

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR DANIEL JOAQUIM DA CONCEIÇÃO
MOUTINHO E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 01/02/2012

[Assinatura]
ORIENTADOR

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

Daniel Joaquim da Conceição Moutinho

**Análise da Evolução Microestrutural e da Formação de
Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação
Unidirecional Transitória de Ligas Ternárias Al-Cu-Si**

Campinas, 2012

09/2012

Daniel Joaquim da Conceição Moutinho

**Análise da Evolução Microestrutural e da Formação de
Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação
Unidirecional Transitória de Ligas Ternárias Al-Cu-Si**

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

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia
Co-orientador: Prof. Dr. Ivaldo Leão Ferreira

Campinas

2012

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

M867a Moutinho, Daniel Joaquim da Conceição
Análise da evolução microestrutural e da formação de
macrosegregação e microporosidade na solidificação
unidirecional transitória de ligas ternárias Al-Cu-Si / Daniel
joaquim da Conceição Moutinho. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadores: Amauri Garcia, Ivaldo Leão Ferreira.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Ligas de alumínio. 3.
Microestrutura. I. Garcia, Amauri. II. Ferreira, Ivaldo leão.
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Analysis of microestrutural evolution and formation of
macrosegregation and microporosity in the unidirectional
transient solidification of ternary Al-Cu-Si alloys

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Aluminum alloys, Microstructure

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, Cecília Amélia de Carvalho
Zavaglia, José Eduardo Spinelli, Otávio Fernandes Lima da
Rocha

Data da defesa: 01-02-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

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

TESE DE DOUTORADO

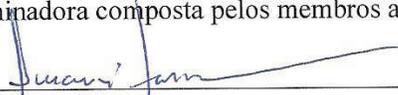
**Análise da Evolução Microestrutural e da Formação
de Macrossegregação e Microporosidade na
Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas
Ternárias Al-Cu-Si**

Autor: Daniel Joaquim da Conceição Moutinho

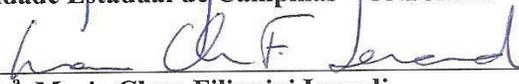
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Co-orientador: Prof. Dr. Ivaldo Leão Ferreira

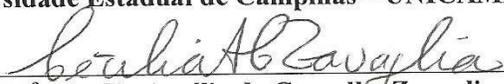
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



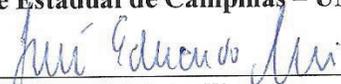
Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



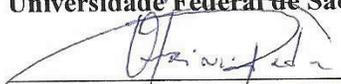
Prof.^a. Dr.^a. Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



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



Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar



Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA

Campinas, 01 de fevereiro de 2012

Dedico este trabalho primeiramente a **Deus**, pelo dom da vida,

À minha mãe,

Maria Leite da Conceição Moutinho,

por todos os ensinamentos.

À

Maria de Fátima Moreira Moutinho,

Aos meus filhos,

Hugo Moreira Moutinho e Andréa Moreira Moutinho,

pela compreensão, força e perseverança que me deram em todos os momentos, indispensáveis na realização deste trabalho.

Aos meus irmãos,

Catarina, Ermelinda, Fátima, Izabel, José, Odília, Pedro e Sebastião,

Parceiros desta jornada e tanto me incentivaram.

À memória daqueles que se foram e são fontes inesgotáveis das minhas crenças: meu pai (**Sebastião Moutinho**) e meus irmãos (**Maria e Emanuel**).

Agradecimentos

A Deus, pela importante conquista;

Aos meus queridos pais, pelo amor, carinho, incentivo e exemplo que me deram;

Ao professor Dr. Amauri Garcia, pelo seu incentivo, dedicação, paciência e compreensão.

Ao Professor Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha, Pro-Reitor de Pesquisa do IFPA pela amizade e contribuições enriquecedoras extremamente importantes ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ivaldo Leão Ferreira pela sua incansável luta na obtenção dos resultados experimentais.

Aos amigos componentes do DINTER, especialmente Fernando de Almeida Gonçalves, pelo estímulo e apoio.

Aos meus familiares pelo incentivo, paciência e compreensão em todos os momentos.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Solidificação: Maria Adrina Paixão de Souza Silva, Pedro Roberto Goulart, Emmanuelle Sá Freitas, Elisângela dos Santos Meza, Felipe Bertelli, Leandro César de Lorena Peixoto, Leonardo Richeli Garcia, Laércio Gouvêa Gomes, Crystopher Cardoso de Brito, aos que já foram pós-graduandos e hoje atuam como pesquisadores do grupo pelos momentos de descontração, sugestões e observações valiosas.

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram pela imensa ajuda técnica e aos professores da Faculdade de Engenharia Mecânica pela prestatividade em ceder seus equipamentos para a realização das análises;

A CAPES, UNICAMP, IFPA e FAPESP (Projeto Temático 05/56580-9).

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a consolidação deste trabalho, muito obrigado!

“Quando eu era criança, falava como criança,
pensava como criança, raciocinava como criança.
Quando me tornei adulto, rejeitei o que era
próprio de criança.
Agora nós vemos num espelho, confusamente,
mas, então, veremos face a face.
Agora, conheço apenas de modo imperfeito, mas, então,
conhecerei como sou conhecido.
Atualmente permanecem estas três coisas:
fé, esperança e caridade.
Mas a maior delas é a caridade
Carta de São Paulo aos Coríntios (13, 11-13).

Resumo

MOUTINHO, Daniel Joaquim da Conceição Moutinho, *Análise da Evolução Microestrutural e da Formação de Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Ternárias Al-Cu-Si*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2012. 172p. Tese (Doutorado).

As ligas fundidas de alumínio vêm desempenhando um papel importante no crescimento da indústria metal-mecânica. Hoje, essas ligas são produzidas em vários sistemas e dezenas de composições. Destacamos as ligas do sistema ternário Al-Cu-Si que apresentam excelente fluidez, alta resistência mecânica e baixo peso, o que as tornam uma escolha adequada como ligas de fundição, sendo amplamente aplicadas na indústria automotiva e aeroespacial. Tais características e o elevado grau de destaque dessas ligas no campo científico e tecnológico têm despertado o interesse de pesquisadores para o desenvolvimento de trabalhos que visam a investigação da evolução microestrutural, formação de macrossegregação e porosidade na solidificação. Neste trabalho, a caracterização e quantificação microestrutural e suas correlações com os parâmetros térmicos da solidificação de ligas Al-Cu-Si são investigadas juntamente com a macrossegregação e formação de porosidade tanto através de simulações numéricas quanto através de experimentos de solidificação direcional em regime transitório. A microestrutura dendrítica foi caracterizada por técnicas tradicionais de metalografia para as ligas Al6Cu1Si e Al6Cu4Si e a quantificação dos espaçamentos dendríticos realizada por metodologias consagradas na literatura. Os resultados mostram que a adição de silício na composição da liga diminui os espaçamentos dendríticos primários e secundários quando comparados com a liga binária Al-Cu de mesmo teor de cobre. São propostas leis experimentais de evolução dos espaçamentos dendríticos como função da taxa de resfriamento (\dot{T}) e da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L), na forma $\lambda_1 = C (\dot{T})^{-0,55}$, $\lambda_2 = C (\dot{T})^{-0,33}$ $\lambda_3 = C (\dot{T})^{-0,55}$ para os espaçamentos primários, secundários e terciários respectivamente. Os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários foram comparados com o único modelo teórico de crescimento dendrítico existente na literatura para ligas multicomponentes. O diagrama de fases ternário, bem como os caminhos de solidificação de ambas as ligas analisadas, e propriedades termofísicas necessárias para simulações numéricas foram determinadas através do

software Thermo-Calc. Os perfis experimentais e numéricos de macrossegregação, bem como as densidades teóricas e aparentes são apresentados em função do comprimento dos lingotes. Os perfis de soluto durante a solidificação unidirecional transitória das ligas foram calculados levando-se em conta transformações de fase secundárias que ocorrem ao longo do referido sentido de solidificação. A microporosidade foi obtida experimentalmente através de um procedimento picnométrico. Também é mostrado que o uso de uma chapa molde de aço carbono induz um aumento atípico na fração de poros próximos à superfície resfriada do lingote, o que é causado por uma maior concentração de ferro provocada pelo fluxo difusivo deste elemento da chapa molde para a superfície do lingote.

Palavras-Chave: Solidificação direcional transitória; Ligas Al-Cu-Si; Microestrutura; Macrossegregação; Microporosidade.

Abstract

MOUTINHO, Daniel Joaquim da Conceição *Analysis of Microstructural Evolution and Formation of Macrosegregation and Microporosity in the Unidirectional Transient Solidification of Ternary Al-Cu-Si Alloys*, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Brazil, 2012. 172p. Thesis (PhD Degree).

Aluminum alloys castings had a fundamental role in the growth of the metal-mechanics industry. Nowadays these alloys are supplied in a wide range of chemical compositions. We highlight the Al-Cu-Si ternary system because of particular outstanding properties such as high mechanical strength, low weight and very good fluidity. These qualities make them a good choice for applications in the automotive and aerospace industry. The potential of such alloys has attracted much attention of researchers with a view to investigating the microstructure evolution, and the formation of macrosegregation and porosity during the solidification process. In the present work, the microstructures of Al-Cu-Si alloys are characterized and correlated with solidification thermal parameters. The evolutions of macrosegregation and porosity during transient solidification are also examined both experimentally and by numerical simulations. The dendritic microstructure has been characterized using current metallographic techniques for both Al₆Cu₁Si e Al₆Cu₄Si alloys and the interdendritic spacings were measured by methods found in the literature. The results have shown that the addition of silicon to the alloy composition decreases the primary and secondary dendritic spacing when compared with those of an Al₆Cu alloy. Experimental laws describing the evolution of dendritic spacings with the cooling rate (\dot{T}) and the velocity of the liquidus isotherm (V_L) are proposed, i.e., $\lambda_1 = C (\dot{T})^{-0.55}$, $\lambda_2 = C (\dot{T})^{-0.33}$ e $\lambda_3 = C (\dot{T})^{-0.55}$ for the primary, secondary and tertiary dendritic spacings, respectively. The experimental results of secondary dendritic spacings have been compared with the predictions of the only theoretical model existing in the literature for dendritic growth of multicomponent alloys. The Thermo-Calc software has been used to yield the tertiary phase diagram, thermophysical properties and the solidification path for both alloys. The experimental and numerical macrosegregations profiles, as well as the theoretical and apparent densities are presented as a function of the castings lengths. The solute profiles that occur during the transient unidirectional solidification were simulated taking into account the formation of secondary phases during solidification. The microporosity was determined using a pycnometry procedure.

The work also shows that the use of a carbon steel chill plate induces an abnormal increase in porous fraction at regions close to the casting cooled surface caused by a higher iron content, due to diffusive flux of iron from the chill steel plate toward the casting surface.

Keywords: Transient directional solidification; Al-Cu-Si alloys; Microstructure; Macrosegregation; Microporosity.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1. Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal [Garcia, 2007].	8
Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde na solidificação vertical ascendente [Rosa, 2007].	11
Figura 2.3. Representação do efeito da taxa de resfriamento nos espaçamentos (a) celulares e (b) interdendríticos primários [Rocha, 2003]	12
Figura 2.4. Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente refrigerado a água desenvolvido por Garcia [1978] e utilizado em diversos estudos de correlação entre variáveis térmicas e estruturas de solidificação [Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Spinelli, 2005; Silva, 2011]: 1) Computador e Software de Aquisição de Dados; (2) Camada cerâmica isolante; (3) Resistências Elétricas; (4) Lingoteira; (5) Termopares; (6) Registrador de Dados; (7) base extratora de calor; (8) Rotâmetro; (9) Controlador de Potência; (10) Metal líquido.	13
Figura 2.5. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das microestruturas de solidificação [Rosa, 2007].	15
Figura 2.6. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) [Rosa, 2007].	15
Figura 2.7. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (A) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e (B) Perfil inverso de temperatura <i>liquidus</i> correspondente à região super-resfriada constitucionalmente [Garcia, 2007].	16
Figura 2.8. Configuração do desenvolvimento de uma interface celular [Garcia, 2007].	18
Figura 2.9. Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular/dendrítica; (d) crescimento dendrítico com início da formação de instabilidades laterais [Garcia, 2007].	19
Figura 2.10. Esquema representativo de uma estrutura celular – dendrítica e micrografia da estrutura celular/dendrítica [Rosa, 2007].	19
Figura 2.11. Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2007].	20

Figura 2.12. Representação esquemática de uma dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt [Hunt, 1979]..	24
Figura 2.13. Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético da ponta da dendrita assumido por Hunt [Hunt, 1979]	24
Figura 2.14. Sistema Al-Cu-Si-H. Diagrama de fase pseudo binário em função de Cu (A), de Si (B) e do H (C) [Ferreira, 2004]	38
Figura 2.15.. Sistema Al-Cu-Si-H. Diagrama de fases de superfícies. Superfície liquidus (A). Superfície eutética (B) e superfície de solubilidade do Si (C) [Ferreira, 2004]	39
Figura 2.16. Tipos de perfis de segregação de uma solidificação direcional com frente macroscopicamente plana sendo (a) resultado da imobilidade do soluto na frente de solidificação e (b) soluto redistribuído no líquido remanescente [Adaptado de Campbell, 2003].	42
Figura 2.17. Perfil de segregação na solidificação com frente plana e ausência de redistribuição de soluto à frente da interface sólido/líquido e alterações na velocidade de deslocamento [Adaptado de Metals Handbook, 1998].	43
Figura 2.18. Segregação inversa em lingotes Al-4,1 Cu produzido por solidificação unidirecional [Adaptado de Metals Handbook, 1998]	45
Figura 2.19. Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendríticas primárias (branco), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinza) e (c) microporos (preto) [Atwood, 1999]	51
Figura 2.20. Resultados de observação em tempo real através de raios-X, da formação e crescimento de poro [Lee 1997 (b)]. (a) Histograma da nucleação de poro como função de temperatura para experimentos com Al-10Cu refinado. (b) Mudança do raio equivalente de alguns poros individuais utilizados no histograma (a). Considerando que a temperatura <i>liquidus</i> é 632°C, torna-se aceitável a indicação de que a porosidade se forma nos estágios iniciais da solidificação [Lee e Hunt, 1997 A e B]	52
Figura 2.21. Desenho esquemático da nucleação de poro entre braços dendríticos secundários. No detalhe, a nucleação e o crescimento deste e, em primeiro plano, seu desprendimento [Boeira, 2009].	53

Figura 2.22. Diagrama de gás e contração apresentando a relação entre pressão do gás, tensão hidrostática devida à contração e núcleos, na nucleação e crescimento dos poros [Adaptado de Campbell 2003]	61
Figura 2.23. Balanço das pressões exercidas em um poro [Campbell, 2003].	63
Figura 2.24. Morfologias dos três diferentes tipos de poros sendo, (a) gás, (b) combinação gás e contração e (c) contração [Gruzleski 1990]	65
Figura 2.25. Efeito do hidrogênio na quantidade de microporos para três tempos locais de solidificação em liga A356. Note-se que a percentagem de porosidade aumenta com a quantidade de hidrogênio e com o tempo local de solidificação [Adaptado de Tynelius, 1993].	67
Figura 2.26. Efeito do hidrogênio e do espaçamento dendrítico na densidade dos poros (poros/cm ²) em liga A356 [Adaptado de Tynelius, 1993].	68
Figura 2.27. Solubilidade do hidrogênio em alumínio puro e em duas ligas. Todas em função da temperatura para uma pressão de hidrogênio de 1 atm. [Adaptado de Campbell, 2003] ..	71
Figura 2.28. Difusividade do hidrogênio em alumínio puro como função da temperatura. Resultados provenientes do equacionamento de Eichenauer. [Adaptado de Eichenauer, 1974]	72
Figura 2.29. Mecanismos de enchimento em uma liga com grande intervalo de solidificação [Adaptado de Fuoco, 1998].	76
Figura 2.30. Permeabilidade aparente por viscosidade (K/μ) em função da fração líquida para Al 7% Si, sendo (○) liga pura, (△) 0,005% Na no líquido residual e (□) 0,2% Sn no líquido residual [Adaptado de Uto, 1995].	80
Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental.....	85
Figura 3.2. Análise semi-quantitativa por Fluorescência de Raios X (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP)	87
Figura 3.3. (A) Balança digital, (B) Cadinho, (C) Forno mufla.	88
Figura 3.4. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimento	89
Figura 3.5. Diagrama de fases pseudo-binário em função do Cu (a) e do Si (b), superfície líquidas (c), eutética (d) e superfície de solubilidade do silício (e).	90
Figura 3.6. Espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Rigaku RIX 3100 (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).	91

Figura 3.7. Dispositivos de solidificação vertical ascendente refrigerado a água: (A) Controlador de potência; (B) Dispositivo de solidificação; (C) Parte interna do dispositivo.....	93
Figura 3.8. Lingoteira de aço inoxidável (A) e chapa molde de aço carbono (B).....	94
Figura 3.9 Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente desenvolvida por Garcia [Garcia, 1978]..	96
Figura 3.10 Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura da liga Al6%Cu1%Si solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; e (c) cortes longitudinais.....	97
Figura 3.11. Representação do corte longitudinal do lingote, com as posições dos termopares em mm e posterior macrografia.	98
Figura 3.12 Arranjo geométrico dos cortes transversais realizados [Boeira, 2006].....	99
Figura 3.13. Microscópio óptico Neophot – 32 X (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).	100
Figura 3.14 Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 e λ_3 ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2	101
Figura 3.15 Sequência experimental na determinação das variáveis térmicas [Rocha, 20003]..	103
Figura 3.16 Desenho esquemático do procedimento picnométrico empregado, em que as etapas são distribuídas em: (a) peso da amostra a seco; (b) peso do aparato imerso e (c) peso da amostra imersa no fluido [Boeira, 2006].....	105
Figura 3.17. Cortes realizados para as amostras do ensaio picnométrico	106
Figura 3.18. Dispositivo picnométrico, conforme norma ASTM B 311-93 [Boeira, 2006]	109
Figura 4.1. Macroestrutura da liga Al6%Cu1%Si.....	111
Figura 4.2. Macroestrutura da liga Al6%Cu4%Si.....	112
Figura 4.3. (a) Distribuição experimental de composição de soluto ao longo do comprimento do lingote da liga Al6%Cu1%Si, (b) perfis de macrossegregação experimentais e calculados numericamente para a liga Al6%Cu1%Si e (c) Distribuição experimental de composição de soluto ao longo do comprimento do lingote da liga Al6%Cu4%Si	115
Figura 4.4 Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para cada liga analisada, (a) liga Al6%Cu1%Si e (b) Al6%Cu4%Si	118

Figura 4.5. Posição em função do tempo para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.	120
Figura 4.6. Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.	121
Figura 4.7 Taxas de Resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.	122
Figura 4.8 Gradiente de Temperatura em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.	123
Figura 4.9. Microestruturas típicas transversal da solidificação direcional da liga Al6%Cu1%Si	125
Figura 4.10 Microestruturas típicas longitudinal da solidificação direcional da liga Al6%Cu1%Si	127
Figura 4.11. Microestruturas típicas transversal da solidificação direcional da liga Al6%Cu4%Si.	128
Figura 4.12. Microestruturas típicas longitudinal da solidificação direcional da liga Al6%Cu4%Si.	130
Figura 4.13. Espaçamento dendrítico primário em função da posição da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.	131
Figura 4.14 Espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.	132
Figura 4.15. Espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento (a) Al6%Cu1%Si (b) Al6%Cu4%Si.	133
Figura 4.16. Espaçamento dendrítico secundário em função da posição da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.	134
Figura 4.17 Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.	135
Figura 4.18. Espaçamento dendrítico secundário em função da Taxa de resfriamento (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.	136

Figura 4.19. Espaçamento dendrítico terciário em função da posição da isoterma liquidus (a)Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.....	137
Figura 4.20. Espaçamento dendrítico terciário em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a)Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.....	138
Figura 4.21. Espaçamento dendrítico terciário em função da Taxa de resfriamento (a)Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.....	139
Figura 4.22. Curva experimental espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para as ligas Al6%Cu1%Si, Al6%Cu4%Si e da liga binária hipoeutética Al-Cu.....	142
Figura 4.23. Curva experimental espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade da isoterma liquidus para as ligas Al6%Cu1%Si, Al6%Cu4%Si e para as ligas binária hipoeutética Al-Cu.....	143
Figura 4.24. Curva experimental espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento para as ligas Al6%Cu1%Si, Al6%Cu4%Si e para ligas binárias hipoeutéticas Al-Cu.....	144
Figura 4.25. Comparação dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos (regime estacionário) em função do tempo local de solidificação para as ligas ternárias Al-Cu-Si, solidificadas unidirecionalmente em regime transitório.....	145
Figura 4.26. (a) Densidade teórica calculada como função da composição química local experimental e (b) densidade aparente determinada experimentalmente.....	147
Figura 4.27. Comparação entre os resultados da liga binária Al 6,2%Cu [Boeira, 2009] e das ligas ternárias Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si:espalhamento da microporosidade numericamente calculada e experimental.....	147
Figura 4.28. Caminho de solidificação (ThermoCalc TTAL5): (a) para regiões próximas à superfície resfriada do lingote, e (b) para posições maiores de 7mm da superfície resfriada do lingote.....	151

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Modelos matemáticos apresentados na literatura para crescimento celular e dendrítico [Adaptação de Rocha 2003].....	22
Tabela 2.2.. Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos primários para ligas binárias de alumínio.	28
Tabela 2.3. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Garcia, 2007]	29
Tabela 2.4. . Modelos teóricos de crescimento dendrítico secundário (EDS).....	30
Tabela 2.5. . Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos terciários para ligas binárias de alumínio..	33
Tabela 2.6. Modelos matemáticos apresentados na literatura para crescimento celular e dendrítico [Adaptação de Rocha 2003].....	75
Tabela 2.7.Mecanismos de alimentação em termos de rigidez e coerência da rede dendrítica [Backerud, 1993] Mecanismos de alimentação em termos de rigidez e coerência da rede dendrítica [Backerud, 1993].....	77
Tabela 4.1. Valores das variáveis térmicas da liga Al6%Cu1%Si.	140
Tabela 4.2. Valores das variáveis térmicas da liga Al6%Cu4%Si.	140

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas Maiúsculas

A	Área	[m ²]
A _i	Área da seção transversal no espaço interdendrítico	[m ²]
C _E	Concentração eutética	[% em peso]
\bar{C}_S	Concentração média do sólido	[% em peso]
C _i	Concentração inicial do gás dissolvido	[% em peso]
C _o	Concentração nominal da liga	[% em peso]
C ₀ ^H	Concentração inicial de hidrogênio	[% em peso]
C _{L+S} ^H	Concentração de hidrogênio no líquido e no sólido	[% em peso]
C _L	Concentração de soluto na fase líquida em equilíbrio	[% em peso]
C _S	Concentração de soluto na fase sólida em equilíbrio	[% em peso]
C* _S	Concentração do sólido na interface	[% em peso]
C _S ^H	Concentração de hidrogênio no sólido	[% em peso]
C _{min}	Concentração mínima no lingote solidificado	[% em peso]
D _H	Coefficiente de difusão do hidrogênio	[m ² .s ⁻¹]
D _e	Difusividade efetiva	[m ² .s ⁻¹]
D _L	Difusividade de soluto no líquido	[m ² .s ⁻¹]

D_S	Difusividade de soluto no sólido	$[m^2.s^{-1}]$
G_L	Gradiente térmico	$[K.m^{-1}]$
$[H_L]$	Solubilidade de hidrogênio no líquido	$[cm^3H_2/100g\ liga]$
K	Permeabilidade da zona pastosa	$[m^2]$
L_p	Comprimento do meio poroso ou da zona pastosa	$[m]$
L	Calor latente de fusão	$[J.kg^{-1}]$
P	Peso da amostra	$[kg.m.s^{-2}]$
P_e	Pressão externa aplicada	$[Pa]$
P_h	Pressão conjunta entre metalostática e aplicada	$[Pa]$
P_M	Pressão metalostática	$[Pa]$
P_S	Pressão devida à contração	$[Pa]$
P_{st}	Pressão resistiva ao crescimento do poro	$[Pa]$
P_{A+f}	Peso da amostra e do fio quando imersos no fluido	$[kg.m.s^{-2}]$
P'	Peso aparente	$[kg.m.s^{-2}]$
P_σ	Pressão devido a tensão superficial	$[Pa]$
R	Constante universal dos gases	$8,314\ Pa.m^3/kmol.K$
R^2	Coefficiente de correlação	[adimensional]
S_H	Solubilidade (em unidades de concentração);	$[\% \text{ em peso}]$
S_o	Solubilidade de hidrogênio gasoso em alumínio puro líquido	$[0,92\ cm^3/100g\ Al]$
S_L	Posição da isoterma <i>liquidus</i>	$[m]$

T	Temperatura	[K]
T _f	Temperatura de fusão	[K]
T _L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[K]
T _S	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>	[K]
T _v	Temperatura de vazamento	[K]
\dot{T}	Taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
V _A	Volume da amostra	[m ³]
V _i	Volume da área isolada que suporta a contração	[m ³]
V _L	Volume do líquido na temperatura <i>liquidus</i>	[m ³]
V _S	Volume do sólido na temperatura <i>solidus</i>	[m ³]
V _L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s ⁻¹]

Letras Latinas Minúsculas

a ₁	Fator de calibração do modelo	[adimensional]
b	Difusividade de calor	[W.s ^{1/2} .m ⁻² .K ⁻¹]
c	Calor específico	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
c _L	Calor específico do líquido	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
c _S	Calor específico do sólido	[J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
d	Diâmetro médio da dendrita	[m]
f _l	Fração volumétrica do líquido	[% em volume]

f_p	Fração volumétrica do poro	[% em volume]
f_s	Fração volumétrica do sólido	[% em volume]
f_g	Fração volumétrica do gás	[% em volume]
g	Aceleração da gravidade	[m.s ⁻²]
h_g	Coefficiente global de transmissão de calor entre a superfície do lingote e o fluido refrigerante	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
k_s	Condutividade térmica no sólido	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
k_L	Condutividade térmica no líquido	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
k_e	Constante de equilíbrio	[adimensional]
k_{ef}	Coefficiente de partição efetivo	[adimensional]
k_H	Constante de Sievert para Hidrogênio na fase líquida	[[H ₂]/Pa ^{0,5}]
k_o	Coefficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
m	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[K/%]
r	Raio do poro	[m]
t	Tempo	[s]
t_{SL}	Tempo local de solidificação	[s]
u	Velocidade média do volume líquido	[m.s ⁻¹]
\bar{v}	Velocidade média no meio poroso	[m.s ⁻¹]
v	fluxo de líquido interdendrítico	[m ³ /s]

Letras Gregas

$\Delta\bar{C}$	Macrossegregação	[% em peso]
ΔT	Superaquecimento	[K]
Δt	Incremento de tempo	[s]
α	Difusividade térmica	[m ² .s ⁻¹]
α_L	Difusividade térmica do líquido	[m ² .s ⁻¹]
α_S	Difusividade térmica do sólido	[m ² .s ⁻¹]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[m]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[m]
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário	[m]
ρ	Massa específica	[kg.m ⁻³]
ρ_L	Massa específica do líquido	[kg.m ⁻³]
ρ_S	Massa específica do sólido	[kg.m ⁻³]
ρ_t	Massa específica teórica	[kg.m ⁻³]
$\delta\sigma$	Tensão superficial do banho metálico	[N/m]
Γ	Coefficiente de Gibbs-Thomson	[Km]
v	Velocidade do líquido interdendrítico	[m.s ⁻¹]

Subscritos

L	Líquido
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido

Abreviações

MEV	Microscópio eletrônico de varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional

Siglas

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
GPS	Grupo de Pesquisa em Solidificação
ISA	<i>Instrument Society of America</i>

Sumário

Introdução	1
Revisão Bibliográfica	6
Materiais e Métodos	84
Resultados e Discussões	110
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	152
Referências Bibliográficas	159

Capítulo 1

Introdução

1.1. Considerações Iniciais

A relação entre processamento, estrutura, propriedades e desempenho de materiais metálicos são extremamente importantes, pois é fato consagrado na literatura que a microestrutura exerce elevada influência nas propriedades futuras de produtos fundidos, que a estrutura irá depender da maneira como este produto é processado e o seu desempenho será uma função das propriedades obtidas. Portanto, este forte caráter aplicativo vem motivando pesquisadores no mundo todo a desenvolverem modelos teóricos de crescimento e equações experimentais que permitam prever a microestrutura desses produtos. Assim, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores possibilitam que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica decorrente da solidificação entre as ramificações celulares ou dendríticas, a qual pode exigir para a sua homogeneização tratamentos térmicos específicos e muito bem elaborados. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes que permitam a obtenção de materiais com espaçamentos menores são mais apropriados. Da mesma forma sabe-se que espaçamentos celulares e dendríticos menores são geralmente associados a maiores níveis de resistência mecânica. Nesse sentido, é fundamental a determinação das condições que controlam a magnitude desses espaçamentos durante a solidificação.

Os processos atuais de manufatura mostram que, com exceção dos componentes produzidos via metalurgia do pó, os demais em algum momento passaram pelo processo de solidificação. O desempenho das peças, tanto daquelas de fundição que já se apresentam na sua forma definitiva como dos produtos que serão trabalhados para produção de chapas, fios e forjados, é significativamente influenciado pela estrutura que se forma imediatamente após a solidificação. É fato conhecido que a resistência mecânica, a dureza, resistência à corrosão, são dependentes da morfologia macro e microestrutural, do grau de porosidade, de produtos segregados e outras fases. Modelos de macrossegregação são dependentes de parâmetros como espaçamentos dendríticos primários e secundários que afetam o coeficiente de permeabilidade na zona pastosa. A microestrutura e forma de distribuição final de soluto dependem das condições de transferência de calor durante a solidificação [Osório, 2008; Garcia, 2009].

Diversos estudos na literatura examinaram os perfis de macrossegregação para as ligas binárias. Flemings [Flemings et al., 1968] propuseram um modelo que assume que o líquido é movido apenas por contração na solidificação, a difusão foi omitida e os gradientes de temperatura e distribuição de velocidades foram medidas ou simuladas. Ferreira [Ferreira, 2003] acoplou um modelo analítico de solidificação à equação de redistribuição local de soluto, permitindo uma descrição analítica completa da variação posicional da segregação como função dos parâmetros térmicos de solidificação. Diferentes abordagens de modelagem numérica também foram utilizadas na determinação do perfil de segregação inversa [Diao, 1993; Voller, 1995].

Vários trabalhos da literatura têm se dedicado a definir os fatores que afetam o espaçamento dendrítico das microestruturas. Muitos estudos sobre solidificação relatam que a evolução das microestruturas caracterizadas por espaçamentos celulares, espaçamentos dendríticos primário (λ_1) e secundários (λ_2) depende das seguintes variáveis de solidificação: Concentração de soluto (C_0), velocidade de avanço da frente de solidificação (V_L), e gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido (G_L) [Hunt, 1979; Kurz e Fisher, 1981; Somboonsuk, 1984; Trivedi, 1984; Mortensen, 1991; Bouchard-Kirkaldy, 1996, 1997; Chen, 1998; Gündüz, 2002; Rocha, 2003a; e Peres, 2004].

A técnica de solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada no estudo experimental dos fenômenos da solidificação. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles

que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro caso, G_L e V_L são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como ocorre nos experimentos que utilizam a técnica Bridgman/Stockbarger. O estudo em condições estacionárias de fluxo de calor é muito utilizado na determinação das relações quantitativas entre os aspectos microestruturais e as variáveis térmicas de solidificação, já que permite analisar a influência de cada uma delas de forma independente, e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A maioria dos resultados experimentais, envolvendo aspectos macro e microestruturais resultantes do processo de solidificação, presentes na literatura, utilizam condições estacionárias de troca de calor. Por outro lado, a maioria dos processos industriais ocorre em condições transitórias de fluxo de calor, o que justifica a importância do estudo da solidificação transitória. Neste caso, tanto o gradiente de temperatura como a velocidade de avanço da isoterma de transformação variam livremente com o tempo e a posição no interior do metal.

Bouchard [Bouchard e Kirkaldy, 1997] elaboraram um conjunto de formulações que correlacionam os espaçamentos dendríticos primário e secundário com as variáveis de solidificação em regime transitório de transferência de calor. Hunt-Lu [Hunt e Lu, 1996] também propuseram um conjunto de expressões analíticas, baseadas em simulações numéricas, que permitem analisar o crescimento celular e de ramificações dendríticas primárias em condições transitórias de solidificação. Essas duas abordagens teóricas se restringem a ligas binárias. Na literatura há apenas um modelo teórico que correlaciona espaçamento dendrítico secundário com as variáveis térmicas da solidificação transitória, para ligas multicomponentes [Rappaz e Boettinger, 1999]. Mesmo apenas restrito a espaçamentos secundários esse modelo carece ainda uma validação mais ampla frente a um espectro significativo de resultados experimentais.

Estudos da solidificação transitória de ligas ternárias relacionadas à evolução microestrutural, segregação de soluto e formação de porosidade são bastante escassos [Atwood, 2003; Voller, 2004]. A principal dificuldade é relacionada à determinação do modo de solidificação da liga ternária e das fases intermediárias, reações e acoplamentos delas a modelos numéricos de solidificação. Ferreira et al. [Ferreira, 2004] propuseram um esquema numérico para simular a segregação inversa na solidificação transitória de ligas ternárias, considerando a ausência de fases e reações intermediárias. Foi feita posteriormente a inserção de fases e reações

intermediárias ao tratamento numérico, sendo ainda necessária sua validação frente a resultados experimentais

1.2. Objetivos

Considerando a importância da previsão das estruturas de solidificação de ligas de alumínio, sua influência no desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas otimizadas, uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no crescimento dendrítico, bem como a escassez na literatura acerca de investigações experimentais do processo de solidificação em regime transitório para ligas multicomponentes, o presente trabalho é planejado com o objetivo de realizar um estudo focado na solidificação transitória de ligas Al-Cu-Si, fixando o teor de cobre em 6% com adição de 1% e 4% de silício. Pretende-se com a análise da evolução de macroestruturas e microestruturas de solidificação, estabelecer correlações entre variáveis térmicas do processo com parâmetros da estrutura de solidificação, macrossegregação e microporosidade. Pretende-se ainda validar uma ferramenta numérica capaz de prever os perfis experimentais de macrossegregação e distribuição de poros durante a solidificação de ligas ternárias.

Para o alcance dos objetivos propostos neste trabalho, as seguintes metas foram estabelecidas:

1. Revisão atualizada da literatura no que diz respeito às ligas ternárias, com ênfase nas ligas Al-Cu-Si e os estudos realizados em relação a sua microestrutura e leis de crescimento;

2. Levantamento do diagrama de fases ternário Al-Si-Cu, caracterização dos caminhos de solidificação das ligas adotadas, e das propriedades termofísicas de cada liga através da utilização de um software de termodinâmica computacional;

3. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor em ligas ternárias Al-6%Cu-1%Si e Al-6%Cu-4%Si;
4. Determinação de velocidades da isoterma liquidus (V_L), gradientes térmicos (G_L) e taxas de resfriamento (\dot{T}) para as ligas Al-6%Cu-1%Si e Al-6%Cu-4%Si;
5. Caracterização experimental das macroestruturas e microestruturas resultantes e a quantificação dos parâmetros microestruturais para as ligas analisadas, por meio de técnicas metalográficas adequadas a cada sistema de ligas;
6. Correlação dos espaçamentos interdendríticos (λ) com os parâmetros térmicos de solidificação e proposição de leis experimentais de crescimento;
7. Determinar, com base nos registros térmicos experimentais, os respectivos coeficientes globais de transferência de calor das referidas ligas;
8. Analisar os efeitos dos teores de Si, fixando o Cu, nos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários;
9. Comparar os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários obtidos neste trabalho com o único modelo teórico previsto na literatura para ligas multicomponentes;
10. Desenvolver uma análise comparativa numérica/experimental da formação da macrossegregação e distribuição de poros;

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Variáveis Térmicas e Estruturas de Solidificação

2.1.1 Variáveis Térmicas

O fenômeno da solidificação pode ser considerado fundamentalmente como um processo de transferência de calor em regime transiente que contempla a mudança de fase do estado líquido para o estado sólido. A taxa com que o calor latente é extraído e transferido através do sistema metal/molde, tem relação direta com a velocidade de solidificação e, por conseguinte, com os parâmetros térmicos e estruturais envolvidos na mudança de fase líquido/sólido os quais interferem diretamente nas propriedades mecânicas do produto fundido. Assim sendo, a análise do processo de transferência de calor que ocorre durante a solidificação apresenta uma importância bastante significativa no projeto e controle dos sistemas metal/molde.

A descrição do processo de solidificação de materiais, que envolve análises de transferências de calor e massa, em conjunto com as técnicas de caracterização de macroestruturas e microestruturas, permite avaliar a influência das variáveis dos processos na

qualidade dos produtos gerados e dessa forma a programação prévia da produção. Através do fluxograma da Figura 2.1 se verifica o encadeamento dos fenômenos ocorridos durante a solidificação de um metal. A análise do processo de solidificação compreende, basicamente, a determinação da distribuição de temperaturas no sistema metal/molde e a determinação da cinética envolvida na transformação de estado líquido/sólido [Garcia, 2007].

As variáveis térmicas do processo de solidificação como: coeficiente global de transferência de calor (h_g), temperatura de vazamento (T_v), gradientes de temperatura (G_L), velocidades de evolução das isotermas de transformação *liquidus* e *solidus* (V_L e V_S , respectivamente) e taxas resfriamento (\dot{T}), são determinantes na análise das transferências de calor e massa ocorridas durante o processo de solidificação, assim como são de significativa importância na definição da morfologia apresentada pelas estruturas brutas de solidificação, tanto em escala microestrutural como macroestrutural.

As estruturas e suas morfologias resultantes do processo de transformação líquido/sólido influenciam as propriedades do produto final, tanto para peças de fundição como também para aqueles que posteriormente sofrem transformações mecânicas ou térmicas. O conhecimento da influência das variáveis térmicas sobre a formação das estruturas resultantes do processo de solidificação é fundamental para o planejamento da produção, uma vez que essas estruturas determinam a qualidade dos produtos acabados.

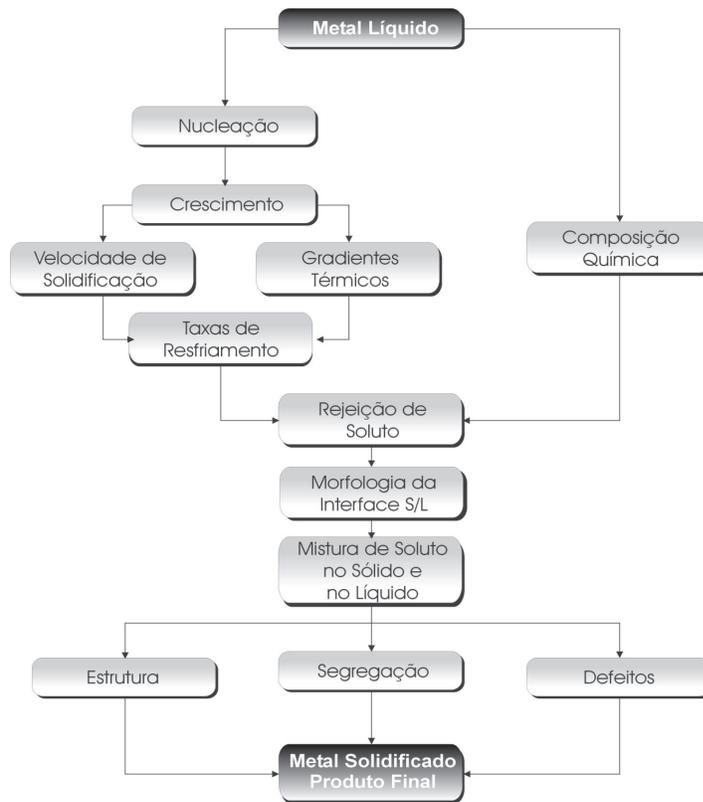


Figura 2. 1. Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal [Garcia, 2007].

A técnica de solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada no estudo experimental dos fenômenos da solidificação. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições **estacionárias** de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime **transitório**. No primeiro caso, o gradiente de temperatura G_L e a velocidade de crescimento de avanço da isoterma de transformação V_L , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como ocorre nos processos que utilizam a técnica Bridgman/Stockbarger. O estudo em condições estacionárias de fluxo de calor é muito utilizado na determinação das relações quantitativas entre os aspectos microestruturais e as variáveis térmicas de solidificação, já que permite analisar a influência de cada uma delas de forma independente, e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A maioria dos resultados

experimentais, envolvendo aspectos macro e micro-estruturais resultantes do processo de solidificação, presentes na literatura, utilizam condições estacionárias de troca de calor.

Por outro lado, a maioria dos processos industriais ocorre em condições transitórias de fluxo de calor, o que justifica a importância do estudo da solidificação transitória. Neste caso, tanto o gradiente de temperatura como a velocidade de avanço da isoterma de transformação variam livremente com o tempo e a posição no interior do metal. Na literatura são raros os modelos teóricos que correlacionam parâmetros microestruturais com as variáveis térmicas da solidificação transitória, o que torna de extrema importância a avaliação teórico-experimental do efeito das variáveis térmicas (h_g , T_v , G_L , V e \dot{T}) sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura resultantes do processo de solidificação unidirecional, para diversos sistemas metálicos binários, e em uma ampla faixa de concentração de soluto.

2.1.2. Análise experimental da solidificação unidirecional em condições transitórias

No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde. Porém, à medida que o processo avança, um espaço físico (*gap*) é formado separando o metal e o molde, que se desenvolve em consequência de mecanismos associados principalmente à interação físico-química do metal com o molde: contração do metal e expansão do molde. Essa separação física gradativa entre metal e molde resulta em uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. A resistência térmica na interface metal/molde varia com o tempo e é incorporada no coeficiente global de transferência de calor h_g .

O fenômeno da solidificação pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação. A literatura apresenta trabalhos que avaliam a influência de fatores, como a convecção natural devido a fatores térmicos e composicionais, na formação e nos parâmetros quantificadores das estruturas de solidificação. Essas investigações têm permitido a obtenção de muitas informações relevantes sobre a evolução da cinética do processo de solidificação e sobre a redistribuição de soluto

(macrosegregação e microsegregação) de ligas metálicas binárias [Siqueira, 2002; Osório, 2003; Rocha, 2003; Ferreira, 2004; Spinelli, 2004; Rosa, 2006; Boeira, 2006; Canté, 2007; Cruz, 2008].

A solidificação unidirecional vertical, por exemplo, em condições transitórias, pode ser estudada considerando a direção do fluxo de calor extraído e o sentido de avanço da frente de solidificação que pode ser ascendente ou descendente. No avanço ascendente, o soluto é rejeitado na frente de solidificação, e dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, garantindo assim, do ponto de vista de movimentação de líquido, a estabilidade do processo de solidificação. Nessa situação, a refrigeração do metal ocorre na parte inferior, o que produz um perfil de temperaturas no líquido crescente em sentido ascendente, forçando o líquido mais denso a localizar-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, minimizando as correntes convectivas tanto por diferenças de temperatura quanto por diferenças de concentração. A transferência de calor ocorre essencialmente por condução térmica unidirecional; isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desse complicador (convecção natural).

No caso da frente de solidificação avançar no sentido descendente, a força peso atua no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada, provocando mais precocemente uma situação de maior resistência térmica na interface metal/molde, influenciando na cinética da transformação líquido/sólido. O movimento convectivo, nesta situação, estará presente já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote, que é isolada termicamente. Dessa forma, se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico com massa específica maior do que aquela correspondente a do líquido na concentração nominal da liga, além da convecção por diferenças de temperaturas, também estará presente a convecção por diferenças de concentração de soluto.

A Figura 2.2 apresenta esquematicamente os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional ascendente com o molde metálico refrigerado a água, tais como: convecção forçada na água; transferência newtoniana na interface água/molde;

condução no molde; transferência newtoniana na interface molde/metal; condução térmica no metal sólido; convecção e condução térmica no metal líquido.

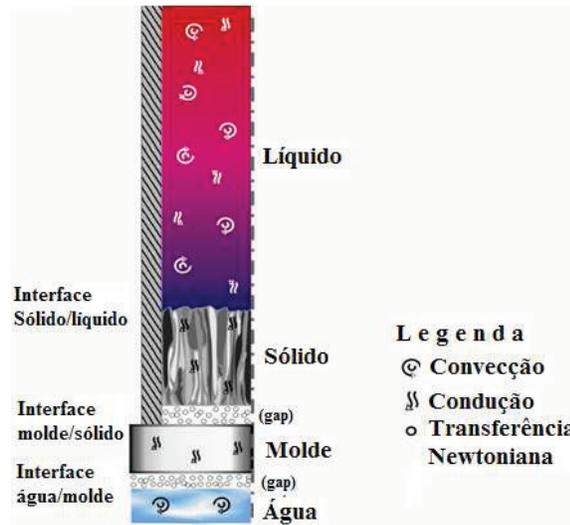


Figura 2. 2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde na solidificação vertical ascendente [Rosa, 2007]

Para analisar experimentalmente a solidificação, vários trabalhos foram desenvolvidos na literatura utilizando-se de configurações de dispositivos que provocam a unidirecionalidade de extração de calor [Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Peres, 2004; Spinelli, 2005; Boeira, 2006; Rosa, 2007; Canté, 2009; Silva, 2011]. A Figura 2.3 apresenta exemplos de resultados experimentais [Rocha, 2003] que mostram a influência da taxa de resfriamento sobre os espaçamentos celulares dendríticos primários das ligas Sn15%Pb e Al5%Cu, respectivamente, e a Figura 2.4 mostra o dispositivo de solidificação utilizado, e que também será utilizado na obtenção dos resultados deste trabalho, o qual será descrito detalhadamente no capítulo 3.

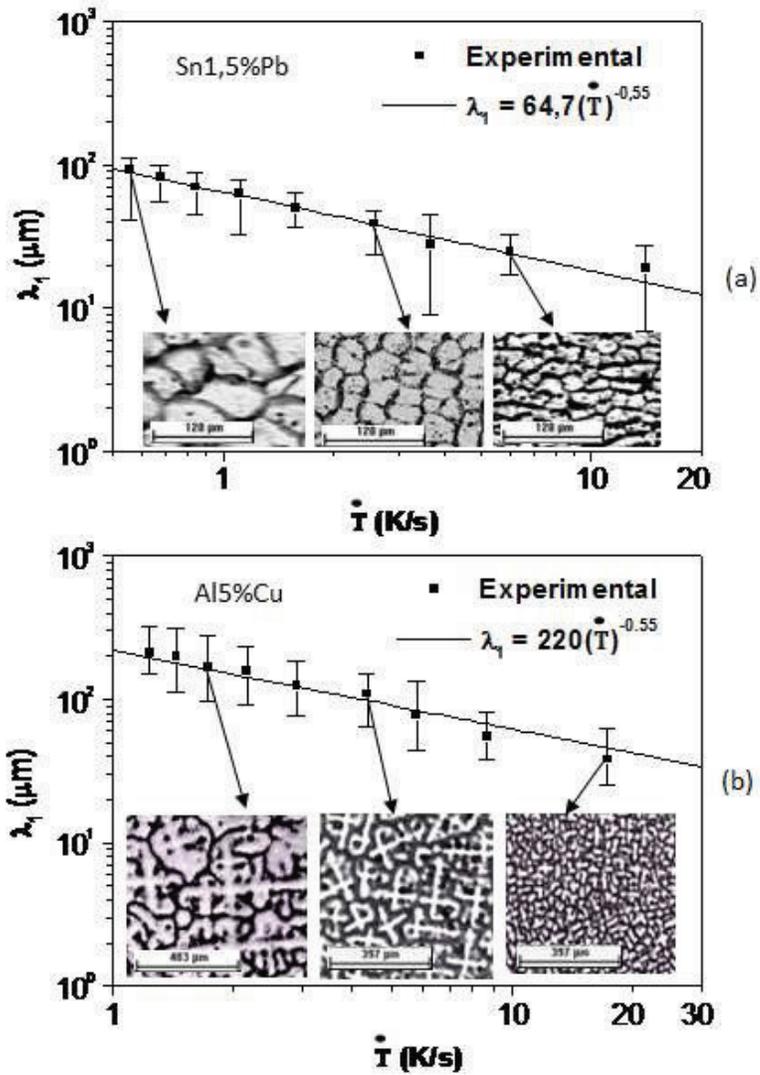


Figura 2.3. Representação do efeito da taxa de resfriamento nos espaçamentos (a) celulares e (b) interdendríticos primários [Rocha, 2003]

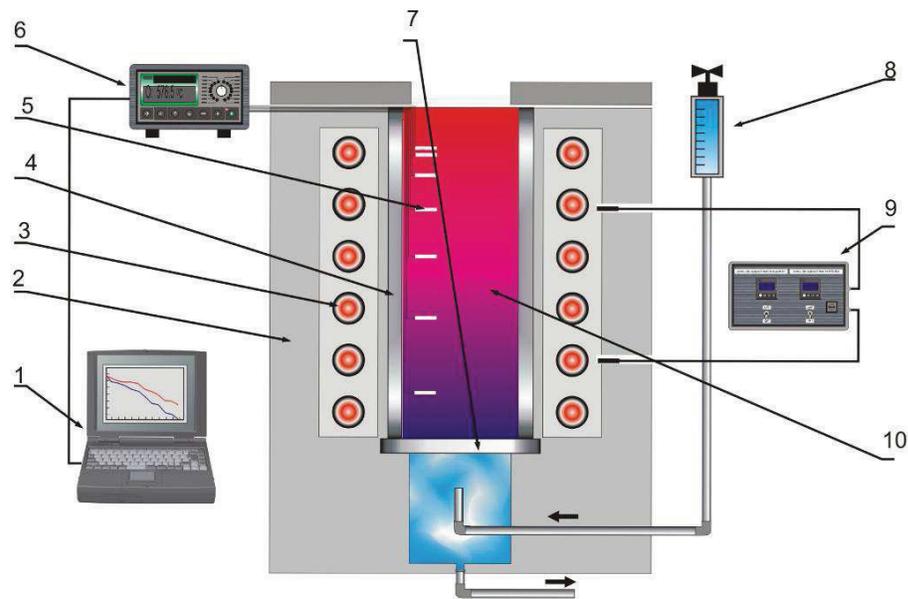


Figura 2.4. Esquema do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente refrigerado a água desenvolvido por Garcia [1978] e utilizado em diversos estudos de correlação entre variáveis térmicas e estruturas de solidificação [Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Spinelli, 2005; Silva, 2011]: 1) Computador e Software de Aquisição de Dados; (2) Camada cerâmica isolante; (3) Resistências Elétricas; (4) Lingoteira; (5) Termopares; (6) Registrador de Dados; (7) base extratora de calor; (8) Rotâmetro; (9) Controlador de Potência; (10) Metal líquido.

2.2. Microestruturas de Solidificação

As microestruturas, que resultam do processo de solidificação, estão relacionadas com a forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L). Em condições ideais essa interface deveria permanecer plana, porém alterações nos parâmetros constitucionais e térmicos do sistema metal/molde que ocorrem durante a solidificação provocam a instabilidade dessa interface, dando origem às microestruturas.

A instabilidade da frente de solidificação resulta da termodinâmica do processo que impõe rejeição de soluto ou solvente à frente da interface sólido-líquido. Dessa maneira, o soluto ou o solvente rejeitado provoca uma distribuição não uniforme da concentração do metal líquido segregado nessa interface, o que provoca uma distribuição não uniforme da concentração do líquido à frente da interface, provocando sua instabilidade. A rejeição do soluto ou do solvente ocorrido à frente da fronteira sólido/líquido dá origem a um fenômeno que favorece a nucleação, conhecido na literatura como super-resfriamento constitucional (SRC).

O tipo de instabilidade que ocorre na frente de solidificação depende do valor do SRC, essas instabilidades, por ordem crescente do SRC, são denominadas: planar, celular e dendrítica. A Figura 2.5 apresenta, de forma esquemática, a influência dos fatores: concentração de soluto (C_0), velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L), e o gradiente térmico (G_L), para a instabilidade da interface S/L e, conseqüentemente, para a formação das microestruturas.

A continuidade do aumento do grau de super-resfriamento constitucional induz instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas. As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para caracterizar quantitativamente a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 2.6.

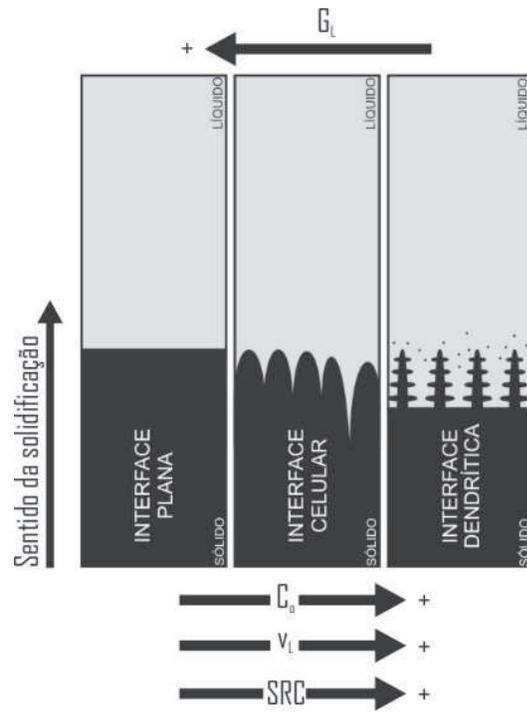


Figura 2.5. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das microestruturas de solidificação [Rosa, 2007].

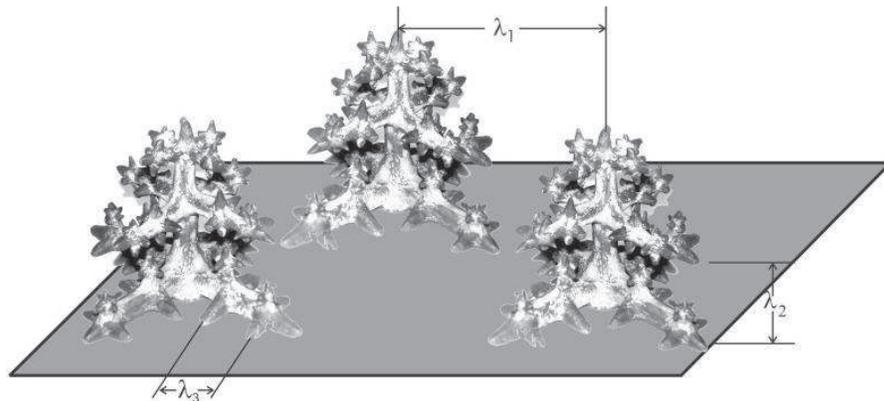


Figura 2.6. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) [Rosa, 2007].

Ao perfil de acumulação de soluto no líquido corresponde um perfil inverso da temperatura *liquidus* (T_L), para situações em que T_L diminui à medida que a concentração de soluto aumenta,

conforme esquema mostrado na Figura 2.7 (A), que apresenta uma região sombreada, em que o líquido à frente da interface encontra-se a temperaturas reais (T_{R2}), abaixo do perfil de temperaturas *liquidus*; portanto, está super-resfriado pelo efeito constitucional. Para impedir esse super-resfriamento e manter a interface na forma planar, é necessário que o gradiente do perfil real de temperaturas no líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperatura *liquidus* junto a essa interface, isto é, $T_{real} > T_{R1}$ na Figura 2.7 (B).

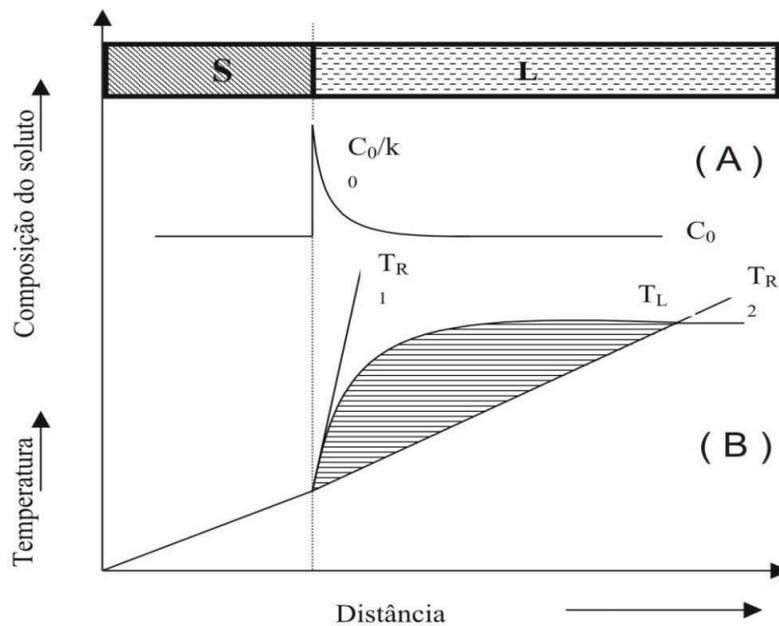


Figura 2.7. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (A) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e (B) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente à região super-resfriada constitucionalmente [Garcia, 2007].

2.2.1. Crescimento dendrítico

Anteriormente foi abordada a influência do teor de soluto ou do solvente como fator de instabilidade da interface S/L. A rejeição destes 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*. Essa instabilidade, dependendo do valor do SRC, dá origem a diferentes morfologias: planar, celular e dendrítica, conforme ilustrado na Figura 2.5. No entanto, a transição morfológica da interface planar a dendrítica não depende só do gradiente térmico G_L , ela está fortemente associada à diminuição da razão G_L/V_L , isto é, à medida que o valor dessa relação cair abaixo de um valor crítico a instabilidade da interface é inevitável e estruturas celulares e dendríticas serão formadas [Kurz e Fisher, 1992; Koseki e Flemings, 1995; Hunt e Lu, 1996; Trivedi, Liu e Simsek, 2001; Castro et al., 2001].

Na ilustração da Figura 2.8, quando uma liga binária diluída é solidificada, para baixos valores de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isto ocorre devido ao valor do SRC ser apenas suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface, e provoca a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado até uma distância em que o super-resfriamento é apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Ao crescer, essa protuberância rejeita o soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. A protuberância, nessas condições, adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, que passa de uma forma plana para uma rede de protuberâncias, como ilustra a Figura 2.8, conhecida como estrutura celular. Portanto, o crescimento de células regulares ocorre em velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica.

À medida que o valor de G_L/V_L , por exemplo, é reduzido devido à diminuição do gradiente de temperatura no líquido ou pela elevação da velocidade, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e o formato da célula começa a desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração denominada de cruz de malta, conforme ilustra a Figura 2.9. Nessas condições, os fatores cristalográficos exercem forte influência na formação das microestruturas que crescem segundo uma direção cristalográfica preferencial [Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz e Fisher, 1984 e 1992; Garcia, 2001; Ding e Tewari, 2002].

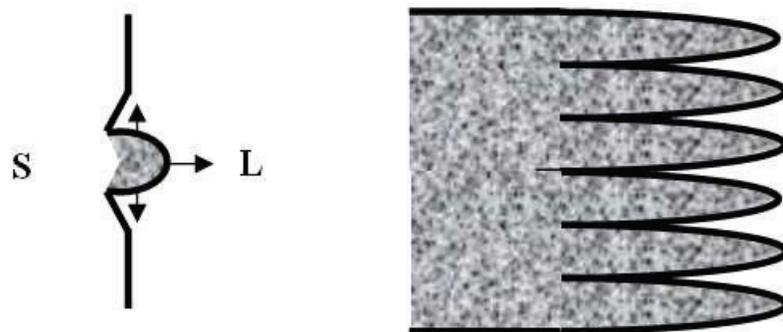


Figura 2.8. Configuração do desenvolvimento de uma interface celular [Garcia, 2007]

A transição microestrutural de celular para dendrítica é relativamente difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando a direção preferencial de crescimento é atingida [Ding e Colaboradores, 1996/1997; Yu e Colaboradores, 1999; Ding e Tewari, 2002] com os braços dendríticos secundários já perfeitamente definidos. Nessa faixa de transição, costuma definir-se a estrutura como celular/dendrítica embora essa situação só ocorra para estreitas faixas de valores de gradiente e de velocidade de deslocamento da interface. As Figuras 2.9 (c) e 2.10 apresentam, como exemplo da estrutura celular/dendrítica, o esquema representativo e uma microestrutura de uma liga Pb-Sb respectivamente. A estabilidade de uma interface plana, ou a passagem para condição de celular, celular/dendrítica e dendrítica, depende das variáveis que compõem o critério do super-resfriamento constitucional, na forma apresentada qualitativamente na Figura 2.11.

A Figura 2.11 apresenta a forma com que G_L/V_L influencia a instabilização da interface planar. Para uma liga de composição C_0 , constituída por uma estrutura planar, por exemplo, a mudança de estrutura para celular ou dendrítica pode ser conseguida pela imposição de um aumento gradativo da velocidade de solidificação ocasionando, conseqüentemente, a diminuição da razão G_L/V_L .

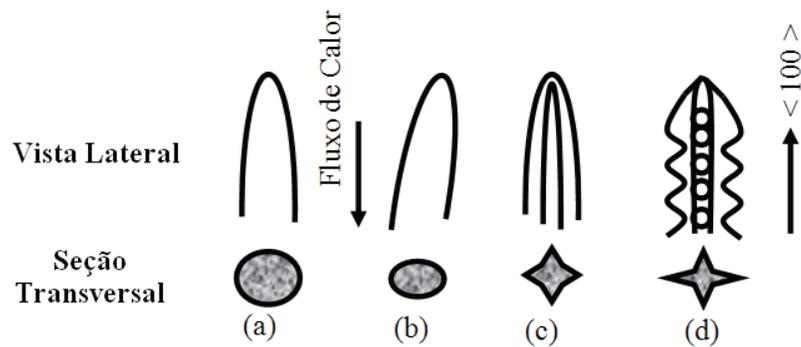


Figura 2.9. Mudança morfológica na estrutura de crescimento á medida que a velocidade é aumentada: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular/dendrítica; (d) crescimento dendrítico com início da formação de instabilidades laterais [Garcia, 2007].

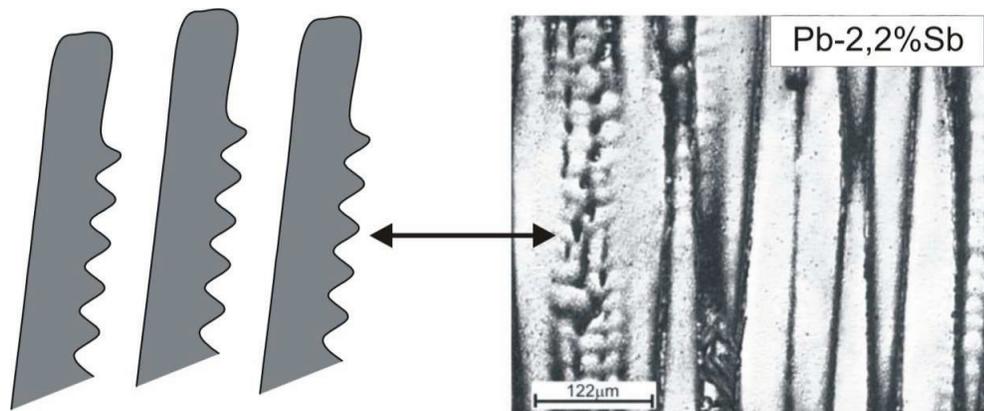


Figura 2.10. Esquema representativo de uma estrutura celular – dendrítica e micrografia da estrutura celular/dendrítica [Rosa, 2007].

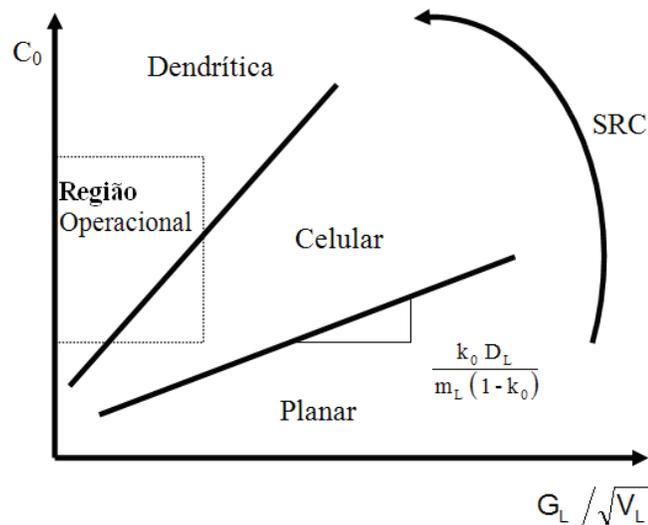


Figura 2.11. Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2007].

2.2.2. Leis de crescimento celular e dendrítico

A morfologia microestrutural exerce elevada influência sobre as propriedades mecânicas de ligas metálicas 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 o que favorece o comportamento mecânico. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação. Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas em que ocorre o processo de solidificação, daí a importância de se poder contar com uma forma quantitativa que permita expressar essa interdependência. A taxa de resfriamento está correlacionada com as variáveis térmicas da solidificação, como a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e o gradiente térmico (G_L), que por sua vez estão relacionados com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento (T_v) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde (h_i) e molde/ambiente (h_{amb}).

Uma interessante forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas consiste na análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos para ligas binárias [Okamoto e Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz e Fisher, 1984/1986/1989/1992; Trivedi, 1984; Hunt e Lu, 1996; Bouchard e Kirkaldy, 1997], fundamentados nesses sistemas de solidificação, foram desenvolvidos para examinar a influência dos parâmetros térmicos da solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Dentre os modelos propostos, somente os modelos de Hunt e Lu e Bouchard e Kirkaldy são 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 parâmetros térmicos de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.1).

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = C (G_L, V_L, \dot{T})^{-a} \quad (2.1)$$

em que:

C é uma constante que depende da composição química da liga e “a” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para diversas ligas [Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliot, 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 e Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin et.al, 1997; Lee et al., 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li e et al., 1998; Li e Beckermann, 1999; O’Dell, Ding e Tewari, 1999; Li, Mori e Iwasaki, 1999; Feng et al., 1999; Lima e Goldenstein, 2000; Yang et al., 2000; Rocha et al., 2000/2002/2003; Çardili e Gunduz, 2000; Drevet et al., 2000; Quaresma et al., 2000; 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 à frente da isoterma *liquidus*, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e \dot{T} é a taxa de resfriamento. A seguir, são sintetizados os principais modelos teóricos.

2.2.3. Modelos de crescimento celular, dendrítico primário e secundário

A Tabela 2.1 apresenta as previsões teróricas que preveem os crescimentos celulares, dendríticos primários e secundários.

Tabela. 2.1. Modelos matemáticos apresentados na literatura para crescimento celular e dendrítico [Adaptação de Rocha 2003].

Autor(es)	Modelo Matemático	Regime de Extração de Calor	Equação
Okamoto e Kishitake [1975]	$\lambda_1 = 2\varepsilon \left[\frac{-m_L D_L C_0 (1 - k_0)}{V_L G_L} \right]^{1/2}$	Estacionário	(2.2)
Hunt [1979]	$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 2,83 (\Gamma D_L m_L C_0 (1 - k_0))^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}$	Estacionário	(2.3)
Kurz e Fisher [1981]	$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 4,3 \left(\frac{\Gamma D_L \Delta T_0}{k_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}$	Estacionário	(2.4)
Trivedi [1984]	$\lambda_c = 6 \left(\frac{\Gamma D_L \Delta T_0}{k_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}$	Estacionário	(2.5)
Hunt e Lu [1996]	$\lambda_c = 4,09 k_0^{-0,745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} D_L^{0,39} V_L^{-0,39}$	Estacionário e Transitório	(2.6)
Hunt e Lu [1996]	$\lambda_1' = 0,07798 V'^{(a-0,75)} (V' - G')^{0,75} G'^{-0,6028} a = -1,131 - 0,1555 \log(G') - 0,007598 [\log G']^2 \lambda_1' = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2} \text{ e } V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T}$	Estacionário e Transitório	(2.7)
Bouchard e Kirkaldy [1997]	$\lambda_1 = a_1 \left(\frac{16 C_0^{1/2} G_0 \varepsilon \Gamma D_L}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \right)^{1/2}$	Estacionário	(2.8)

$\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2$, são, respectivamente, os espaçamentos dendríticos celular, primário e secundário;

m_L , a inclinação da linha *liquidus*;

D_L difusividade de soluto no líquido;

C_0 , composição de soluto da liga;

k_0 coeficiente de partição de soluto

V_L , velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, e

G_L , gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus*.

$G_0\epsilon$, parâmetro característico $\cong 600 \times 6 \text{ Kcm}^{-1}$ (valor definido para compostos orgânicos).

(Bouchard e Kirkaldy, 1997)

a_1 , fator de calibração do modelo

Γ , coeficiente de Gibbs-Thomson

2.2.3.1. Modelos de crescimento celular e dendríticos primários

Modelo de Okamoto e Kishitake (OK) – é um modelo simplificado, apresentado pela Equação (2.2), que correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos de solidificação. Okamoto e Kishitake [Okamoto e Kishitake, 1975] consideram o crescimento dos braços dendríticos secundários como placas que se tornam espessas com o decorrer da solidificação, e que não existe difusão no sólido. Esse modelo foi analisado recentemente através de resultados experimentais de solidificação direcional de ligas binárias Al-Ni Canté [Canté, 2009], e suas previsões teóricas superestimaram os valores experimentais.

Modelo de Hunt (H) - o modelo de Hunt [Hunt, 1979] foi o primeiro modelo desenvolvido para previsão teórica de espaçamentos celulares e dendríticos primários. Esse modelo descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da célula ou dendrita com a velocidade de crescimento (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}). Varias simplificações de natureza física e matemática, são levadas em consideração durante a elaboração do modelo: solidificação em regime de extração de calor estacionário; as dendritas crescem com a morfologia regular lisa no formato de uma elipse, assumida em trabalho anterior por Burden [Burden, 1974] e Hunt [Hunt, 1974], conforme mostra a Figura 2.12, bem como considera a forma de crescimento das células ou dendritas conforme esquema mostrado pela Figura 2.13, que sugere, que durante o seu crescimento a composição no líquido é homogênea na direção r , e a composição média no líquido é considerada a composição junto à interface sólido/líquido.

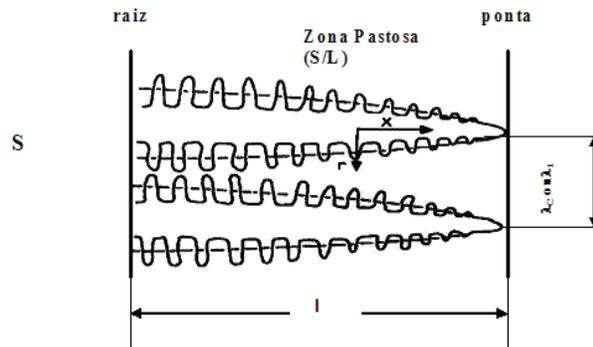


Figura 2.12. Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt [Hunt, 1979].

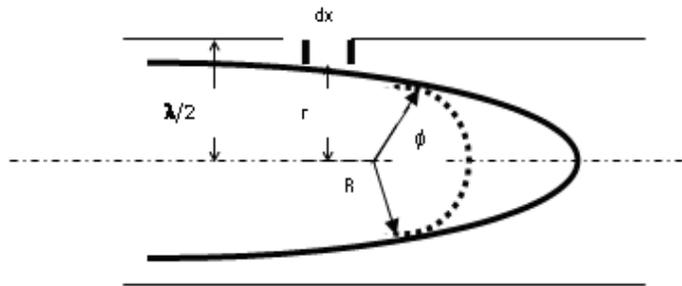


Figura 2.13. Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético da ponta da dendrita assumido por Hunt [Hunt, 1979].

Assim sendo, a expressão mostrada pela Equação (2.3) define o modelo teórico de Hunt, que correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos de solidificação.

Este modelo, que foi objeto de expressiva comprovação experimental [Lapin et al., 1997; Çardili e Gunduz, 2000; Gunduz e Çardili, 2002, Rocha, 2003; mais recentemente por Spinelli, 2005; Boeira, 2006; Rosa, 2007; e Canté, 2009] apresentou pela primeira vez que, ao contrário do que se admitia até então, os espaçamentos dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por G_L e V_L . A Equação (2.3) mostra que λ_1 é mais sensível às mudanças no gradiente

do que na velocidade ou composição. Recentemente, Rocha [Rocha, 2003], Peres [Peres, 2005] e Canté [Canté, 2009], trabalhando com ligas binárias de alumínio, Al-Cu, Al-Si e Al-Ni, respectivamente, validaram o presente modelo com seus resultados experimentais. Para ligas Al-Cu o modelo representou satisfatoriamente, resultando a simulação entre os valores mínimos e máximos dos resultados experimentais, para as ligas Al-Si e Al-Ni, os valores simulados subestimaram os valores experimentais.

Modelo de Kurz - Fisher (KF) Kurz e Fisher [Kurz e Fisher, 1981/1984/1986/1989/1992], também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função dos parâmetros térmicos da solidificação, expressado analiticamente pela Equação (2.4). Para formular essa correlação, os autores, igualmente a Hunt, adotaram o crescimento da ramificação dendrítica com morfologia semelhante a uma elipse, conforme o esquema apresentado pela Figura 2.13.

O modelo em questão foi validado com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário para ligas Pb-Sn [Çardili, 2000; Gundüz, 2002], e em regime transitório para ligas Sn-Pb [Rocha, 2003; Spinelli, 2005], Al-Cu [Rocha, 2003], Al-Ni [Canté, 2009], em alguns casos, superestimam e subestimam os dados teóricos calculados a partir do referido modelo, dependendo da composição da liga.

Modelo de Trivedi (T) - o modelo de Trivedi [Trivedi, 1984] foi desenvolvido baseado nas considerações assumidas por Hunt. Portanto, o resultado do modelo em questão é o modelo de Hunt modificado por uma constante L, que depende das perturbações harmônicas do sistema, cujo valor, assumido pelo autor, é igual a 28. O modelo de Trivedi é representado pela Equação (2.5). Esse modelo foi comprovado para condições de solidificação em regime estacionário para ligas Sn-Pb [Çardili e Gunduz, 2000] e para ligas Al-Cu [Gunduz e Çardili, 2002]. Spinelli [Spinelli, 2005] validou o respectivo modelo para ligas Sn-Pb, para condições transitórias, e os seus resultados experimentais representaram satisfatoriamente o modelo.

Modelo de Hunt-Lu (HL) - Hunt e Lu [Hunt e Lu, 1996] desenvolveram um modelo numérico que descreve os espaçamentos celulares e dendríticos primários para regimes

estacionário e transitório de extração de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade são levadas em consideração: transferência de calor é assumida em um campo de temperatura linear móvel; a energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema e; os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo desprezada a difusão no sólido. Esse modelo é representado por equações analíticas simplificadas, equações (2.6) e (2.7), que são os resultados de um ajuste ao modelo numérico e se baseiam no raio da ponta da célula ou dendrita.

Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados com resultados experimentais, os mesmos precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, representando uma faixa de valores de espaçamentos mínimos e máximos. Alguns estudos experimentais da literatura comparam seus resultados com o referido modelo para ligas de diferentes sistemas metálicos: Pb-Sb [Yu et al., 1999; O'Dell et al., 1999; Ding et al., 1997], Al-Zn [Lin et al., 1999; Feng et al., 1999], Al-Cu [Gundüz e Çardili, 2002; Trivedi et al., 2001; Quaresma et al. 2000], Cu-Sn [Tiedje, 1996], Al-Si-Cu [Rios e Caram, 1997] e com boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos. Entretanto, Gundüz et al. [Gundüz, 2002] verificam que, para ligas de Al-Cu, a concordância boa é restrita a valores intermediários de velocidade; abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades o modelo não representa bem os resultados experimentais. Rosa et al. [Rosa, 2006], analisaram os espaçamentos celulares para ligas Pb-Sb e constataram que os resultados experimentais superestimam os valores previstos pelo modelo de Hunt-Lu. Em outro trabalho Rocha [Rocha, 2003 A] constata que para ligas do sistema Sn-Pb, os valores experimentais para o espaçamento celular também superestimaram os valores previstos pelo referido modelo. Para o crescimento dendrítico primário, Rocha et al. [Rocha, 2003 B] verificam, para ligas Sn-Pb, que os valores experimentais apresentam-se inferiores aos valores obtidos pelo modelo de Hunt-Lu; já para ligas hipoeutéticas Al-Si, verifica-se que os resultados experimentais mostram concordância com os valores previstos pelo modelo de Hunt-Lu, [Peres, 2004].

Modelo de Bouchard – Kirkaldy (BK) – Bouchard e Kirkaldy [Bouchard e Kirkaldy, 1997] desenvolveram um modelo que denominaram de semi-empírico, correlacionando o espaçamento dendrítico primário com os parâmetros térmicos de solidificação para condições de

extração de calor em regime transitório, que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O respectivo modelo é representado pela Equação (2.8). Este modelo foi comprovado experimentalmente para ligas Al–Cu [Quaresma et al. 2000], solidificadas em regime transitório de extração de calor, e superestimou os dados experimentais quando utilizado o mesmo valor de a_1 sugerido por Bouchard-Kirkaldy (BK). Peres [Peres et al. ,2004] constataram que os valores experimentais de espaçamentos dendríticos primários, para ligas hipoeutéticas Al-Si solidificadas em condições estacionárias, estão abaixo dos previstos pelo modelo BK. Já para ligas do sistema Sn-Pb, os resultados experimentais apresentam uma boa concordância com o dado modelo, para condições transitórias de solidificação Rocha [Rocha, 2003B]. Para ligas Al-Cu Rocha [Rocha, 2003] os resultados experimentais representaram satisfatoriamente o modelo quando utilizado o valor de a_1 proposto pelos autores para esse sistema de ligas.

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores de λ_1 , existem controvérsias na literatura. Edvanderon [Edvanderon et al. 1976], Spittle [Spittle et al. 1979], afirmam que λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto. Outros afirmam justamente ao contrário, como é o caso de Flemings [Femings, 1974], Young [Young et al., 1975], Okamoto [Okamoto et al., 1975], Bouchard e Kirkaldy [Bouchard e 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 [McCartney et al, 1981], por exemplo, encontraram experimentalmente uma equação de λ_1 diretamente proporcional ao teor de silício, conforme mostra a Equação (2.9):

$$\lambda_1 = 272 (G_L)^{-0.55} \cdot (V_L)^{-0.28} \cdot (C_0)^{0.32} \quad (2.9)$$

em que,

C_0 é o teor de Si na liga Al–Mg–Si.

Em trabalhos mais recentes, para ligas Sn-Pb [Rocha, 2003(A) e (B) e Spinelli, 2005], Rocha, trabalhando com solidificação ascendente, encontrou valores menores de λ_1 quando aumentou o teor de Pb. Por outro lado, Spinelli, em condições de solidificação descendente, não observou variações significativas nos valores de λ_1 quando aumentou o teor de Pb. No entanto,

Rocha [Rocha,2003 (C)] para ligas Al-Cu, encontrou uma única lei de crescimento capaz de representar os valores de λ_1 quando variou o teor de cobre para várias ligas Al-Cu na faixa hipoeutética de composições.

A Tabela 2.2, apresenta de maneira geral os resultados experimentais desenvolvidos pelos trabalhos de Rocha, Peres, e Canté, os quais desenvolveram seus trabalhos para ligas de alumínio, em condições transitórias de extração de calor:

Tabela 2.2. Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos primários para ligas binárias de alumínio.

Autor	Liga	Lei	Equação
Rocha 2003	Al-5%Cu Al-8%Cu Al-15%Cu	$\lambda_1 = 2 \left(\frac{\dot{T}}{5} \right)^{-0,55}$	2.10
Peres (2005)	Al-3%Si Al-5%S Al-7%Si Al-9%Si	$\lambda_1 = 2 \left(\frac{\dot{T}}{220} \right)^{-0,55}$	2.11
Canté (2009)	Al-1,0%Ni Al-2,5%Ni Al-3,0%Ni Al-4,7%Ni Al-5,0%Ni	$\lambda_1 = 1 \left(\frac{\dot{T}}{100} \right)^{-0,55}$, para 2,5% de Ni; e $\lambda_1 = 2 \left(\frac{\dot{T}}{220} \right)^{-0,55}$, para as demais composições de Ni.	2.12

Observa-se pela Tabela 2.2 que as leis experimentais de crescimento dendrítico primário para ligas Al-Cu apresentam-se em forma de potência (Equação 2.1) com o valor de “a” único de -0,55 e C igual a 250. Já para ligas de Al-Si e Al-Ni encontrou-se “C” igual a 220, exceto para a liga Al-2,5%Ni que apresentou um valor de C é igual a 100. Essa variação é atribuída pelo autor à variação do calor latente das ligas hipoeutéticas Al-Ni, que decresce com o aumento da concentração de Ni, atingindo um mínimo por volta de 2,5% de Ni e aumentando a seguir com a concentração do soluto até atingir a concentração eutética. Isto se reflete nos valores de λ_1 , já que o calor latente, L, é diretamente proporcional ao coeficiente de Gibbs-Thomson, Γ , que conforme mostrado pelas equações da Tabela 2.1 é diretamente proporcional a λ_1 .

2.2.4. Modelos de crescimento dendrítico secundário

Os espaçamentos secundários, assim como verificado para os espaçamentos celulares e dendríticos primários, são também fortemente influenciados pelas condições térmicas e constitucionais. Esses espaçamentos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento (\dot{T}) e da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) e aumentam com o tempo local de solidificação (t_{SL}). Ao contrário do que ocorre com o espaçamento primário, onde existem controvérsias a respeito do efeito da concentração de soluto no valor do espaçamento dendrítico, há um consenso na literatura de que o espaçamento secundário diminui com o aumento do teor de soluto para ligas hipoeutéticas. De maneira geral pode-se representar o espaçamento dendrítico secundário pela Equação (2.13).

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

A Tabela 2.3 apresenta algumas equações experimentais (2.14) a (2.17) que descrevem o crescimento de ramificações dendríticas secundárias, indicando inclusive o valor de n , que geralmente é encontrado entre 0,3 e 0,44, e da constante C que é dependente da composição química da liga.

Tabela 2.3. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Garcia, 2007].

Ligas (% em peso)	Equações Experimentais λ_2 [μm]; t_{SL} [s]; \dot{T} [K/s]
Al- 4,5%Cu	$\lambda_2 = 7,5 (t_{SL})^{0,39}$ (2.14)
Al-Si	$\lambda_2 = C (t_{SL})^{0,43}$ ($C = 11,5$ a $15,3$) (2.15)
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15,8 (t_{SL})^{0,44}$ (2.16)
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = 146(\dot{T})^{-0,3}$ (2.17)

A respeito dos modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários, a literatura, conforme sintetizado na Tabela 2.4, destaca as equações (2.18) a (2.22) desses modelos. A maioria dos modelos apresentados pela tabela é para condições de extração de calor em regime

estacionário, exceto o modelo proposto por Bouchard e Kirkaldy [Bouchard e Kirkaldy, 1997], que faz uma abordagem teórica envolvendo condições estacionárias e transitórias para a solidificação. Esse último modelo também é o único que não considera o fenômeno do engrossamento do braço secundário assim como independe do gradiente térmico, apresentando como única variável do controle do crescimento secundário a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, definida na equação do modelo por V_L .

Tabela 2. 4. Modelos teóricos de crescimento dendrítico secundário (EDS).

Autores	Modelo
Kurz e Fisher [1984; 1992]	$\lambda_2 = 5,5(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.18)
Feurer [1977]	$\lambda_2 = 4,36(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.19)
Mortensen [1991]	$\lambda_2 = C_1(t_{SL})^{1/3}$ (2.20)
Bouchard-Kirkaldy [1997]	$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[\frac{4\sigma_{SI}}{C_0(1-k_0)^2 L_V} \left(\frac{D_L}{V_L} \right)^2 \right]^{1/3}$ (2.21)
Rappaz e Boettinger (1999)	$\lambda_2 = 5,5(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.22)

Os valores de M e C_1 , indicados nas equações da Tabela 2.4, são determinados, respectivamente, para cada modelo, a partir das expressões:

$$M[Kurz \& Fisher] = \frac{\Gamma D_L}{(1-k_0)m_L(C_0 - C_{Lmax})} \ln\left(\frac{C_{Lmax}}{C_0}\right), \quad (2.23)$$

$$M[Feurer] = \frac{2\sigma D_L T_L}{L(1-k_0)m_L(C_0 - C_{Lmax})} \ln\left(\frac{C_{Lmax}}{C_0}\right), \quad e \quad (2.24)$$

$$C_1 = \left[\frac{27\Gamma D_L}{4C_L m_L (1-k_0) f_S (1-\sqrt{f_S})} \right]^{1/3}, \quad (2.25)$$

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

$$f_s = 1 - \left[\frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right]^{\left(\frac{1}{k_0 - 1} \right)} \quad (2.26)$$

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

$$M[Rappaz e Boettinger] = \frac{-\Gamma}{\sum_{j=1}^n m_j(1-k_j)(c_{fj}-c_{oj})D_j} \ln \left[\frac{\sum_{j=1}^n m_j(1-k_j)c_{fj}/D_j}{\sum_{j=1}^n m_j(1-k_j)c_{oj}/D_j} \right] \quad (2.27)$$

Onde: c_f é a composição do final do líquido, isto é, sempre assumir a do eutético, e o subscrito j são os valores que devem ser acrescentados na equação para cada componente que compõe a liga.

Vale destacar que o modelo de Rappaz [Rappaz e Boettinger1999] é o único existente na literatura para ligas multicomponentes e para regime estacionário de extração de calor, e foi validado pela primeira vez pelos autores para a liga ternária Al-1%Mg-1%Si, e recentemente por Easton [Easton et al ,2010] para ligas de alumínio multicomponentes das séries 1050, 2014, 3003, 5083, 6060, 6061 e 6082. Foram encontrados valores de n , equação 2.13, variando entre 0,33 a 0,5.

2.2.5. Modelos de crescimento dendrítico terciário

Não existem modelos teóricos bem como são quase inexistentes, na literatura, estudos experimentais que visam a quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) em função de variáveis térmicas de solidificação. Sabe-se que, como parte integrante da rede dendrítica, esses espaçamentos, igualmente aos primários e secundários, exercem influência sobre as propriedades dos materiais fundidos. Em trabalho recente, Sá et al. [Sá et al, 2004], utilizando um sistema de solidificação unidirecional refrigerado a água em regime transitório de extração de calor, obtiveram para ligas hipoeutéticas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu expressões experimentais para λ_3 em função de V_L e de \dot{T} . Os resultados obtidos permitiram a determinação de uma correlação entre a composição química e os parâmetros térmicos (V_L e \dot{T}) capaz de indicar condições de solidificação para o surgimento das ramificações terciárias nas estruturas dendríticas. Gurgel [Gurgel, 1993], utilizando um sistema de solidificação Bridgman para regime estacionário de extração de calor, em ligas hipoeutéticas Al-Si, determinou uma lei experimental de variação de λ_3 em função do tempo local de solidificação, dado por:

$$\lambda_3 = 10(t_{SL})^{1/3} \quad (2.28)$$

Mais recentemente Rosa [Rosa, 2007] utilizando dois sistemas de solidificação unidirecional vertical refrigerados à água, ambos em regime transitório de extração de calor, um ascendente e o outro descendente, obteve para ligas hipoeutéticas Al-Si leis empíricas em função de \dot{T} .

A Tabela 2.5, apresenta de maneira geral os resultados experimentais desenvolvidos pelos trabalhos de Sá e Rosa, os quais desenvolveram seus trabalhos para ligas de alumínio:

Tabela 2.5. Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos terciários para ligas binárias de alumínio.

Autor	Liga	Lei	Equação
Sá et al., (2004) Solidificação vertical ascendente	Al-5%Cu Al-8%Cu Al-10%Cu Al-15%Cu	$\lambda_3 = 5 \left(\frac{\dot{T}}{5} \right)^{-0.5}$	2.29
Rosa, (2007) Solidificação vertical descendente	Al-5%Si Al-7%Si Al-9%Si	$\lambda_3 = 1 \left(\frac{\dot{T}}{8} \right)^{-0.5}$	2.30

2.3. Macrossegregação e Porosidade na Solidificação

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

- a) contração devido à solidificação;

b) diferenças de massa específica causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças em composição;

c) forças de origem externa ao sistema metal/molde;

d) formação de bolhas de gás; e

e) deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão aplicada;

A macrossegregação é avaliada normalmente pela relação:

$$\Delta\bar{C} = \bar{C}_s - C_0 \quad (2.31)$$

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

$$\frac{C_{m\acute{a}x}}{C_{m\acute{i}n}} \text{ ou } \frac{(C_{m\acute{a}x} - C_{m\acute{i}n})}{C_0} \quad (2.32)$$

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

$$\frac{\bar{C}_s}{C_0} \cdot 100 \quad (2.33)$$

que é adimensional e expresso em percentagem.

A segregação é considerada positiva quando $\bar{C}_s > C_0$ e negativa quando $\bar{C}_s < C_0$.

Os modelos teóricos de macrossegregação são dependentes de parâmetros microestruturais como espaçamentos dendríticos primários e secundários, tendo em vista suas vinculações com o coeficiente de permeabilidade na zona pastosa. A microestrutura e tipos de distribuição final de composição dependem das condições de transferência de calor durante a solidificação [Garcia,

2009; Osório, 2008]. Diversos estudos na literatura examinaram os perfis de macrossegregação para ligas binárias. Flemings [Flemings et.al. 1968] propuseram um modelo que assume que o líquido é movido apenas por contração na solidificação, a difusão foi omitida e os gradientes de temperatura e distribuições de velocidades foram medidas ou simuladas. Em um artigo recente, um modelo analítico de solidificação foi acoplado à equação de redistribuição local de soluto, permitindo uma descrição analítica completa da variação posicional da segregação como função dos parâmetros térmicos de solidificação [Ferreira, 2003]. Diferentes abordagens de modelagem numérica também foram utilizadas na determinação do perfil de segregação inversa [Diao, 1993; Voller, 1995]. No caso da solidificação unidirecional vertical ascendente, na qual o enriquecimento de soluto causa um aumento na densidade do líquido interdendrítico, a convecção natural devido às variações de densidade não é nem causada pelas diferenças de temperatura, uma vez que a fundição vertical é arrefecida no fundo do lingote, nem pelo líquido enriquecido em soluto, o qual é mais denso que o líquido original. A segregação inversa será afetada não somente pela contração na solidificação, mas também favorecida pelo líquido interdendrítico mais pesado, já que a força gravitacional ajudará a preencher de líquido os canais interdendríticos, produzindo maiores concentrações de soluto em regiões próximas ao fundo do lingote.

Estudos da solidificação transitória de ligas ternárias relacionadas à evolução microestrutural, segregação de soluto e formação de porosidade são bastante escassos [Atwood, 2003; Voller, 2004]. A principal dificuldade é relacionada à determinação do modo de solidificação da liga ternária e das fases intermediárias e reações e acoplamento delas ao modelo. Ferreira e co-autores propuseram um esquema numérico para simular a segregação inversa na solidificação transitória de uma liga Al-Cu, considerando a falta de fases e reações intermediárias [Ferreira et al., 2004].

Neste trabalho, um modelo de solidificação é apresentado aplicado à solidificação das ligas Al-6Cu-1Si e Al-6Cu-4Si considerando fases e reações intermediárias. Experimentos com solidificação unidirecional transitória foram planejados a fim de obter o coeficiente transiente de transferência de calor na interface metal/molde e perfis experimentais de segregação de cada componente soluto a ser determinado.

Estudos sobre a solidificação em regime transiente de ligas ternárias relacionados a parâmetros microestruturais, modelagem de solidificação, segregação de soluto e formação de porosidade são relativamente escassos na literatura [Lee, 2003; Wang, 1993]. A principal dificuldade está relacionada à determinação do caminho da solidificação ternária e das reações em fases intermediárias, que devem ser acopladas ao modelo. A macrosegregação é crítica para se determinar a porosidade ao longo do comprimento do lingote devido ao impacto que ela causa na densidade local. Ferreira e co-autores propuseram um esquema numérico para simular a solidificação em regime transiente de uma liga Al-Cu para análise de segregação inversa, considerando a ausência de fases intermediárias e reações Ferreira [Ferreira et al., 2004]. Tsoukalas [Tsoukalas, 2008] aplicou um método baseado em algoritmos genéticos para determinar os parâmetros de processo otimizados em um ambiente real da indústria que levavam ao mínimo de porosidade em peças fundidas sob pressão de Al-9,5Si-3Cu.

Neste trabalho, um modelo que leva em conta fases intermediárias e reações é usado para simular o perfil de macrosegregação e a formação de microporosidade ao longo do comprimento de lingotes de ligas ternárias Al-6Cu-1Si e Al-6Cu-4Si. O padrão de segregação simulado é verificado com os valores de medições experimentais e é utilizado no cálculo teórico da densidade local como função do conteúdo de soluto ao longo do comprimento do lingote. A composição local é utilizada como um parâmetro de entrada para simulações da evolução de microporosidade, que é comparada com a distribuição de poros experimental. O efeito de uma grande concentração de Fe em regiões próximas à superfície resfriada (que foram contaminadas pelo aço do molde) sobre a formação de porosidade local é também examinado.

2.3.1. Modelo numérico

O modelo numérico utilizado para simular o perfil de macrosegregação durante a solidificação é baseado em um modelo proposto anteriormente por [Voller, 1998; Swaminathan, 1997] e modificado por Boeira et al. [Boeira, 2006, 2009], para lidar com a formação de microporosidade. Para tempos $t < 0$, a liga fundida está na concentração nominal C_0 , e contida em um molde bidimensional isolado definido por $0 < x < X_b$ e $0 < y < Y_b$.

No desenvolvimento da solução numérica (campos acoplados térmico e de soluto), as seguintes premissas foram consideradas:

- a) a região é bidimensional, definida por $0 < x < X_b$ e $0 < y < Y_b$, onde Y_b é um ponto distante removido da região de segregação;
- b) a região de segregação não se mantém livre de porosidade;
- c) a fase sólida é estacionária, isto é, uma vez formada, possui velocidade nula;
- d) devido à natureza veloz da difusão de calor e massa no líquido, a concentração do líquido C_l , a temperatura T , a densidade do líquido ρ_l e a velocidade do líquido u_l são consideradas constantes dentro de um volume elementar representativo [Lee, 2003];
- e) o coeficiente de partição k_0 e a inclinação da linha *liquidus* m_L podem ser considerados tanto constantes ou variáveis e obtidos a partir das bases de dados do ThermoCalc;
- f) condições de equilíbrio são encontradas na interface sólido-líquido, isto é, nesta interface temos:

$$T = f(C_L^{Cu}, C_L^{Si}) \quad \text{e} \quad C_S^* = k_0 C_L \quad (2.34)$$

onde T é a temperatura de equilíbrio, C_L é a concentração do líquido, C_S^* é a concentração de sólido na interface;

- g) os calores específicos c_s , c_L , c_{eutS} , c_{eutL} , as condutividades térmicas k_s , k_L , k_{eutS} , k_{eutL} e as densidades ρ_s , ρ_L , ρ_{eutS} e ρ_{eutL} são constantes em cada fase, mas descontínuas entre as fases sólida e líquida. O calor latente de formação de cada fase ΔH_1 , ΔH_2 e ΔH_{eut} são tomados como a diferença entre as entalpias das fases;

- h) a resistência térmica do metal/molde varia com o tempo e é incorporada em um coeficiente global de transferência e calor definido por h_g .

O programa ThermoCalc foi utilizado para gerar os diagramas de fases no equilíbrio. Através da interface ICAPI do ThermoCalc para Intel Visual Fortran, é possível obter e gravar

dados do ThermoCalc antes de qualquer simulação numérica de ligas multicomponentes, procedimento este que acarreta maior precisão nos dados do diagrama de fases. Os diagramas de fases pseudobinários em função das concentrações de Cu, Si e H e as superfícies do diagrama de fases do sistema hipoeutético Al-Cu-Si obtidos através desta rotina são apresentados nas Fig. 2.14 e Fig. 2.15, respectivamente.

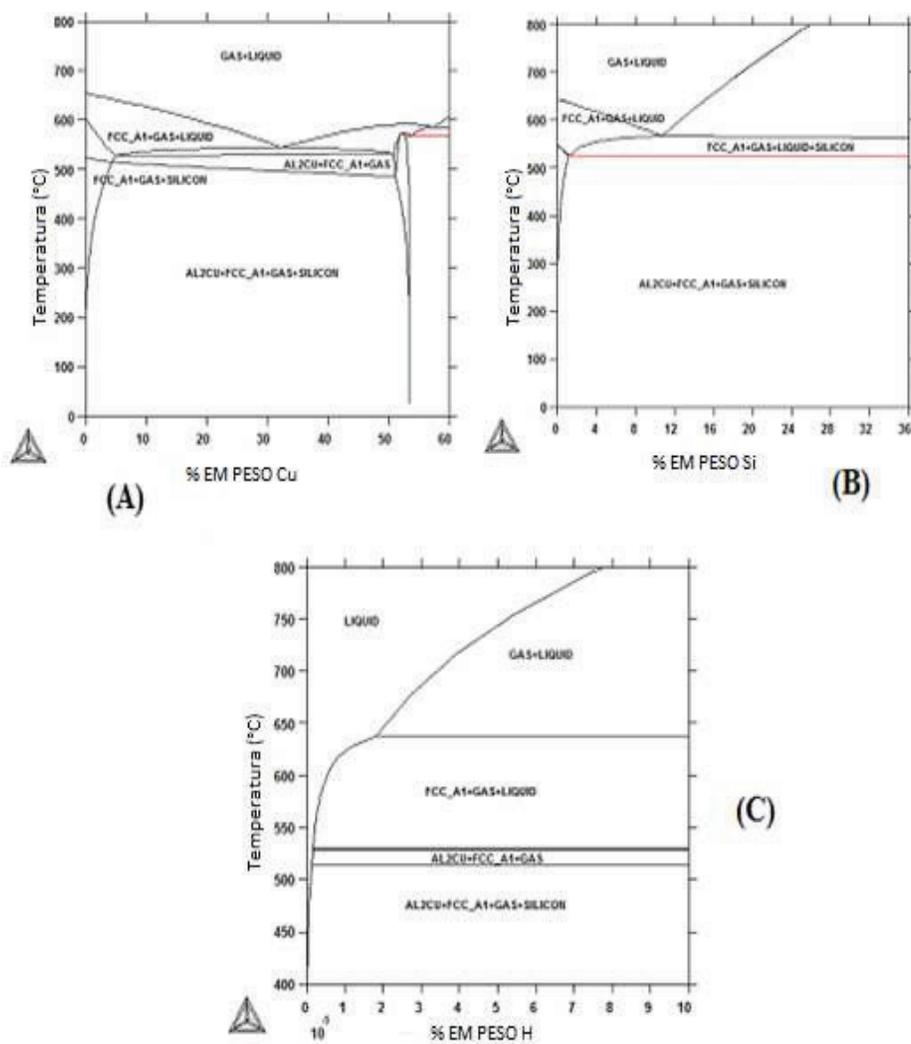


Figura 2.14 Sistema Al-Cu-Si-H. Diagrama de fase pseudo binário às funções de Cu (A), de Si (B) e do H (C) [Ferreira, 2004]

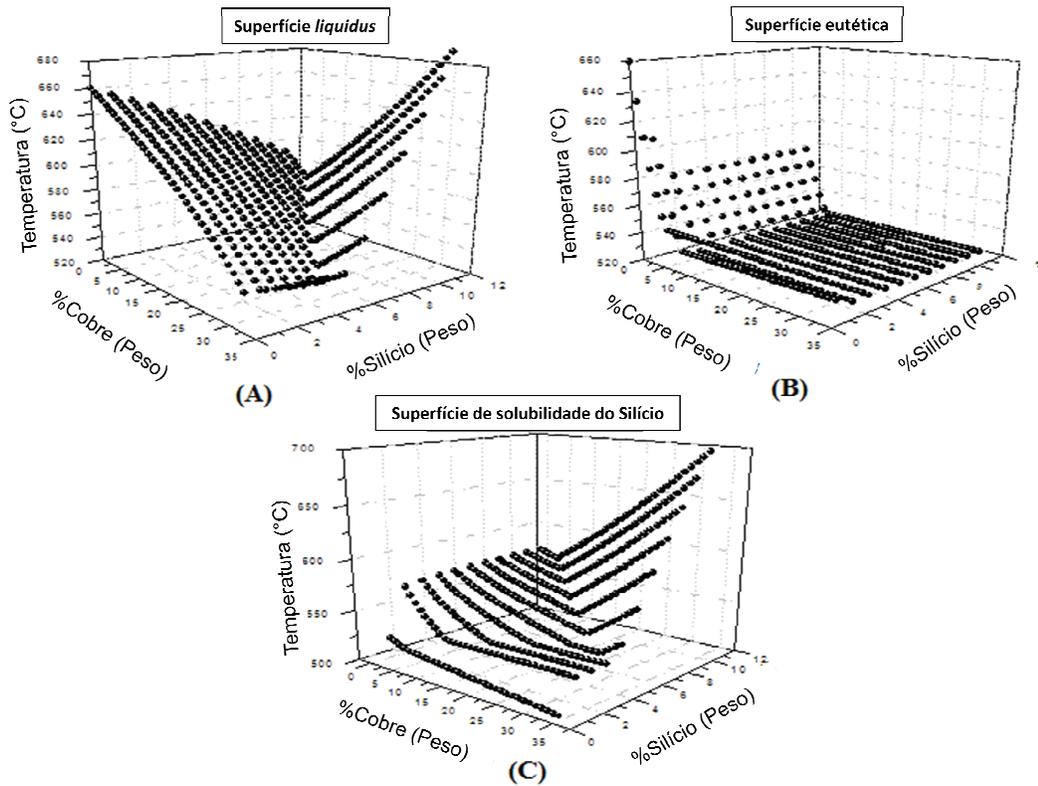


Figura 2.15. Sistema Al-Cu-Si-H. Diagrama de fases de superfícies. Superfície liquidus (A). Superfície eutética (B) e superfície de solubilidade do Si (C) [Ferreira, 2004]

Considerando as premissas apresentadas anteriormente, as equações da mistura para solidificação com multicomponentes são apresentadas a seguir:

Massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (2.35)$$

Momento x

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} u) + \frac{\partial P}{\partial x} = \nabla \cdot \left(\mu_L \frac{\rho}{\rho_L} \nabla u \right) - \frac{\mu_L}{K_x} (u - u_s) + \rho g_x \quad (2.36)$$

Momento y

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} v) + \frac{\partial P}{\partial y} = \nabla \cdot \left(\mu_L \frac{\rho}{\rho_L} \nabla v \right) - \frac{\mu_L}{K_Y} (v - v_S) + \rho g_Y \quad (2.37)$$

g_X e g_Y , dependendo do número de espécies, podem ser escritos como

$$g_{X,Y} = g_0 \sum_{Cu, Si} [\beta_S^i (C_l^i - C_{l,0}^i) + \beta_T^i (T - T_0)] \quad (2.38)$$

e, em nossa configuração atual, $g_X = 0$.

Energia

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho c_P T) + \nabla \cdot (\rho c_P \mathbf{V} T) = \nabla \cdot (k \nabla T) - \frac{\partial}{\partial t} (\Delta H_f \rho_S g_S) \quad (2.39)$$

Espécies

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho C^{Cu}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} C^{Cu}) &= \nabla \cdot (\rho D^{Cu} \nabla C^{Cu}) + \nabla \cdot [\rho D^{Cu} \nabla (C_l^{Cu} - C^{Cu})] \\ &- \nabla \cdot [\rho (\mathbf{V} - \mathbf{V}_S) (C_l^{Cu} - C^{Cu})] \end{aligned} \quad (2.40a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho C^{Si}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} C^{Si}) &= \nabla \cdot (\rho D^{Si} \nabla C^{Si}) + \nabla \cdot [\rho D^{Si} \nabla (C_l^{Si} - C^{Si})] \\ &- \nabla \cdot [\rho (\mathbf{V} - \mathbf{V}_S) (C_l^{Si} - C^{Si})] \end{aligned} \quad (2.40b)$$

Densidade da Mistura

$$\rho = \int_0^{1-g_l} \rho_S d\alpha + g_l \rho_l \quad (2.41)$$

Densidade da Mistura de Soluto

$$\rho C = \int_0^{1-g_l} \rho_S C_S d\alpha + g_l \rho_l C_l \quad (2.42)$$

e as variáveis são definidas por:

$$\mathbf{V} = g_l \mathbf{V}_l + g_S \mathbf{V}_S \quad (2.43)$$

$$g = g_l + g_S + g_g \quad (2.44)$$

$$f = f_l + f_S + f_g \quad (2.45)$$

$$k = k_S g_S + k_l g_l + k_g g_g \quad (2.46)$$

$$\rho = \rho_S g_S + \rho_l g_l + \rho_g g_g \quad (2.47)$$

$$f_S = \frac{g_S \rho_S}{\rho}, f_l = \frac{g_l \rho_l}{\rho}, f_g = \frac{g_g \rho_g}{\rho} \quad (2.48)$$

$$c_P = c_{PS} f_S + c_{Pl} f_l + c_{Pg} f_g \quad (2.49)$$

$$D^{Cu} = D_S^{Cu} f_S + D_l^{Cu} f_l \quad (2.50)$$

$$D^{Si} = D_S^{Si} f_S + D_l^{Si} f_l \quad (2.51)$$

em que g_l , g_S e g_g são as frações de volume líquido, sólido e gasoso, f_l , f_S e f_g são as frações de massa líquida, sólida e gasosa, u e v são as velocidades médias do fluido em um volume, D_l e D_S são os coeficientes de difusão de massa líquida e sólida, k_l , k_S e k_g são as condutividades térmicas do líquido, do sólido e do gás, c_{Pl} , c_{PS} e c_{Pg} são as capacidades térmicas líquida, sólida e gasosa, e finalmente, ρ_l , ρ_S e ρ_g são as densidades do líquido, do sólido e do gás.

Um modelo de microescala é utilizado para extrair valores nodais de concentração de líquido C_i de cada campo de densidade de soluto $(\rho C)^\zeta$, onde $\zeta = Cu, Si$. A variável chave neste cálculo é a fração de líquido nodal calculada no passo anterior. Uma discussão detalhada foi anteriormente apresentada por Voller [Voller, 1998], onde a aplicação do modelo de retro-difusão proposto por Wang e Beckermann [Wang e Beckermann, 1993] é sugerida.

As concentrações líquidas locais das espécies são dadas por:

$$[C_L^{Cu}]_P = \frac{[\rho C]_P^{Cu} - [\rho C]_P^{Cu,old} + [\rho_L g_P^{old} + \beta^{Cu} \rho_S (1 - g_P^{old}) k_0^{Cu}] [C_L^{Cu}]_P^{old}}{\rho_L g_P^{n+1} + \beta^{Cu} \rho_S (1 - g_P^{n+1}) k_0^{Cu} + (1 - \beta^{Cu}) \rho_S k_0^{Cu} (g_P^{old} - g_P^{n+1})} \quad (2.52a)$$

$$[C_L^{Si}]_P = \frac{[\rho C]_P^{Si} - [\rho C]_P^{Si,old} + [\rho_L g_P^{old} + \beta^{Si} \rho_S (1 - g_P^{old}) k_0^{Si}] [C_L^{Si}]_P^{old}}{\rho_L g_P^{n+1} + \beta^{Si} \rho_S (1 - g_P^{n+1}) k_0^{Si} + (1 - \beta^j) \rho_S k_0^{Si} (g_P^{old} - g_P^{n+1})} \quad (2.52b)$$

2.3.2. Macrossegregação normal

Consiste no mecanismo mais simples de segregação de longo alcance e ocorre com uma interface sólido/líquido macroscopicamente plana. É facilmente descrito pelo conjunto de

equações de redistribuição de soluto. Há dois tipos principais de segregação normal e são distinguíveis através da distribuição de soluto imediatamente à frente da interface sólido/líquido e originam padrões diferentes de segregação, conforme apresentado na Figura 2.16.

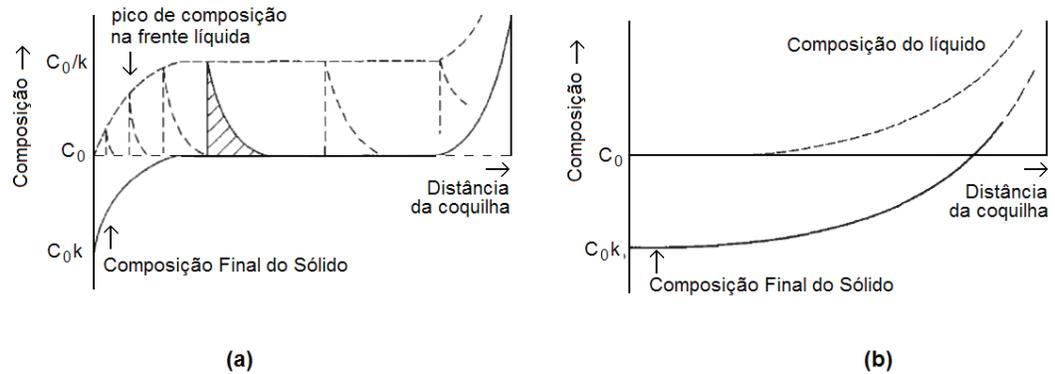


Figura 2.16. Tipos de perfis de segregação de uma solidificação direcional com frente macroscopicamente plana sendo (a) resultado da imobilidade do soluto na frente de solidificação e (b) soluto redistribuído no líquido remanescente [Adaptado de Campbell, 2003].

O centro de lingotes e/ou peças industriais, de ligas com $k_0 < 1$ apresentará uma concentração de soluto muito mais elevada que a da superfície, decorrente da rejeição de soluto na interface sólido/líquido com a acumulação desse soluto no final da solidificação na região central da peça. A análise da Equação 2.53 [Garcia, 2007] mostra que o grau de segregação normal aumenta com a diminuição da velocidade de crescimento v ou da espessura da camada limite de difusão δ ($k_{ef} \rightarrow k_0$). Esta diminui com a intensidade do movimento do líquido e varia de 0,1 a 1 mm para o caso de crescimento de monocristais. Na Equação 2.53, k_{ef} é o coeficiente de partição efetivo e D é o coeficiente de difusão de soluto:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(-\frac{v\delta}{D}\right)} \quad (2.53)$$

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

em uma concentração maior do que a concentração média, ou seja, em uma segregação positiva. Por outro lado, caso a velocidade seja subitamente diminuída, somente por um determinado intervalo de tempo, ocorre o inverso e surge uma região de segregação negativa, conforme indicado no esquema da Figura 2.17. Caso ocorram alterações periódicas em v ou em δ , o perfil de segregação também é modificado periodicamente, e apresenta uma seqüência de regiões de segregação positiva ou negativa, denominadas bandeamento ou contornos de solidificação.

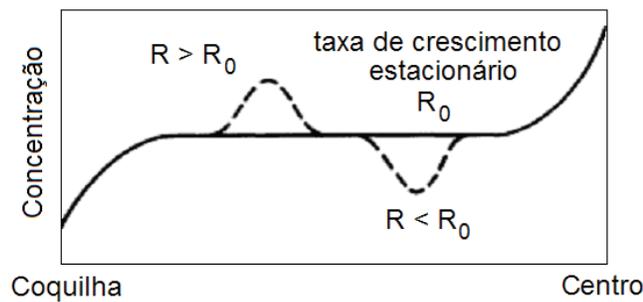


Figura 2.17. Perfil de segregação na solidificação com frente plana e ausência de redistribuição de soluto à frente da interface sólido/líquido e alterações na velocidade de deslocamento [Adaptado de Metals Handbook, 1998].

2.3.3. *Macrossegregação por gravidade*

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

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

2.3.4. Macrossegregação inversa

Quando uma liga que apresenta coeficiente de partição de equilíbrio menor que a unidade ($k_0 < 1$) solidifica, espera-se que a última fração de líquido remanescente seja rica em soluto. Todavia, em condições de apreciável crescimento dendrítico, os canais interdendríticos contêm líquido com elevada concentração de soluto devido à difusão lateral deste elemento constituinte da liga. Para a maioria dos metais, ocorre contração durante a solidificação e o líquido interdendrítico com elevado teor de soluto é compelido a escoar buscando regiões mais frias do sistema, ou seja, em direção à raiz das dendritas, produzindo concentração de soluto anormal nas regiões mais externas do lingote. Esta condição é denominada de segregação inversa, porque a distribuição de soluto é oposta àquela esperada para a segregação normal onde o centro do lingote pode apresentar teores de soluto maiores que a periferia, Na Figura 2.18, apresenta-se um exemplo de segregação inversa em um lingote de Al4,1%Cu [Metals Handbook, 1998]. A segregação inversa é causada principalmente pela contração de solidificação, e favorecida pelas baixas taxas de resfriamento, por amplos intervalos de solidificação e por espaçamentos dendríticos grosseiros [Flemings, 2000]. Nas regiões adjacentes às faces externas de lingotes ou de fundidos, o perfil de segregação inversa cai rapidamente com a distância à parede do molde, e diminui com o aumento do superaquecimento no metal líquido e com materiais de molde de menores condutividades térmicas [Minakawa, 1985].

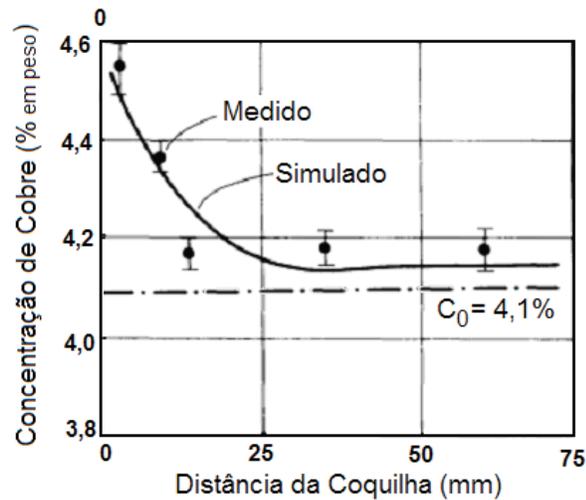


Figura 2.18. Segregação inversa em lingotes Al-4,1 Cu produzido por solidificação unidirecional [Adaptado de Metals Handbook, 1998].

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

Flemings [Flemings et al., 1967 e 1968] propõem um modelo assumindo que o líquido interdendrítico flui somente por meio do mecanismo de contração da solidificação e a distribuição dos gradientes de temperatura e de velocidade são medidos ou assumidos. A equação de redistribuição de soluto local encontrada consegue prever com sucesso a formação da

macrossegregação, particularmente a macrossegregação inversa para a solidificação unidirecional de ligas de Al-Cu.

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

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

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

Voller e Sundarraj desenvolveram um modelo numérico para a análise da segregação inversa para ligas binárias de Al-Cu solidificadas unidirecionalmente no sentido ascendente. Este modelo prevê a distribuição de soluto ao longo de todo o lingote, e também considera a formação de porosidade. Neste trabalho, os autores comparam os resultados fornecidos pelo modelo numérico com aqueles fornecidos por comparação com solução analítica e dados experimentais. Concluíram que, para a análise correta da segregação inversa ao longo de todo o lingote, faz-se necessária a aplicação de um modelo de formação de microporosidade [Voller, 1995].

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

Em 1997, Krane et al., elaboraram um modelo matemático para o tratamento do fenômeno de transporte de espécies que ocorre durante o processo de solidificação de ligas ternárias. As equações de mistura do contínuo para o transporte de massa, energia e espécies são modificadas

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

Valendo-se da técnica analítica da variável de similaridade, Voller desenvolveu uma solução semi-analítica para estudo da macrossegregação de soluto em ligas contendo dois ou mais componentes. Este modelo inclui o acoplamento dos campos de concentração e temperatura na zona pastosa, reação eutética, macrossegregação, microsegregação e escoamento de fluidos para processos de solidificação unidirecional. Todavia, o autor assume os parâmetros de microsegregação e coeficientes de partição iguais para todos os componentes, ou em outras palavras, o transporte de cada componente não se dá de forma independente. Também despreza a termo convectivo na equação da energia, ou seja, a solução não se aplica a situações de superaquecimentos elevados no metal líquido [Voller, 1997]. Posteriormente, Chung [Chung et al., 2001] estendem a solução de Voller para incorporar condições mais reais no tratamento dos parâmetros de segregação e do diagrama de fases, como também inclui na equação da energia o termo convectivo para permitir superaquecimento no líquido.

Nastac [Nastac, 1998] desenvolveu uma solução analítica para descrever a transferência de soluto na região líquida durante a solidificação unidirecional de ligas binárias diluídas na

ausência de convecção, ou seja, nenhum escoamento de fluido é admitido. A principal aplicação deste modelo analítico consiste na possibilidade de obtenção de valores precisos de propriedades termofísicas de ligas diluídas na ausência de convecção.

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

2.3.5. Segregação do hidrogênio

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

2.4. Porosidade

A simples observação microscópica de uma seção de um componente fundido de alumínio revela, normalmente, cavidades micrométricas entre as dendritas, conforme ilustração na micrografia da Figura 2.19. Este conjunto de cavidades, denominado microporosidade, constitui geralmente menos que 1% em volume do material. Na maioria das aplicações industriais, o nível de porosidade exigido em fundidos de boa qualidade deve ser menor que 0,5% em volume [Randing, 1994]. Microporos são usualmente encontrados em todo componente fundido e distribuídos de uma forma relativamente homogênea, muito embora possa variar em função das condições de solidificação.

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

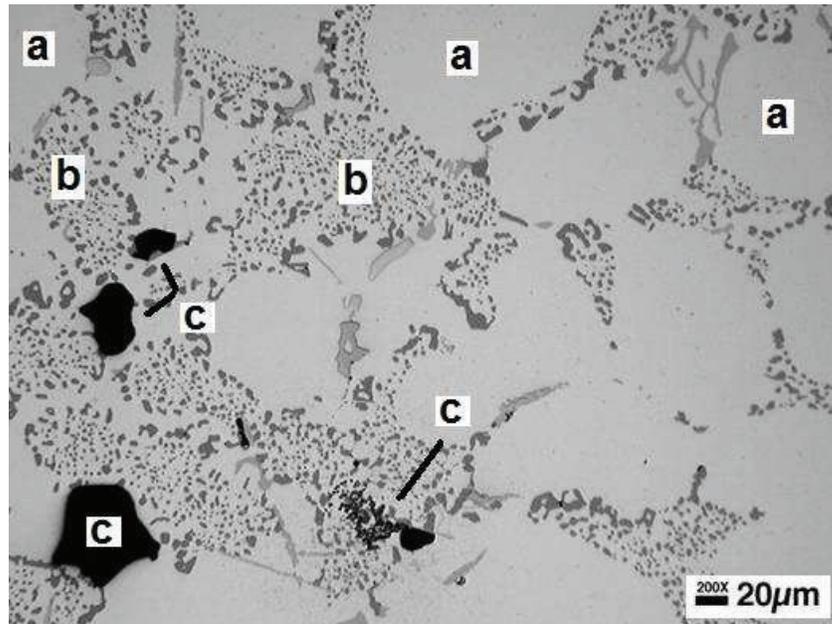


Figura 2.19. Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendríticas primárias (branco), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinza) e (c) microporos (preto) [Atwood, 1999].

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

Lee e Hunt [Lee e Hunt, 1997 A e B], valendo-se de uma técnica radiográfica de microfoco em tempo real observaram, *in situ*, a formação de microporos em ligas de alumínio cobre (Figura 2.20).

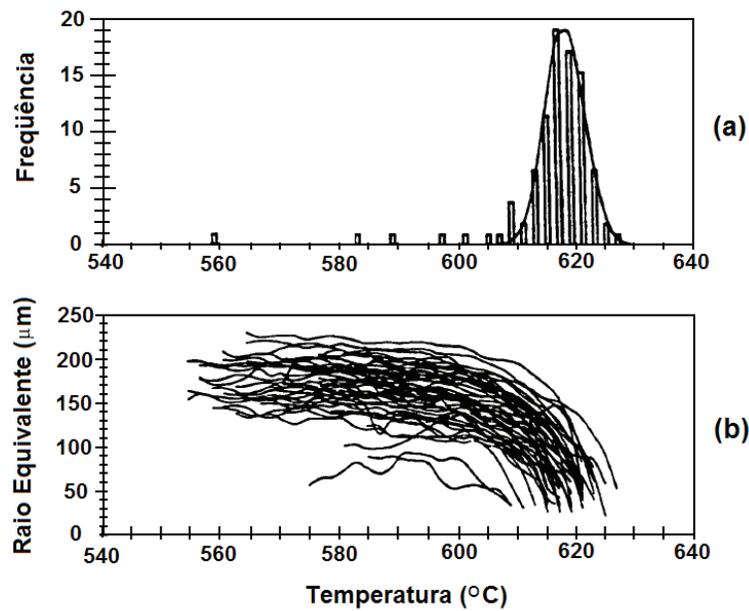


Figura 2.20. Resultados de observação em tempo real através de raios-X, da formação e crescimento de poro [Lee 1997 (b)]. (a) Histograma da nucleação de poro como função de temperatura para experimentos com Al-10Cu refinado. (b) Mudança do raio equivalente de alguns poros individuais utilizados no histograma (a). Considerando que a temperatura *liquidus* é 632°C, torna-se aceitável a indicação de que a porosidade se forma nos estágios iniciais da solidificação [Lee e Hunt, 1997 A e B].

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

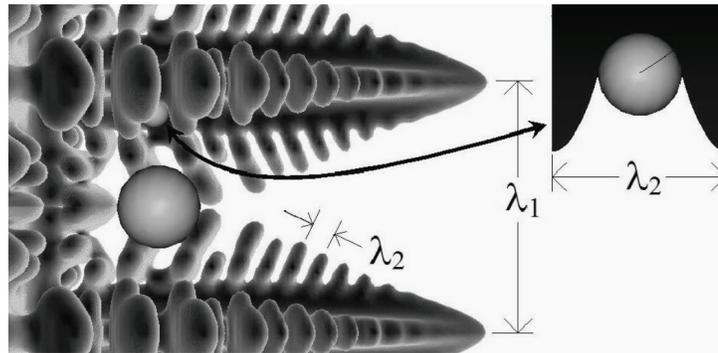


Figura 2.21. Desenho esquemático da nucleação de poro entre braços dendríticos secundários. No detalhe, a nucleação e o crescimento deste e, em primeiro plano, seu desprendimento [Boeira, 2009].

2.4.1. Microporosidade

A formação de microporosidade durante o processo de fundição e solidificação de uma liga de alumínio geralmente traz sérios problemas na manufatura de produtos de qualidade. Os parâmetros do processo durante a solidificação em regime transiente afetam o desenvolvimento microestrutural da liga e, conseqüentemente, seu comportamento mecânico final. O espaçamento dendrítico; padrões de segregação; natureza, tamanho, distribuição e morfologia dos precipitados, assim como a porosidade, todos afetam as propriedades mecânicas finais. A porosidade também traz um efeito deletério na usinabilidade e propriedades de superfície de lingotes de alumínio [Weiler, 2009; Shafyei, 2006].

A porosidade em peças de alumínio é normalmente resultado de dois fenômenos: alimentação insuficiente e/ou precipitação de hidrogênio durante a solidificação. Devido à sua baixa solubilidade, os átomos de hidrogênio rejeitados pela fase sólida enriquecem continuamente o metal fundido em torno da fase sólida já formada. Quando o líquido atinge sua concentração crítica de hidrogênio, bolhas de moléculas de hidrogênio começam a se formar e, dependendo da quantidade local de hidrogênio, pressão parcial e difusividade gasosa, elas crescem ou se dissolvem de volta no metal fundido [Li, 2004].

Para impedir que a contração apareça como porosidade, o movimento do material, isto é, alimentação, deve ocorrer através da zona pastosa da liga. Piwonka [Piwonka et al., 2000] mostraram que a porosidade se forma devido à impossibilidade do líquido preencher as regiões onde os poros estão sendo formados. Nas ligas com largas faixas de solidificação, dependendo da fração sólida local, cinco mecanismos diferentes de alimentação podem ser distinguidos: alimentação líquida, alimentação de massa, alimentação interdendrítica, alimentação por ruptura e alimentação sólida. Uma descrição detalhada destes mecanismos pode ser encontrada na literatura, Campbell e Dash [Campbell, 2003; Dash, 2001].

Quanto à alimentação, a líquida de metal ocorre acima da temperatura *liquidus* quando o líquido está livre para se movimentar até o ponto da contração do metal; alimentação de massa ocorre quando os primeiros cristais sólidos se formam no líquido. Na alimentação de massa, os cristais dendríticos são carregados junto com o líquido, como em uma suspensão. Estas dendritas inicialmente crescem independente uma das outras, mas se colidem e formam uma rede sólida interconectada no ponto de coerência dendrítica, geralmente entre 10% e 50% de sólido [Dahle, 1997]. Após a coerência, o material começa a desenvolver força e a resistência ao movimento do material aumenta drasticamente. A alimentação interdendrítica ocorre após este ponto de coerência. O líquido atravessa estreitos e tortuosos canais interdendríticos. Neste contexto, é importante conhecer a fração sólida no ponto de coerência, já que ela determina quão difícil será alimentar a porosidade. O ponto de coerência depende do tamanho do grão [Fuoco, 1998], composição da liga e taxa de resfriamento [Arnberg, 1995]. A alimentação por ruptura ocorre quando a força da rede dendrítica é insuficiente para resistir a crescente pressão induzida pela contínua contração da solidificação [Campbell, 2003; Dahle, 1997]. A alimentação sólida denota a alimentação de material sólido através de deformação, isto é, a tensão nas dendritas aumenta e a rede pode colapsar, causando transporte de fragmentos sólidos e líquido. A composição da liga tem um papel fundamental nos mecanismos de alimentação durante a solidificação. Os estreitos caminhos interdendríticos podem ser bloqueados pela inclusão ou crescimento de partículas intermetálicas no fluxo de metal fundido. Ferro, por exemplo, é uma impureza comum presente em ligas de alumínio. Em ligas Al-Si, a principal consequência microestrutural é a formação de partículas intermetálicas Al_3FeSi , que afetam os níveis de porosidade neste tipo de liga. Dinnis et

al. desenvolveram um programa experimental para analisar o efeito da concentração de ferro nos níveis de porosidade de ligas de fundição Al-Si-Cu [Dinnis, 2006].

O modelo de porosidade que será utilizado no presente trabalho é baseado na formulação prévia de Kuznetsov [Kuznetsov et al., 2002], onde a formação de porosidade foi separada em duas fases distintas: nucleação e crescimento. Eles adotaram como condição de nucleação o momento em que o conteúdo médio de hidrogênio nas fases líquida e sólida (C_{L+S}^H) é menor que a concentração inicial de hidrogênio na liga fundida (C_0^H). A condição para a nucleação de um poro pode ser expressa como:

$$C_{L+S}^H < C_0^H \quad (2.54)$$

Apesar da concentração inicial de hidrogênio na liga fundida poder ser considerada constante para certas condições experimentais, a concentração do hidrogênio nas fases líquida e sólida pode variar de acordo com a evolução térmica do sistema. Isto pode ser quantificado como:

$$C_{L+S}^H = \frac{\rho_S \cdot (1-g) \cdot C_S^H + \rho_L \cdot g \cdot C_L^H}{\rho_S \cdot (1-g) + \rho_L \cdot g} \quad (2.55)$$

onde ρ_S, ρ_L e g são a densidade da fase sólida, a densidade da fase líquida e a fração líquida volumétrica, respectivamente. A concentração de hidrogênio no líquido, C_L^H , e no sólido, C_S^H , pode ser relacionada através do coeficiente de partição de equilíbrio, k_H do diagrama de fase de H-Al-Cu-Si mostrado na Fig. 2.14. O coeficiente de partição de equilíbrio de hidrogênio para o sistema Al-H é 0.069 [Poirier, 1987; Huang, 1998]. A concentração de massa dissolvida na fase líquida, C_L^H pode ser calculada pela constante de equilíbrio, K_{eq} , da reação gasosa diatômica. Considerando que a solubilidade do gás diatômico no metal líquido puro obedece a lei de Sievert, temos:

$$K_{eq} = \frac{C_L^H}{\sqrt{P_{H_2(g)}}} \quad (2.56)$$

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

$$K_{eq} = K_0 \cdot S \quad (2.57)$$

onde K_0 é igual a $2,822 \cdot 10^{-7}$ [Kuznetsov, 2002] e a solubilidade de hidrogênio pode ser obtida através da aplicação da equação de *Van't Hoff* [Poirier, 1987].

$$\ln S = -\frac{A}{T} + B \quad (2.58)$$

Os parâmetros A e B são funções de concentração de massa de soluto, conforme as equações:

$$A = a_0 + a_1 \cdot C_L^{1/2} - a_2 C_L + a_3 \cdot C_L^{3/2} \quad (2.59)$$

$$B = b_0 + b_1 \cdot C_L^{1/2} - b_2 C_L + b_3 \cdot C_L^{3/2} \quad (2.60)$$

Kuznetsov et al. [Kuznetsov, 2002] definem as seguintes constantes para o sistema Al-Cu:

$a_0 = 5.871,0$	$a_1 = 826,4$	$a_2 = 125,4$	$a_3 = 1.437$
$b_0 = 6,033$	$b_1 = 0,7007$	$b_2 = 018,59$	$b_3 = 0,01032$

Uma vez que a barreira imposta pela condição de nucleação, dada pela Eq. (2.54), é superada, o crescimento dos poros na zona pastosa acontece. Isto pode ser quantificado por um balanço de massa análogo àquele dado pela Eq. (2.54), contudo levando em consideração a fração volumétrica gasosa no sistema. Para os casos em que nenhuma macrossegregação de hidrogênio é considerada, temos:

$$\frac{\rho_S \cdot g_S \cdot C_S^H + \rho_L \cdot g_L \cdot C_L^H + \rho_G \cdot g_G \cdot C_G^H}{\rho_S \cdot g_S + \rho_L \cdot g_L + \rho_G \cdot g_G} = C_0^H \quad (2.61)$$

Conseqüentemente, massa, frações volumétricas e as propriedades termofísicas da liga consideram a fração gasosa de acordo com as equações. (2.46 a 2.49 e 2.51). A densidade gasosa

pode ser obtida da equação de estado do gás ideal ou através de uma equação de estado mais precisa similar àquela proposta por [Peng-Robinson 1976].

A pressão da fase gasosa resulta da associação entre a pressão local (metalostática + pressão dinâmica) na zona pastosa e uma pressão adicional imposta pela tensão de superfície.

$$P_G = P + \frac{2 \cdot \sigma_{LG}}{r} \quad (2.62)$$

σ_{LG} é a tensão de superfície entre as fases gasosa e líquida, que de acordo com Poirier [Poirier et al., 1987] pode ser calculada como função da concentração de cobre no líquido através de:

$$\sigma_{LG} = 0.868 + 0.721 \cdot 10^{-3} \cdot C_L + 1.29 \cdot 10^{-5} \cdot C_L^2 \quad (2.63)$$

Assume-se que o poro continua a crescer após sua nucleação até que a solidificação esteja completa. A seguinte correlação linear entre o raio do poro e a fração volumétrica da fase líquida é estabelecida:

$$r = r_0 + (r_{\max} - r_0) \frac{g_L^0 - g_L}{g_L^0} \quad (2.64)$$

onde r_0 , r_{\max} e g_L^0 são o raio de nucleação do poro, o máximo raio que o poro atinge quando a solidificação local está completa e a fração volumétrica da fase líquida quando o poro gasoso primeiramente aparece, respectivamente.

Para modelar a formação e evolução de porosidade, foi assumida ausência de macrossegregação de hidrogênio. Desta forma, o hidrogênio inicialmente dissolvido no metal fundido é redistribuído na fase líquida e pode ficar dissolvido no metal fundido até que a solidificação se complete ou pode se combinar para formar moléculas de hidrogênio. Isso pode formar bolhas gasosas no metal fundido que podem crescer até o fim da solidificação.

2.4.2. Porosidade gasosa

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



O produto gasoso desta reação (hidrogênio diatômico) tanto pode escapar parcialmente para a atmosfera, quanto se dissolver no banho. Esta dissolução dá-se pela dissociação de hidrogênio molecular na superfície do banho, conforme a Equação 2.67.



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

$$P_G \geq P_A + P_M + P_\sigma, \quad (2.67)$$

onde:

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

$$P_G = \left(\frac{[H_L]}{k_H} \right)^2 \quad (2.68)$$

em que:

P_A : pressão atmosférica, em Pascal;

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

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.69)$$

em que:

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

r : raio do poro (m);

P_M : pressão metalostática, em pascal;

k_H : constante de *Sievert* para a fase líquida [(cm³ H₂/100g de liga)/Pa^{0,5}];

$[H_L]$: quantidade de hidrogênio no líquido (cm³ de H₂ na CNTP/100g de liga);

A análise supra apresentada não considera as dificuldades associadas com a nucleação do poro. A nucleação homogênea de poros gasosos requer a formação de bolhas microscópicas de gás, um átomo por vez, via difusão no banho líquido. Esta cinética dificultada, além de indicar uma pequena variação destas bolhas, determina seu tamanho reduzido e assim uma pressão devida à tensão superficial extremamente alta, pois esta se relaciona inversamente ao tamanho do poro, conforme apresentado na Equação 2.46. Para um raio inicial de vários diâmetros atômicos, Campbell [Campbell, 2003] calcula a pressão interna de um poro em um banho de alumínio em aproximadamente 30.000 atm. A magnitude destas pressões indica a dificuldade na nucleação homogênea dos poros e assim, através deste fato, é razoável assumir que a nucleação homogênea provavelmente não ocorra.

O problema da nucleação de poros pode ser consideravelmente simplificado se ocorrer nucleação heterogênea na superfície externa. A pressão interna requerida da bolha torna-se uma

função inversa do ângulo de molhamento, causando o não molhamento das partículas como inclusões e refratários provenientes das paredes do molde. Estas atuam como excelentes locais de nucleação. Para alumínio pode ser assumido um ângulo máximo de molhamento de 160° [Chen, 1994]. Este grau de molhamento diminui a pressão interna requerida do poro de aproximadamente 30.000 atm para 1.500 atm. Chen e Engler [Chen, 1994] calcularam que a pressão pode ser diminuída se a bolha inicial se forma em uma fenda ou entalhe. Eles indicam também que, para óxidos de alumínio, que geralmente contêm várias cavidades, espaços e fendas, a pressão interna do poro necessita ser pouco maior do que a pressão externa para viabilizar a formação do poro. Validações experimentais destes cálculos mostram que pequenas pressões de saturação são suficientes para a formação de bolhas de hidrogênio tanto em alumínio comercialmente puro quanto em ligas comuns de alumínio. Portanto, é coerente assumir que não existe dificuldade na nucleação de poros gasosos originados de um número suficiente de núcleos. Provavelmente, este é sempre o caso de banhos com pureza comercial.

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

A formação de poros gasosos pode ser sumarizada com a ajuda de um diagrama de gás e contração (*gas-shrinkage map*), conforme apresenta a Figura 2.22 [Campbell, 2003].

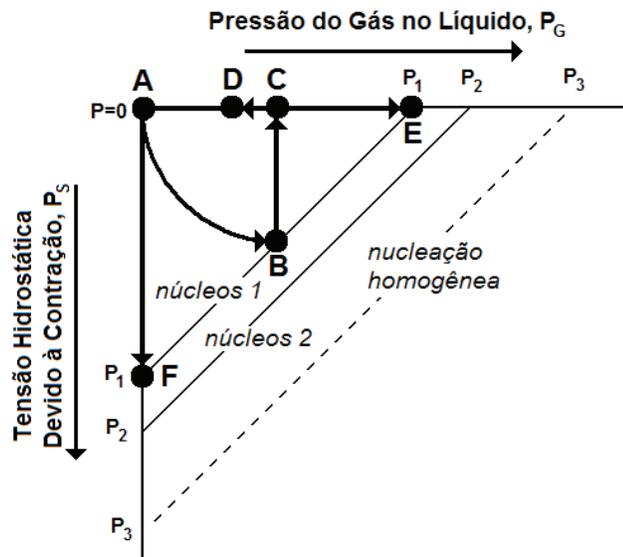


Figura 2.22. Diagrama de gás e contração apresentando a relação entre pressão do gás, tensão hidrostática devida à contração e núcleos, na nucleação e crescimento dos poros [Adaptado de Campbell 2003].

No caso de alimentação excedente, a tensão hidrostática resultante da contração (pressão devida à contração), P_S , é igual a zero. Durante a solidificação, a rejeição de hidrogênio no líquido causa a pressão gasosa, P_G , que aumenta ao longo da linha ADCE. Na presença de núcleos 1, uma pressão gasosa igual à pressão P_1 (ponto E) torna-se suficientemente alta para nuclear um poro. A área no entorno do poro torna-se “pobre” em hidrogênio (ponto D), impedindo ou dificultando a formação de outros poros nesta região. Esta área de influencia é determinada pela distância difusiva, que é dependente do tempo decorrido durante a solidificação e da difusividade de hidrogênio. Núcleos 2 não contribuem para a formação de poros, pois são energeticamente desfavorecidos (requerem altas pressões gasosas (P_2) quando comparados aos núcleos 1. A nucleação homogênea não ocorre pela mesma razão.

2.4.3. Porosidade devido à contração

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

A formação da porosidade devido à contração pode ser sumarizada com o auxílio de um diagrama de gás e contração (Figura 2.22). Na ausência de gás (por exemplo, fundição a vácuo), a pressão de gás, P_G , é igual a zero. Se o componente é mal alimentado em algum momento da solidificação a contração pode causar uma tensão hidrostática no líquido. Esta tensão aumenta ao longo da linha AF até, com o auxílio de núcleos I, um poro formar-se na pressão P_1 (ponto F). Os núcleos aliviam a tensão no líquido e as condições locais retornam ao ponto A. Qualquer contração adicional na área no entorno pode levar ao crescimento do poro. A área de influência pode ser bastante grande (na ordem de vários milímetros ou igual ao caso de macro contração, de vários centímetros) desde que a tensão hidrostática longe da contração possa contribuir com seu crescimento. Fatores que promovem a formação de poros devido à contração volumétrica também induzem à formação de trincas de contração [Piwonka, 2002].

2.4.4. Porosidade devido à ação sinérgica do gás e da contração

Historicamente, a porosidade devido à contração e aos gases são classificadas como dois fenômenos diferentes, mesmo que, na maioria dos casos a evolução gasosa e a contração ocorram no mesmo volume de metal líquido e ao mesmo tempo. Assim, deve ser esperada uma interação entre estes dois fenômenos. A Figura 2.23 apresenta um balanço de forças atuantes sobre um poro que sofre a ação combinada da evolução gasosa e devido à contração.

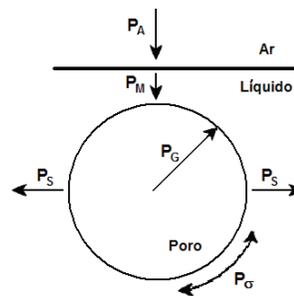


Figura 2.23. Balanço das pressões exercidas em um poro [Campbell, 2003].

Esta atuação sinérgica pode ser descrita pela seguinte inequação:

$$P_G \geq P_A + P_M + P_\sigma + P_S \quad (2.70)$$

onde:

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

P_A : pressão atmosférica (Pa);

P_σ : pressão devido à tensão superficial (Pa);

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

P_M : pressão metalostática (Pa).

Tanto a pressão gasosa quanto a de contração auxiliam na nucleação e no crescimento do poro. A pressão gasosa efetivamente atua de dentro para fora e a tensão hidrostática (negativa),

de fora para dentro. O poro cresce por difusão de hidrogênio ao longo do banho, assim como também por intermédio da contração no metal líquido no entorno do poro [Lee, 2001 (b)].

A presença de porosidade proveniente da combinação do gás e da contração identifica uma deficiência na desgaseificação e alimentação do molde. Analisando novamente o diagrama de gás e contração, Figura 2.22, identifica-se que tanto a pressão gasosa, P_G , quanto a tensão hidrostática devido a contração, P_S , aumentam durante a solidificação ao longo da curva AB. A forma da curva AB depende da importância relativa de P_G e P_S . No ponto B, com o auxílio de núcleos l , a combinação entre pressão do gás e tensão devida à contração é suficiente para nuclear um poro, e que pode ser representada pela seguinte equação:

$$P_G + P_S = P_1 \quad (2.71)$$

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

Deve-se notar que não importa se o poro se forma essencialmente devido à contração, evolução gasosa ou ambos combinados. O núcleo l é sempre um local preferencial de nucleação, pois ele requer uma pressão menor (P_1). Isto é especialmente verdade para o caso de nucleação homogênea, onde se assume:

$$P_1 < P_2 \ll P_3 . \quad (2.72)$$

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

2.4.5. Importância relativa da evolução gasosa e contração interdendrítica

A determinação da influência relativa do gás, da contração ou de ambos numa dada amostra é fator de controvérsia entre engenheiros de fundição e também entre pesquisadores. Diferenças morfológicas podem, ocasionalmente, ser utilizadas para identificar os diferentes tipos de porosidade, conforme esquematizado na Figura 2.24 [Gruzleski, 1990]. Porosidade gasosa, na forma de bolhas, usualmente tem cantos arredondados e possui superfície aproximadamente esférica. Aliado a isto, as bolhas gasosas são usualmente distribuídas de um modo uniforme ao longo de todo o componente. Por outro lado, poros provenientes da contração, que são formados entre os braços dendríticos, geralmente possuem uma superfície muito irregular. Em uma amostra metalográfica bidimensional normalmente aparecem como um grupo de pequenos poros devido aos efeitos da seção. Poros que se formam a partir do efeito combinado do gás com a contração possuem uma morfologia intermediária entre estes dois tipos.

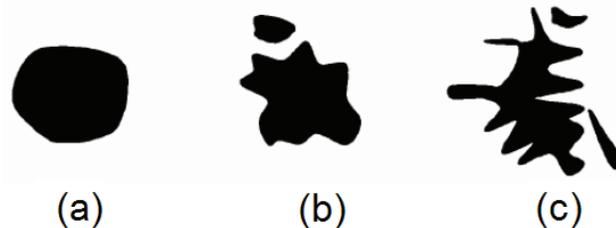


Figura 2.24. Morfologias dos três diferentes tipos de poros sendo, (a) gás, (b) combinação gás e contração e (c) contração [Gruzleski 1990]

Num dos pioneiros trabalhos sobre microporosidade, Whittenberger e Rhines [Whittenberger, 1952] estudaram a importância relativa do gás e da contração na formação de poros na produção de produtos fundidos de magnésio. A remoção total de gás hidrogênio do banho foi obtida através do borbulhamento do metal em vácuo. A fração mais volátil (o elemento gasoso) vaporiza preferencialmente e assim, após o borbulhamento acentuado, é assumida ausência total de gás. Em casos no qual o metal ou liga foi borbulhado desta maneira e então solidificado sem exposição a um gás solúvel, o lingote resultante é totalmente livre de porosidade visível, isto é, nenhuma porosidade é detectada pela fratura, micrografia ou exame metalográfico.

Já para o estudo da microporosidade na ausência de contração, Whittenberger e Rhines valeram-se de ligas ricas em bismuto, que expandem durante o resfriamento. Nestes casos eles encontraram microporosidade em todas as amostras. Assim concluíram que o gás dissolvido é essencial para a formação da microporosidade ao passo que a contração não.

2.4.6. Fatores de influência na formação e desenvolvimento de porosidade

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

Apesar da importância do hidrogênio ser indiscutível, observa-se que este efeito somente se torna aparente acima de certa quantidade de gás conhecida como quantidade limiar de hidrogênio [Thomas, 1978]. Abaixo deste limiar existe uma pequena e constante quantidade de microporos [Fang, 1989]. Acima deste valor, um aumento na quantidade de hidrogênio causa um aumento do volume percentual de porosidade (Figura 2.25) e tamanho máximo do poro.

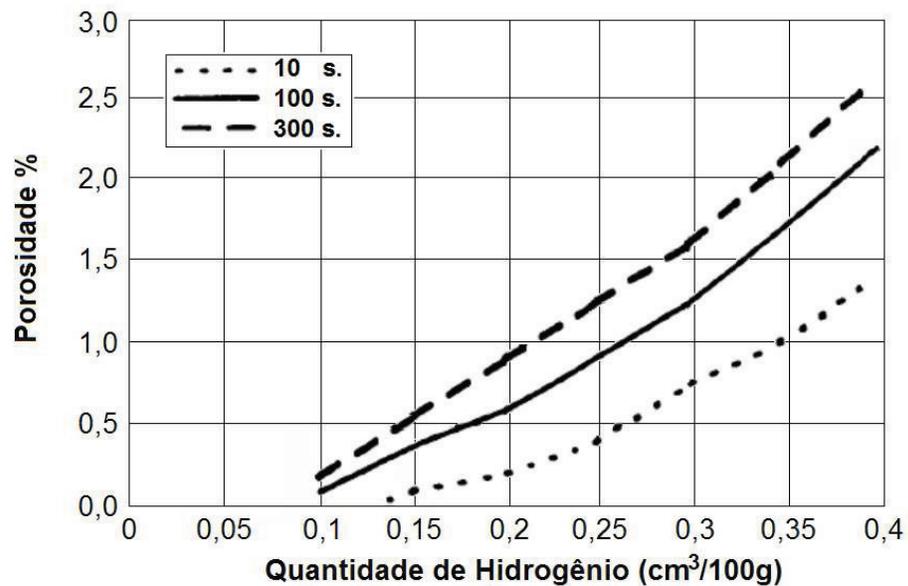


Figura 2.25. Efeito do hidrogênio na quantidade de microporos para três tempos locais de solidificação em liga A356. Note-se que a percentagem de porosidade aumenta com a quantidade de hidrogênio e com o tempo local de solidificação [Adaptado de Tynelius, 1993].

O efeito na densidade dos poros (número de poros por unidade de área) não é claro. Em trabalho posterior, Tynelius [Tynelius, 1993], reporta que, para pequenos tempos locais de solidificação e, por conseguinte, pequenos espaçamentos dendríticos primários ocorre aumento na densidade de poros (poros/cm²) quando do aumento da quantidade de hidrogênio. Por outro lado, também reporta que, em grandes tempos locais de solidificação, a densidade dos poros diminui sensivelmente com o aumento da quantidade de hidrogênio. Ambas as situações são sumarizadas na Figura 2.26, e as densidades de poros são identificadas pelas curvas de níveis.

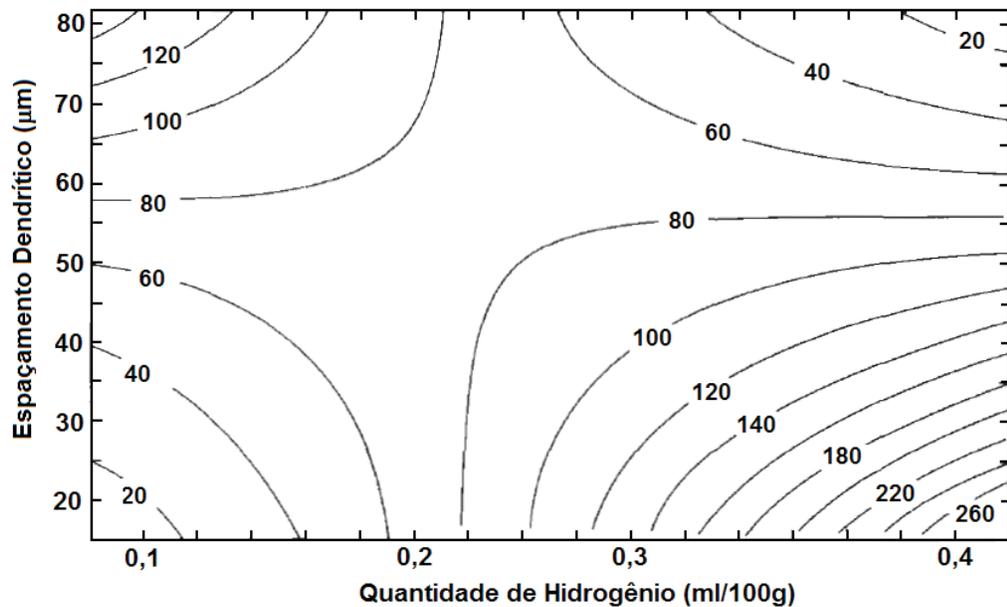


Figura 2.26. Efeito do hidrogênio e do espaçamento dendrítico na densidade dos poros (poros/cm²) em liga A356 [Adaptado de Tynelius, 1993].

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

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

2.4.7. Solubilidade do hidrogênio em ligas de alumínio

O hidrogênio é o único gás com apreciável solubilidade em alumínio líquido. A solubilidade é normalmente medida em cm^3/H_2 nas condições normais de temperatura e pressão por 100g da liga ($\text{cm}^3 \text{H}_2/100\text{g}$). Para alumínio puro líquido, a 660°C , a solubilidade é $0,7 \text{ cm}^3 \text{H}_2/100\text{g}$. A solubilidade pode ser corrigida para temperatura e liga usando o equacionamento de Dupuis [Dupuis, 1992], sintetizado pela Equação 2.70:

$$[H_L] = S_0 * \sqrt{P_{H_2}} * FC(A) * FC(T), \quad (2.73)$$

onde:

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

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

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

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

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

Estes fatores podem ser determinados pelas Equações 2.74 e 2.75. A Equação 2.75 serve para determinação do fator de correção para composição:

$$\log FC(A) = 0,0170\%Mg - 0,0269\%Cu - 0,0119\%Si \quad (2.74)$$

A Equação 2.72 é empregada para correção em função da temperatura:

$$\log FC(T) = -\frac{2760}{T} + 2,837. \quad (2.75)$$

A menos que estejam sendo executados experimentos em atmosfera controlada, a pressão de hidrogênio na atmosfera sobre o banho (P_{H_2}) não é normalmente conhecida. Esta pressão é

usualmente dependente da umidade, como a reação da umidade atmosférica com o banho de alumínio sendo a principal fonte para o hidrogênio dissolvido. Tipicamente, a quantidade de hidrogênio dissolvido em um banho de alumínio pode variar de 0,25 cm³ H₂/100g para dias úmidos e quentes para 0,1 cm³ H₂/100g em dias frios e secos.

A solubilidade do hidrogênio em alumínio sólido é significativamente menor do que em alumínio líquido. Para uma pressão externa de hidrogênio de 1 atm, a solubilidade [H_s] em cm³ H₂/100g é função da temperatura absoluta (T) em kelvin [Talbot, 1975], ou seja:

$$\log[H_s] = -\frac{2580}{T} + 1,399 \quad (2.76)$$

No ponto de fusão do alumínio puro, a solubilidade do hidrogênio é, portanto, 0,04 cm³ H₂/100g. Estas equações são usadas para calcular o efeito da temperatura na solubilidade e mudança de fase sólido/ líquido, conforme identificado na Figura 2.27.

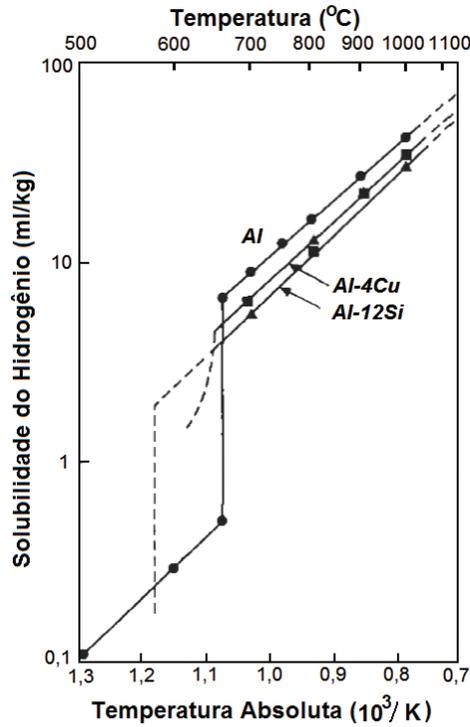


Figura 2.27. Solubilidade do hidrogênio em alumínio puro e em duas ligas. Todas em função da temperatura para uma pressão de hidrogênio de 1 atm. [Adaptado de Campbell, 2003].

2.4.8. Difusividade do hidrogênio em ligas de alumínio

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

$$D_L = 3,8 \times 10^{-2} \cdot e^{\left(-\frac{2315}{T}\right)} \quad (2.77)$$

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

$$D_S = 1,1 \times 10^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-4922}{T}\right)} \quad (2.78)$$

Ambos os equacionamentos determinam o comportamento visualizado na Figura 2.28.

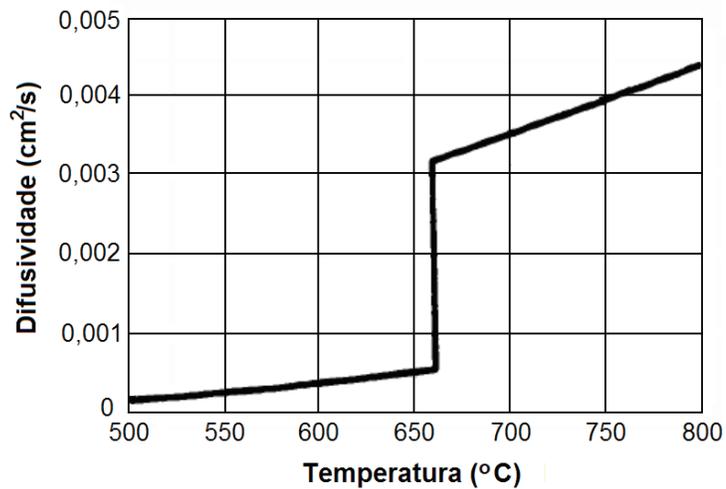


Figura 2.28. Difusividade do hidrogênio em alumínio puro como função da temperatura. Resultados provenientes do equacionamento de Eichenauer. [Adaptado de Eichenauer, 1974].

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

$$D_S = 1 \times 10^{-1} \cdot e^{\left(\frac{-5737}{T}\right)}. \quad (2.79)$$

Nota-se que estes valores são incertos devido à falta de outros dados experimentais contra os quais eles possam ser conferidos. Inclusive, não existem dados na literatura indicando a

influência de algum dos elementos de liga mais comuns. No entanto, assume-se que estes elementos devem ter um efeito significativo na difusividade.

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

$$D_e = D_L \left[\frac{D_L(1-f_s) + D_s(1+f_s)}{D_L(1+f_s) + D_L(1-f_s)} \right] \quad (2.80)$$

onde f_s é a fração sólida.

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

2.5. Fatores Relacionados à Contração da Solidificação

2.5.1. Contração da solidificação

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

$$\beta = \frac{V_L - V_s}{V_L} = 1 - \frac{V_s}{V_L} = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_s} \quad (2.81)$$

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

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

Embora a contração da solidificação seja usualmente encontrada como um valor fixo, ela de fato varia durante a solidificação dependendo das mudanças de fases. Pelas equações dadas por Yeum e Poirier [Yeum e Poirier, 1988], as massas específicas das fases líquida e sólida para uma liga binária alumínio com 7% de silício são calculadas considerando-se a segregação de silício durante a solidificação. Eles assumem que a reação eutética ocorre a 50% de fração sólida e que há 1,6% de solubilidade sólida de silício nas dendritas de alumínio. Os resultados são apresentados na

Tabela 2.6. Interessante observar-se que a contração sofre um decaimento brusco uma vez que a solidificação do eutético começa por que a fase eutética possui uma densidade mais baixa do que a das dendritas primárias. Esta diferença é bastante significativa desde que isto resulte em menor contração no final da solidificação quando comparada ao princípio. O impacto da contração é maior no final da solidificação por que neste ponto a alimentação é mais difícil e é mais provável que ocorra porosidade devida à contração.

Tabela 2.6. Diferenças da contração da solidificação dependendo das mudanças de fase de acordo com os cálculos de Yeum [Yeum et al., 1988].

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

2.5.2. Desenvolvimento da zona pastosa

A habilidade de alimentar a contração durante solidificação depende primeiramente da complexidade geométrica do componente a ser solidificado. Dificuldades significativas com o preenchimento podem resultar em macroporosidade, ou seja, contrações bastante acentuadas, na escala de centímetros, comumente conhecidas por rechupe. Por outro lado, problemas com enchimento durante a solidificação da zona pastosa são as causas de microporosidade provenientes da contração. Da mesma forma, o desenvolvimento da zona pastosa é de importância crítica na formação da microporosidade. Três diferentes mecanismos atuam no desenvolvimento estrutural de uma liga com grande intervalo de solidificação, e, por conseguinte, grande zona pastosa, conforme o desenho esquemático da Figura 2.29.

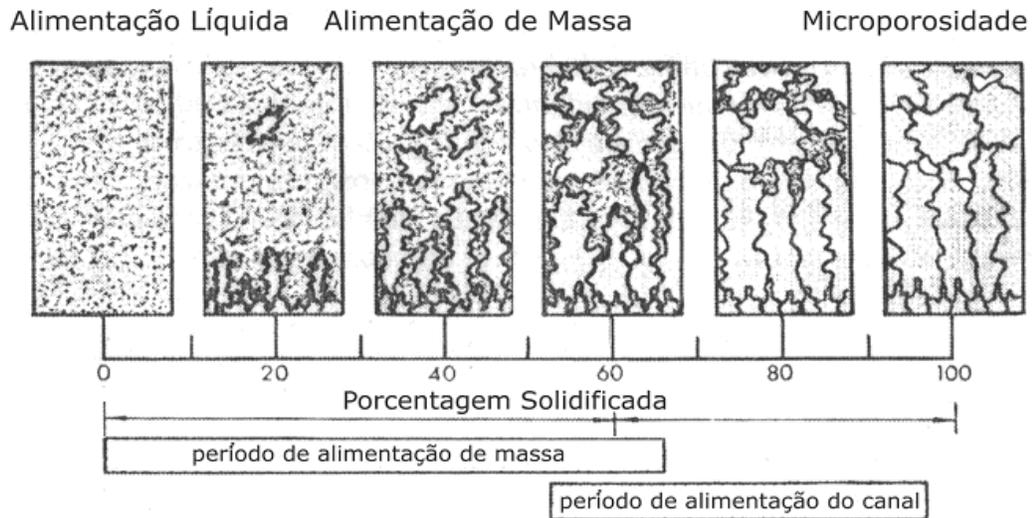


Figura 2.29. Mecanismos de enchimento em uma liga com grande intervalo de solidificação [Adaptado de Fuoco, 1998].

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

O ponto de rigidez é a fração sólida na qual as estruturas dendríticas de uma liga que está solidificando torna-se mecanicamente rígida. Em ligas Al 7% Si isto ocorre a aproximadamente

65% de sólido. Além do ponto de rigidez da rede dendrítica, a alimentação torna-se dificultada e dependerá somente de uma pressão externa positiva (canais ou pressão mecânica) ou de forte pressão interna negativa (contração da solidificação e forças de capilaridade), conforme pode ser analisado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Mecanismos de alimentação em termos de rigidez e coerência da rede dendrítica [Backerud, 1993]

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

2.5.3. Alimentação interdendrítica

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

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

$$vA_i\Delta t + V_i\left(\frac{1-\rho_L}{\rho_s}\right)\Delta f_s = 0 \quad (2.82)$$

onde:

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

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

Δt : incremento de tempo (s);

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

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

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

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

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

$$v = \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{K}{\mu} \frac{\Delta P}{L_p} \quad (2.83)$$

onde

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

K : permeabilidade (m²);

P : pressão (N/m²);

ΔP : queda de pressão (N/m²);

x : distância (m); e

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

A queda de pressão ao longo da distância L_p é a diferença entre a pressão encontrada no reservatório de metal de alimentação (por exemplo, o canal de alimentação) e a tensão hidrostática devida à contração da solidificação no fundido [Fuoco, 1998]. Observa-se que a

tensão hidrostática no líquido é difícil de ser calculada se não se assume uma gama de hipóteses tais como: a efetiva extensão da elasticidade mecânica do fluido e do sólido, a área de influência da tensão e o volume do líquido que está sofrendo a contração. Além disto, um importante ponto que é geralmente negligenciado em cálculos de alimentação interdendrítica é que, uma vez o poro nucleado, a tensão hidrostática no líquido no seu entorno deve diminuir significativamente e somente uma contração devido à solidificação na vizinhança deste poro (V_i) irá contribuir com este crescimento. Isto implica em que uma vez a microporosidade tenha nucleado mais nenhum líquido interdendrítico migrará para a vizinhança deste poro.

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

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

A literatura apresenta vários tratamentos matemáticos que tentam caracterizar a permeabilidade [Ganesan, 1990; Ocansey, 1994; Kuznetsov, 1995; Viswanathan, 1998]. Além disto, várias tentativas têm sido feitas para se medir experimentalmente as permeabilidades da zona pastosa [Apelian, 1974; Murakami, 1983; Liu, 1986; Poirier, 1987; Poirier, 1992; Ocansey, 1994; Paradies, 1996]. Através da remoção do líquido interdendrítico de amostras parcialmente solidificadas, Apelian [Apelian et al., 1974] conseguiram obter uma rede dendrítica porosa da

liga Al 4% Si tanto de grão refinado quanto não refinado. A partir disto, observam que a rede consiste primariamente de canais formados entre os grãos. Através da passagem de água pela rede dendrítica porosa a permeabilidade pode ser medida e eles concluíram que o fluxo através das amostras parcialmente solidificadas obedece à *lei de Darcy* e a permeabilidade específica diminui com o refino do grão.

Uto [Uto et al., 1975]. relatam que o fluxo interdendrítico em ligas Al 7% Si ocorre numa variação de 0,2 a 0,7 de fração sólida, conforme esquematizado na figura 2.30.

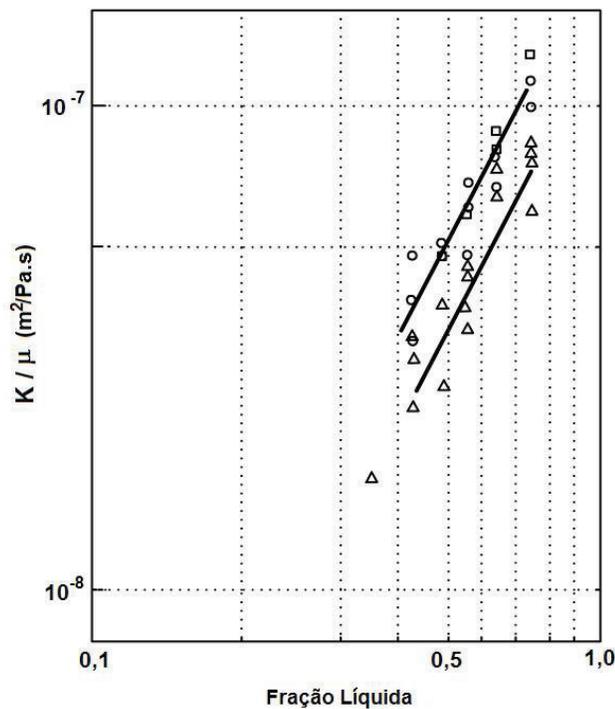


Figura 2.30. Permeabilidade aparente por viscosidade (K/μ) em função da fração líquida para Al 7% Si, sendo (\circ) liga pura, (Δ) 0,005% Na no líquido residual e (\square) 0,2% Sn no líquido residual [Adaptado de Uto, 1995].

Antes de 0,2 de fração solidificada não é obtida a coerência da dendrita e as dendritas primárias cristalizadas estão suspensas no líquido. Quando a fração aumenta para 0,7 o líquido residual é aprisionado no espaço interdendrítico pelo eutético que se solidifica e não existe

nenhum fluxo. Eles concluem que o ponto de rigidez é atingido em 70% de fração sólida e assim concordam muito bem com o trabalho sobre rigidez dendrítica de Backerud [Backerud et al., 1993] que verificaram que o ponto de rigidez da dendrita da liga A356 ocorre aproximadamente a 65% de fração sólida.

2.5.4. Tempo local de solidificação

O tempo local de solidificação é definido como o intervalo de tempo em um dado ponto do fundido para que a temperatura a partir da temperatura *liquidus* atinja a temperatura *solidus* [Garcia, 2007]. Este tempo é inversamente relacionado à taxa de resfriamento. Assim, um pequeno tempo local de solidificação indica que o fundido resfriou rapidamente (por exemplo, em moldes permanentes e ou seções finas) ao passo que grandes tempos locais de solidificação indicam um resfriamento bastante lento (por exemplo, seções espessas e/ou moldes de areia). Um aumento no tempo local de solidificação está sempre associado a um aumento no tamanho máximo do poro. Isto ocorre porque o crescimento da porosidade é limitado pela difusão de hidrogênio dissolvido do líquido para o poro. Como a difusão é dependente do tempo, com um aumento deste é viabilizado um maior movimento de hidrogênio, resultando assim em mais porosidade.

A interação entre tempo local de solidificação e densidade do poro (poro/cm²) é fortemente dependente da quantidade de hidrogênio, conforme mostra a Figura 2.25. Para baixas quantidades de hidrogênio, um aumento no tempo local de solidificação resulta em aumento na densidade de poros enquanto que, em altas quantidades de hidrogênio, um aumento do tempo local de solidificação resulta num decaimento na densidade de poros. É mais provável que esta diminuição seja devida à aglomeração de poros ou ao crescimento competitivo dos poros.

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

2.5.5. Tensão superficial

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

$$P_G \geq P_A + P_M + P_\sigma + P_S \quad (2.84)$$

em que:

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

P_A : pressão atmosférica;

P_M : pressão metalostática;

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

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

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

$$P_\sigma = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.85)$$

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

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.86)$$

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

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

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A metodologia usada no estudo experimental efetuado envolveu, basicamente, as etapas ilustradas no diagrama da Figura 3.1.



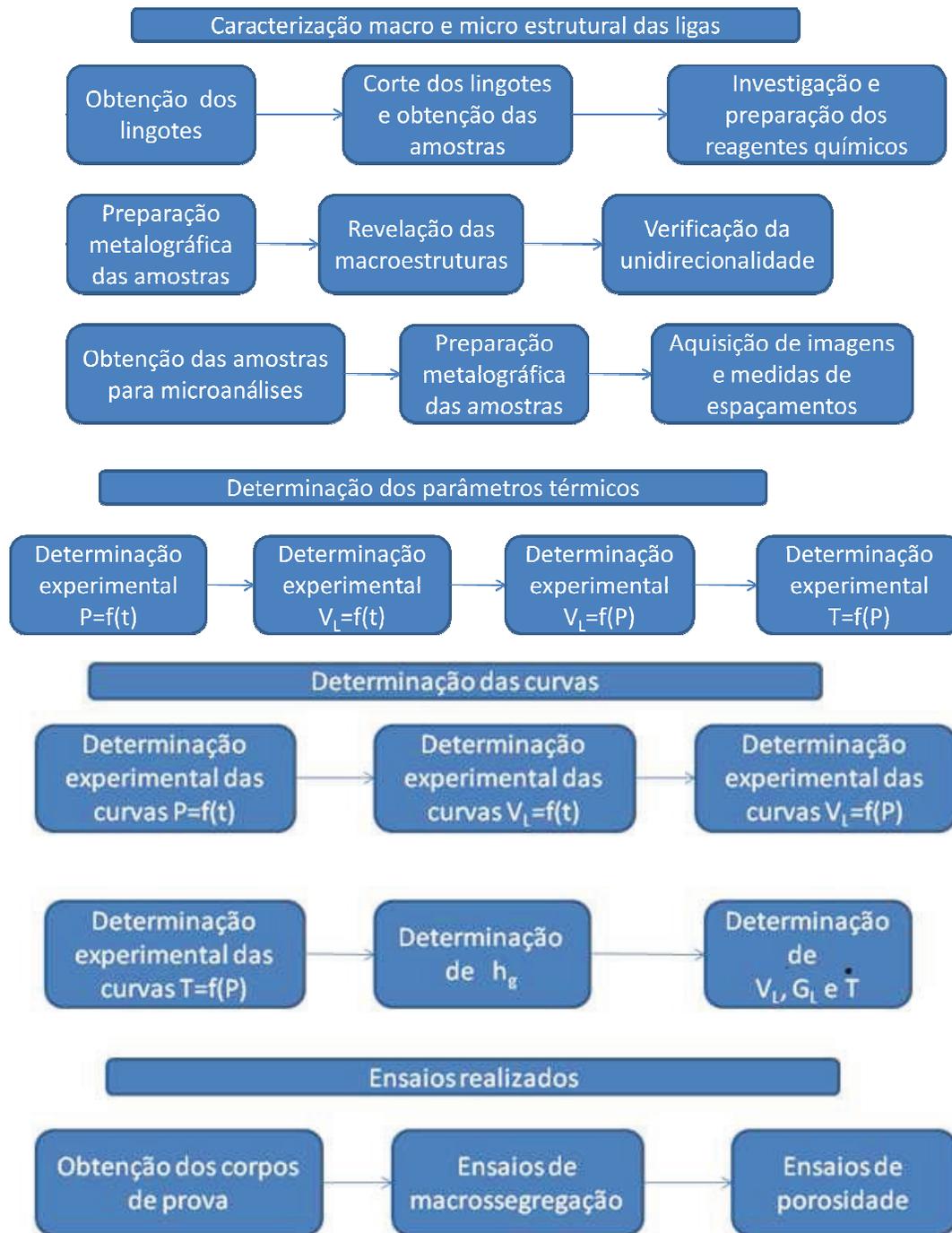


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.

3.1. Equipamentos e Materiais Utilizados

As ligas utilizadas foram obtidas a partir de lingotes de alumínio, cobre e silício, e preparadas utilizando-se metais comercialmente puros, cujas composições químicas foram analisadas pela técnica de Fluorescência de Raios X e são apresentados na Figura 3.2. O preparo das ligas ocorreu da seguinte maneira:

a) o lingote de alumínio foi cortado em pedaços em uma serra de fita de fabricação Franho, modelo FM-50;

b) os lingotes de cobre e o silício foram preparados em pedaços pequenos;

c) os elementos utilizados para obtenção da liga alvo foram pesados, em uma balança eletrônica semianalítica com precisão de 0,01g;

d) o alumínio foi colocado em um cadinho de carboneto de silício, previamente revestido com uma camada de material refratário (alumina), para aumentar sua durabilidade e evitar a contaminação das ligas, modelo AS-08 da linha Blackstare, em seguida foi levado a um forno tipo mufla, da marca Brasimet com temperatura máxima de trabalho de 1300 °C, interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura.

e) devido às temperaturas de fusão dos componentes das ligas serem muito diferentes, cada liga foi obtida mediante o mecanismo de difusão do soluto na matriz líquida do solvente, o que ocorreu da seguinte forma: Após a total fusão do alumínio o cadinho foi retirado do forno, o cobre e o silício foram adicionados ao metal líquido. A mistura foi agitada com uma vareta de aço revestida com alumina, com o objetivo de facilitar a incorporação do cobre e o silício na matriz do alumínio.

```

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 11-02

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
 3 8:SCN Qualig Alumínio Alumínio

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp. : Flux Component :
Flux Ratio :

Comp. Meas. C. Spectrum Intensity ResultsUnnormalized
(kcps) (wt%) (wt%)
Al Al01 Al-KA 9.5547 99.5960 55.5283
Fe Hv00 Fe-KA 0.0778 0.1827 0.1019
Si Si00 Si-KA 0.0113 0.1180 0.0658
Ca Ca00 Ca-KA 0.0264 0.1033 0.0576

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
 2 8:SCN Qualig Cobre Cobre

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp. : Flux Component :
Flux Ratio :

Comp. Meas. C. Spectrum Intensity ResultsUnnormalized
(kcps) (wt%) (wt%)
Cu Hv00 Cu-KA 65.8827 99.8599 70.5616
Al Al00 Al-KA 0.0106 0.0951 0.0672
P P 00 P -KA 0.0139 0.0450 0.0318

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
 4 8:SCN Qualig Silício Silício

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp. : Flux Component :
Flux Ratio :

Comp. Meas. C. Spectrum Intensity ResultsUnnormalized
(kcps) (wt%) (wt%)
Si Si00 Si-KA 29.1979 99.8770 48.5316
Fe Hv00 Fe-KA 0.0248 0.0863 0.0419
Al Al00 Al-KA 0.0137 0.0367 0.0178

```

Figura 3.2. Análise semi-quantitativa por Fluorescência de Raios X (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).

Para garantir a total difusão do soluto na matriz do solvente, a mistura metálica é retornada ao forno e retirada para ser novamente agitada. A Figura 3.3 apresenta os equipamentos utilizados no preparo da liga.

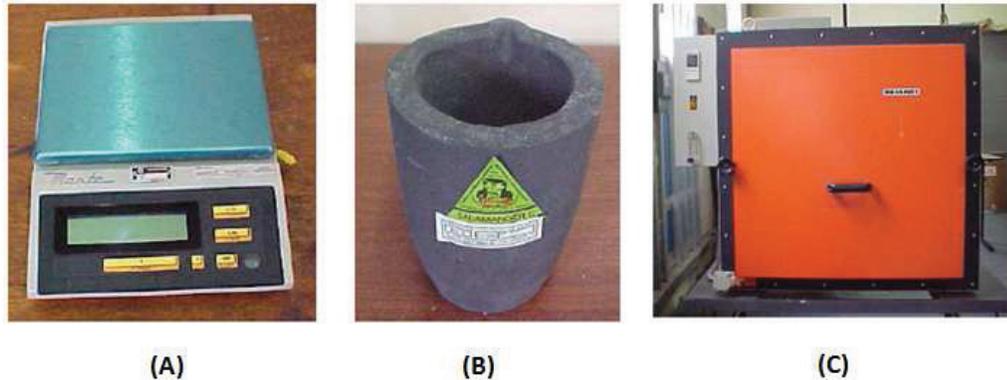


Figura 3. 3. (A) Balança digital, (B) Cadinho, (C) Forno mufla.

Nesse estágio o metal líquido foi vertido em uma lingoteira, que se encontrava acoplada a um dispositivo de solidificação unidirecional que será descrito com maiores detalhes na seção 3.2. Foi acionado o sistema de aquecimento do dispositivo para garantir a total fusão da liga e a estabilização do líquido, e aplicou-se um superaquecimento de 10% acima da temperatura *liquidus*, T_L . A partir dessa temperatura o sistema de aquecimento do dispositivo foi desligado iniciando-se o resfriamento do metal. No instante em que a temperatura do metal líquido alcançava a estipulada para o início do experimento ($T_i = T_L + 10\%T_L$) era acionada a refrigeração forçada a água na chapa molde. Essa condição de resfriamento permaneceu até a total solidificação. O monitoramento e os registros térmicos foram feitos através de termopares posicionados no interior da lingoteira, conectados a um sistema de aquisição de dados.

Um rotâmetro de acrílico, com quilha flutuante de aço inoxidável 303 e com faixa de medição de 3 a 36 l/min, fabricado pela Key Instruments, foi utilizado para o controle do fluxo de água que escoava através da câmara de refrigeração controlando a vazão para todos os experimentos. O equipamento, mostrado na Figura 3.4, apresenta exatidão de $\pm 2\%$ em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas limites da ordem de 70°C.

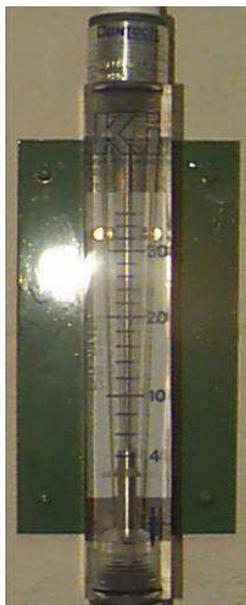


Figura 3.4. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos.

Os termopares são identificados por letras segundo a I.S.A. (Instrument Society of America) e adotados como padrão americano na ANSI C96–1963. Neste trabalho, devido à faixa de temperaturas em que ocorre o processo de solidificação, foram utilizados termopares tipo K revestidos por uma bainha de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,5 mm.

No registro dos perfis térmicos foi utilizado um sistema de aquisição de dados, devidamente acoplado a um computador, marca ALMEMO, modelo 3290 com resolução de leitura de dez pontos por segundo. Os registros das temperaturas foram efetuados mediante o uso de *software* fornecido pelo fabricante do registrador, que digitaliza as medidas dos termopares feitas em tempo real pelo sistema de aquisição de dados.

As ligas pertencentes ao sistema Al-Cu-Si, escolhidas como objeto de estudo apresentaram as seguintes concentrações em massa: 6% Cu (parametrizada) e 1% e 4% Si, respectivamente. A Figura 3.5 apresenta os diagramas de equilíbrio de fases do sistema ternário Al-Cu-Si levantados no presente trabalho através do software Thermo-Calc.

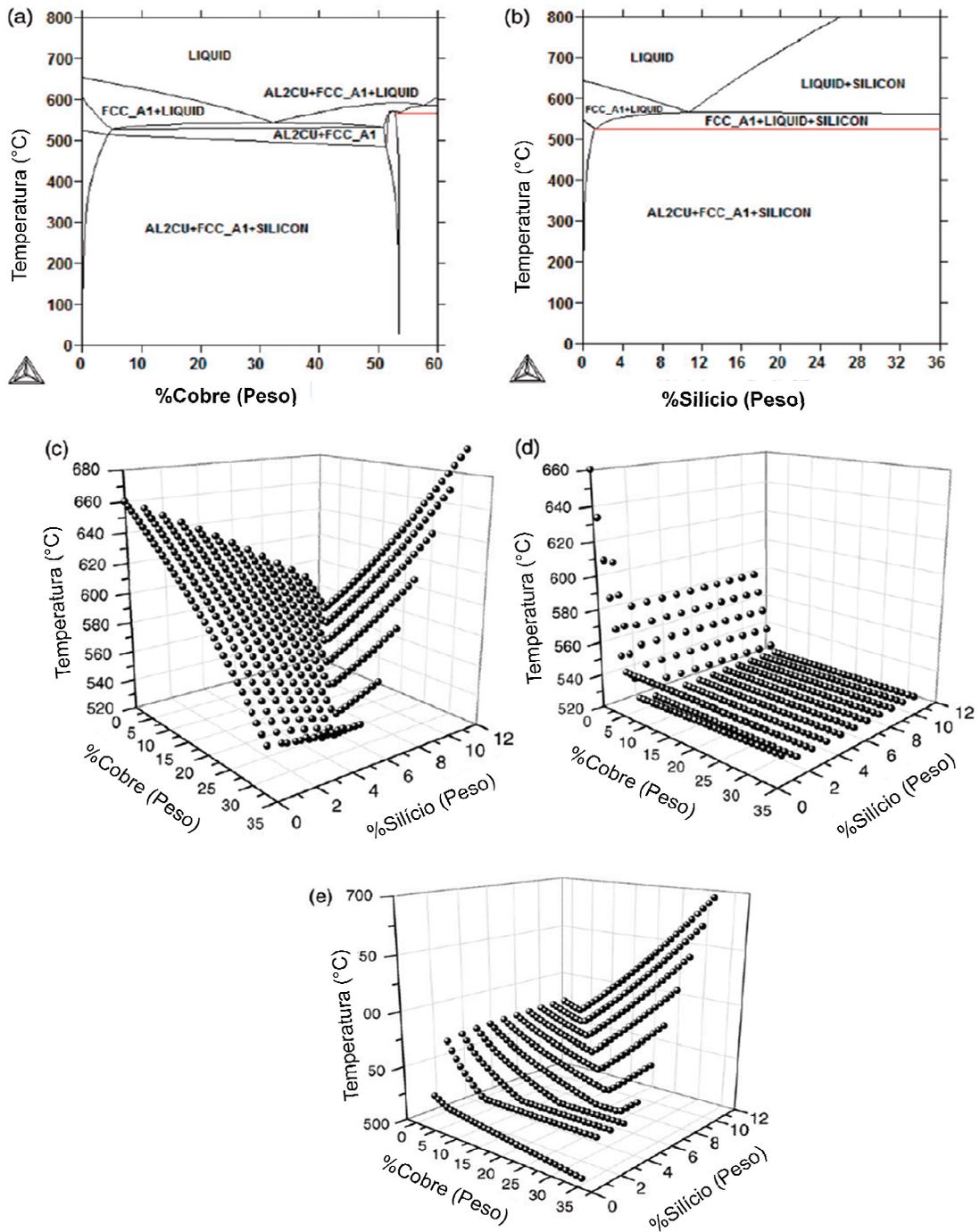


Figura 3.5. Diagrama de fases pseudo-binário em função do Cu (a) e do Si (b), superfície líquidas (c), eutética (d) e superfície de solubilidade do silício (e).

O equipamento utilizado para análise das composições químicas das amostras foi um Espectrômetro de Fluorescência, modelo Rigaku RIX3100 (Figura 3.6).



Figura 3.6. Espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Rigaku RIX 3100 (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).

A Tabela 3.1 apresenta as propriedades termofísicas utilizadas nas simulações.

TABELA 3.1. Propriedades termofísicas utilizadas nas simulações [Thermo-Calc]

Propriedades	Unidades	Al6% Cu 1% Si	Al6% Cu 4% Si
Temperatura <i>Liquidus</i>	⁰ C	638	617,5
Temperatura eutética inicial	⁰ C	530,2	524,7
Temperatura eutética final	⁰ C	527,6	524,7
Temperatura de transformação do Si	⁰ C	513,2	554,3
Temperatura de fusão	⁰ C	660	660,0
Condutividade térmica (sólido)	W m ⁻¹ K ⁻¹	180	161,0
Condutividade térmica (líquido)	W m ⁻¹ K ⁻¹	87,9	66,9
Densidade (sólido)	kg m ⁻³	2713,4	2550,0
Densidade (líquido)	kg m ⁻³	2529,5	2423,0
Calor específico (sólido)	J kg ⁻¹ K ⁻¹	1063	1099,0
Calor específico (líquido)	J kg ⁻¹ K ⁻¹	1125	1116,0
Calor latente de fusão $\Delta H_1, 638 \leq T$	J kg ⁻¹	289600	260300,0
Calor latente de fusão $\Delta H_2, 530,25 \leq T$	J kg ⁻¹	15800	50000,0
Calor latente de fusão $\Delta H_{eut}, T = 527,55$		57200	72700,0
Inclinação da linha <i>liquidus</i> cobre	⁰ C (%) ⁻¹	3,437	3,755
Inclinação da linha <i>liquidus</i> silício	⁰ C (%) ⁻¹	7,091	7,422
Coefficiente de partição do cobre	-	0,1028	0,1419
Coefficiente de partição do silício	-	0,1120	0,1612
Viscosidade dinâmica do líquido	kg m ⁻¹ s ⁻¹	3 x 10 ⁻³	2,54 x 10 ⁻³
Coefficiente de expansão térmica	K ⁻¹	-4,95 x 10 ⁻⁵	-4,75 x 10 ⁻⁵
Coefficiente de expansão solutal	(%) ⁻¹	-0,72	-0,62
Coefficiente de difusão mássica líquido do cobre	m ² s ⁻¹	3,0 x 10 ⁻⁹	3,0 x 10 ⁻⁹
Coefficiente de difusão mássica sólido do cobre	m ² s ⁻¹	3,0 x 10 ⁻¹³	3,0 x 10 ⁻¹³
Coefficiente de difusão mássica líquido do silício	m ² s ⁻¹	1,0 x 10 ⁻⁹	1,4 x 10 ⁻⁹
Coefficiente de difusão mássica sólido do silício	m ² s ⁻¹	7,0 x 10 ⁻¹²	7,0 x 10 ⁻¹²
Constante de permeabilidade	m ²	6,67 x 10 ⁻¹¹	4,38 x 10 ⁻¹⁰
Coefficiente global de transferência de calor	W m ⁻² K ⁻¹	14000 t ^{-0,08}	5200 t ^{-0,12}

3.2. Descrição do Dispositivo de Solidificação Ascendente

O dispositivo de solidificação unidirecional ascendente utilizado, Figura 3.7, é constituído de duas partes. Na base, Figura 3.7 (B), encontra-se o sistema de refrigeração á água, utilizada como fluido refrigerante, que conta com um rotâmetro de acrílico, descrito na seção anterior. Este

rotâmetro permite parametrizar o fluxo de água utilizado nos diferentes experimentos. Na parte superior Figura 3.7 (C), consta o dispositivo de solidificação que é constituído de resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica, com potência controlada, o que permite obter diferentes níveis de superaquecimento para o metal líquido. Para garantir um bom isolamento térmico a peça refratária que dá suporte às resistências encontra-se isolada do meio ambiente por uma camada de cimento refratário, o que impede a nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento durante o processo de solidificação. Acoplado ao forno de solidificação fica o controlador digital de potência das resistências Figura 3.7 A.



Figura 3.7. Dispositivos de solidificação vertical ascendente refrigerado a água: (A) Controlador de potência; (B) Dispositivo de solidificação; (C) Parte interna do dispositivo

Nos experimentos de solidificação foram utilizadas lingoteiras em aço inoxidável AISI-310 de dimensões: 50 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento conforme Figura 3.8 (A) e chapa molde de aço carbono Figura 3.8 (B).

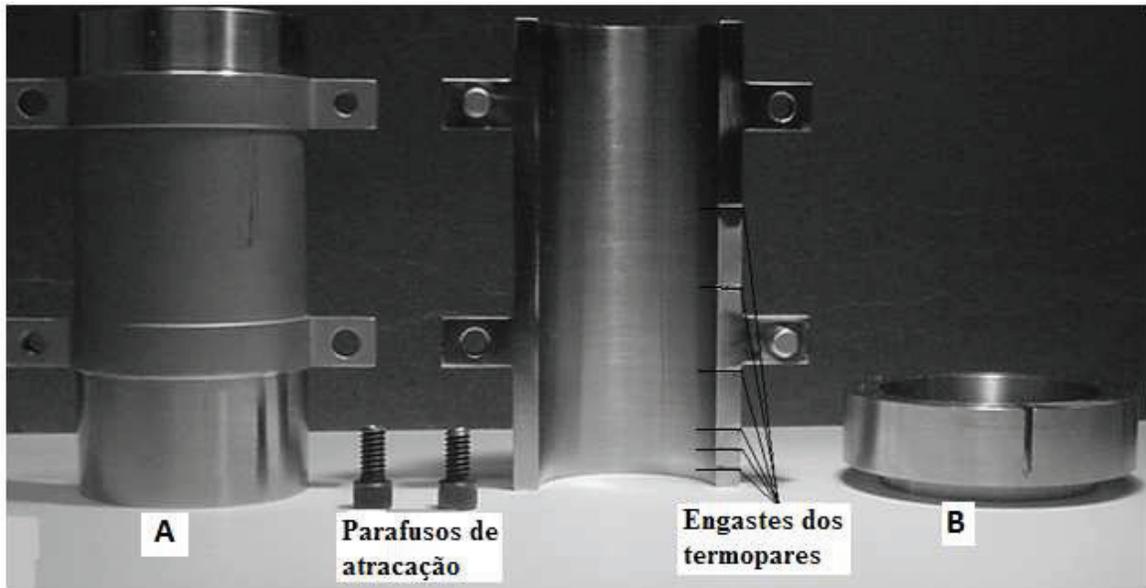


Figura 3.8. Lingoteira de aço inoxidável (A) e chapa molde de aço carbono (B).

Utilizou-se chapa molde em aço carbono 1020, com 3 mm de espessura. A opção por chapas em aço carbono ocorreu em função deste tipo de material proporcionar taxas de transferências de calor superiores àquelas atingidas com chapas em aço inoxidável, visto que a condutividade térmica do aço carbono 1020 é aproximadamente três vezes maior que a dos aços inoxidáveis. Isto permite o alcance de uma maior amplitude de variação de espaçamentos interdendríticos ao longo dos lingotes.

As lingoteiras possuem furos de 1,5 mm de diâmetro em suas laterais para a passagem de termopares que registram a evolução das temperaturas do metal, (posição dos termopares: 5, 10, 15, 30, 50, 70 mm). Após a montagem das lingoteiras com os termopares e as chapas moldes elas são devidamente acopladas no interior do dispositivo vertical ascendente de solidificação para receber o metal líquido permitindo a solidificação no seu interior. A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água. Muitos trabalhos já foram desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, ao longo dos últimos anos utilizando esta metodologia [Rocha, 2003a, 2003b; Ferreira, 2003; Osório, 2003; Spinelli, 2005; Rosa, 2006; Boeira, 2007; Canté, 2008; Silva, 2011].

A Figura 3.9 apresenta um esquema do dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado à água utilizado neste trabalho, no qual um conjunto de termopares é representativamente inserido através da lingoteira, ficando posicionados no interior do metal líquido em diferentes posições a partir da base, permitindo o registro da evolução térmica durante todo o processo e conseqüentemente a determinação das variáveis térmicas da solidificação.

Vale destacar, que nessa configuração de dispositivo, a solidificação acontece em sentido contrário ao da ação da gravidade com o peso próprio do lingote, portanto, atuando no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Durante o processo, o soluto rejeitado na solidificação provoca a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume do metal líquido de origem, e a solidificação se processa de forma completamente estável sob o 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 diferença de temperaturas e nem por diferença de concentrações de soluto o que facilita a análise da transferência de calor no líquido, uma vez que esta acontece essencialmente por condução térmica unidirecional.

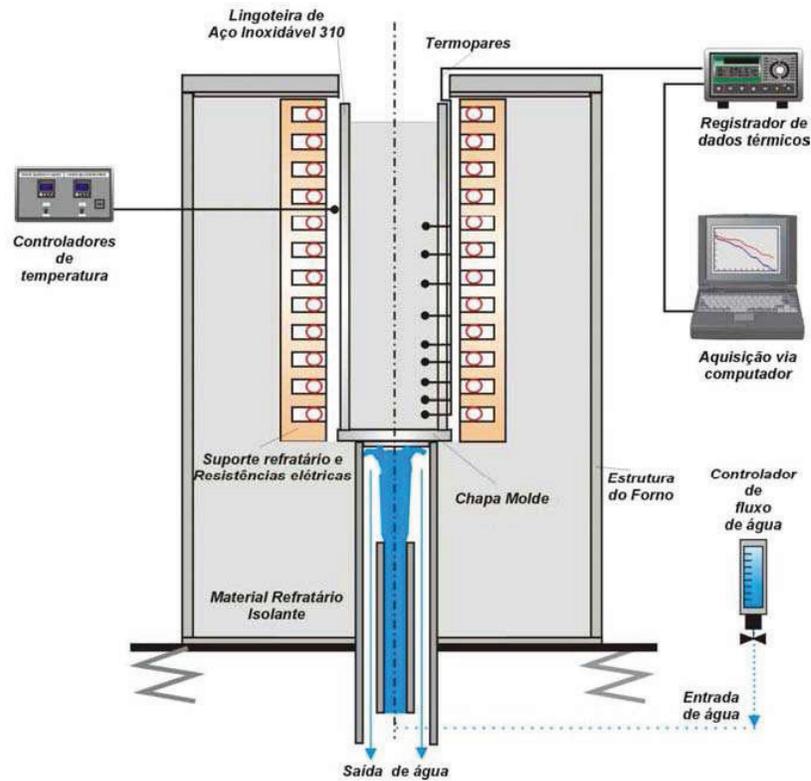


Figura 3.9. Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente desenvolvido por Garcia [Garcia, 1978].

3.3. Caracterização Macro e Microestrutural

Por meio das macroestruturas pode-se aferir a precisão dos experimentos de solidificação quanto à direcionalidade em que o processo ocorreu. Em contrapartida, as microestruturas permitem investigar a influência das variáveis de solidificação na constituição estrutural das ligas metálicas. A Figura 3.10 apresenta um lingote cilíndrico seccionado ao meio com macroestrutura tipicamente colunar, e a seqüência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas. Os cortes das amostras para as microestruturas foram localizados no centro do lingote.

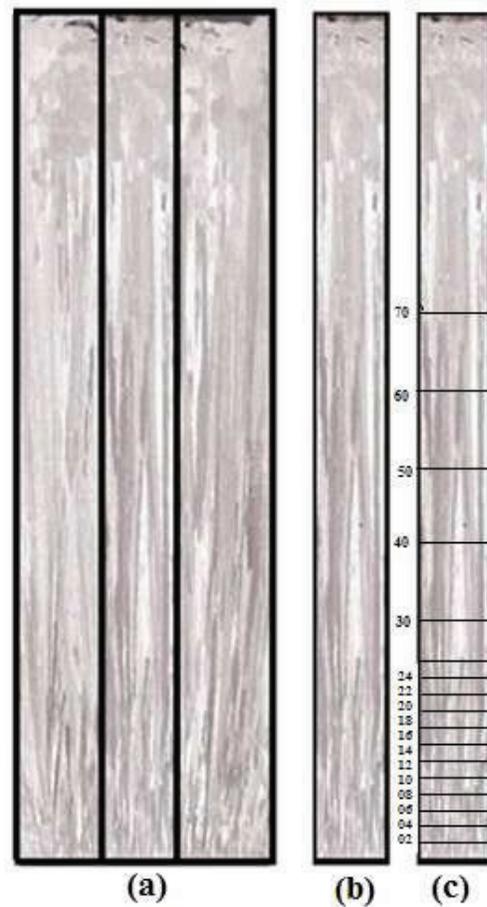


Figura 3.10. Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura da liga Al6%Cu1%Si solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; e (c) cortes longitudinais.

3.3.1. Procedimentos metalográficos para as macroestruturas

Após a obtenção dos perfis térmicos, os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente ao meio, sendo uma das metades utilizada para caracterização macroestrutural. Para isso as amostras foram lixadas com lixas de granulometria variando de 100 até 600. Em seguida a superfície polida recebeu um ataque químico por imersão através de uma solução aquosa com a seguinte composição: 10 ml HF, 25 ml HNO₃, 15 ml HCl e 50 ml H₂O, durante

30 segundos. O resultado do ataque químico é a revelação da macroestrutura, que é utilizada para aferir a direcionalidade da solidificação mostrado na Figura (3.10).

3.3.2. Procedimentos metalográficos para as microestruturas

O lingote é seccionado no centro longitudinalmente, este corte é efetuado em serra de fita, conforme mostrado na Figura 3.11.

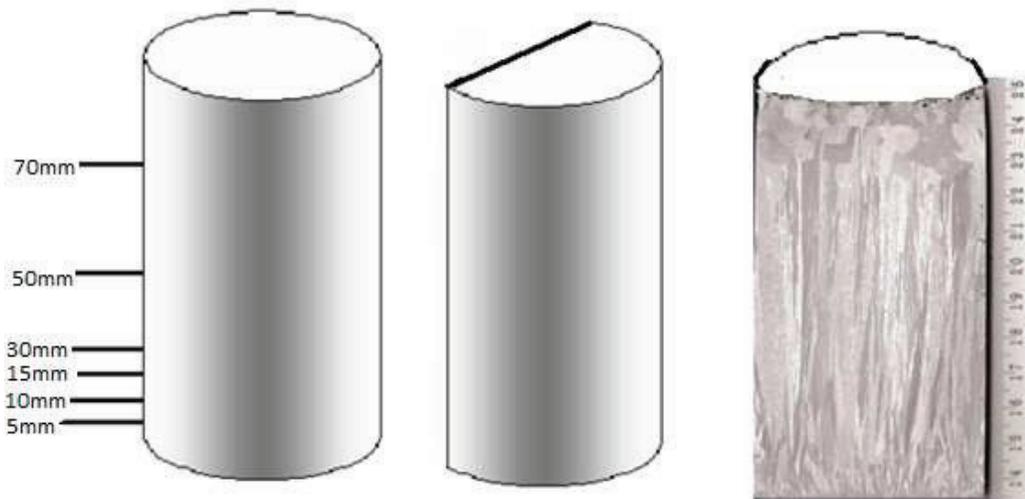


Figura 3.11. Representação do corte longitudinal do lingote, com as posições dos termopares em mm e posterior macrografia.

A outra parte do lingote é lixada em uma lixa de mesa com lixa d'água de granulometria #100. A partir disto, é efetuado o procedimento de análise micrográfica, conforme descrito anteriormente. O lingote é novamente seccionado, agora, no sentido transversal. Os cortes são realizados de duas formas diferentes, na configuração que está apresentada na Figura 3.12. Até uma determinada altura (cerca de 20 a 30 mm) são cortados pequenos quadrados extraídos do centro do lingote, após isto, o resto do lingote é seccionado transversalmente na sua espessura original.

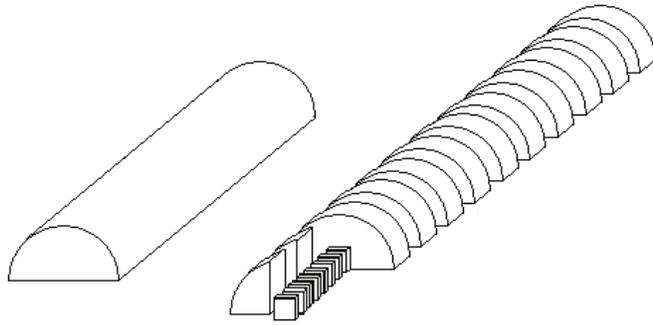


Figura 3.12. Arranjo geométrico dos cortes transversais realizados [Boeira, 2006].

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

Após os cortes, as amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas para posterior análise micrográfica. As amostras foram embutidas e lixadas seqüencialmente por lixas de granulometria 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 em lixadeiras rotativas. Na troca de lixa, o sentido de lixamento foi rotacionado em 90^o em relação aos riscos deixados pela lixa anterior.

Com as amostras lixadas e limpas, elas foram polidas com abrasivo (pasta de diamante) de 6 μm e de 1 μm . O polimento também foi realizado com o auxílio de politrizes rotativas tornando assim a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico. A revelação das microestruturas ocorreu mediante imersão das amostras em uma solução aquosa de 5% HNO_3 por um tempo de 2 minutos e 15 segundos.

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), mostrados na Figura 3.13.

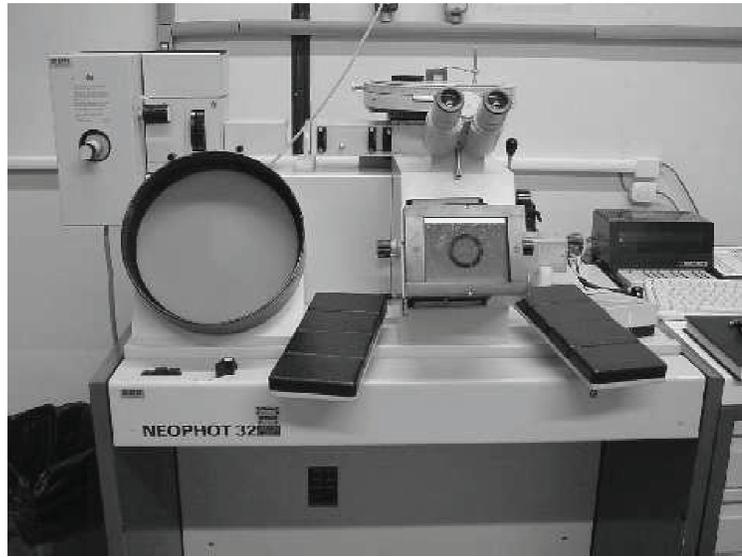


Figura 3.13. Microscópio óptico Neophot – 32 X (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem um crescimento bastante irregular das dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo, foi utilizado o método do triângulo Gündüz [Gündüz, 2002] para medidas diretas dos espaçamentos dendríticos primários, λ_1 , medidos sobre a secção transversal (perpendicular à direção de extração de calor) como ilustrado na Figura 3.14 (a), utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das ramificações dendríticas. Foram executadas cerca de 30 medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de dispersão. Os espaçamentos dendríticos secundários, λ_2 , foram medidos sobre a secção longitudinal (paralela à direção de extração de calor), conforme esquema da Figura 3.14 (b). O procedimento utilizado foi o proposto por McCartney e Hunt [McCartney, 1981], que se baseia em calcular o valor de λ_2 pela média das distâncias entres os braços secundários adjacentes. Foram também realizadas em torno de 30 medidas para cada posição considerada. Os valores dos espaçamentos dendríticos

terciários, λ_3 , foram quantificados sobre a seção transversal (perpendicular ao fluxo de calor) do corpo de prova, procedimento semelhante ao utilizado por McCartney e Hunt [McCartney, 1981], Sá [Sá, 2004] e Rosa [Rosa, 2007], medidos de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.14a. Este método baseia-se no cálculo do valor de λ_3 pela média das distâncias entre os braços adjacentes sobre a seção transversal e aproximadamente no mesmo sentido da ramificação dendrítica primária, sendo n o número de braços terciários.

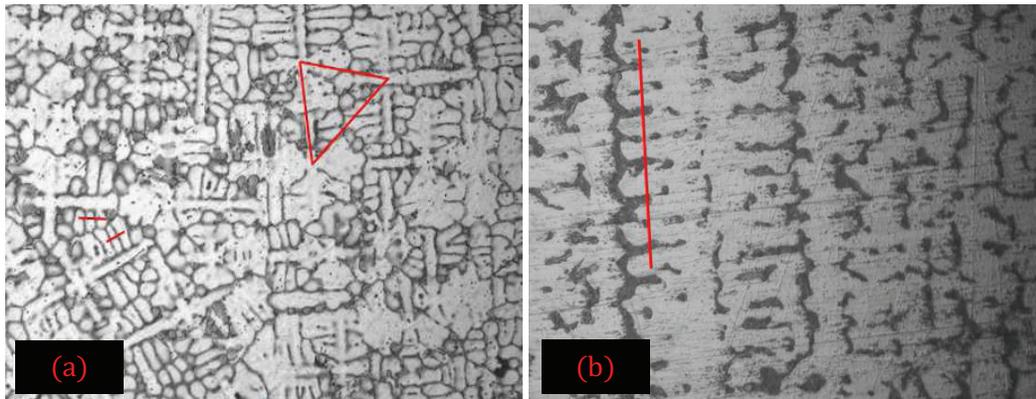


Figura 3.14. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1 e λ_3 ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 .

3.4. Preparação dos Dados

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

Apoiados no método do confronto dos perfis térmicos e experimentais, os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/fluido de refrigeração (h_g) podem ser determinados a partir dos arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas [Osório, 2003; Siqueira, 2002]. Utiliza-se para tanto um método numérico de análise da solidificação

desenvolvido anteriormente no grupo de pesquisa – GPS/DEMA/UNICAMP. O tratamento matemático da convecção no líquido foi incluído no sentido de prever os efeitos da convecção térmica e da convecção de soluto, presentes durante a solidificação. Uma vez executado o programa são gerados três arquivos DAT. Um deles contém a evolução térmica simulada; outro, a planilha da posição prevista da isoterma *liquidus* em função do tempo, e um último traz os dados de gradiente térmicos em função da posição no lingote a partir da interface metal/câmara.

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

A taxa de resfriamento (\dot{T}), para cada posição dos termopares, em todas as composições, foram obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e através do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = dT/dt$. A Figura 3.15 apresenta, de forma esquemática, o procedimento aplicado para determinar V_L e \dot{T} .

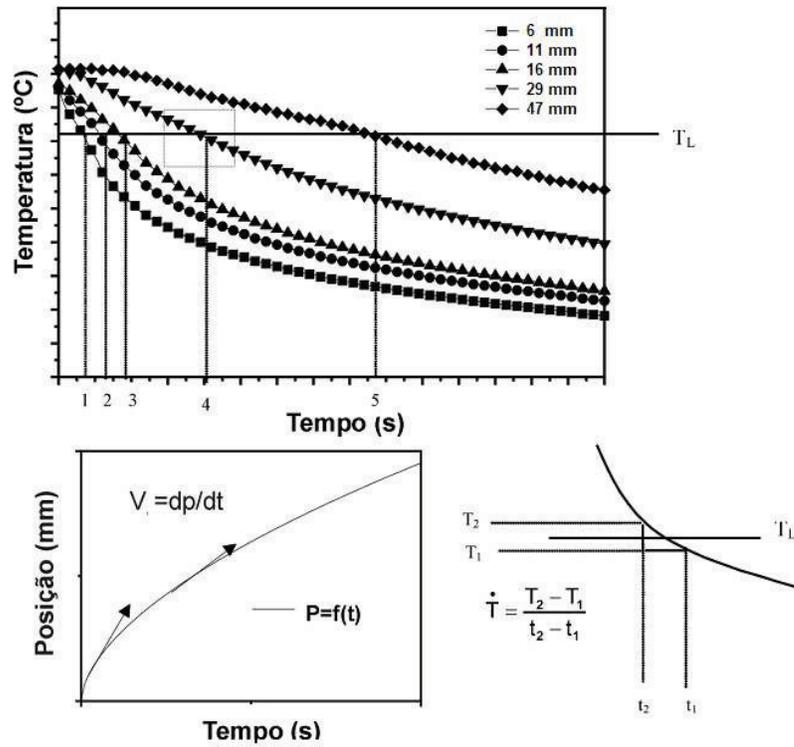


Figura 3.15. Seqüência experimental na determinação das variáveis térmicas [Rocha, 2003].

3.5 Análises da Macrossegregação e da Microporosidade

Esta última fase dos procedimentos experimentais é uma seqüência de atividades que corresponde às análises dos perfis experimentais de macrossegregação e de porosidade ao longo dos lingotes obtidos

3.5.1. Perfis de Macrossegregação

- São realizados cortes da parte central do lingote maior, conforme mostrado na Figura 3.12, com as medidas de 17 x 17 x 90 mm;
- Utilizando uma serra de precisão Buehler ISOMET 2000 o bloco é seccionado em peças de 17 x 17 x 1 mm a partir da base refrigerada do lingote;
- As peças são medidas nos quatro cantos pelo emprego de um paquímetro para determinação da espessura média para confirmação da sua espessura inicial em torno de 1 mm;
- Em seguida, estas são lixadas utilizando lixas para materiais não-ferrosos iniciando pela granulometria de 220 até que a 600 seja atingida;
- Submetem-se as peças lixadas ao ultra-som, e em seguida, para evitar a rápida formação de óxido na superfície tratada, são imediatamente submetidas à técnica de espectrometria de fluorescência de raios X;
- A seguir, as peças são medidas novamente pelo emprego de paquímetro nos quatro cantos, para determinar a diminuição da sua espessura devido ao emprego das lixas em ambas as faces;
- E finalmente, com as informações das espessuras provenientes das perdas de corte (disco de diamante) e de lixamento, são determinadas as posições médias de cada face com relação à chapa molde para o levantamento de perfil de concentração de Cu e de Si.

3.6. Determinação de massa específica e porosidade

A medida da massa específica aparente dos sólidos, denominada picnometria Bueno [Bueno, 1980], é um processo de comparação das massas específicas relativas do sólido e do líquido. O método picnométrico empregado baseia-se na norma ASTM B 311-93 (reaprovada em 2002) que indica o procedimento para determinação da massa específica em materiais metálicos provenientes da metalurgia do pó que contenham menos que 2% de porosidade. No entanto, a

literatura também apresenta a norma ISO (ISO Standard 3369). A Figura 3.16 descreve esquematicamente o processo.

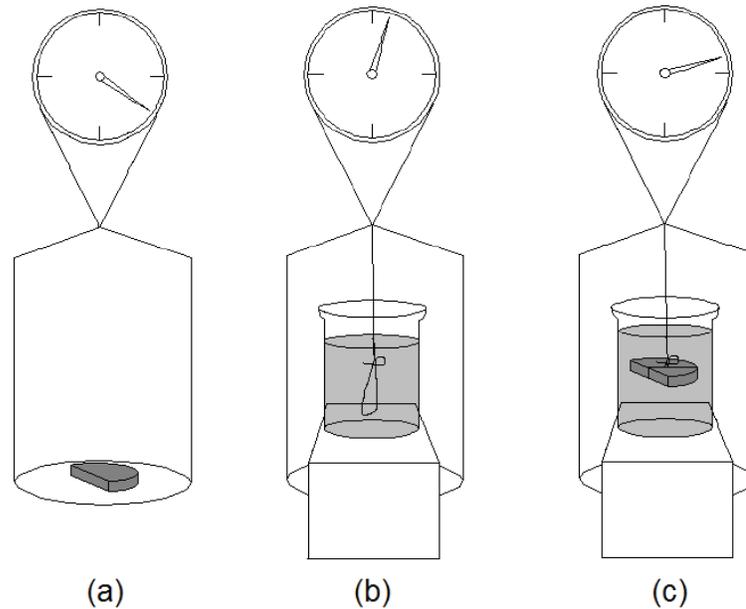


Figura 3.16. Desenho esquemático do procedimento picnométrico empregado, em que as etapas são distribuídas em: (a) peso da amostra a seco; (b) peso do aparato imerso e (c) peso da amostra imersa no fluido [Boeira, 2006].

3.6.1. Preparação das amostras

Conforme McClain [McClain et. al, 2000], o procedimento picnométrico é o mais simples, efetivo e barato método para estimar a porosidade de amostras de metal fundido. É fundamentado no princípio de Arquimedes que estipula que “todo corpo mergulhado num fluido sofre, por parte do fluido, uma força vertical para cima, cuja intensidade é igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo”. Exemplos de uso desta técnica podem ser encontrados em Lee [Lee et al.,1990], Suri [Suri et al.,1994], Villar [Villar, 1997], Ferreira [Ferreira et al., 2004] e Boeira [Boeira et al., 2006]. A utilização da norma ASTM dá-se em virtude do intervalo de reprodutibilidade citado, de $0,03 \text{ g/cm}^3$ para amostras de mais de 5 gramas. Isto corresponde a uma porcentagem de poros de

0,5%, encontrando-se assim, na mesma ordem de grandeza de produtos fundidos. A Figura 3.17 ilustra os cortes efetuados a cada 10 mm, através de uma máquina de corte cut-off, ao longo do lingote. Após os cortes, as amostras foram identificadas com a posição a ser analisada para posterior análise picnométrica. As amostras foram lixadas seqüencialmente por lixas de granulometria 100, 220, 320, 400, em lixadeiras rotativas.

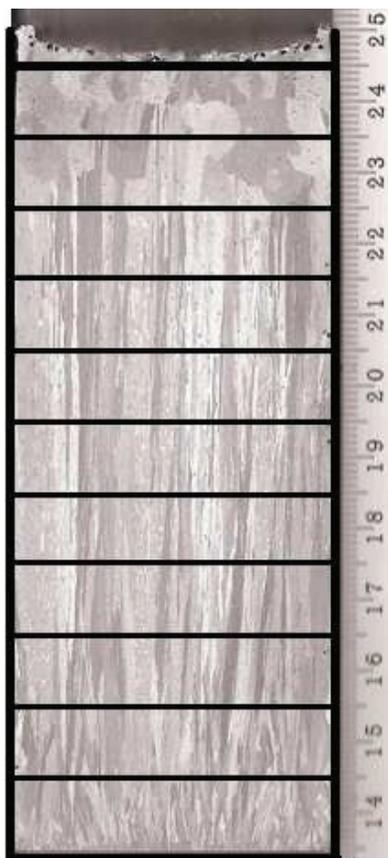


Figura 3.17. Cortes realizados para as amostras do ensaio picnométrico.

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

$$P = P' + E \quad (3.1)$$

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

$$E = \rho_L \cdot V_A \cdot g \quad (3.2)$$

sendo:

P: peso da amostra (kg.m/s²);

P': peso aparente da amostra (kg.m/s²);

E: empuxo (kg.m/s²);

ρ_L : massa específica do líquido (g/m³);

V_A : volume da amostra (m³); e

g: aceleração da gravidade (m/s²);

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

$$V_A = \frac{P}{\rho_A \cdot g} \quad (3.3)$$

O peso aparente da amostra é dado pela diferença entre o peso da amostra imersa no fluido (Figura 3.16 (c)) e o peso do aparato quando imerso no fluido (Figura 3.16 (b)).

$$P' = P_{A+f} - P_f \quad (3.4)$$

Em que,

P_{A+f} : peso da amostra e do fio quando está imersa no fluido (kg.m/s²);

P_f : peso do fio quando esta imerso no fluido (kg.m/s²);

Substituindo as equações 3.3 e 3.4 em 3.1 e considerando o empuxo conforme a equação 3.2, pode-se estimar a massa específica aparente da amostra, conforme:

$$\rho_A = \rho_L \frac{P_A}{P_A - (P_{A+f} - P_f)} \quad (3.5)$$

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

$$\%Poros = \frac{\rho_t - \rho_A}{\rho_t} \times 100 \quad (3.6)$$

Em que,

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

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

A determinação da massa específica teórica pode ser tanto proveniente de medidas experimentais Viswanathan [Viswanathan, 1992] quanto de resultados de cálculos analíticos [Suri, 1992; Fuoco, 1994; McClain, 2000]. No entanto, uma combinação do perfil de macrosegregação determinado e das frações volumétricas de cada fase presente, dada pelo Thermocalc[®], indica um valor de massa específica teórica em cada etapa do cálculo numérico. A inserção das frações de cada fase e sua consideração nos cálculos de massa específica teórica previne resultados de frações volumétricas negativas Voller [Voller, 1995].

Para a tomada das massas necessárias utilizou-se uma balança analítica com capacidade de pesagem de 10 a 210 g e erro de 1.10^{-6} gramas. Aliado a isto, desenvolveu-se um aparato em acrílico denso que viabilizou a pesagem das amostras em fluido e a completa visualização do sistema, conforme prescreve a norma ASTM B311-93. Na Figura 3.19, visualiza-se o dispositivo picnométrico montado.



Figura 3.18. Dispositivo picnométrico, conforme norma ASTM B 311-93 [Boeira, 2006].

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

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1. MACROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as macroestruturas típicas obtidas após análise metalográfica das ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si, respectivamente, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente. Pode-se observar que grãos colunares prevaleceram ao longo de praticamente todo o comprimento dos lingotes.

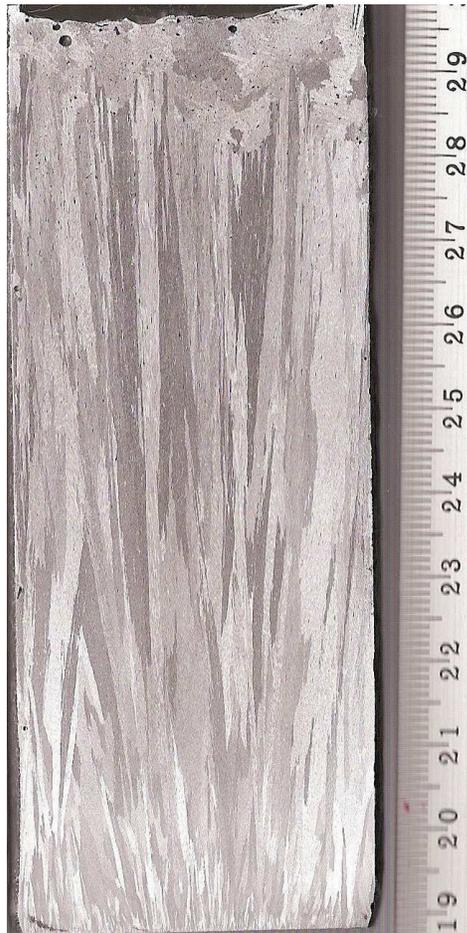


Figura 4.1. Macroestrutura da liga Al6%Cu1%Si.

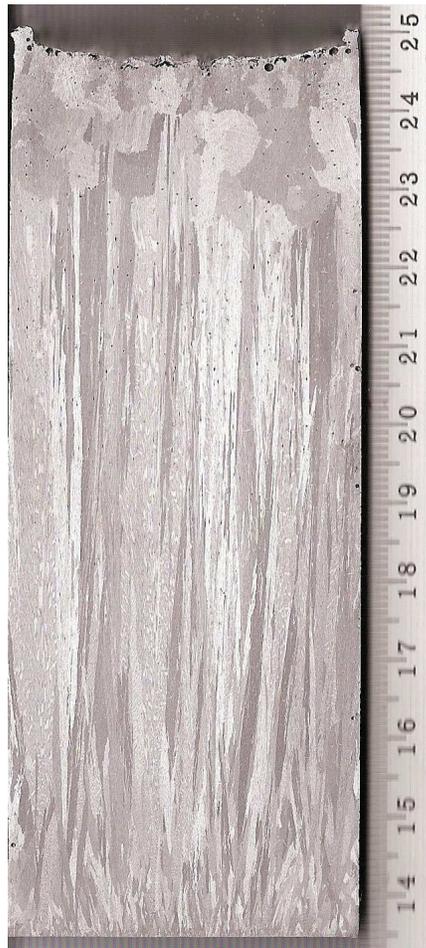


Figura 4.2. Macroestrutura da liga Al6%Cu4%Si.

4.2. Macrossegregação

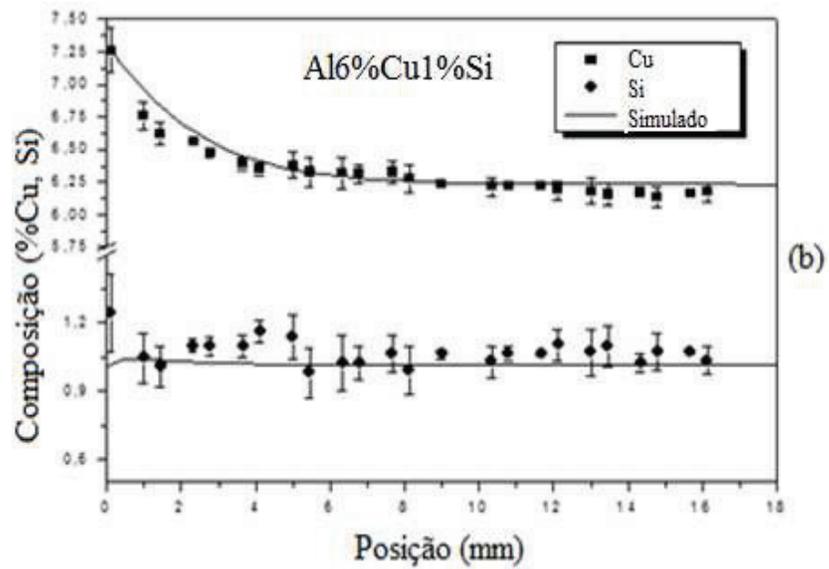
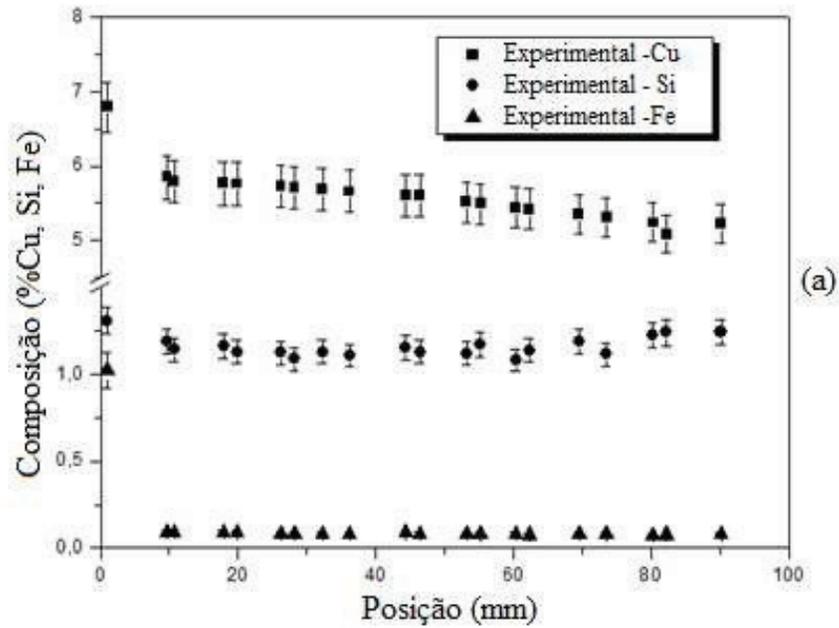
A Figura 4.3 (a) representa a distribuição experimental de soluto ao longo do comprimento do lingote a partir da base refrigerada. É importante ressaltar que o perfil de soluto correspondente à distribuição de ferro, ao longo do lingote, foi incluído. O alumínio utilizado neste trabalho para preparar a liga ternária contém aproximadamente 0,08%Fe. Esta concentração nominal de ferro é constante ao longo do comprimento do lingote exceto nas regiões próximas da sua superfície resfriada, onde um aumento considerável de ferro foi notado ($1,02 \pm 0,26\%Fe$),

como mostra a figura em análise. Este aumento de ferro foi provocado por um fluxo difusivo proveniente da chapa molde de aço SAE 1020 que fisicamente separa o metal do líquido refrigerante no aparato de solidificação. Esta maior concentração de ferro nas regiões próximas à superfície de resfriamento afetará o caminho de solidificação e a formação de porosidade, o que será discutido mais adiante.

Na Figura 4.3 (b), são apresentados os perfis de macrossegregação de Cu e Si observados ao longo do comprimento do lingote da liga Al6%Cu1%Si. Pode-se notar que, a exemplo do que se verifica para ligas binárias Al-Cu, o Cu apresenta um perfil típico de segregação inversa, ou seja, o Cu rejeitado durante a solidificação migra pelos canais interdendríticos estimulado pela pressão positiva no metal líquido e pela contração volumétrica, fazendo com que as composições a posições mais próximas da superfície refrigerada apresentem valores acima da concentração nominal de Cu na liga. Quanto à distribuição de silício ao longo do comprimento do lingote solidificado direcionalmente, praticamente não ocorre macrossegregação e a composição permanece estabilizada na concentração nominal, exceto por um ponto singular de segregação positiva próximo da superfície, e provavelmente associado tanto com a formação da zona pastosa e fluxo inverso induzido pela contração da solidificação. Os resultados experimentais são também comparados com as previsões teóricas de um modelo numérico de macrossegregação para ligas multicomponentes. Pode-se verificar que o modelo computa o perfil inverso de concentração de soluto (Cu) e apresenta uma concordância muito boa com os resultados experimentais, o que o habilita como ferramenta de simulação da solidificação de ligas multicomponentes.

A Figura 4.3 (c) apresenta a correspondente distribuição experimental de composição de soluto ao longo do comprimento do lingote da liga Al6%Cu4%Si. Pode-se notar que nesse caso não ocorreu um perfil acentuado de segregação inversa de cobre. Ao contrário, ocorre apenas uma ligeira tendência de segregação inversa próximo à superfície do lingote, seguida de um acomodamento do perfil de soluto em torno da composição nominal da liga. Quanto ao Si, que teve sua concentração aumentada de 1 para 4% em massa em relação ao caso anterior, esse apresentou uma ligeira tendência de segregação negativa seguida também de estabilização na composição nominal. Aparentemente essa maior quantidade de Si na composição da liga atuou

como bloqueio à movimentação inversa de Cu pelos canais interdendríticos, o que explicaria a redução sensível do perfil inverso de Cu em relação àquele apresentado pela liga Al6%Cu1%Si.



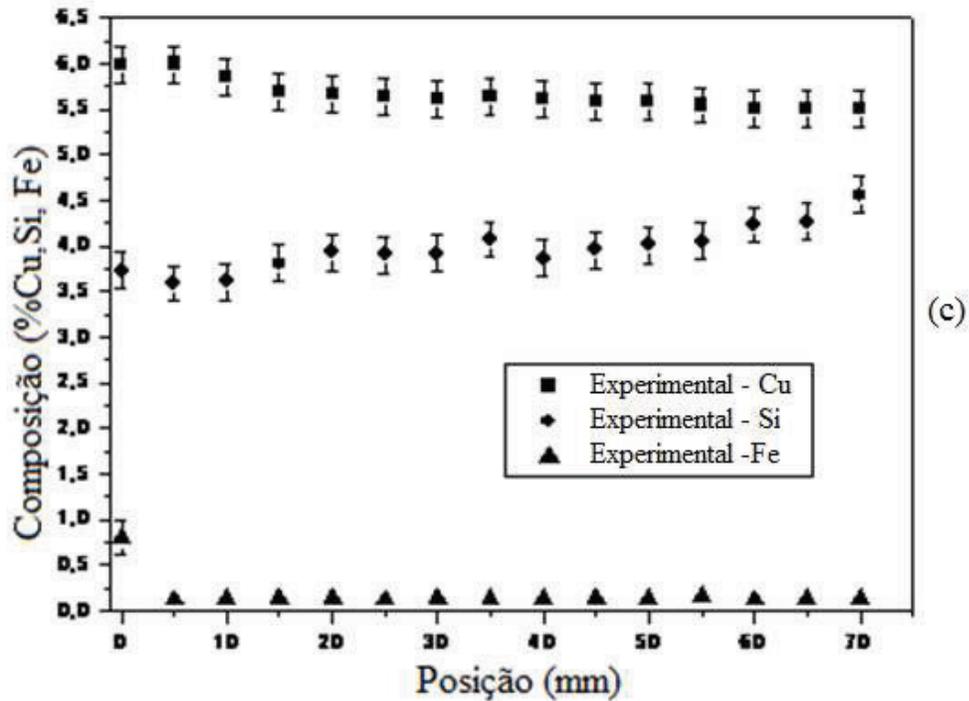
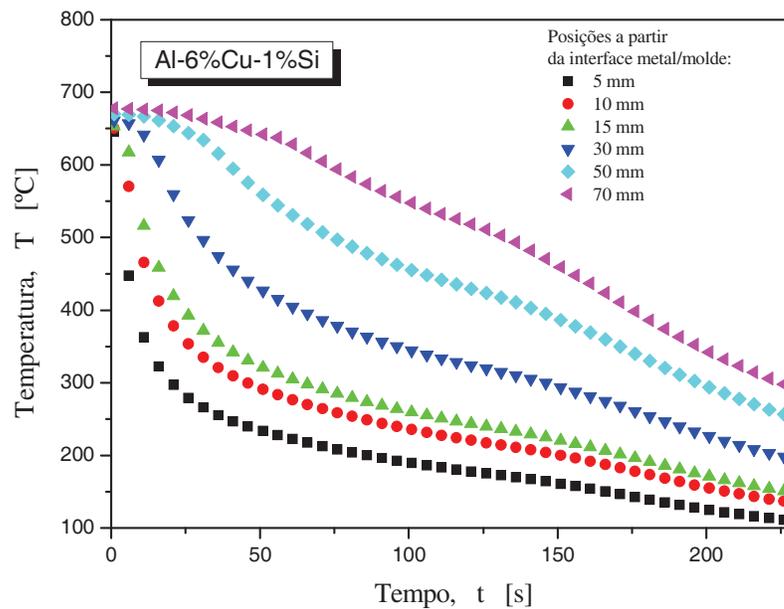


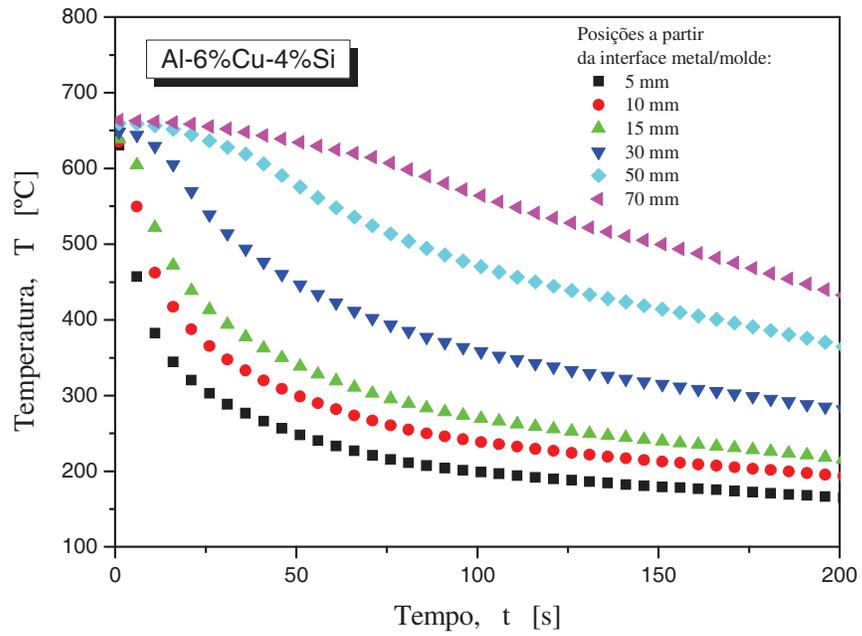
Figura 4.3. (a) Distribuição experimental de composição de soluto ao longo do comprimento do lingote da liga Al6%Cu1%Si, (b) perfis de macrossegregação experimentais e calculados numericamente para a liga Al6%Cu1%Si e (c) Distribuição experimental de composição de soluto ao longo do comprimento do lingote da liga Al6%Cu4%Si.

4.3. Parâmetros térmicos de solidificação

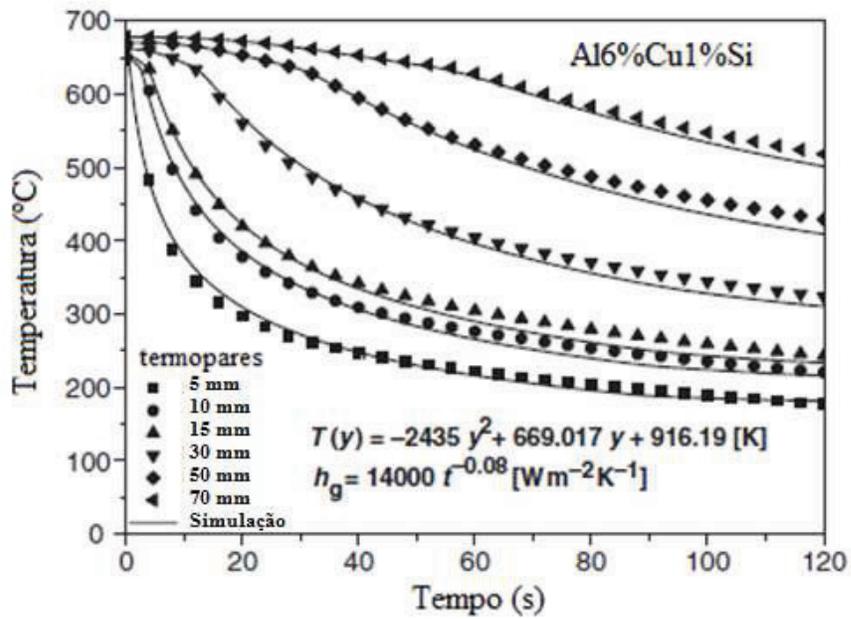
As Figuras 4.4 (a), (b), apresentam as curvas de resfriamento correspondentes às respostas dos termopares inseridos no interior da lingoteira a diferentes posições da superfície refrigerada a água para as ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si, respectivamente, nos experimentos de solidificação em regime transitório de extração de calor. A Figura 4.4c apresenta um exemplo de curvas de resfriamento monitoradas durante os experimentos com a liga Al6%Cu1%Si confrontadas com curvas de resfriamento geradas por um modelo numérico unidirecional de análise da solidificação de ligas multicomponentes [Ferreira, 2005], e que melhor se ajustaram aos resultados experimentais. Essa técnica de confronto teórico/ experimental permite a

determinação de perfis transitórios do coeficiente global de transferência de calor h_g ao longo da solidificação, como o mostrado na Figura 4.4.c para a liga Al6%Cu1%Si. Esses perfis de h_g são necessários para a simulação numérica de parâmetros térmicos de solidificação como velocidades, gradientes e taxas de resfriamento, bem como para a determinação numérica de perfis de macrossegregação. A Figura. 4.4 (d) mostra a dependência temporal do coeficiente geral de transferência de calor entre o metal e o refrigerante, h_g , em função do tempo, para a liga ternária estudada neste Al6Cu1Si ($h_g = 14000 t^{-0,08} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) e para uma liga Al-6,2Cu ($h_g = 11200 t^{-0,022} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$) que foi solidificada em uma investigação prévia Boeira [Boeira, 2009] em condições similares no mesmo aparato de solidificação. Pode-se notar que a incorporação de 1%Si em relação à composição da liga binária Al-6,2Cu permitiu se obter um perfil significativamente maior para o h_g , principalmente no começo da solidificação da liga Al-Cu-Si.





(b)



(c)

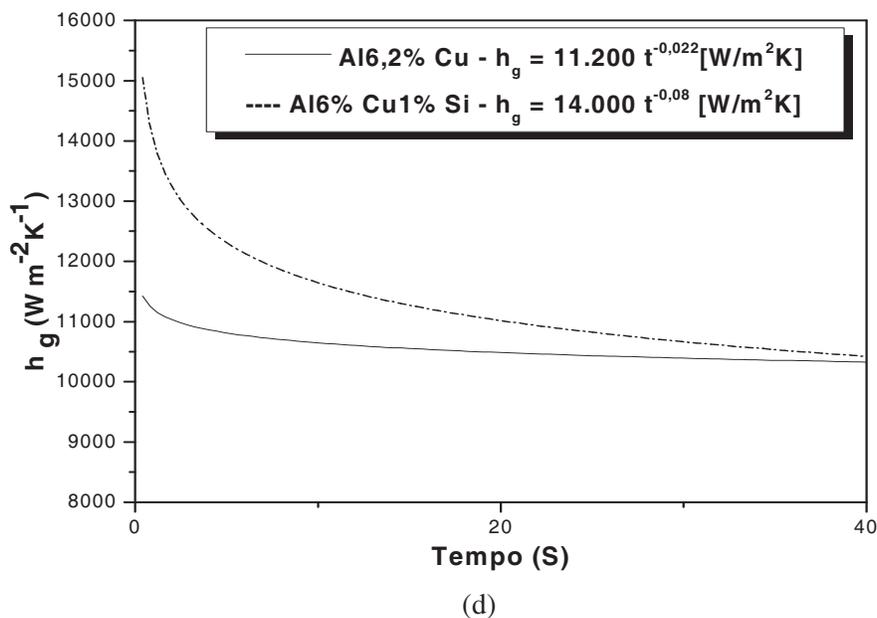
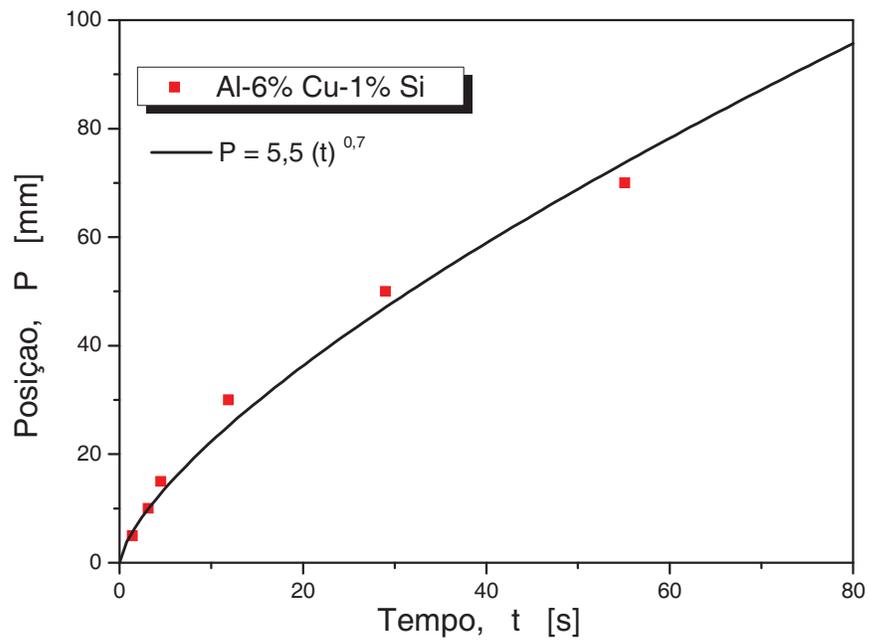


Figura 4.4. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para cada liga analisada, (a) liga Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, (c) curvas de resfriamento experimentais e numéricas para diferentes posições dos termopares à frente de solidificação, onde $T(y)$ representa o perfil experimental de temperaturas no metal líquido no início do processo de solidificação, e y a posição a partir da base refrigerada do lingote unidirecional e (d) comparação de valores de h_g entre uma liga binária Al6, 2%Cu e a liga Al6%Cu1%Si .

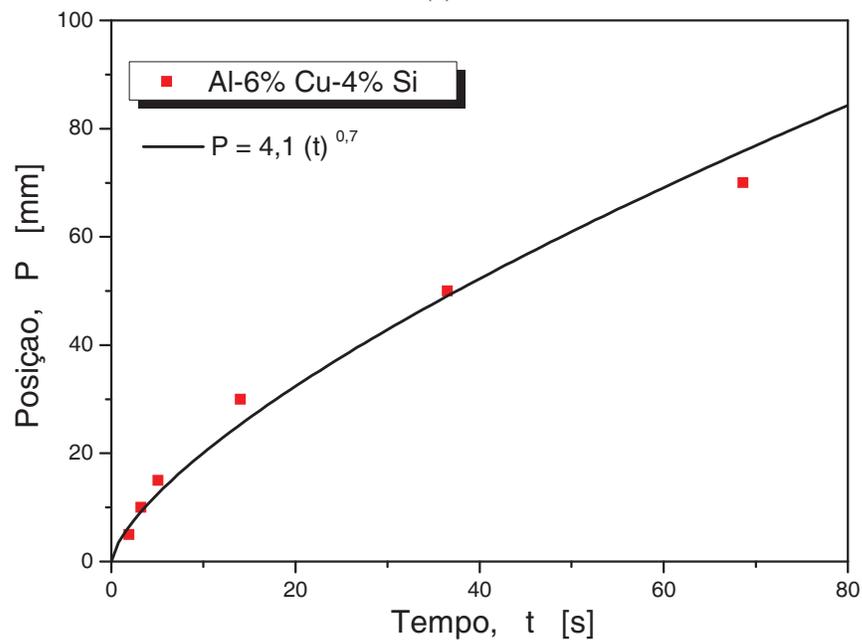
As leituras dos termopares foram utilizadas para gerar um gráfico de posição a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente à passagem da frente liquidus pelos termopares, mostrados respectivamente nas Figuras 4.5 (a), (b) para as ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si. Uma técnica de ajuste por curva a esses pontos experimentais gerou expressões algébricas de posição pelo tempo. A derivada dessas funções em relação ao tempo permitiu a determinação de velocidades de deslocamento das frentes liquidus (V_L), como apresentadas nas Figuras 4.6 (a), (b). As taxas de resfriamento foram determinadas pelo cálculo da inclinação das curvas de resfriamento considerando os dados térmicos gravados imediatamente após a passagem das frentes liquidus por cada termopar, para cada liga em estudo, como mostram as Figuras 4.7 (a), (b). Os gradientes de temperatura, Figura 4.8 (a), (b), foram determinados a partir dos valores

das velocidades e taxas de resfriamento experimentais pela relação teórica entre essas duas variáveis térmicas de solidificação, ou seja, $G = \frac{\dot{T}}{V}$ [Garcia, 2007]. É importante lembrar que essa relação só se aplica para condições de transferência de calor unicamente por condução térmica, ou seja, não é aplicável onde houver influência significativa de correntes convectivas durante a solidificação. É esse o caso da solidificação unidirecional vertical ascendente do presente trabalho, onde há transferência de calor exclusivamente por condução térmica pois ambos os solutos rejeitados provocam a formação de um líquido mais denso junto à frente de solidificação, o que não induz correntes convectivas provocadas por diferenças de massa específica causadas por diferenças de temperatura no líquido, ou provocadas por diferenças de concentração de soluto no líquido. Em relação às temperaturas no líquido, essas são menores junto à frente de solidificação do que em direção ao topo do lingote, o que estabiliza o líquido .

Os resultados obtidos mostram valores elevados de velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e de taxa de resfriamento mais próximos da superfície refrigerada do lingote, diminuindo progressivamente em direção ao topo de lingote. Isso se dá em função do progressivo aumento da resistência térmica da camada solidificada com a evolução da solidificação, conforme também constatado experimentalmente em outros trabalhos de solidificação transitória de ligas binárias [Siqueira, 2002; Osório, 2003; Rocha, 2003; Ferreira, 2004; Spinelli, 2004; Rosa, 2006; Boeira, 2006; Canté, 2007; Cruz, 2008; Silva, 2011]. Em todos os casos, observou-se que a velocidade, a taxa de resfriamento e o gradiente de temperatura diminuem com o avanço da posição da isoterma liquidus.

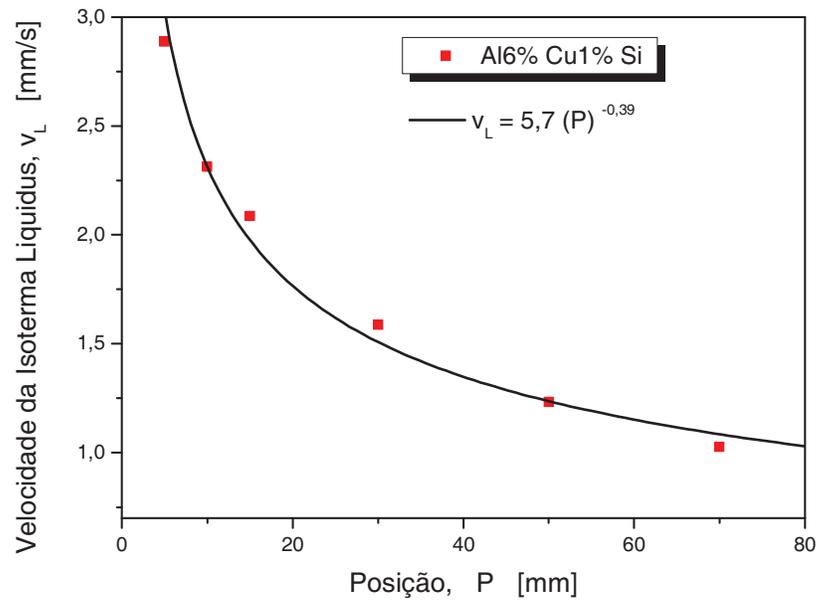


(a)

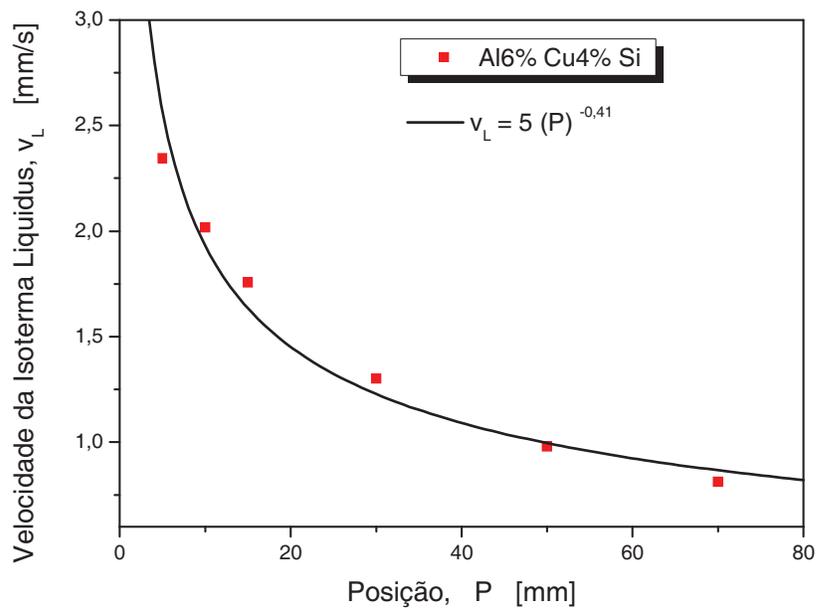


(b)

Figura 4.5. Posição em função do tempo de passagem da isoterma liquidus para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.

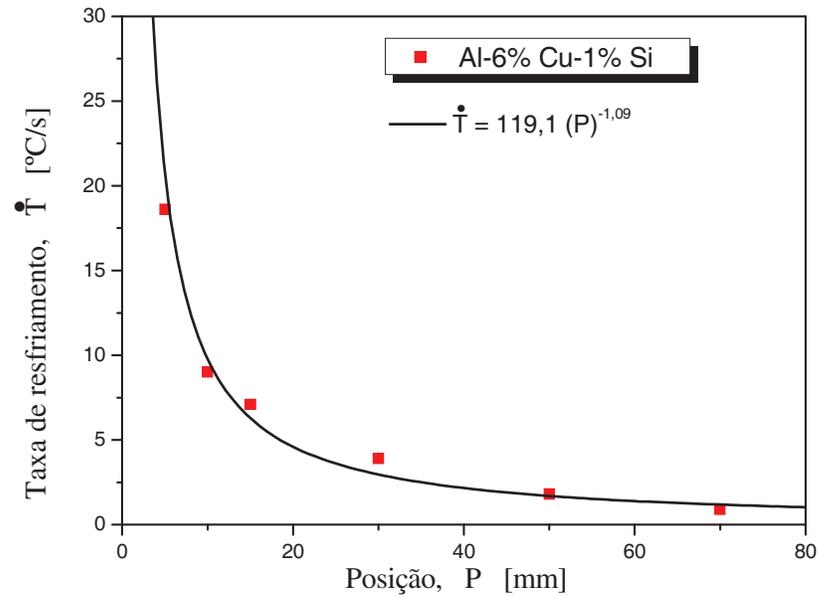


(a)

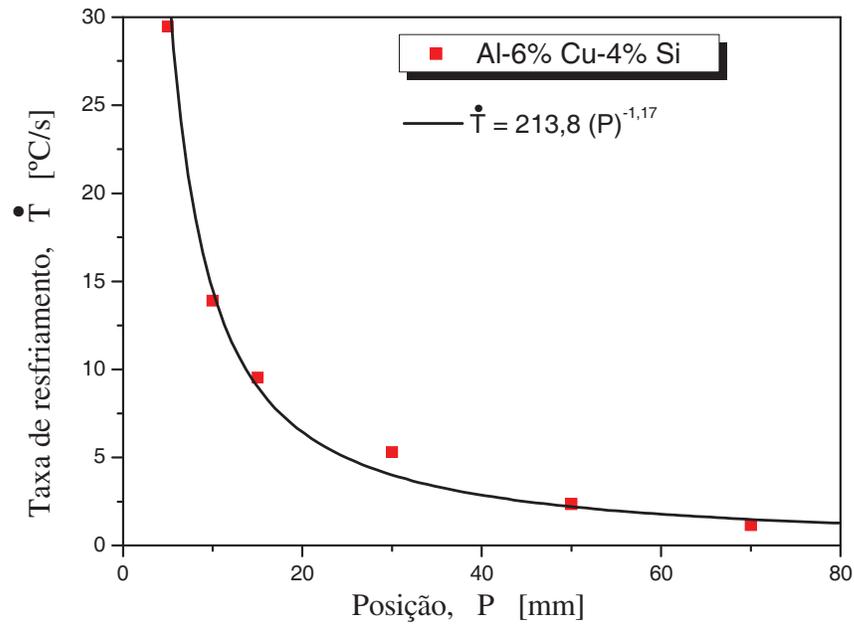


(b)

Figura 4.6. Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.

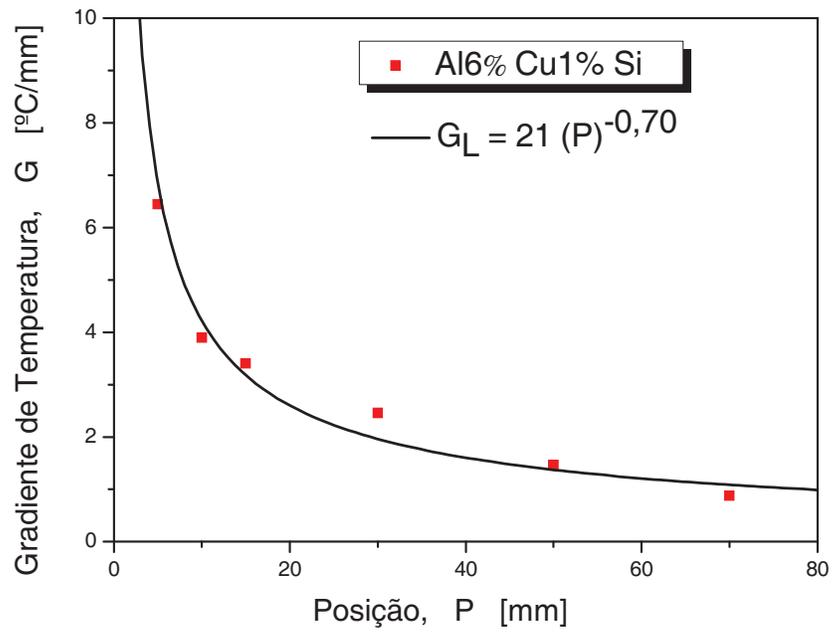


(a)

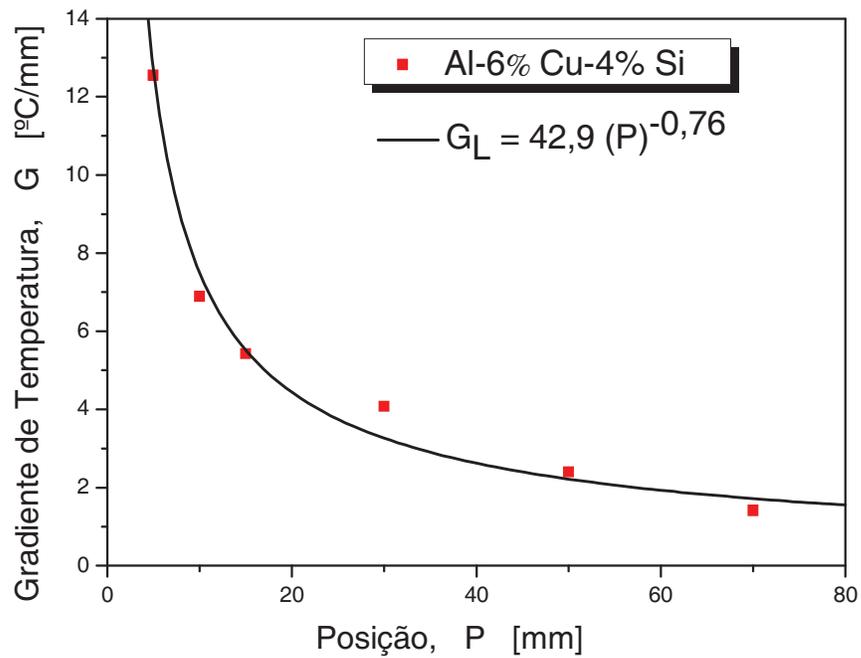


(b)

Figura 4.7. Taxas de Resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.



(a)

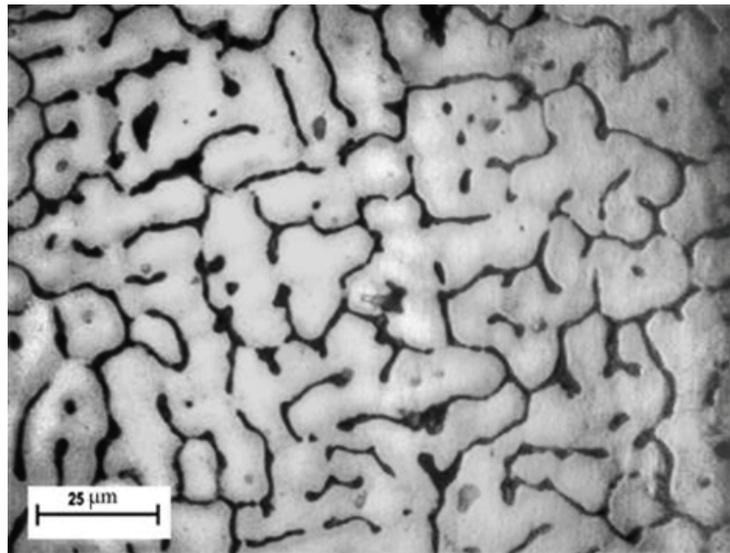


(b)

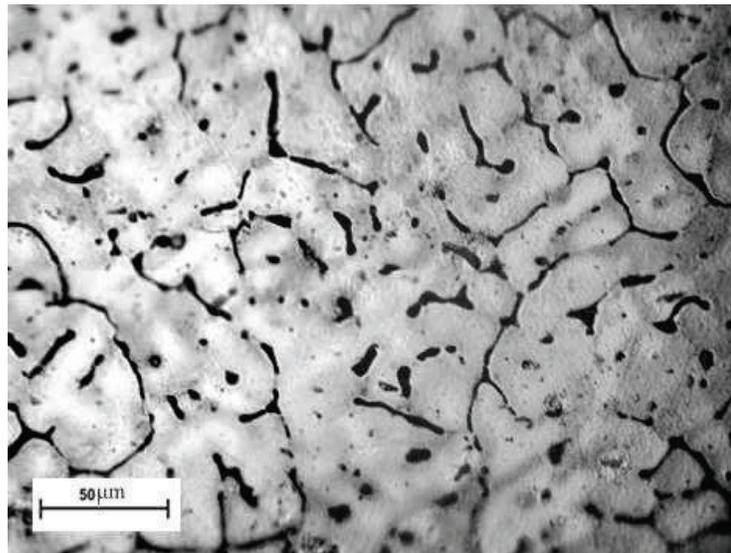
Figura 4.8. Gradiente de Temperatura em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.

4.4. Parâmetros microestruturais de solidificação: Espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários

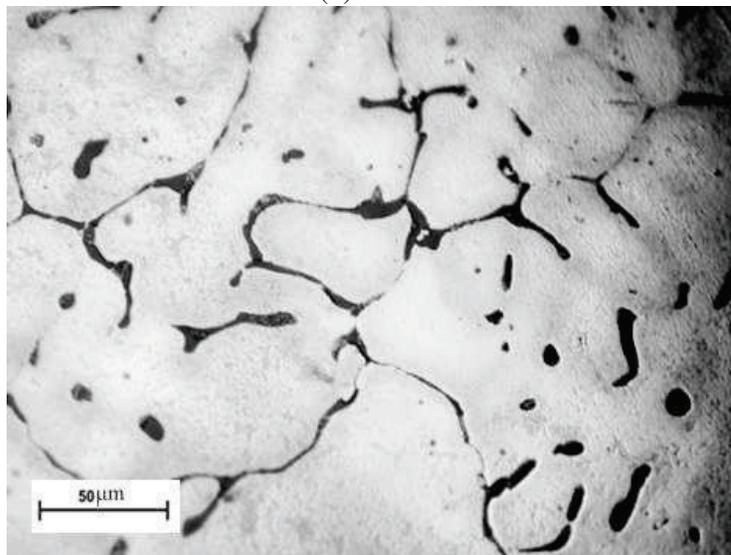
As Figuras 4.9 a 4.12 mostram as microestruturas típicas transversais e longitudinais obtidas durante a solidificação direcional das ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si, para diferentes posições e taxas de resfriamento. Pode-se ver que os espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários aumentam com o avanço da posição da isoterma liquidus (P) a partir da superfície refrigerada do lingote, isto é, à medida que a taxa de resfriamento diminui.



(a) P=2mm

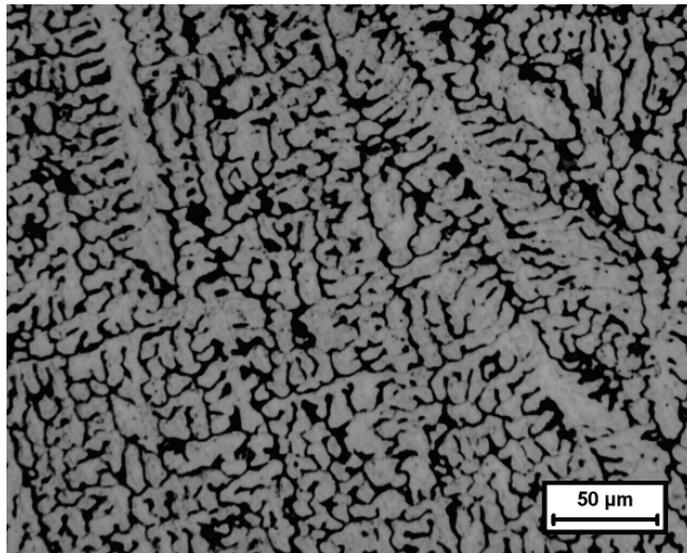


(b) P=15mm

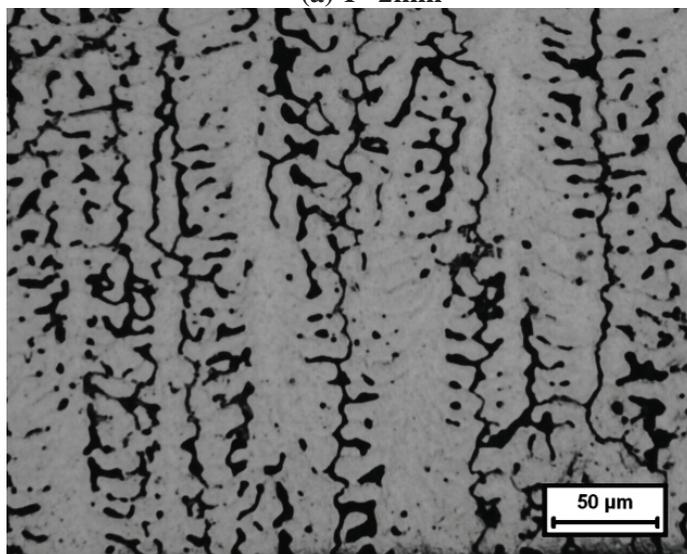


(c) P=40mm

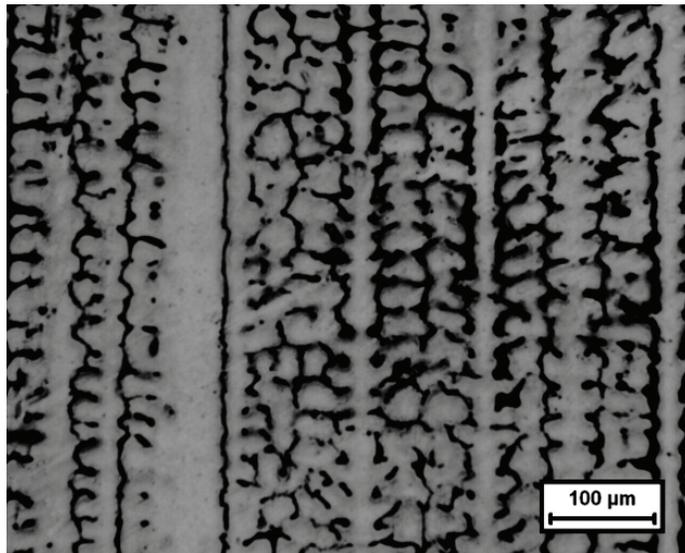
Figura 4.9 Microestruturas típicas transversais da solidificação direcional da liga Al6%Cu1%Si



(a) P=2mm

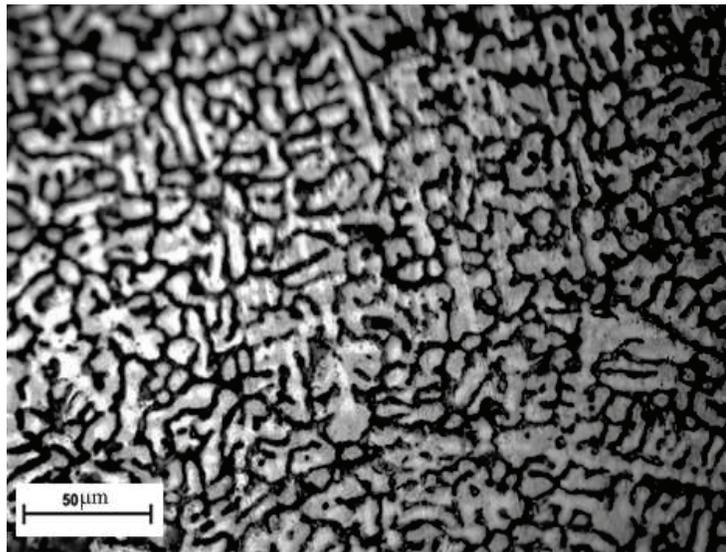


(b) P=15mm

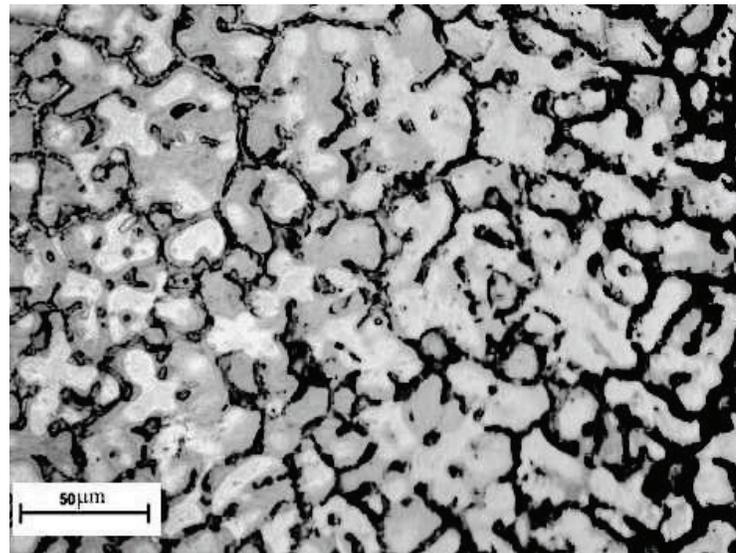


(c) P=40mm

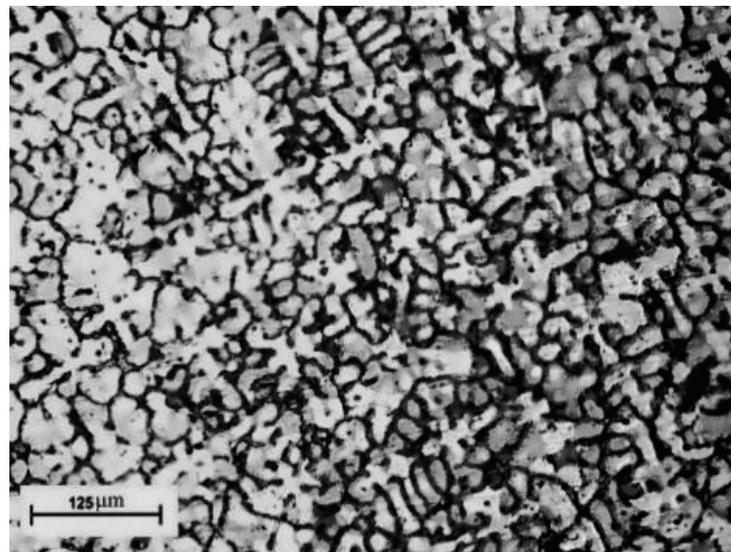
Figura 4.10. Microestruturas típicas longitudinais da solidificação direcional da liga Al6%Cu1%Si.



(a) P=2mm

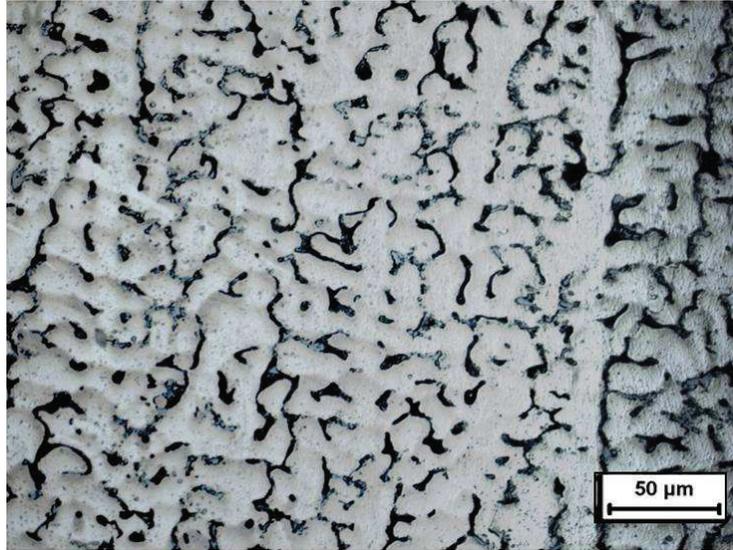


(b) P=15mm

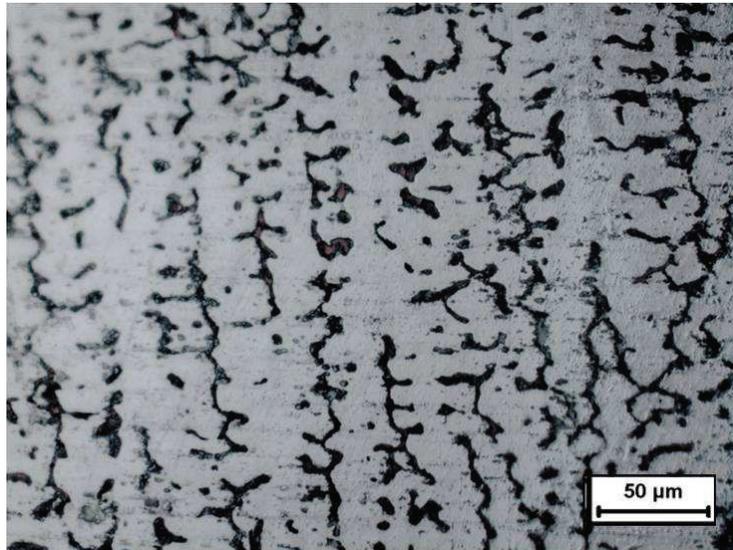


(c) P=40mm

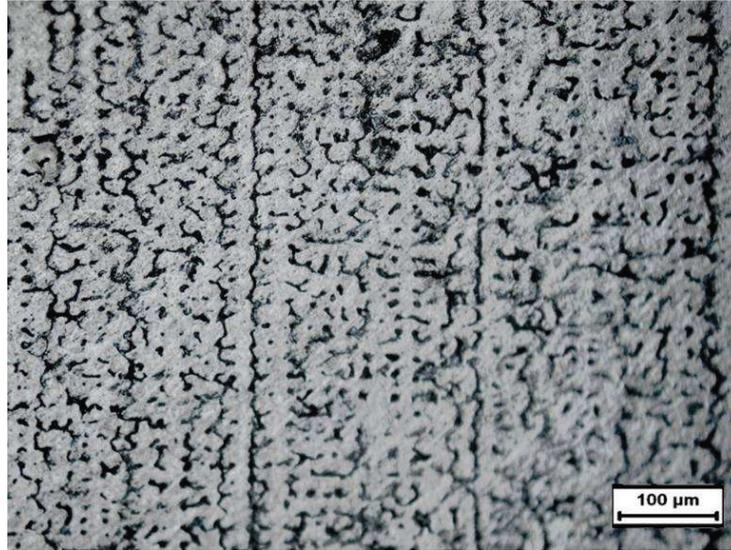
Figura 4.11. Microestruturas típicas transversais da solidificação direcional da liga Al6%Cu4%Si.



(a) P=2mm



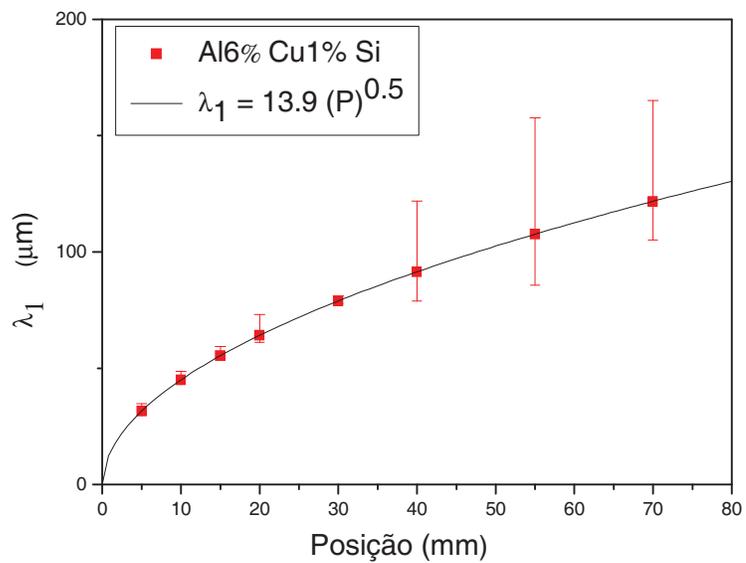
(b) P=15mm



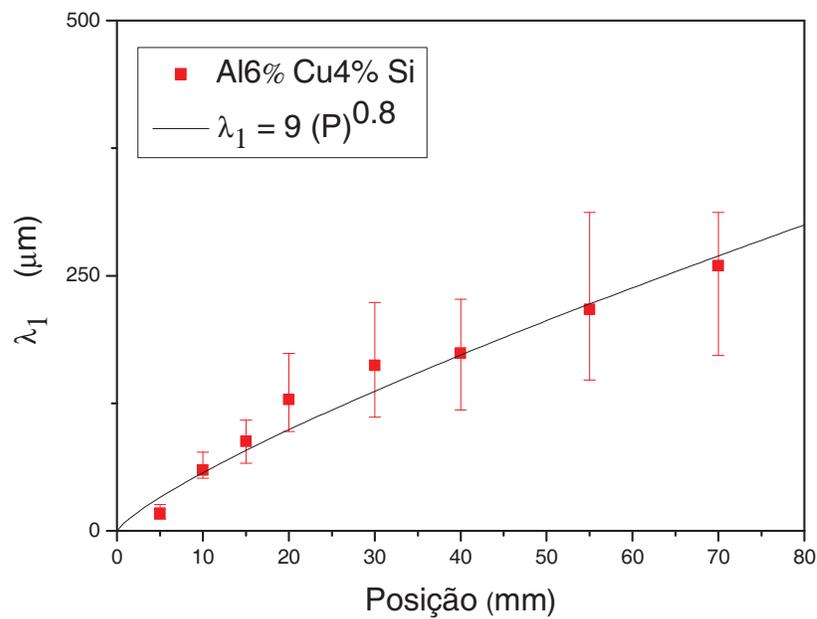
(c) P=40mm

Figura 4.12. Microestruturas típicas longitudinais da solidificação direcional da liga Al6%Cu4%Si.

As Figuras 4.13 a 4.21 mostram os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) em função da: posição da isoterma liquidus (P) a partir da interface metal/molde; velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) e da taxa de resfriamento \dot{T} para as ligas ternárias Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si. Em todos os casos, observa-se o aumento dos espaçamentos dendríticos para posições mais afastadas da base refrigerada, isto é, espaçamentos maiores para velocidades e taxas menores. A qualidade da concordância entre resultados experimentais e as equações experimentais (grau de ajuste) foi parametrizado em termos do coeficiente de correlação R^2 do método dos mínimos quadrados.

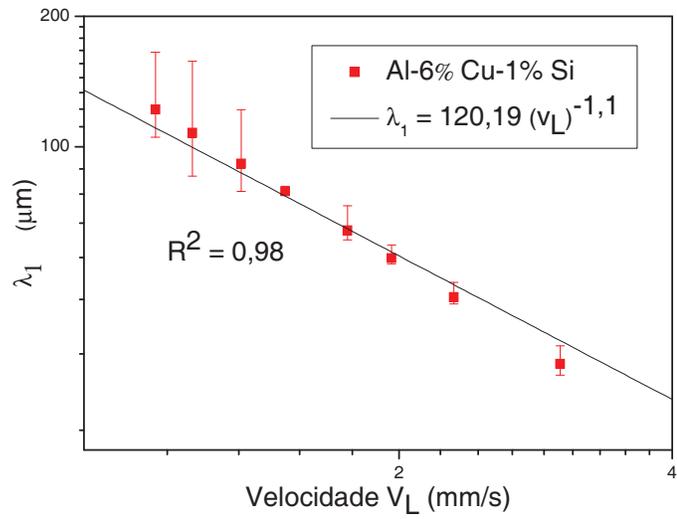


(a)

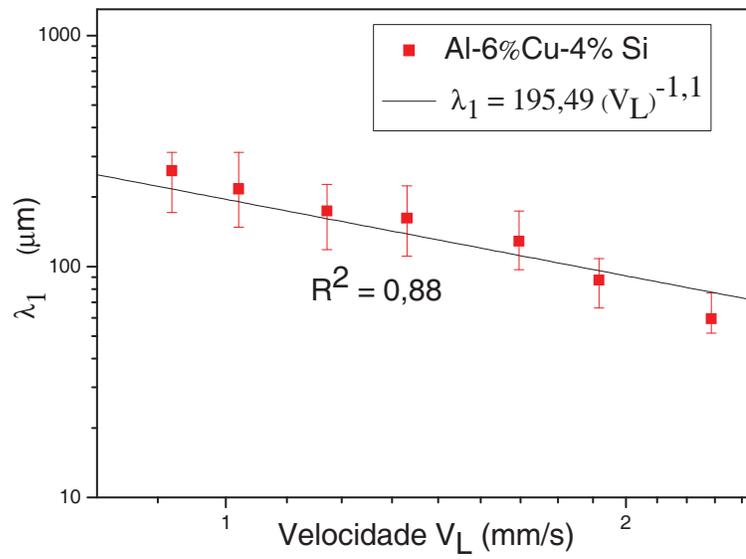


(b)

Figura 4.13. Espaçamento dendrítico primário em função da posição da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.

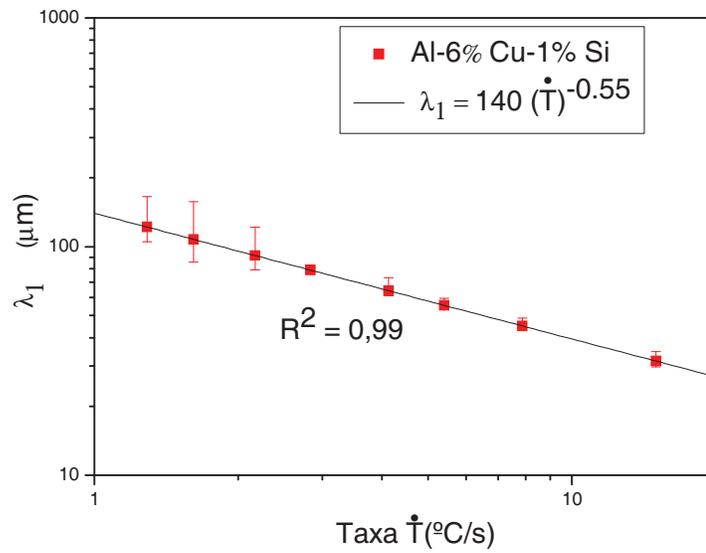


(a)

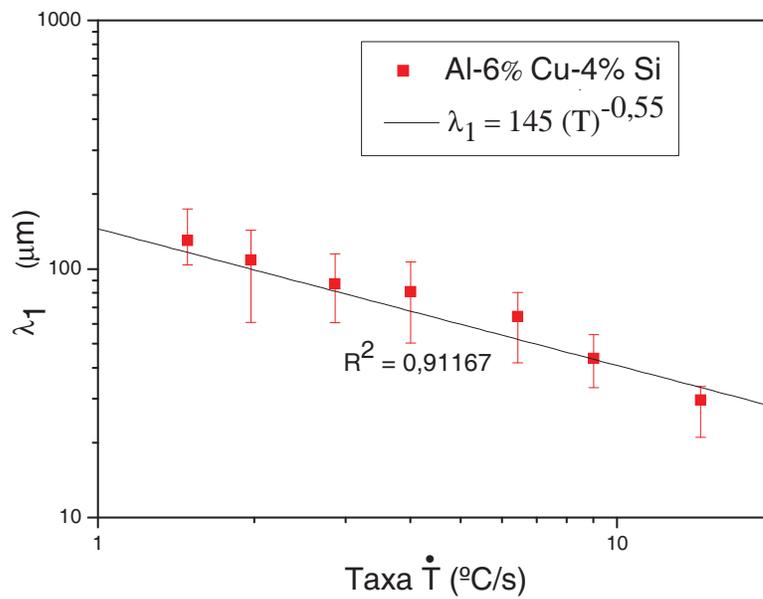


(b)

Figura 4.14. Espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.

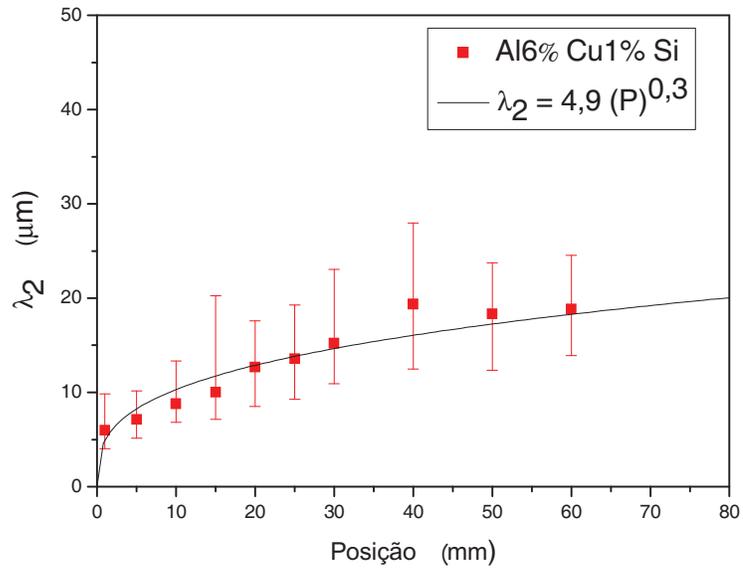


(a)

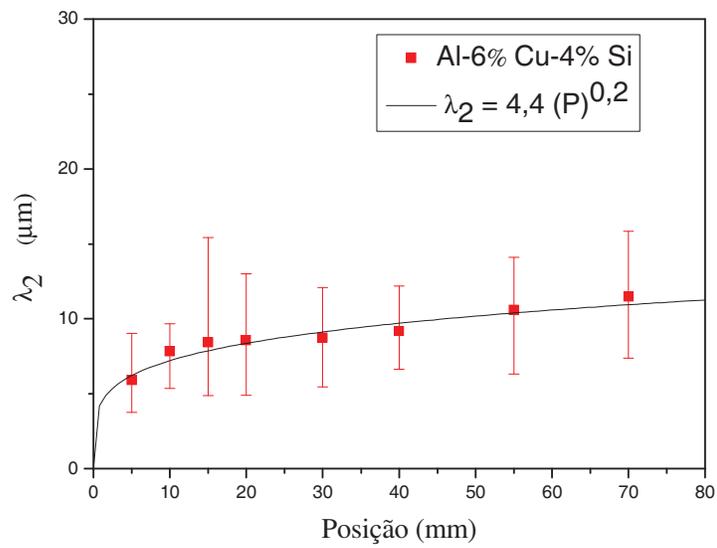


(b)

Figura 4.15. Espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento (a) Al6%Cu1%Si (b) A-6%Cu4%Si.

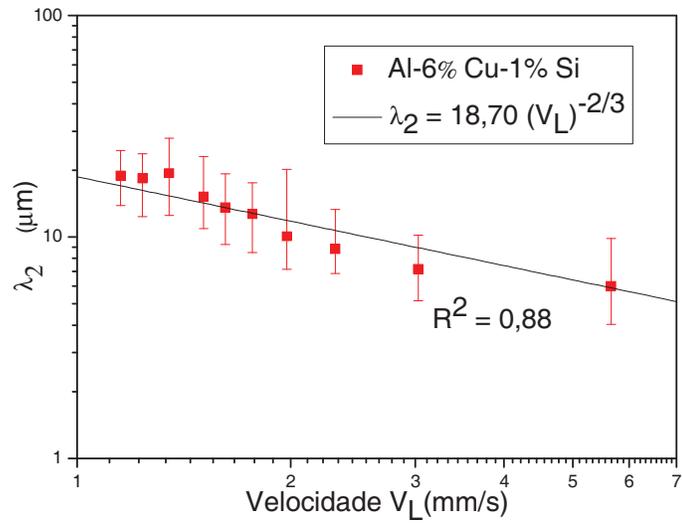


(a)

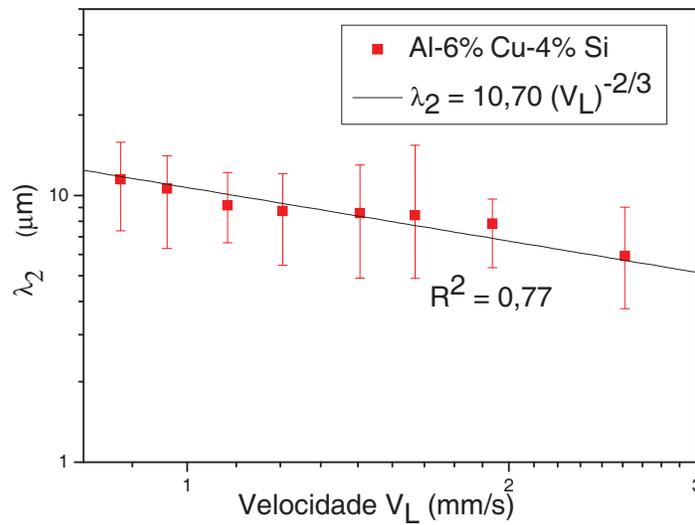


(b)

Figura 4.16. . Espaçamento dendrítico secundário em função da posição da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.

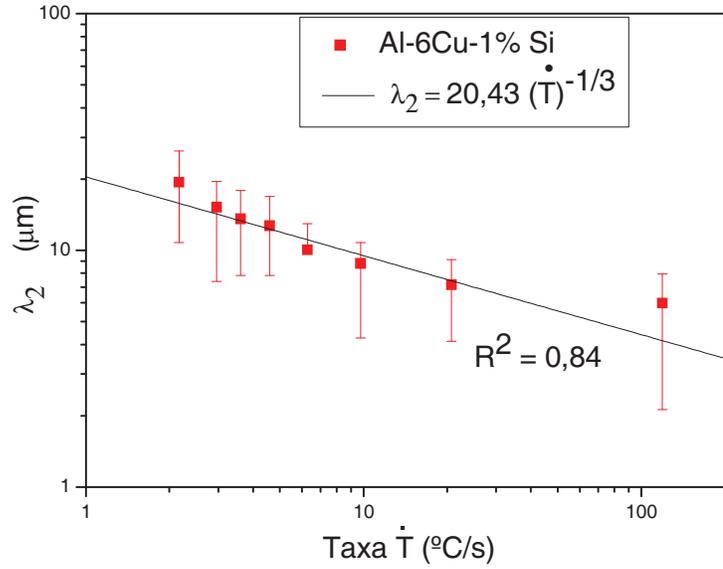


(a)

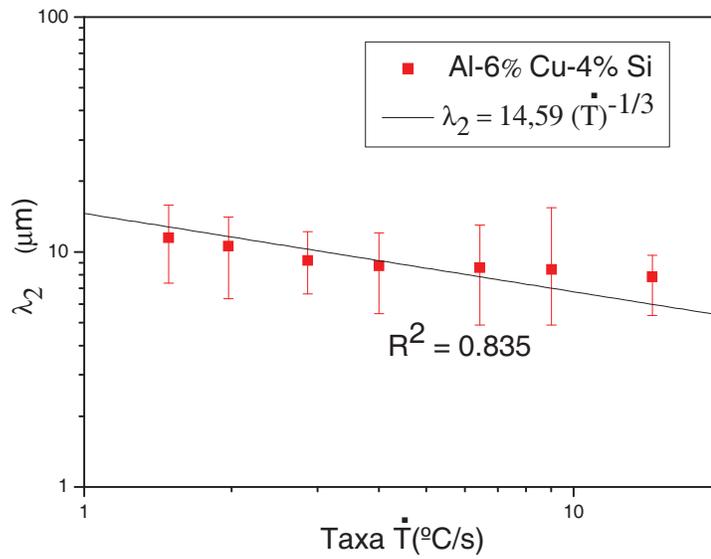


(b)

Figura 4.17 Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.

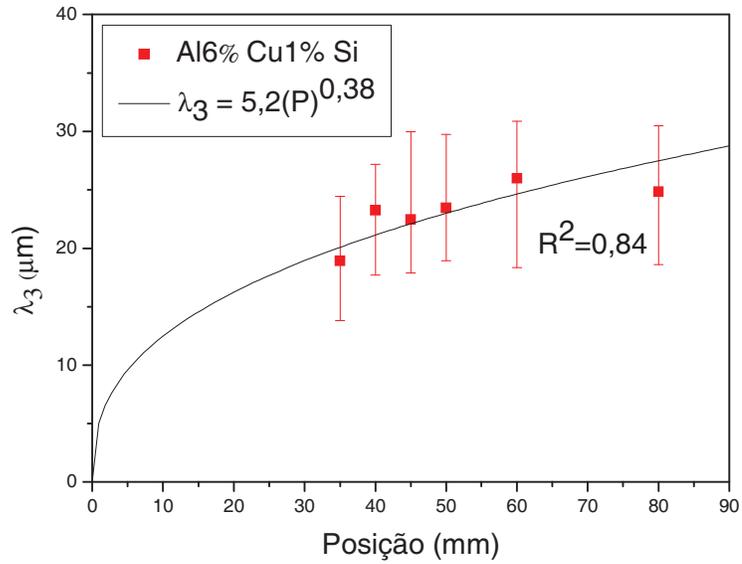


(a)

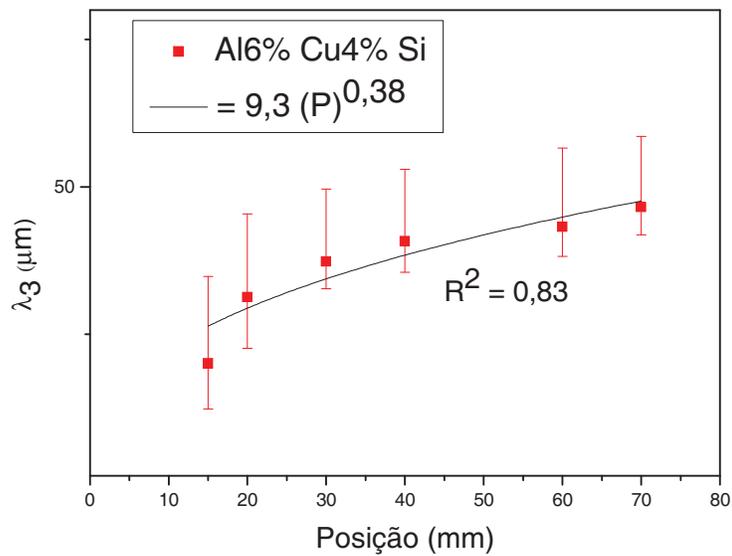


(b)

Figura 4.18. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si

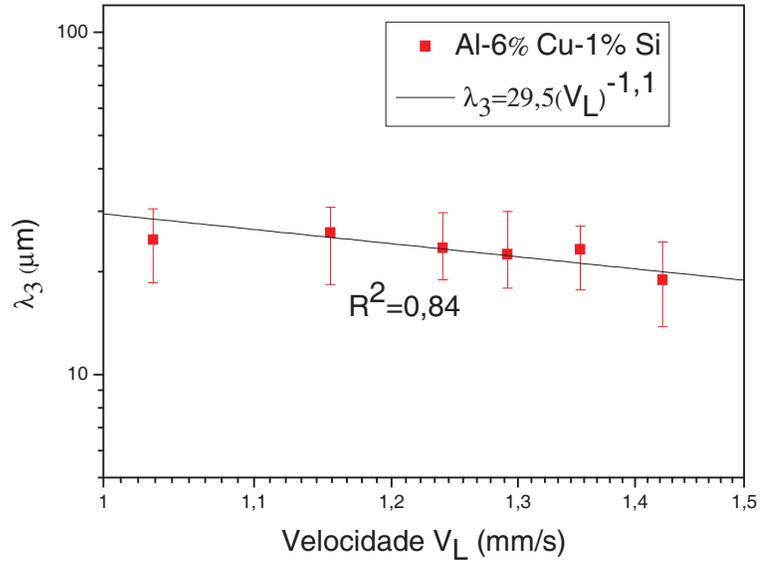


(a)

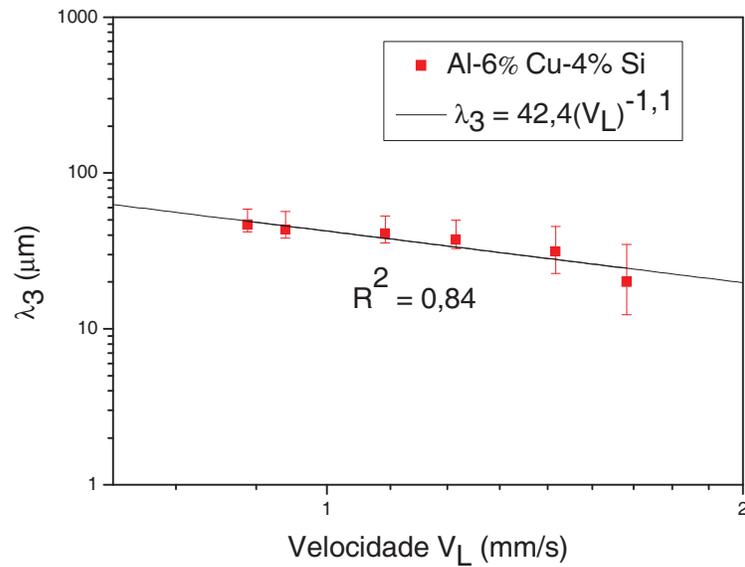


(b)

Figura 4.19 Espaçamento dendrítico terciário em função da posição da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.

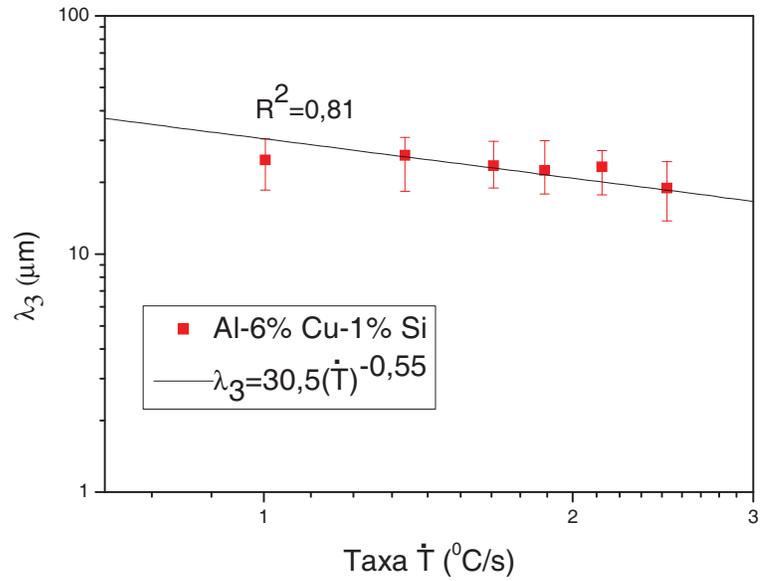


(a)

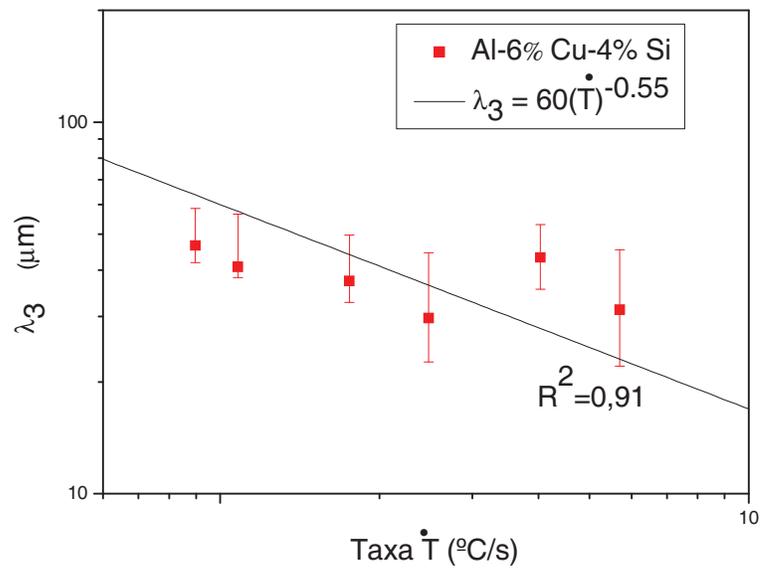


(b)

Figura 4.20 Espaçamento dendrítico terciário em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.



(a)



(b)

Figura 4.21. Espaçamento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento (a) Al6%Cu1%Si, (b) Al6%Cu4%Si.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam exemplos de valores das variáveis térmicas e os espaçamentos dendríticos correspondentes para as ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si respectivamente.

Posição (mm)	V_L (mm/S)	\dot{T} ($^{\circ}$ C/S)	G_L ($^{\circ}$ C/mm)	λ_1 (μ m)	λ_2 (μ m)	λ_3 (μ m)
2	4,35	55,95	12,92	19,66	6,03	6,76
15	1,98	6,22	3,15	53,83	11,04	14,55
40	1,35	2,14	1,59	87,91	14,81	21,12

Tabela 4.1. Valores das variáveis da liga Al6%Cu1%Si

Posição (mm)	V_L (mm/S)	\dot{T} ($^{\circ}$ C/S)	G_L ($^{\circ}$ C/mm)	λ_1 (μ m)	λ_2 (μ m)	λ_3 (μ m)
2	3,76	95	25,39	15,67	5,05	12,10
15	1,65	8,99	5,52	78,54	7,56	26,03
40	1,10	2,85	2,62	172,14	9,20	37,78

Tabela 4.2 Valores das variáveis da liga Al6%Cu4%Si

As Figuras 4.22 a 4.24 mostram de forma consolidada, valores experimentais dos espaçamentos dendríticos: primários (λ_1) em função de \dot{T} , secundários (λ_2) em função de V_L e terciários (λ_3) em função de \dot{T} , para as ligas ternárias Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si. Observe-se na Figura 4.22, que uma única lei experimental em função da taxa de resfriamento representa a evolução dos espaçamentos primários com a taxa de resfriamento para ambas as ligas ternárias examinadas. Essa lei de crescimento, representada por uma linha pontilhada, que representa um ajuste à dispersão experimental, é caracterizada por um expoente de valor -0,55. Esta lei de potência, para λ_1 , foi determinada pela primeira vez para ligas binárias não ferrosas por Rocha [Rocha, 2003] para ligas binárias Al-Cu, e posteriormente comprovada experimentalmente para outros sistemas binários metálicos [Spinelli, 2005; Peres, 2005; Boeira, 2006]. Na Figura 4.22 os resultados de espaçamentos primários são também comparados com os resultados correspondentes de uma liga binária Al6%Cu [Boeira, 2006]. Como pode ser notado, a adição de silício na liga hipoeutética Al-Cu provoca uma significativa redução nos espaçamentos dendríticos primários, enquanto que a alteração na composição de Si na liga ternária de 1%Si para 4%Si não afeta a tendência da evolução de λ_1 com a taxa. É importante ressaltar que inexistem na literatura leis de crescimento de ramificações dendríticas primárias para ligas

multicomponentes. Nesse particular, a lei experimental como a da Figura 4.22 para ligas ternárias Al-Cu-Si assume maior importância, já que passa a se constituir na única ferramenta capaz de correlacionar parâmetros de processo de fundição desse tipo de liga com a escala das ramificações dendríticas primárias.

No caso dos espaçamentos dendríticos secundários, cuja evolução em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus é mostrada na Figura 4.23, ao contrário de λ_1 , que apresenta um única lei de crescimento para ambos teores de silício das ligas ternárias, os valores de λ_2 diminuem com o aumento do teor de silício de 1% para 4%. A comparação dos resultados para uma liga binária Al6%Cu Boeira [Boeira, 2006] na Figura 4.23 já mostra uma diminuição dos espaçamentos secundários com a simples adição de 1%Si. Isso parece indicar que, durante o crescimento da ramificação primária, a maior rejeição lateral de soluto na liga com maior teor de Si, acaba por provocar um grau de instabilidade ainda maior na região interdendrítica o que favorece o surgimento de uma maior quantidade de protuberâncias dendríticas secundárias, diminuindo assim o espaçamento secundário. Outro aspecto observado, que vem ao encontro de resultados prévios da literatura para ligas binárias, é a lei experimental obtida em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, que apresenta como expoente o valor $-2/3$, determinado pela primeira vez por Rocha [Rocha, 2003], e posteriormente comprovada por outros autores, em trabalhos seguintes [Spinelli, 2005; Peres, 2005; Boeira, 2006].

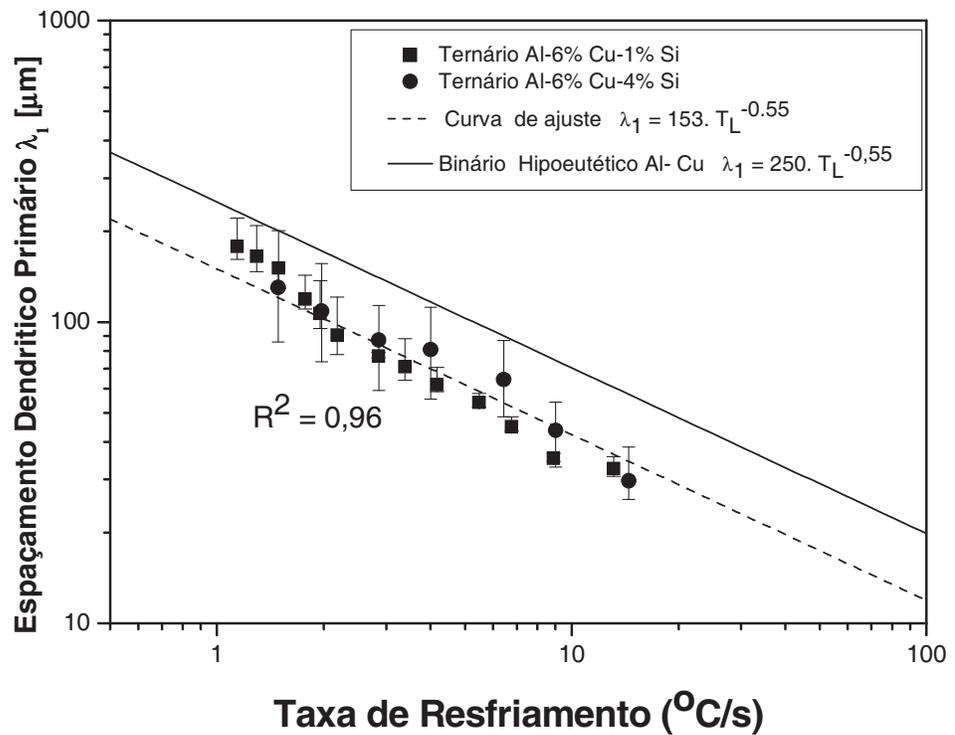


Figura 4.22. Curva experimental de espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para as ligas Al6%Cu1%Si, Al6%Cu4%Si e para a liga binária hipoeutética Al-6%Cu.

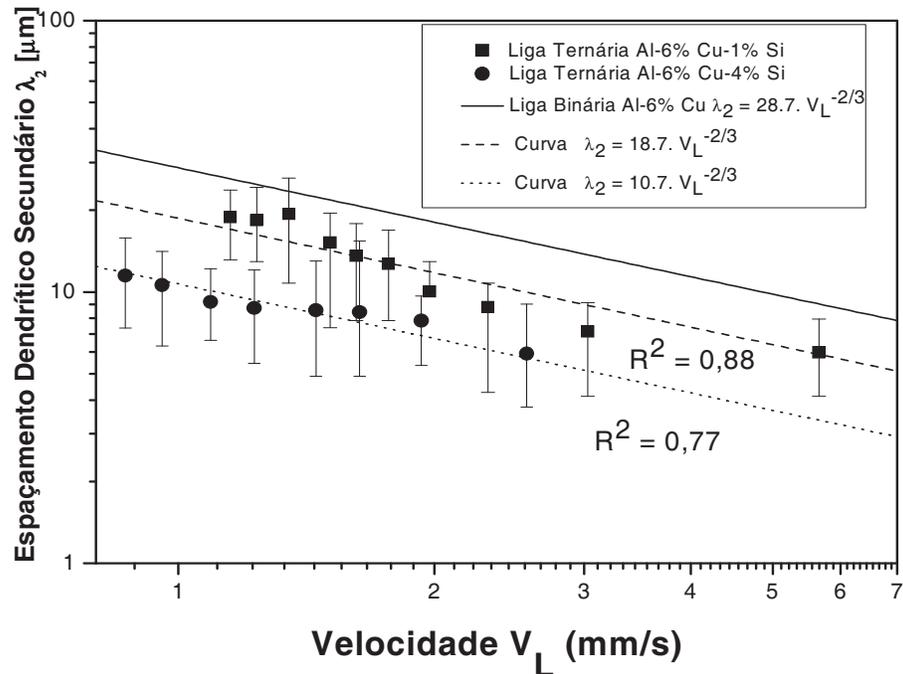


Figura 4.23. Curva experimental de espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade da isoterma liquidus para as ligas Al6%Cu1%Si, Al6%Cu4%Si e para a liga binária hipoeutética Al-6%Cu.

Sá [Sá, 2004] obteve leis experimentais de ramificações dendríticas terciárias para ligas binárias com o mesmo expoente experimental de -0,55 obtido para espaçamentos primários, e concluiu que os espaçamentos terciários surgem a partir dos braços secundários quando um certo valor de um fator paramétrico, representado pela relação \dot{T}/C_0 é atingido, onde C_0 é a concentração de soluto. Para ligas Al-Cu as ramificações terciárias surgiram quando esse fator atingia 0,4 e crescia em seguida na mesma direção dos espaçamentos primários.

A Figura 4.24 apresenta a evolução dos espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento para as ligas ternárias estudadas no presente trabalho e um comparativo da lei experimental determinada (única para as duas composições ternárias analisadas) e aquela determinada por Sá [Sá, 2004] para ligas Al-Cu hipoeutéticas. Pode-se notar que a evolução de λ_3

com a taxa pode ser representada por uma única lei experimental para as ligas ternárias examinadas nesse trabalho e que são muito próximos daqueles obtidos para ligas Al-Cu. Comparando-se as Figuras 4.22 e 4.24, observa-se, que para a mesma taxa de resfriamento o valor de λ_1 é 3,71 vezes maior que o valor de λ_3 ($\lambda_1/\lambda_3 = 3,71$). Sá [Sá, 2004] e Rosa [Rosa, 2006], em trabalhos recentes, encontraram, respectivamente, as seguintes relações: ($\lambda_1/\lambda_3 = 5$) para ligas binárias Al-Cu, e ($\lambda_1/\lambda_3 = 4,72$) para ligas Al-Si. O resultado da relação $\lambda_1/\lambda_3 = 3,71$ encontrada no presente trabalho permite admitir que a adição do silício para a formação das ligas ternárias Al-Cu-Si teve uma maior influência nos valores de λ_1 que nos valores de λ_3 , isto é, isso pode ser verificado pelo valores bem menores de λ_1 nas ligas ternárias quando comparadas com a liga binária Al-Cu [observar Figura 4.22: $\lambda_1(\text{liga binária})/\lambda_1(\text{ternária}) = 1,63$]. Por outro lado, observa-se uma relação bem menor para λ_3 [observar Figura 4.24: $\lambda_3(\text{liga binária})/\lambda_3(\text{ternária}) = 1,21$].

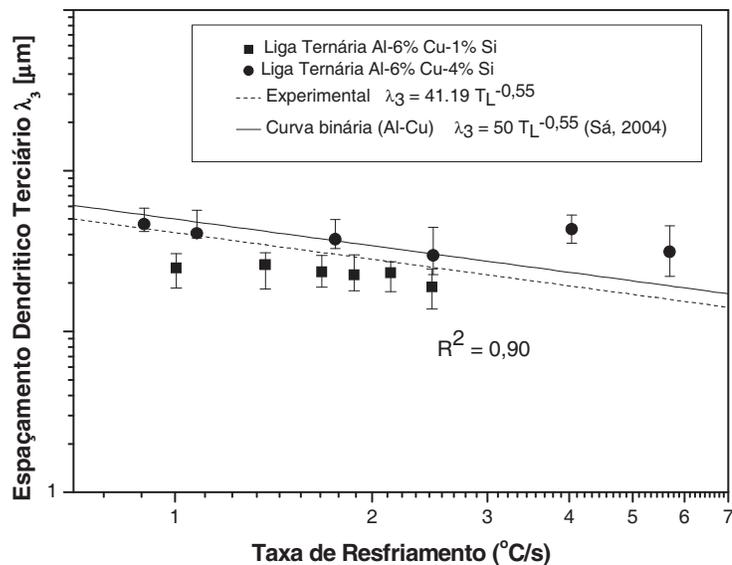


Figura 4.24. Curva experimental de espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento para as ligas Al6%Cu1%Si, Al6%Cu4%Si e para a liga binária hipoeutéticas Al-6%Cu.

Os resultados dos espaçamentos dendríticos secundários foram também comparados com o modelo de crescimento de ramificações dendríticas secundárias de Rappaz e Boettinger: Equação 2.22 [Rappaz et al., 1999] na Figura 4.25. Esse modelo é o único existente na literatura para ligas multicomponentes, e que foi validado pela primeira vez pelos autores para a liga ternária Al-1%Mg-1%Si, e recentemente por Easton [Easton et al., 2010] para ligas de alumínio multicomponentes das séries 1050, 2014, 3003, 5083, 6060, 6061 e 6082. Observa-se que, para ambas as composições de silício, os valores teóricos, embora próximos, superestimaram o espectro experimental.

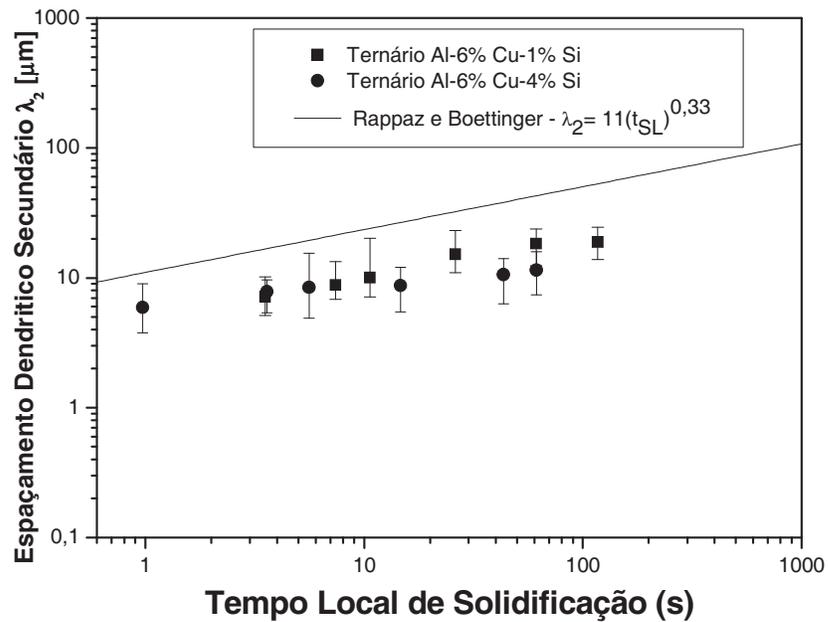
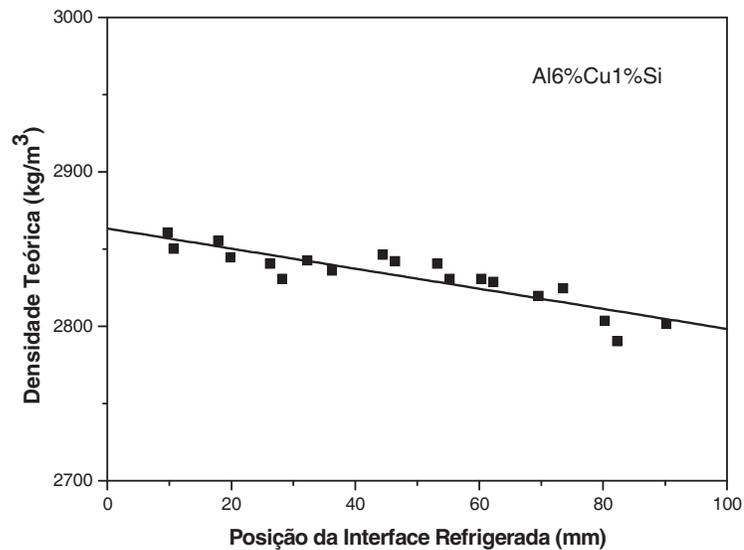


Figura 4.25. Comparação dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos (regime estacionário) em função do tempo local de solidificação para as ligas ternárias Al-Cu-Si, solidificadas unidirecionalmente em regime transitório.

4.5. Porosidade na solidificação transitória de ligas Al-Cu-Si

Uma vez que a composição da liga é especificada, o único meio restante para se controlar os parâmetros microestruturais consiste em modificar as variáveis térmicas (V_L , G_L e \dot{T}) durante a solidificação. Estas variáveis térmicas de solidificação afetam significativamente a formação de espaçamento dendrítico durante o resfriamento, conforme mostrado pelas leis experimentais da seção anterior. A magnitude dos espaçamentos dendríticos, por sua vez, afeta fortemente o desenvolvimento de poros. Portanto, dados confiáveis de espaçamentos dendríticos durante a solidificação direcional em regime transitório são fundamentais para se entender o fenômeno de acoplamento entre as variáveis térmicas de solidificação e a formação de porosidade.

A Figura 4.26 mostra a evolução da densidade teórica (baseada no perfil de macrossegregação da Fig. 4.3a) e das correspondentes densidades aparentes para a liga Al-6Cu-1Si. A Figura 4.27 apresenta uma comparação entre os resultados experimentais da correlação da quantidade (%) de poros com a posição no lingote em relação à base refrigerada para as duas ligas ternárias examinadas experimentalmente no presente trabalho, e resultados de uma liga binária Al6,2%Cu. Pode-se notar o aumento percentual de poros para posições mais afastadas desta base, isto é, para menores valores de V_L , \dot{T} , e G_L para todas as ligas analisadas.



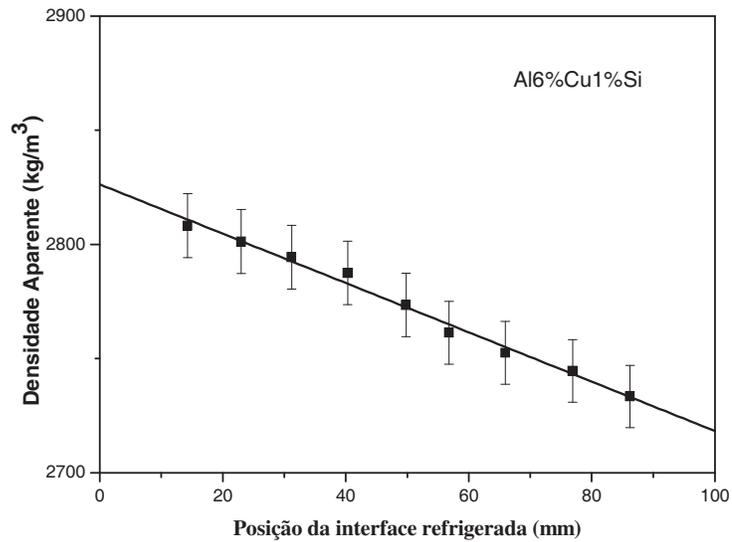


Figura 4.26 (a) Densidade teórica calculada como função da composição química local experimental e (b) densidade aparente determinada experimentalmente.

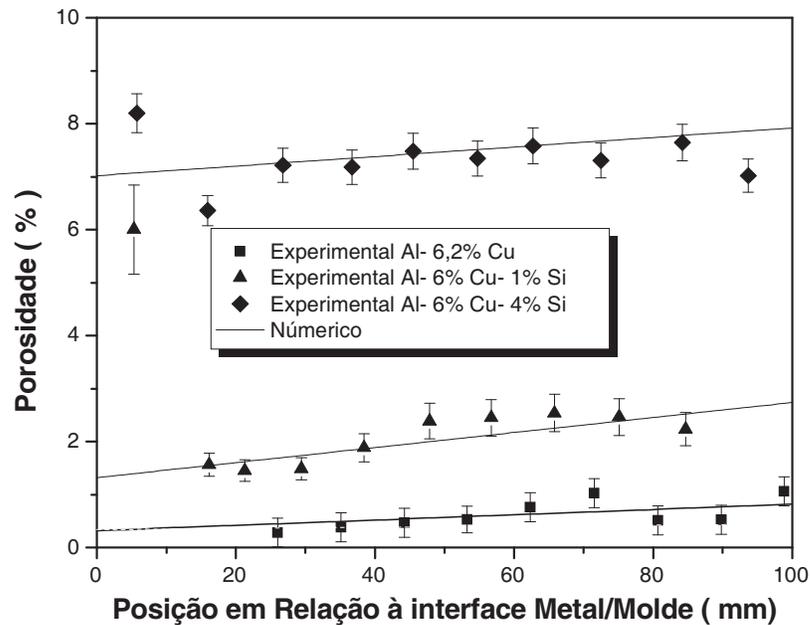


Figura 4.27. Comparação entre os resultados da liga binária Al 6,2%Cu [Boeira, 2009] e das ligas ternárias Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si :espalhamento da microporosidade numericamente calculada e experimental

No crescimento dendrítico, a rede dendrítica que se forma representada por espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários, apresenta como decorrência canais extremamente estreitos para a movimentação do fluxo do líquido. Quanto mais ramificada for a rede, mais difícil será a alimentação do metal líquido através desses canais. Portanto, a incidência de poros depende da alimentação interdendrítica que ocorre pelo fluxo de líquido nas regiões entre os braços dendríticos [Garcia, 2007]. Assim, em zona colunar dendrítica pastosa, caso deste trabalho, a permeabilidade interdendrítica é afetada pela dimensão do canal interdendrítico primário, caracterizado por λ_1 , e pela tortuosidade afetada por λ_2 . Os resultados deste trabalho nos mostram que a redução de λ_1 para as ligas ternárias Al-Cu-Si em comparação com os valores correspondentes de λ_1 determinados para a liga binária Al-Cu, leva a uma redução da permeabilidade e, conseqüente aumento da porosidade, como mostram os gráficos apresentados na Figura 4.27. No entanto, λ_1 é dado por uma mesma lei de crescimento experimental (Figura 4.22), para ambas ligas ternárias, ou seja, assumindo semelhantes taxas de resfriamento ao longo dos lingotes ao mesmo tempo supõem-se que a evolução de λ_1 com a posição no fundido é semelhante para ambos os casos. No entanto, os resultados da porosidade, apresentados na Figura 4.27 indicam um aumento significativo para a liga Al6%Cu4%Si se comparados com os resultados correspondentes da Al6%Cu1%Si. Conforme mostrado anteriormente, ocorreu um refino na ramificação dendrítica secundária das ligas Al6%CuSi, quando do aumento do teor de Si (n) passou de 1% para 4%. Isso contribuiu para o aumento da tortuosidade do canal interdendrítico, representado por λ_2 , trazendo como consequência um aumento na quantidade de poros.

As simulações da fração volumétrica de poros ao longo do comprimento do lingote comparados com os correspondentes resultados experimentais são mostradas na Figura 4.27. Pode-se ver que para ambas as ligas ternárias a linha de tendência numericamente simulada está em boa conformidade com o espalhamento experimental. As frações volumétricas de poros descrevem linhas de tendência ascendente da base ao topo do lingote para ambas as ligas. Entretanto, o conjunto de dados para as ligas Al6%Cu1%Si e Al6,2Cu mostram pontos de inflexão. Estas oscilações observadas nos dados de porosidade experimentais podem provavelmente ser associadas com a ocorrência de alimentação por ruptura, isto é, a resistência da zona pastosa é vencida pela tensão causada pela contínua contração da solidificação. A simulação numérica mostra a porosidade como uma função linear da posição ao longo do

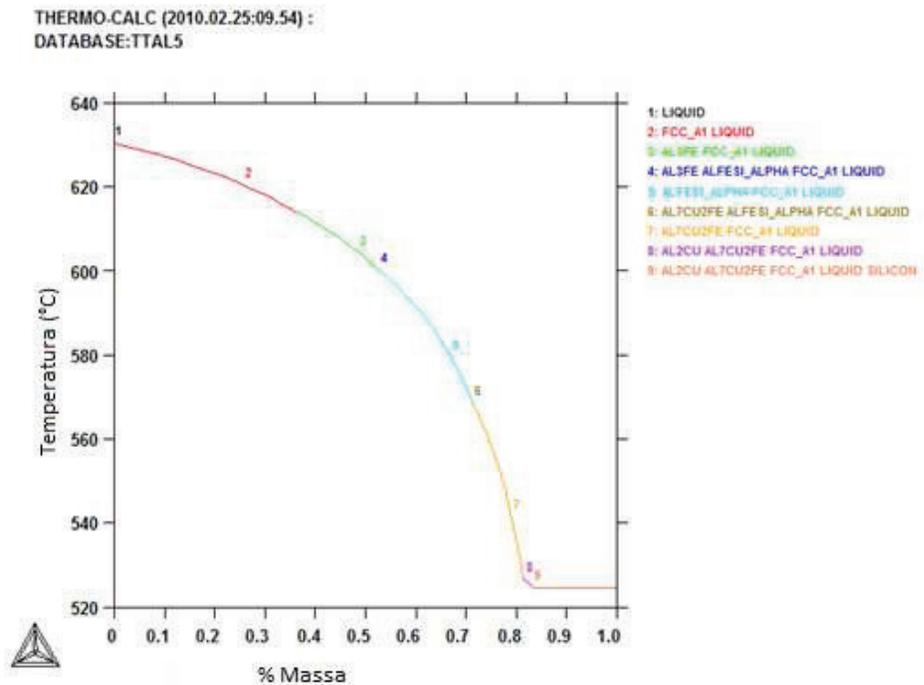
comprimento do lingote porque o modelo numérico não leva em consideração os efeitos da alimentação por ruptura. Entretanto, pode-se observar que para qualquer liga os valores simulados numericamente estão em conformidade com a tendência dos resultados experimentais, o que habilita essa ferramenta numérica para análise da evolução de poros também para ligas ternárias.

O Alumínio comercialmente puro utilizado neste trabalho para preparar as ligas ternárias Al-Cu-Si contém cerca de 0,08% de Fe em peso. Esta concentração de Fe nominal é constante ao longo do comprimento do lingote, exceto para as regiões próximas da superfície refrigerada, onde se observa um aumento considerável de Fe, provocado por um fluxo difusivo da chapa molde de aço 1020 utilizada neste trabalho ($1,02 \pm 0,26$ % Fe). Pode-se notar na Figura 4.27, um notável aumento na fração volumétrica de poros de ligas ternárias, próximo à superfície de resfriamento, que é causada pela maior concentração de Fe. Na literatura, explica-se que a porosidade aumenta com conteúdo de Fe quando plaquetas de Al_5FeSi (fase β) se formam e bloqueiam os canais interdendríticos, impedindo a alimentação de metal líquido e aumentando consequentemente a incidência de poros [Taylor, 1999]. Vale ressaltar que o conteúdo nominal de Ferro (0,08%Fe), na liga ternária utilizada, forma somente pequenas quantidades de fase Al_7Cu_2Fe ao longo do comprimento do lingote durante a solidificação em regime transiente. Entretanto, para posições mais próximas da superfície refrigerada dos lingotes de ligas ternárias (<7mm) que tem composições de Fe próximas de 1%, de acordo com a Figura 4.28(a), ocorre o seguinte caminho de solidificação para a liga Al_6Cu_1Si :

- a) dendritas primárias de alumínio (FCC_{Al}) até $f_S = 0.36$, seguidas pelo componente Al_3Fe que é formado até que $f_S = 0.53$ seja atingido;
- b) após isso, Al_5FeSi_α é formado até $f_S = 71.4$;
- c) de $f_S = 71.4$ até 81.5, Al_7Cu_2Fe é formado;
- d) entre $f_S = 81.5$ e $f_S = 83.4$, a fase rica em Si precipita;
- e) finalmente, de $f_S = 83.4$ até $f_S = 1$, a reação eutética ternária acontece.

Para posições além de 7 mm da superfície resfriada (como referência, tomou-se como amostra uma posição de 16 mm da superfície resfriada), a seqüência de solidificação, mostrada na figura 4.28(b) pode ser resumida como segue:

- dendritas primárias de alumínio (FCC_{Al}) solidificam até que a fração sólida atinja $f_S = 0.795$;
- de $f_S = 0.795$ até 0.836, Al₇Cu₂Fe é formado;
- entre $f_S = 83.6$ e $f_S = 84.2$, a fase rica em Si precipita;
- finalmente, de $f_S = 84.2$ até $f_S = 1$, o eutético ternária é formado.



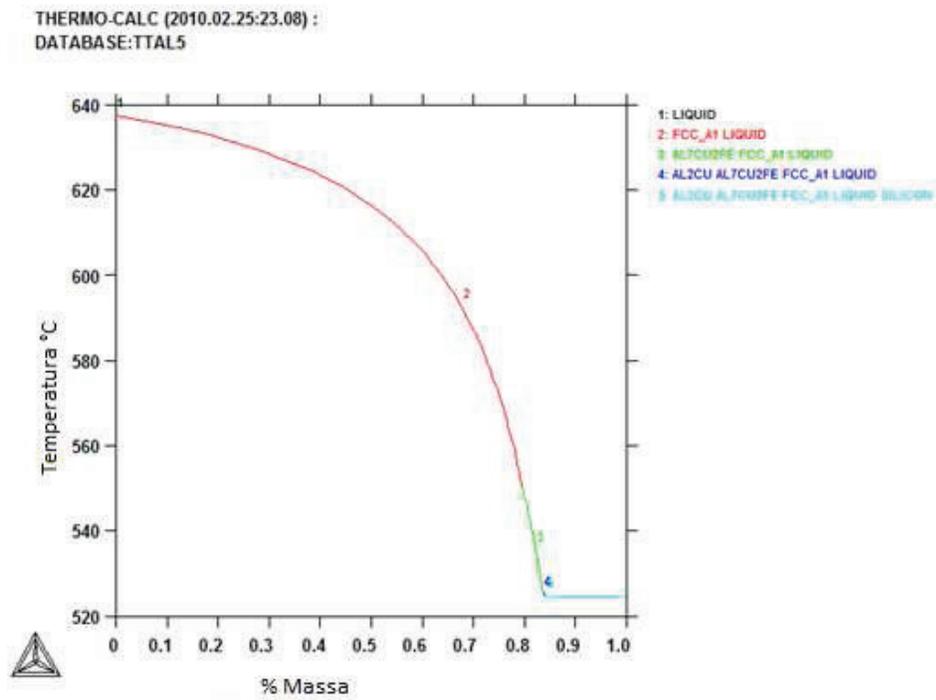


Figura 4.28 Caminho de solidificação (ThermoCalc TTAL5): (a) para regiões próximas à superfície resfriada do lingote, e (b) para posições acima de 7mm da superfície resfriada do lingote

Dinnis et al. [Dinnis, 2006] afirmam que o efeito do ferro nos níveis de porosidade em ligas de fundição hipoeutéticas Al-Si-Cu é complexo devido a relação entre os conteúdos de cobre e ferro. Eles concluíram que as teorias existentes são incompletas e inadequadas para explicar a formação de porosidade pela adição de ferro. Eles demonstraram que concentrações de ferro crescentes aumentam a porosidade em larga extensão em ligas Al-Si-Mg-Cu. Entretanto, o efeito do ferro na porosidade muda à medida que as concentrações de silício e cobre mudam na liga.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

A partir dos resultados das investigações teóricas e experimentais conduzidas ao longo deste trabalho, associados às comparações realizadas e tendo como referência os demais estudos contidos na literatura do assunto, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

1 - As macroestruturas das duas ligas ternárias examinadas mostram-se de morfologia colunar praticamente ao longo de todo o comprimento dos lingotes, embora com o aumento do teor de Si de 1% a 4% já possa se observar uma tendência de antecipação da transição colunar/equiaxial.

2 – Os perfis experimentais de macrossegregação evidenciaram segregação inversa apreciável de Cu somente para a liga ternária de menor teor de Si (1%), enquanto que a liga com 4%Si apresenta apenas uma ligeira tendência de segregação inversa. Já a composição de Si para ambas as ligas permaneceu essencialmente constante, apenas com uma ligeira tendência de segregação negativa inicial para a liga com 4% Si. Aparentemente essa maior quantidade de Si na composição da liga atuou como bloqueio ao fluxo inverso de Cu nos canais interdendríticos.

3 – Tendo em vista que a segregação mostrou-se mais acentuada para a liga Al6%Cu1%Si, os perfis experimentais de segregação dessa liga foram comparados com os perfis teóricos correspondentes, simulados por um modelo numérico estendido a ligas ternárias. A ótima concordância gerada na comparação demonstrou a confiabilidade dessa ferramenta numérica para aplicações na simulação de segregação também de ligas multicomponentes.

4 – As propriedades termofísicas geradas pelo software de termodinâmica computacional Thermo-Calc foram utilizadas por um modelo numérico de solidificação, também adaptado à análise de ligas ternárias, para a determinação do coeficiente global de transferência de calor metal/molde, h_g , através do método de confronto teórico/ experimental de curvas de resfriamento. Essa determinação objetivou analisar a influência nessa variável térmica da adição de Si na composição de uma liga Al-6%Cu. A comparação entre os valores de h_g da liga binária e ternária mostrou que a incorporação de 1% de Si na liga Al6%Cu induz um perfil significativamente maior de h_g principalmente no início da solidificação.

5 – O levantamento de espectro experimental de espaçamentos dendríticos primários e a comparação dos valores obtidos para as duas ligas ternárias comparados com aqueles da correspondente liga binária Al6%Cu, mostraram que as duas ligas ternárias apresentam uma única lei experimental de evolução de λ_1 com a taxa de resfriamento dada pela equação experimental abaixo, que é similar na forma e no valor do expoente daquela proposta para ligas binárias Al-Cu, mas que a adição de Si na liga Al-Cu provoca uma redução significativa nesses espaçamentos.

Espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento para ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si:

$$\lambda_1 = 1 \frac{5}{3} (\dot{T})^{-0}$$

onde λ_1 [μm] e \dot{T} [K/s].

6 – O levantamento de espectro experimental de espaçamentos dendríticos secundários, λ_2 , em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e a comparação dos valores obtidos para as duas ligas ternárias comparados com aqueles da correspondente liga binária mostraram que também a forma e expoente das equações experimentais são similares, porém a adição de Si provoca a redução em λ_2 , que se acentua com o aumento do teor de Si. As equações experimentais de crescimento para as ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si, são respectivamente:

$$\lambda_2 = \frac{1}{8} (v_L)^{-2}$$

e

$$\lambda_2 = \frac{1}{0} (v_L)^{-2}$$

onde λ_2 [μm] e v_L [mm/s].

7 – O levantamento de espectro experimental de espaçamentos dendríticos terciários e a comparação dos valores obtidos para as duas ligas ternárias comparados com aqueles da correspondente liga binária Al6%Cu, mostraram que as duas ligas ternárias apresentam uma única lei experimental de evolução de λ_3 com a taxa de resfriamento dada pela equação experimental abaixo, que é similar na forma e no valor do expoente daquela proposta para ligas binárias Al-Cu, e também muito próxima daquela obtida para a liga Al6%Cu.

Espaçamento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento para ligas Al6%Cu1%Si e Al6%Cu4%Si:

$$\lambda_3 = \frac{4}{1} (\dot{T})^{-0}$$

onde λ_3 [μm] e \dot{T} [K/s].

8 – A comparação dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais das ligas ternárias em função do tempo local de solidificação, com os valores calculados pelo modelo de

Rappaz et al., mostraram que os valores teóricos, embora relativamente próximos, superestimam o espectro experimental.

9 - Os perfis experimentais de porosidade ao longo do comprimento dos lingotes a partir da superfície refrigerada mostraram uma tendência de crescimento linear a partir dessa superfície para ambas as ligas ternárias analisadas. A comparação da fração de poros entre as ligas ternárias e a correspondente liga Al6%Cu mostraram que a porosidade cresce com a adição e também com o aumento do teor de Si da liga. Esses resultados estão associados à permeabilidade da rede dendrítica, ou seja, pela largura do canal interdendrítico, dada por λ_1 e pela tortuosidade determinada por λ_2 , cujas magnitudes mostraram-se dependentes do teor de Si na liga.

10 - As simulações com o modelo numérico utilizado na determinação da evolução da porosidade ao longo do comprimento dos lingotes, e que se baseia nos perfis de segregação para avaliação das densidades teórica e aparente, mostraram uma boa concordância com os resultados experimentais, o que o habilita como ferramenta útil na previsão de formação de poros em ligas ternárias à base de Al.

11- Os resultados experimentais de porosidade mostraram uma fração de poros elevada para regiões próximas às superfícies dos lingotes, contrariando a tendência evolutiva geral. Mostrou-se que isso se deveu a uma concentração atípica de Fe (muita acima da composição residual de 0,08%) próximas à superfície e que decorrem da difusão de Fe a partir da chapa molde de aço carbono. Essa concentração leva à formação de plaquetas do intermetálico Al_5FeSi que bloqueiam o fluxo de líquido pelos canais interdendríticos aumentando a porosidade na superfície. Essa evidência experimental é importante para fundição de ligas de Al em moldes permanentes de aço.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

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

5.2.1 Desenvolver um estudo de propriedades mecânicas de ligas Al-Cu-Si baseado em correlações entre propriedades e parâmetros da estrutura dendrítica, na busca de equações experimentais que permitam a pré-programação de propriedades mecânicas a partir do planejamento prévio das condições operacionais durante a solidificação.

5.2.2 Desenvolver estudos de resistência à corrosão de ligas Al-Cu-Si, baseados tanto em parâmetros microestruturais quanto nos teores de soluto da liga e em aspectos de segregação.

5.2.3 Desenvolver estudos de análise da formação de compostos intermetálicos em ligas ternárias à base de Al, utilizando termodinâmica computacional e trabalhos experimentais sob diferentes taxas de solidificação, no sentido de compreender a sequência de formação desses compostos e seus reflexos nas propriedades finais.

5.3. Publicações/Trabalhos apresentados relacionados com o tema da pesquisa

Até o presente momento, foram concluídos os seguintes artigos oriundos das pesquisas realizadas neste trabalho:

Moutinho, D. J.; Gomes, L. G.; Rocha, O. L.; Ferreira, I. L.; Garcia, A. Thermal parameters, microstructure and porosity during transient solidification of ternary Al-Cu-Si alloys, apresentado no VI International Materials Symposium, Lisboa, 2011.

Osório, W. R.; Peixoto, L. C.; Moutinho, D. J.; Gomes, L. G.; Ferreira, I. L.; Garcia, A. Corrosion resistance of directionally solidified Al-6Cu-1Si and Al-8Cu-3Si alloys casting. *Materials and Design*, v. 32, pp.3832-3837, 2011.

Osório, W. R.; Moutinho, D. J.; Peixoto, L. C.; Ferreira, I. L.; Garcia, A. Macroseggregation and microstructure dendritic array affecting the electrochemical behaviour of ternary Al-Cu-Si alloys. *Electrochimica Acta*, v.56, pp. 8412-8421, 2011.

Ferreira, I. L.; Moutinho, D. J.; Gomes, L. G.; Rocha, O. L.; Garcia, A. Modeling and experimental analysis of macroseggregation during transient solidification of a ternary Al-6wt%Cu-1wt%Si alloy, *Philosophical Magazine Letters*, v.89, pp. 769 – 777, 2009.

Ferreira, I. L.; Lins, J. F. C.; Moutinho, D. J. C.; Gomes, L. V.; Garcia, A. Numerical and experimental investigation of microporosity formation in a ternary Al-Cu-Si Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 503, pp. 31-39, 2010.

Ferreira, I. L.; Moutinho, D. J.; Gomes, L. G.; Rocha, O. L.; Goulart, P.R., Garcia, A. Microstructural development in a ternary Al-Cu-Si alloy during transient solidification, *Materials Science Forum*, v. 636-637, pp. 643-650, 2010.

Referências Bibliográficas

- Amberg, G., Shahani H., Fredriksson, H.J., On the formation of macrosegregations in unidirectionally solidified Sn-Pb and Pb-Sn alloys. *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, v.23, n. 8, pp.2301-2311, 1992.
- Arnberg, L., Dahle, A. K., Paradies, C. J., Syvertsen, F., Feeding mechanisms in aluminum foundry alloys. *American Foundry Society Transactions*, v.115, pp.753-759, 1995.
- Apelian, D., Flemings, M.C., Mehrabian, R., Specific permeability of partially solidified dendritic networks of Al-Si alloys. *Metallurgical Transactions A*, v.5, pp.2533-2537, 1974.
- Atwood, R. C., Sridhar, S., Lee, P. D., Equations for nucleation of hydrogen gas pores during solidification of aluminum seven weight percent silicon alloy. *Scripta Materialia*, v.41, (12), pp.1255-1259, 1999.
- Atwood, R. C., Lee, P. D. Simulation of the three-dimensional morphology of solidification porosity in an aluminum-silicon alloy. *Acta Materialia*, v.18, pp.5447-5466, 2003.
- Backerud, L., Johnsson, M., Sigworth, G. K., Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti- and B-containing master alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 24, n. 3, pp.481-491, 1993.
- Billia B.; Jamgotchian H. A. Capella L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1785-1789, 1981
- Bouchard D.; Kirkaldy, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally binary alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, pp. 651-663, 1997.
- Burden M. H.; Hunt J. D. Cellular and dendritic growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 22, pp. 99-108, 1974.
- Cahoon, J. R., Youdelis, W. V. A Computer analysis of inverse segregation. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 230, pp.1734-1743, 1974.
- Castro B. W.; Maia L. M.; Kiminami S. C.; Bolfani C. Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 304-306, pp. 255-261, 2001.
- Chalmers, B. The structure of ingots. *The Journal of the Australian Institute of Metals*, v. 8, p 255, 1968
- Chen, X. G., Engler, S. Formation of gas porosity in aluminum alloys. *American Foundry Society Transactions*, v.102, pp.673-682, 1994.

- Chen, M.; Katammis T. Z.; Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys. *Materials Science Engineering A*, v. 247, pp. 239-247, 1998.
- Chiesa F., Fuoco R., Gruzleski J.E. Porosity distribution in directionally solidified test bars and cast from a controlled A356. *Melting Casting Metals*, v.7, (8), pp.113-122, 1994.
- Chung, J. D., Lee, J. S., Choi, M., Yoo, H. A. Refined similarity solution for the multicomponent alloy solidification. *International Journal of Heat Mass Transfer*, v.44, 2483-2492, 2001.
- Chen M.; Kattamis T. Z. Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 247, pp. 239-247, 1998
- Combeau, H.; Carpentier, D. Lacaze, J.; Lesoult, G. Modeling of microporosity formation in aluminum alloys castings. *Materials Science and Engineering*, v.A173, pp.155-159, 1993.
- Couthard J. O.; Elliot R. The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions. *Journal of the Institute of Metals*, v. 95, pp. 21-23, 1967.
- Çardili E.; Gündüz M. The directional solidification of Pb-Sn alloys. *Journal of Materials Science*, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.
- Diao, Q. Z.; Tsai, H.L. Modeling of solute redistribution in the mush zone during solidification of aluminium-copper alloys. *Metallurgical Transactions A*, v. 24A, pp.963-73, 1993.
- 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. D.; 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. *Journal of Crystal Growth*, v. 236, pp. 420-428, 2002.
- Dinnis, C. M.; Taylor, A. K.; Three-dimensional analysis of eutectic grains in hypoeutectic Al-Si alloys. *Materials Science and Engineering A*.v.425, pp.286-296, 2006.
- Drevet B.; Nguyen Thi, H.; Ccamel D.;Billia B.; Dupouy M. D. Solidification of aluminumlithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection. *Journal of Crystal Growth*, v. 218, pp. 419-433, 2000.
- Dupuis, C., Wang, Z., Martin J. P., Allard C. An analysis of factors affecting the response of hydrogen determination techniques for aluminum alloys. *Light Metals*, pp.1055-1067, 1992.
- Easton, M.; Davidson, C.; John, D.; Effect of alloy composition on the dendrite arm spacing of multicomponent aluminum alloys. *Metals & Materials Society*, v. 41A, pp. 1528-1538, 2010.

- Edvander T.; Fredriksson H.; Svensson I. A study of the solidification process in lowcarbon manganese steels. *Metals Science*, pp. 298-306, 1976
- Eichenauer, Walter; Markopoulos, Measurement of the diffusion coefficients of hydrogen in liquid aluminum. *Journal Zeitschrift fur Metallkunde*, v.65, n.10, pp.649-652, 1974.
- Fang, Q.T., Granger, D.A. Prediction of pore size due to rejection of hydrogen during solidification of aluminum alloys. *Light Metals*, pp.927-935, 1989.
- Feng J.; Huang W. D.; Lin X.; Pan Q. Y.; Li T.; Zhou Y. H.. Primary cellular/dendrite spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification. *Journal of Crystal Growth*, v.197, pp. 393-395, 1999.
- Ferreira, I. L., Siqueira, C. A., Santos, C. A., Garcia, A. Influence of metal/mold heat transfer coefficient on the inverse macrosegregation profile of an Al6,2wt% Cu alloy unidirectionally solidified. *Materials Science Forum* , v.455, pp.728 - 731, 2003.
- Ferreira, I. L.; Santos, C. A.; Voller, V. R.; Garcia, A. Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macrosegregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v.35B, n.April, pp.285 - 297, 2004.
- Flemings, M. C., R. Mehrabian, R, Nereo, G.E. Macrosegregation, Part II. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 242, pp.41-49, 1968(a).
- Flemings, M. C., R. Mehrabian, R, Nereo, G.E. Macrosegregation, Part III. *Transactions of the metallurgical society of AIME*, v. 242, pp.50-55, 1968(b).
- Fuoco, R.; Goldenstein, H., Gruzleski, J. E.; Evaluation of effect of modification induced entectic undercooling formation in A356 Al alloy. *American Foundry Society Transactions*, v.102, pp. 306, 1994.
- Flemings, M. C. Our understand of macrosegregation: Past and present. *The Iron and Steel Institute of Japan International*, v.40, pp.833-841, 2000.
- Fuoco, R., Correa, E. R, Andrade Bastos M.D. Effects of grain refinement on feeding mechanisms in a 356 aluminum alloy. *American Foundry Society Transactions*, v.106, pp.401-413, 1998.
- Garcia, L. R.; Peixoto, L.C.; Osorio W.R.; Garcia, A. Electricchemical corrosion behaviour of a Ti-IF steel and a SAE 1020 steel in a 0,5 M NaCl solution. *Materials Letters*. v. 63 p.1314, 2009.
- Ganesan, S., Poirier, D. R. Conservation of mass and momentum for the flow of interdendritic liquid during solidification. *Metallurgical Transactions*, v.21B, pp.173-181, 1990.

- Gruzleski, J. E., Closset, B. M. The Treatment of liquid aluminum-silicon alloys. The American Foundrymen's Society, pp.149-152, 1990.
- Gunduz, M; Çardili E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. Materials Science and Engineering A, v. 327 (2), pp. 167-185, 2002.
- Gurgel R. N. Secondary and tertiary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys. Journal of Materials Science, v. 28, pp 677-683, 1993.
- Horwath J. A. and Mondolfo L. F. Dendrite growth. Acta Metallurgica, v. 10, pp. 1037-1042, 1962.
- Haug, E., Mo, A., Thevik, H. J. Macrosegregation near a cast surface caused by exudation and solidification shrinkage. International Journal of Heat Mass Transfer, v.38, pp.1553-1563, 1995.
- Huang, J.; Conley, J. G.; Mori, T. Simulation of microporosity formation in modified and unmodified A356 alloy castings. Metallurgical Transactions B, v.B29, (6), pp.1249-1260, 1998.
- Hunt J. D.; Keynote address: Cellular and primary dendrite spacings. International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979
- Hunt, J. D.; Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. Metallurgical Transactions A, v.27 (3), pp.611-623, 1996.
- Jong S. H.; Hwang W. S. Study of functional relationship of fraction of solid with temperature in mushy range for A356 Al alloys. American Foundry Society Transactions, v. 100, pp. 1067-1077, 1992
- Kato, H. e Cahoon, J. R. Inverse segregation in directionally solidified Al-Cu-Ti alloys with equiaxed grains. Metallurgical Transactions A, v.16A, pp.579-587, 1985.
- Kirkaldy, J. S., Youdelis, W. V. Contribution to the theory of inverse segregation. Transactions of Metallurgical Society of AIME, v.212, pp.833- 840, 1958.
- Kirkaldy J. S.; Liu L. X; Kroupa A.. Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites. Experiments, Acta Metallurgica Materialia, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.
- Koseki, T., Flemings M. C. Effect of external heat extraction on dendritic growth into undercooled melts. The Iron and Steel Institute of Japan International, v. 35, n. 6, pp. 611-617, 1995.
- Krane, M. J. M., Incropera, F. P., Gaskell, D. R. Solidification of ternary metal alloys – 1. Model Development. Int. J. Heat Mass Transfer, v.40, pp.3827-3835, 1997.

- Krane, M. J. M., Macrosegregation development during solidification of a multicomponent alloy with free-floating solid particles. *Applied Mathematical Modelling*, v.28, pp.95-107, 2004.
- Kurz, W., Fisher, J.; Dendrite growth at the limit of stability: Tip and Spacing, *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 11-20, 1981.
- Kuznetsov, A. V., Vafai, K. Development and investigation of three-phase model of the mushy zone for analysis of porosity formation in solidifying castings. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.38 (14), pp.2557-2567, 1995.
- Kuznetsov, A. V. Xiong, M. Dependence of microporosity on the direction of solidification. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, v.29, pp.25-34, 2002.
- Lapin J.; Klimova A.; Velisek R.; Kurza. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy. *Scripta Materialia*, v. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.
- Lee, P. D., Chirazi, A., See, D. Modeling microporosity in aluminium-silicon alloys: a Lee, P. D., Hunt, J .D. Hydrogen porosity in directional solidified aluminum copper alloys: in situ observation. *Acta Materialia*, v.45, (10), pp.4155-4169, 1997.
- Lee S. M.; O'Reilly K. A. Q.; Cantor B.; Hong C. P. Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting, *Materials Science and Engineering A*, v. 249, pp.233-240, 1998
- Lee, P. D., Hunt, J. D. Measuring the nucleation of hydrogen porosity during the solidification review. *Journal of Light Metals*, v.1, pp.15-30, 2001 (a).
- Lee, P. D., Hunt, J. D. Hydrogen porosity in directionally solidified aluminium-copper alloys, *A Mathematical Model. Acta Materialia*, v.49, pp.1383-1398, 2001 (b).
- Lee, P. D., Atwood, R. C.; Simulation of the three-dimensional morphology of solidification porosity in Al-Si alloy, *Acta Mater*, v. 51, pp. 5447-5466, 2003
- Lee, P. D., Chirazi, R. C., Atwood, R. C., Wang, W. Multiscale modelling of solidification microstructures, including microsegregation and microporosity, in Al-Si-Cu alloy. *Materials Science and Engineering A*, v.A365, pp.57-65, 2004.
- 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 siderbranch structure in free dendritic growth. *Acta Materialia*, v. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.
- Li. Z.; Samuel, A.M.; Samuel, F.H.; Ravindran, C.; Valtierra, S.; Doty H. W.; Microstruture and tensile properties of Al-Cu-Si alloy with different solidification pressures. *Materials Science and Engineering A*. v.367 pp. 96, 2004

- 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.
- Liu, C. Y.; Murakami, K.; Okamoto, T. Effect of capillary pressure on interdendritic liquid flow. *Acta Metallurgica*, v. 34, pp. 159-166, 1986.
- 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.
- Markworth, A. J. The transverse thermal conductivity of unidirectional fibre composite with fibre matrix debonding: a calculation based on effective-medium theory. *Journal of Materials Science Letters*, v.12, pp.1487-1489, 1993.
- McCartney D. G.; Hunt J. D. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1851-1863, 1981.
- McClain S. T., McClain A.S., Berry, J.T.; A Comparison of image-analysys and pykcnometryc results for the percenteg porosity evaluation of two A356 casting. *American Foundry Society Transactions*, v.103 pp. 555-564, 2000
- Minakawa, S., Samarasekera, I. V., Weinberg, F. Inverse segregation. *Metallurgical Transactions B*, v.16B, pp.595-604, 1985.
- McCartney D. G.; Hunt J. D.. Measurements of cells and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1851-1863, 1981.
- Mo, A. Mathematical modelling of surface ssegregation in aluminum dc casting caused by exudation. *International Journal of Heat Mass Transfer*, v. 36, pp.4335-4340, 1993.
- Mortensen, A.; On the rate of dendrite arm coarsening. *Metallurgical Transactions A*, v.22, pp. 569-674, 1991
- Murakami, K.; Shiraishi, A., Okamoto, T. Interdendric fluid flow normal to primary dendrite-arms in cubic alloys. *Acta Metallurgica*, v.31, pp.1417-1424, 1983.
- Nastac, L. analytical modeling of solute redistribution during the initial unsteady unidirectional solidification of binary dilute alloys: comparison with experiments. *Scripta Materialia*, v.39, pp.985-989, 1998.
- O'Dell S. P.; Ding G. I; Tewari S. N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30A, pp. 2159-2165, 1999.

- Okamoto T.; Kishitake K.. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. *Journal of Crystal Growth*, v. 129, pp. 137-146, 1975.
- 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*, São Paulo, v.CD-ROM, PP. 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 and 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, n.C, p.703 - 709, 2003.
- Osório, W.R.; Goulart P.R.; Garcia, A.; Effect of silicium content on microstructure and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys. *Materials Letters* v. 62, pp.365-369, 2008.
- Paradies, C. J.; Amberg, L.; Thevik, H. J.; Mo, A. Permeabilities for interdendritic melt flow through equiaxed aluminium casting. *Materials Science Forum*, v.215-216, pp.369-376, 1996.
- 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.
- Poirier D.R.; Yeun K.; Maples A. C. A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminium-rich Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 18, pp. 1979-1987, 1987.
- 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.
- Pilling J.; Hellawel A. Mechanical deformation of dendrites by fluid flow. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, 229-233, 1999.
- Piwonka, T. S., Kuyucak, S., Davies, K. G. Shrinkage-related porosity in steel castings: A State-of-the-Art Review. *American Foundry Society Transactions*, v.02, n.113, pp.1257-1270, 2002.
- Poirier D. R., Yeum K., Maples A. L. A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminum-rich Al-Cu alloys. *Metallurgical Transactions*, v.18A, pp.1979-1987, 1987.
- Poirier, D. R. Permeability for flow of interdendritic liquid in columnar-dendritic alloys. *Metallurgical Transactions*, v.18B, pp.245-255, 1987.

- Poirier, D. R., Ganesan, S. Permeabilities for flow of interdendritic liquid in equiaxial structures. *Materials Science and Engineering*, v.A157, pp.113-123, 1992.
- Prabhakar, B., Weinberg, F. Inverse Segregation in Al-10 pct Cu. *Metallurgical Transactions B*, v.9B, pp.150-151, 1978.
- Quaresma, J.M.V., Santos, C.A., Garcia, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties of al-cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 31A, pp. 3167-3178. 2000.
- Rappaz, M.; Boettinger, W. J. On Dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. *Acta Materialia*, v.47, pp.3205-3219, 1999.
- Randing, G. O., Li, J., Berry, J. T. Fatigue crack growth in al-cu alloy a 2006 with different levels of porosity. *American Foundry Society Transactions*, v.102, pp.57-61, 1994.
- Rios C. T.; Caram R.; Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in na Al-Si-Cu. *Journal of Crystal Growth*, v. 174, pp. 65-69, 1997.
- Rocha O. F. L.; Siqueira C. A.; Garcia A. Análise teórico-experimental dos espaçamentos celulares na solidificação unidirecional da liga Sn-1Pb, *Anais do CBECIMAT/2000 (CDROM)*. Águas de São Pedro-SP, pp. 31301-31312, 2000.
- Rocha O. F. L.; Siqueira C. A.; Garcia A.. Teoretical-experimental analysis of the cellular/dendrite transition during unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *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, p.111 - 118, 2003 (A).
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v.347, n.1-2, p.59 - 69, 2003 (B)
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.34A, p.995-1006, 2003 (C).
- Shafyei A.; Mousavi Anijdan; Bahrami A.; Prediction of porosity percent in Al-Si casting alloys using ANN. *Materials Science and Engineering A*. v. 431, pp.206-210. 2006
- Sigworth, G. K., Cáceres, C. H. Porosity formation in Aluminum alloy castings under quasi-directional solidification. *Cast Metals*, v.10, (9), pp.331-336, 1997.

- Spittle J. A.; Lloyd D. M.; Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions, Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals, v.40, pp. 15-20, 1979.
- Somboonsuk, J. K.; Trivedi, R.; Pattern-formation during the directional solidification of binary-systems. Acta Metallurgica, v. 33, pp., 1051-1068, 1984.
- Swaminathan, C.R., Voller, V.R. Towards a general numerical scheme for solidification systems. International Journal of Heat Mass Transfer, v.40, pp.2859-2868, 1997.
- Talbot, D. E. J. Effects of Hydrogen in Aluminum Magnesium, Copper, and Their Alloys. International Metallurgical Reviews, v.20, pp.166-184, 1975.
- Thevik, H. J., Mo, A. The Influence of micro-scale solute diffusion and dendrite coarsening upon surface macrosegregation. International Journal of Heat Mass Transfer, v.40, pp. 2055-2065, 1997.
- Thomas, P. M., Gruzleski, J. E. Threshold hydrogen for pore formation during the solidification of aluminum alloys. Metallurgical Transactions, v.9B, pp.139-141, 1978.
- 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.; Mazumber P.; Simsek E.; Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0wt% Cu alloy system. Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, pp. 309-320, 2001.
- Tsoukalas, V.D., Optimization of porosity formation in AlSi9Cu3 pressure die castings using genetic algorithm analysis. Materials Design, v.29, pp.2027-203. 2008.
- 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.
- Tynelius, K., Major, J. F., Apelian, D. A Parametric study of microporosity in the a356 casting alloy system. American Foundry Society Transactions, v.101, pp.401-409, 1993.
- Uto, H; Kambe, H; Honma, U; Oya, S. Interdendritic fluid flow in Al-7% Si alloys modified with sodium and antimony. Cast Metals, v.8, n.1, pp.7-11, 1975.
- Viswanathan, S., Sabau, A. S. Duncan, A. J., Han, Q. Next generation casting process models - predicting porosity and microstructure, SAE transactions, v.107, pp.1174-1182, 1998.

- Voller, V. R.; Swaminathan, C. R.; General source-based method for solidification phase change, *Numerical Heat Transfer*, v. 19, pp. 175-189, 1991.
- Voller, V. R., Sundarraj, S. A Model of inverse segregation: the role of microporosity. *International Journal of Heat Mass Transfer*, v.38, pp.1009-1018, 1995.
- Voller, V. R. A Similarity solution for the solidification of a multicomponent alloy. *International Journal of Heat Mass Transfer*, v. 40, pp. 2869-2877, 1997.
- Voller, V.R.; A numerical scheme for solidification of an alloy. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.37, pp.169-177, 1998.
- Voller, V. R., A. Mouchmov, M. Cross. An explicit scheme for coupling temperature and concentration fields in solidification models. *Applied Mathematical Modeling*, v.28, pp.79-94, 2004
- Vreeman, C. J.; Incropera, F. P. The effect of free-floating dendrites and convection on macrosegregation in direct chill cast aluminum alloys part ii; predictions for al-cu and al-mg alloys. *International Journal of Heat Mass Transfer*, v.43, pp.687-704, 2000.
- Vreeman, C. J.; Krane, M. J. M. Incropera, F. P. The effect of free-floating dendrites and convection on macrosegregation in direct chill cast aluminum alloys part i; model development. *International Journal of Heat Mass Transfer*, v.43, pp.677-686. 2000.
- Wang, C. Y.; Beckermann C.; Equixed dendritic solidification with convection: part i multiscale/multiphase modeling. *Metallurgical and Materials Transactions A*. v. 27A, pp. 2754-2794. 1996
- Weiler, J. P.; Wood, J. T.; Modeling fracture properties in a die-cast am60b magnesium alloy ii—the effects of the size and location of porosity determined using finite element simulations. *Materials Science and Engineering A* v.316, pp.32-37. 2009
- Whittenberger, E. J., Rhines, F. N. Origin of porosity in castings of magnesium-aluminum and other alloys. *Journal of Metals*, v.4, pp.409-420, 1952.
- Whitesell, H. S.; Overfelt, R. A.; The effect of master heat alloy variations on porosity levels in investment cast rene 125 alloy. *Materials Science and Engineering A*. v. 318. Pp.264-276. 2001
- 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.
- Yeum K., Poirier D. R. Predicting microporosity in aluminum alloys. *Light Metals*, pp.469-476, 1988.

Youdelis, W. V., Colton, D. R. Inverse segregation in aluminum-zinc ingots. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.218, pp.628-631, 1964.

Young K. P.; Kirkwood D. H.; The dendrite arm spacing of aluminium-cooper alloys solidified under steady-state conditions. Metallurgical Transactions, v. 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

LIVROS

Campbell, J. Castings - The New Metallurgy of Cast Metals. 2.ed., United Kingdom: Butterworth-Heinemann, 2003

Flemings, M. C. Solidification Processing. Editora McGraw-Hill, New York, 1974.

Garcia A.; Solidificação: Fundamentos e Aplicações, Editora da Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2ª. edição, 2007.

Garcia A.; Spim, J.A; Santos, C.A.; Ensaios dos Materiais, Editora LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

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

Metals Handbook - Castings, ASM International, V.15, Metals Park, OH, 1998.

Metals Handboock - Metallography and Microstructures, ASM International, V.9, Metals Park, OH, 1998.

TESES

Boeira, A.P., Macrosegregação e Formação de Poros na Solidificação de ligas Al-Cu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2004.

Canté, M. V., Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2009.

Cruz, K. A. S. Microestrutura de Solidificação, Resistências Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo.2008.

- Ferreira, I. L., Análises Numérica, Analítica e Experimental da Macrossegregação Inversa na Solidificação, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2004.
- Peres, M. D., Análises de Parâmetros Térmicos e Estruturais na Solidificação Direcional com Fluxo de Calor Ascendente das Ligas Al-Si, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2004
- Quaresma J. M. V. Correlação entre Condições de Solidificação, Microestrutura e Resistência Mecânica, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 1999.
- Rocha, O. F. L., Análise Teórico-Experimental da Transição Colunar/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de Fluxo de Calor Transitório, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2003.
- Rosa, D. M., Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2007.
- Sá, F.A., Influência das Variáveis de Solidificação Transitória no Surgimento e Evolução dos Espaçamentos Dendríticos Terciários, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2004.
- Santos, C. A.; Influência das Taxas Direcionais de Resfriamento na Evolução da Solidificação em Sistemas Metal/Molde, Dissertação de Mestrado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 1997.
- Silva, M. A. P. S., Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2011.
- Siqueira Filho, C. A., Influência de Parâmetros Térmicos de Solidificação na Transição Colunar/Equiaxial, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2002.
- Spim Jr., J.A., Aplicação da Modelagem Matemática na Definição Integral da Solidificação para Projeto ou Reprogramação de Sistemas de Fundição, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 1996.
- Spinelli, J. E., Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2005.

NORMAS

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

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

Índice

Lista de Ilustrações.....	x
Lista de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xviiiivii
Sumário	xxivv
Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
1.1. <i>Considerações Iniciais</i>	1
1.2. <i>Objetivos</i>	4
Capítulo 2.....	6
Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. <i>Variáveis Térmicas Estruturais de Solidificação</i>	6
2.1.1. Variáveis Térmicas.....	7
2.1.2. Análise Experimental da Solidificação Unidirecional em Condições Transitórias ..	10
2.2. <i>Microestrutura de Solidificação</i>	14
2.2.1. Crescimento Dendrítico.....	17
2.2.2. Leis de Crescimento Celular e Dendrítico.....	21
2.2.3. Modelos de Crescimento Celular Dendrítico Primário e Secundário	23
2.2.3.1. Modelos de Crescimento Celular e Dendrítico Primário	24
2.2.4. Modelos de Crescimento Dendrítico e Secundário	30
2.2.5. Modelos de Crescimento Dendrítico Terciário	33
2.3. <i>Macrossegregação e Porosidade na Solidificação</i>	34
2.3.1. Modelo Numérico	38
2.3.2. Macrossegregação Normal	44
2.3.3. Macrossegregação por Gravidade	45
2.3.4. Macrossegregação Inversa.....	46
2.3.5. Segregação do Hidrogênio	51
2.4. <i>Porosidade</i>	52
2.4.1. Microporosidade	55
2.4.2. Porosidade Gasosa	60
2.4.3. Porosidade Devido à Contração	64
2.4.4. Porosidade Devido à Ação Sinérgica do Gás e da Contração	65
2.4.5. Importância Relativa da Evolução Gasosa e Contração Interdendrítica	67
2.4.6. Fatores de Influência na Formação e Desenvolvimento de Porosidade	68
2.4.7. Solubilidade do Hidrogênio em Ligas de Alumínio	71

2.4.8. Difusividade do Hidrogênio em Ligas de Alumínio	73
2.5. <i>Fatores Relacionados à Contração da Solidificação</i>	75
2.5.1. Contração da Solidificação	75
2.5.2. Desenvolvimento da Zona Pastosa	77
2.5.3. Alimentação Interdendrítica	79
2.5.4. Tempo Local de Solidificação	83
2.5.5. Tensão Superficial	84
Capítulo 3	86
Materiais e Métodos	86
3.1. <i>Equipamentos e Materiais Utilizados</i>	88
3.2. <i>Descrição do Dispositivo de Solidificação Ascendente</i>	95
3.3. <i>Caracterizações Macro e Microestruturais</i>	98
3.3.1. Procedimentos Metalográficos para as Macroestruturas	99
3.3.2. Procedimentos Metalográficos para as Microestruturas	100
3.4. <i>Preparação dos Dados</i>	103
3.5. <i>Análises da Macrossegregação e da Microporosidade</i>	105
3.5.1. Perfis de Macrossegregação	106
3.6. <i>Determinação de Massa Específica e Porosidade</i>	106
3.6.1. Preparação das Amostras	107
Capítulo 4	112
Resultados e Discussões	112
4.1 Macroestruturas de Solidificação	112
4.2. <i>Macrossegregação</i>	114
4.3. <i>Parâmetros Térmicos de Solidificação</i>	117
4.4. <i>Parâmetros Microestruturais de Solidificação Espaçamentos Dendríticos Primários Secundários e Terciários</i>	124
4.5. <i>Porosidade na Solidificação Transitória de Ligas Al-Cu-Si</i>	145
Capítulo 5	152
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	152
5.1. <i>Conclusões</i>	152
5.2. <i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	158
5.3. <i>Publicações/Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa</i>	159
Referências Bibliográficas	160