C_{L \max}}{C_0}\right), \quad (2.24)$$

$$M[\text{Feurer}] = \frac{2\sigma_{SL} D_L T_L}{L(1 - k_0)m_L(C_0 - C_{L \max})} \ln\left(\frac{C_{L \max}}{C_0}\right), \text{ e} \quad (2.25)$$

$$C_1 = \left[\frac{27\Gamma D_L}{4C_L m_L (1 - k_0) f_S (1 - \sqrt{f_S})} \right]^{1/3}, \quad (2.26)$$

onde $C_{L\text{máx}}$ é a concentração máxima do líquido interdendrítico, que em muitos sistemas binários de interesse coincide com a concentração eutética (C_E); σ_{SL} é a tensão superficial da interface sólido/líquido; D_L a difusividade térmica do líquido; f_S é a fração de sólido calculada a partir da equação de Scheil (Flemings, 1974; Poirier *et al*, 1987; Jong e Hwang, 1992; Voller e Swaminathan, 1991; Quaresma, 1999; Pilling e Hellawell, 1996; Osório, 2000; Santos, 1997) e L o calor latente de fusão.

As Tabelas 2.6 e 2.7 apresentam para algumas ligas metálicas solidificadas unidirecionalmente em condições de fluxo de calor estacionário e transitório, valores do fator exponencial “a” para leis de crescimento de espaçamentos dendríticos secundários, respectivamente.

Tabela 2.6. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor estacionário (Bouchard e Kirkaldy, 1997).

Solvente	Soluto	a
Al	4,4Cu	0,31
	4,5Cu	0,45
	5,7Cu	0,31
Pb	8,0Au	0,28

Tabela 2.7. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (G_L V_L)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor transitório (Bouchard e Kirkaldy, 1997).

Solvente	Soluto	a
Al	4,0Cu	0,29
	4,5Cu	0,33
	5,0Cu	0,33
	2,8Si	0,22
	5,0Si	0,32
	3,2 a 3,9Ni	0,32
	4,8Ni	0,39
Sn	1,7Pb	0,45
	2,8Pb	0,46
	4,1Pb	0,46
	7,0Pb	0,39
	12,8Pb	0,43
	14Pb	0,48
Fe	0,14C	0,36
	0,62C	0,40
	26Ni	0,26

2.4.3. Leis Experimentais de Crescimento Dendrítico para Solidificação Transitória

Rocha (2003A) observou que, em condições transitórias de extração de calor impostas por um dispositivo de solidificação direcional ascendente, os espaçamentos celulares sofrem decréscimo em seu valor médio em função do aumento no teor de soluto, analisando ligas diluídas do sistema Sn-Pb até a composição de 2% de soluto. Ainda referindo-se a esse trabalho, quando da ocorrência da transição celular/dendrítica observou-se um aumento abrupto nos espaçamentos dendríticos medidos.

Esses mesmos autores (Rocha, 2003B) mostram, em trabalho recente, que os modelos de crescimento celular da literatura, atendendo às condições impostas pela solidificação em regime transitório de extração de calor, não apresentam boa concordância com os resultados experimentais de espaçamentos celulares. A transição celular/dendrítica ocorreu para a liga Sn2,5%Pb, abrangendo uma variação das taxas de resfriamento de 0,5 °C/s a 5,2 °C/s.

Em outro estudo recente (Rocha, 2003C), propõe-se ainda, uma equação experimental para os espaçamentos dendríticos primários, baseada na taxa de resfriamento local, que é dada por:

$$\lambda_1 = A \left(\dot{T} \right)^{-0.55}, \quad (2.27)$$

em que λ_1 (μm); $\dot{T}$ ($^{\circ}\text{C/s}$) e $A = 80,5, 44$ e 25 , para ligas Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn30%Pb, respectivamente, $A = 250$ para as ligas hipoutéticas de Al-Cu ou $A = 220$ (Peres, 2004) para as ligas hipoeutéticas de Al-Si. Para os espaçamentos dendríticos secundários, propõe-se uma lei experimental, como função da velocidade de solidificação, dada por:

$$\lambda_2 = B(V_L)^{-2/3}, \quad (2.28)$$

em que λ_2 (μm); V_L (mm/s) e $B = 25, 11$ e 7 , para Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn30%Pb, respectivamente, $B = 31, 24$ e 22 para Al 5%Cu, Al 8%Cu e Al 10%Cu, respectivamente, ou $B = 32, 26$ e 22 (Peres, 2004) para Al 3%Si e Al 5%Si, Al 7%Si e Al 9%Si, respectivamente.

Rocha observou que os modelos teóricos para espaçamentos dendríticos primários previstos na literatura para regime transitório (Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy) não geraram uma boa aproximação com os dados experimentais para as ligas Sn-Pb. Nessas condições, propôs a inserção da expressão analítica da taxa de resfriamento (Garcia, 2001) na equação experimental de λ_1 , estabelecendo, portanto, uma fórmula geral para que λ_1 seja expresso também como função das variáveis de solidificação, na forma:

$$\lambda_1 = A \left\{ \left[\frac{4\alpha_L m \phi_2 (T_V - T_L)}{\sqrt{\pi} [1 - \text{erf}(m \phi_2)] \exp(m \phi_2)^2} \right] \cdot \left[\frac{2\alpha_{SL} \phi_2^2}{\frac{2K_S \phi_2 (T_S - T_0)}{n\sqrt{\pi} (T_L - T_0) \exp(\phi_1^2) [M + \text{erf}(\phi_1)] h_i} + S_L} \right]^2 \right\}^{-0.55}, \quad (2.29)$$

em que α_L é difusividade térmica do líquido; m é a inclinação da linha *liquidus*; ϕ_2 é a constante de solidificação vinculada ao deslocamento da isoterma *liquidus*; T_V é a temperatura de vazamento do metal líquido; T_L é a temperatura da isoterma *liquidus*; α_{SL} é difusividade térmica da zona pastosa; K_S condutividade térmica do sólido; T_S é a temperatura da isoterma *solidus*; T_0 é a temperatura

ambiente; n é a raiz quadrada da razão entre as difusividades térmicas do sólido e da região pastosa, isto é, $n=(\alpha_S/\alpha_{SL})^{1/2}$; ϕ_l é a constante de solidificação vinculada ao deslocamento da isoterma *solidus*; M é razão das difusividades de calor do sólido [$b_S=(K_S.c_S.\rho_S)^{1/2}$] e do material do molde [$b_M=(K_M.c_M.\rho_M)^{1/2}$], isto é, $M= b_S/b_M$; h_i é o coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde e S_L é posição da isoterma *liquidus*.

CAPÍTULO 3

CONVECÇÃO NO METAL LÍQUIDO E ANÁLISE NUMÉRICA DA SOLIDIFICAÇÃO

3.1. Fragmentação de Ramificações Dendríticas

Na ausência de partículas inoculantes no líquido, a formação de grãos equiaxiais é geralmente atribuída a duas causas: as condições de resfriamento (gradiente térmico, velocidade de solidificação e concentração dos elementos de liga) ou à fragmentação de braços dendríticos. O último dos fenômenos permite explicar porque é possível a obtenção de um crescimento equiaxial quando os modelos teóricos predizem um crescimento colunar. A fragmentação de dendritas é ainda um fenômeno pouco abordado na literatura, tendo seus mecanismos sido descritos somente por alguns autores (Campanella, 2003).

Hellawell (1997) definiu cinco etapas para a formação de grãos equiaxiais através da fragmentação de braços dendríticos (Figura 3.1):

1. A fragmentação dos braços das dendritas por refusão local. Como a fragmentação não é um fenômeno ainda bem conhecido, algumas deduções decorrentes da solidificação de compostos orgânicos transparentes análogos a metais vêm sendo utilizadas (Paradies, 1997; Sato, 1987; Jackson 1966). Estes trabalhos atribuem a fragmentação como consequência de uma refusão local das seções mais finas dos braços dendríticos. Liu (2002) concluiu que a fragmentação pode ser induzida pela desaceleração da velocidade de resfriamento. Além disso, Liu minimiza o fenômeno da refusão térmica dos braços dendríticos, afirmando ser possível sua ocorrência, mesmo não tendo observado tal fenômeno para seus experimentos. Gu (1997) e Hellawell (1993) atribuem a formação dos fragmentos à rejeição de soluto das formações dendríticas. Pilling (1996) concluiu que deformações mecânicas induzidas pela convecção do líquido interdendrítico não podem ser a causa do desprendimento dos braços dendríticos.

2. *O transporte de fragmentos da zona pastosa através do líquido imediatamente após a frente de crescimento da estrutura colunar.* Esse fenômeno de transporte requer uma convecção natural ou forçada nessa região. Hellawell (1997) afirma que a convecção interdendrítica pode ser responsável pelo transporte de fragmentos da zona pastosa em direção ao líquido.

3. *A sobrevivência dos fragmentos.* Os fragmentos são conduzidos para as regiões mais quentes, dependendo sua sobrevivência do percurso que vão perfazer dentro do líquido aquecido (ou se distanciando, ou se aproximando da frente de solidificação), podendo refundir-se completamente ou dar origem à nucleação de grãos equiaxiais posicionados à frente de interface de solidificação. Han (1997) estimou as velocidades de refusão dos fragmentos analisando um caso simples de partículas esféricas no líquido, não considerando convecção. Por sua vez, Gu (1997) levou em consideração a influência do percurso do fragmento para estudar sua sobrevivência pela modelagem numérica do problema, considerando somente a refusão devido à variação de composição do soluto e convecção natural.

4. *O crescimento e a sedimentação.* Caso os fragmentos dendríticos sobrevivam, pode ocorrer o crescimento dos mesmos. O crescimento pode acontecer (o fragmento pode sedimentar-se, dando origem a núcleos formadores de grãos equiaxiais) ou não (a frente de solidificação pode absorver o fragmento).

5. *A formação da estrutura equiaxial.* A formação de grãos equiaxiais bloqueia o crescimento das dendritas colunares. A estrutura passa a ser equiaxial. Sendo um dos raros autores a estudar esse fenômeno, associando sua ocorrência à fragmentação, Jang (1991) estimou as velocidades de sedimentação para uma liga orgânica, utilizando critérios de escoamento de *Stokes*, e ainda outro critério analítico do bloqueio do crescimento colunar na frente de solidificação.

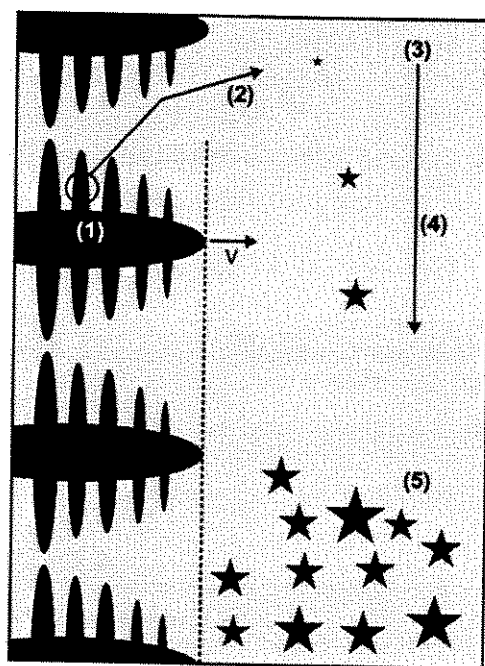


Figura 3.1. Etapas da criação de grãos equiaxiais através da fragmentação de braços dendríticos.

As condições para as quais ocorre fragmentação de ramificações dendríticas permanecem ainda com certa controvérsia. Porém, analisando alguns estudos no assunto é possível destacar alguns parâmetros preponderantes ou influentes: *i. A velocidade de convecção*: maiores velocidades diminuem os gradientes térmicos e químicos próximos à interface de solidificação, o que torna o refino da microestrutura mais efetivo; *ii. O modo de escoamento*: a presença da convecção turbulenta ou laminar pode influenciar na macroestrutura obtida, ou seja, na morfologia e tamanho dos grãos resultantes; *iii. A concentração de elementos de liga*: quanto maior a concentração maior a extensão da região super-resfriada à frente da interface de solidificação, facilitando a sobrevivência de fragmentos e a refusão de braços secundários; *iv. A desaceleração da taxa de resfriamento*: pode indicar um aumento de temperatura e de concentração nas regiões interdendríticas, contribuindo para a refusão dos braços dendríticos.

3.2. Correntes Convectivas e Estrutura Dendrítica

A convecção do metal líquido atua principalmente quando o metal é vazado no interior das lingoteira ou do molde, ocorrendo a dissipação desse movimento forçado ainda antes do progresso significativo da solidificação. Essa agitação do líquido pode ter consequências:

aprisionamento de gases, formação de óxidos, erosão do molde e influência significativa sobre a estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2001).

É bastante comum a visualização da turbulência no momento do vazamento quando da utilização de compostos transparentes. Dessa forma, a simulação das variáveis do processo permite a avaliação dos efeitos da convecção sobre o sólido formado. No processo de lingotamento contínuo, essa ação tem uma influência regular sobre a solidificação já que o vazamento é efetuado segundo regime contínuo. Assim, o líquido superaquecido penetra profundamente no volume de metal líquido, tornando mais eficiente a troca térmica neste meio. É importante ressaltar que mesmo pequenas diferenças de temperatura podem produzir efeitos convectivos apreciáveis.

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 densidade. Da mesma forma, um elemento na região fria terá seu volume diminuído e sua densidade aumentada; e *ii.* Fluxo Constitucional - fluxos similares aos térmicos são causados por diferenças na composição do fluido. A densidade de um líquido depende da quantidade de material que é nele dissolvido. As diferentes densidades dentro de um líquido resultarão em forças de empuxo, que irão produzir um fluxo convectivo constitucional. O gráfico da Figura 3.2 baseia-se na equação proposta por Poirier (1998), e determina o perfil de densidade em função da composição das ligas Sn-Pb, levando em consideração as fases sólida e líquida presentes nas ramificações dendríticas e seus interstícios.

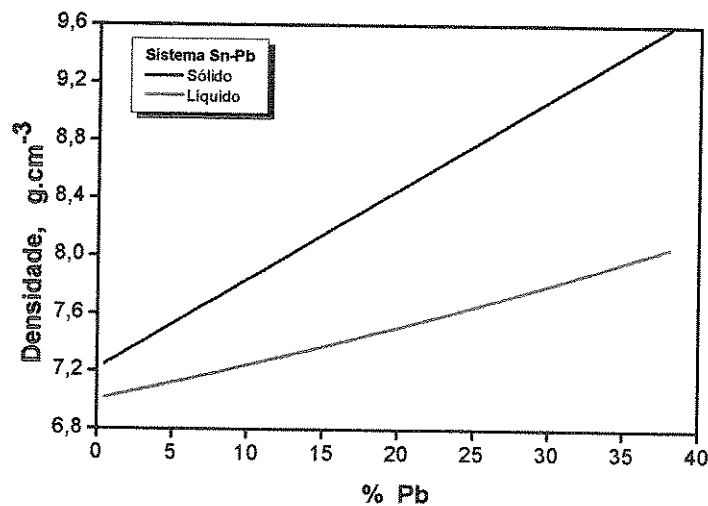


Figura 3.2. Densidades das fases líquida e sólida durante solidificação para o sistema Sn-Pb.

Processos de solidificação unidirecional podem sofrer ação da convecção. Quando realizado na forma vertical ascendente, a convecção no líquido atua de maneira minimizada, ou inexistente se não houver gradientes de concentração formadores de instabilidades. Em contrapartida, se for realizado horizontalmente, a perda de superaquecimento será mais rápida e o efeito convectivo será maximizado.

Pode ocorrer influência significativa de convecção dentro da zona pastosa onde as diferenças de densidade, decorrentes da segregação de soluto, poderão atuar fortemente no reduzido volume de líquido contido nos interstícios dendríticos.

Poucos estudos têm analisado 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 crescimento nos espaçamentos dendríticos primários, Burden (1976) conduziu experimentos para 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 ascendente 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 de uma ordem de magnitude maior que aqueles observados no caso do crescimento ascendente. Hui, por sua vez, relatou 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). Nestes trabalhos, a solidificação foi conduzida em condições estacionárias de fluxo de calor.

Dupouy (1993) obteve resultados experimentais para ligas de Al-Cu, em condições de ausência de gravidade obtidas no Espaço (Figura 3.3). Dessa maneira, as amostras foram solidificadas 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. O quadro da Figura 3.3 apresenta a média dos espaçamentos de 340 μm para o caso da solidificação descendente de ligas hipoeutéticas, que foi 4,5 vezes menor que aquela medida em condições de micro gravidade no Espaço. Dupouy também convencionou as diferentes condições de estabilidade em função da temperatura e da concentração.

Analisando os valores médios obtidos para a liga Al20%Cu solidificada na ascendente e na descendente, nota-se uma diminuição significativa do espaçamento interdendrítico médio de 450 μm para 340 μm no caso da solidificação descendente. Essa diminuição representa bem os efeitos da convecção no líquido na microestrutura final.

Al-Cu	g (9,806 m/s ²)			g (~0 m/s ²)
Ligas Hipereutéticas	Al40%Cu $V_L = 4,2 \cdot 10^{-3}$ mm/s $G_L = 2,5$ °C/mm			Al40%Cu $V_L = 4,2 \cdot 10^{-3}$ mm/s $G_L = 3,0$ °C/mm
	Solidificação Vertical Ascendente	Solidificação Vertical Descendente	Solidificação Horizontal	560 μm
	230 μm 	330 μm 	225 μm 	
Ligas Hipoeutéticas	Al20%Cu $V_L = 4,2 \cdot 10^{-3}$ mm/s $G_L = 2,5$ °C/mm			Al26%Cu $V_L = 4,2 \cdot 10^{-3}$ mm/s $G_L = 3,0$ °C/mm
	Solidificação Vertical Ascendente	Solidificação Vertical Descendente	Solidificação Horizontal	1540 μm
	450 μm 	340 μm 	350 μm 	

Estável Instável
 Constitucionalmente  
 Térmicamente  

Figura 3.3. Medidas dos espaçamentos primários para ligas Al-Cu solidificadas na Terra e no Espaço.

Cahoon (1998) também avaliou as modificações microestruturais durante a solidificação da liga Al4%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.

É importante salientar a quase inexistência de trabalhos que avaliem a influência dos efeitos convectivos na solidificação em condições transitórias de fluxo de calor. Por exemplo, os principais modelos teóricos de crescimento dendrítico publicados na literatura não levam em consideração a presença de movimentos convectivos, baseando-se puramente nos mecanismos de transporte de espécies por difusão.

Em havendo interesse na supressão da convecção natural, as seguintes técnicas sugeridas por Hui (2003) podem ser implementadas: *i*. Minimizar a instabilidade constitucional, por exemplo, solidificando ligas Al-Cu unidirecionalmente no sentido ascendente, eliminando a inversão de densidade; *ii*. Realizar experimentos em ambientes de microgravidade, como, por exemplo, no Espaço; e *iii*. Aplicar campos magnéticos transversais ao sentido de crescimento da estrutura de solidificação, o que pode provocar sensível aumento nos espaçamentos dendríticos primários.

3.3. Correntes Convectivas Influenciando na Segregação de Solute

A Figura 3.4 apresenta as diferenças marcantes dos comportamentos da temperatura, da composição e da densidade do líquido ao longo da solidificação unidirecional. Essencialmente, a configuração descendente da Figura 3.4(a) estimula sempre a presença de algum movimento convectivo, já que o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção à base do lingote (isolada termicamente), o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Naturalmente que se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior densidade do que o líquido nominal ocorrerá também movimento convectivo por diferenças de densidade. No caso do sistema Pb-Sn apresentado na Figura 3.4, o estanho rejeitado tende a estabilizar o fluxo por diferenças de densidade, já que o mesmo é mais leve que o chumbo. Este arranjo experimental é importante exatamente para isto, fazer o contraponto com a solidificação ascendente (Figura 3.4(b)), permitindo a verificação da

influência de correntes convectivas sobre o arranjo da estrutura de solidificação, mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição.

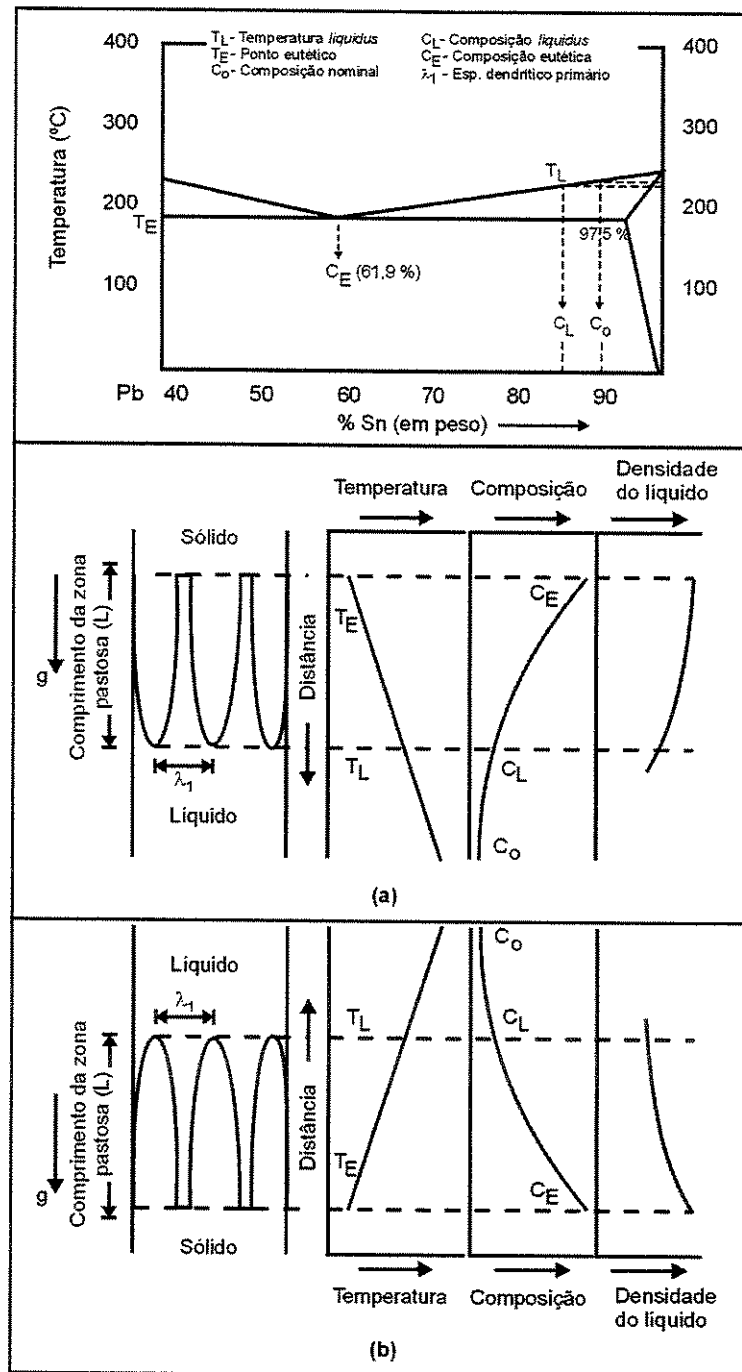


Figura 3.4. Representação esquemática dos perfis de temperatura, composição e densidade na região pastosa e no líquido à frente da interface sólido/líquido, para um crescimento celular durante a solidificação unidirecional: (a) descendente e, (b) ascendente de ligas Pb-Sn.

Observa-se na literatura a escassez de trabalhos que avaliem experimentalmente a influência dos efeitos convectivos na modificação de composição entre as ramificações celulares ou dendríticas e na segregação de longo alcance, que é causada principalmente pelo movimento de líquido e sólido ao longo do lingote. Essa avaliação é ausente principalmente para as condições de solidificação transitória. Por exemplo, alguns dos principais modelos teóricos de quantificação da microsegregação publicados na literatura não levam em consideração a presença de movimentos convectivos, baseando-se puramente nos mecanismos de transporte de espécies por difusão, implementando análises escalares na tentativa de quantificar a influência da convecção.

Alguns estudos têm analisado os efeitos da convecção interdendrítica, bem como a influência da direção de crescimento na segregação de soluto (Drevet, 2000; Tewari, 1993; Cahoon, 1998; Sarreal, 1986). Conduzindo uma investigação experimental dos principais mecanismos envolvidos na instabilidade morfológica causada pelas correntes convectivas, Drevet obteve resultados experimentais para ligas Al-Li (soluto mais leve que o solvente), solidificadas em regime estacionário de fluxo de calor tanto em condições de baixa gravidade (onde o transporte difusivo é dominante), quanto na superfície terrestre (acoplando movimentos convectivos e difusivos). Assim, para o regime unicamente difusivo observou-se uma interface sólido/líquido macroscopicamente plana, com ausência de macrosegregação. Porém, para o regime mais instável, a microestrutura obtida apresentou formações celulares e dendríticas, sendo notadas ainda segregações de longo alcance nas direções transversal e longitudinal em relação à direção de crescimento. Adicionalmente, Tewari afirma, baseado em estudos com ligas Pb-Sn solidificadas em condições estacionárias, que os efeitos da convecção tornam-se mais importantes para baixas velocidades de solidificação, ou seja, estruturas celulares originadas a baixas velocidades ($2 \mu\text{m.s}^{-1}$) acumulam muito mais soluto nas pontas das formações que estruturas dendríticas solidificadas à $10 \mu\text{m.s}^{-1}$. Dessa forma, uma inversão mais acentuada da densidade do líquido é produzida para baixas velocidades de solidificação, além do notável aumento da extensão dessa inversão em direção ao líquido. O líquido pode, então, penetrar nas regiões interdendríticas, potencializando as macrosegregações tanto longitudinais quanto transversais à direção de crescimento. O esquema da Figura 3.5 ilustra a influência das diferentes velocidades de crescimento nos perfis de soluto no líquido durante a solidificação unidirecional de ligas Pb-Sn.

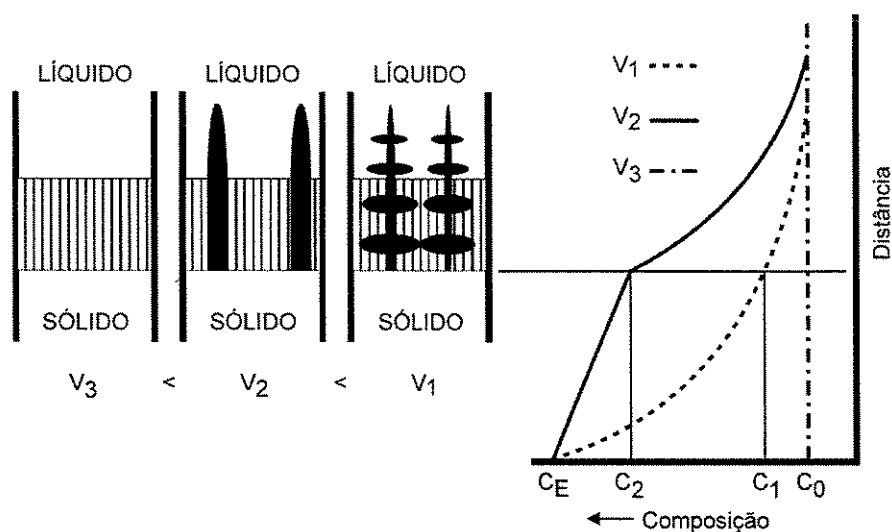


Figura 3.5. Diagrama esquemático da influência da velocidade de solidificação nos perfis de soluto durante a solidificação unidirecional de ligas Pb-Sn.

Cahoon (1998) conduziu experimentos em ligas Al-Cu, comparando resultados obtidos em condições de microgravidade e para 1g, na Terra. Pôde observar também que a ausência de movimento convectivo ocasiona menores alterações nos perfis de macrossegregação longitudinal, o que justificou pelas maiores velocidades de solidificação observadas nessas condições, as quais minimizariam o fluxo de soluto ao longo das amostras.

Estudos analisando a influência das taxas de resfriamento na microsegregação foram realizados por Sarreal (1986). Baseado num longo trabalho experimental, esse autor afirma que os níveis de microsegregação tendem a serem amenizados pelo aumento das taxas de resfriamento, estabelecendo, para tanto, valores mínimos da ordem de 200K/s (para ligas Al-Cu e Al-Si) a partir dos quais a atenuação é observada.

A taxa de resfriamento pode apresentar ainda diferentes efeitos na evolução da microsegregação em estruturas equiaxiais ou colunares formadas. De um modo geral, a microsegregação aumenta com a taxa de resfriamento no caso de solidificação dendrítica equiaxial e diminui com o aumento da taxa no caso de crescimento colunar (Garcia, 2001).

Conforme Battle (1990), os parâmetros críticos que afetam a microsegregação são: o coeficiente de partição de soluto em condições de equilíbrio, a taxa de resfriamento e o

coeficiente de difusão de soluto no estado sólido. Considerando-se condições de resfriamento lento (baixas taxas de resfriamento) e/ou coeficientes de difusão de soluto altos, a solidificação ocorre em condições de equilíbrio. No entanto, se o sistema for resfriado rapidamente ou a difusão do soluto na fase sólida for lenta, ainda deverá acontecer alguma segregação de soluto.

A convecção altera de forma direta o perfil de concentração de soluto no sólido conforme apresenta a Figura 3.6.

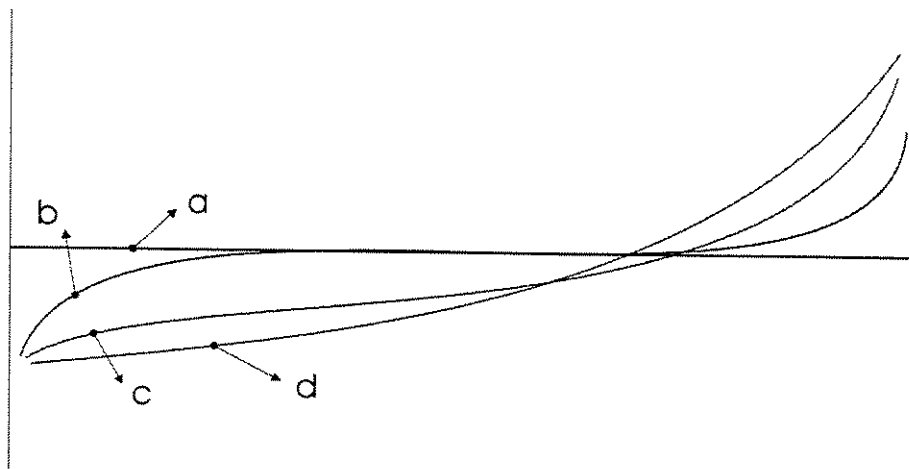


Figura 3.6. Influência da convecção sobre o perfil de soluto no sólido: a) Solidificação em equilíbrio; b) Solidificação com segregação e convecção normais; c) Solidificação sob agitação moderada do líquido; d) Idem anterior, sob forte agitação (Müller, 2002).

3.4. Modelo Matemático da Solidificação

Um modelo numérico foi usado para simular a solidificação das ligas em uma cavidade cilíndrica resfriada a partir da superfície superior, fornecendo como dados de saída os perfis teóricos das velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* e as taxas de resfriamento. A obtenção das variáveis térmicas de solidificação é dependente da determinação prévia dos coeficientes de transferência de calor metal/molde (h_i). Inicialmente, a liga é assumida no estado líquido e uniformemente misturada, com temperatura excedendo a temperatura *liquidus*. O tratamento matemático da convecção no líquido foi incluído no sentido de prever os efeitos da convecção térmica e da convecção de soluto, presentes durante a solidificação. O fundo da cavidade e as paredes laterais foram considerados barreiras completamente isoladas termicamente, o que favorece a extração da energia do sistema apenas a partir do topo da cavidade cilíndrica. O coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde governa a taxa

de extração de calor. A formulação matemática do problema de solidificação é baseada na proposta de Voller (1998). Apenas algumas modificações foram incorporadas, tais como: uso de diferentes propriedades termofísicas para as fases líquida e sólida, e também a inserção do coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde. O modelo matemático em questão encontra-se completamente detalhado em literatura recente (Ferreira, 2003 e Ferreira, 2004).

Considerando $t < 0$, a liga encontra-se no estado líquido, com concentração nominal C_0 , e preenche um molde com paredes isoladas definido por $0 < z < Z_b$ (Figura 3.7). A solidificação começa através do resfriamento do metal a partir da câmara refrigerada com água ($z = 0$), até que a temperatura caia abaixo do patamar eutético (T_{eut}). Passando a considerar $t > 0$, formam-se três regiões: sólido, sólido+líquido (*mushy zone*) e líquido. Durante esse processo, o soluto é rejeitado para a região pastosa ou *mushy zone*.

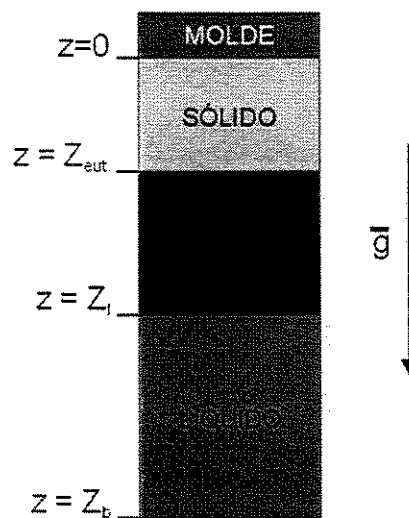


Figura 3.7. Representação esquemática do problema.

Para o desenvolvimento da solução numérica das equações acopladas dos campos térmico e constitucional, foram assumidos:

1. O domínio é unidimensional, definido por $0 < z < Z_b$, onde Z_b é um ponto distante removido da região de segregação;
2. A região de segregação é livre de porosidade;

3. A fase sólida é estacionária, ou seja, quando formada apresenta velocidade igual a zero;

4. Levando em consideração um elemento de volume representativo, a concentração no líquido C_l , a temperatura T , a densidade do líquido ρ_l e a velocidade do líquido u_l são assumidas constantes;

5. No diagrama de fases, o coeficiente de partição k_0 e a inclinação da linha *liquidus* m são assumidos como constantes;

6. Existem condições de equilíbrio na interface sólido/líquido, ou seja, tem-se:

$$T = T_f - mC_l, \quad (3.1)$$

e

$$C_s^* = k_0 C_l, \quad (3.2)$$

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

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

8. A resistência térmica metal/molde varia com o tempo, e é incorporada no coeficiente de transferência de calor global h_i .

O software Thermo-Calc foi utilizado para geração dos diagramas de fase e através da interface desse software com Fortran/C foram recalculados os dados gerados obtendo-se resultados mais confiáveis. Assim, as tendências não-lineares das linhas *liquidus* e *solidus* do diagrama de fases podem ser respeitadas e levadas em consideração nos cálculos.

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

Energia:

$$\frac{\partial \rho c T}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l c_l u T) = \nabla \cdot (K \nabla T) - \rho_s L \frac{\partial g}{\partial T}. \quad (3.3)$$

Espécie (soluto):

$$\frac{\partial \rho C}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l u C_l) = 0. \quad (3.4)$$

Massa:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l u) = 0, \quad (3.5)$$

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

$$u = g u_l. \quad (3.6)$$

Massa específica da mistura:

$$\rho = \int_0^{1-g} \rho_s d\alpha + g \rho_l. \quad (3.7)$$

Massa específica do soluto na mistura:

$$\rho C = \int_0^{1-g} \rho_s C_s d\alpha + g \rho_l C_l, \quad (3.8)$$

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

As condições de contorno são as seguintes:

$$\text{Para } z = 0 \rightarrow u = 0, \quad K \frac{\partial T}{\partial z} = h_i (T_0 - T|_{z=0}) \quad \text{e} \quad \frac{\partial C_l}{\partial z} = 0. \quad (3.9)$$

$$\text{Para } z = Z_b \rightarrow T \rightarrow T_V \quad \text{e} \quad C \rightarrow C_0. \quad (3.10)$$

O modelo numérico, com a apropriada avaliação do perfil correspondente ao coeficiente de transferência de calor transiente, é utilizado para calcular as variáveis térmicas de solidificação comumente associadas com aspectos da estrutura de solidificação como a transição colunar/equiaxial (TCE) e os espaçamentos dendríticos.

Para o propósito de uma modelagem matemática precisa, torna-se essencial que sejam estabelecidas as devidas condições de contorno. A transferência de calor na interface metal/molde é uma destas condições, que assume um papel fundamental quando considerada a magnitude da transmissão de calor durante os primeiros estágios da solidificação. A maneira pela qual o calor flui através do lingote e da superfície do molde afeta a evolução da solidificação sendo de notável importância na determinação condições de resfriamento no lingote, principalmente na maioria dos sistemas de fundição de elevada difusividade de calor, como em sistemas refrigerados. A perda de calor inicial, quando o metal entra em contato com o molde, não é somente regulada pela capacidade térmica de armazenamento do material do molde, mas também pelas condições de transferência de calor dentro do metal, e particularmente na interface metal/molde. As partículas sólidas encontram-se somente em contato em pontos isolados e a área real de contacto é somente uma pequena fração da área nominal, conforme apresentado na Figura 3.8.

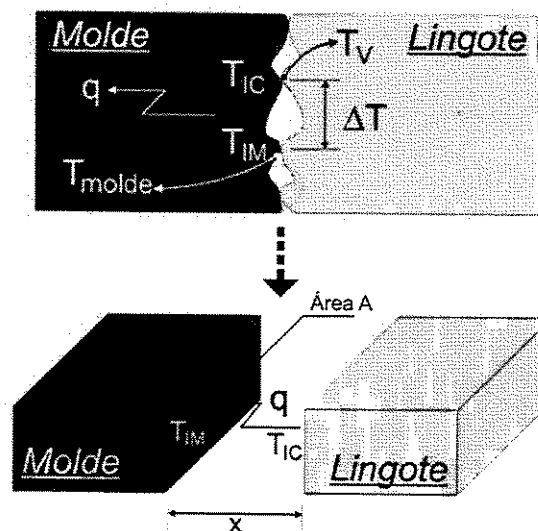


Figura 3.8. Fluxo de calor através da interface metal/molde.

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

O fluxo de calor através da interface metal/molde, conforme apresentado esquematicamente na Figura 3.8, pode ser caracterizado por um coeficiente médio macroscópico de transferência de calor da interface metal/molde h_i , dado por:

$$h_i = \frac{q}{A(T_{IC} - T_{IM})}, \quad (3.11)$$

onde q é o fluxo de calor global através da interface em W ; T_{IC} e T_{IM} são, respectivamente, as temperaturas superficiais do lingote e do molde em K , e A é a área. Em moldes refrigerados a água, o fluxo de calor global é afetado por uma série de resistências térmicas, conforme apresentado na Figura 3.9.

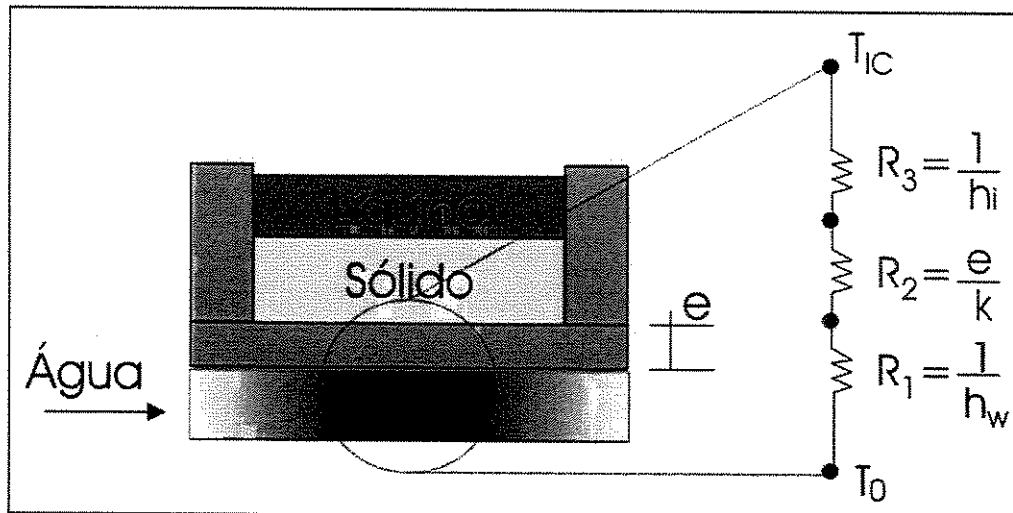


Figura 3.9. Resistências térmicas na interface metal/molde em molde refrigerado.

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

$$\frac{1}{h_g} = \frac{1}{h_w} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_i}, \quad (3.12)$$

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

$$q = h_g (T_{IC} - T_O), \quad (3.13)$$

em que T_O é a temperatura da água ou T_∞ .

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

Maiores detalhes sobre o método de determinação do coeficiente de transmissão de calor da interface metal/molde para ligas Sn-Pb podem ser encontrados na publicação de Santos et al. (2001).

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

As telas principais de manipulação do aplicativo desenvolvido por Ferreira (2004) para ambiente *Windows* são apresentadas nas Figuras 3.10, 3.11 e 3.12.

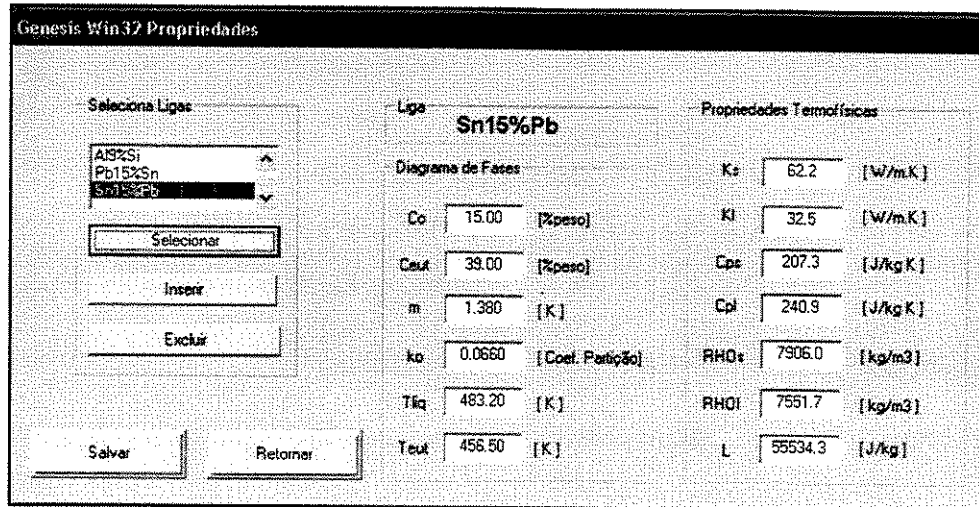


Figura 3.10. Software Genesiswin32: tela de seleção e inserção das propriedades termofísicas para as ligas simuladas.

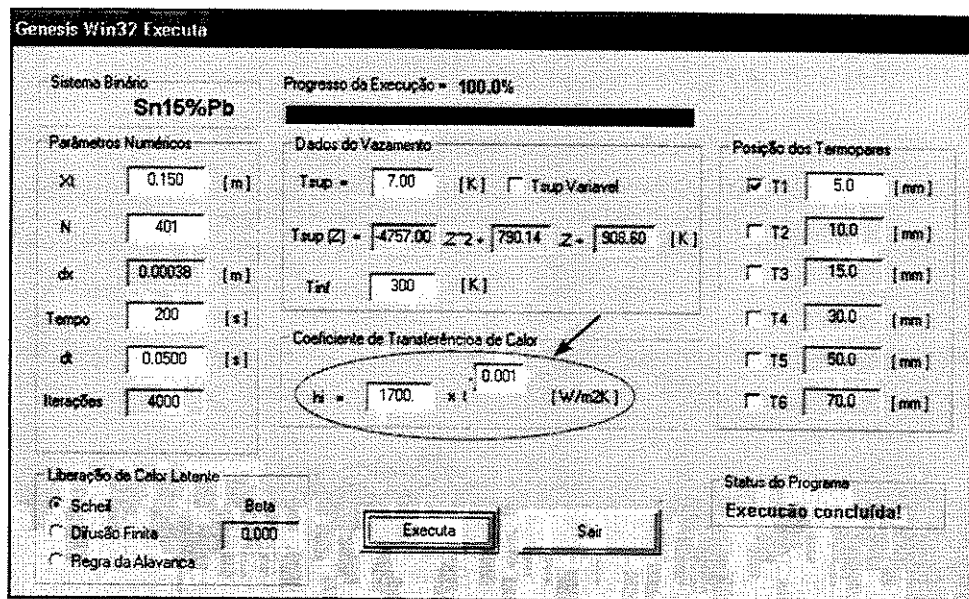


Figura 3.11. Software Genesiswin32: tela de execução do programa, com opções de escolha dos parâmetros de simulação, e inserção dos dados de vazamento bem como dos valores de h_i .

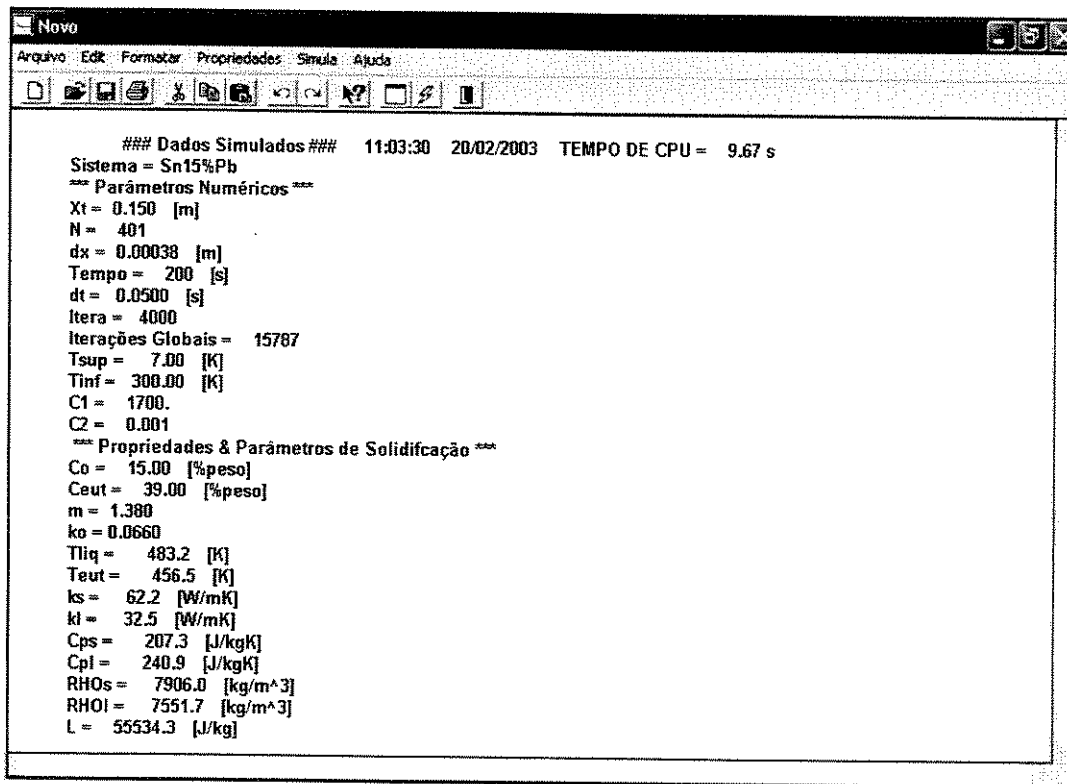


Figura 3.12. Software Genesiswin32: tela final de emissão de relatório com todos os parâmetros resultantes da simulação.

A operação de simulação resulta num gráfico de temperatura x tempo, conforme exemplo da Figura 3.13. De acordo com a indicação em vermelho contida na tela da Figura 3.11, o valor de h na forma de potência deve ser inserido como parâmetro de simulação, assim como a equação de temperatura no líquido em função da posição. A partir do confronto teórico-experimental, é definido o melhor perfil do coeficiente transitório de transferência de calor.

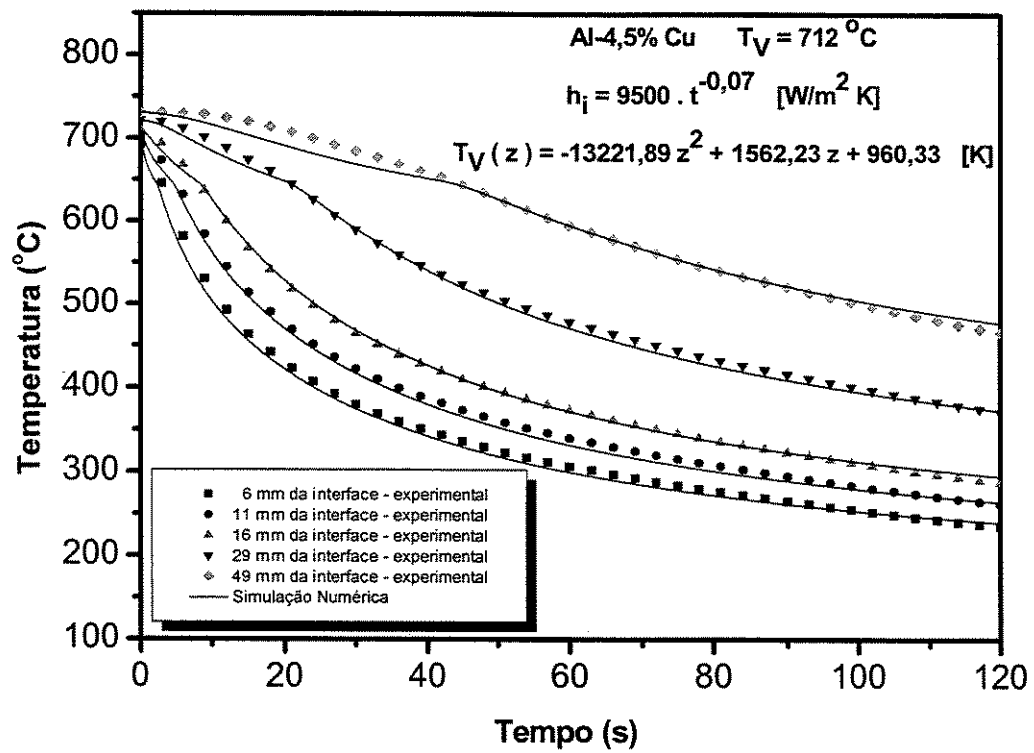


Figura 3.13. Curvas de resfriamento experimentais e simuladas numericamente da liga Al-4,5%Cu (Ferreira, 2004).

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação experimental conduzida durante este trabalho é apresentada nesse capítulo e abrange quatro tópicos essenciais praticados: *i.* A concepção e construção do dispositivo de solidificação unidirecional descendente; *ii.* A preparação das ligas e descrição dos equipamentos utilizados; *iii.* A obtenção dos perfis de temperatura e posterior determinação das variáveis térmicas da solidificação (h_i , V_L e $\dot{T}$) e; *iv.* A caracterização e quantificação dos parâmetros macro e microestruturais, sendo estes últimos representados pelos espaçamentos dendríticos primários e secundários.

O fluxograma da Figura 4.1 apresenta todas as etapas realizadas no decorrer do trabalho experimental.

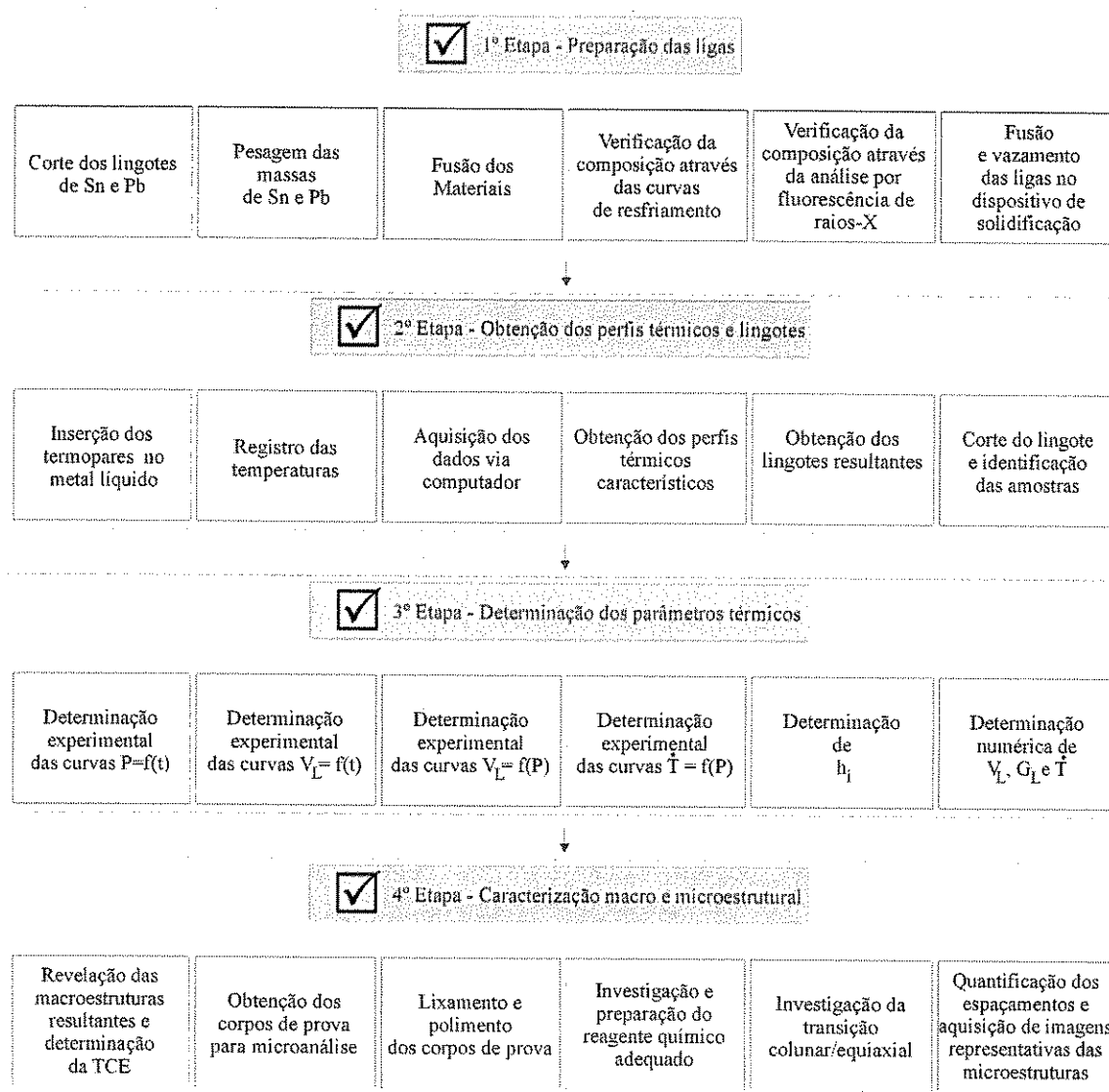


Figura 4.1. Fluxograma representativo das etapas executadas durante o procedimento experimental deste trabalho. P - posição da isoterma *liquidus*; V_L - velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; G_L - gradiente de temperatura frente a isoterma *liquidus*; $\dot{T}$ - taxa de resfriamento.

4.1. Projeto do Dispositivo de Solidificação Descendente

O dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente foi desenvolvido e montado sobre uma estrutura de aço na forma de uma bancada, que foi previamente projetada para amenizar indesejados efeitos advindos da possível vibração do conjunto durante os experimentos. Para tanto, pés estabilizadores (comercialmente conhecidos como *vibrastop*) foram

instalados na base da bancada. Para a montagem da estrutura do forno propriamente dita foi utilizado um tubo de aço carbono sem costura, com parede de 10 mm de espessura e diâmetro externo de 300 mm. Para o fundo, foi recortada uma chapa também de aço baixo carbono no formato circular, soldada ao tubo. A tampa do forno objetiva a redução das perdas de calor pela parte superior do equipamento. A Figura 4.2 apresenta o posicionamento da câmara de refrigeração do forno, fechada, sobre a mesa de aço construída.

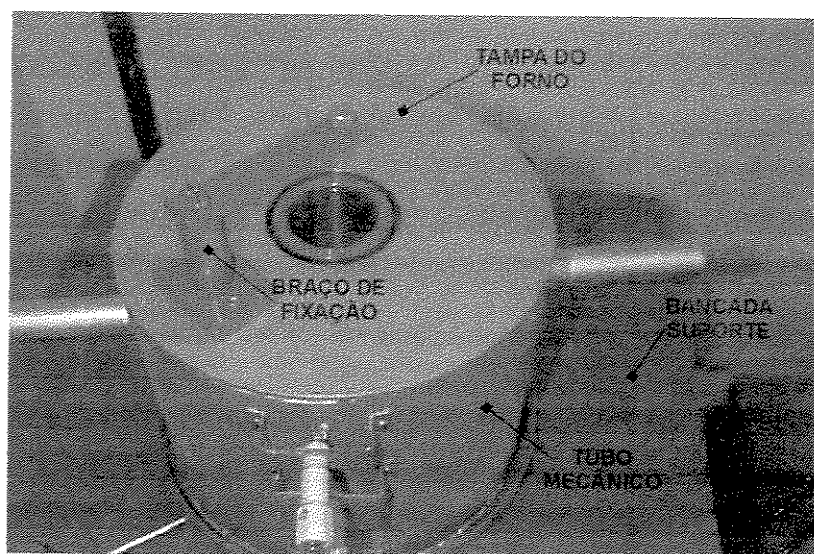


Figura 4.2. Detalhes estruturais do dispositivo de solidificação vertical descendente.

Foi empregado material refratário especial para a elaboração do revestimento interno das paredes do forno. A formulação utilizada para o concreto isolante consiste no seguinte: 40% de alumina, e o restante composto de uma mistura de vermicolita e argila expandida, sendo que para garantir uma densidade de $0,8 \text{ g/cm}^3$ foi empregado cimento aluminoso de pega hidráulica. Depois de moldado e seco naturalmente, o concreto passou por uma última etapa de cura em forno. O concreto foi adicionado junto às paredes internas do tubo de aço e também sobre o fundo soldado, perfazendo uma espessura uniforme aproximada de 70 mm de material isolante, o que garantiu o isolamento térmico requerido nestas paredes.

A próxima etapa de desenvolvimento do projeto abrangeu o cálculo da potência, configuração e enrolamento das resistências elétricas para as duas zonas de aquecimento (superior e inferior) da cavidade de alocação da lingoteira. O volume da cavidade do forno é

apenas 20% maior que o volume total da lingoteira. É importante salientar que o uso das duas zonas garante uma melhoria na uniformidade térmica ao longo de todo o lingote, ou seja, os gradientes térmicos são amenizados nas diferentes alturas monitoradas por termosensores, o que é uma condição primordial para a realização dos procedimentos de solidificação. Sendo assim, as zonas de aquecimento contam com a mesma capacidade de potência, e com controles individuais do avanço da temperatura, o que favorece uma flexibilidade de operação bastante significativa na busca de melhores condições de ensaio. A sequência de cálculos para dimensionamento da resistência elétrica utilizada é apresentada a seguir:

Dados fixos de entrada:

- Diâmetro do fio de Kanthal = 1,5 mm (liga Cr-Ni)
- R_m (Kanthal) = 1,624 Ω /m
- Comprimento total dos canais = 1020 mm (para cada zona de aquecimento)
- Potência projetada para cada uma das zonas de aquecimento = 1200 W ou 4,5 W/cm²
- Dados variáveis de entrada em função da potência obtida:
- Diâmetro do enrolamento = 8,0 mm
- Passo do enrolamento = 1,5 mm

$$N^{\circ} \text{ de voltas} = \frac{1020}{1,5} = 680$$

$$\text{Comprimento do fio de Kanthal} = \pi \cdot 8,0 \cdot 680 = 17,08 \text{ m}$$

$$\text{Resistência total} = 17,08 \cdot 1,624 = 27,7 \Omega$$

$$\text{Potência} = \frac{220^2}{27,7 \cdot \sqrt{2}} = \underline{1235W}$$

Potência total = $1235.2 = 2470 \text{ W}$ (para as duas zonas de aquecimento)

Para a instalação das resistências, três peças refratárias com cavidades apropriadamente moldadas foram construídas como suporte fixo dos dois jogos de enrolamentos. O produto em referência foi desenvolvido pelas *Indústrias Brasileiras de Artigos Refratários - IBAR - Ltda*, sendo composto dos seguintes percentuais, obtidos via análise química, conforme dados da empresa: 47,7% Al_2O_3 ; 50,0% SiO_2 ; 1,5% Fe_2O_3 e os 1,4% restantes de álcalis. Os detalhes do forno já montado são apresentados na Figura 4.3.

Foram projetadas e usinadas 04 peças em aço inoxidável AISI 310: lingoteira (157 mm de altura x 77 mm de diâmetro externo x 60 mm de diâmetro interno, conicidade de $0,5^\circ$ no comprimento e espessura média de parede de 9,0 mm); base de apoio; câmara de refrigeração (com espessura útil de 3,0 mm) e guia de posicionamento. A escolha do aço inoxidável AISI 310 está baseada no excelente desempenho desse material em aplicações que exijam resistência a altas temperaturas de trabalho, o que realmente pôde ser atestado durante seu emprego nesse trabalho. A extração de calor deve ser realizada pelo topo da lingoteira. A Figura 4.4 apresenta este conjunto de peças e respectivos desenhos técnicos.



83

Um rotâmetro de acrílico, com quilha flutuadora de aço inoxidável 304 e com faixa de medição de 4 a 36 L/min, foi adquirido para controle do fluxo de água que escoar através da câmara de refrigeração. O equipamento apresenta exatidão de $\pm 2\%$ em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas limite da ordem de 70°C. Dessa maneira, passou a ser possível a manutenção de valores fixos de vazão para todos os experimentos realizados. A Figura 4.5 apresenta este equipamento.

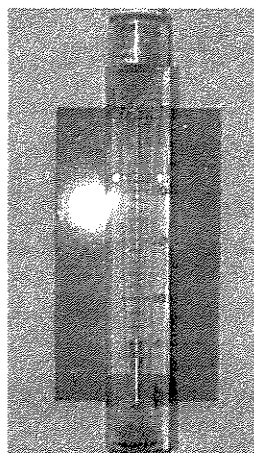


Figura 4.5. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos.

A Figura 4.6 apresenta fotografia da montagem definitiva do sistema, já com a configuração estabelecida para realização de vazamento de metal líquido na lingoteira metálica. É essencial a observação dos canais de entrada e saída de água, que garantiram um eficiente contato do fluido com a superfície interna inferior da câmara de refrigeração. A guia de posicionamento garante o contato simultâneo de toda a área útil da superfície refrigerada da câmara com o metal líquido, o que minimiza o efeito indutivo da perda de direcionalidade da estrutura resultante do lingote, caso o contato ocorra de maneira irregular (Figura 4.7). A Figura 4.8 apresenta uma representação esquemática dos equipamentos envolvidos na montagem completa do banco de ensaios.

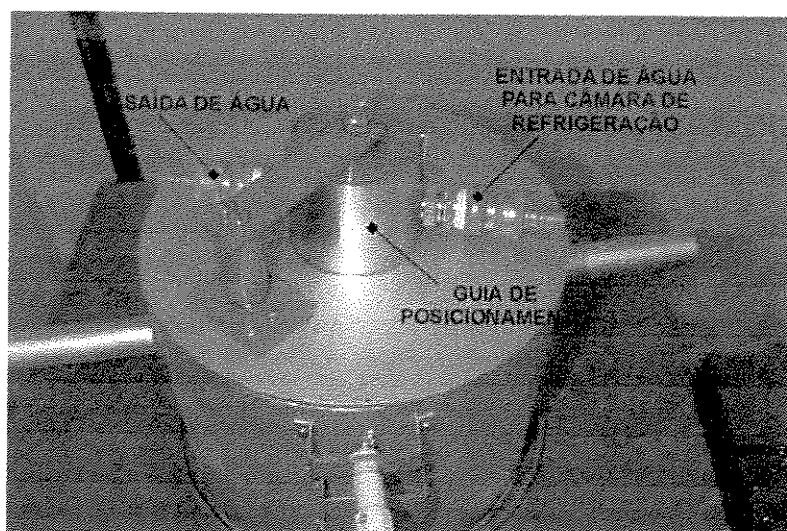


Figura 4.6. Montagem definitiva para execução do experimento.

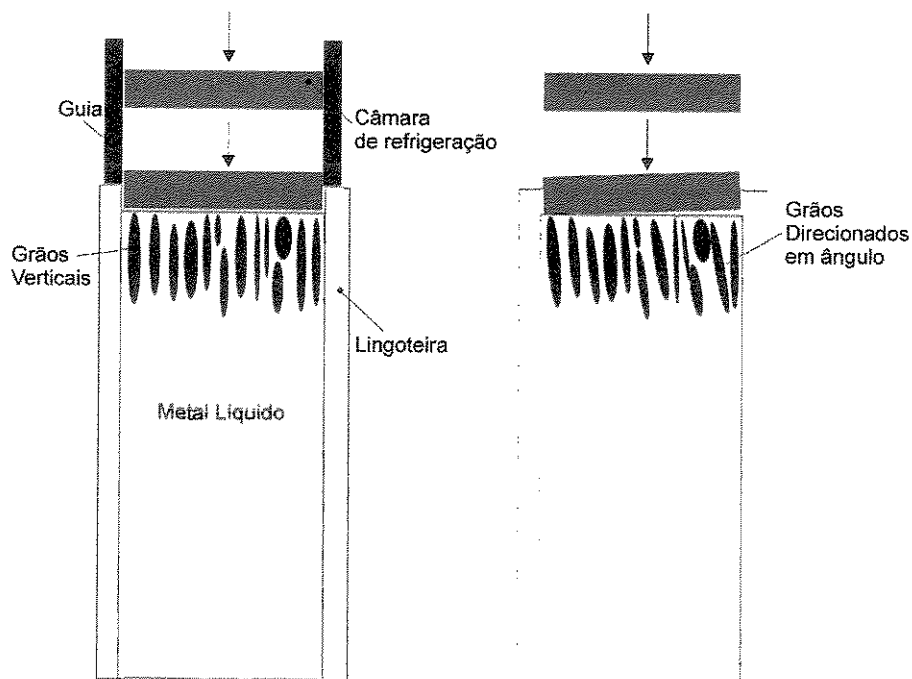


Figura 4.7. Comparação entre montagens da câmara de refrigeração com e sem guia de posicionamento.

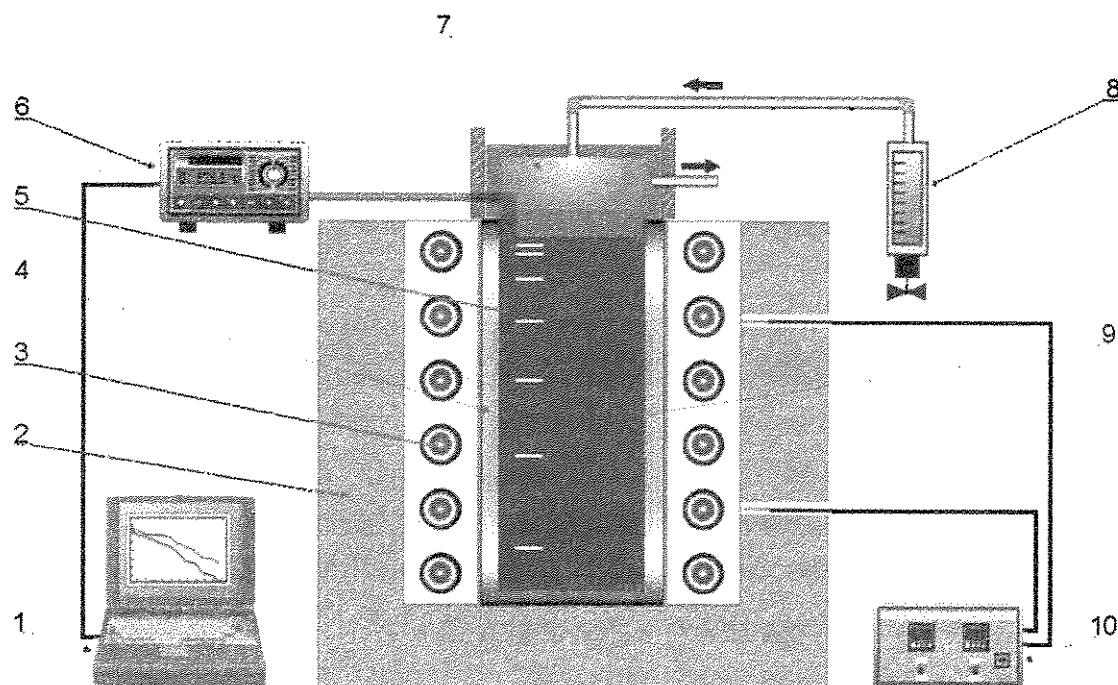


Figura 4.8. Representação esquemática do banco experimental: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Metal líquido; 10. Controle de potência do forno.

As temperaturas inferiores e superiores da cavidade do forno são monitoradas através de termopares tipo J (par metálico Ferro/Constantan) estrategicamente posicionados para cada uma das zonas de aquecimento. Os controladores de potência foram montados em um painel com dois *displays* de visualização. Cada um dos conjuntos de componentes é composto por um controlador de processamento de temperatura 48x48 entrada TC, um relé de estado sólido, 40A e um dissipador SSR para relé monofásico. A montagem propicia o alcance de temperaturas próximas a 1000°C.

4.2. Equipamentos e Materiais Utilizados

Foi realizado um total aproximado de vinte experimentos durante o desenvolvimento do trabalho. Para os três primeiros experimentos utilizou-se estanho puro como forma de avaliação da capacidade de estanqueidade da lingoteira, ou seja, a capacidade de suportar as condições de ensaio sem apresentar vazamentos de material líquido. Contudo, os vazamentos de material

observados levaram à construção de um dispositivo de fixação por parafusos da peça do fundo com a lingoteira, o que eliminou por completo o problema.

A fixação da câmara de refrigeração na parte superior do forno foi viabilizada através de um braço rotativo que fixou as peças umas as outras evitando possíveis vibrações durante os ensaios. Convencionou-se também guiar a câmara para que o contato pudesse ser realizado da maneira mais uniforme possível, com as faces da superfície refrigerada e do metal líquido encontrando-se paralelamente uma a outra (Figuras 4.6 e 4.7).

Os ensaios posteriores propiciaram a implementação de todos os detalhes metodológicos necessários para garantir a repetibilidade dos procedimentos e reprodutibilidade dos resultados. Nos últimos ensaios, considerados definitivos, foi estabelecido um superaquecimento mais baixo, em torno de 3% acima da temperatura *liquidus* (6 a 7°C), o que contribuiu para o êxito da análise experimental das variáveis térmicas, já que as indesejadas perdas de calor do sistema foram reduzidas consideravelmente. A Tabela 4.1 apresenta em detalhes toda a sequência de experimentos realizada no dispositivo. Esta tabela descreve as ligas utilizadas, os tempos necessários para equalização das temperaturas e alcance da temperatura de vazamento antes do acionamento da água de refrigeração, e as observações visuais dos defeitos inerentes ao ensaio, bem como da macroestrutura resultante. Foram testados diversos superaquecimentos e condições de recobrimento do molde nos diversos experimentos realizados. Foi estabelecido como termopar de referência para checagem da temperatura de vazamento o termopar a 5 mm da interface entre o metal líquido e a câmara refrigerada.

Os ensaios 17, 19 e 20 foram os escolhidos para desenvolvimento da análise experimental contida neste trabalho.

Tabela 4.1. Ensaios realizados no dispositivo de solidificação descendente.

N. Ensaio	Fase Experimental	OBSERVAÇÕES								
1	Desenvolvimento	Finalização da concepção do Dispositivo de Solidificação Unidirecional Descendente.								
2		Sanados problemas de estanqueidade da lingoteira e fixação do molde refrigerado.								
3		Ensaios prévios com Sn puro, Pb5%Sn e Sn15%Pb.								
4		Percepção de problemas de ruído de sinal e variações nas curvas de perfis térmicos.								
5		Problemas com definição estrutural da macro, fuga lateral de calor e falta de direcionalidade.								
	Testes	Liga	Tempo (s)	Macro	Defeitos	Superaq.	Molde	Vazão (L/min)	Tensão (V)	Termopar
6		Sn15%Pb	900	-	laterais	30 °C	polido	15	220	0 mm
7		Sn15%Pb	100	ok	laterais	44 °C	polido	15	220	0 mm
8		Sn15%Pb	1000	ruim	rechupe	42 °C	polido	15	220	0 mm
9		Sn15%Pb	20	ok	laterais	21 °C	pintado	15	220	0 mm
10		Sn15%Pb	500	ruim	laterais	-	pintado	15	220	0 mm
11		Sn15%Pb	-	ok	laterais	42 °C	polido	15	110	0 mm
12		Sn15%Pb	3000	ok	laterais	41 °C	pintado	15	110	5 mm
13	Definitivos	Sn15%Pb	3600	ok	laterais	41 °C	polido	14	110	5 mm
14		Pb15%Sn	2600	-	rechupe	56 °C	polido	15	110	5 mm
15		Pb15%Sn	2400	-	laterais	56 °C	pintado	14	110	5 mm
16		Sn15%Pb	3600	ok	laterais	7 °C	polido	15	110	5 mm
17		Sn5%Pb	2700	ok	laterais	7 °C	polido	15	110	5 mm
18		Sn30%Pb	2400	ok	laterais	7 °C	polido	14	110	5 mm
19		Sn15%Pb	5000	ok	laterais	7 °C	polido	15	110	5 mm
20		Sn20%Pb	2600	ok	laterais	7 °C	polido	15	110	5 mm

Para os cortes dos materiais puros foi utilizada uma serra de fita da empresa *Franho*, equipada com sistema de refrigeração. A Figura 4.9 apresenta os principais acessórios e equipamentos utilizados para obtenção das ligas.

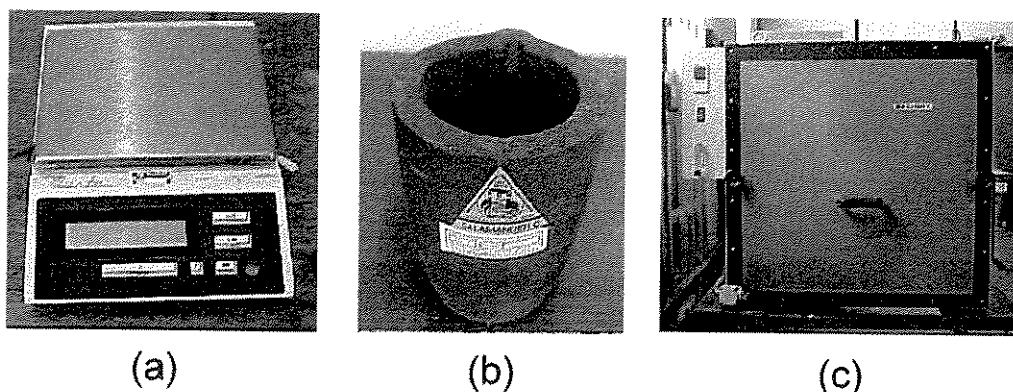


Figura 4.9. (a) Balança eletrônica e digital; (b) Cadinho de grafite; e (c) Forno elétrico tipo mufla.

Uma balança eletrônica e digital foi utilizada durante as pesagens dos materiais puros para a preparação das ligas Sn-Pb, na proporção exata de cada material.

Cadinhos de carbeto de silício (modelo AS-08 da linha Blackstar) revestidos com uma camada consistente de uma suspensão à base de alumina foram utilizados para permitir a fusão dos materiais puros e o vazamento correspondente na lingoteira do forno vertical refrigerado a água.

A temperatura de fusão foi alcançada pela utilização de um forno tipo mufla, da empresa *Brasimet*, com temperatura máxima de trabalho de 1300°C , interior revestido de placas refratárias e com controle de processamento de temperatura.

A curva de resfriamento permite verificar termicamente a composição da liga pela comparação das temperaturas *liquidus* e *solidus* obtidas experimentalmente com aquelas especificadas teoricamente pelo diagrama de equilíbrio de fases do sistema binário em questão (Seção 4.3). Os equipamentos utilizados neste passo de atividades estão apresentados na Figura 4.10.

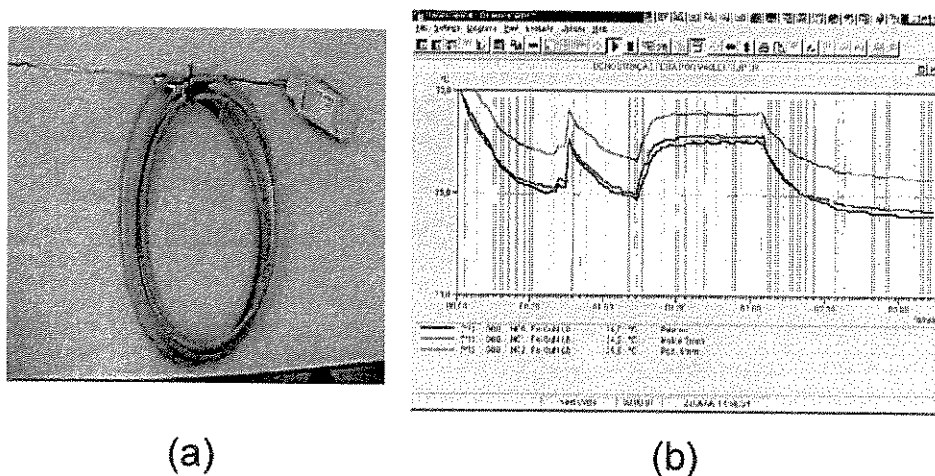


Figura 4.10. (a) Termopar tipo J com cabo de compensação, acoplado a um conector; (b) *Software* para monitorização das temperaturas e fornecimento dos perfis térmicos.

Ainda para verificar a composição química das ligas produzidas, foram realizadas análises por meio de espectrometria por fluorescência de raios X, que revelaram valores semi-quantitativos das amostras retiradas das ligas bastante próximos daqueles pré-estabelecidos quando da formulação das mesmas.

Os termopares, Figura 4.10 (a), especificados para solidificação de ligas metálicas devem resistir a altas temperaturas, são identificados por letras segundo a I.S.A. (*Instrument Society of America*) e adotados como padrão americano na ANSI C96–1964. Termopares tipo J vêm sendo adotados para as ligas do sistema Sn-Pb (diâmetro externo com bainha de inox de 1,5 mm), apresentando flutuações em torno de 0,5 °C em relação à medida de calibração, que toma como base o ponto de fusão do estanho puro.

O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos apresenta uma configuração que permite a leitura e aquisição direta de temperatura em até oito canais de entrada e dois canais de saída.

O AMR-Software da marca *ALMEMO Data-Control*, Figura 4.10 (b), foi utilizado para acompanhar, registrar e armazenar os dados obtidos pelos termopares durante o processo de solidificação, além de possibilitar uma monitorização em tempo real dos dados medidos.

Outros acessórios foram utilizados como auxiliares no processo de solidificação: haste de aço inoxidável (revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização) para agitação do metal líquido; espátula de aço inoxidável (revestida com suspensão à base de alumina) para retirada da camada de óxido formada na superfície livre do banho; garra metálica, utilizada para introduzir e retirar os cadinhos de dentro do forno tipo mufla durante as operações de vazamento.

O procedimento definitivo para a realização dos ensaios foi estabelecido ainda durante as fases de desenvolvimento e teste descritas na Tabela 4.1. A seguir, são descritas as etapas sequenciais desenvolvidas (Figura 4.11):

- Agitação da liga fundida, forçando uma melhor mistura dos componentes e a homogeneização da temperatura e retirada de escória da superfície do banho (Figura 4.11(a));
- Vazamento da liga no interior da lingoteira, que já continha os termopares posicionados próximos ao centro visando ao máximo coincidir com o regime unidirecional de extração de calor, bem como em posições próximo à interface metal/molde dada a importância dos instantes iniciais do processo de solidificação (Figura 4.11(b));
- Solidificação do material na cavidade (Figura 4.11(c));
- Posicionamento da câmara de refrigeração sobre a lingoteira (Figura 4.11(d));
- Refusão *in situ* do material (Figura 4.11(e));
- A refusão é realizada no dispositivo de solidificação acionando-se as suas resistências laterais, sendo retirado o excesso de material da parte superior do dispositivo após o assentamento definitivo da câmara de refrigeração (Figura 4.10(e));
- As resistências são desligadas ao se atingir a temperatura desejada no metal líquido, quando então o fluxo de água é iniciado (Figura 4.11(f)).

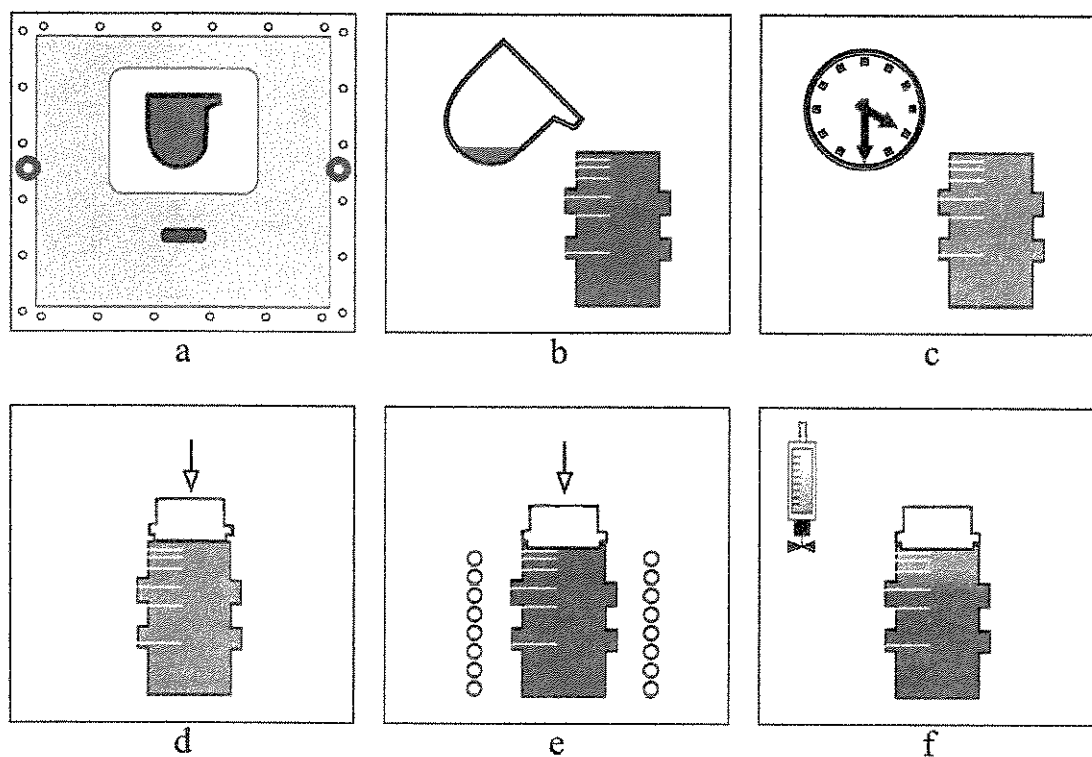


Figura 4.11. Procedimentos seqüenciais de (a) elaboração da liga; (b) vazamento; (c) e (d) montagem, (e) refusão do material e (f) início do processo de solidificação dentro do dispositivo de solidificação descendente.

As ligas utilizadas pertencem ao sistema binário Sn-Pb (Sn-5%, 15%, e 20%Pb). As composições químicas dos metais que foram utilizados para a preparação das ligas investigadas estão indicadas na Tabela 4.2. As análises químicas semi-quantitativa e qualitativa foram realizadas por espectrometria de fluorescência de raios X, sendo que os demais componentes analisados (como Mn e Zn, por exemplo) apresentaram composições medidas inferiores a 50ppm. Os dois materiais podem ser considerados com teor de pureza acima de 99,9%, ou comercialmente puros, já que, para o caso do chumbo, boa parte dos 0,3% de silício presente deve-se à contaminação proveniente das lixas utilizadas no preparo da amostra de análise.

Tabela 4.2. Composição química dos metais utilizados para preparação das ligas Sn-Pb.

Composição Química (% em peso)				
Metal	Fe	Si	Mn	Zn
<u>Sn</u>	0,0413	0,0241	ND	ND
<u>Pb</u>	0,0511	0,0323	ND	ND

ND - não detectado

A Figura 4.12 apresenta o diagrama de equilíbrio parcial do sistema Sn-Pb. O diagrama foi gerado pelo software para cálculos termodinâmicos Thermo-Calc AB, versão N. A Figura 4.13 mostra as linhas *liquidus* e *solidus* geradas também pela utilização do Thermo-Calc. Dessa forma, foram adotadas as temperaturas *liquidus* 204,11°C, 210,95°C e 224,85°C, respectivamente, para as ligas Sn20%Pb, Sn15%Pb e Sn5%Pb.

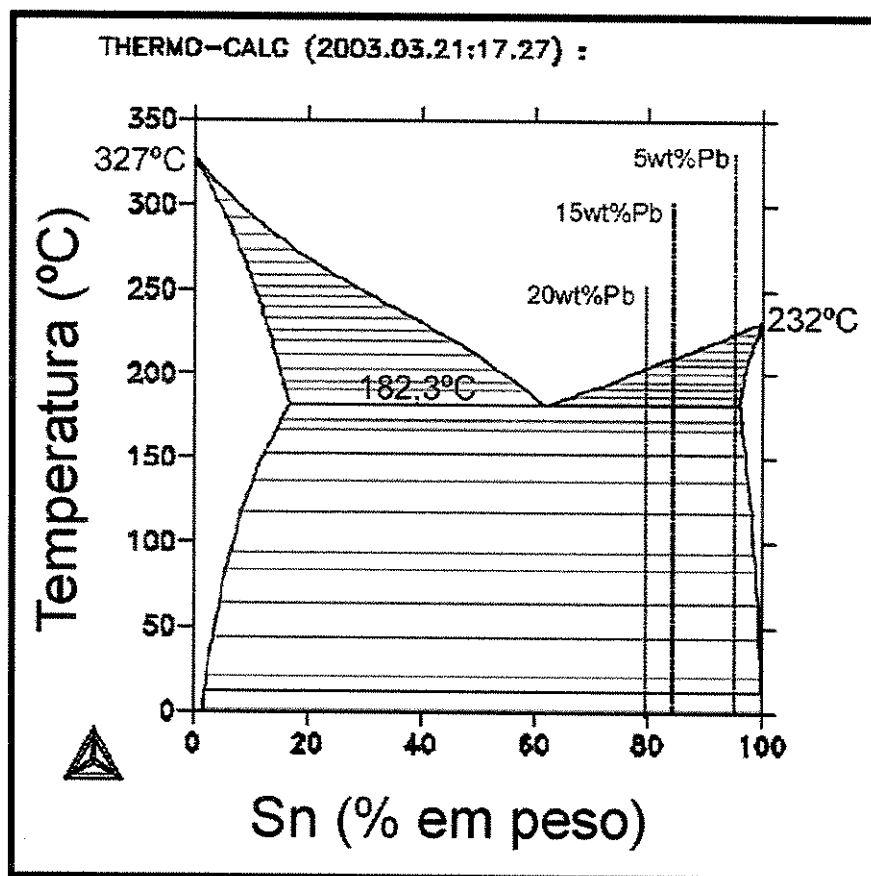


Figura 4.12. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Sn-Pb.

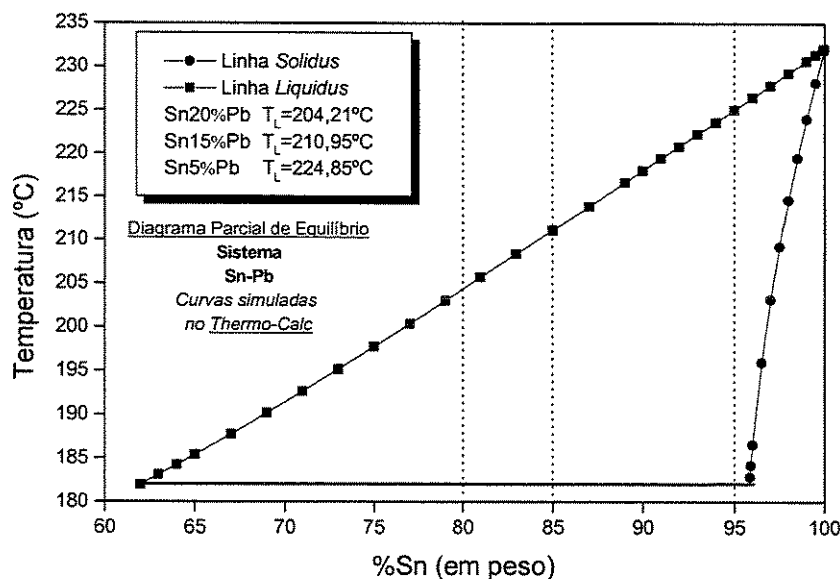


Figura 4.13. Temperaturas *liquidus* e *solidus* em função do teor de C_0 na liga (fornecidas pelo Thermo-Calc)

A escolha das ligas do sistema Sn-Pb deve-se ao fato do mesmo apresentar temperaturas *liquidus* relativamente baixas, fato que facilita bastante as operações de fusão e posterior vazamento, apresentar intervalos de solidificação bastante variáveis e, o mais importante, apresentar conhecidas propriedades termofísicas das ligas hipoeutéticas. Contudo, essas ligas apresentam um grande inconveniente durante a caracterização da estrutura, pois recristalizam-se próximo à temperatura ambiente criando uma camada resistente à revelação, tanto da microestrutura quanto da macroestrutura.

4.3. Formulação das Ligas

Para a correta formulação das ligas de estudo foram empregados dois critérios. O primeiro diz respeito à correção do teor de soluto desejado tomando como referência as linhas de transformação *solidus* e *liquidus* fornecidas pelo diagrama de fases do sistema Sn-Pb, ou seja, a liga era calculada através de um balanço de massa prévio, e corrigida posteriormente em função da maior proximidade com a temperatura de referência gerada a partir do diagrama de fases disponível. O esquema da Figura 4.14 ilustra o procedimento de formulação das ligas.

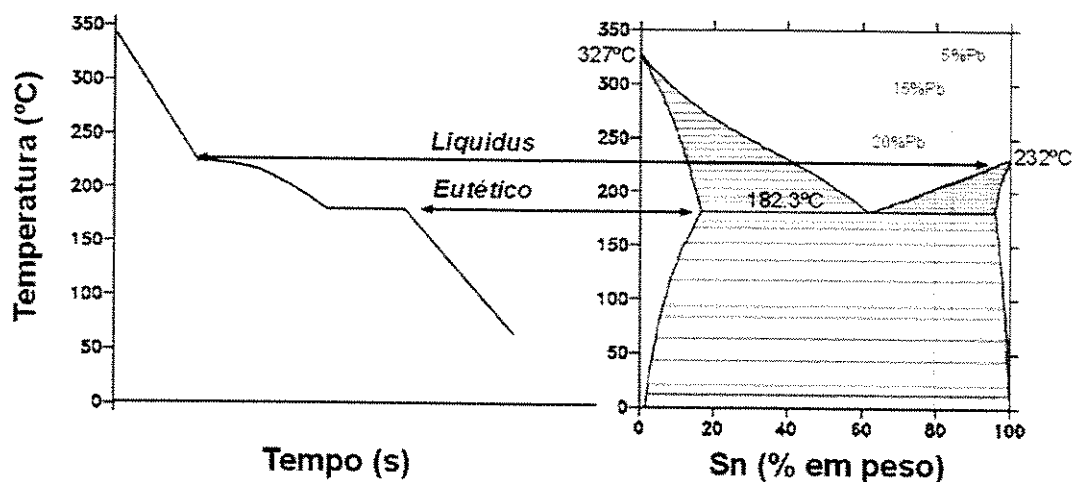


Figura 4.14. Relação entre a curva de resfriamento e o diagrama de fases do sistema Sn-Pb.

Já o segundo critério, na verdade, não passa de uma aferição do primeiro. Dessa forma, uma amostra de cada liga foi retirada do lingote obtido como liga de partida e analisada segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X, que permite uma verificação adicional da composição final das ligas produzidas, e que foram utilizadas nos experimentos realizados. As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 trazem as curvas de resfriamento características das três ligas produzidas. As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam as fichas fornecidas pelo espectrômetro. Conforme pode ser observado, as análises químicas referentes às ligas de trabalho apresentaram valores de teor de soluto ligeiramente diferentes daqueles aferidos via análise térmica. Essas diferenças são inferiores a 10% do C_0 adotado, o que não impossibilita admitir os teores originais como válidos: 5% de Pb, 15 de %Pb e 20% de Pb, já que nessas faixas de variação as propriedades termofísicas das três ligas pouco se alteram, o que acarretaria numa modificação insignificante dos resultados obtidos pelos cálculos numéricos conduzidos.

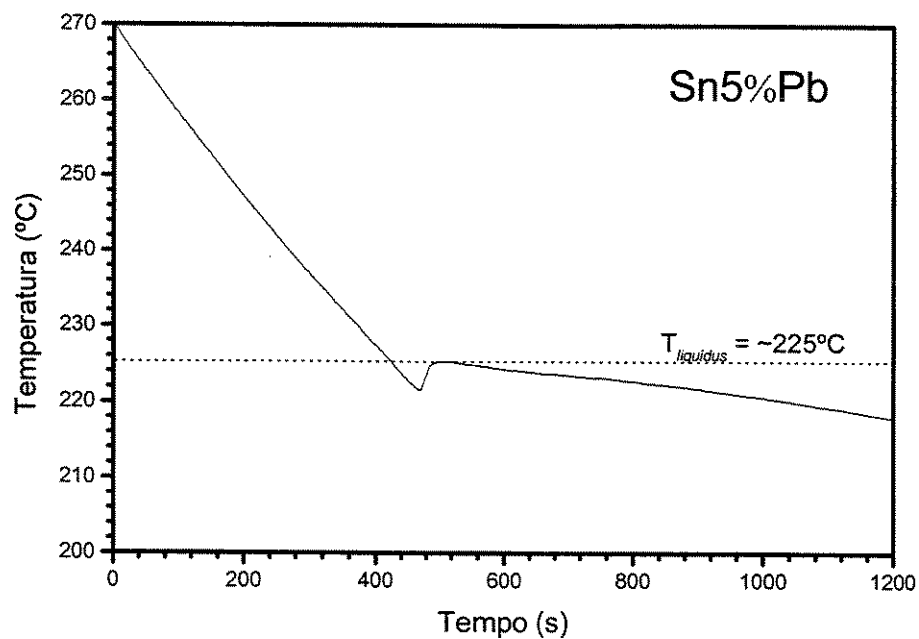


Figura 4.15. Aferição da liga Sn5%Pb por meio da curva de resfriamento.

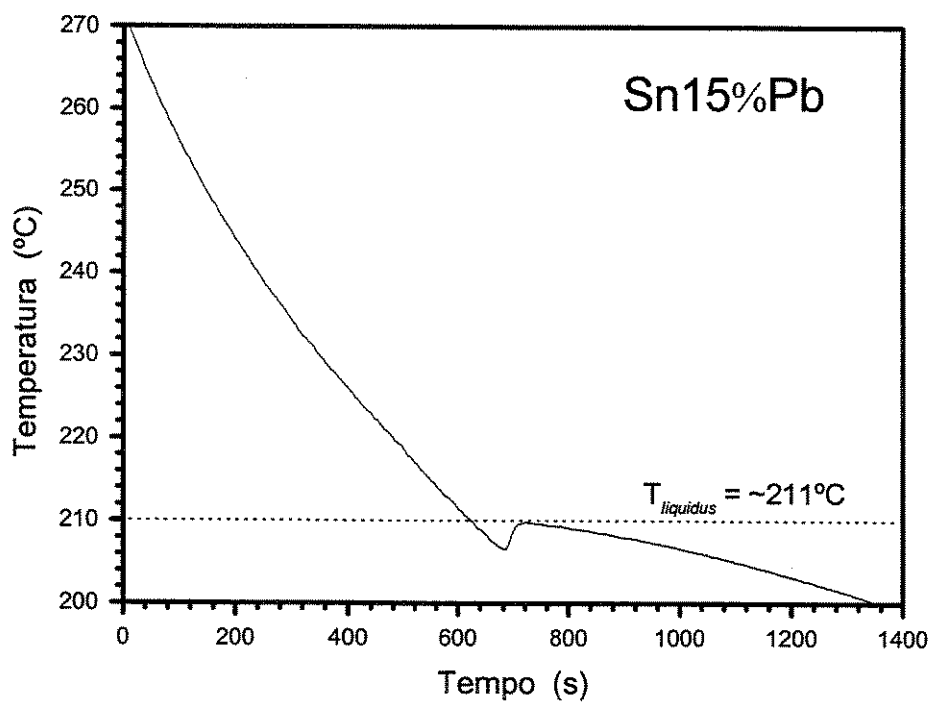


Figura 4.16. Aferição da liga Sn15%Pb por meio da curva de resfriamento.

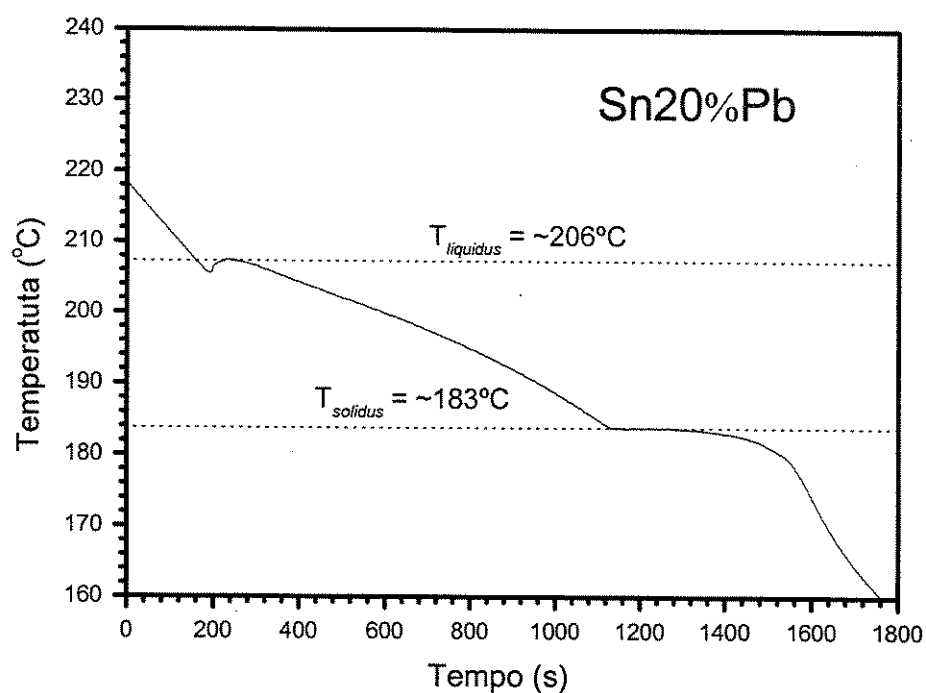


Figura 4.17. Aferição da liga Sn20%Pb por meio da curva de resfriamento.

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 03-06-24 15:08					
P#	JOB	CODE	SAMPLE NAME	FILE	File
2	8:SCN	SnPb	Liga Mãe Sn5Pb		Sn5%Pb2
Analy. Method : FP (Bulk)			Sample Model : Metal		
Balance Comp.: Pb			Flux Component :		
			Flux Ratio :		
Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
Sn	SnO	Sn-KA	1923.3524	94.5426	94.5426
Pb				5.4574	5.4574

Figura 4.18. Ficha de resultados da análise química segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X para a liga Sn5%Pb.

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***						03-06-24 15:20
P#	JOB	CODE	SAMPLE NAME	FILE	File	
3	8:SCN	SnPb	Liga Mãe Sn15Pb		Sn15%Pb3	
Analy. Method : FP (Bulk)			Sample Model : Metal			
Balance Comp.: Pb			Flux Component :			
			Flux Ratio :			
Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity	ResultsUnnormalized		
			(kcps)	(mass%)	(mass%)	
Sn	Sn00	Sn-KA	1662.0100	85.8973	85.8973	
Pb				14.1027	14.1027	

Figura 4.19. Ficha de resultados da análise química segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X para a liga Sn15%Pb.

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***						03-06-24 15:26
P#	JOB	CODE	SAMPLE NAME	FILE	File	
4	8:SCN	SnPb	Liga Mãe Sn20Pb		Sn20%Pb2	
Analy. Method : FP (Bulk)			Sample Model : Metal			
Balance Comp.: Pb			Flux Component :			
			Flux Ratio :			
Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity	ResultsUnnormalized		
			(kcps)	(mass%)	(mass%)	
Sn	Sn00	Sn-KA	1520.4663	81.5120	81.5120	
Pb				18.4880	18.4880	

Figura 4.20. Ficha de resultados da análise química segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios X para a liga Sn20%Pb.

4.4. Procedimento Experimental para Determinação de Variáveis Térmicas de Solidificação

As propriedades termofísicas das ligas utilizadas encontram-se apresentadas na Tabela 4.3. Adotou-se, para todas as ligas, um superaquecimento de 3% acima das temperaturas *liquidus* das mesmas.

Tabela 4.3. Propriedades termofísicas admitidas para os materiais analisados.

<i>Liga</i>	T_s (°C)	T_L (°C)	K_s (W/m.K)	K_L (W/m.K)	ρ_s (kg/m³)	ρ_L (kg/m³)	c_s (J/kg.K)	c_L (J/kg.K)	L (J/kg)	m (°C/%)	k_0
Sn5%Pb	183	224,9	65,6	32,8	7475,2	7180,9	217,0	253,0	59213,6	1,38	0,0656
Sn15%Pb	183	210,9	62,46	32,51	7867,8	7551,7	208,1	240,8	55860,8	1,38	0,0656
Sn20%Pb	183	204,2	60,5	32,3	8108,0	7735,6	202,8	234,8	53809,0	1,38	0,0656

O aparato de solidificação foi projetado de tal modo que a extração de calor seja realizada somente pela parte superior refrigerada a água, promovendo uma solidificação direcional vertical descendente.

As ligas foram fundidas *in situ* e as resistências elétricas laterais do forno vertical tiveram sua potência controlada a fim de permitir a obtenção de níveis de superaquecimentos desejados. Para começar a solidificação, as resistências elétricas foram desligadas e ao mesmo tempo o fluxo de água foi iniciado. As temperaturas no metal fundido foram monitoradas durante a solidificação através de um conjunto de 7 (sete) termopares tipo J (bainha de inox com 1,5 mm de diâmetro), localizados no metal líquido nas seguintes posições em relação à interface metal/câmara: 5 mm, 8 mm, 13 mm, 27 mm, 41 mm, 62 mm e 90 mm. Uma tolerância de ± 1 mm pode ser considerada em relação à estas posições pré-estabelecidas, uma vez que podem ocorrer imprecisões na operação de montagem. Quando do vazamento de metal líquido, as correntes convectivas e o peso próprio podem influenciar na posição definitiva da ponta do termopar, que se encontra em balanço.

Todos os termopares foram conectados por um cabo coaxial a um registrador de dados interligado a um computador, e os dados de temperaturas foram adquiridos automaticamente. Os termopares foram inseridos lateralmente, conforme ilustrado na Figura 4.21, devido ao fato dessa configuração minimizar os erros de distorção da temperatura real (Piwonka, 2000). Portanto, quando instalados os termopares paralelos às isoterms no metal, os erros tornam-se menos agravados do que na situação de posicionamento na direção preferencial do fluxo de calor.

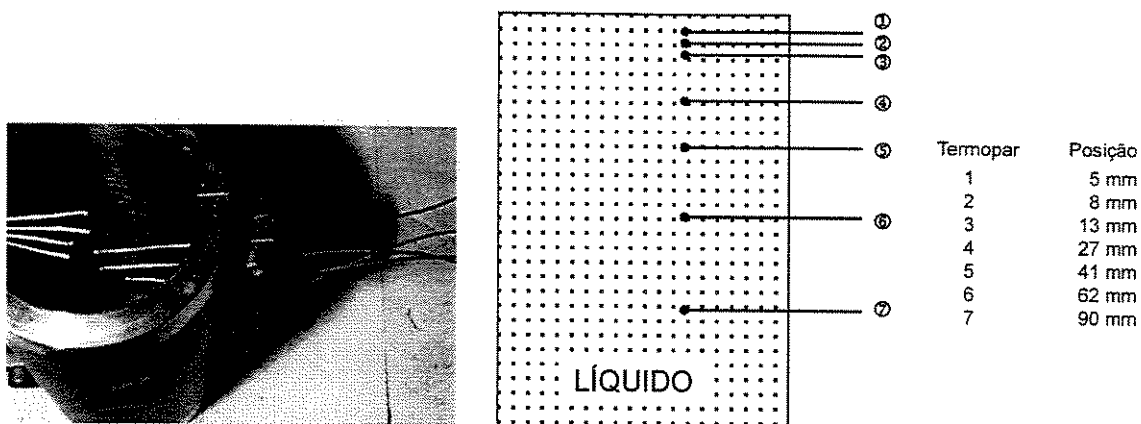


Figura 4.21. Técnica adotada e detalhe do posicionamento dos sete termopares de monitorização.

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

- Apoiados no método do confronto dos perfis térmicos/experimentais, os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/fluido de refrigeração (h_i) podem ser determinados a partir dos arquivos contendo a monitorização experimental das temperaturas (Santos, 2000; Siqueira, 2002; Osório, 2003). As curvas de resfriamento experimentais foram comparadas com aquelas simuladas numericamente usando o coeficiente h_i , extraído do melhor ajuste entre curvas. O método numérico utilizado acopla campos de concentração e temperatura em sua solução. O tratamento matemático da convecção no líquido foi incluído no sentido de prever os efeitos da convecção térmica e da convecção de soluto, presentes durante a solidificação. Uma vez executado o programa, são gerados três arquivos *dat*: um deles contendo a evolução térmica simulada, outro contendo a planilha da posição prevista da isoterma *liquidus* em função do tempo, e um último trazendo os dados de gradiente térmico em função da posição no lingote a partir da interface metal/câmara.
- As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (V_L), para todas as ligas analisadas, foram determinadas pelas derivadas das funções $P=f(t)$, isto é, $V_L=dP/dt$. As funções $P=f(t)$ foram obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, ou seja, a partir da T_L das ligas analisadas traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos indicados no gráfico que

representa as curvas de resfriamento (Figura 4.22). Pelas das interseções dessa reta com os perfis térmicos, obtém-se o tempo correspondente. Este tempo pode ser definido como sendo o tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição do termopar. Os resultados dos pares ordenados (P, t), obtidos a partir do procedimento em questão, permite que seja traçado um gráfico experimental da posição da isoterma *liquidus* com o tempo, conforme esquematizado pela Figura 4.22.

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

A Figura 4.22 apresenta de forma esquemática o procedimento aplicado para determinar V_L e $\dot{T}$.

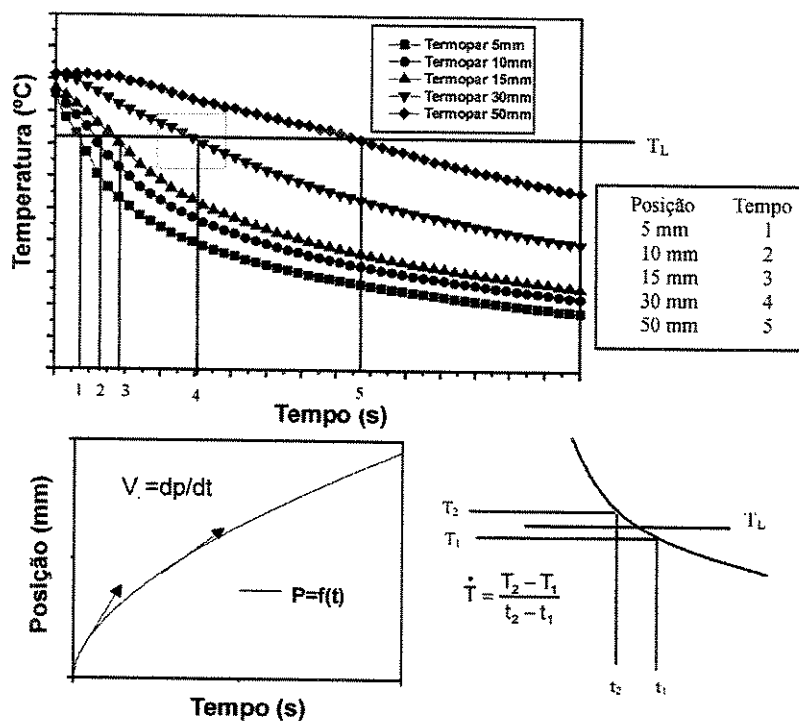


Figura 4.22. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas.

4.5. Caracterizações Micro e Macroestruturais

Após a obtenção dos perfis térmicos, os lingotes obtidos (Figura 4.23) foram seccionados longitudinalmente ao meio, sendo uma das metades aproveitadas para caracterização e a outra metade refundida visando o reaproveitamento dos termopares e do material. Assim, os lingotes foram submetidos as técnicas metalográficas para caracterizar e quantificar as macroestruturas e respectivos pontos de transição colunar/equiaxial.

Amostras de seções longitudinais e transversais foram extraídas dos lingotes, sendo escolhidas 18 posições de análise da microestrutura ao longo do lingote. As amostras foram eletropolidas e atacadas com uma solução ácida. Em seguida, foram realizadas análises microscópicas com auxílio do sistema de processamento de imagens Neophot 32 (*Carl Zeiss, Esslingen, Alemanha*) e Leica Quantimet 500 MC (*Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, Inglaterra*), para a quantificação dos espaçamentos dendríticos.

Os métodos possíveis de serem empregados para medição dos respectivos parâmetros microestruturais encontram-se esquematizados na Figura 4.24 (Çardili, 2000; Li, 1999).

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõe um crescimento bastante irregular das dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo, podem ser utilizados dois métodos de medição para os espaçamentos dendríticos primários. O primeiro é o método do triângulo (Gündüz, 2002) para medidas diretas (adotado no caso desse trabalho). O segundo é o método da área (McCartney, 1981; Hunt, 1979; Gündüz, 2002; Li, 1999), que consiste em determinar o número (N) de espaçamentos primários em uma área (A) e o cálculo do espaçamento é dado por $\lambda_1 = K(A/N)^{1/2}$, em que K é uma constante que depende da forma de distribuição dos espaçamentos primários. Como apresentado na Figura 4.24, K=1, para forma quadrada, K=1,075, para forma hexagonal e K=0,5, para forma com distribuição ao acaso.

Os valores de λ_2 podem ser medidos de acordo com esquema da Figura 4.24. O respectivo método baseia-se em calcular o valor de λ_2 pela média das distâncias entres os braços adjacentes (ramificações secundárias) sobre a seção longitudinal (paralela ao fluxo de calor ou a direção de crescimento) de uma dendrita primária, em que n é o número de braços secundários.

Foi realizado um total de 40 medidas de λ_1 e λ_2 , para cada uma das posições previamente selecionadas.

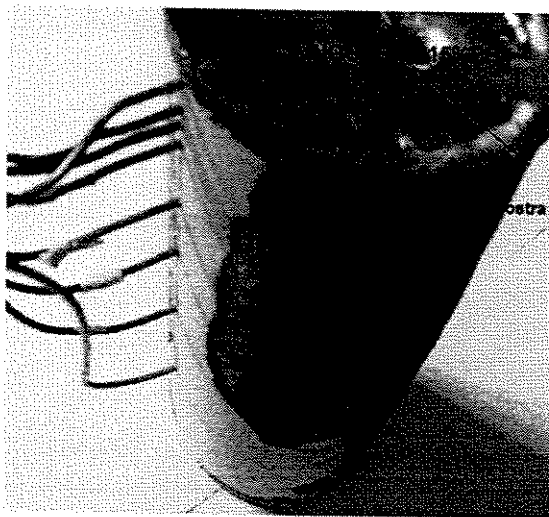


Figura 4.23. Lingote obtido pronto para corte e análise metalográfica.

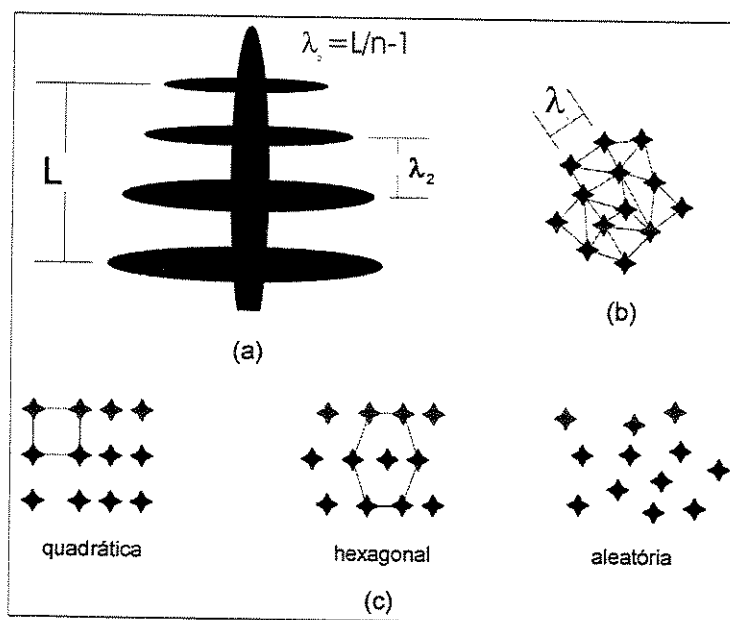


Figura 4.24. Esquema representativo das possíveis técnicas a serem utilizadas para quantificar os espaçamentos interdendríticos: (a) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 ; b) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_1 e (c) Representação esquemática das três diferentes formas de distribuição dos espaçamentos dendríticos primários.

Os detalhes de procedimentos metalográficos para ligas Sn-Pb são escassos na literatura, o que obrigou a investigação experimental dos reagentes mais adequados que permitissem revelações microestruturais de elevada nitidez. Os reagentes químicos considerados mais adequados para as referidas ligas foram:

- Para ligas com composições até 5%Pb: 50 ml de glicerina, 35 ml de ácido acético e 15 ml de ácido nítrico, com temperatura controlada em 38-40 °C e tempo inicial de 15 s, podendo ser maior até a completa revelação; e
- Para ligas com composições maiores que 5%Pb: Nital 5% em temperatura ambiente com tempo inicial de 30 s, podendo ser maior até a completa revelação.

Um conjunto de equipamentos é normalmente utilizado em técnicas metalográficas, principalmente: máquina de corte *cut-off*, utilizada para corte de pequenos pedaços de materiais para obtenção dos corpos de provas; lixadeira rotativa, utilizada para preparar as superfícies dos corpos de provas para o polimento; politriz rotativa, utilizada para polir os corpos de provas e; finalmente, o sistema de processamento de imagem Neophot 32 e Leica Q-500 MC, já mencionados, utilizados para caracterizar as microestruturas.

Foi desenvolvido um novo procedimento de preparação da amostra para ataque e revelação da macroestrutura. A utilização de uma máquina ferramenta como a fresadora universal garantiu excelentes resultados de acabamento na superfície analisada. Para qualquer liga do sistema Sn-Pb, tendo o chumbo como soluto e percorrendo até a liga de composição eutética, foram notados bons resultados. O giro da ferramenta (de aço rápido e tipo bailarina) foi de 250 rpm, com avanço de 20 mm/min. Duas operações de desbaste foram realizadas depois de nivelada a peça, com passos de 1,0 mm e 0,5 mm, respectivamente. Finalmente, um passo de 0,1 mm foi executado para acabamento. A peça deve ser sempre refrigerada com querosene durante a operação de usinagem, o que garante a manutenção de baixas temperaturas durante a retirada de material e evita a recristalização superficial da amostra.

Após a etapa de preparação, a amostra deve ser limpa para retirada de quaisquer resíduos da operação de usinagem e então passar pelo ataque químico. A solução ácida utilizada na revelação da macroestrutura foi 100 ml H₂O, 2 ml HCl and 10 g FeCl₃. A transição colunar/equiaxial foi

medida para cada uma das ligas a partir da interface metal/câmara, na parte superior do lingote. Uma escala métrica de trinta centímetros de comprimento foi utilizada para verificação dos valores.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Considerações Iniciais

As análises dos resultados serão realizadas seguindo o planejamento mostrado pelo fluxograma da Figura 5.1.

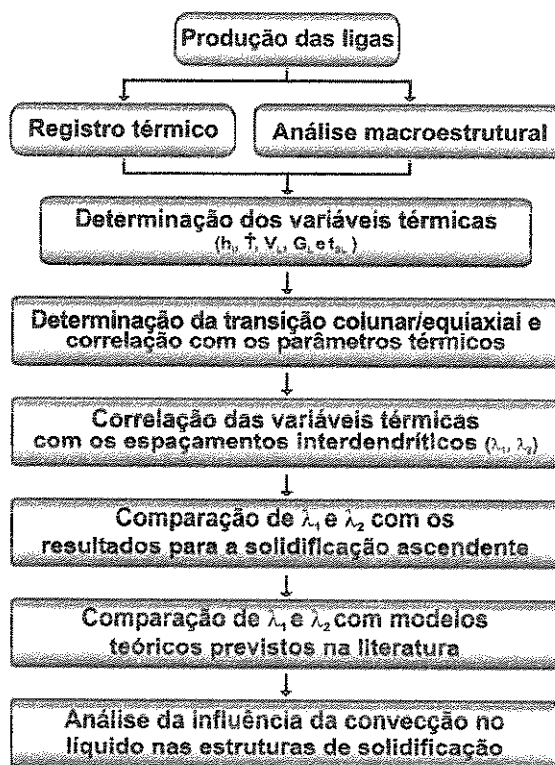


Figura 5.1. Fluxograma representativo da sequência de análises dos resultados.

5.2. Determinação dos Parâmetros Térmicos e Correlação com a Transição Colunar/Equiaxial (TCE)

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam as histórias térmicas monitoradas durante os experimentos, para as ligas Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn20%Pb, respectivamente. Quando atingidas as faixas de temperatura *liquidus* e *solidus*, tem início a liberação de calor latente de fusão e de cristalização, respectivamente. A linha *liquidus* representa o início da solidificação, ao passo que a linha *solidus* representa o final da solidificação. O tempo local de solidificação (que representa o intervalo entre início e final da solidificação) foi, por exemplo, de 160 s para o caso da liga Sn5%Pb, considerando o termopar a 62 mm da superfície refrigerada, e para o mesmo termopar, foi de 130 s para a liga Sn15%Pb.

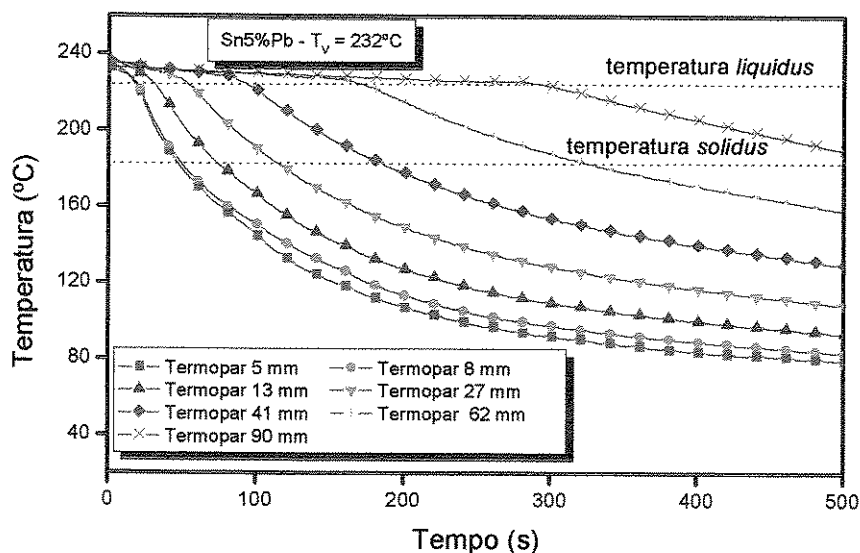


Figura 5.2. Perfil térmico experimental de Temperatura X Tempo para 7 diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para liga Sn5%Pb.

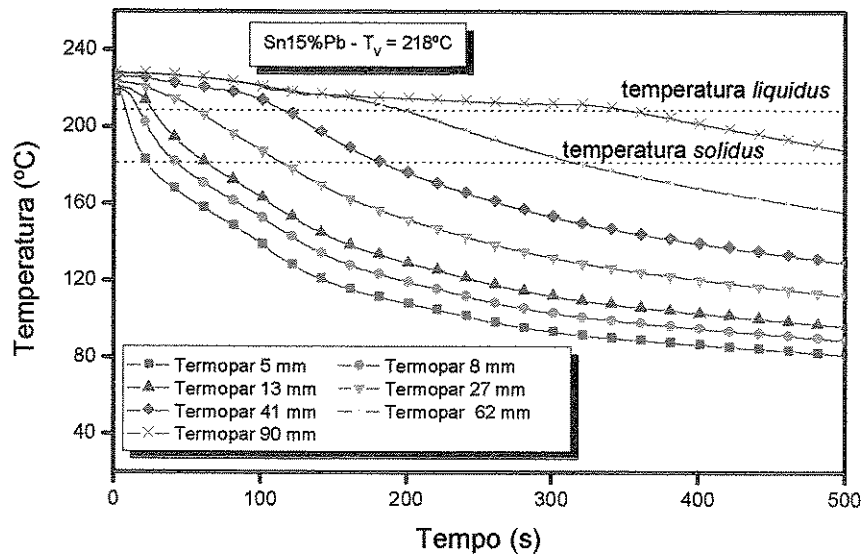


Figura 5.3. Perfil térmico experimental de Temperatura X Tempo para 7 diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para liga Sn15%Pb.

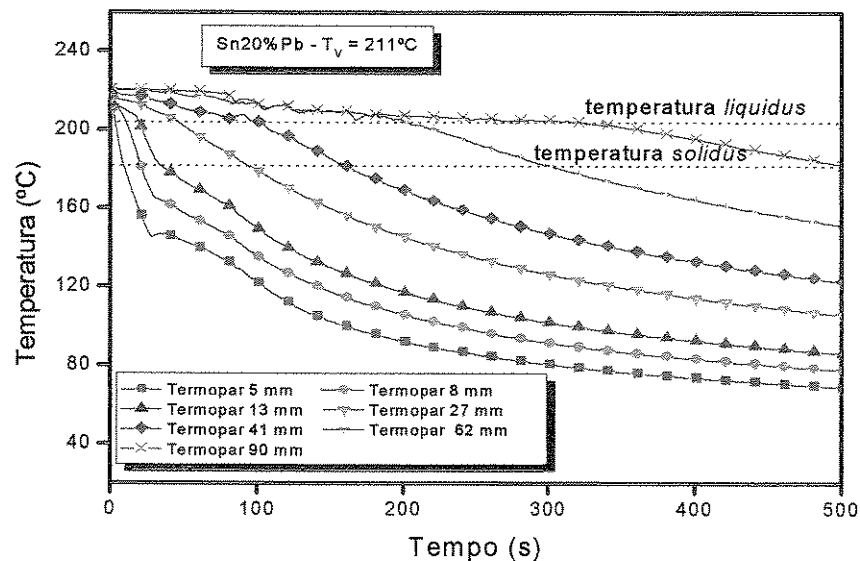


Figura 5.4. Perfil térmico experimental de Temperatura X Tempo para 7 diferentes posições de termopares em relação à superfície de refrigeração, para liga Sn20%Pb.

Por meio do confronto entre os perfis térmicos obtidos no aparato experimental, através de termopares, e os perfis gerados pelo modelo matemático apresentado no Capítulo 3, aferido previamente (Ferreira, 2003 e 2004), determinou-se o perfil transitório do coeficiente de

transferência de calor metal/fluido ao longo da solidificação. As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam as curvas de simulação e experimental, para um termopar posicionado a 5 mm da interface metal/câmara, e para um mesmo superaquecimento de 7°C acima da temperatura *liquidus*, das ligas Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn20%Pb, respectivamente. Para efeito de determinação dos valores de h_i , foram utilizados os perfis térmicos para o primeiro termopar, mais próximo à câmara de refrigeração, posição para a qual eventuais perdas de calor pelas laterais das paredes da lingoteira são mais improváveis, o que assegura condições mais completas de unidirecionalidade do fluxo de calor.

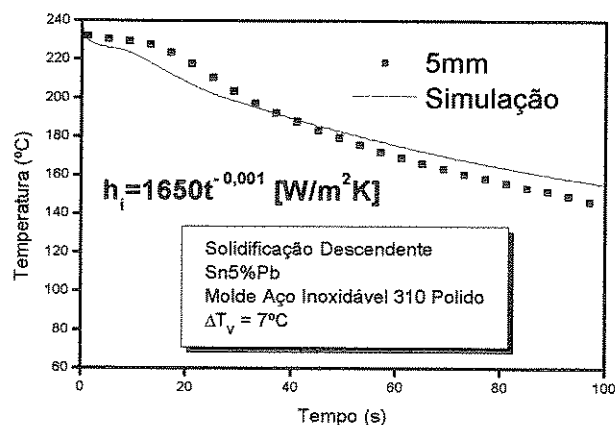


Figura 5.5. Curvas de resfriamento experimental e simulada para um termopar a 5 mm da interface metal/câmara, liga Sn5%Pb.

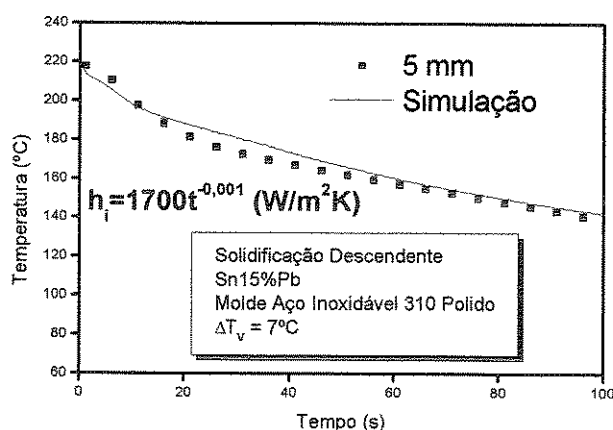


Figura 5.6. Curvas de resfriamento experimental e simulada para um termopar a 5 mm da interface metal/câmara, liga Sn15%Pb.

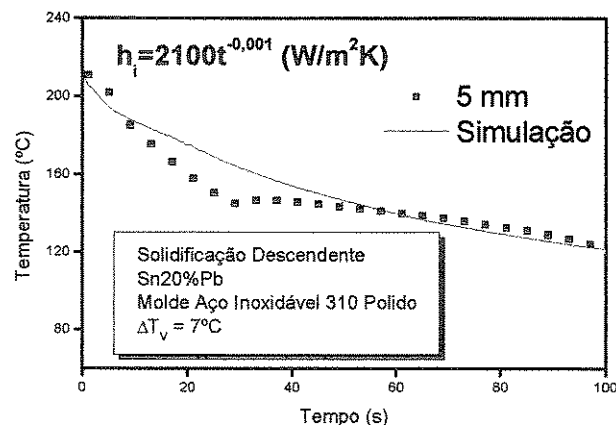


Figura 5.7. Curvas de resfriamento experimental e simulada para um termopar a 5 mm da interface metal/câmara, liga Sn20%Pb.

A Figura 5.8 ilustra a comparação entre as curvas características de h_i em função do tempo para as ligas analisadas.

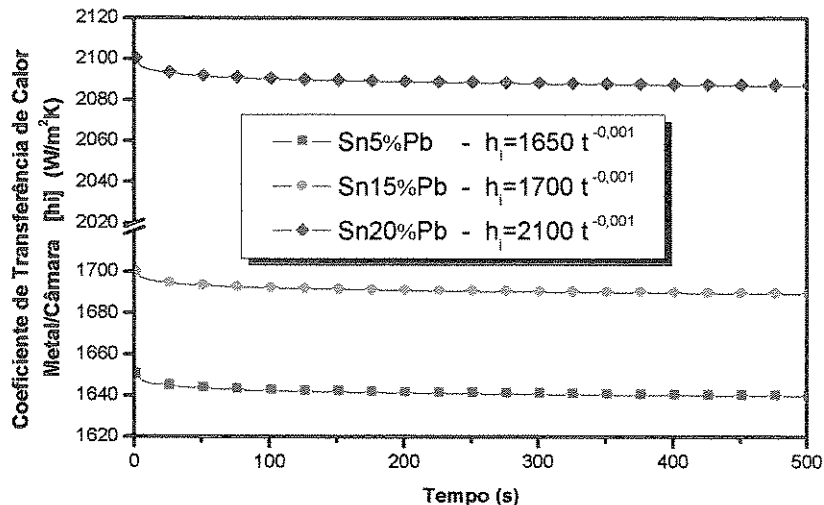


Figura 5.8. Comparação de perfis de h_i para as ligas analisadas.

As diferenças observadas para as três ligas devem-se, principalmente, ao fato de que com o aumento do teor de soluto cresce a molhabilidade do líquido, altera-se a contração volumétrica de solidificação, além de determinadas propriedades termofísicas: condutividade térmica; intervalo de solidificação; densidade; calor específico e calor latente. Apesar da contribuição do teor de soluto, os valores de h_i pouco se alteraram para as três ligas, e permaneceram essencialmente

constantes em cada caso durante a solidificação. Os valores de h_i obtidos para o sistema de solidificação descendente são inferiores àqueles obtidos por Rocha (2003), que obteve as seguintes leis experimentais: $h_i = 6000t^{-0,20}$ e $h_i = 4500t^{-0,20}$, para as ligas Sn5%Pb e Sn15%Pb, respectivamente, solidificadas em molde polido e no sentido ascendente. Isso se deve, principalmente, porque o lingote, no caso da solidificação descendente, descola-se da parede da câmara de refrigeração ainda nos instantes iniciais do processo, ajudado pela contração volumétrica e peso próprio. Dessa forma, o contato térmico metal/câmara torna-se menos eficiente, o que implica numa redução significativa dos valores do coeficiente global de transferência de calor. Ao contrário, no caso da solidificação unidirecional ascendente, a contração volumétrica e o peso próprio do lingote auxiliam na melhoria do contato metal/molde, o que resulta em coeficientes de transferência de calor maiores.

Os pontos de intersecção entre a temperatura *liquidus* e os perfis térmicos permitem determinar, para cada posição de termopar, um par Posição X Tempo. Portanto, cada uma das ligas propiciou sete pontos de Posição X Tempo, que foram plotados e aparecem ilustrados nos gráficos da Figuras 5.9, 5.10 e 5.11.

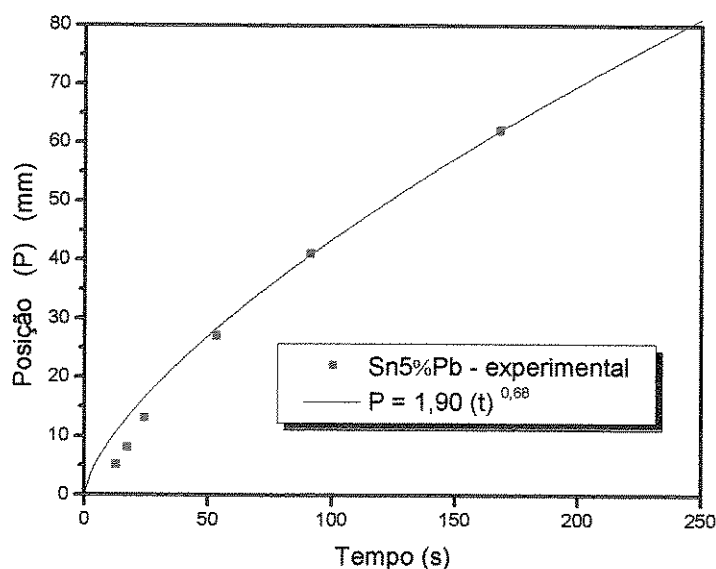


Figura 5.9. Posição da isoterma *liquidus* em função do tempo, para a liga Sn5%Pb.

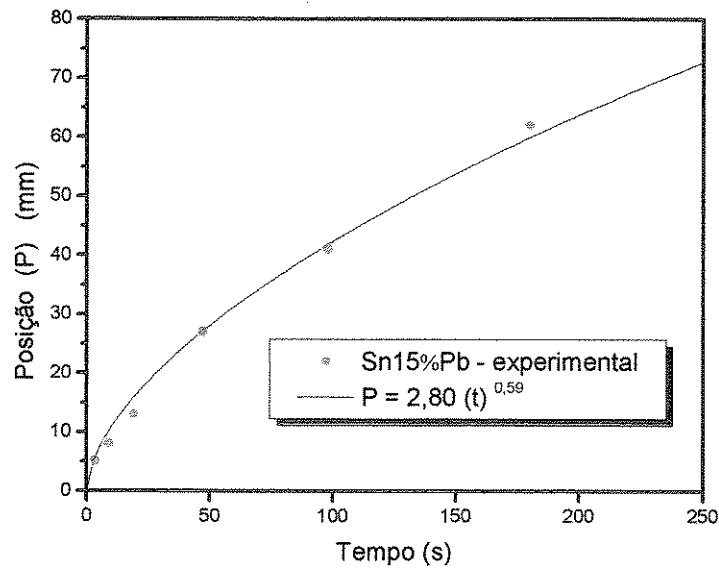


Figura 5.10. Posição da isoterma *liquidus* em função do tempo, para a liga Sn15%Pb.

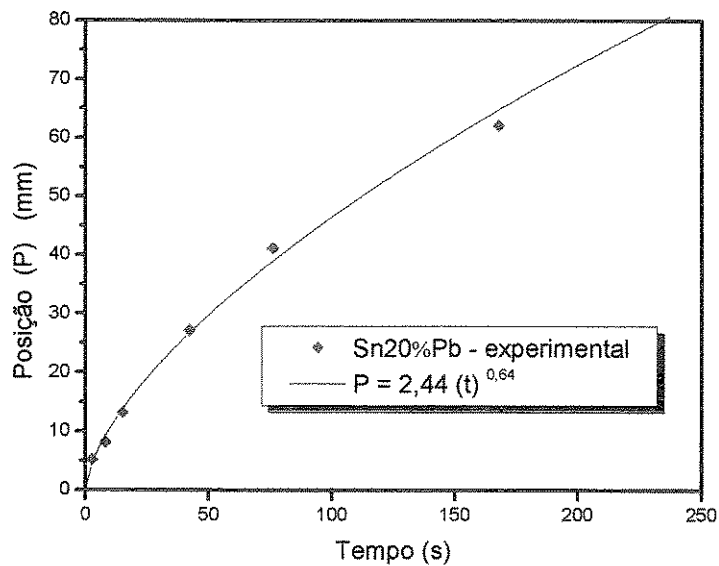


Figura 5.11. Posição da isoterma *liquidus* em função do tempo, para a liga Sn20%Pb.

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 apresentam as macroestruturas características obtidas nos experimentos para as ligas Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn20%Pb, respectivamente. As transições colunar/equiaxial ocorreram, respectivamente, a 120, 83 e 76 mm da interface metal/câmara de refrigeração.

Para os lingotes de Sn15%Pb e Sn20%Pb não houve evidência de uma transição gradual da estrutura colunar para equiaxial. Já para o lingote de Sn5%Pb, podem ser vistos alongados grãos equiaxiais no término da zona colunar, nas proximidades da transição. Além disso, observa-se nitidamente nas amostras a influência das correntes convectivas na formação dos grãos colunares, principalmente na região mais próxima ao topo dos lingotes. Mesmo assim, as zonas colunares das amostras caracterizam a direcionalidade da estrutura resultante, o que ratifica a existência de fluxo macroscópico de calor perpendicular à superfície de refrigeração.

As regras gerais da influência das variáveis de solidificação no crescimento da região colunar foram mantidas (Garcia, 2001): *i.* Ocorreu a abreviação da mesma com o aumento do teor do soluto; *ii.* Menores valores de superaquecimento anteciparam a transição colunar/equiaxial, já que para vazamentos realizados previamente com superaquecimentos da ordem de 10% acima da temperatura *liquidus* a zona colunar apareceu sensivelmente aumentada, como por exemplo, no caso da liga Sn15%Pb, com 95 mm de extensão, contrapondo com os 82 mm obtidos para o superaquecimento de 3% acima da temperatura *liquidus* (Figura 5.15); e *iii.* A ação mecânica das correntes convectivas contribui na fragmentação das ramificações dendríticas e, ao mesmo tempo, favorece uma dissipação mais rápida do superaquecimento, e um aumento na taxa de resfriamento.

Observou-se que a TCE ocorre essencialmente em um plano horizontal e que se aproxima da interface metal/câmara com o aumento no teor de soluto. Cabe ressaltar ainda a influência das diferentes propriedades termofísicas e dos coeficientes de transferência de calor no surgimento da transição estrutural, para as três ligas examinadas.

Interface de contato
metal/câmara de
refrigeração



10 mm

Figura 5.12. Macroestrutura da liga Sn5%Pb, para molde polido e $\Delta T_V = 7^\circ\text{C}$.

Interface de contato
metal/câmara de
refrigeração



10 mm

Figura 5.13. Macroestrutura da liga Sn15%Pb, para molde polido e $\Delta T_v = 7^\circ\text{C}$.

Interface de contato
metal/câmara de
refrigeração



10 mm

Figura 5.14. Macroestrutura da liga Sn20%Pb, para molde polido e $\Delta T_V = 7^\circ\text{C}$.



Figura 5.15. Macroestrutura da liga Sn15%Pb, para molde polido e superaquecimento de 10% acima da temperatura *liquidus* ($\Delta T_v = 21^\circ\text{C}$).

As velocidades V_L experimentais, para todos os casos analisados, foram determinadas através das derivadas das funções $P=f(t_L)$ obtidas experimentalmente, isto é, $V_L=dP/dt$. Nota-se, portanto, pelos gráficos das Figuras 5.16 a 5.18, a diminuição da velocidade da isoterma *liquidus* para as posições mais afastadas da câmara refrigerada. Isso pode ser explicado em função do aumento crescente da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação. Essas figuras apresentam também a comparação das velocidades experimentais e

numéricas da isoterma *liquidus*. Observa-se, portanto, para todas as composições, uma boa aproximação das curvas experimentais com o modelo numérico utilizado.

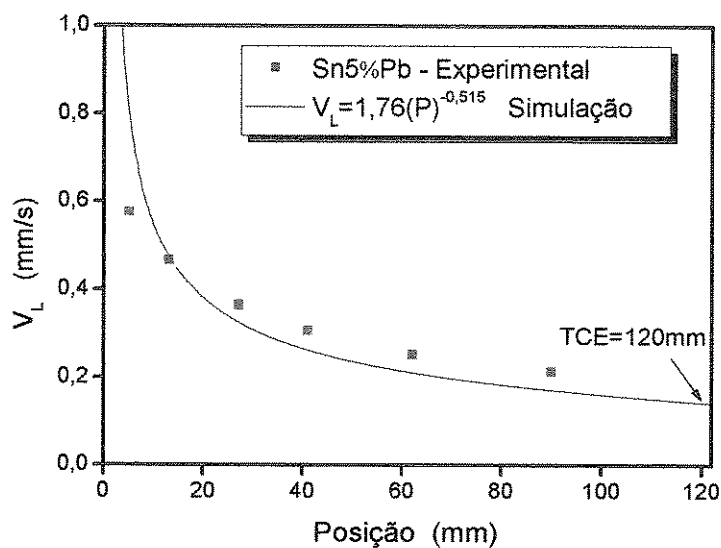


Figura 5.16. Comportamento da velocidade da isoterma *liquidus* (experimental e simulada) em função da posição para a liga Sn5%Pb.

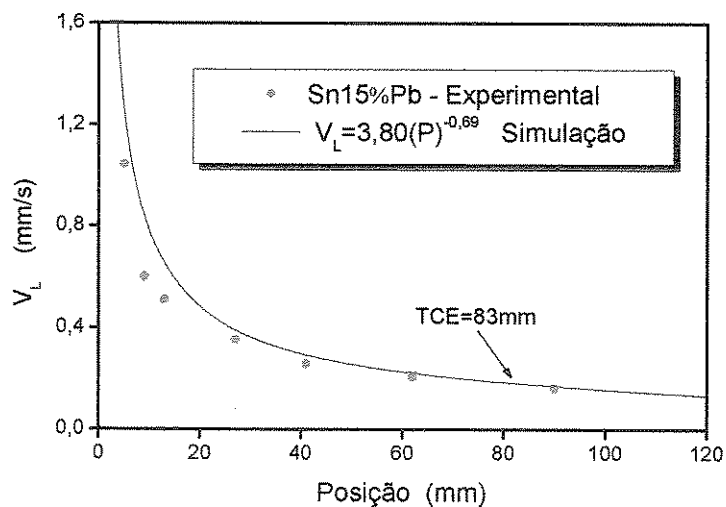


Figura 5.17. Comportamento da velocidade da isoterma *liquidus* (experimental e simulada) em função da posição para a liga Sn15%Pb.

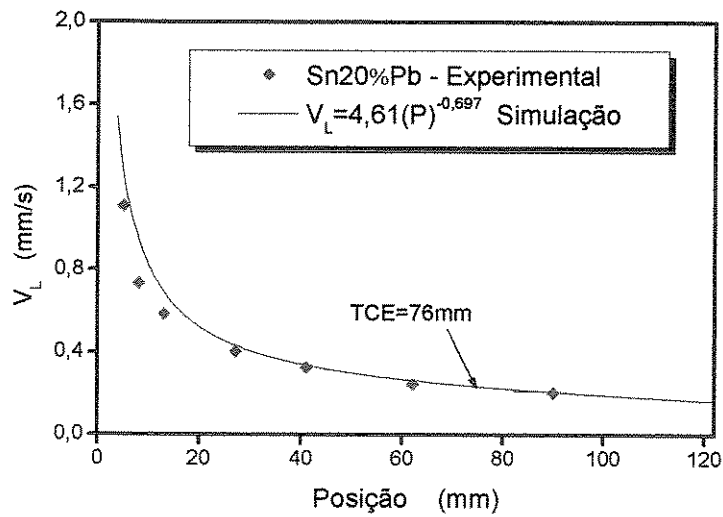


Figura 5.18. Comportamento da velocidade da isoterma *liquidus* (experimental e simulada) em função da posição para a liga Sn20%Pb.

As Figuras 5.19 a 5.21 mostram, para todas as composições, o comportamento experimental das taxas de resfriamento com a posição da isoterma *liquidus*. Como esperado, os valores de $\dot{T}$ são menores para posições mais afastadas da interface metal/câmara. Verifica-se também uma boa aproximação entre os dados simulados e experimentais para as ligas solidificadas.

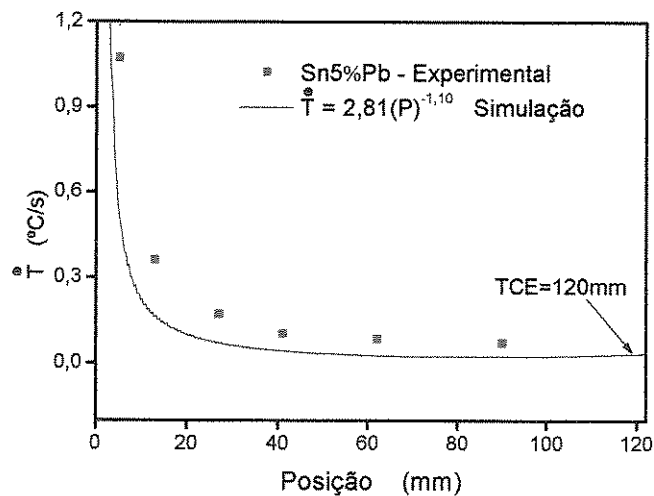


Figura 5.19. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e simulada) em função da posição da isoterma *liquidus* para a liga Sn5%Pb.

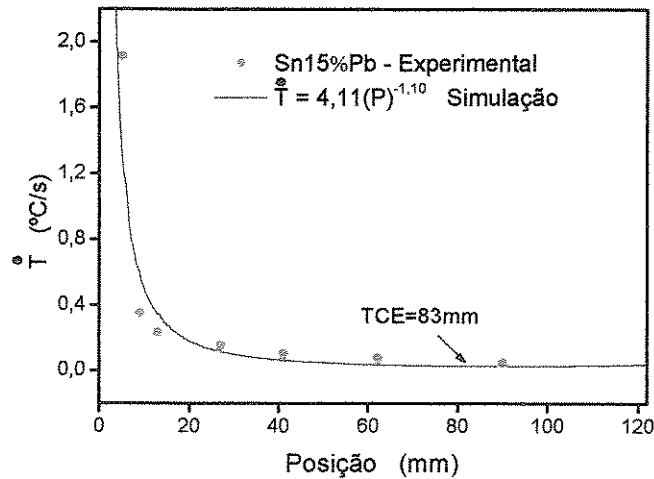


Figura 5.20. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e simulada) em função da posição da isoterma *liquidus* para a liga Sn15%Pb.

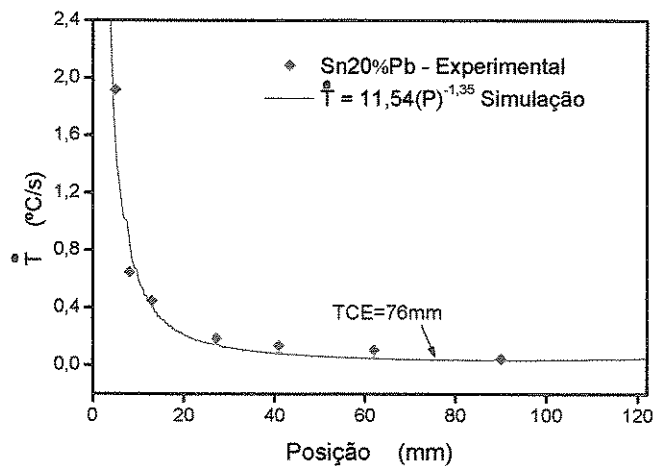


Figura 5.21. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e simulada) em função da posição da isoterma *liquidus* para a liga Sn20%Pb.

Geralmente, maiores taxas de extração de calor pelo molde favorecem o desenvolvimento da região colunar, porque os gradientes térmicos resultantes impedem o desenvolvimento de uma zona equiaxial à frente dos grãos colunares, o que impossibilita o crescimento equiaxial. Entretanto, durante a solidificação descendente os efeitos de convecção e o teor de soluto devem ser considerados como principais parâmetros de influência na extensão do crescimento colunar.

A transição colunar/equiaxial (TCE) é dependente das variáveis térmicas de solidificação (G_L , V_L e $\dot{T}$), sendo que todas elas variam com o tempo e a posição durante a solidificação. Para uma determinação mais precisa dos valores desses parâmetros foram comparados os pontos experimentais obtidos com as curvas numericamente geradas, o que propiciou interpolações mais precisas para os resultados finais. Além disso, os perfis numéricos gerados permitem a extrapolação das variáveis de solidificação em posições não monitoradas experimentalmente, como, por exemplo, posições maiores que 90 mm a partir da interface entre o metal e a câmara de refrigeração.

Dessa maneira, o modelo numérico foi a ferramenta de cálculo utilizada para a determinação das variáveis de solidificação associadas com a TCE. A Tabela 5.1 lista os valores obtidos para V_L , G_L e $\dot{T}$, contemplando as posições experimentais das transições colunar/equiaxial para as ligas analisadas.

Tabela 5.1. Posições experimentais da TCE e parâmetros térmicos da solidificação.

Sistema Sn-Pb	Sn5%Pb	Sn15%Pb	Sn20%Pb	
TCE	120 mm	83 mm	76 mm	
h_i (W/m ² K)	1650	1700	2100	
G_L (°C/mm)	0,192	0,155	0,142	
V_L (mm/s)	0,160	0,180	0,227	
$\dot{T}_L$ (°C/s)	0,030	0,028	0,032	$\dot{T}$ (médio) = 0,03

A TCE ocorreu, para as ligas estudadas, para velocidades de crescimento variando de 0,160 a 0,227 mm/s. Isto mostra que um critério de TCE baseado somente na velocidade de crescimento não é consistente com os resultados experimentais obtidos. Já os valores de gradiente de temperatura no metal à frente da isoterma *liquidus* variaram de 0,142 a 0,192 °C/mm. Isto mostra também que basear a ocorrência da TCE no gradiente de temperatura não é condizente com os resultados obtidos.

O critério para previsão da TCE, baseado em uma taxa crítica de resfriamento crítica dependente do sistema binário (Siqueira, 2002 e 2003), mostrou-se também aplicável às condições de solidificação unidirecional descendente, sofrendo apenas alteração no valor crítico estabelecido (0,03°C/s no presente caso, contra 0,014°C/s no caso da solidificação ascendente), o

que ocorreu devido à antecipação da ocorrência da transição, estimulada pela presença intensa de convecção no líquido, e pela conseqüente fragmentação de ramos dendríticos que atuam como núcleos estimuladores de crescimento equiaxial. Portanto, o crescimento colunar através do fundido deve prevalecer para valores de taxa de resfriamento maiores que esse valor crítico observado. A solidificação unidirecional ascendente ocorre em condições estáveis no líquido sem ocorrência de convecção por gradientes de temperatura nem por diferenças de densidade.

Para o caso da solidificação unidirecional descendente, o término da região colunar é abreviado como sendo resultado de um valor crítico da taxa de resfriamento duas vezes superior ao observado durante a solidificação unidirecional ascendente em regime transitório de extração de calor. A rejeição de soluto para o líquido interdendrítico durante a solidificação resulta no crescimento da densidade desse líquido. Assim, as diferenças de densidade podem dar início à movimentos convectivos intensos no líquido. Além disso, novos núcleos sólidos podem originar-se em função da fragmentação dos braços dendríticos por refusão local nas regiões interdendríticas (Figura 5.22-1). Esses núcleos sólidos, mais densos e menos enriquecidos em soluto que o líquido, tendem a decantar, e sobrevivem porque apresentam temperaturas *liquidus* maiores que o líquido ao seu redor (Figura 5.22-2). Essas partículas podem tornar-se núcleos equiaxiais, sendo aglomerados a partir do fundo da cavidade (Figura 5.22-3). Quando existe uma forte presença de partículas sólidas empilhadas, torna-se facilitada a precipitação de inúmeros núcleos equiaxiais, que quando em número suficiente podem bloquear o avanço da frente colunar (Figura 5.22-4). Esse mecanismo justifica a antecipação da transição em relação à solidificação ascendente.

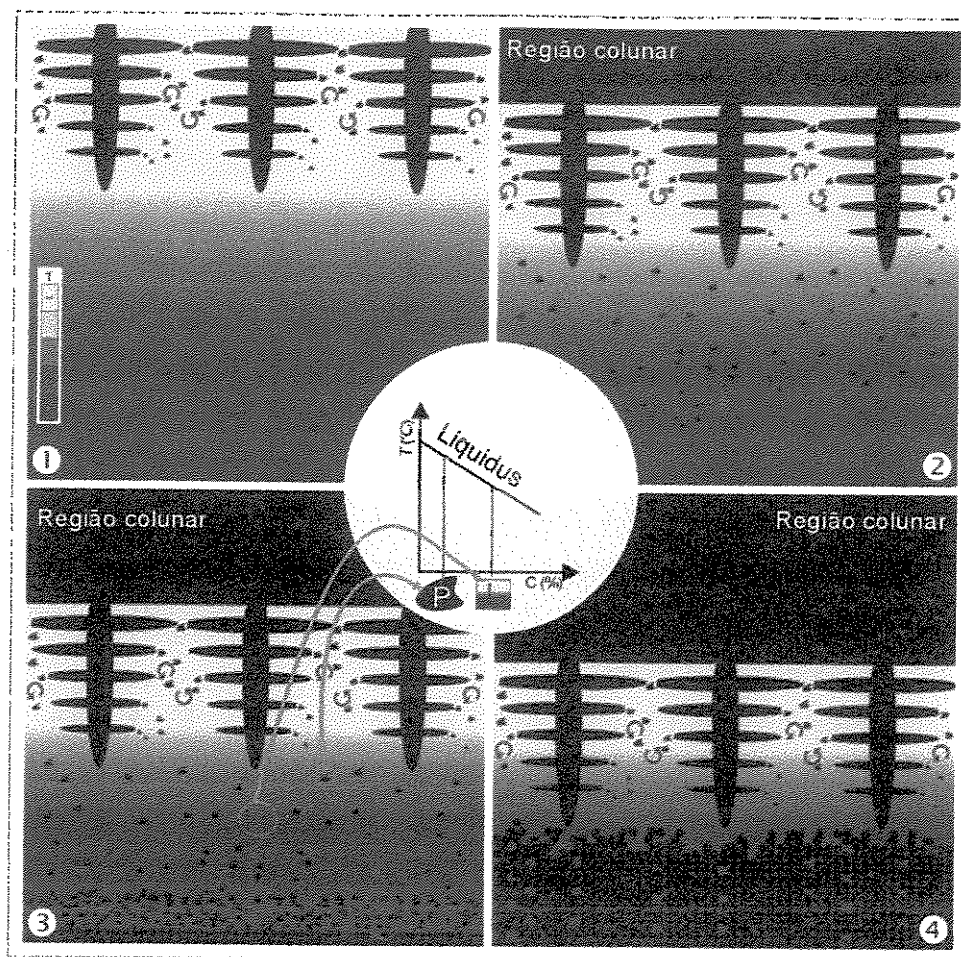


Figura 5.22. Representação esquemática da evolução da solidificação (1→2→3→4), e dos mecanismos de nucleação de grão equiaxiais e antecipação da transição colunar/equiaxial para a solidificação unidirecional descendente: 1- Efeito convectivo; 2 - Fragmentação e sedimentação; 3 - Nucleação de grão equiaxiais; 4 - Antecipação da transição colunar/equiaxial.

5.3. Correlação entre as Variáveis Térmicas de Solidificação e os Espaçamentos Interdendríticos (λ_1 , λ_2)

As três ligas Sn-Pb foram utilizadas para investigar o efeito das variáveis térmicas de solidificação nos espaçamentos interdendríticos primários e secundários.

Microestruturas típicas observadas ao longo das seções transversais e longitudinais das ligas Sn-Pb são apresentadas nas Figuras 5.23 a 5.25. A Figura 5.23 contempla os parâmetros

térmicos e microestruturais obtidos em determinadas posições relativas à interface metal/câmara refrigerada para as ligas Sn5%Pb e Sn15%Pb.

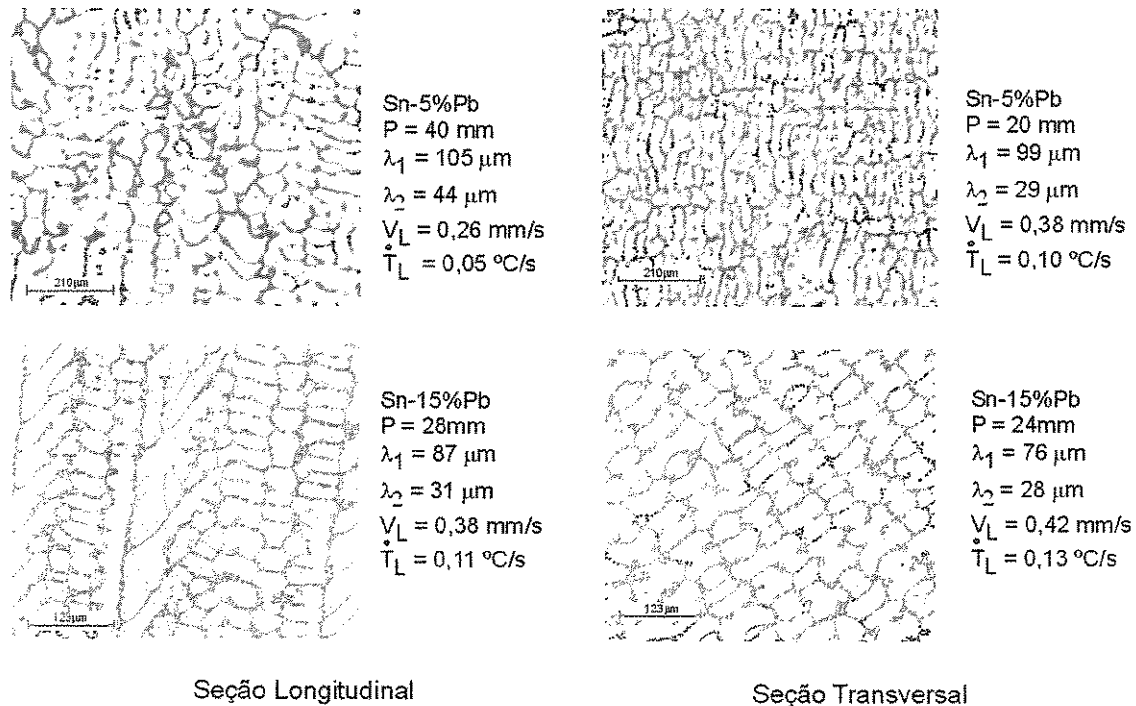


Figura 5.23. Microestruturas típicas de solidificação das ligas Sn5%Pb e Sn15%Pb para posições relativas à interface metal/câmara: seções longitudinal e transversal.

As Figuras 5.24 e 5.25 mostram a evolução, em cortes transversal e longitudinal, respectivamente, dos espaçamentos dendríticos primários e secundários, sendo possível observar, para as três ligas, o aumento significativo nos espaçamentos quando medidos nas posições localizadas mais distantes da fonte fria.

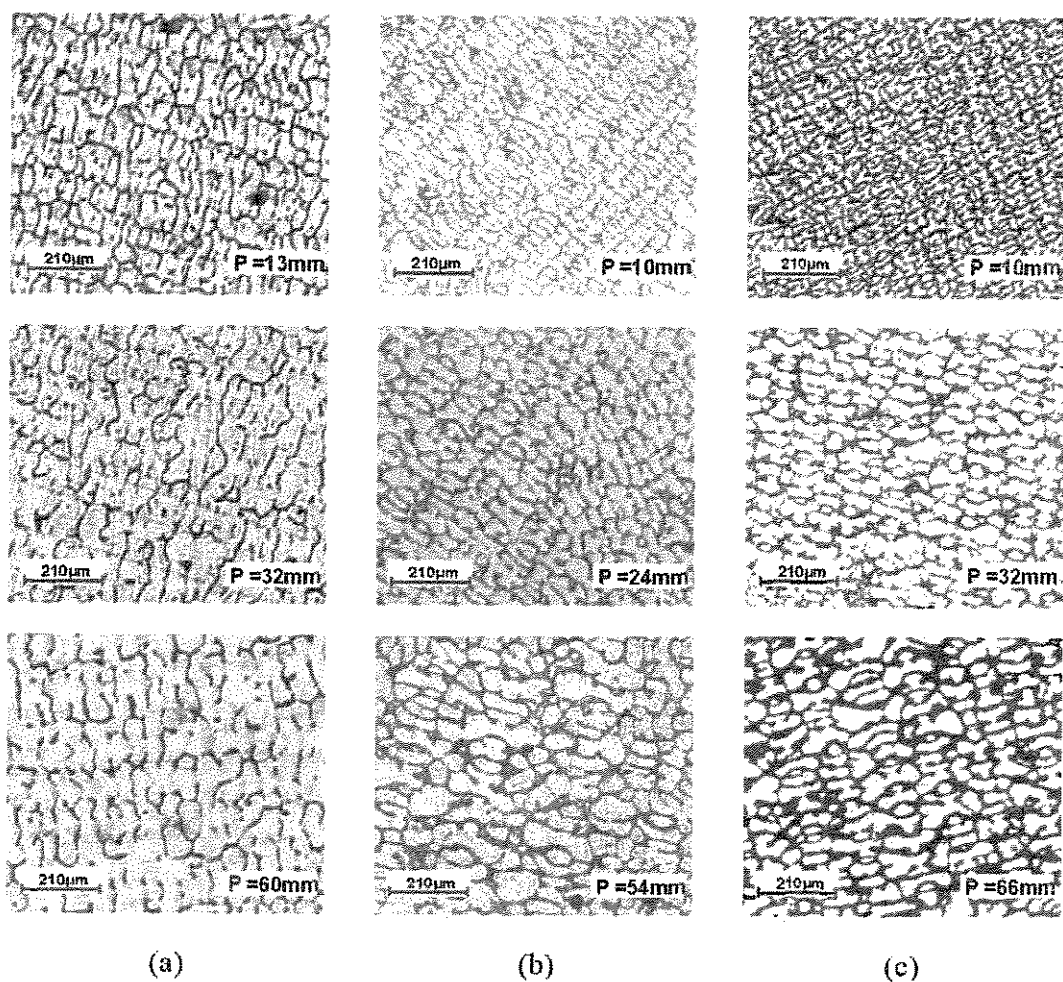


Figura 5.24. Evolução microestrutural no plano transversal para as ligas: (a) Sn5%Pb; (b) Sn15%Pb, e (c) Sn20%Pb.

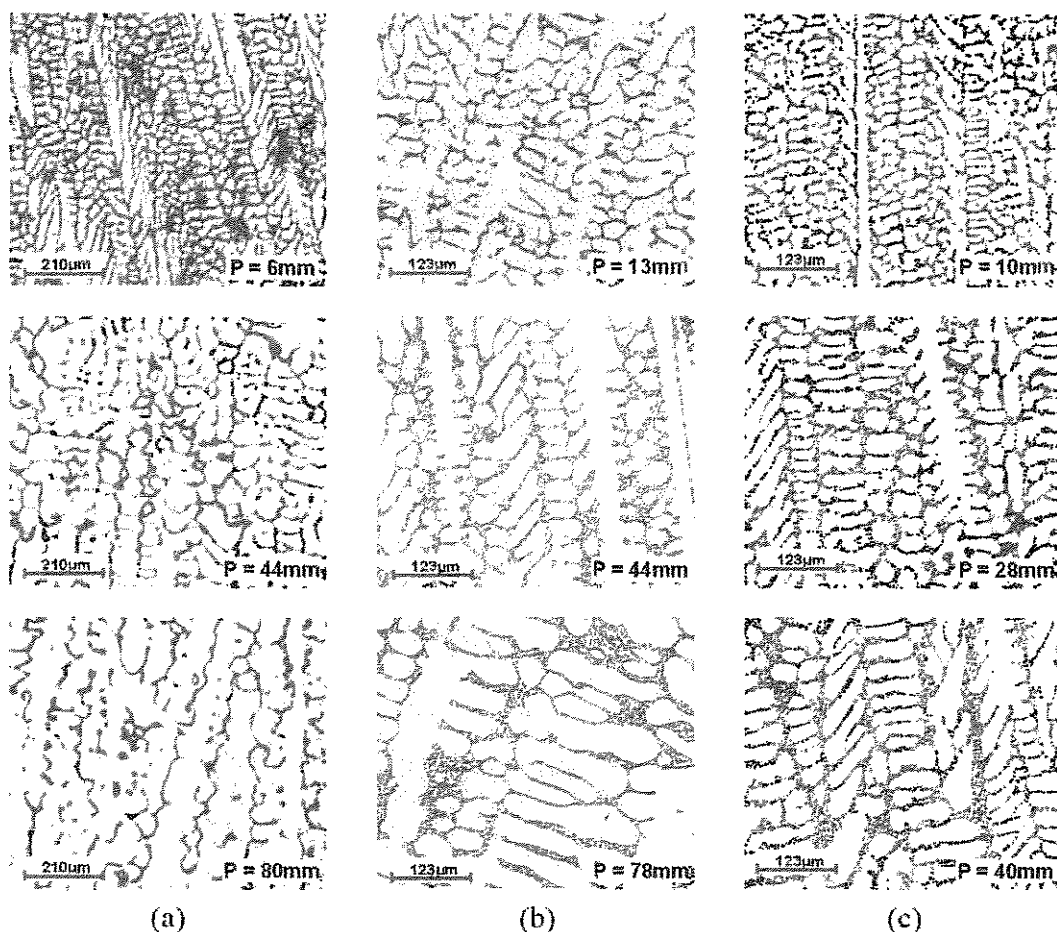


Figura 5.25. Evolução microestrutural no plano longitudinal para as ligas: (a) Sn5%Pb; (b) Sn15%Pb, e (c) Sn20%Pb.

Como pode ser observado nas Figuras 5.26 a 5.31, para as ligas analisadas, os espaçamentos interdendríticos primários e secundários sofrem aumento da interface metal/câmara para o interior do lingote, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.

Os espaçamentos dendríticos secundários foram traçados em função dos tempos locais de solidificação para as ligas examinadas. Leis experimentais de crescimento foram obtidas conforme indicado nas Figuras 5.32, 5.33 e 5.34.

As Figuras 5.35 a 5.41 e 5.44 apresentam as correlações entre as variáveis de solidificação e os espaçamentos dendríticos primários e secundários.

Pode-se notar nas Figuras 5.16 a 5.21 que o uso da água de refrigeração impõe elevados valores de velocidades e taxas de resfriamento próximo à câmara refrigerada, e que diminuem ao longo do processo de solidificação devido ao aumento da resistência térmica pela formação gradativa de metal solidificado. Essa influência translada-se para os espaçamentos dendríticos primários e secundários determinados experimentalmente. As Figuras 5.35 a 5.40, por exemplo, apresentam, para todas as composições analisadas, os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento. Observa-se, portanto, por intermédio das mesmas que os espaçamentos diminuem com o aumento de V_L e $\dot{T}$.

As Figuras 5.35 a 5.37 apresentam um expoente de $-2/3$ caracterizando a lei de crescimento dendrítico secundário com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para as ligas analisadas. Esses resultados estão em perfeita conformidade com o modelo teórico desenvolvido por Bouchard-Kirkaldy (1997). Pode-se também observar, pela figuras que representam a correlação dos espaçamentos primários com a taxa de resfriamento (Figuras 5.38 a 5.40), que o expoente $-0,55$ obtido para todos os casos investigados, caracteriza a lei de crescimento dos espaçamentos dendríticos primários com $\dot{T}$. Esse comportamento apresenta uma boa concordância com os resultados obtidos por Bouchard-Kirkaldy (1997) para solidificação de ligas de vários sistemas binários em regime transitório de extração de calor, sintetizados em uma lei exponencial da forma $\lambda_1 = \text{constante}(\dot{T})^{-0,50}$.

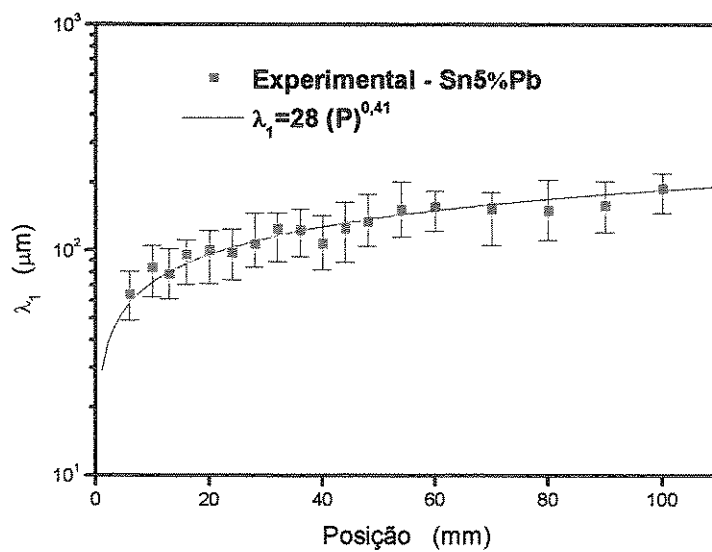


Figura 5.26. Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para a liga Sn5%Pb.

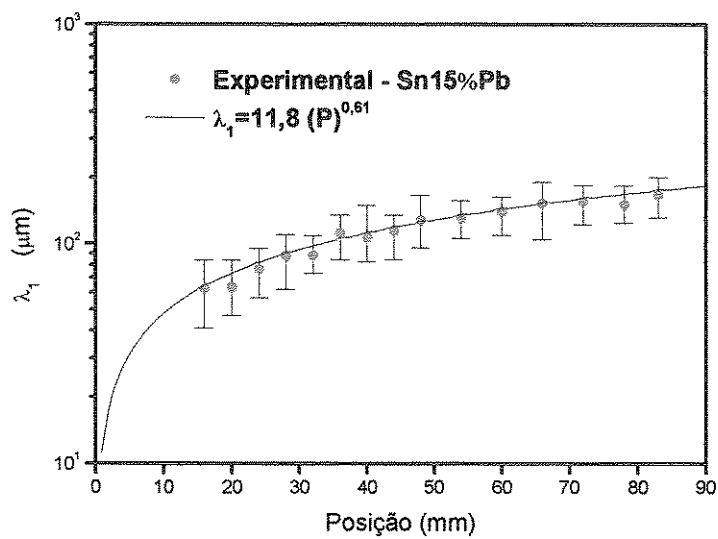


Figura 5.27. Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para a liga Sn15%Pb.

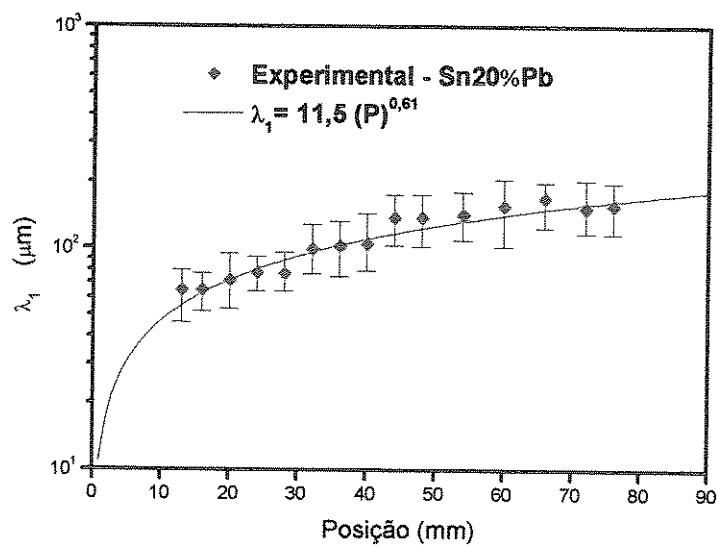


Figura 5.28. Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para a liga Sn20%Pb.

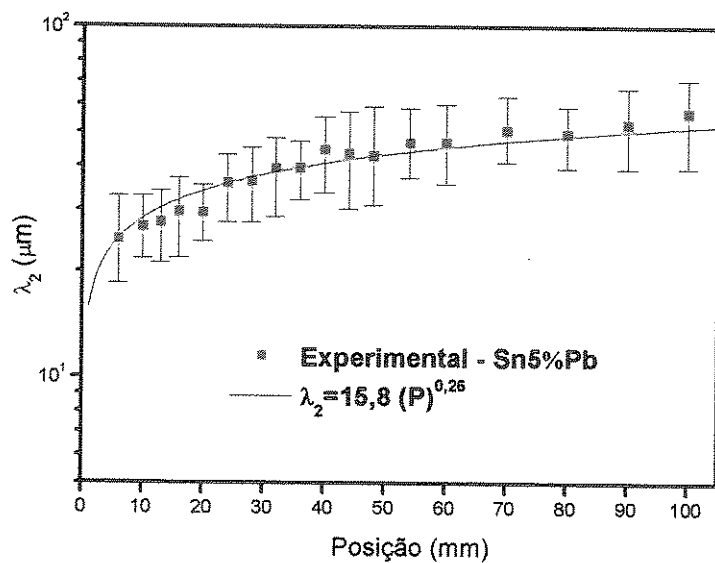


Figura 5.29. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Sn5%Pb.

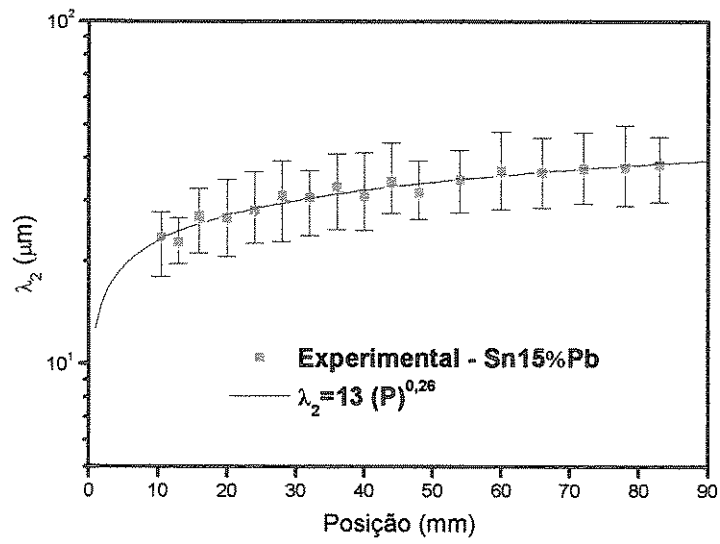


Figura 5.30. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Sn15%Pb.

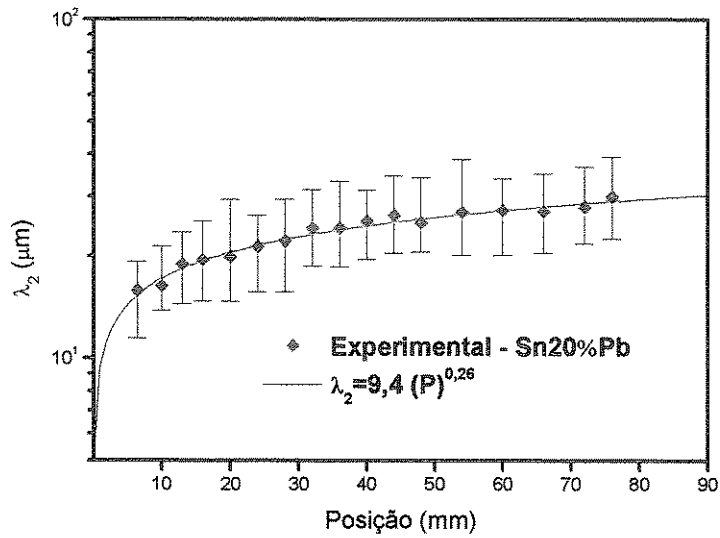


Figura 5.31. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Sn20%Pb.

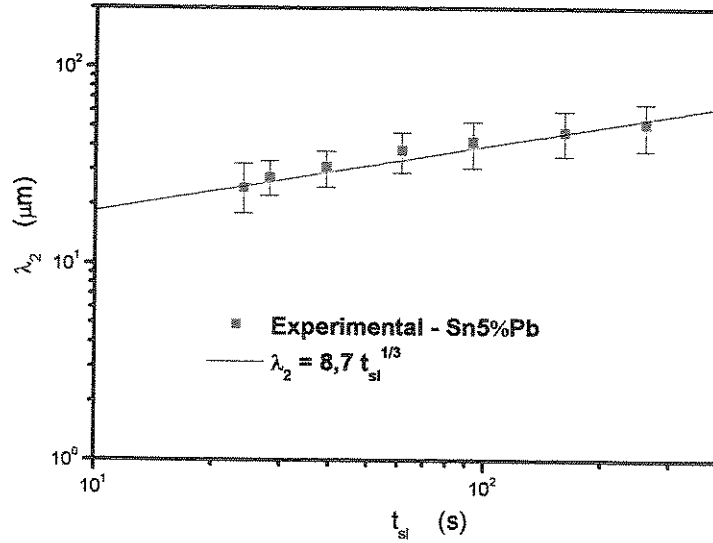


Figura 5.32. Influência do tempo local de solidificação nos espaçamentos dendríticos secundários para a liga Sn5%Pb.

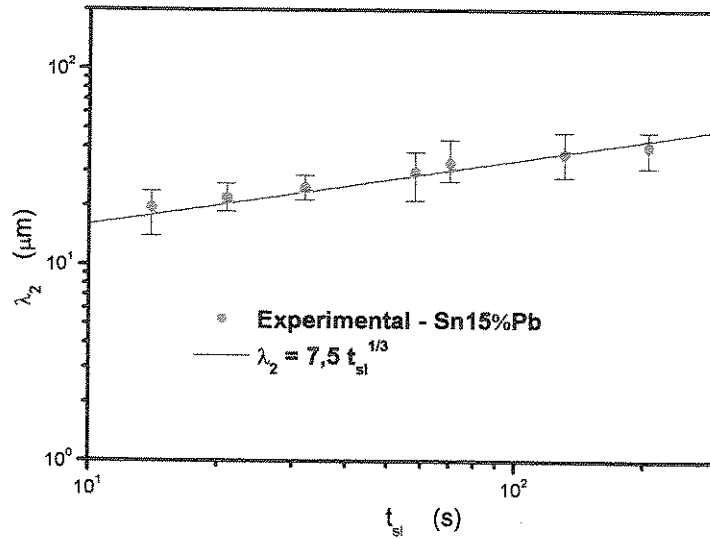


Figura 5.33. Influência do tempo local de solidificação nos espaçamentos dendríticos secundários para a liga Sn15%Pb.

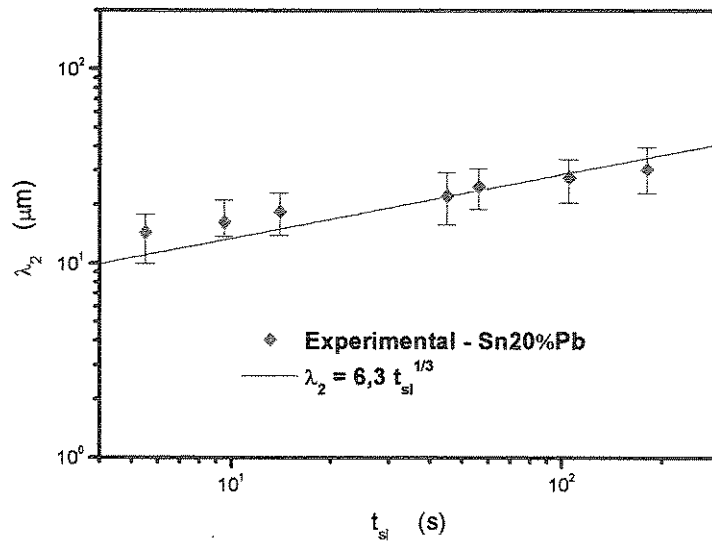


Figura 5.34. Influência do tempo local de solidificação nos espaçamentos dendríticos secundários para a liga Sn20%Pb.

Existem poucos trabalhos na literatura investigando o efeito do teor de soluto (C_0) sobre o espaçamento dendrítico primário. Neste trabalho, para ligas Sn-Pb, a influência de C_0 nos valores dos espaçamentos dendríticos primários e secundários foi examinada pela análise dos pontos médios experimentais obtidos, em cada caso, conforme apresentam as Figuras 5.35 a 5.40. Analisando essas Figuras, pode-se notar que C_0 tem pouca influência sobre λ_1 ou λ_2 , sendo que uma única lei de crescimento pode representar a variação dos espaçamentos primários com a taxa de resfriamento, e uma outra lei pode representar a variação dos espaçamentos secundários com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, para todas as três ligas examinadas. Esses resultados estão concordantes com aqueles encontrados por Sharp e Hellawel (1969), os quais determinaram em seus experimentos para ligas Al-Cu que os espaçamentos dendríticos primários são independentes de C_0 . Entretanto, uma conclusão contrária, λ_1 diminuindo com o aumento de C_0 , foi obtida por Spittle e Lloyd (1979) baseada em resultados experimentais de ligas hipoeutéticas Pb-Sb solidificadas direcionalmente em condições transitórias de extração de calor. Esses resultados contrariam as análises teóricas/experimentais de Okamoto e Kishitake (1975), nas quais o espaçamento primário aumenta quando o teor de soluto é aumentado.

Rocha (2003C) e Peres (2004) obtiveram resultados para ligas de Al dos sistemas Al-Cu e Al-Si, respectivamente, e apontam basicamente para a mesma independência dos espaçamentos

primários com a variação do teor de soluto. Já no caso de ligas Sn-Pb, Rocha (2003) observou uma ligeira tendência dos espaçamentos diminuir em função do aumento de C_0 .

A pouca influência de C_0 sobre λ_2 constatada pelos resultados obtidos contraria as conclusões encontradas na maioria dos trabalhos desenvolvidos na literatura sobre esse assunto, que apontam a diminuição dos espaçamentos dendríticos secundários com o aumento de C_0 (Rocha, 2003). É importante ressaltar que esses trabalhos, de uma maneira geral, foram conduzidos em condições experimentais que minimizavam os efeitos convectivos nas regiões interdendríticas, já que o sentido de solidificação adotado era o ascendente, com fluxo de soluto menos instabilizado. Assim, mostra-se evidente a influência da direção de crescimento, minimizando a variação dos espaçamentos secundários com o aumento no teor de soluto.

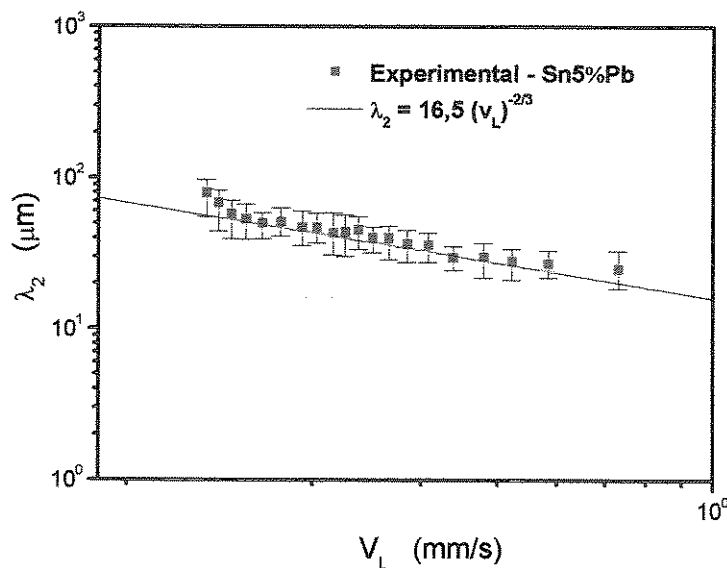


Figura 5.35. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* para a liga Sn5%Pb.

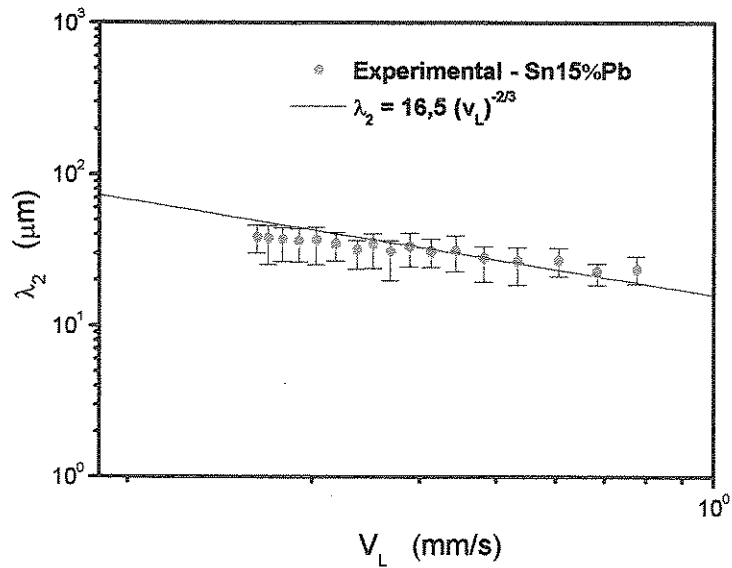


Figura 5.36. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* para a liga Sn15%Pb.

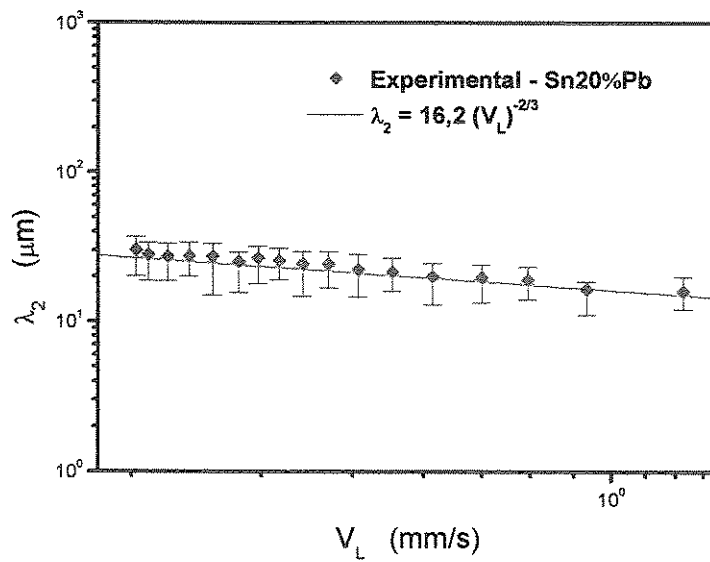


Figura 5.37. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* para a liga Sn20%Pb.

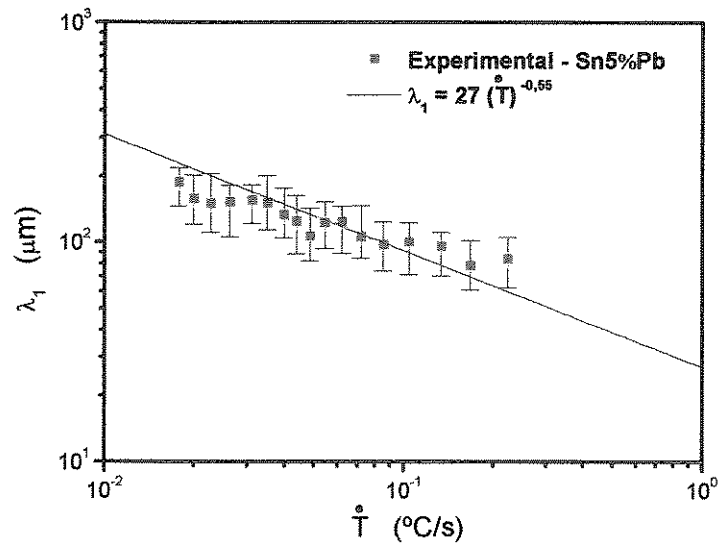


Figura 5.38. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn5%Pb.

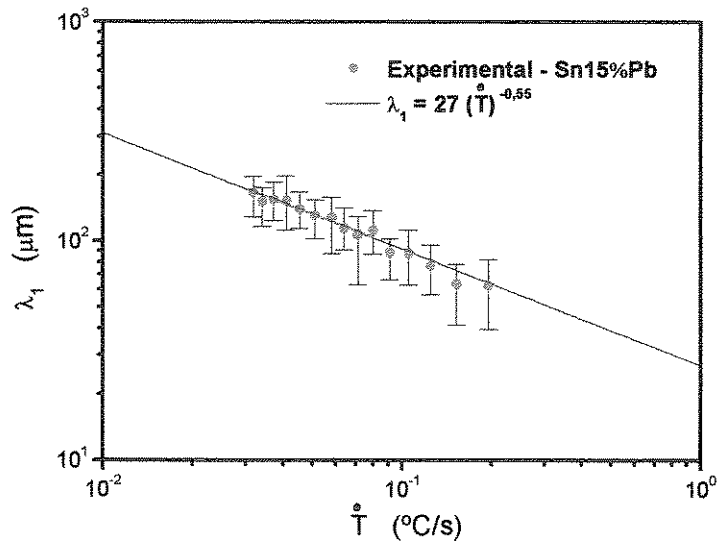


Figura 5.39. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn15%Pb.

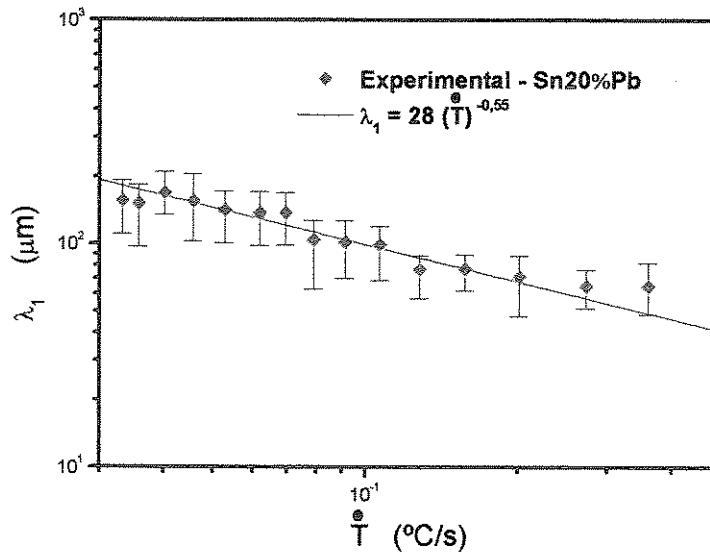


Figura 5.40. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn20%Pb.

Poucos estudos têm analisado os efeitos da convecção interdendrítica, bem como a influência da direção de crescimento nos espaçamentos dendríticos (Hui, 2002; Burden, 1976; Dupouy, 1989; Li, 1999). Para investigar os efeitos do fluxo de soluto e da direção de crescimento nos espaçamentos dendríticos primários, Burden (1976) conduziu experimentos para 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. Assim, os espaçamentos primários para o crescimento descendente apresentaram valores de uma ordem de magnitude maior que aqueles observados no caso do crescimento ascendente.

Esta tendência de redução dos espaçamentos primários para a solidificação descendente pode ser explicada pela influência de correntes convectivas induzidas nas regiões interdendríticas pelo soluto rejeitado. Burden e Hunt (1976) sugerem que, para a solidificação ascendente, existe um transporte radial de material e que conduz conseqüentemente a um aumento dos espaçamentos primários; para a solidificação descendente, a rejeição e a segregação lateral de soluto reduzem os espaçamentos primários.

Entre os inúmeros modelos da literatura desenvolvidos com o objetivo de quantificação dos espaçamentos dendríticos primários e secundários, apenas aqueles desenvolvidos por Hunt-Lu (1996) para espaçamentos primários e por Bouchard-Kirkaldy (1997), para espaçamentos primários e secundários, atendem as condições impostas pela solidificação em regime transitório de extração de calor. No entanto, um trabalho recentemente proposto mostra que esses modelos não apresentam boa concordância com os resultados experimentais observados para espaçamentos dendríticos primários (Rocha, 2003), para o caso da solidificação vertical ascendente de ligas do sistema Sn-Pb. Esse estudo apresenta uma equação experimental para os espaçamentos dendríticos primários baseada na taxa de resfriamento local, dada por:

$$\lambda_1 = A (\dot{T}_L)^{-0.55}, \quad 5.1$$

em que λ_1 [μm]; $\dot{T}_L$ [$^{\circ}\text{C/s}$] e $A = 80,5$ e 44 , para Sn5%Pb e Sn15%Pb, respectivamente. Para os espaçamentos dendríticos secundários, a lei experimental, como função da velocidade de solidificação, é dada por:

$$\lambda_2 = B(V_L)^{-2/3}, \quad 5.2$$

em que λ_2 [μm]; V_L [mm/s] e $B = 25$ e 11 , para Sn5%Pb e Sn15%Pb, respectivamente.

A Figura 5.41 apresenta a média dos espaçamentos dendríticos experimentais em função da taxa de resfriamento, incluindo as respectivas variações máxima e mínima das medidas experimentais em torno da média. As linhas representam funções potenciais plotadas a partir da melhor concordância com os pontos experimentais. No caso da solidificação vertical descendente, uma mesma lei potencial representa a variação dos espaçamentos primários com a taxa de resfriamento para as ligas Sn5%Pb e Sn15%Pb.

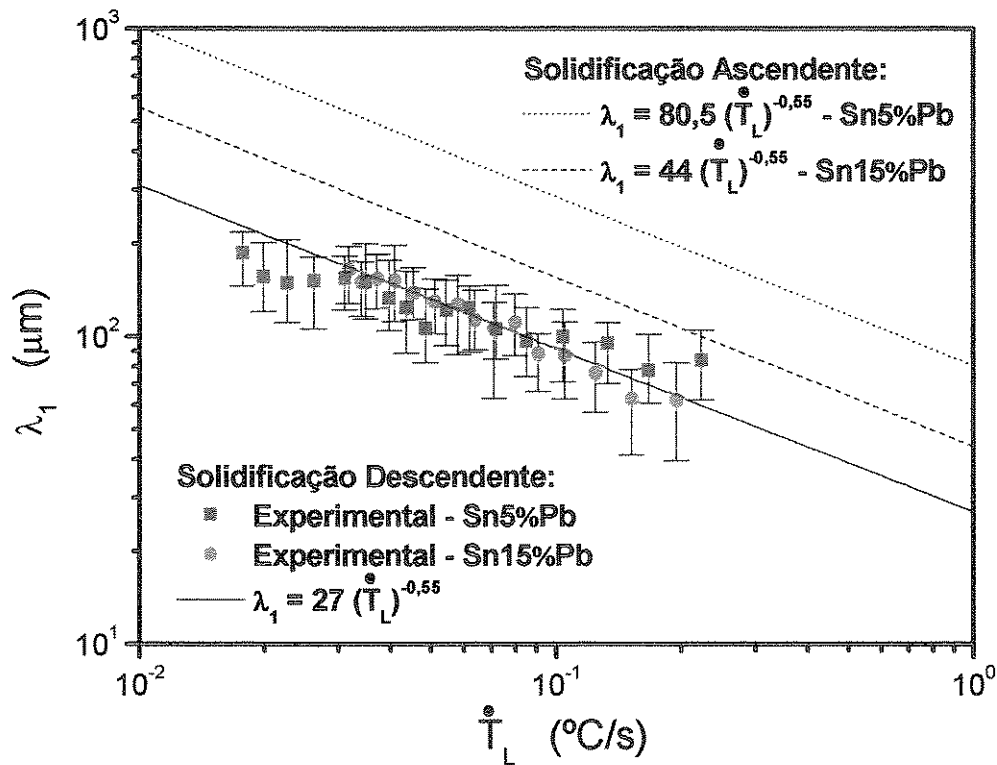


Figura 5.41. Espaçamentos primários como função da taxa de resfriamento.

A Figura 5.41 apresenta também uma comparação dessa lei para solidificação descendente com as leis experimentais obtidas da solidificação direcional ascendente. Pode ser observado que, para uma mesma taxa de resfriamento, o espaçamento primário é reduzido para o caso da solidificação descendente. Nota-se, então, que o movimento de líquido na região interdendrítica apresenta diferentes efeitos para os dois casos analisados, conforme representação esquemática da Figura 5.42.

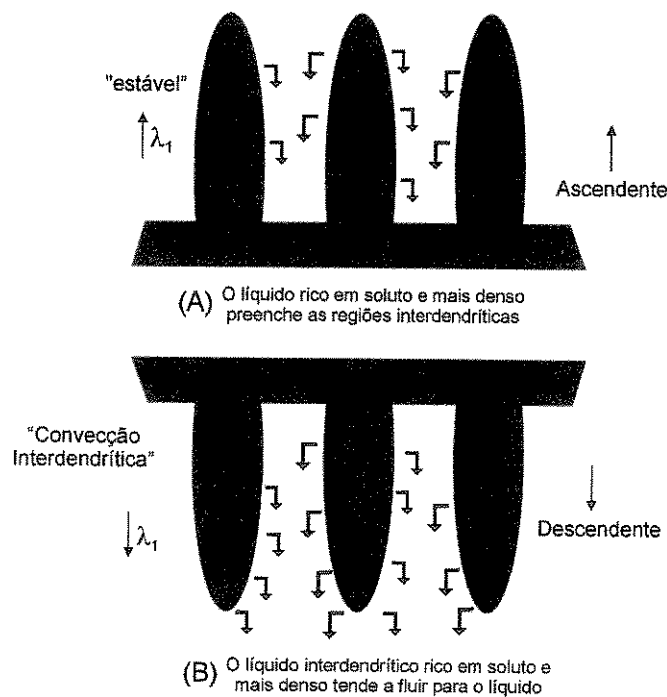


Figura 5.42. Representação esquemática do movimento de soluto. (a) ascendente; (b) descendente.

No caso da solidificação ascendente (Figura 5.42(a)), o perfil de soluto na região pastosa, bem como no líquido imediatamente à frente da formação dendrítica, tende à estabilidade porque o enriquecimento de soluto causa um aumento na densidade do líquido interdendrítico. Já no caso da solidificação descendente (Figura 5.42(b)), o líquido mais denso formado na região interdendrítica e nas pontas das dendritas tende a movimentar-se na descendente, para dentro da região líquida do lingote, o que induz correntes convectivas tanto provocadas por diferenças de temperatura quanto por gradientes de composição. Conforme Burden (1976), a primeira situação ajuda o transporte radial de material e favorece espaçamentos maiores, enquanto que a segunda situação apresentada (caso descendente) potencializa o efeito da rejeição de soluto e a necessidade da segregação lateral, o que favorece a redução dos espaçamentos dendríticos.

Os resultados apresentados na Figura 5.41 são concordantes àqueles relatados por Hui (2002), que mostraram 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. Neste trabalho, a solidificação foi conduzida em condições estacionárias de fluxo de calor.

Dupouy (1993) obteve resultados experimentais semelhantes para ligas Al-Cu, em condições de baixa gravidade, obtidas no Espaço. Dessa maneira, as amostras foram solidificadas em ambiente livre de convecção. Os espaçamentos primários obtidos foram de 2 a 4 vezes maiores que aqueles observados em amostras solidificadas na Terra, na presença de convecção natural.

A Figura 5.43 (Curreri, 1988) mostra como os espaçamentos dendríticos primários atuam fortemente na estabilização do super-resfriamento constitucional, ou seja, o crescimento de novas ramificações atende a condição de manter constante o super-resfriamento nos interstícios interdendríticos. O quadro (a) da Figura 5.43 ilustra esquematicamente a influência do efeito convectivo na formação de um pico central no interdendrítico. A partir dessa condição, buscando o equilíbrio, uma nova ramificação dendrítica pode surgir (Figura 5.43(b)), o que densifica o número de braços dendríticos, conseqüentemente reduzindo o espaçamento entre eles. Tem-se, então, que a presença da convecção propicia a redução nos espaçamentos dendríticos primários, o que atesta mais uma vez os resultados apresentados na Figura 5.41.

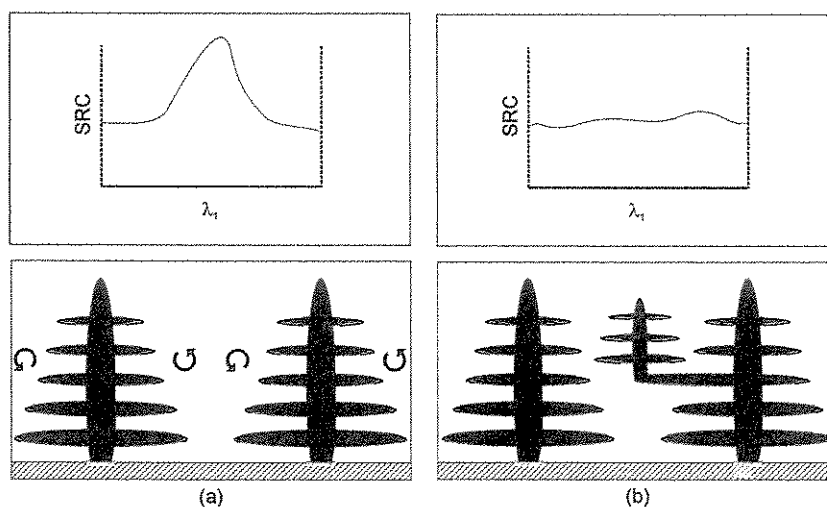


Figura 5.43. Mecanismo de diminuição dos espaçamentos dendríticos primários durante solidificação direcional: (a) Crescimento dendrítico e aumento no fluxo de soluto interdendrítico, provocado por convecção natural; (b) Crescimento de braços dendríticos e conseqüente decréscimo dos espaçamentos interdendríticos.

A Figura 5.44 apresenta a média dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais ao longo das posições relativas, incluindo os respectivos desvios-padrão. Os espaçamentos são apresentados como função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*. Uma mesma lei experimental é capaz de representar a variação dos espaçamentos secundários com V_L para as ligas Sn5%Pb e Sn15%Pb. Quando se comparam os valores médios de λ_2 , obtidos na presente investigação, com aqueles medidos experimentalmente para o caso da solidificação ascendente, observa-se uma tendência de redução dos espaçamentos dendríticos secundários para a liga Sn5%Pb solidificada na descendente. Porém, não fica evidente se a diferença deve-se ao efeito causado pelo movimento convectivo do líquido no λ_2 , já que os valores experimentais para a liga Sn15%Pb apresentam-se bastante similares.

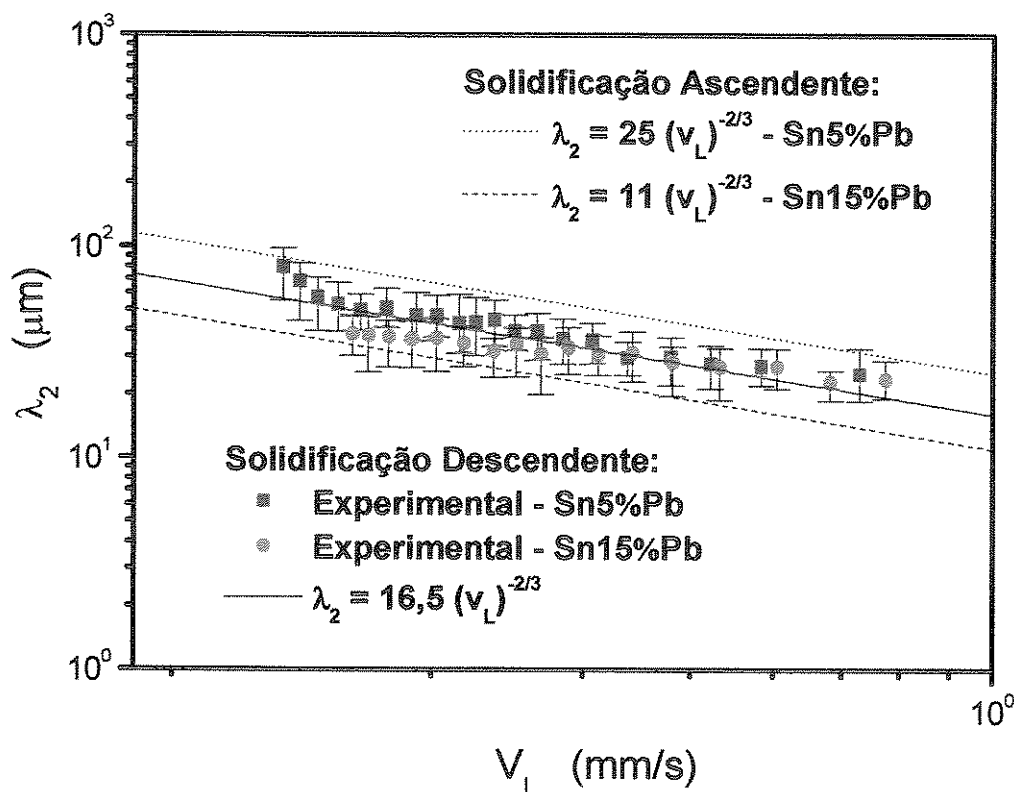


Figura 5.44. Espaçamentos secundários como função da velocidade de solidificação.

Em termos práticos, um componente fundido que apresente macroestrutura de grãos equiaxiais não sofrerá influência significativa dos sentidos de solidificação ascendente e descendente em suas propriedades mecânicas. Ou seja, a similaridade dos valores médios dos

espaçamentos secundários ao longo desse componente torna suas propriedades mecânicas independentes do sentido de crescimento. Em contrapartida, se o componente apresentar crescimento colunar predominante, como os valores dos espaçamentos primários médios são bastante reduzidos para o caso da solidificação descendente, poderão ser conseguidas melhores propriedades mecânicas por meio desse refinamento.

As Figuras 5.45 a 5.47 apresentam a comparação entre os resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos primários deste trabalho com os modelos teóricos desenvolvidos para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor, para as ligas Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn20%Pb, respectivamente. Os respectivos modelos são os de Hunt-Lu, representados pelas Equações (2.8 a 2.10), e Bouchard-Kirkaldy, dado pela Equação (2.11) com fator de correção a_1 de 50, sugerido pelos autores.

Pode-se afirmar que todas as previsões teóricas dos modelos superestimam a realidade experimental. Em contrapartida, Rocha (2003), em trabalho recente, mostra que, para ligas Sn-Pb solidificadas em condições de regime transitório de extração de calor, e no sentido ascendente de crescimento (em ausência de convecção no líquido), o limite inferior do modelo de Hunt-Lu para espaçamentos dendríticos primários é o que melhor se aproxima dos dados experimentais, exceto para as ligas com maior teor de soluto (Sn15%Pb e Sn30%Pb), onde as previsões teóricas do modelo superestimam a realidade experimental. Da mesma forma, demonstra que os resultados teóricos de Bouchard-Kirkaldy apresentam uma boa concordância com os dados experimentais para as ligas com baixos teores de soluto (Sn4%Pb e Sn5%Pb), mas apresentam-se superestimados para altos valores de C_0 (Sn15%Pb e Sn30%Pb).

Os principais modelos teóricos de crescimento dendrítico publicados na literatura não levam em consideração a presença de movimentos convectivos, baseando-se puramente nos mecanismos de transporte de espécies por difusão. Essa afirmação justifica então a discrepância entre os resultados teóricos e experimentais apresentados nas Figuras 5.45, 5.46 e 5.47.

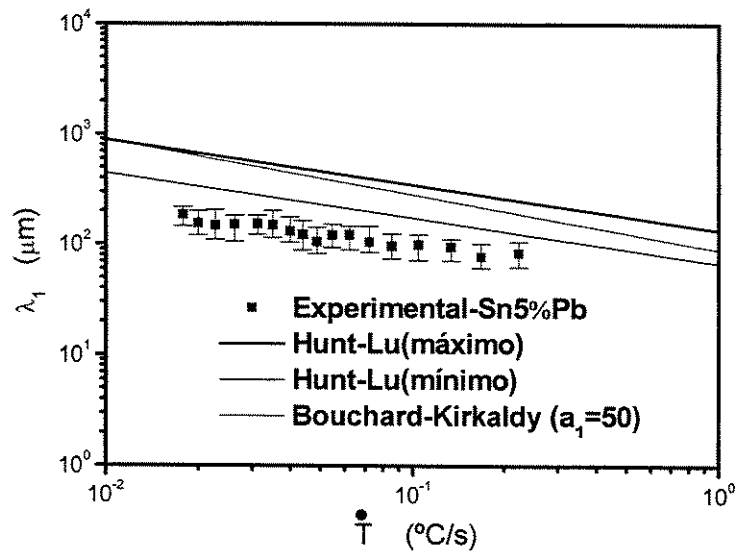


Figura 5.45. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn5%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.

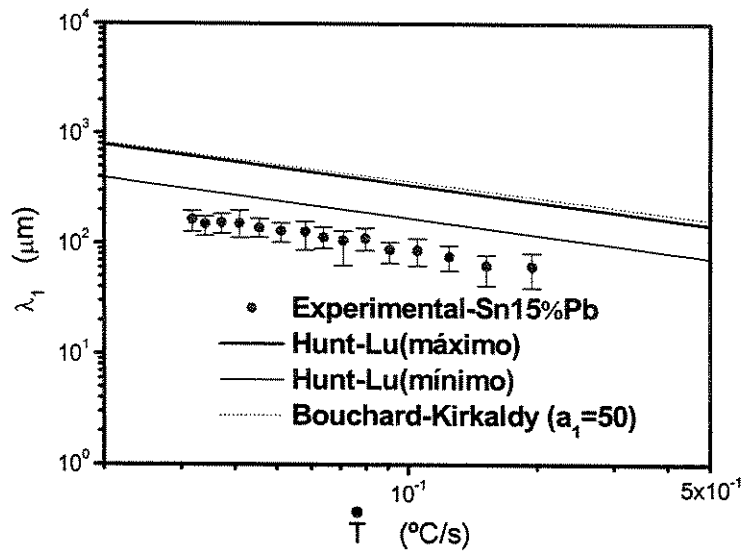


Figura 5.46. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn15%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.

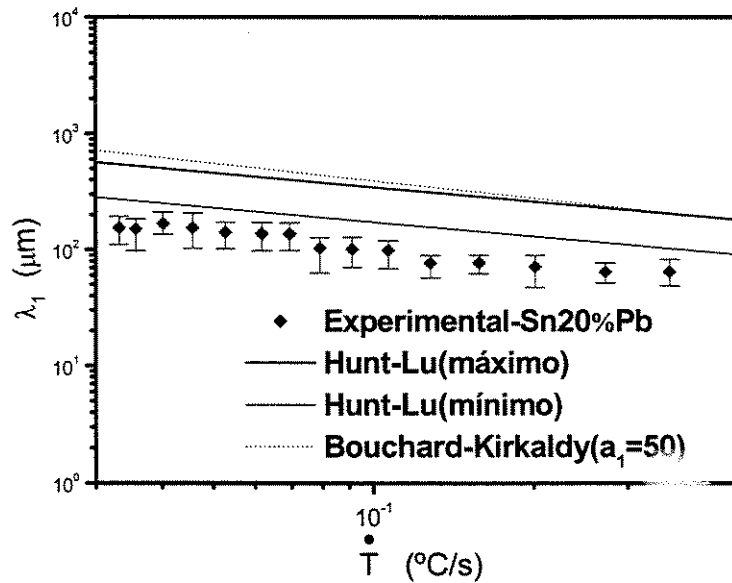


Figura 5.47. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para a liga Sn20%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.

As Figuras 5.48 a 5.50 apresentam a comparação entre os resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos primários com os modelos teóricos desenvolvidos para condições de solidificação estacionária, representados pelas Equações (2.5, 2.6 e 2.7). Observa-se, para todos os casos, uma boa concordância entre os dados teóricos de Hunt (1979) e os valores experimentais. Já os modelos de Kurz-Fisher (1980, 1981) e Trivedi (1984) superestimam os valores experimentais.

Observações semelhantes foram relatadas por Rocha (2003), quando comparados os perfis teóricos (regime estacionário) e os valores experimentais de λ_1 para a liga Sn-5%Pb solidificada na ascendente em regime transitório. No entanto, valores experimentais de λ_1 obtidos em regime transitório, para as ligas acima de 5% de Pb, onde a estrutura dendrítica com suas ramificações laterais se encontra completamente formada, apresentaram-se menores que aqueles previstos pelos modelos para regime estacionário.

Para crescimento em regime estacionário, tem sido sustentado na literatura, para a maioria dos casos, que λ_1 aumenta quando o valor de C_0 cresce. De acordo com Spittle e Lloyd (1979)

sob condições de solidificação em regime transitório, pode ser possível que, para um determinado valor de $G_L V_L$ (taxa de resfriamento), os espaçamentos primários possam ser menores do que os observados para condições de crescimento em regime estacionário para os mesmos valores de G_L e V_L . Considerando-se que no regime transitório a solidificação é iniciada pelo efeito coquilha, isto é, resfriamento brusco no início do processo, este deve inevitavelmente induzir um super-resfriamento no líquido adjacente à interface metal/molde, em uma extensão que depende de C_0 e da temperatura do metal líquido. O espaçamento dendrítico primário inicial, portanto, presumivelmente refletiria o grau do super-resfriamento no líquido e o ajuste deste espaçamento, para aquele valor que seria observado sob condições de crescimento em regime estacionário para condições similares de G_L e V_L , pode ser impedido pelas altas taxas de resfriamento. No entanto, para o sistema Sn-Pb, onde λ_1 se revelou independente de C_0 , as previsões teóricas do modelo de Hunt para regime estacionário apresentam ajuste satisfatório com os presentes resultados experimentais obtidos para regime transitório (apesar das taxas de resfriamento relativamente altas no início do processo de solidificação direcional).

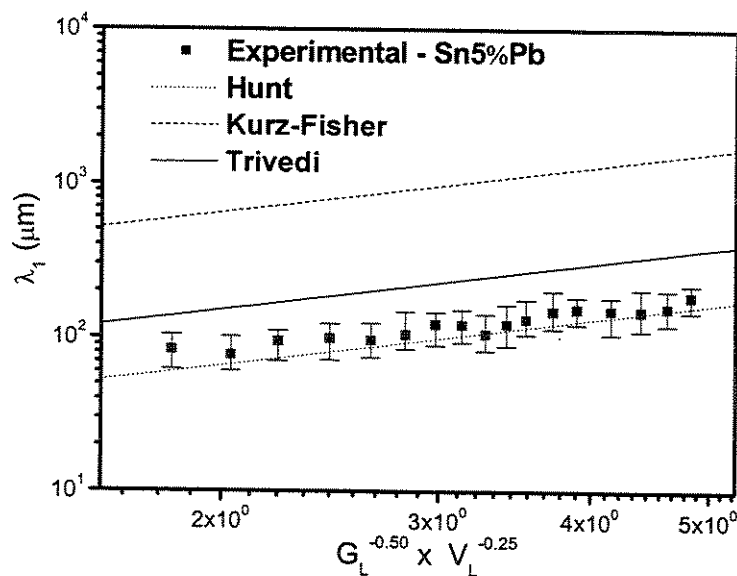


Figura 5.48. Comparação dos espaçamentos dendríticos primários experimentais (regime transitório e com crescimento na descendente) e teóricos (regime estacionário) para a liga Sn5%Pb.

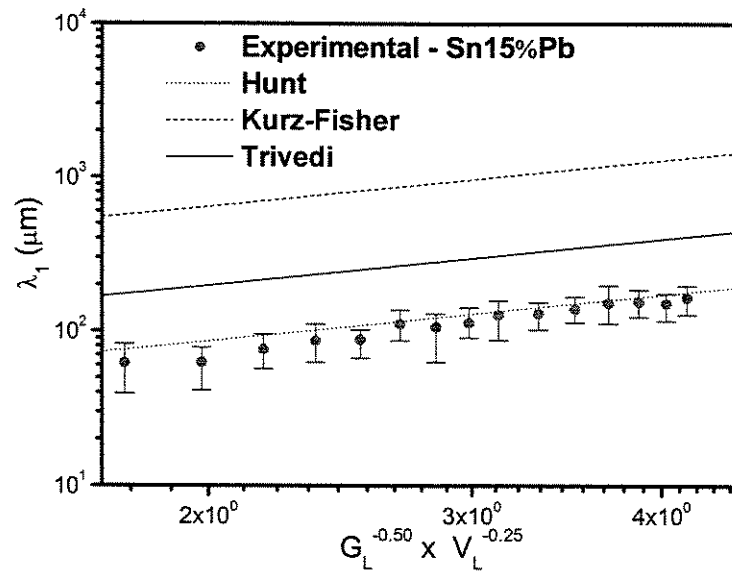


Figura 5.49. Comparação dos espaçamentos dendríticos primários experimentais (regime transitório e com crescimento na descendente) e teóricos (regime estacionário) para a liga Sn15%Pb.

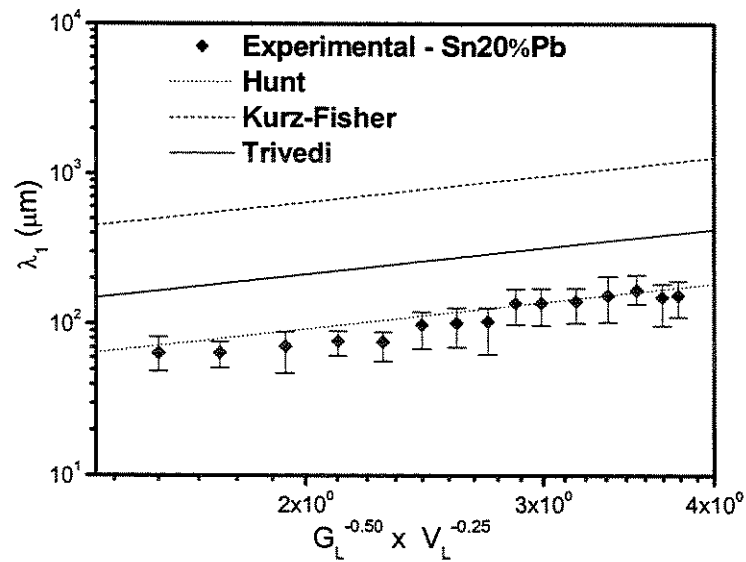


Figura 5.50. Comparação dos espaçamentos dendríticos primários experimentais (regime transitório e com crescimento na descendente) e teóricos (regime estacionário) para a liga Sn20%Pb.

As Figuras 5.51 a 5.53 ilustram a comparação entre os resultados experimentais deste trabalho com os valores teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy (1997), representado pela Equação (2.16). O valor do fator de calibração usado foi: $a_2 = 5,0$, sugerido pelos autores. Nota-se uma boa aproximação entre os resultados teóricos e experimentais para todas as ligas investigadas.

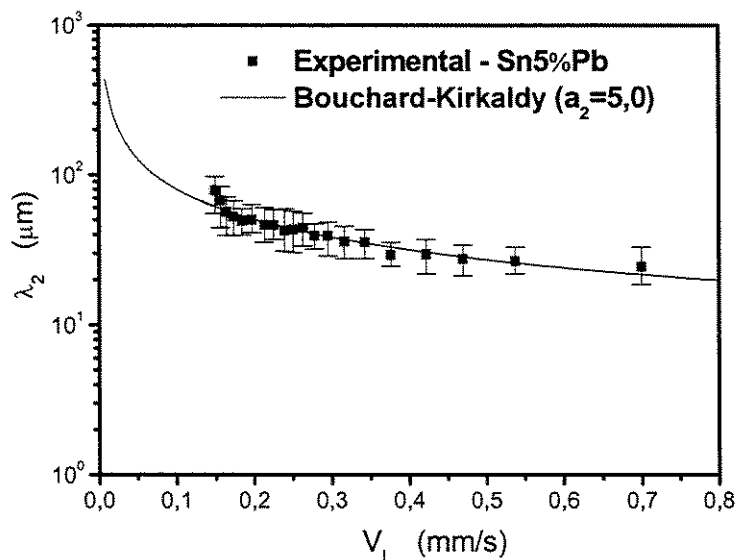


Figura 5.51. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* para a liga Sn5%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.

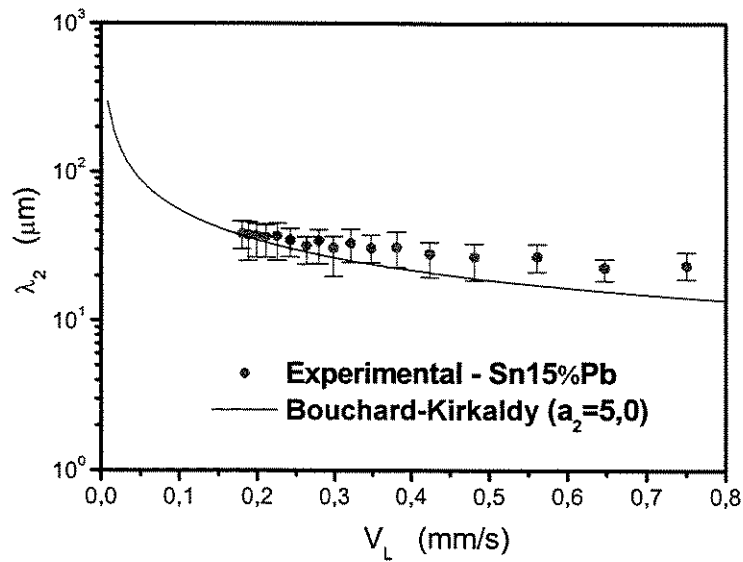


Figura 5.52. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* para a liga Sn15%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.

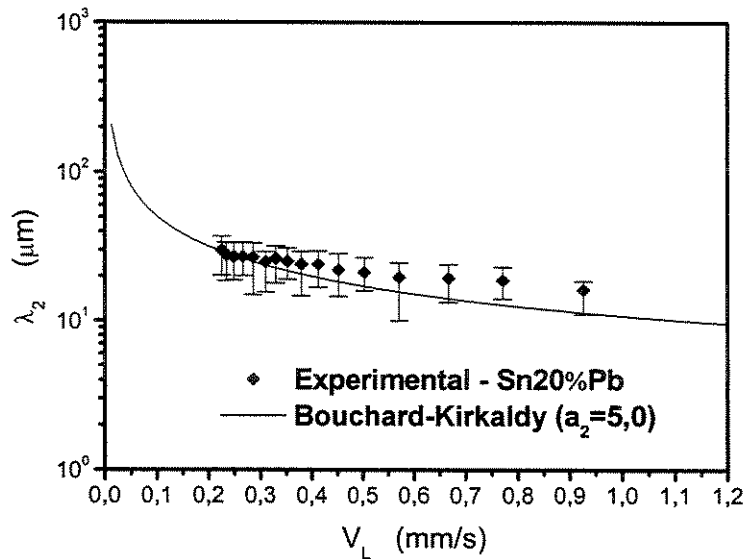


Figura 5.53. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma *liquidus* para a liga Sn20%Pb solidificada em regime transitório de fluxo de calor, e com crescimento no sentido descendente.

O modelo de Kirkwood (1985), representado pela Equação (2.14), é comparado por meio das Figuras 5.54 a 5.56 com os resultados experimentais para os espaçamentos dendríticos secundários. As previsões teóricas superestimam levemente os resultados experimentais em todos os casos examinados. A comparação entre os casos de solidificação unidirecional ascendente e descendente, ambos em regime transitório de fluxo de calor, evidencia que a curva experimental de tendência de λ_2 em função de t_{SL} obtida para o caso ascendente (Rocha, 2003), para as três ligas analisadas, localiza-se entre os valores máximos e mínimos experimentais obtidos para a solidificação descendente. Portanto, uma mesma lei experimental para cada uma das ligas pode ser sugerida para ambos os sentidos de solidificação analisados.

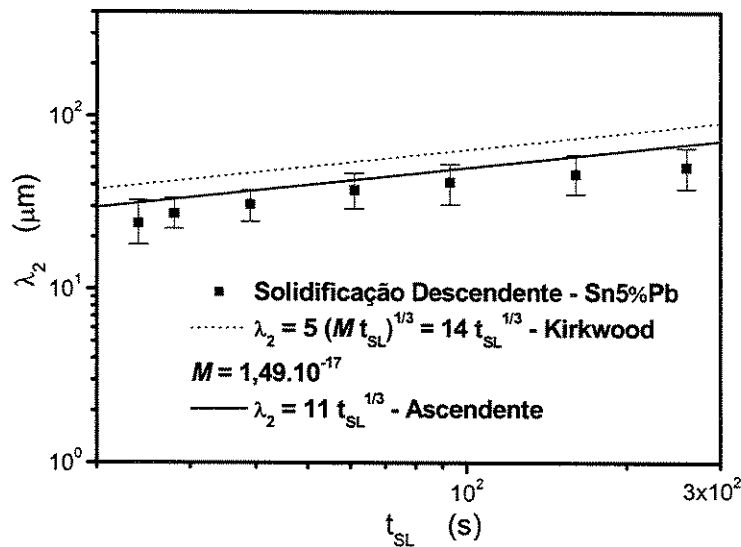


Figura 5.54. Comparação experimental e teórica da variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Sn5%Pb.

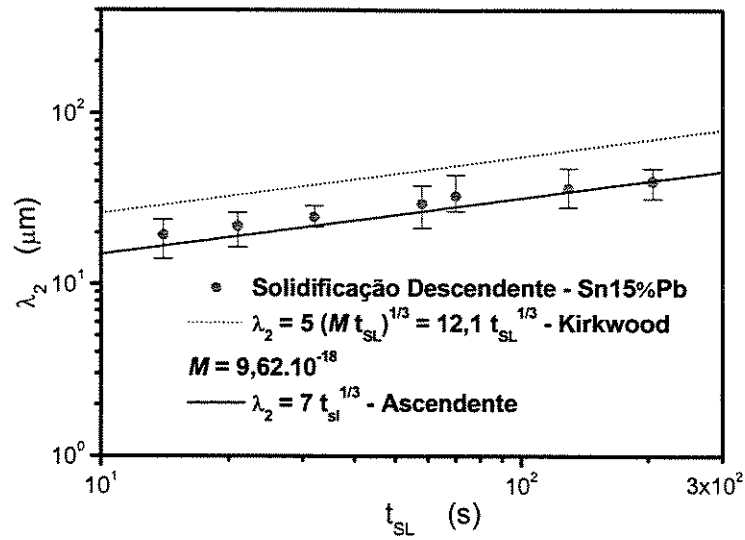


Figura 5.55. Comparação experimental e teórica da variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Sn15%Pb.

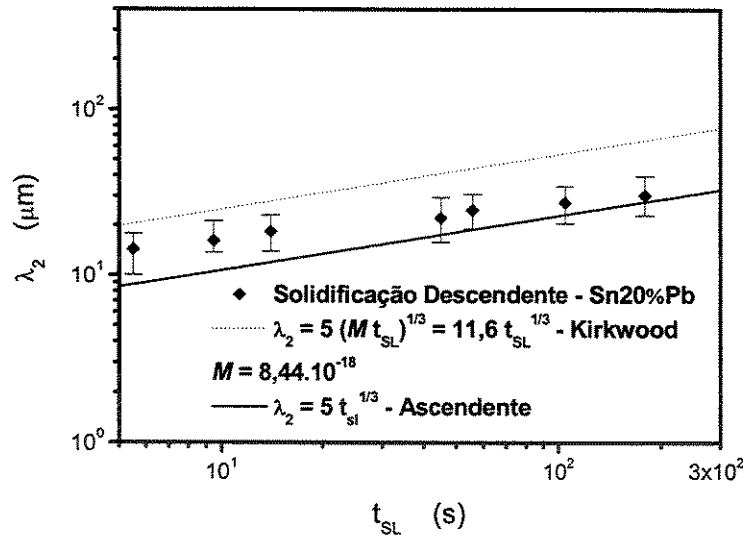


Figura 5.56. Comparação experimental e teórica da variação dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Sn20%Pb.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Baseado nas investigações teóricas e experimentais conduzidas ao longo desse trabalho e somadas as comparações realizadas tendo como referência demais estudos contidos na literatura, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

6.1. O dispositivo projetado para a solidificação unidirecional vertical descendente e a metodologia implementada permitiram a análise da influência da convecção nos parâmetros térmicos e estruturais de ligas Sn-Pb, conduzindo aos seguintes resultados:

Variáveis térmicas de solidificação:

6.2. Os valores de h_i obtidos para o sistema de solidificação descendente são inferiores àqueles característicos da solidificação ascendente (Tabela 6.1). Sob influência da gravidade, o lingote, no caso da solidificação descendente, descola-se da parede da câmara de refrigeração ainda nos instantes iniciais do processo ajudado pela contração volumétrica e peso próprio, o que torna o contato térmico metal/câmara menos eficiente.

Tabela 6.1. Comparação dos valores de h_i obtidos para os casos ascendente e descendente de solidificação das ligas Sn-Pb.

Configuração →	Solidificação Ascendente	Solidificação Descendente
Ligas	h_i (W/m ² .K)	h_i (W/m ² .K)
Sn5%Pb	6000 (t) ^{-0,20}	1650 (t) ^{-0,001}
Sn15%Pb	4500(t) ^{-0,20}	1700 (t) ^{-0,001}

6.3. As variáveis de solidificação (velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* e as taxas de resfriamento), calculadas teoricamente, e aquelas determinadas experimentalmente apresentaram uma boa aproximação quando da comparação das respectivas curvas geradas, considerando todas as composições estudadas, permitindo a validação do modelo numérico utilizado que incorpora a influência da convecção no líquido.

6.4. Para as condições de fluxo de calor examinadas experimentalmente, a tendência de variação da velocidade da isoterma *liquidus* acompanha a da taxa de resfriamento, com valores altos junto à câmara refrigerada e baixos na parte inferior do lingote.

Influência da convecção na macroestrutura:

6.5. Para as ligas Sn5%Pb, Sn15%Pb e Sn20%Pb, a transição colunar/equiaxial ocorreu a respectivamente 120, 83 e 76 mm da interface metal/câmara de refrigeração. A transição estrutural ocorreu essencialmente em um plano horizontal, aproximando-se da interface metal/câmara com o aumento no teor de soluto da liga.

6.6. Aferiu-se um critério de determinação da TCE anteriormente proposto, que envolve tanto a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* quanto o gradiente térmico, através da taxa de resfriamento. Dessa forma, o crescimento colunar prevalece ao longo do lingote para taxas de resfriamento maiores que um valor crítico, único para todas as ligas hipoeutéticas do sistema binário. Na presente investigação, a taxa de resfriamento crítica foi de aproximadamente 0,03 °C/s para ligas de Sn-Pb, ao passo que, no caso da solidificação ascendente, a taxa crítica é de 0,014 °C/s.

6.7. O aumento do valor em duas vezes, considerando a mudança da configuração ascendente para a descendente, confirma a antecipação da ocorrência da transição, sendo esta estimulada pela intensa fragmentação de ramos dendríticos, os quais atuam como núcleos estimuladores de crescimento equiaxial.

Influência da convecção na microestrutura:

6.8. Sob condições de fluxo de calor transitório os espaçamentos dendríticos primários e secundários diminuem com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento.

6.9. Para as ligas hipoeutéticas do sistema Sn-Pb solidificadas no sistema vertical descendente, os espaçamentos dendríticos mostraram-se independentes da concentração de soluto da liga, de tal forma que leis experimentais únicas permitem descrever os espaçamentos em função de variáveis da solidificação, dadas por:

$$\lambda_1 = 27 \cdot (\dot{T})^{-0,55}, \text{ e} \quad (6.1)$$

$$\lambda_2 = 16,5 \cdot (V_L)^{-2/3}. \quad (6.2)$$

6.10. Para uma mesma taxa de resfriamento o espaçamento dendrítico primário é reduzido da ordem de 2 a 3 vezes para condições de solidificação descendente em relação ao correspondente obtido para as ligas hipoeutéticas do sistema Sn-Pb solidificadas na forma ascendente, mostrando ser afetado pelas correntes convectivas geradas nas regiões interdendríticas durante a solidificação descendente.

6.11. A comparação da lei experimental de evolução dos espaçamentos dendríticos primários na solidificação descendente com aquelas determinadas na solidificação ascendente, mostrou que em ambos os casos são constantes os expoentes experimentais, ficando a influência da convecção contida apenas no fator multiplicador da taxa de resfriamento.

6.12. Os espaçamentos dendríticos secundários médios, obtidos na solidificação descendente, são muito próximos daqueles obtidos para as mesmas ligas na solidificação ascendente, mostrando que sofrem pouca ou nenhuma influência das correntes convectivas próprias da solidificação unidirecional descendente.

6.13. Para condições de solidificação em regime transitório, as previsões teóricas dos modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy ($\lambda_1 \times \dot{T}$) superestimaram os resultados experimentais obtidos.

6.14. Os valores teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($\lambda_2 \times V_L$) geraram uma boa concordância com os dados experimentais obtidos na solidificação descendente em presença de correntes convectivas, geradas tanto por diferenças de temperatura quanto por gradientes de concentração.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes linhas de pesquisas podem ser sugeridas para realização de trabalhos futuros:

(1) Analisar os efeitos das correntes convectivas nos espaçamentos dendríticos terciários durante a solidificação unidirecional transitória;

(2) Perfazer uma análise experimental de perfis de segregação entre braços dendríticos e celulares, considerando duas situações experimentais opostas: solidificação ascendente e descendente. Dessa forma, pode ser viabilizada tanto uma análise das eventuais diferenças quanto a uma possível correlação com os parâmetros térmicos de solidificação, presentes em cada situação experimental;

(3) Programar experimentos de solidificação direcional em regime transitório de extração de calor que privilegiem uma condição intermediária de indução da convecção natural, ou seja, a manutenção de correntes convectivas provocadas pela instabilidade de apenas um dos gradientes, ou o de temperatura ou o de composição. Por exemplo, a solidificação de uma liga Pb-5%Sn no dispositivo descendente, o que resultaria na estabilidade constitucional provocada por diferenças de densidade e, simultaneamente, manteria o movimento convectivo em função das diferenças de temperatura existentes. Em seguida, analisar a formação dendrítica resultante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Artigos Técnico-Científicos

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, pp. 1611-1625, 2000.

Battle, T. P.; Pehlke, R. D. Mathematical modelling of microsegregation in binary metallic alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 21B, pp. 357-375, 1990.

Bezençon, C.; Wagnière, J. D.; Mokadem, S.; Konter, M.; Kurz, W. Laser processing of single crystal superalloys. In: *3° LANE Conference: Laser Assisted Net Shape Engineering*, Erlangen, Alemanha, v. 3, pp. 211-222, 2001.

Bezençon, C.; Wagnière, J.D.; Höbel, M.; Schnell, A.; Konter, M.; Kurz, W. Single crystal coating of SX turbine blades by a laser cladding technique. In: *7° COST Conference: Materials for Advanced Power Engineering*, Liège, Bélgica, pp. 503-510, 2002.

Billia, B.; Jamgotchian, H.; Capella L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1785-1789, 1981.

Biloni, H.; Chalmers, B. Predendritic solidification, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 233 (2), p. 373, 1965.

Bouchard, D.; Kirkaldy, J. S. Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 27B, pp.101-113, 1996.

Bouchard, D.; Kirkaldy, J.S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, p. 651, 1997.

Bower, T. F.; Brody, H. D.; Flemings, M. C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236, pp. 624-634, 1966.

Bower, T.F.; Flemings, M.C. Formation of the equiaxed zone in ingot solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 239, p. 216, 1967.

Bridge, M. R.; Rogers, G. D. Structural effects and band segregate formation during the electromagnetic stirring of strand-cast steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 15 (3), pp. 581-589, 1984.

Burden M. H.; Hunt J. D. Cellular and dendritic growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 22, pp. 99-108, 1974.

Burden, M. H.; Hunt, J. D. A mechanism for the columnar to equiaxed transition in casting or ingots. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 6A, pp. 240-241, 1975.

Burden, M. H.; Hunt, J. D. Some observations on primary dendrite spacings. *Metals Science*, pp. 156-158, 1976.

Çardili, E.; Gündüz, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys. *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.

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, pp. 1101-1110, 1998.

Chen M; Kattamis T. Z. Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys. *Materials Science Engineering A*, v. 247, pp. 239-247, 1998.

Coulthard, J. O.; Elliott R. The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidifications conditions. *Journal of the Institute of Metals*, v. 95, pp. 21-23, 1967.

Ding, G.; Huang W. D.; Huang, X.; Lin, X.; Zhou, Y. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification. *Acta Materialia*, v. 44, n.9, pp. 3705-3709, 1996.

Ding, G.; Huang W.; Lin, X.; Zhou, Y. Prediction of average spacing for constrained cellular/dendritic growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 177, pp. 281-288, 1997.

Ding, G. L.; Tewari, S. N. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic orientations. *Journal of Crystal Growth*, v. 236, pp. 420-428, 2002.

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, pp. 419-433, 2000.

Doherty, R. D.; Cooper, P. D.; Bradbury, M. H.; Honey, F. J. Columnar-to-equiaxed transition in small ingots. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 8A, pp. 397-402, 1977.

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. 271A, pp. 91-94, 1999.

Dupouy, M. D.; Camel, D.; Favier, J. J. Natural convection in directional dendritic solidification of metallic alloys I. Macroscopic effects. *Acta Metallurgica*, v.37, pp. 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), pp. 480-492, 1993.

Edvardsson T.; Fredriksson H.; Svensson I. A study of the solidification process in low-carbon manganese steels. *Metals Science*, pp. 298-306, 1976.

Feng, J.; Huang, W. D.; Lin, X.; Pan, Q. Y.; Li, T.; Zhou Y.H. Primary cellular/dendritic spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification. *Journal of Crystal Growth*, v.197, pp. 393-395, 1999.

Ferreira, I. L.; Siqueira, C.; Santos, C. A.; Garcia, A. Theoretical and experimental analysis of inverse segregation during unidirectional solidification of an Al6.2wt%Cu alloy. *Scripta Materialia*, v.49, pp. 339 - 344, 2003.

- Ferreira, I. L.; Santos, C. A.; Voller, V. R.; Garcia, A. Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.35B, pp. 285 - 297, 2004.
- Feurer, U. Influence of alloy composition and solidification conditions on dendrite arm feeding and hot tearing properties of aluminum alloys. In: *Symposium on Quality Control of Engineering Alloys*, Delft, Holanda, pp. 131-145, 1977.
- 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, pp. 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, pp. 552-560, 1987B.
- Flood, S. C.; Hunt, J. D. A model of a casting. *Applied Science Research*, v. 44 (1-2), pp. 27-42, 1987C.
- Fredriksson, H.; Olsson, A. Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots. *Materials Science and Technology*, v. 2, pp. 508-516, 1986.
- Fredriksson, H.; Hillert M. Formation of central equiaxed zone in ingots. *Metallurgical Transactions*, v. 3 (2), pp. 565-&, 1972.
- Gandin, Ch-A.; Eshelman, M.; Trivedi, R. Orientation dependence of primary dendrite spacing. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 2727-2739, 1996.
- Gandin, Ch-A. From constrained to unconstrained growth during directional. solidification. *Acta Materialia*, v. 48, pp. 2483-2501, 2000.
- Gu, J.P.; Beckermann, C.; Giamei, A.F. Motion and remelting of dendrite fragments during directional solidification of a nickel-base superalloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28A, pp.1533-1542, 1997.
- Gündüz, M.; Çardili, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 327A, pp. 167-185, 2002.

- Han, Q.; Hellawell, A. Primary particle melting rates and equiaxed grain nucleation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.28B, pp. 169-173, 1997.
- Hellawell, A., Liu, S., Lu, S.Z. Dendrite fragmentation and the effects of fluid flow in castings. *Journal of Metals*, pp. 18-20, 1997.
- Hellawell, A.; Sarazin, J.R.; Steube, R.S. Channel convection in partly solidified systems. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*, v. 345, p. 507, 1993.
- Hengzhi, F.; Kingguo G. High rate directional solidification and its application in single crystal superalloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, pp. 197-204, 2001.
- Horwath, J. A.; Mondolfo, L. F. Dendrite growth. *Acta Metallurgica*, v. 10, pp. 1037-1042, 1962.
- Hui, J.; Tiwari, R.; Wu, X.; Tewari, S. N.; Trivedi, R. Primary dendrite distribution and disorder during directional solidification of Pb-Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.33A, pp. 3499-3510, 2002.
- Hunt, J. D. Cellular and primary dendrite spacings. In: *International Conference on Solidification and Casting of Metals*, London, Inglaterra, pp.3-9, 1979.
- Hunt, J.D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials Science and Engineering*, v. 65, pp. 75-83, 1984.
- Hunt, J. D.; Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: Spacing and structure predictions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 611-623, 1996.
- Jackson, K. A.; Hunt, J. D.; Uhlmann, D. R. On origin of equiaxed zone in castings. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 236 (2), pp. 149-&, 1966.
- Jacobi, H.; Pitsch, W. Investigation of the crystallization sequence during solidification of low alloy steels. *Archiv Eisenhüttenwes*, v. 46, p.417, 1975.
- Jacobi, H.; Schwerdtfeger, K. Dendrite morphology of steady-state unidirectionally solidified steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 7A, pp. 811-820, 1976.

- Jang, J.; Hellawell, A. Use of $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ analogue castings to model aspects of continuous casting. Part 2: Columnar-equiaxed grain transition and crystal sedimentation rates. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 18, pp. 275, 1991.
- Jong, S. H.; Hwang, W. S. Study of functional relationship of fraction of solid with temperature in mushy range for A356 Al alloy. *AFS Transactions*, v.100, pp. 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, pp. 277-284, 2001.
- Kirkaldy, J. S.; Liu, L. X.; Kroupa, A. Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites - I. Experiments. *Acta Metallurgical Materials*, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.
- Kirkwood, D. H. A Simple model for dendrite arm coarsening during solidification. *Materials Science and Engineering*, v.73, L1-L4, 1985.
- Kisakurek, S. E. An experimental investigation into the formation of an equiaxed zone in ingot casting - Pb-Sb alloy system. *Journal of Materials Science*, v. 19 (7), pp. 2289-2305, 1984.
- Koseki, T.; Flemings M. C. Effect of external heat extraction on dendritic growth into undercooled melts. *ISIJ International*, v. 35, n.6, pp. 611-617, 1995.
- Kurz, W.; Fisher, J. D. Dendrite growth at the limit of stability: tip radius and spacing. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 11-20, 1981.
- Lapin, J.; Klimová, A.; Velisek R.; Kursá, M. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy. *Scripta Materialia*, v. 37, n.1, pp. 85-91, 1997.
- Laxmanan, V. Comments on undercooling effects in microsegregation modeling. *Scripta Materialia*, v. 36, n.6, pp. 687-692, 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 Engineering A*, v. 249, pp. 233-240, 1998.

- Li, J.; Yang G.; Zhou, Y. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts. *Materials Research Bulletin*, v. 33, n.1, pp. 141-148, 1998.
- Li, Q.; Beckermann, C. Evolution of the sidebranch structure in free dendritic growth. *Acta Materialia*, v. 47, n.8, pp. 2345-2356, 1999.
- Li, M.; Mori, T.; Iwasaki, H. Effect of solute convection on the primary arm spacings of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification. *Materials Science Engineering A*, v.265, pp. 217-223, 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, pp. 3271-3280, 1999.
- Lipton, J; Glicksman, M. E.; Kurz, W. Dendritic growth into undercooled alloy melts. *Materials Science Engineering*, v. 65 (1), pp. 57-63, 1984.
- Liu, S.; Lu, -Z.; Hellawell, A. Dendritic array growth in the system $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ and $[\text{CH}_2\text{CN}]_2\text{H}_2\text{O}$: The detachment of dendrite side arms induced by deceleration. *Journal of Crystal Growth*, v. 234, pp. 740-750, 2002.
- Mahapatra, R. B.; Weinberg, F. The columnar to equiaxed transition in tin-lead alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 18B, pp. 425-432, 1987.
- Makkonen, L. Spacing in solidification of dendritic arrays. *Journal of Crystal Growth*, v.208, pp. 772-778, 2000.
- Martorano, M. A.; Capocchi, J. D. T. Mathematical modelling of microsegregation in eutectic and peritectic binary alloys. *Materials Science and Technology*, v.16, pp. 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, pp. 3137-3147, 2000B.

Martorano, M.A.; Beckermann, C.; Gandin, C.A. A solutal-interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34A, pp. 1657-1674, 2003.

McCartney, D. G.; Hunt J. D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys. *Acta Metallurgica*, v.29, pp. 1851-1863, 1981.

McDonald, R. J.; Hunt, J. D. Fluid motion through partially solid regions of a casting and its importance in understanding a type segregation. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 245 (9), pp. 1993-&, 1969.

Mortensen, A. On the rate of dendrite arm coarsening. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 22, pp. 569-574, 1991.

O'Dell, S. P.; Ding G. L.; Tewari, S. N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.30A, pp. 2159-2165, 1999.

Osório, W. R. R.; Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia, A. Determinação de propriedades mecânicas como função do espaçamento dendrítico secundário em ligas Zn-Al solidificadas unidirecionalmente. In: *55º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM)*, São Paulo, v. CD-ROM, p.1110-1118, 2000.

Osório, W. R.; Garcia A. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition. *Materials Science Engineering A*, v. 325, pp. 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, pp.703 - 709, 2003.

Okamoto, T.; Kishitake, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. *Journal of Crystal Growth*, v. 29, pp. 137-146, 1975.

Paradies, C.J.; Smith, R.N.; Glicksman, M.E. The influence of convection during solidification on fragmentation of the mushy zone of a model alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 28A, pp. 875-883, 1997.

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, pp. 168-181, 2004

Pilling, J.; Hellawell, A. Mechanical deformation of dendrites by fluid flow. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 229-232, 1996.

Piwonka, T.S.; Woodbury, K.A.; Wiest, J. M. Modeling casting dimensions: effect of wax rheology and interfacial heat transfer. *Materials and Design*, v. 21, pp. 365-372, 2000.

Poirier, D. R.; Yeum, K.; Maples, A. C. A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminium-rich Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.18 A, pp. 1979-1987, 1987.

Poirier, D.R. Densities of Pb-Sn alloys during solidification, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 19A, pp. 2349-2354, 1988.

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. 31A, pp. 3167-3178, 2000.

Rios, C. T.; Caram, R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in an Al-Si-Cu. *Journal of Crystal Growth*, v. 174, pp. 65-69, 1997.

Rocha, O. F. L.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. Theoretical-experimental analysis of the cellular/dendritic transition during unidirectional solidification. *Materials Research*, v. 5, n. 3, pp. 391-397, 2002.

Rocha, O. F. L.; Siqueira, C.; Garcia, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 361, pp. 111-118, 2003A.

Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Science Engineering A*, v. 347, n. 1-2, pp. 59 - 69, 2003B.

Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34A, p. 995 - 1006, 2003C.

Sa, F.; Rocha, O.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 Engineering A*, v. 373, pp. 131-138, 2004

Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficient in chill mold casting. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 319, pp. 174-186, 2001.

Sarreal, J.A.; Abbaschian, G.J. The effect of solidification rate on microsegregation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17A, pp. 2063-2073, 1986.

Sato, T.; Kurz, W.; Lkawa, K. Experiments on dendrite branch detachment in the succinonitrile-camphor alloy. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, v. 28, p. 1012, 1987.

Sharp, R. M.; Hellawell, A. The microscopy and composition of quenched solid-liquid interfaces. *Journal of Crystal Growth*, v. 5, pp. 155-161, 1969.

Siqueira, C. A; Cheung, N.; Garcia, A. Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition. *Metallurgical and Materials Transaction A*, v. 33, pp. 2107-2118, 2002.

Spittle J. A.; Delamore, G. W.; Smith, R. W. Transport of solid in a metallic melt. *Metallurgical Society of AIME*, v. 242 (7), pp. 1478-&, 1968.

- Spittle, J. A.; Lloyd, D. M. Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions. *In: International Conference on Solidification and Casting of Metals*, pp. 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, pp. 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, pp. 187-191, 1991.
- Tarshis L. A.; Walker J. L.; Rutter J. W. Experiments on solidification structure of alloy castings. *Metallurgical Transactions*, v. 2, p. 2589, 1971.
- 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, pp. 183-192, 1992.
- Tewari, S.N.; Shah, R.; Chopra, M.A. Thermosolutal convection and macrosegregation caused by solute rejection at cell/dendrite tips. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 24A, pp. 1661-1669, 1993.
- 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, pp. 4084-4093, 1996.
- Trivedi, R. Interdendritic spacings. A comparison of theory and experiment. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 15A, n.6, pp. 977-982, 1984.
- Trivedi, R.; Liu, S.; Mazumder, P.; Simsek, E. Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0 wt% Cu alloy system. *Science and Technology of Advanced Materials*, v.2, pp. 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, pp. 111-120, 1988.

Uhlmann, Dr.; Seward, T. P.; Chalmers, B. Effect of magnetic fields on structure of metal alloy castings. *Metallurgical Society of AIME*, v. 236 (4), p. 527, 1966.

Voller, V. R.; Swaminathan, C. R. General source-based method for solidification phase change. *Numerical Heat Transfer*, v.19, pp.175-189, 1991.

Voller, V.R. A Numerical scheme for solidification of an alloy. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 37, p.169, 1998.

Wan, X.; Han Q.; Hunt J. D. Different growth regimes during directional dendritic growth. *Acta Materialia*, v.45, n.10, pp. 3975-3979, 1997.

Wang, F. Y.; Beckermann, C. Prediction of columnar-to-equiaxed transition during diffusion-controlled dendritic alloy solidification. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.25A, p. 1081, 1994.

Witzke, S.; Riquet, J. P. Columnar-equiaxed transition in Al-Cu alloy ingots. *Acta Metallurgica*, v. 30, pp. 1717-1722, 1982.

Yang, S.; Huang, W.; Lin, X.; Su, Y.; Zhou Y. On cellular spacing selection of Cu-Mn alloy under ultra-high temperature gradient and rapid solidification condition. *Scripta Materialia*, v.42, pp. 543-548, 2000.

Young, K. P.; Kirkwood, D. H. The dendrite arm spacing of aluminium-copper alloys solidified under steady-state conditions. *Metallurgical Transactions*, v. 98, pp. 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, pp. 2463-2471, 1999.

Ziv, I.; Weinberg, F. The columnar-to-equiaxed transition in Al 3 pct Cu. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 20B, pp. 731-734, 1989.

Livros

Chalmers, B. Principles of Solidification. Nova York: John Wiley and Sons, 1964.

Curreri, P.A.; Stefanescu, D. M. In: Metals Handbook, 9th edition. Metals Park, Ohio: ASM International, 1988, v. 15, pp. 147-158.

Feurer, U.; Wunderlin, R. citado por Kurz, W.; Fisher, D. J.: Fundamentals of Solidification. Suíça: Trans Tech Publications Ltda., 1986, apêndice 8: pp.214-216.

Flemings, M. C. Solidification Processing. Nova York: McGraw-Hill, 1974.

Flood, S. C.; Hunt, J. D. In: Metals Handbook, 9th edition. Metals Park, Ohio: ASM International, 1988A, v. 15, pp. 130-136.

Flood, S. C. Columnar to Equiaxed Transition. In: Casting Metals Handbook. Metals Park, Ohio: ASM International, 1988B, v. 15, p.130.

Garcia, A.; Spim, J.A.; Santos, C.A. Ensaio dos Materiais. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000, 247p.

Garcia, A. Solidificação: Fundamentos e Aplicações. São Paulo: Editora da Unicamp, 2001, 399p.

Kurz, W.; Fisher, J. D. Fundamentals of Solidification. Suíça: Trans Tech Publications Ltda., 1981/1984/1986/1989/1992, pp.85-90.

Müller, A. Solidificação e Análise Térmica dos Metais. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2002, 278p.

Teses

Campanella, T. *Étude de l'effet du brassage électromagnétique sur les microstructures d'alliages cuivreux*. Lausanne: École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 2003, Tese de Doutorado.

Ferreira, I. L. *Análises Numérica, Analítica e Experimental da Macrossegregação Inversa na Solidificação*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004, Tese de Doutorado.

Hui, J. *Primary dendrite spacing: history dependence and influence of interdendritic convection*. Cleveland (USA): Cleveland State University, 2003, Tese de Doutorado.

Quaresma, J. M. V. *Correlação entre Condições de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999, Tese de Doutorado.

Rocha, O. F. L. *Análise teórico-experimental da transição celular/dendrítica e da evolução da morfologia dendrítica na solidificação unidirecional em condições de fluxo de calor transitório*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, Tese de Doutorado.

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.

Siqueira, C. A. *Influência de Parâmetros Térmicos de Solidificação na Transição Colunar/equiaxial*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2003, Tese de Doutorado.

Sites

Heike, E. What are Dendrites? Disponível em: < <http://www.mpipks-dresden.mpg.de> > Acesso em: 20 nov. 2004.

Artigos Gerados Desta Tese

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, pp.217-226, 2004.

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, pp. 271-282, 2004.

Spinelli, J. E., Garcia, A. Analysis of current dendritic growth models during downward unsteady-state directional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Letters*, in press, 2005.

Spinelli, J. E.; Rocha, O.F.L.; Garcia, A. The influence of melt convection on dendritic spacing of downward unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. In: 16° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), Porto Alegre, RS, 2004.

Spinelli, J. E.; Rosa, D. M.; Ferreira, I.L.; Garcia, A. Influência da convecção no líquido na transição colunar/equiaxial e na microestrutura para ligas Sn-Pb durante solidificação direcional descendente. In: 3° Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), Belém, PA, 2004.

Spinelli, J. E.; Ferreira, I.L.; Garcia, A. Influência da convecção na transição colunar/equiaxial e na microestrutura para ligas do sistema Sn-Pb solidificadas direcionalmente e na descendente. In: 35° Seminário de Fusão Refino e Solidificação (ABM), Salvador, BA, pp. 619-628, 2004.

Spinelli, J. E.; Siqueira, C.A.; Ferreira, I.L.; Garcia, A. Thermal parameters affecting the columnar to equiaxed transition of Sn-Pb alloys during downward unidirectional solidification. In: European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT), Lausanne, Suíça, 2003.