ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR LAERCIO GOUVEA GOMES E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 05/06/2012.

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Laercio Gouvea Gomes

Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu

Campinas, 2012

62/2012

Laercio Gouvea Gomes

Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu

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 CATALOGRÁFICAELABORADA PELA
BIBLIOTECADA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA – BAE – UNICAMP

G585m

Gomes, Laercio Gouvea
Microestrutura dendrítica, macrossegregação e microporosidade na solidificação de ligas ternárias Al-Si-Cu / Laercio Gouvea Gomes. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientadore: Amauri Garcia.
Co-orientador: Ivaldo Leão Ferreira.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Ligas de alumínio. 4. Porosidade. I. Garcia, Amauri. II. Ferreira, Ivaldo Leão. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Dendritic microstructure, macrosegregation and microporosity in the solidification of ternary Al-Si-Cu alloys

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Microstructure, Aluminium alloys, Porosity

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, Wislei Riuper Ramos Osório, Otávio Fernandes Lima da Rocha, José Eduardo Spinelli

Data da defesa: 05-06-2012

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

Microestrutura Dendritica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu

Autor: Laercio Gouvea Gomes
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. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/FCA – LIMEIRA

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

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

Campinas, 05 de Junho de 2012.

Dedico este conquista ao meu Filhão e meu ídolo, **Fernando Gama Gomes**, pela compreensão e carinho que sempre me ofereceu em todos os momentos da Vida.

Com a mais profunda admiração e respeito, dedico aos meus pais, **Nataniel Gomes** e **Maria Leonice Gouvêa Gomes**, pela constante formação recebida desde o meu nascimento, ensinando-me a caminhar com fé, firmeza e honestidade, incentivando-me constantemente a prosseguir nas jornadas da vida e a superar todos os obstáculos sejam eles quais forem.

Aos meus irmãos, **Fernando** (*in memoriam*), **Ivanil**, **Felícia**, **Orlando**, **José**, **Waldemir** e **Natanael**, pela força, parceira e incentivo que sempre me presentearam durante toda minha vida.

À minha companheira **Dayana Cravo Rodrigues**, sem dúvidas, pessoa maravilhosa que soube me cativar, cuidando para que nosso convívio, mesmo distante, permanecesse forte e intacto.

Aos meus familiares, **Gouvêa, Gomes, Amanajás**, excelentes parceiros desta jornada e que tanto me incentivam.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia terminar sem a ajuda de diversas pessoas às quais presto minha homenagem:

Agradeço a Deus, nosso criador, que sempre está presente nos diversos momentos de nossas vidas, gloriosos ou melancólicos, sempre iluminando nossos caminhos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Amauri Garcia, que dedica a maior parte de seu dia ao ensino/pesquisa, moldando vocações e incentivando estudantes e profissionais a transformar ideais em realizações, por transmitir suas experiências e por suas contribuições que culminaram na realização deste trabalho.

Ao amigo, Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha, que mesmo com diversas atribuições administrativas no IFPA, fez contribuições extremamente importantes ao longo da realização deste trabalho.

Ao Co-orientador, Prof. Dr. Ivaldo Leão Ferreira, por suas contribuições significativas neste trabalho, agradeço pela paciência na obtenção dos dados experimentais e conseqüente modelagemdos resultados experimentais.

Aos componentes do DINTER, especialmente aos meus amigos Raimundo Expedito Vasconcelos, Fernando Almeida Gonçalves e Daniel Joaquim da Conceição Moutinho, pelo companheirismo, incentivo e apoio.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa de Solidificação (GPS): Elisangela Meza, Maria Adrina Silva, Pedro Roberto Goulart, Emmanuelle Sá Freitas, Felipe Bertelli, Leandro Peixoto, Leonardo Richeli Garcia, Crystopher 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 da UNICAMP, pela imensa ajuda técnica e pelo manuseio dos equipamentos para a realização das análises.

Agradeço, em especial, ao IFPA, UNICAMP, CAPES e FAPESP (Projeto Temático 05/56580-9) e ao Projeto DINTER, IFPA-UNICAMP, incentivando cada vez mais a pesquisa em nosso País. E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a consolidação deste trabalho, muito obrigado!

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.

Leonardo da Vinci (1452-1519)

Pintor, Escultor, Músico

Arquiteto, Engenheiro e Cientista.

Resumo

GOMES, Laercio Gouvea. ***Microestructura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu,*** Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2012. 178p. Tese (Doutorado).

As ligas de alumínio para fundição possuem propriedades de grande interesse industrial, como: baixa massa específica, boa resistência à corrosão, elevadas condutibilidade térmica e elétrica, boas combinações de propriedades mecânicas, boa trabalhabilidade em processos de usinagem e conformação mecânica. Atualmente, essas ligas são produzidas em vários sistemas e dezenas de composições. A literatura apresenta vários estudos tanto teóricos quanto experimentais focando na evolução microestrutural de ligas binárias à base de alumínio. Leis de crescimento celular e dendrítico experimentais e teóricas foram propostas e devidamente validadas. As análises de macrossegregação e formação de poros de ligas binárias de alumínio também foram contempladas em vários estudos recentes. Entretanto, são escassos os estudos abordando importantes famílias de ligas multicomponentes à base de alumínio. Nesse sentido, o presente trabalho se propôs a analisar ligas da família Alumínio-Silício-Cobre (A319.1 e A333.1) [Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu] no que diz respeito à evolução da microestrutura dendrítica, macrossegregação e formação de porosidade na solidificação. Para a produção das ligas ternárias foram utilizados Alumínio e Silício comercialmente puros e Cobre eletrolítico. A macrossegregação de soluto e a formação de microporosidade são investigadas tanto experimentalmente quanto por meio de simulações numéricas. A microestrutura dendrítica é quantificada através de seus espaçamentos primários, secundários e terciários, que são devidamente correlacionados com os parâmetros térmicos da solidificação. Os perfis de macrossegregação de soluto, densidade teórica e densidade aparente são apresentados ao longo dos comprimentos dos lingotes. Os perfis de segregação de soluto experimentais foram obtidos através da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X e para a simulação foram

calculados levando-se em conta transformações de fase secundárias que ocorrem ao longo da solidificação. As medições de microporosidade foram realizadas utilizando-se a técnica de picnometria. 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 (λ_1, λ_3) = C ($\dot{T}$)$^{-0,55}$ e λ_2 = C (V_L)$^{-1/3}$, respectivamente. Os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos foram comparados com outros trabalhos experimentais de crescimento dendrítico para ligas binárias Al-Si, bem como, com o único modelo teórico de crescimento 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 determinados através do *software* Thermo-Calc®. Os resultados mostraram que o modelo teórico de crescimento se aproxima bastante do espectro experimental da liga com menor concentração de Silício, porém superestima para a liga com maior concentração de Silício.As frações volumétricas de poros mostraram uma tendência ascendente desde a base até o topo do lingote. Verificou-se, também, que a presença de Silício na liga atua como inibidor da segregação inversa de Cobre.

Palavras-Chave: Solidificação Direcional Transiente; Ligas Al-Si-Cu;Microestrutura; Macrossegregação; Microporosidade.

Abstract

GOMES, Laercio Gouvea. ***Dendritic Microstructure, Macrosegregation and Microporosity in the Solidification of Ternary Al-Si-Cu Alloys,*** Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Brazil, 2012. 177p. Thesis (PhD Degree).

Aluminum casting alloys have properties which are of great industrial interest, such as low density, good corrosion resistance, high thermal and electrical conductivities, good combination of mechanical properties, good workability in machining processes and mechanical forming. Currently, these alloys are produced in various systems and dozens of compositions. The literature presents several studies, both theoretical and experimental, focusing on the microstructural evolution of binary aluminum base alloys. Theoretical and experimental cellular and dendritic growth laws have been proposed and validated. Macrosegregation and pore formation during solidification of binary alloys of aluminum have been the focus of several recent studies. However, there are few studies in the literature addressing important families of multicomponent aluminum base alloys. Accordingly, this study aims to analyze Aluminum-Silicon-Copper alloys (series: A319.1 and A333.1) [Al-5.5wt%Si-3.0wt%Cu and Al-9.0wt%Si-3.0wt%Cu] with respect to the evolution of the dendritic microstructure, porosity formation and macrosegregation during solidification. For the production of the ternary alloys commercially pure aluminum and silicon and electrolytic copper have been used. Solute macrosegregation and microporosity formation are investigated both experimentally and through numerical simulations. The dendritic microstructure is quantified by their primary, secondary and tertiary arm spacings, which are correlated with solidification thermal parameters. The solute macrosegregation profiles, theoretical and apparent densities have been determined along the castings lengths. The solute segregation profiles were obtained by X-ray fluorescence spectrometry and the simulations were performed taking into account secondary phase transformations that occur during solidification. Microporosity measurements were carried out by the picnometry technique. Experimental laws are proposed for the evolution of dendrite arm spacings as a function of

cooling rate ($\dot{T}$) and the rate of displacement of the liquidus isotherm (V_L), given by (λ_1, λ_3) = C ($\dot{T}$)$^{-0.55}$andλ_2 = C (V_L)$^{-1/3}$, respectively. The experimental values of dendrite arm spacings were compared with other experimental studies of dendritic growth for binary Al-Si alloys,as well as with the only theoretical growth model existing in the literature for multicomponent alloys.The ternary phase diagram, the solidification paths of both alloys analyzed, and thermo-physical properties required for numerical simulations were determined by the software Thermo-Calc®. The results have shown that the theoretical growth model fits well the experimental scatter for the alloy with lower Si content, overestimating that of the alloy with higher Si content.The volumetric fraction of pores showed an upward trend from the bottom to the top of the casting. It was also found that the presence of silicon in the alloy acts as an inhibitor of inverse segregation of copper.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Elemento de referência representativo do sistema metal/molde. [Meza, 2012].....6

Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde. [Meza, 2012].....7

Figura 2.3. Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal. [Garcia, 2007].....8

Figura 2.4. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde na solidificação vertical ascendente. [Adaptado de Rosa, 2007].....12

Figura 2.5. Representacão esquemática do dispositivo experimental utilizado para a solidificação unidirecional ascendente, refrigerado a água, desenvolvido por Garcia [1978] e, utilizado em diversos estudos de correlação entre estruturas de solidificação e variáveis térmicas [Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Osório, 2004; Peres, 2005; Spinelli, 2005; Boeira, 2006; Cruz, 2008, Canté, 2009; Goulart, 2010;Silva, 2011; Meza, 2012, Moutinho, 2012].....13

Figura 2.6. Representação esquemática das zonas macroestruturais [Garcia, 2007].....15

Figura 2.7. Representação esquemática da formação da zona colunar [Garcia, 2007].....16

Figura 2.8. Morfologias típicas de Transição Colunar-Equiaxial (TCE) para: ligas (a) Al-5%Cu [Osório, 2004] e (b) Al-9%Si [Peres, 2005].....17

Figura 2.9. 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 líquidus correspondente a região super-resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado por T_{R2}.....19

Figura 2.10. Representação esquemática da atuação dos fatoresde influência na formação das microestruturas de solidificação [Rosa, 2007].....20

Figura 2.11. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) [Rosa, 2004].....21

Figura 2.12. Representação do efeito da taxa de resfriamento nos espaçamentos interdendríticos primários [Rocha, 2003].....22

Figura 2.13. Comparativo das tendências experimentais para espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para o sistema ascendente [Rocha, 2003C] e descendente [Rosa, 2004] para ligas de Al-Cu.....23

Figura 2.14. Variação do parâmetro $\overline{M}$ para ligas de alumínio [Garcia 2007].....29

Figura 2.15. Segregação normal na solidificação de um lingote colunar. [Garcia, 2007].....35

Figura 2.16. Segregação inversa em lingotes Al-4,1Cu produzido por solidificação unidirecional [Adaptado de Metals Handbook, 1998].....37

Figura 2.17. Sistema Al-Si-Cu-H. Diagrama de fase pseudo-binário em função de Silício (a), de Cobre (b) e de Hidrogênio (c).....42

Figura 2.18. Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendríticas primárias (cinza), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinza escuro) e (c) microporos (preto) [Atwood *et al*., 1999].....49

Figura 2.19. 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-10%Cu 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)].....50

Figura 2.20. 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, 2006].....51

Figura 3.1. Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....58

Figura 3.2. Análise semi-quantitativapor fluorescência de raios-X: (a) Alumínio; (b) Cobre; (c) Silício. (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).....61

Figura 3.3. Matérias-primas utilizadas nos experimentos: (a) Alumínio, (b) Cobre e (c) Silício.62

Figura 3.4. Equipamentos utilizados: (a) Serra Elétrica de Fita, (b) Balança Eletrônica de Precisão, (c) Cadinho de Carboneto de Silício e (d) Forno Elétrico Tipo Mufla.....63

Figura 3.5. Lingoteira bipartida com seis pontos de monitoramento (a) e chapa molde (b).....64

Figura 3.6. Projeto da lingoterira bipartida e chapa molde gerado pelo *software* Corel Draw®..65
Figura 3.7. Lingoteira utilizada nos experimentos de solidificação.....66
Figura 3.8. Equipamentos usados nos experimentos: Controlador digital de potência; Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente vertical; Aquisição de dados (ALMEMO®) e Controlador da vazão (Rotâmetro analógico) de água utilizada nos experimentos.....68
Figura 3.9. Ficha de resultados da análise química da liga Al-5,5%Si-3,0%Cu-0,08%Fe, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios-X.....70
Figura 3.10. Ficha de resultados da análise química da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu-0,10%Fe, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios-X.....70
Figura 3.11. Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, modelo Rigaku® RIX 3100.....71
Figura 3.12. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.....72
Figura 3.13. Parte interna do dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.....73
Figura 3.14. Lingoteira de aço inoxidável AISI-310 com dimensões de 50 mm de diâmetro interno e comprimento de 110 mm, montada com pontos de monitoramento de temperatura: (a) Seis entradas para termopar e (b) Sete entradas para termopar.....75
Figura 3.15. Representação esquemática do dispositivo de solidificação vertical ascendente (Adaptado de Rosa 2007).....76
Figura 3.16. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas……..….81
Figura 3.17. Preparação para macroestrutura e microestruturas: (a) Corte longitudinal da serra de fita para macroestrutura e (b) Cortes transversais na ISOMET® 4000 para microestrutura.....83
Figura 3.18. Representação esquemática para obtenção das amostras para composição e microestruturas: (a) Macroestrutura da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente; (b) Marcação dos cortes longitudinais para obtenção de amostras para metalografia; (c) Marcação dos cortes transversais para obtenção de amostras para metalografia; e (d) Amostras cortadas transversalmente antes do embutimento.....84
Figura 3.19. Amostras seccionadas da base até posição 26 mm, de 1 em 1 mm, cortes nas posições 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm, 70 mm e 80 mm (a) e detalhe de uma amostra preparada para análise de composição na posição 40 mm (b).....85
Figura 3.20. Microscópio óptico Neophot – 32.....86

Figura 3.21. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1e λ_3; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_2.....87
Figura 3.22. Arranjo geométrico dos cortes transversais realizados para macrossegregação e porosidade.....88
Figura 3.23. Representação esquemática do procedimento picnométrico empregado para medir a massa específica aparente do sólido, as etapas são distribuídas em: (a) peso da amostra a seco; (b) peso do aparato imerso e (c) peso da amostra imersa no fluido.....89
Figura 3.24. Dispositivo picnométrico, conforme norma ASTM B 311-93.....92
Figura 3.25. Caminho da solidificação da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu (Termocalc TTAL5), utilizado para calcular as densidades teóricas: Dendritas da fase rica em alumínio (FCC_A1) até a fração sólida fs = 0,30; de fs = 0,30 a 0,81, precipitados de Si; entre fs = 81,0 e fs = 92,0, o AlFeSi_β; de fs = 92,0 a 93,0, Al7Cu2Fe é formado; e, finalmente, de fs = 93,0 a fs = 1, a fase ternária eutética é formada.....94
Figura 4.1. Curvas experimentais de resfriamento das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu solidificadas unidirecionalmente: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....96
Figura 4.2. Curvas experimentais e simulação numérica de resfriamento das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu. Determinação de hg, chapa-molde de aço carbono SAE 1020 e espessura de 03 mm: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....98
Figura 4.3. Comparação entre coeficientes de transferência de calor metal/molde (hg) para as ligas: (a) ternária [Al-5,5%Si-3,0%Cu] e binária [Al-5,0%Si]; (b) ternária [Al-9,0%Si-3,0%Cu] e binária [Al-9,0%Si].....103
Figura 4.4. Evolução dos coeficientes globais de transferência de calor metal/molde para as ligas ternárias Al-Si-Cu.....104
Figura 4.5. Deslocamento da isoterma *liquidus*: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu a partir da interface metal/molde em função do tempo e, lei experimental para a solidificação no sentido ascendente.....105
Figura 4.6. Deslocamento da isoterma *liquidus* para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....106

Figura 4.7. Tempo local de solidificação (t_{SL}) em função da posição (P) da interface metal/molde para as ligas estudadas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu e (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....107
Figura 4.8. Evolução da velocidade da isoterma *liquidus*, em função da posição, para as ligas do sistema Al-Si-Cu solidificadas no dispositivo unidirecional vertical ascendente: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....109
Figura 4.9. Lei única para a velocidade de solidificação em função da posição no lingote para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu.....109
Figura 4.10. Taxa de resfriamento em função da posição em relação à interface metal/molde paraas ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu: (a)Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....111
Figura 4.11. Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu.....112
Figura 4.12. Gradiente de temperatura em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.....114
Figura 4.13. Macroestruturas de lingotes das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu.....115
Figura 4.14. Microestruturas dendríticas nas seções transversais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu.....119
Figura 4.15. Microestruturas dendríticas nas seções transversais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.....121
Figura 4.16. Microestruturas dendríticas nas seções longitudinais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu.....123
Figura 4.17. Microestruturas dendríticas nas seções longitudinais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.....125
Figura 4.18. Espaçamento dendrítico primário em função da posição no lingote a partir da interface metal/molde, para as ligas ternárias: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.126
Figura 4.19. Espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde, para as ligas: (a)Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....127

Figura 4.20. Espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento, a partir da interface metal/molde, para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....129
Figura 4.21. Variação do espaçamento dendrítico primário (λ_1) em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para as ligas ternárias estudadas.....130
Figura 4.22. Variação do espaçamento dendrítico primário (λ_1) em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$) para as ligas ternárias estudadas.....131
Figura 4.23. Correlações dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) em função da taxa de resfriamento($\dot{T}$) entre as ligas ternárias Al-Si-Cu e as correspondentes ligas binárias Al-Si: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-5,0%Si [Peres, 2005]; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si [Peres, 2005].....132
Figura 4.24. Espaçamento dendrítico secundário em função da posição no lingote a partir da interface metal/molde, para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....134
Figura 4.25. Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....135
Figura 4.26. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....136
Figura 4.27. Variação do espaçamento dendrítico secundário (λ_2) em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.....138
Figura 4.28. Variação do espaçamento dendrítico secundário (λ_2) em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$).....138
Figura 4.29. Comparação dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu e (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu e teóricos em função da posição com o modelo proposto para ligas multicomponentes.....140
Figura 4.30. Espaçamento dendrítico terciário em função da posição no lingote a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....141

Figura 4.31. Espaçamento dendrítico terciário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....142
Figura 4.32. Espaçamento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.....144
Figura 4.33. Comparação dos espaçamentos dendríticos terciários em função da velocidade da isoterma *liquidus* para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu.....145
Figura 4.34. Comparação dos espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu.....146
Figura 4.35. Distribuição experimental de composição de soluto ao longo do lingote para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu(-0,08%Fe) e (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu(-0,10%Fe).....149
Figura 4.36. Perfis de macrossegregação experimentais e calculados numericamente para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.....151
Figura 4.37. Densidade teórica calculada como função da composição química local experimental e densidade aparente determinada experimentalmente para as ligas Al-Si-Cu.....153
Figura 4.38. Distribuição da microporosidade experimental para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu....153
Figura 4.39. Evolução da microporosidade experimental e simulação numérica para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.....154
Figura 4.40. Evolução da microporosidade experimental das ligas Al-5,5Si-3,0Ci e Al-9Si-3Cu e a simulação numérica da liga Al-9Si-3Cu.....155
Figura 4.41. Comparação entre os resultados da liga ternária Al-9Si-3Cu e Al6Cu1Si e Al6Cu4Si [Moutinho, 2012] para a evolução da microporosidade numericamente calculada.....157
Figura 4.42. Caminho da solidificação (ThermoCalc TTAL5): (a) para as regiões próximas à superfície resfriada do lingote, e (b) para as posições > 07mm a partir da superfície refrigerada do lingote.....158

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos primários para ligas binárias e multicomponentes de alumínio. [Adaptado de Moutinho, 2012].....26

Tabela 2.2. Modelos teóricos de crescimento dendrítico secundário.....28

Tabela 2.3. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial n e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Adaptado de Moutinho, 2012].....30

Tabela 2.4. Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos terciários para ligas binárias e multicomponentes de alumínio.....32

Tabela 3.1. Análise semi-quantitativa da composição química da matéria-prima usada nos experimentos, utilizando técnica de espectrometria por fluorescência de raios-X (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).....59

Tabela 3.2. Ensaios experimentais realizados para as ligas do sistema Al-Si-Cu.....78

Tabela 4.1. Síntese dos resultados buscados e algumas características dos ensaios realizados (T_L - Temperatura *líquidus* no equilíbrio, Ti – Temperatura de início do experimento).....95

Tabela 4.2. Propriedades termofísicas das ligas ternárias Al-Si-Cu usadas nas análises experimentais.....99

Tabela 4.3. Parâmetros Térrmicos Experimentais de Solidificação Associados à Transição Colunar/Equiaxial para Ligas Ternárias Al-Si-Cu.....116

Tabela 4.4. Valores experimentais das variáveis da liga Al-5,5%Si-3,0%Cu.....147

Tabela 4.5. Valores experimentais das variáveis da liga Al-5,5%Si-3,0%Cu.....147

Tabela 5.1. Leis experimentais dos coeficientes globais de transferência de calor metal/molde.....159

Tabela 5.2. Posição da TCE e variáveis térmicas de solidificação.....160

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]
C_E^{Si}	Concentração eutética do Silício	[% em peso]
$\overline{C_S}$	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	Coeficiente de difusão do hidrogênio	$[m^2.s^{-1}]$
D_e	Difusividade efetiva	$[m^2.s^{-1}]$
D_L	Difusividade de soluto no líquido	$[m^2.s^{-1}]$
D_S	Difusividade de soluto no sólido	$[m^2.s^{-1}]$
E	Empuxo	$[kg.m/s^2]$
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	$[J.kg^{-1}]$
M	Razão das difusividades de calor do sólido e do material do molde	[adimensional]
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	Coeficiente de correlação	[adimensional]
S_H	Solubilidade (em unidades de concentração);	[% em peso]
S_o	Solubilidade de hidrogênio gasoso em alumínio puro líquido	[0,92 cm^3/100g Al]
S_L	Posição da isoterma *liquidus*	[m]
T	Temperatura	[ºC]
T_{EE}	Temperatura Eutética Final	[ºC]
T_f	Temperatura de fusão	[ºC]
T_L	Temperatura da isoterma *liquidus*	[ºC]
T_S	Temperatura da isoterma *solidus*	[ºC]
T_v	Temperatura de vazamento	[ºC]
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento	[ºC/s]
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 *liquidus*	[m^3]
V_S	Volume do sólido na temperatura *solidus*	[m^3]
V_L	Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*	[m.s^{-1}]

Letras Latinas Minúsculas

a_1 e a_2	Fatores de calibração do modelo de Bouchard-Kirkaldy	[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	[$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
$c_{Eut(S)}$	Calor Específico do Eutético sólido	[$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
$c_{Eut(L)}$	Calor Específico do Eutético líquido	[$J.kg^{-1}.K^{-1}$]
d	Diâmetro médio da dendrita	[m]
f_l	Fração volumétrica do líquido	[% em volume]
f_p	Fração volumétrica de poros	[% em volume]
f_S	Fração volumétrica do sólido	[% em volume]
f_g	Fração volumétrica do gás	[% em volume]
g	Aceleração da gravidade	[$m.s^{-2}$]
g_L	fração volumétrica da fase líquida	[% em volume]
h_g	Coeficiente global de transmissão de calor entre a superfície do lingote e o fluido refrigerante	[$W.m^{-2}.K^{-1}$]
k_e	Constante de equilíbrio	[adimensional]
k_{ef}	Coeficiente de partição efetivo	[adimensional]

k_H	Constante de Sievert para Hidrogênio na fase líquida	$[[H_2]/Pa^{0,5}]$
k_o	Coeficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
k_S	Condutividade térmica do sólido	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
k_L	Condutividade térmica do líquido	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
$k_{Eut.(S)}$	Condutividade térmica do Eutético (sólido)	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
$k_{Eut.(L)}$	Condutividade térmica do Eutético (líquido)	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
m	Inclinação da linha *liquidus*	[ºC/%]
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

$\Delta\overline{C}$	Macrossegregação	[% em peso]
ΔH	Calor Latente de Fusão	[J/kg]
ΔT	Superaquecimento	[K]
Δt	Incremento de tempo	[s]
μ_L	Viscosidade Dinâmica do Líquido	[kg/m.s]

α	Difusividade térmica	$[m^2.s^{-1}]$
α_L	Difusividade térmica do líquido	$[m^2.s^{-1}]$
α_S	Difusividade térmica do sólido	$[m^2.s^{-1}]$
β_T	Coeficiente de Expansão Térmica	$[K^{-1}]$
β_C	Coeficiente de Expansão do Soluto	$[\%^{-1}]$
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[μm]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[μm]
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário	[μm]
ρ	Densidade	$[kg.m^{-3}]$
ρ_L	Densidade do líquido	$[kg.m^{-3}]$
ρ_S	Densidade do sólido	$[kg.m^{-3}]$
ρ_t	Densidade teórica	$[kg.m^{-3}]$
ρ_a	Densidade aparente	$[kg.m^{-3}]$
$\rho_{Eut(S)}$	Densidade do sólido Eutético	$[kg.m^{-3}]$
$\rho_{Eut(L)}$	Densidade do líquido Eutético	$[kg.m^{-3}]$
σ_{SL}	Tensão superficial na interface sólido/líquido	$[J/m^2]$
$\delta\sigma$	Tensão superficial do banho metálico	[N/m]
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	[Km]
υ	Velocidade do líquido interdendrítico	$[m.s^{-1}]$
$\partial T/\partial t$	Taxa de resfriamento	[K/s]
$\partial T/\partial x$	Gradiente térmico	[K/m]

Subscritos

f	Fluxo

L	Líquido
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido
PS	Valores centrais diferenciais no espaço nodular do sólido
PG	Valores centrais diferenciais no espaço nodular do gás
PL	Valores centrais diferenciais no espaço nodular do líquido
t-1	Valores no tempo anterior

Abreviações

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional

Siglas

AISI	*American Iron and Steel Institute*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ASM	*American Society for Metals*
ANSI	*American National Standards Institute*
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
GPS	Grupo de Pesquisa em Solidificação
ISA	*Instrument Society of America*
ISO	*International Organization for Standardization*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....1

2 REVISÃO DA LITERATURA.....6

3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....56

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....95

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABAHOS FUTUROS.....159

Referências.....165

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A comprovada relevância científica e tecnológica do fenômeno da solidificação dos materiais metálicos e os seus inúmeros exemplos de aplicações industriais, certamente o caracterizam como o mais importante tipo de transformação de fases na cadeia produtiva da moderna indústria de fundição de nossos dias.

As propriedades mecânicas dos produtos fundidos são dependentes das condições assumidas durante o processo de solidificação que, por sua vez, são determinadas pelas propriedades termofísicas do líquido, do molde assim como pela resistência à transferência de calor na interface metal/molde. Assim, importantes estudos[Hunt-Lu, 1996; Bouchard-Kirkaldy,1997;Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Ferreira, 2004; Rosa, 2004; Peres, 2005; Spinelli, 2005; Boeira, 2006; Osório *et al.*, 2007; Canté, 2009; Goulart, 2010; Silva, 2011; Moutinho, 2012]têm sido realizados nas últimas décadas com o objetivo de ser estabelecida, de forma sistematizada, a influência dos diversos parâmetros térmicos e operacionais envolvidos no processo de solidificação sobre a estrutura resultante, buscando elevar as propriedades mecânicas e, por conseguinte, o desempenho dos materiais solidificados por meio do desenvolvimento de procedimentos experimentais e métodos matemáticos de caráter analítico e/ou numérico.

No que tange a estrutura resultante dos produtos fundidos, um dos principais fatores que causam defeitos na fundição de ligas de alumínio é a presença de poros que afetam diretamente as características mecânicas desses materiais. Em geral, a influência dos poros nas propriedades mecânicas está relacionada ao seu tamanho, forma e distribuição. A porosidade resulta de uma combinação de dois fatores: contração da liga e precipitação de gases dissolvidos. Em especial

para as ligas de alumínio, o hidrogênio é o principal gás causador de porosidade. A porosidade também tem um efeito deletério sobre a usinabilidade e propriedades da superfície de fundidos de alumínio [Weiler e Wood, 2009] e [Whitesell e Overfelt, 2001].

Com as crescentes exigências da indústria moderna por materiais com propriedades cada vez mais elevadas o conhecimento e, por conseguinte, o controle da cinética do processo de solidificação de metais e ligas metálicas vem a cada dia se consolidando como um objeto de estudo de extrema importância para a obtenção de materiais com propriedades homogêneas e cada vez mais adequadas à sua utilização prática. Deste modo é essencial, uma abordagem de alguns princípios básicos que envolvem o processo de solidificação de materiais metálicos. Destaca-se, por exemplo, a técnica de solidificação unidirecional que tem sido bastante utilizada no estudo experimental dos fenômenos da solidificação, esse estudo pode ser abordado tanto em regime estacionário de extração de calor quanto em regime transitório.

Vale destacar que a maioria dos resultados experimentais, envolvendo aspectos macro e microestruturais resultantes do processo de solidificação, presentes na literatura (Garcia, 2007), utilizam condições estacionárias de troca de calor. Entretanto, a maioria dos processos industriais ocorre em condições transitórias de fluxo de calor.

Estudos sobre a solidificação transitória de ligas ternárias relacionada aos parâmetros microestruturais, modelagem de solidificação, segregação de soluto e a formação de porosidade são relativamente escassos na literatura [Lee *et al.*, 2003] e [Wang e Berckermann, 1996], tanto que para ligas multicomponentes existe somente ummodelo teórico na literatura para a determinação do espaçamento dendríticosecundário [Rappaz e Boettiinger, 1999] e [Easton *et.al.*, 2010], que investiga a influência do soluto nos espaçamentos dendríticos secundários em ligas de alumínio em função do tempo local de solidificação. Particularmente ligas Al-Si-Cu das famílias 319.1 e 333.1 são extremamente importantes tendo em vista sua aplicabilidade nas indústrias automotiva e aeronáutica, na fabricação de componentes como por exemplos cilindros, pistões e blocos de motores, polias, etc, e por suas características como boa fundibilidade e resistência mecânica a temperaturas relativamente elevadas, baixo coeficiente de expansão térmica e boa resistência ao desgaste[Metals Handbook, 1998].

No caso de ligas ternárias, a principal dificuldade está relacionada com a determinação do caminho da solidificação. A macrossegregação é fundamental na determinação da porosidade ao longo do lingote devido ao impacto resultante sobre a densidade local. Dos poucos trabalhos existentes na literatura, destacam-se: [Ferreira, 2004, 2009, 2010; Hwang*etal.*, 1998; Lee, 1998; Wang *et al.*, 2003;Osório *et al*., 2011; Moutinho, 2012] os quais investigam aspectos relevantes sobre sistema de ligas a base de alumínio de elevado grau de interesse para o desenvolvimento deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

O entendimento do crescimento das ramificações dendríticasprimárias, secundárias e terciárias e sua correlação com variáveis de solidificação em condições de fluxo de calor transitório é importante para a caracterização mais completa da microestrutura,tendo em vista sua vinculação com as características mecânicas resultantes. Considerando a importância da previsão das estruturas de solidificação de ligas de alumínio,bem como a escassez na literatura acerca de investigações experimentais do processo de solidificação em regime transitório para ligas multicomponentes, o presente estudo tem como objetivo de realizar um trabalho experimental focado na solidificação transitória de ligas Al-Si-Cu, fixando o teor de cobre em 3,0% e variando o teor de silício: 5,5%e 9,0%.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.

Para alcançar os objetivos propostos neste estudo, foram estabelecidas as seguintes metas:

1. Fazer uma revisão atualizada da literatura no que diz respeito àsligas ternárias, com ênfase nas ligasAl-Si-Cue os estudos realizados em relação a sua microestrutura e leis de crescimento;

2. Fazer levantamento do diagrama de fases ternário Al-Si-Cu para 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. Desenvolverexperimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor em ligas ternárias Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu;

4. Monitorar a evolução térmica durante a solidificação e determinar, com base nos registros térmicos experimentais, osrespectivos perfis transitórios dos coeficientes globais de transferência de calor metal/molde (h_g) em cada experimento pelo método de confronto de perfis térmicos simulados numericamente e os determinados experimentalmente;

5. Determinarexperimentalmente os parâmetros térmicos de cada experimento – tempolocal de solidificação, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento ($\dot{T}$) e gradiente térmico (G_L)para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu e comparar com as expectativas teóricas de um modelo de solidificação devidamente instrumentado com os perfis de h_g determinados experimentalmente;

6. Caracterizar experimentalmente as macroestruturas e preparar as amostras metalográficas das microestruturas resultantes e quantificar os parâmetros microestruturais– espaçamentos interdendríticos primários, secundários e terciários;

7. Correlacionar os espaçamentos interdendríticos (λ) com os parâmetros térmicos de solidificação e propor leis experimentais de crescimento das ramificaçõesdendríticas primárias, secundárias e terciárias;

8. Analisar os efeitos do teor crescente de Silício nas ligas analisadas, sobre os espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários;

9. Comparar os valores experimentais dos espaçamentosdendríticos secundários obtidos neste trabalho com o único modelo teórico existente na literatura para ligas multicomponentes;

10. Determinar experimentalmente os perfis demacrossegregação e de distribuição de poros e fazer um confronto desses perfis com as correspondentes expectativas teóricas de modelos numéricos de macrossegregação e de formação de poros para solidificação de ligas multicomponentes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO E VARIÁVEIS TÉRMICAS

2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A solidificação, muito frequente no nosso cotidiano, é descrita como um fenômeno de transformação de fases do estado líquido para o estado sólido acompanhado de liberação de energia térmica. A transformação do liquido em sólido é acompanhada por liberação de calor latente, que é transferido por processos de condução, convecção, radiação e transferência newtoniana. A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação. A Figura 2.1 apresenta um esquema ilustrativo de um em elemento de referência do sistema metal/molde da situação física de solidificação de um lingote.

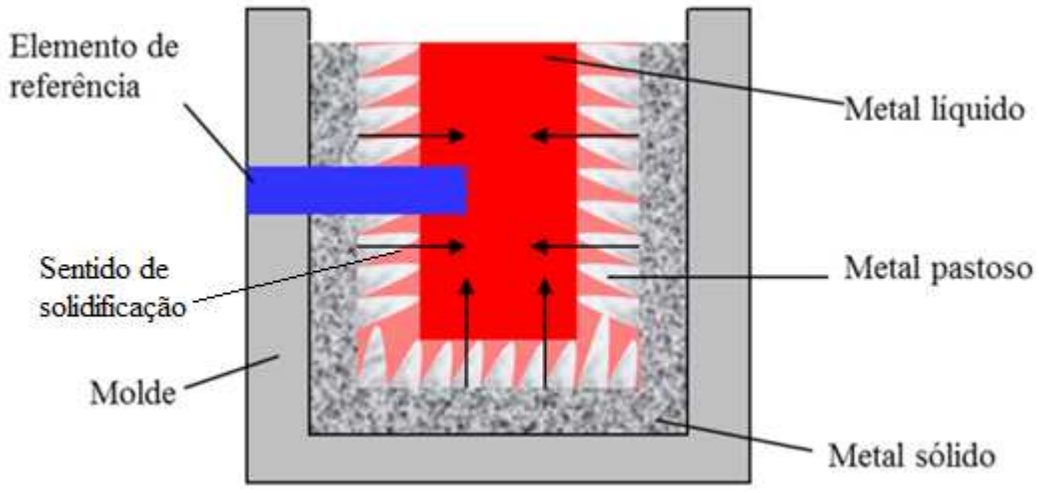


Figura 2.1. Elemento de referência representativo do sistema metal/molde. [Meza, 2012].

Na prática experimental, usa-se uma temperatura de vazamento (T_V) do metal líquido em moldes ou lingoteiras acima da temperatura de transformação líquido/sólido ($T_{S/L}$) a fim de acomodar o metal à geometria do molde antes do início da solidificação. O superaquecimento ($\Delta T_V = T_V - T_{S/L}$) que é a diferença entre as temperaturas de vazamento e a temperatura de transformação do líquido em sólido e, o calor latente liberado na fronteira sólido/liquido são transferidos através do metal solidificado, da interface metal/molde e do molde, e para cada uma dessas etapas está associada à certa resistência térmica. O elemento de referência extraído do sistema metal/molde é apresentado na Figura 2.2, onde são mostrados todos os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional, quais sejam: condução térmica no metal e no molde; transferência newtoniana na interface metal/molde; convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o meio ambiente.

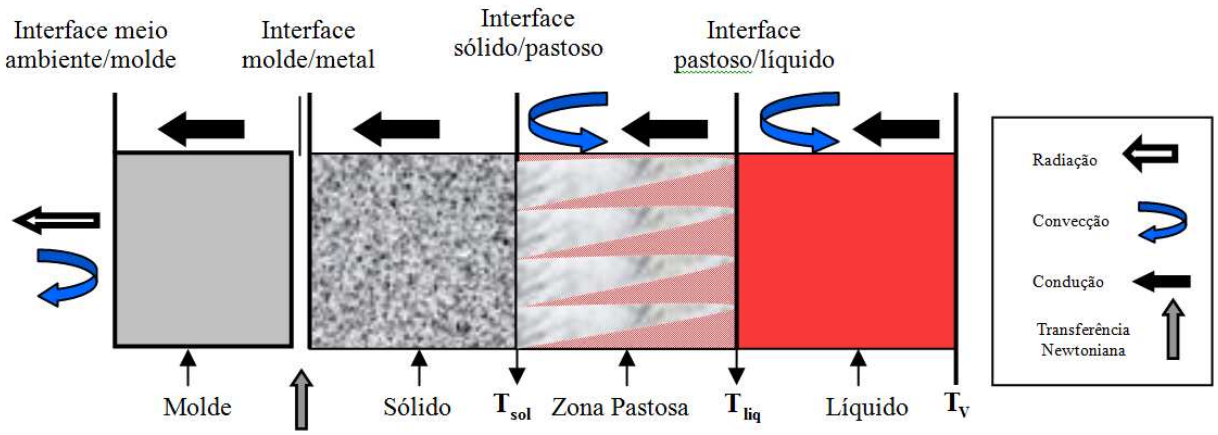


Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde. [Meza, 2012].

O encadeamento dos fenômenos ocorridos durante o processo de solidificação de um metal é mostrado na Figura 2.3. Fixada a composição química da liga, a cinética envolvida na transformação líquido/sólido é que será determinante para as características do produto solidificado [Garcia, 2007]. Na prática, o processo de solidificação ocorre depois de fixada a composição química da liga metálica, a dinâmica do processo de solidificação se encarregará de determinar a microestrutura resultante. A temperatura de vazamento do metal líquido, o molde utilizado para extração de calor do metal, são fatores que influem diretamente nas taxas de

resfriamento. Por outro lado, o processo termodinâmico é responsável pela rejeição de soluto ou de solvente estabelecendo um movimento de transferência de calor, que dependem da posição relativa da liga no diagrama de fases. A transferência de massa e calor determina as condições da morfologia de crescimento e, consequentemente, no arranjo microestrutural, tanto para peças de fundição como para elementos que sofrem processos de transformações mecânicas ou térmicas. Portanto, a microestrutura resultante define as características mecânicas e químicas do produto final solidificado [Garcia, 2007].

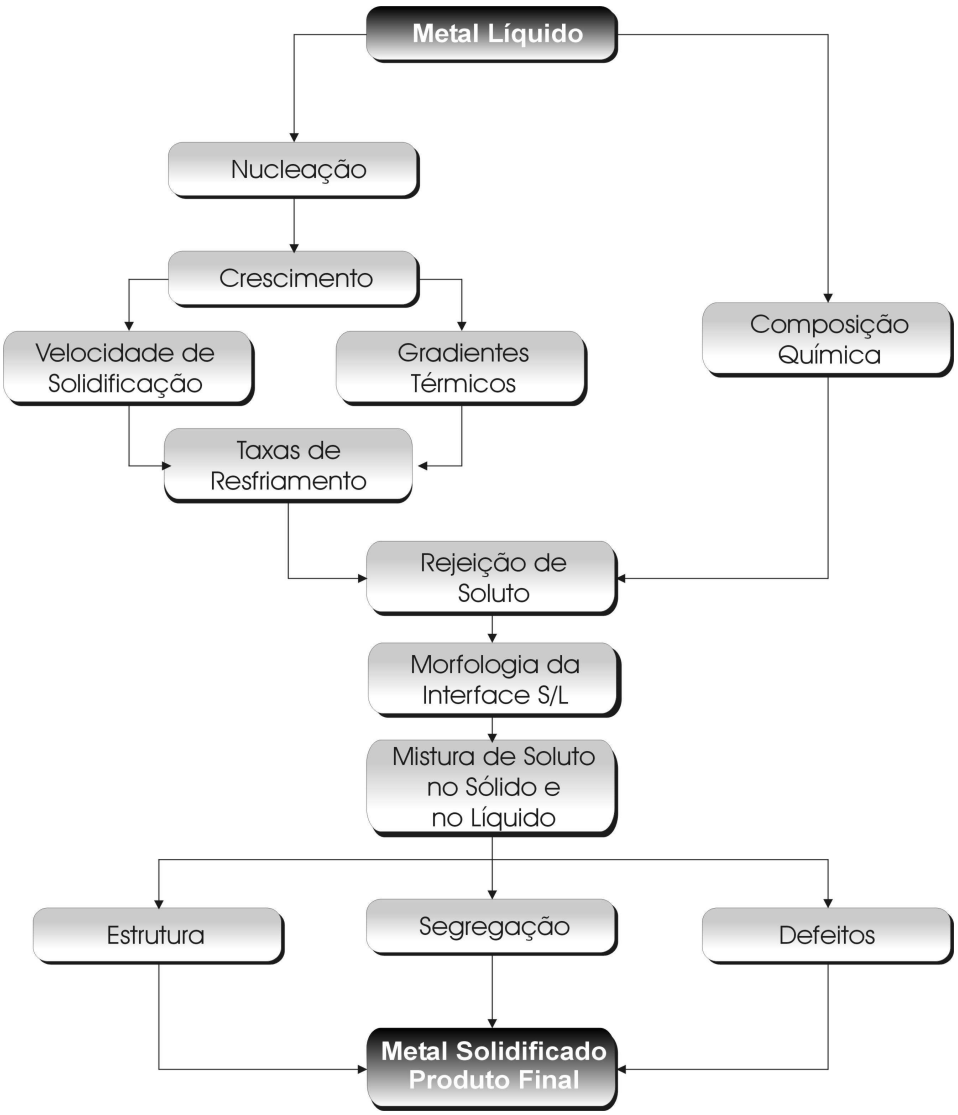


Figura 2.3. Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal. [Garcia, 2007].

As estruturas formadas e suas morfologias resultantes do processo de transformação líquido/sólido determinam as propriedades do produto final. Características químicas e mecânicas do material dependem das condições do processo de solidificação. O tamanho do grão, os espaçamentos interdendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, as heteregeneidades de composição química, tamanho, forma e distribuição das inclusões, porosidade entre outros fatores são decisivos na formação da macroestrutura e da microestrutura e, influenciam consequentemente as propriedades dos materiais solidificados. Para as indústrias, o conhecimento das influências que as variáveis térmicas têm sobre a formação das estruturas solidificadas, permite estabelecer parâmetros de controle nas rotinas dos processos de fundição ou no planejamento prévio da produção, uma vez que essas estruturas determinam a qualidade dos produtos acabados e podem reduzir os custos de produção.

2.2. VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

A compreensão da teoria de solidificação é fundamental para o planejamento dos processos de fundição e lingotamento. A estrutura de solidificação é influenciada pelas variáveis térmicas do processo de solidificação: o coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_g), a temperatura de vazamento (Tv), as velocidades de evolução das isotermas de transformação *liquidus* e *solidus* (V_L e V_S, respectivamente), os gradientes de temperatura (G_L), e taxas resfriamento ($\dot{T}$). Essas variáveis influem diretamente na morfologia apresentada pelas estruturas brutas de solidificação, tanto em escala macroestrutural, como microestrutural.

À medida que o processo de solidificação evolui, forma-se uma película separadora ou *gap* entre o metal e o molde, que se desenvolve em conseqüência de mecanismos associados à interação fisico-química do metal com o molde: contração do metal e expansão do molde, criando uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i). A determinação deste coeficiente pode ser realizada por diversos métodos: *i.* Cinética de solidificação unidirecional

controlada; *ii.* Confronto de perfis térmicos teóricos/experimentais; *iii.* Medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados; e *iv.* Medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação [Garcia, 2007]. A resistência térmica na interface metal/molde varia com o tempo e para moldes refrigerados pode ser apresentada na forma de um coeficiente global de transferência de calor h_g, que incorpora as resistências térmicas metal/molde, da espessura do molde refrigerado e do fluido de refrigeração.

A partir da caracterização dos perfis transitórios de h_i ou h_g ao longo da solidificação, é possível a determinação das velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus* e *solidus*, dos gradientes térmicos e das taxas de resfriamento ao longo do processo. Para tanto, além da determinação experimental, pode-se lançar mão de modelos analíticos e numéricos de solidificação, adequando-se a utilização de cada tipo à complexidade do sistema metal/molde e à precisão exigida nos cálculos.

As técnicas experimentais de solidificação unidirecional têm sido bastante utilizadas para caracterização da macroestrutura, da microestrutura e para a análise da segregação. Essas técnicas podem ser divididas em dois grupos: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro grupo, a velocidade de crescimento – V_L e o gradiente de temperatura – G_L, são mantidos constantes ao longo do experimento e controlados de forma independente, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger. Esta é uma técnica muito utilizada na determinação de relações quantitativas entre aspectos das microestruturas dendriticas e variáveis térmicas de solidificação, permitindo mapeamento experimental dos parâmetros microestruturais e que são correlacionados com cada variável de forma independente. Vale destacar que, na literatura, a maioria dos estudos experimentais envolvendo aspectos microestruturais resultantes do processo de solidificação utiliza condições estacionárias de troca de calor.

No segundo grupo, solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. A maioria dos processos industriais ocorre em condições transitórias de fluxo de calor, o que justifica a importância do estudo da solidificação

transitória[Rocha, 2003]. Portanto, é de fundamental importância a avaliação teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para os diversos sistemas metálicos binários já estudados e para ternários, que é objetivo do presente estudo. Para tanto, diferentes aparatos experimentais são utilizados, de maneira que permitam mapear termicamente a solidificação, visando-se correlacionar as variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura obtida.

2.2.1. ANÁLISE EXPERIMENTAL DA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL EM CONDIÇÕES TRANSITÓRIAS

A solidificação unidirecional vertical, 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. Na solidificação 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, devido à força gravitacional, 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 temperaturas no líquido é crescente

em direção à base do lingote, que é isolada termicamente. Dessa forma, se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico com densidade maior do que aquela correspondente a do líquido na concentração nominal da liga, além da convecção por diferenças de temperaturas, também ocorrerá convecção por diferenças de concentração de soluto.

A Figura 2.4 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.

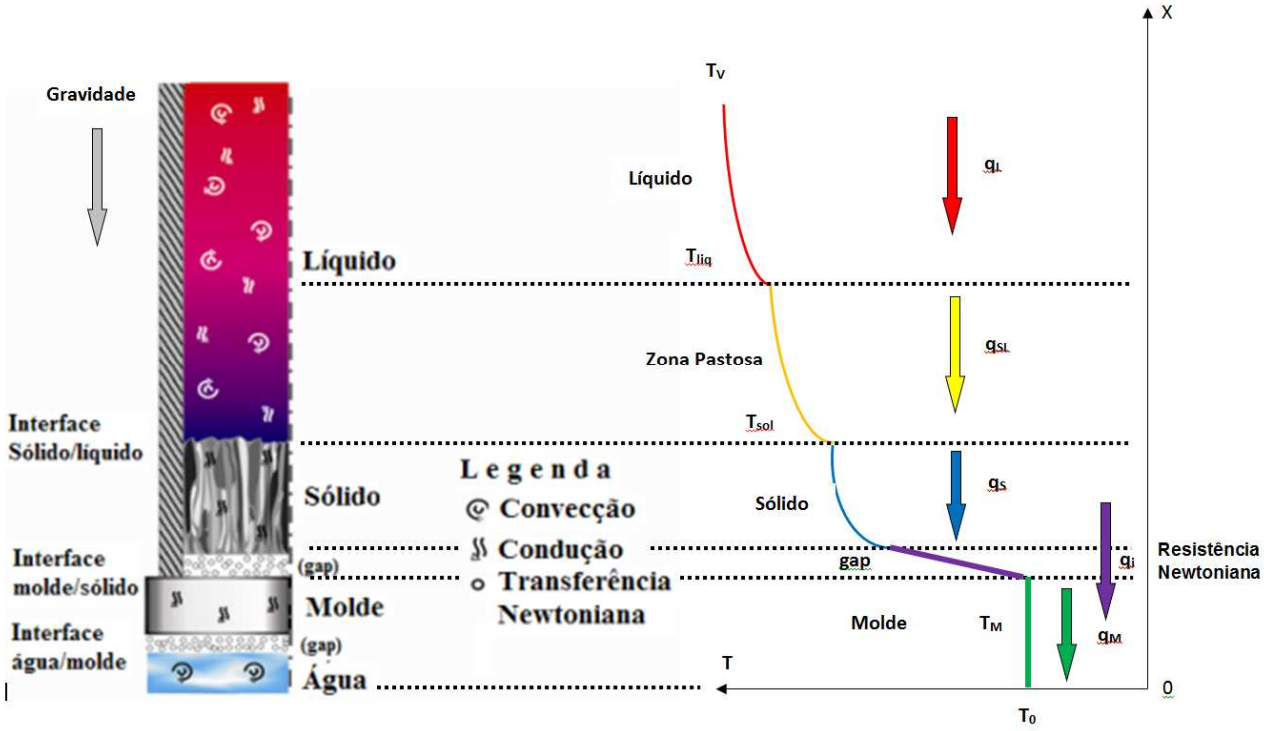


Figura 2.4. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde na solidificação vertical ascendente. [Adaptado de Rosa, 2007].

A literatura apresenta vários trabalhos que foram desenvolvidos a fim de analisar experimentalmente a solidificação, utilizando-se dispositivos com configurações que provocam a unidirecionalidade de extração de calor [Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Peres, 2005; Spinelli,

2005; Boeira, 2006; Rosa, 2007; Canté, 2009; Goulart, 2010; Silva, 2011; Meza, 2012; Moutinho 2012]. A Figura 2.5 mostra um esquema de dispositivo de solidificação utilizado, e que também será utilizado na obtenção dos resultados deste trabalho, o qual será descrito detalhadamente no capítulo 3.

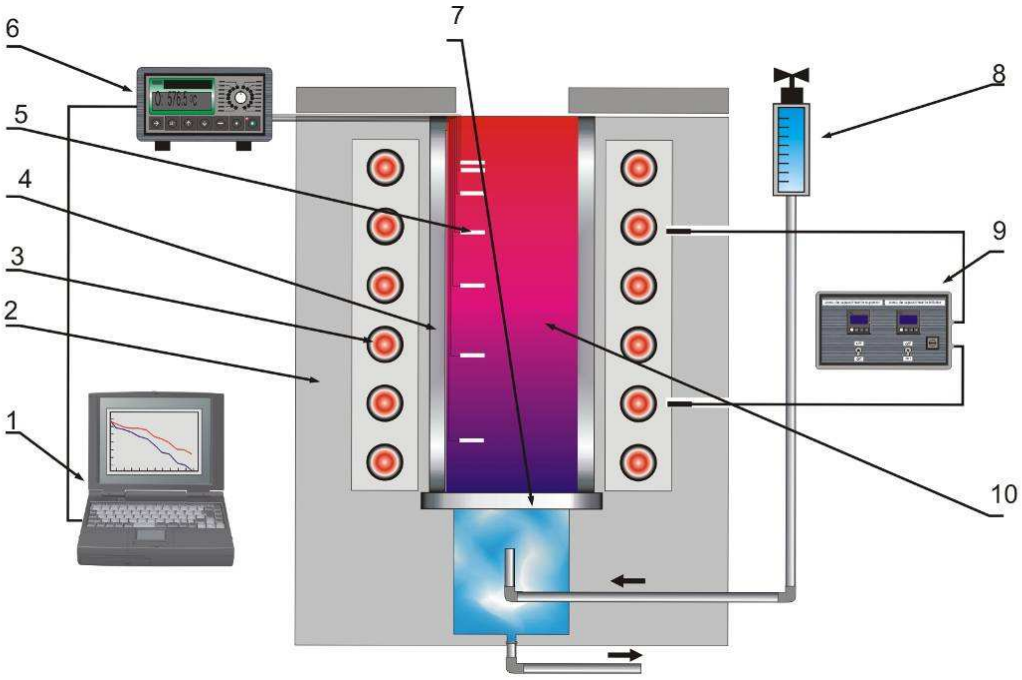


Figura 2.5. Representacãoesquemática do dispositivo experimental utilizado para a solidificação unidirecional ascendente,refrigerado a água, desenvolvido por Garcia [1978] e, utilizado em diversos estudos de correlação entre estruturas de solidificação e variáveis térmicas [Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Osório, 2004; Peres, 2005; Spinelli, 2005; Boeira, 2006; Cruz, 2008, Canté, 2009; Goulart, 2010;Silva, 2011; Meza, 2012, Moutinho, 2012].

O dispositivo conta de: (1) Aquisição de dados via computador e software de aquisição de dados; (2) Material refratário isolante (camada cerâmica); (3) Resistências elétricas (sistema de aquecimento); (4) Lingoteira bipartida; (5) Termosensores (termopares); (6) Registrador de dados térmicos (ALMEMO®); (7) Base extratora de calor (câmara de refrigeração); (8) Rotâmetro; (9) Controlador de potência do forno; (10) Metal líquido.

2.3. MACROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO

A solidificação se processa a partir da formação, no líquido, de núcleos sólidos que crescem em função das condições locais de resfriamento. Define-se então, a macroestrutura de um metal solidificado pela caracterização da morfologia dos grãos cristalinos, suas dimensões e orientação cristalográfica. O aspecto mais importante da formação da macroestrutura de um metal fundido está ligado à sua correlação com as propriedades mecânicas [Peres, 2005; Cruz, 2008]

2.3.1. ZONAS MACROESTRUTURAIS

Na macrossegregação de materiais policristalinos pode-se identificar três zonas macroestruturais distintas: zona Coquilhada; zona Colunar e zona Equiaxial. A zona coquilhada é formada por uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias, normalmente de pequenas dimensões, e que são localizados junto às paredes do molde. Em seguida, tem-se a zona colunar onde os grãos cristalinos são alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor, isto é, normais às paredes do molde. A terceira zona, equiaxial central, é constituída por uma região central de grãos cristalinos sem orientações preferenciais e de dimensões relativamente grandes quando comparados com os grãos coquilhados. Na Figura 2.6 tem-se a representação dessas zonas macroestruturais.

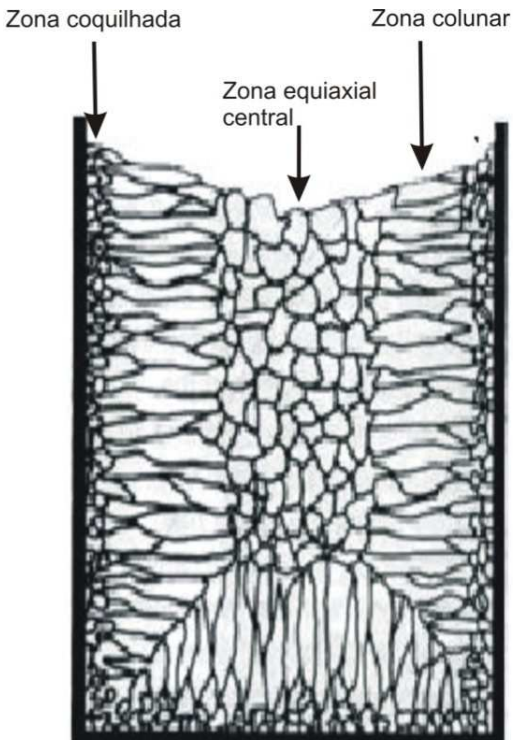


Figura 2.6. Representação esquemática das zonas macroestruturais [Garcia, 2007].

Os grãos coquilhados ocorrem junto às paredes do molde e são resultados do primeiro contato do metal líquido com o molde frio durante o vazamento. As altas taxas de resfriamento irão provocar uma rápida diminuição local da temperatura e favorecer uma nucleação intensa de grãos.

O mecanismo de constituição da zona colunar caracteriza-se pelo crescimento de grãos formados por um rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação. É estimulado pela alta direcionalidade do fluxo de calor retirado do sistema metal/molde através das paredes do molde e pela superfície livre do líquido. O metal líquido, no centro da lingoteira, apresenta-se a temperaturas acima da temperatura de transformação (temperatura de fusão ou temperatura *liquidus*), evitando a formação de grãos nessa região nos instantes iniciais. Portanto, os grãos que tiverem direções de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de

calor, ou seja, perpendicularmente à parede do molde, crescerão mais rapidamente, pois a direção preferencial de crescimento dendrítico é próxima desta direção. Ocorre uma espécie de seleção, na qual só continuam se desenvolvendo os grãos que crescem perpendiculares à parede do molde, conforme mostra a Figura 2.7.

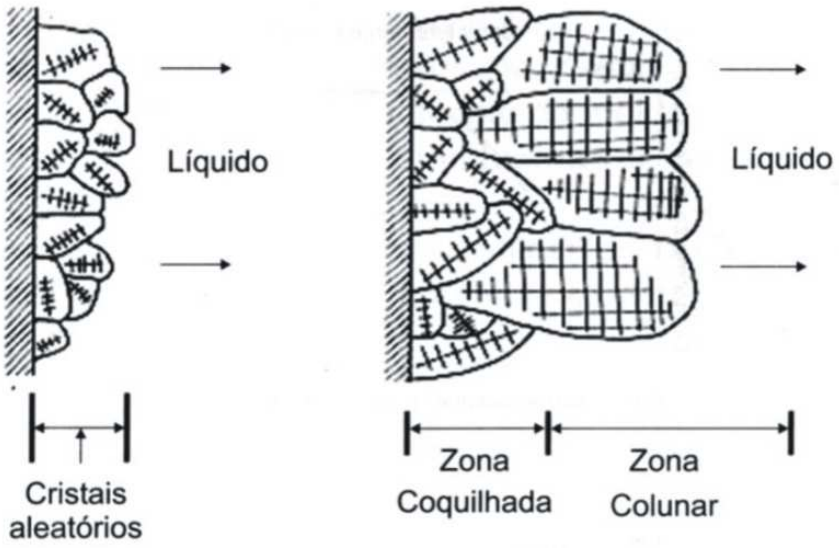
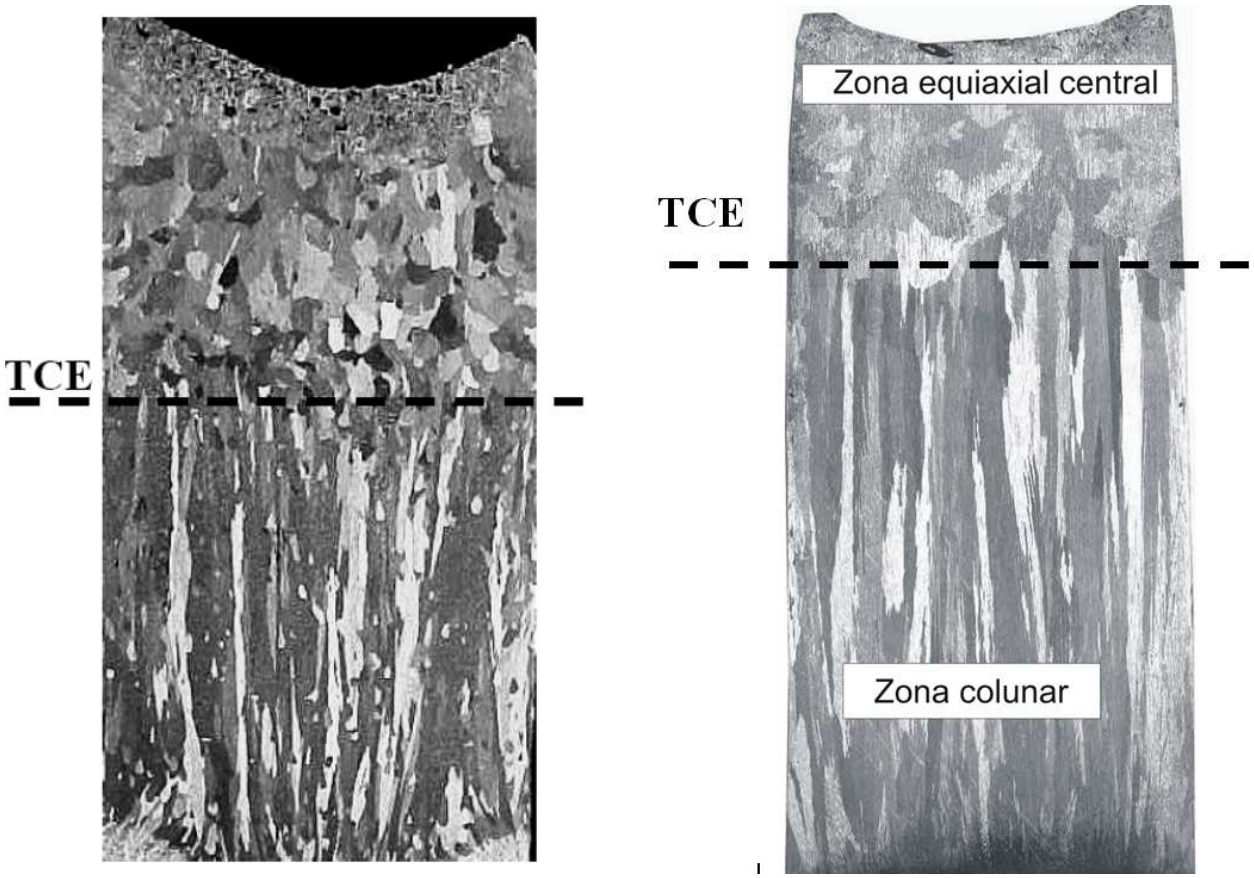


Figura 2.7. Representação esquemática da formação da zona colunar [Garcia, 2007].

Diferentemente do crescimento da zona colunar, a zona equiaxialé caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias e possuem dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada.

2.3.2. TRANSIÇÃO COLUNAR-EQUIAXIAL (TCE)

Peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Na Figura 2.8, apresentam-se macrografias de lingotes diferentes, que produziram estruturas manifestando uma transição colunar-equiaxial (TCE).



(a) (b)

Figura 2.8. Morfologias típicas de Transição Colunar-Equiaxial (TCE) para: ligas (a) Al-5%Cu [Osório, 2004] e (b) Al-9%Si [Peres, 2005].

Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos eles são adicionados à essa frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais têm tempo suficiente para formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar. A determinação do ponto onde ocorre a transição colunar/ equiaxial é

importante para o planejamento do processo e para que se possam projetar as propriedades mecânicas do produto. [Cruz, 2008].

2.4. MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As microestruturas presentes na composição de uma liga metálica, 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 (metais puros), 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 celulares e dendriticas.

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 acúmulo de teor de 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).

Ao perfil de acumulação de soluto no líquido corresponderá a um perfil inverso da temperatura *liquidus* (T_L). Conseqüentemente, a T_L diminui à medida que a concentração de soluto rejeitado aumenta, conforme esquema mostrado na Figura 2.9 (b), a qual apresenta uma região sombreada onde o líquido à frente da interface encontra-se a temperaturas reais (T_{R2}) abaixo do perfil de temperatura *liquidus*, estando, portanto, 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 2.9 (b).

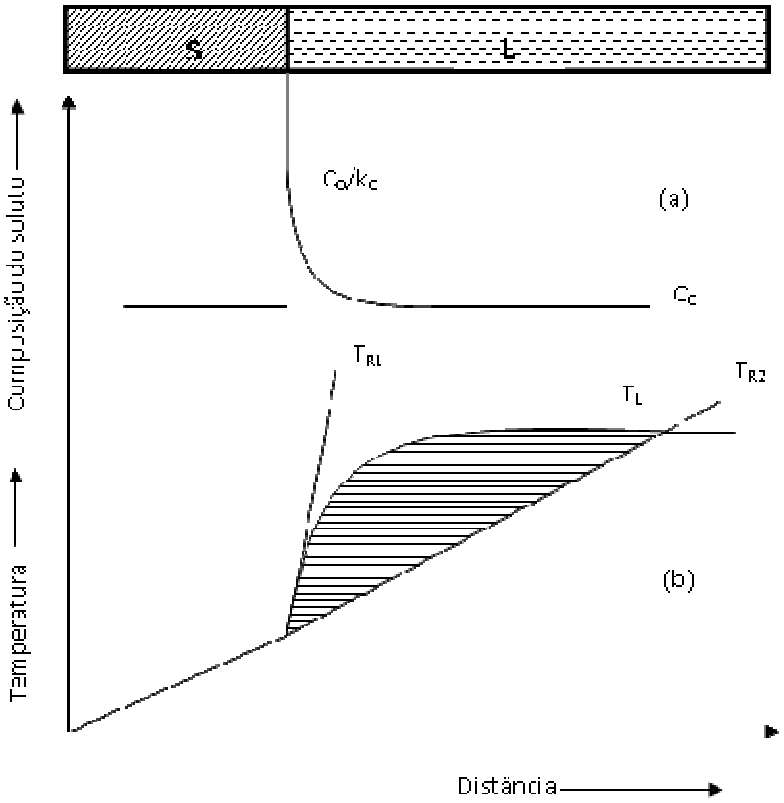


Figura 2.9. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L e (b) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente a região super resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado por T_{R2}. [Garcia, 2007]

2.4.1. SUPER-RESFRIAMENTO CONSTITUCIONAL (SRC) E ESTRUTURAS CELULARES E DENDRÍTICAS

O tipo de instabilidade que ocorre na frente de solidificação depende do valor do SRC e essas instabilidades, por ordem crescente do SRC, implicam em uma frente sólido/líquido crescendo de forma planar, celular e dendrítica. A Figura 2.10 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, consequentemente, para a formação das microestruturas.

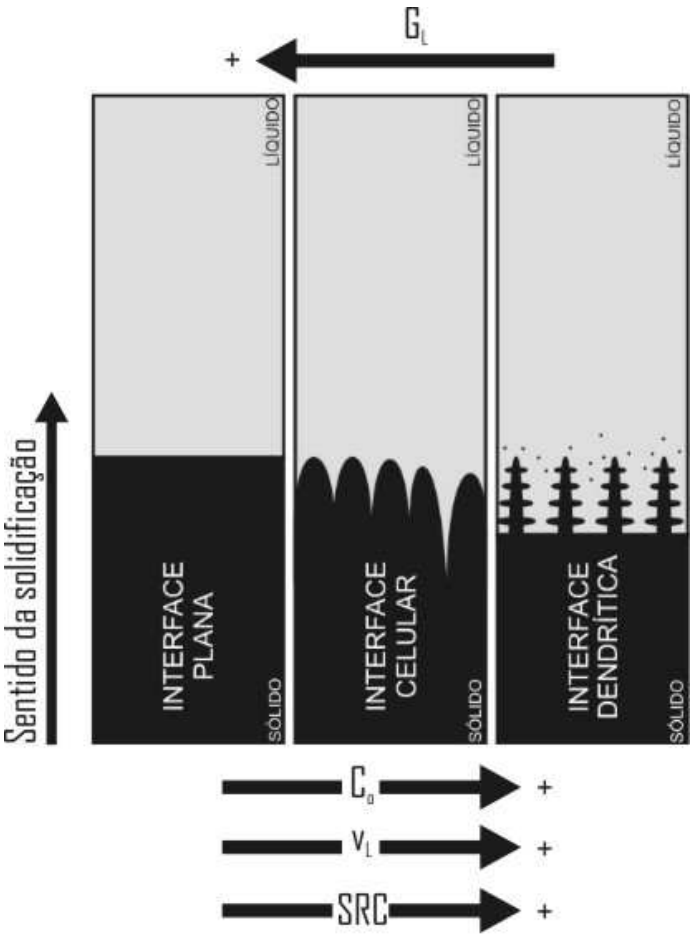


Figura 2.10. Representação esquemática da atuação dos fatoresde influênciana formação dasmicroestruturas de solidificação [Rosa, 2007].

A continuidade do aumento do grau de super-resfriamento constitucional induzinstabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas.

Fixada a composição química da liga, a estrutura dendrítica é formada à medida que o gradiente térmico diminui e/ou à medida que a velocidade de crescimento aumenta, aparecendo perturbações laterais denominadas ramificações ou braços secundários dendríticos podendo evoluir também para a formação de ramificações terciárias. As ramificações ou braços dendriticos primários crescem na direção dos eixos principais e de acordo com a direção cristalográfica preferencial da estrutura cristalina.

Para se determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada é preciso medir as distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos, que são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, conforme Figura 2.11.

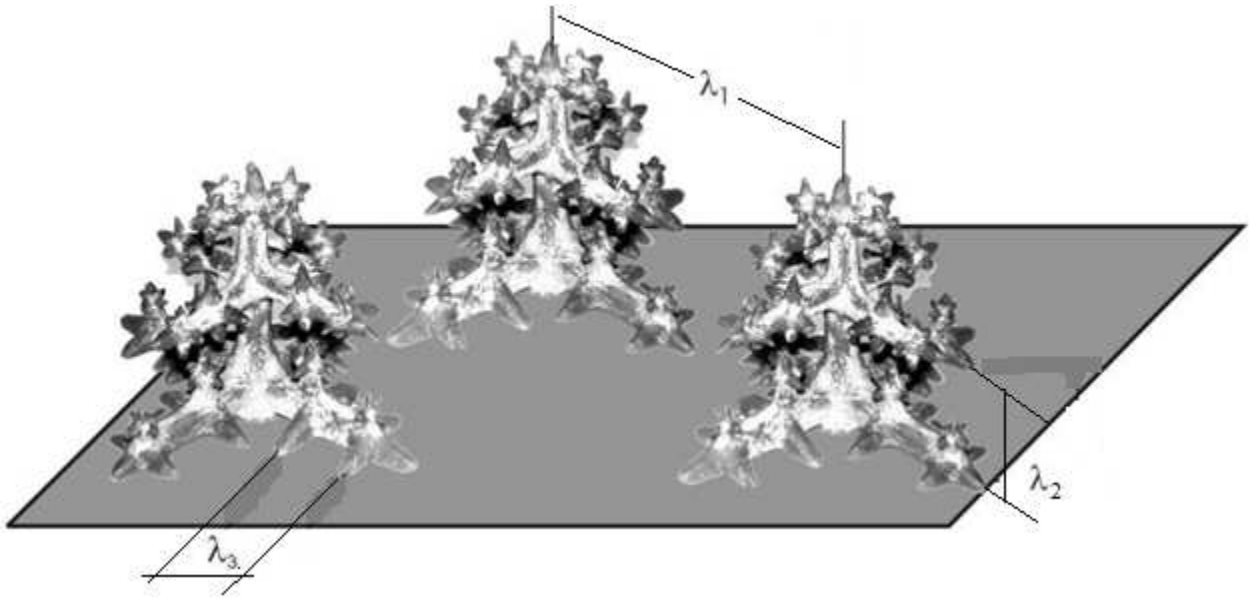


Figura 2.11. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) [Rosa, 2004].

A Figura 2.12 apresenta exemplos de resultados experimentais [Rocha, 2003] que mostram a influência da taxa de resfriamento sobre os espaçamentos dendríticos primários de ligas binárias Al-Cu. Observa-se uma única de lei de crescimento dendrítico primário para as ligas analisadas e ao mesmo tempo o refinamento da estrutura para posições mais próximas da base refrigerada (Figura 2.12(b))

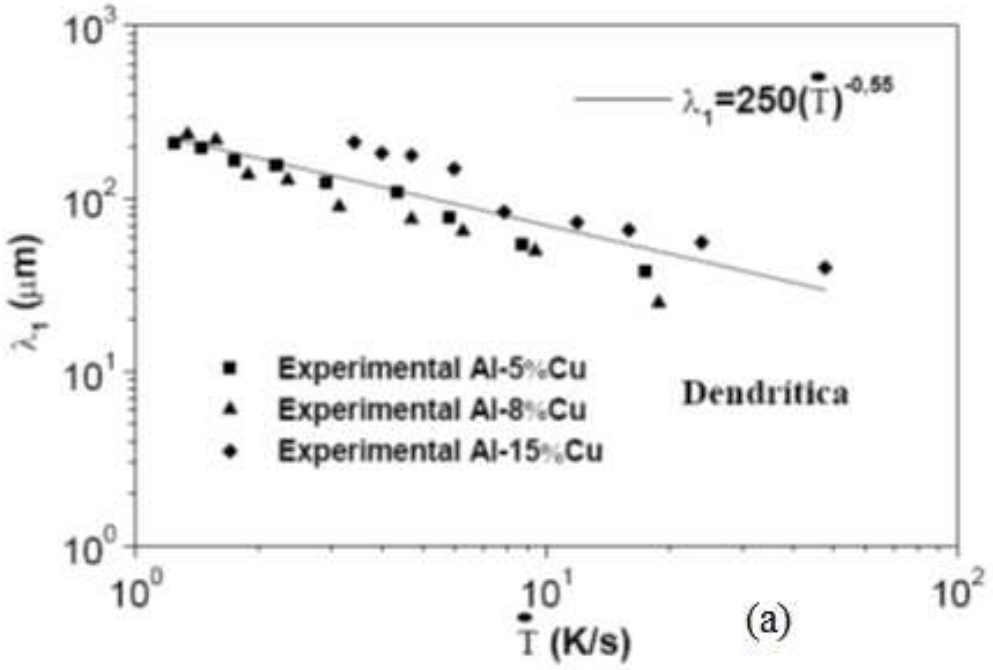


Figura 2.12. Representação do efeito da taxa de resfriamento nos espaçamentos interdendríticos primários [Rocha, 2003].

A Figura 2.13 mostra exemplos da dependência de espaçamentos dendríticos secundários com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para ligas Al-Cu. Verifica-se que para $\lambda_2$em função de V_L, nos sentidos ascendente e descendente de solidificação, os expoentes propostos nas leis experimentais para a solidificação ascendente [Rocha, 2003] são os mesmos obtidos para essas ligas no sentido descendente [Rosa, 2004], o que demonstra que as correntes induzidas na solidificação descendente têm pouca influência sobre λ_2.

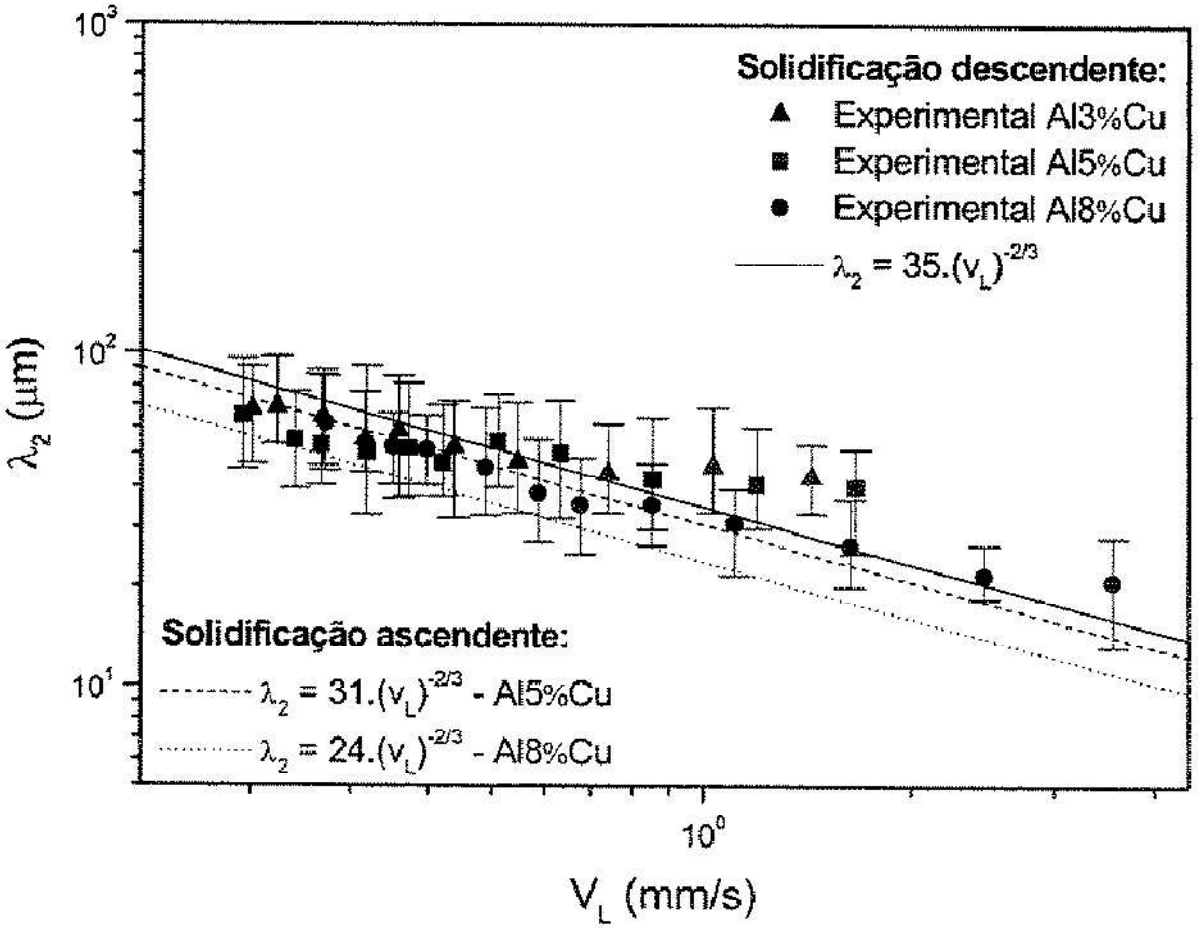


Figura 2.13. Comparativo das tendências experimentais para espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) para o sistema ascendente [Rocha, 2003C] e descendente [Rosa, 2004] para ligas de Al-Cu.

2.4.2. Leis de Crescimento Celular e Dendrítico na Solidificação Transitória

Muitos trabalhos foram desenvolvidos por vários pesquisadores no sentido de prever a microestrutura através de modelos matemáticos e é fato comprovado na literatura que a morfologia microestrutural exerce forte influência nas propriedades químicas e mecânicas de

produtos fundidos. Para ligas metálicas em seu estado bruto de solidificação, por exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos maiores podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados para a homogeneização da composição química, enquanto 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.

São muito escassos na literatura os modelos teóricos que correlacionam parâmetros microestruturais com as variáveis térmicas da solidificação transitória para sistemas binários, podendo-se citar os modelos de Hunt e Lu [Hunt-Lu, 1996] e de Bouchard-Kirkaldy [Bouchard-Kirkaldy, 1997]. É importante enfatizar que mesmos esses modelos que foram desenvolvidos para ligas binárias, não se aplicam a ligas ternárias, como as estudadas neste trabalho. Ressaltamos que são insuficientes os trabalhos na literatura que abordem sistematicamente a evolução microestrutural para ligas multicomponentes, o que mostra a necessidade de estudos visando correlacionar às microestruturas com variáveis térmicas de solidificação. Existe um único modelo para sistemas multicomponentes, proposto por Rappaz e Boettinger [Rappaz e Boettinger, 1999], mas que aborda somente o crescimento de ramificações dendríticas secundárias e que ainda carece de uma validação experimental consistente.

Uma interessante e eficaz 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. Estudos desse tipo têm estabelecido relações entre parâmetros microestruturais e variáveis térmicas de solidificação de ligas binárias na forma generalizada dada por:

$$\left(\lambda_C , \lambda_1 , \lambda_2 \right) = C \left(G_L , V_L , \dot{T} \right)^{-a} \tag{2.1}$$

onde, 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 e para solidificação tanto em regime permanente quanto transitório [Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliot, 1967; Spitle 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 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.

Em se tratando de ligas binárias hipoeutéticas à base de Al, podem ser citadas as equações experimentais desenvolvidas por Rocha [Rocha, 2003] para ligas Al-Cu, o trabalho de Peres [Peres, 2005] para ligas Al-Si, o trabalho de Canté [Canté, 2009] para ligas de Al-Ni, o trabalho de Cruz[Cruz, 2008] para ligas Al-Sn, sendo todos esses sistemas relativos a crescimento dendrítico e o trabalho de Goulart [Goulart, 2010] relativo a crescimento celular de ligas Al-Fe. Recentemente Moutinho [Moutinho, 2012] trabalhando com solidificação direcional ascedente em regime transitório de extração de calor para ligas multicomponentes a base de alumínio da série Al-6Cu-nSi, considerando n=1 e n=4, determinou uma única lei de crescimento dendrítico primário na forma $\lambda_1 = C\,(\dot{T})^{-0,55}$, de formato similar às encontradas pelos autores citados acima, sendo que constante C encontrada é igual a 153.

A Tabela 2.1, apresenta uma síntese dos resultados experimentais desenvolvidos pelos trabalhos citados anteriormente.

Tabela 2.1. Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos primários para ligas binárias e multicomponentes de alumínio. [Adaptado de Moutinho, 2012].

Autor	Liga	Lei	Equação
[Rocha, 2003]	Al-5%Cu Al-8%Cu Al-15%Cu	$\lambda_1 = 250(\dot{T})^{-0,55}$	(2.2)
[Peres, 2005]	Al-3%Si Al-5%Si Al-7%Si Al-9%Si	$\lambda_1 = 220(\dot{T})^{-0,55}$	(2.3)
[Cruz, 2008]	Al-20%Sn Al-30%Sn Al-40%Sn	$\lambda_1 = 70(\dot{T})^{-0,55}$	(2.4)
[Canté, 2009]	Al-1,0%Ni	$\lambda_1 = 100(\dot{T})^{-0,55}$, para 2,5% de Ni; e	(2.5)
	Al-2,5%Ni		
	Al-3,0%Ni Al-4,7%Ni Al-5,0%Ni	$\lambda_1 = 220(\dot{T})^{-0,55}$, para as demais composições de Ni.	(2.6)
[Goulart, 2010]	Al-0,5%Fe Al-1,0%Fe Al-1,5%Fe	$\lambda_1 = 95(\dot{T})^{-0,55}$	(2.7)
[Moutinho, 2012]	Al-6,0%Cu-1,0%Si	$\lambda_1 = 153(\dot{T})^{-0,55}$	(2.8)
	Al-6,0%Cu-4,0%Si		

Verifica-se na Tabela 2.1 que as leis experimentais de crescimento dendrítico primário para ligas Al-Cu apresentam-se em forma de potência (Equação 2.2) com o valor de "a" único de -0,55 e C igual a 250. Entretanto, 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 é diretamente proporcional a λ_1. Para as ligas multicomponentes, Al-Cu-Si, nota-se que o expoente (a = 0,55) da lei de crescimento dendrítico primário permanece conforme Equação 2.1, contudo, verifica-se que a constante (C = 153) diminuiu, concluindo que apesar de mostrar similaridade na forma e no valor do expoente daquela proposta para ligas binárias Al-Cu, a adição do Si na liga Al-Cu provoca uma redução siginificativa nos espaçamentos dendríticos primários.

Utilizando a mesma forma de verificação feita para os espaçamentos dendríticos primários, os espaçamentos secundáriossão também fortemente influenciados pelas condições térmicas e constitucionais. Na literatura, vários trabalhos experimentais relacionam os espaçamentos dendriticos secundários com taxa de resfriamento $(\dot{T})$, com velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L) e também com o tempo local de solidificação (t_{SL})[Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Peres, 2005, Spinelli, 2005; Rosa, 2007; Canté, 2009; Goulart, 2010; Silva, 2011; Moutinho, 2012].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. Os modelos teóricos desenvolvidos em geral para solidificação em regime permanente de ligas binárias, ao contrário das ramificações primárias, mostraram-se também aplicáveis ao crescimento das ramificações dendríticas secundárias. A forma mais usual

desses modelos relaciona o espaçamento dendrítico secundário com o tempo local de solidificação:

$$\lambda_2 = C\,(t_{SL})^n \tag{2.9}$$

Rappaz e Boettinger [Rappaz e Boettinger, 1999] propuseram o único modelo teórico de crescimento dendrítico secundário existente na literatura para ligas multicomponentes, em regime estacionário de extração de calor, e que foi validado pela primeira vez pelos autores para a liga ternária Al-1%Mg-1%Si e, mais recente, por Easton e co-autores [Easton et al., 2010] para ligas de alumínio multicomponentes das séries 1050, 2014, 3003, 5083, 6060, 6061 e 6082, onde foram encontrados valores de n, conforme Equação 2.9, variando entre 0,33 a 0,5. Entretanto, Moutinho [Moutinho, 2012] utilizando o mesmo modelo proposto por Rappaz e Boettinger, observou que, para as ligas Al-6Cu-nSi, sendo n = 1 e 4, os valores teóricos, embora próximos, superestimam o espectro experimental. A Tabela 2.2 sintetiza os principais modelos teóricos de crescimento de ramificações dendríticas secundárias.

Tabela 2.2. Modelos teóricos de crescimento dendrítico secundário.

Autores	Modelo
[Kurz e Fisher, 1984; 1992]	$\lambda_2 = 5{,}5(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.10)
[Feurer, 1986]	$\lambda_2 = 4{,}36(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.11)
[Bouchard e Kirkaldy, 1997]	$\lambda_2 = 2\pi a_2\left[\frac{4\sigma_{SL}}{C_0(1-k_0)^2 L_V}\left(\frac{D_L}{V_L}\right)^2\right]^{1/3}$ (2.12)
[Rappaz e Boettinger, 1999]	$\lambda_2 = 5{,}5(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.13)

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

$$M[\text{Kurz \& Fisher}] = \frac{\Gamma D_L}{(1-k_0)m(C_0 - C_{L\,max})} \ln\left(\frac{C_{L\,max}}{C_0}\right), \tag{2.14}$$

$$M[\text{Feurer}] = \frac{2\sigma D_L T_L}{L(1-k_0)m(C_0 - C_{L\,max})} \ln\left(\frac{C_{L\,max}}{C_0}\right), \tag{2.15}$$

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 sólido/líquido, D_L é a difusividade de soluto no líquido,Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, m é a inclinação da linha *liquidus* , k_o o coeficiente de distribuição de soluto, 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 na equação de Bouchard-Kirkaldy.

A Figura 2.14 apresenta, para o caso do modelo proposto por Feurer, valores de M em função da porcentagem em peso do soluto presente na composição, para alguns sistemas binários tendo como elemento base o alumínio.

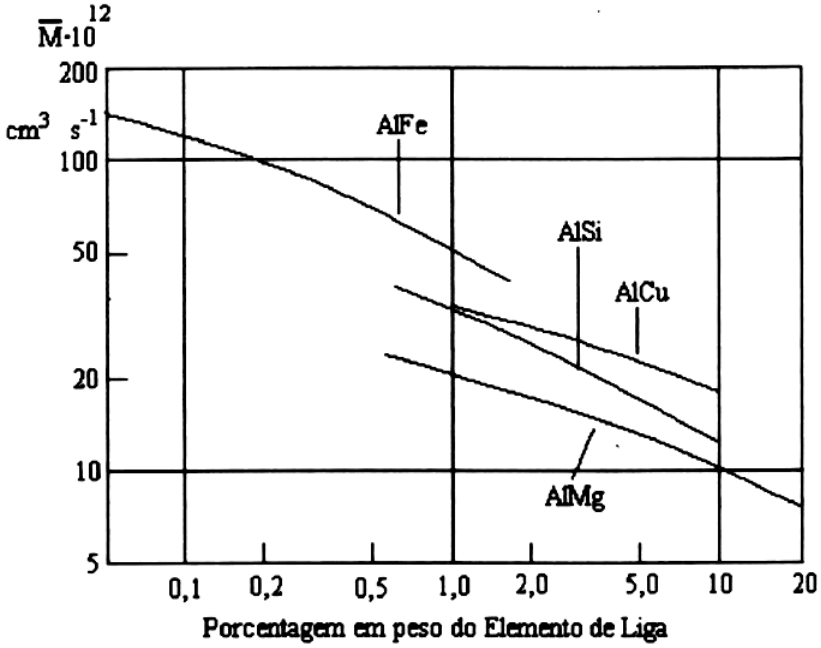


Figura 2.14. Variação do parâmetro $\overline{M}$ para ligas de alumínio [Garcia 2007].

Já no modelo proposto por Rappaz e Boettinger [Rappaz e Boettinger, 1999], o valor de M é calculado por:

$$M[Rappaz\ e\ Boettinger] = \frac{-\Gamma}{\sum_{j=1}^{n} m_j(1-k_j)(c_{fj}-c_{0j})D_j} ln\left[\frac{\sum_{j=1}^{n} m_j(1-k_j)c_{fj}/D_j}{\sum_{j=1}^{n} m_j(1-k_j)c_{0j}/D_j}\right] \quad (2.16)$$

onde, Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, m a inclinação da linha *liquidus*, k o coeficiente de partição de soluto, c_o composição inicial, D a difusividade do soluto no líquido,c_f é a composição do final do líquido, isto é, para sistemas eutéticos é a composição eutética, e o subscrito j são os valores que devem ser acrescentados na equação para cada componente que compõe a liga.

A Tabela 2.3 apresenta algumas equações experimentais 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 n e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Adaptado de Moutinho, 2012].

Ligas (% em peso)	**Equações Experimentais λ_2 [μm]; t_{SL} [s]; $\dot{T}$ [ºC/s]**
Al- 4,5%Cu	$\lambda_2 = 7{,}5\ (t_{SL})^{0,39}$ (2.17)
Al-Si	$\lambda_2 = C\ (t_{SL})^{0,43}$ (C = 11,5 a 15,3) (2.18)
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15{,}8\ (t_{SL})^{0,44}$ (2.19)
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = 146(\dot{T})^{-0,3}$ (2.20)
Al-6,0%Cu-1,0%Si	$\lambda_2 = 18{,}7(\dot{T})^{-1/3}$ (2.21)
Al-6,0%Cu-4,0%Si	$\lambda_2 = 10{,}7(\dot{T})^{-1/3}$ (2.22)

Os espaçamentos dendríticos terciários fazem parte integrante da rede dendrítica, igualmente aos primários e secundários, e esses espaçamentos também exercem influência sobre as propriedades dos materiais fundidos. Atualmente, na literatura, não existem modelos teóricos, assim como são quase inexistentesestudos experimentais que visam a quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) em função de variáveis térmicas de solidificação.

Grugel [Grugel, 1993], utilizando um sistema de solidificação Bridgman para regimeestacionário 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:

$$\lambda_3 = 10(t_{SL})^{1/3} \tag{2.23}$$

Sá e co-autores[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.

Rosa [Rosa, 2007] utilizando dois sistemas de solidificação unidirecional vertical refrigerados aágua, ambos em regime transitório de extração de calor, um ascendente e o outro descendente, obteve para ligas hipoeutéticas Al-Si leis experimentais de crescimento de λ_3 em função de $\dot{T}$.

Moutinho [Moutinho, 2012], utilizando um sistema de solidificação unidirecional ascendente refrigerado a água em regime transitório de extração de calor, obteve para ligas do sistema Al-Cu-Si expressões experimentais para λ_3 em função de V_L e de $\dot{T}$. Os resultados encontrados permitiram a determinação de uma correlação entre a composição química e os parâmetros (V_L e $\dot{T}$) capazes de indicar condições de solidificação para o surgimento das

ramificações terciárias nas estruturas dendriticas. Nota-se a similaridade na forma e no expoente da proposta para as ligas binárias Al-Cu.

Moutinho [Moutinho, 2012] fez uma comparação entre o conjunto de resultados experimentais de espaçamentos dendriticos terciários para as ligas ternárias e os valores obtidos para as correspondente liga binária Al-6,2%Cu [Boeira, 2006], mostrou que as duas ligas ternárias apresentam uma única lei experimental de evolução de λ_3 com taxa de resfriamento dada pela equação experimental, que é muito próxima daquela obtida para a liga Al-6,2%Cu [Boeira, 2006].

A Tabela 2.4, apresenta uma síntese de leis experimentais de crescimento de λ_3 para ligas de alumínio:

Tabela 2.4. Leis experimentais para previsão dos espaçamentos dendríticos terciários para ligas binárias e multicomponentes de alumínio.

Autor	Liga	Lei	Equação
[Sá, 2004] Solidificação veritical ascendente	Al-5%Cu Al-8%Cu Al-10%Cu Al-15%Cu	$\lambda_3 = 50(\dot{T})^{-0,55}$	(2.24)
[Rosa, 2007] Solidificação vertical ascendente e descendente	Al-5%Si Al-7%Si Al-9%Si	$\lambda_3 = 18(\dot{T})^{-0,55}$	(2.25)
[Moutinho, 2012] Solidificação veritical ascendente	Al-6,0%Cu-1,0%Si Al-6,0%Cu-1,0%Si	$\lambda_3 = 41,2(\dot{T})^{-0,55}$	(2.26)

Vale ressaltar que a adição de Silícioà ligas Al-Cu refinou tanto os espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) quanto os espaçamentos dendríticos primários (λ_1), conforme mostram as Tabelas 2.4 e 2.1, respectivamente.

.

2.5. MACROSSEGREGAÇÃO NA SOLIDIFICAÇÃO

2.5.1 O FENÔMENO DE SEGREGAÇÃO

O fenômeno da segregação ocorre em todos os materiais metálicos, pois contêm elementos ou impurezas que são distribuídos durante a solidificação. De uma forma global, a segregação pode modificar as propriedades físicas e químicas de forma localizada, e baseada na escala de segregação, podemos clássificá-la em dois tipos: macrossegregação e microssegregação. A macrossegregação ocorre em nível macroscópico (no próprio lingote), enquanto que a microssegregação ocorre em nivel microscópico (contornos de grãos, estrutura interdendríticas ou intercelular) e consiste na variação na distribuição da composição química ao nível microestrutural. Normalmente, pode ser reduzida de maneira significativa por um tratamento térmico de homogeneização porque as distâncias desenvolvidas na microssegregação encontram-se geralmente na ordem de 10 a 100 μm. Em compensação, 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.

A macrossegregação é a segregação de longo alcance que é causada pelo movimento de liquido ou solido que, através de mecanismos específicos, provoca uma distribuição da composição química de soluto ao longo do componente e que difere da composição média esperada. Os fatores que influenciam no surgimento desse tipo de segregação são: [Ferreira, 2004]

- Contração devido à solidificação e movimento de líquido interdendrítico;
- Diferenças de densidade causadas pela formação de uma fase sólida ou por diferenças em composição;
- Forças de origem externa ao sistema metal/molde como as forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos;
- Deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou pressão aplicada; e
- Formação de bolhas de gás.

A macrossegregação pode ser dividida em quatro categorias: segregação normal, segregação por gravidade, segregação inversa e segregação de hidrogênio. A macrossegregação é avaliada normalmente pela relação:

$$\Delta\overline{C} = \overline{C}_S - C_0 \tag{2.27}$$

Sendo que, C_0 é a composição inicial da liga e $\overline{C}_S$ 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:

$$\frac{C_{máx}}{C_{min}} \text{ ou } \frac{(C_{máx} - C_{mín})}{C_0} \tag{2.28}$$

Os subscritos $C_{máx}$ e C_{min} representam composição máxima e mínima, respectivamente.Uma terceira e última forma de se quantificar a macrossegregação é pelo grau de segregação, dado pela expressão:

$$\frac{\overline{C}_S}{C_0}.100 \tag{2.29}$$

que é adimensional e expresso em percentagem. Vale lembrar que a segregação é considerada positiva quando $\overline{C}_S > C_0$ e negativa quando $\overline{C}_S < C_0$.

A macrossegregação normal, para $k_0 < 1$, caracteriza-se por concentrações iniciais abaixo da composição nominal da liga e pelo acúmulo de soluto no final da solidificação na região mais central da peça. A variação final de composição da superficie ao centro de um lingote que se espera no caso de segregação normal, está esquematizada na Figura 2.15.

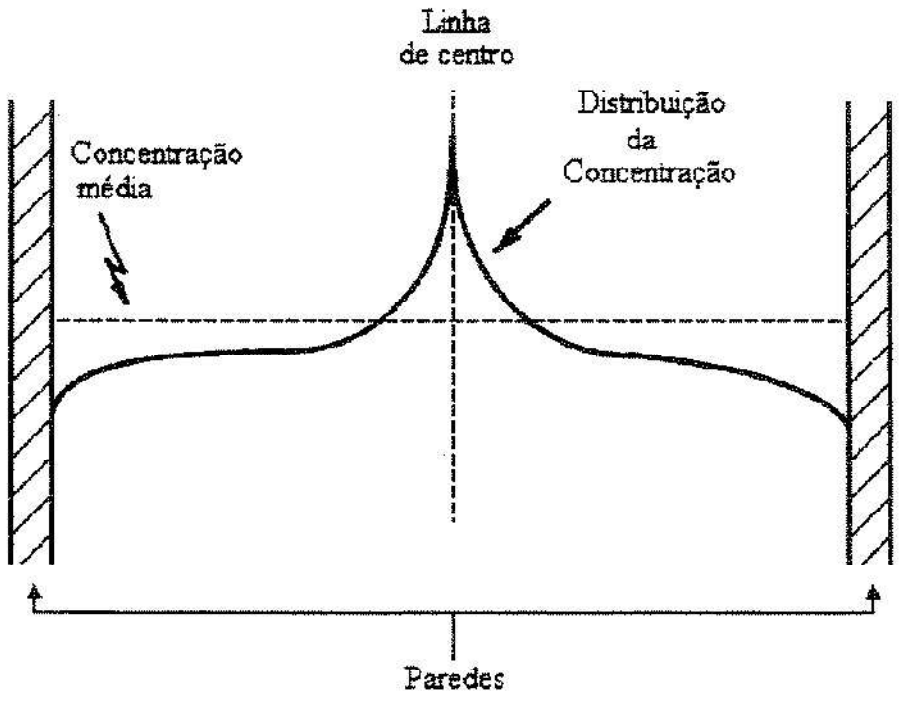


Figura 2.15. Segregação normal na solidificação de um lingote colunar. [Garcia, 2007].

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 especifica em relação à do líquido a partir do qual foram gerados [Garcia, 2007]. 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.

Contrária à segregação normal, a segregação inversa é caraterizada por concentrações de soluto nas regiões próximas da superfície maiores que a composição nominal da liga e é causada pelo movimento do fluxo de líquido interdendrítico em sentido contrário ao da evolução da frente sólido/líquido. Deste modo, sob determinadas condições de solidificação pode-se observar uma variação de composição média com a distância a partir da superfície da peça. Quando uma liga solidifica ($k_0 < 1$), espera-se que a última fração de líquido remanescente seja rica em soluto. Entretanto, 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 apresenta teores de soluto maiores que a superfície.

Na Figura 2.16, apresenta-se um exemplo de segregação inversa em um lingote de Al-4,1Cu [Metals Handbook, 1998]. A segregação inversa é causada principalmente pela contração de solidificação, e favorecida pelas baixas taxas de resfriamento, por amplos intervalos de solidificação e por espaçamentos dendríticos grosseiros [Flemings, 1974 e 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*et al.,* 1985].

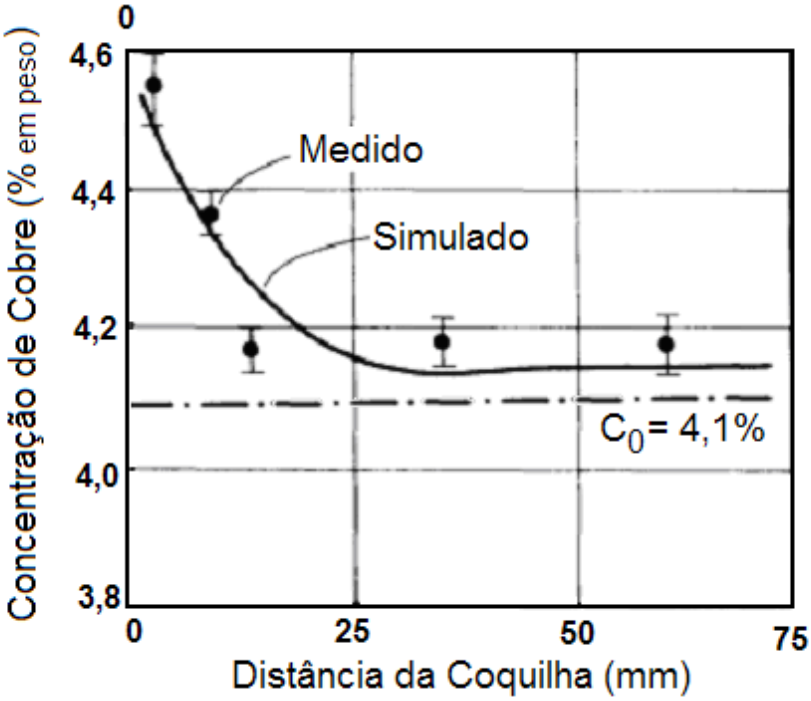


Figura 2.16. Segregação inversa em lingotes Al-4,1Cu produzido por solidificação unidirecional[Adaptado de Metals Handbook, 1998].

2.5.2. MODELAGEM DA MACROSSEGREGAÇÃO

Na maioria dos lingotes de ligas metálicas, a heterogeneidade da sua composição está frequentemente relacionada à distribuição de soluto entre as frações de sólido e de liquido durante o processo de solidificação. A compreensão da teoria de microssegregação permite o desenvolvimento de uma teoria quantitativa para a macrossegregação. Scheil foi o primeiro a

apresentar uma formulação analítica da microssegregação baseada no fluxo de retorno esriquecido de soluto devido à contração volumétrica em direção oposta a frente de solidificação. O tratamento proposto por Scheil admite as seguintes condições: difusão completa no liquido, nenhuma difusão no solido, ausência de superesfriamento no liquido antes da nucleação, ausência de transporte macroscópico de massa, e finalmente, ausência de porosidade.

Em geral, 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*et al.*, 2009; Osório *et al.*, 2008]. Diversos estudos na literatura examinaram os perfis de macrossegregação para ligas binárias. Flemings e co-autores [Flemings *et al.*, 1968(a) e (b)] 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 outro estudo, 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*et al.*, 2003]. Diferentesabordagens de modelagem numérica também foram utilizadas na determinação do perfil de segregação inversa [Diao e Tsai, 1993; Voller e Sundarraj, 1995].No caso da solidificação unidirecional vertical ascendente, uma maior quantidade de soluto pode ser encontrada na base do lingote, quando a rejeição de soluto causa um aumento na densidade do líquido interdendrítico. A macrossegregação inversa será afetada não somente pela contração nasolidificação devido a diferenças de massa especifica do sólido e do líquido, pela geometria, pela deformação sólida, por forças externas, tais como força centrífuga e campos magnéticos, 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 sobre a solidificação transitória de ligas ternárias relacionadas a parâmetros microestruturais, modelagem de solidificação, segregação de soluto e formação de porosidade são bastante escassos na literatura [Atwood e Lee, 2003; Voller*et al.*, 2004]. A principal dificuldade

está relacionada à determinação do caminho da solidificação das ligas ternárias e das reações nas fases intermediárias e como devem ser o acoplamento delas ao modelo. A macrossegregação écrítica para se determinar a porosidade ao longo do comprimento do lingote devido ao impacto que ela causa na densidade local.

Ferreira e co-autores[Ferreira*et al.*, 2004] propuseram um modelo numérico para simular a segregação inversa na solidificaçãotransitória de uma liga Al-Cu, considerando a ausência de fases e reações intermediárias.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. Em artigo mais recente, Ferreirae co-autores [Ferreira et al., 2009] propuseram uma aproximação numérica que leva em consideração transformações em fases secundárias e que permite prever perfis de macrossegregação durante a solidificação direcional em regime transitório de ligas ternárias.

Moutinho [Moutinho, 2012] aplicou o modelo numérico, sugerido por Ferreira e co-autores [Ferreira *et al.*, 2009], para simular a segregação inversa na solidificação transitória de ligas do sistema Al-Cu-Si, considerando transformações de fases secundárias, reações intermediárias e que permite prever perfis de macrossegregação durante a solidificação direcional em regime transitório de ligas ternárias. Os resultados apresentados mostraram uma concordância muito boa gerada na comparação dos perfis teóricos e experimentais. Esse modelo será também utilizado no presente trabalho aplicado a ligas ternárias Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu eé utilizado, a fim de simular o perfil de macrossegregação ao longo do comprimento de lingotes solidificados unidirecionalmente.

2.5.2.1 MODELO NUMÉRICO

A abordagem do modelo numérico utilizado para simular o perfil de macrossegregaçãodurante a solidificação é baseado em um modelo proposto anteriormente por [Swaminathan e Voller, 1997; Voller, 1998] e modificado por Boeira e co-autores [Boeira et al., 2006 e 2009] e por Ferreirae co-autores [Ferreira *et al.*, 2009 e 2010], para lidar com a formação de microporosidade. Para tempos t < 0, a liga no estado liquido 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 para as equações dos campos térmicos e de solutos acoplados, as seguintes premissas foram consideradas:

i. 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;
ii. A região de segregação não se mantém livre de porosidade;
iii. A fase sólida é estacionária, isto é, uma vez formada, possui velocidade zero;
iv. Devido à natureza acelerada 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 e Atwood, 2003];
v. O coeficiente de partição $k_0^{Cu,Si}$ e a inclinação da linha *liquidus* m_L podem ser considerados tanto constantes ou variáveis e obtidos a partir das bases de dados do *software* ThermoCalc;
vi. Condições de equilíbrio são encontradas na interface sólido-líquido, isto é, nesta interface tem-se:

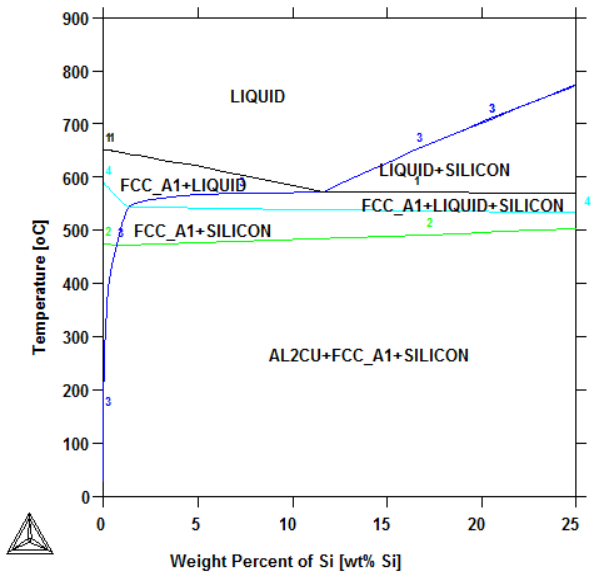
$$T = f\left(C_L^{Cu}, C_L^{Si}\right) \qquad \text{e} \qquad C_S^* = k_0^{Cu,Si}\ C_L \tag{2.30}$$

Onde T é a temperatura de equilíbrio, C é a concentração, C_S^* é a concentração de sólido na interface;

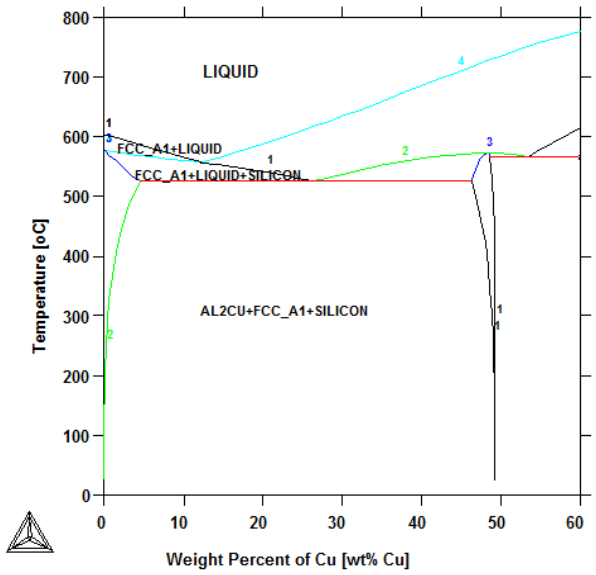
vii. Os calores específicos C_S, C_L, C_{eutS}, C_{eutL}, as condutividades térmicas k_S, k_L, k_{eutS}, k_{eutL} e as densidades ρ_S, ρ_L, ρ_{eutS} e ρ_{eutL} são constantes em cada fase, mas descontinuas entre as fases sólida e líquida. O calor latente de formação de cada fase ΔH_1, ΔH_2 e ΔH_{eut} são tomados como a diferença entre as entalpias das fases;

viii. 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.

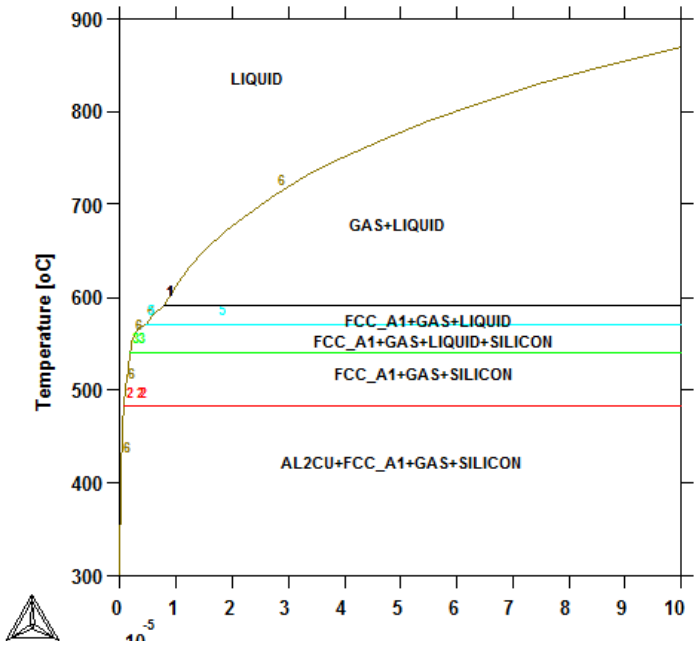
O programa ThermoCalc® foi utilizado para gerar os diagramas de fases no equilíbrio, e para fornecer os dados necessários referentes ao caminho de solidificação das ligas multicomponentes. Através da interface ICAPI do ThermoCalc® para Intel Visual Fortran®, é possível obter e gravar dados do ThermoCalc® antes de qualquer simulação numérica de ligas multicomponentes, procedimento este que acarreta maior precisão nos dados do diagrama de fases. Os diagramas de fases pseudo-binários em função das concentrações de Si, Cu e H_2obtidos através desta rotina são apresentados na Figura 2.17.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.17. Sistema Al-Si-Cu-H. Diagrama de fase pseudo-binário em função de Silício (a), de Cobre (b) e de Hidrogênio (c).

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

Massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} = 0 \tag{2.31}$$

Momento x

$$\frac{\partial (\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u^2)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho u v)}{\partial y} + \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_L \frac{\rho}{\rho_L}\frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_L \frac{\rho}{\rho_L}\frac{\partial u}{\partial y}\right) - \frac{\mu_L u}{K_X} + \rho g_X \tag{2.32}$$

Momento y

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho uv)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho v^2)}{\partial y}+\frac{\partial P}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu_L\frac{\rho}{\rho_L}\frac{\partial v}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu_L\frac{\rho}{\rho_L}\frac{\partial v}{\partial y}\right)-\frac{\mu_L v}{K_Y}+\rho g_Y \quad (2.33)$$

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

$$g_{X,Y}=g_0\sum_{Cu,Si}\left[\beta_S^i\left(C_L^i-C_{L,0}^i\right)+\beta_T^i\left(T-T_0\right)\right] \quad (2.34)$$

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

Energia

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_P T)+\frac{\partial}{\partial x}(\rho c_P uT)+\frac{\partial}{\partial y}(\rho c_P vT)=\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right)-\frac{\partial}{\partial t}\left(\Delta H_f\,\rho_S\,g_S\right) \quad (2.35)$$

Espécies

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho C^{Cu}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(\rho C^{Cu}u\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\rho C^{Cu}v\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(D^{Cu}\frac{\partial C^{Cu}}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D^{Cu}\frac{\partial C^{Cu}}{\partial y}\right) \quad (2.36a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho C^{Si}\right)+\frac{\partial}{\partial x}\left(\rho C^{Si}u\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\rho C^{Si}v\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(D^{Si}\frac{\partial C^{Si}}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D^{Si}\frac{\partial C^{Si}}{\partial y}\right) \quad (2.36b)$$

Densidade da Mistura

$$\rho=\int_0^{1-g_l}\rho_S\,d\alpha+g_L\,\rho_L \quad (2.37)$$

Densidade da Mistura de Soluto

$$\rho C=\int_0^{1-g_l}\rho_S\,C_S\,d\alpha+g_L\,\rho_L\,C_L \quad (2.38)$$

e as variáveis são definidas por:

$$V = g_L V_L + g_S V_S \tag{2.40}$$

$$g = g_L + g_S + g_G \tag{2.41}$$

$$f = f_L + f_S + f_G \tag{2.42}$$

$$k = k_S g_S + k_L g_L + k_G g_G \tag{2.43}$$

$$\rho = \rho_S g_S + \rho_L g_L + \rho_G g_G \tag{2.44}$$

$$f_S = \frac{g_S \rho_S}{\rho}, f_L = \frac{g_L \rho_L}{\rho}, f_G = \frac{g_G \rho_G}{\rho} \tag{2.45}$$

$$c_P = c_{PS} f_S + c_{Pl} f_L + c_{Pg} f_G \tag{2.46}$$

$$D^{Cu} = D_S^{Cu} f_S + D_L^{Cu} f_L \tag{2.47}$$

$$D^{Si} = D_S^{Si} f_S + D_L^{Si} f_L \tag{2.48}$$

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_L 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], em que a aplicação do modelo de retro-difusão proposto por Wang e Beckermann [Wang e Beckermann,1996] é sugerida.

As concentrações líquidas locais das espécies são dadas por:

$$\left[C_L^{Cu}\right]_P = \frac{\left[\rho C\right]_P^{Cu} - \left[\rho C\right]_P^{Cu,old} + \left[\rho_L g_P^{old} + \beta^{Cu}\rho_S\left(1-g_P^{old}\right)k_0^{Cu}\right]\left[C_L^{Cu}\right]_P^{old}}{\rho_L g_P^{n+1} + \beta^{Cu}\rho_S(1-g_P^{n+1})k_0^{Cu} + \left(1-\beta^{Cu}\right)\rho_S k_0^{Cu}(g_P^{old}-g_P^{n+1})} \tag{2.49a}$$

$$\left[C_L^{Si}\right]_P = \frac{\left[\rho C\right]_P^{Si} - \left[\rho C\right]_P^{Si,old} + \left[\rho_L g_P^{old} + \beta^{Si}\rho_S\left(1-g_P^{old}\right)k_0^{Si}\right]\left[C_L^{Si}\right]_P^{old}}{\rho_L g_P^{n+1} + \beta^{Si}\rho_S(1-g_P^{n+1})k_0^{Si} + \left(1-\beta^{j}\right)\rho_S k_0^{Si}(g_P^{old}-g_P^{n+1})} \tag{2.49b}$$

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

2.6. POROSIDADE

2.6.1. EVOLUÇÃO DE POROS NA SOLIDIFICAÇÃO

Poros podem surgir durante a solidificação na forma de macroporosidade ou de microporosidade. O primeiro tipo pode ser resultado de uma alimentação de metal líquido inadequada na alimentação de peças com espessura variável, ocasionando a formação de poro

macroscópico por causa da contração volumétrica durante o processo de solidificação. A formação de microporosidade na solidificação de ligas metálicas com microestrutura dendritica, motivada por falhas de alimentação de metal líquido entre as ramificações dendriticas é causada somente pela contração volumétrica, e a condição que determina sua incidência é dada por:

$$\left|\Delta P\right| \geq P_{metalostática} + P_{atm.} \tag{2.50}$$

onde ΔP é a queda de pressão dentro dos canais, $P_{metalostática}$ é a pressão exercida pela coluna de metal liquilo e $P_{atm.}$é a pressão atmosférica atuante. A presença de gases no metal líquido, que não estão diretamente relacionados com a composição química da liga, mas que podem surgir por meio de reações químicas desencadeadas durante o processo e que, em função da diferença de solubilidade desses gases nas fases líquida e sólida podem também provocar a formação de microporosidade.

Para solidificação unidirecional vertical com crescimento colunar, o fluxo do metal líquido é paralelo às ramificações primárias, e a queda de pressão dendro da zona pastosa pode ser determinada a partir da Equação (2.51), sendo dada por [Melo, 1996]:

$$\Delta P = \int_0^{L_d} \frac{\nu_f \, \mu \, g_L}{K_d} dx \tag{2.51}$$

Onde, L_d é o comprimento da zona pastosa, ν_f é a velocidade do fluxo de líquido interdendritico, μ é a viscosidade dinâmica do líquido, g_L é a fração volumétrica do líquido e K_d é a permeabilidade do meio poroso.

Sendo assim, a microporosidade constitui um resultado inerente à solidificação de estruturas dendríticas e seu surgimento é favorecido no caso de ligas que apresentem elevada contração volumétrica na solidificação e zonas pastosas maiores, já que um comprimento dendrítico maior implica em canais interdendríticos mais longos e maior tortuosidade.

A condição de formação das microporosidade em termos das pressões envolvidas é dada por:

$$\Delta P + P_{gás} \geq P_{metalostática} + P_{atm.} + P_{\sigma} \tag{2.52}$$

Onde, ΔP é definido pela Equação (2.50), $P_{gás}$ é a pressão do gás presente em solução, e $P\sigma$ é a pressão devido à tensão superficial na interface líquido/gás, e que para o caso de bolhas esféricas é dada por:

$$P_{\sigma} = \frac{2\sigma_{liq/gás}}{r} \tag{2.53}$$

Onde $\sigma_{liq/gás}$ é a tensão superficial entre o metal líquido e o gás, e r é o raio da bolha esférica. Pode ocorrer a presença de gases de diferentes naturezas na formação da microporosidade e, contrariamente à porosidade de contração, são favorecidas por espaçamentos dendríticos maiores, ou seja, dependem da composição química da liga e do processo de fundição utilizado e podem se constituir em um sério problema de qualidade na fundição de peças de ferro fundido, ligas de alumínio e de cobre.

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.

Para as ligas de alumínio, o hidrogênio pode ser considerado o único gás com solubilidade significativa, de tal forma que $P_{gás} = P_{Hidrogênio}$. O hidrogênio pode entrar no metal líquido através de uma reação com umidade proveniente do meio ambiente ou contida no molde:

$$H_2O + \frac{2}{3}Al \rightarrow \frac{1}{3}Al_2O_3 + 2H \tag{2.54}$$

Como a solubilidade do hidrogênio é significativamente maior no alumínio líquido em comparação com o sólido, haverá um enriquecimento de hidrogênio no líquido em função de sua rejeição na interface sólido/líquido. Assumindo-se que não ocorra difusão no estado sólido e que a mistura seja completa no líquido, haverá um aumento grande na concentração de hidrogênio no final da solidificação, o que pode exceder o limite de solubilidade no líquido, provocando dessa forma a nucleação de bolhas de hidrogênio.

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 2.18. 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*et al.*, 1994]. No caso do alumínio fundido, a presença de microporosidade é normalmente atribuída à evolução de hidrogênio gasoso [Lee e Hunt, 2001(a), Viswanathan*et al.*, 1998] e/ou a contração, proveniente da solidificação. A seguir apresenta-se, em detalhes, cada uma destas possíveis origens, bem como a sua interação.

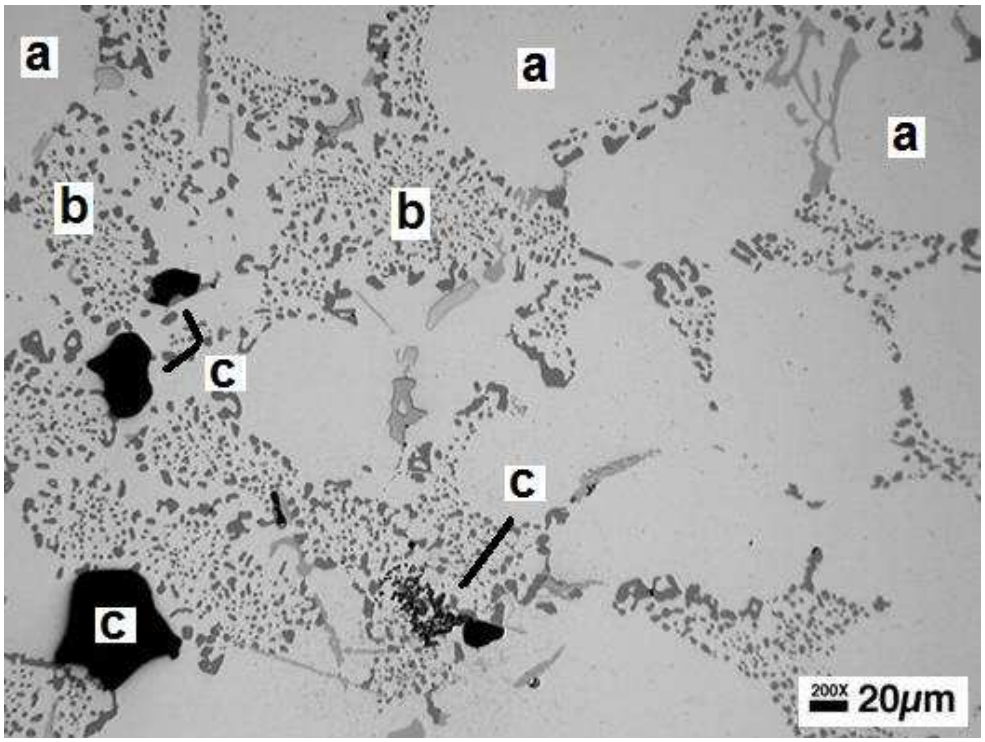


Figura 2.18. Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendritícas primárias (cinza), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinza escuro) e (c) microporos (preto) [Atwood*et al.*, 1999].

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 transitório 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 propriedade mecânicas finais. A porosidade também produz um efeito deletério na usinabilidade e propriedades de superfície de lingotes de alumínio [Whitesell e Overfelt, 2001; Shafyei*et al.*, 2006; Weiler e Wood, 2009].

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 2.19).

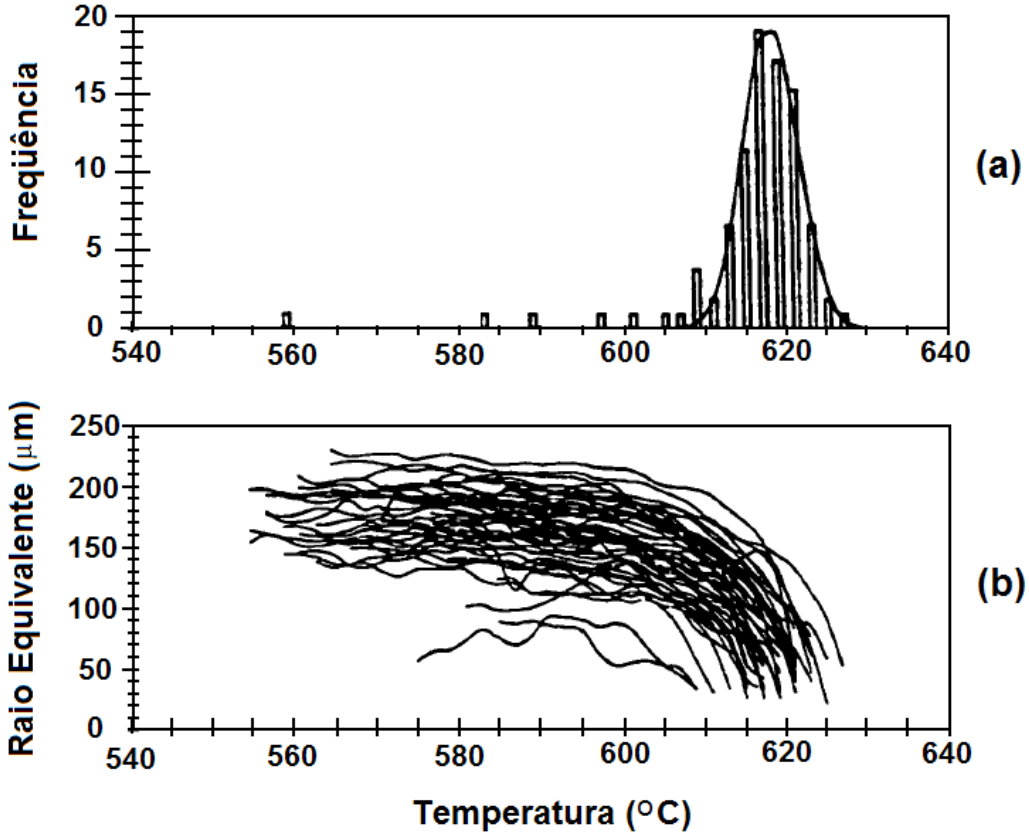


Figura 2.19. Resultados de observação em tempo real através de raios-X, da formação e crescimento de poro [Lee, 1997 (b)]. (a) Histograma da nucleação de poro como função de temperatura para experimentos com Al-10%Cu refinado. (b) Mudança do raio equivalente de alguns poros individuais utilizados no 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)]

Um trabalho pioneiro desenvolvido por Kubo e Pehlke [Kubo e Pehlke, 1986], 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, e 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 2.20.

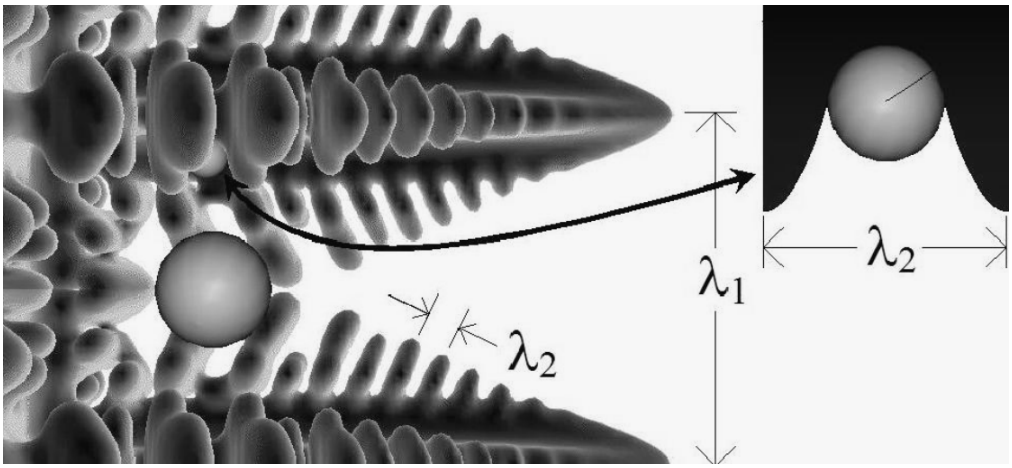


Figura 2.20. Desenho esquemático da nucleação de poro entre braços dendríticos secundários. No detalhe, a nucleação e o crescimento deste e, em primeiro plano, seu desprendimento [Boeira, 2006].

Para impedir que a contração apareça como porosidade, o movimento do material, isto é, alimentação, deve ocorrer através da zona pastosa da liga. Piwonka e co-autores [Piwonka*et al.*, 2002] 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, 2003].

A alimentação líquida ocorre acima da temperatura *liquidus,* quando o líquido está livre para se movimentar até o ponto da contração do metal; e a 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*et al.*, 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 à crescente pressão induzida pela contínua contração da solidificação [Campbell, 2003; Dahle*et al.*,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 conseqüência microestrutural é a formação de partículas intermetálicas Al_5FeSi, que afetam os níveis de porosidade neste tipo de liga. Dinnis e colaboradores [Dinnis*et al.*, 2006] desenvolveram um programa experimental para analisar o efeito da concentração de ferro nos níveis de porosidade de ligas de fundição Al-Si-Cu.

2.6.2. MODELO DE POROSIDADE UTILIZADO

Estudos sobre a solidificação transitória de ligas ternárias, relacionada aos parâmetros microestruturais, modelagem de solidificação, segregação de soluto e a formação de porosidade são relativamente escassos na literatura [Wang e Berckermann, 1996; Wang *et al.*, 2003].

Neste trabalho, o modelo de porosidade utilizado foi aplicado inicialmente por Boeira [Boeira, 2006], e está baseado na formulação prévia de Kuznetsov e Xiong [Kuznetsov and Xiong, 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:

$$C_{L+S}^{H} < C_{0}^{H} \tag{2.55}$$

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:

$$C_{L+S}^{H} = \frac{\rho_S.(1-g).C_S^H + \rho_L.g.C_L^H}{\rho_S.(1-g) + \rho_L.g} \tag{2.56}$$

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 Al-Si-Cu-H mostrado na Figura 2.17. O coeficiente de partição de equilíbrio de hidrogênio para o sistema Al-H é 0.069 [Poirier*et al.*, 1987; Huang*et al.*, 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, tem-se:

$$K_{eq} = \frac{C_L^H}{\sqrt{P_{H_{2(g)}}}} \tag{2.57}$$

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

$$K_{eq} = K_0.S \tag{2.58}$$

Onde, K_0 é igual a $2{,}822.10^{-7}$ [Kuznetsov and Xiong, 2002] e a solubilidade de hidrogênio pode ser obtida através da aplicação da equação de *Van't Hoff*[Poirier*et al*, 1987],

$$\ln S = -\frac{A}{T} + B \tag{2.59}$$

Ondeos parâmetros A e B são funções da concentração local de massa de soluto e são aquelas utilizadas por Boeira e co-autores [Boeira*et al.*, 2006 e 2009].

$$A = a_0 + a_1.C_L^{1/2} - a_2.C_L + a_3.C_L^{3/2} \tag{2.60}$$

e

$$B = b_0 + b_1.C_L^{1/2} - b_2.C_L + b_3.C_L^{3/2} \tag{2.61}$$

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

$a_0 = 5.871,0$ $a_1 = 826,4$ $a_2 = 125,4$ $a_3 = 1,437$

$b_0 = 6,033$ $b_1 = 0,7007$ $b_2 = 0,1859$ $b_3 = 0,01032$

Uma vez que a barreira imposta pela condição de nucleação, dada pela Equação (2.55), é superada, o crescimento dos poros na zona pastosa acontece. Isto pode ser quantificado por um balanço de massa análogo àquele dado pela Equação (2.56), contudo levando em consideração a fração volumétrica gasosa no sistema. Para os casos em que nenhuma macrossegregação de hidrogênio é considerada, temos:

$$\frac{\rho_S.g_S.C_S^H + \rho_L.g_L.C_L^H + \rho_G.g_G.C_G^H}{\rho_S.g_S + \rho_L.g_L + \rho_G.g_G} = C_0^H \tag{2.62}$$

Conseqüentemente, massa, frações volumétricas e as propriedades termofísicas da liga consideram a fração gasosa de acordo com as equações. (2.43 e 2.45 a 2.48). 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.

$$P_G = P + \frac{2.\sigma_{LG}}{r} \tag{2.63}$$

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

$$\sigma_{LG} = 0.868 + 0.721.10^{-3}.C_L + 1.29.10^{-5} C_L^2 \tag{2.64}$$

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:

$$r = r_0 + (r_{max.} - r_0)\frac{g_L^0 - g_L}{g_L^0} \tag{2.65}$$

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 nometal fundido que podem crescer até o fim da solidificação.

Em teses anteriores do Grupo de Pequisa em Solidificação, podem ser encontrados maiores detalhes sobre causas e fatores de influência na formação de poros em ligas à base de Alumínio [Boeira, 2006; Moutinho, 2012].

3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A metodologia experimental para análises das ligas ternárias utilizadas neste trabalho consiste em processos experimentais que foram distribuídos da seguinte forma: *i.* PREPARAÇÃO DAS LIGAS (Cálculo estequiométrico das massas; corte e seleção de materiais; pesagem dos materiais; verificação da composição química dos materiais). ii. FUSÃO E ADIÇÃO DOS MATERIAIS (Fusão dos materiais no forno tipo mufla; homogeneização das ligas; montagem da lingoteira, chapa molde e dos registradores térmicos (termopares) no dispositivo de solidificação; monitoramento dos registros térmicos). iii. VAZAMENTO DAS LIGAS(Faz-se o vazamento na lingoteira; retira-se amostra para verificação da composição da liga; solidificação natural no dispositivo de solidificação e posterior refusão; inicia-se os registros dos dados térmicos para arquivo; aciona-se o sistema de refrigeração; inicio do processo de solidificação).*iv.* AQUISIÇÃO DOS DADOS TÉRMICOS (Obtenção dos dados térmicos para arquivo; armazenam-se em arquivo digital as curvas de resfriamento; faz-se o tratamento dos registros térmicos para obtenção das curvas relacionadas aos parâmetros térmicos). *v*. DESMOLDAGEM DO LINGOTE(Desmoldagem do lingote; corte longitudinal e preparação para macroestrutura; cortes transversais e preparação para análise metalográfica (análise de composição, microestruturas).*vi*. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS E ESTRUTURAIS (Determina-se as curvas relacionadas aos parâmetros térmicos $P = f(t)$, $V_L = f(P)$, $\dot{T} = f(P)$, $G_L = f(P)$ e $h_g = f(t)$. determina-se as curvas dos parâmetros estruturais ($\lambda_1 = f(P)$, $\lambda_1 = f(V_L)$, $\lambda_1 = f(\dot{T})$; $\lambda_2 = f(P)$, $\lambda_2 = f(V_L)$, $\lambda_2 = f(\dot{T})$; $\lambda_3 = f(P)$, $\lambda_3 = f(V_L)$, $\lambda_3 = f(\dot{T})$). *vii.*ENSAIOS REALIZADOS (cortes para analise de macrossegregação e ensaios porosidade).O fluxograma da metodologia experimental é apresentado na Figura 3.1.

PREPARAÇÃO DAS LIGAS
Cálculo estequiométrico das massas Al-Si-Cu
Corte e seleção de materiais Al-Si-Cu
Pesagem das massas de Al. Si e Cu
Verificação da composição química utilizando Fluorescência de Raios X
FUSÃO E ADIÇÃO DOS MATERIAIS
Fusão dos materiais no forno tipo mufla
Homogeneização das ligas
Montagem da lingoteira, chapa molde e termopares
Acoplamento do aparato no dispositivo de solidificação
Monitoramento dos registros térmicos
VAZAMENTO DAS LIGAS
Faz-se o vazamento na lingoteira
Retira-se amostra para verificação da composição da liga
Solidificação natural e posterior refusão
Registros dos dados térmicos para arquivo
Aciona-se o sistema de refrigeração
Início do processo de solidificação
AQUISIÇÃO DOS DADOS TÉRMICOS

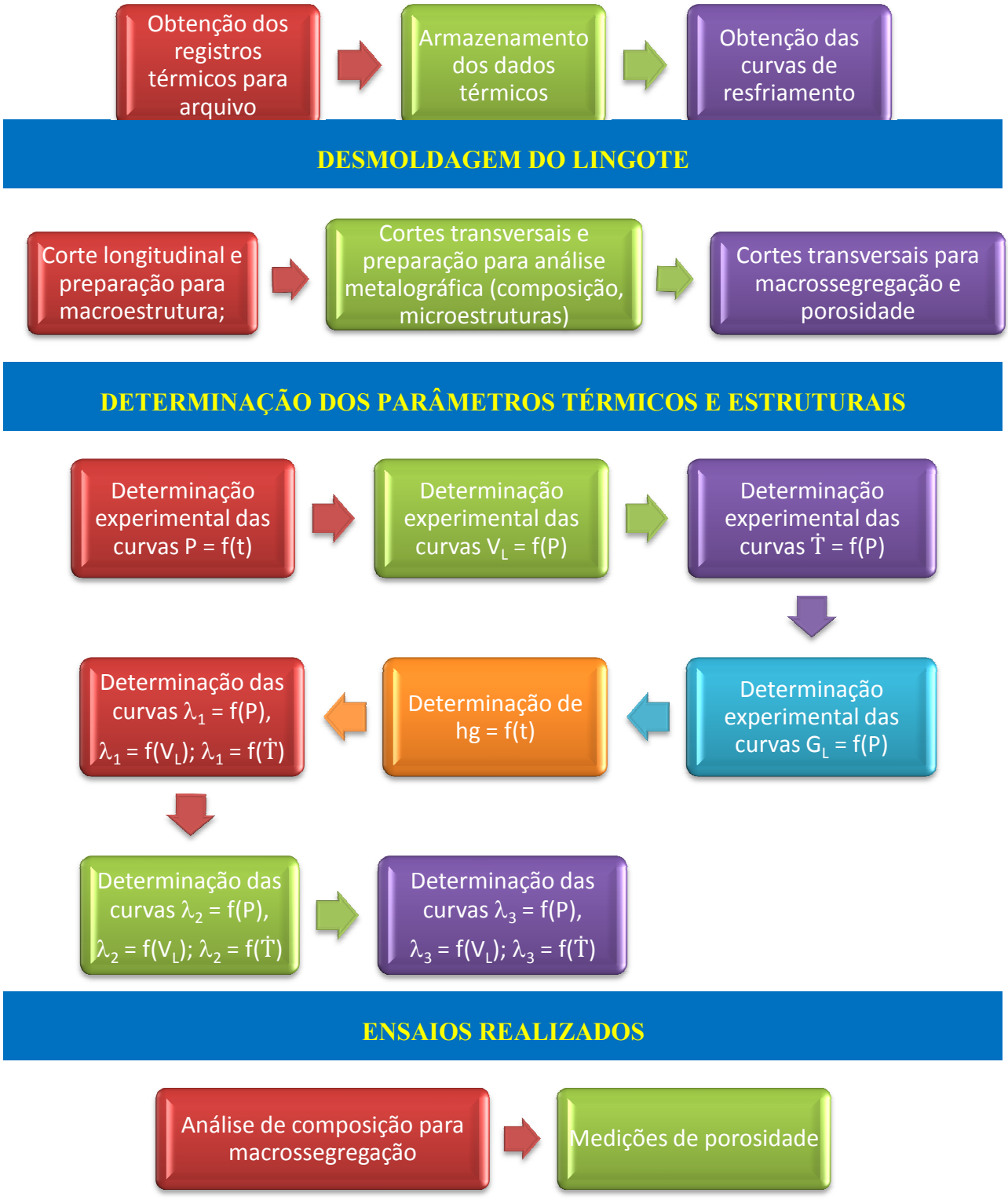


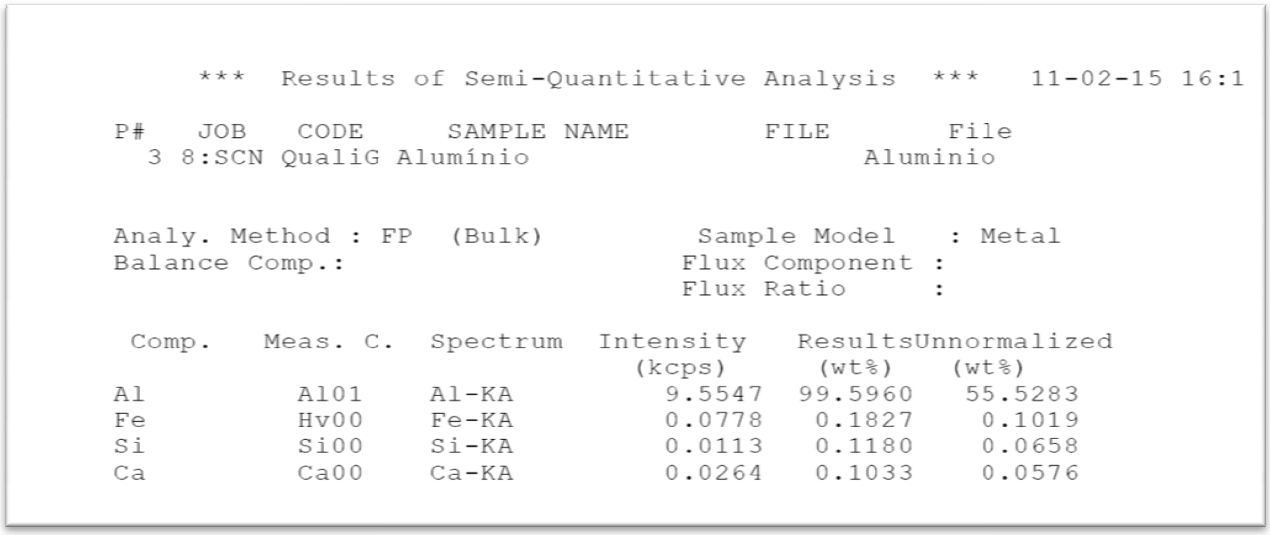
Figura 3.1. Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.

3.2. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização dos experimentos, foram especificadas composições das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu, comercialmente com nomenclaturas: A319.1 e A333.1 [Metals Handbook, 1998], em cuja preparação foram utilizados metais com pureza comercial de 99,6% de Alumínio, 99,7% de Silício e 99,8% de Cobre. As composições químicas foram analisadas pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X, que permiteaferição mais precisa da composição final das ligas produzidas, obtendo-se as composições químicas desses elementos através de análises químicas quantitativas e qualitativas. O equipamento, utilizado é de modelo Rigaku® RIX3100, capaz de revelar valores quantitativos de concentração de soluto menores que 3% daqueles pré-estabelecidos quando da sua formulação estequiométrica.Os resultados da análise química dos elementos puros utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 3.1 e Figura 3.2.

Tabela 3.1. Análise semi-quantitativa da composição química da matéria-prima usada nos experimentos, utilizando técnica de espectrometria por fluorescência de raios-X (Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP).

Metal	Composição química (% em peso)							
	Al	Ca	Cu	Fe	Ni	P	S	Si
Al	99,5960	0,1033	–	0,1827	–	–	–	0,1180
Si	0,0835	–	–	0,2058	0,0159	–	0,0067	99,6881
Cu	0,0951	–	99,8599	–	–	0,0450	–	–



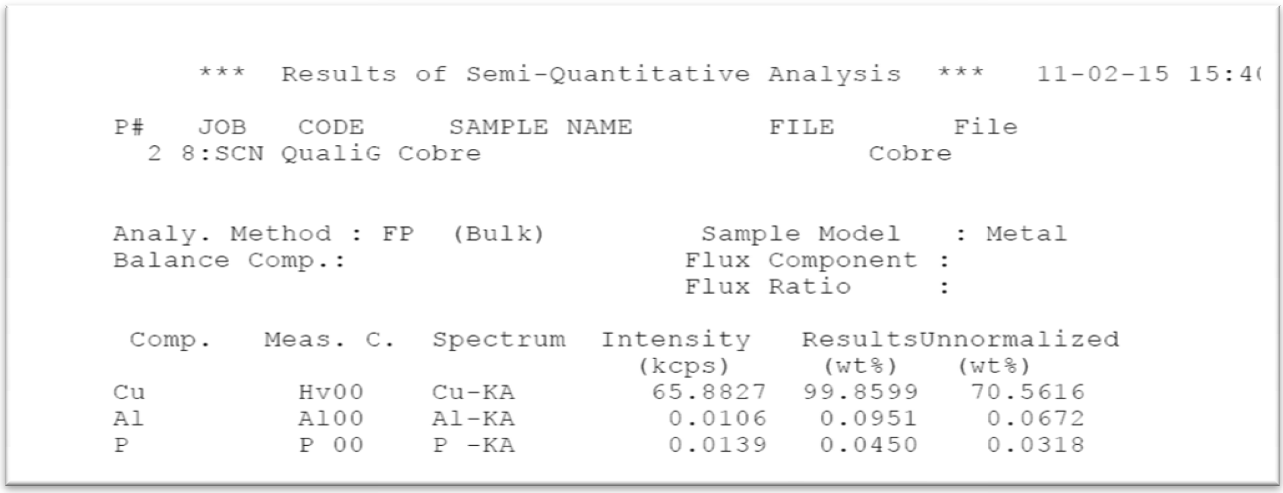
```
     ***  Results of Semi-Quantitative Analysis  ***   11-02-15 16:1

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


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
```

(a)



```
     ***  Results of Semi-Quantitative Analysis  ***   11-02-15 15:4(

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
```

(b)

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 09-08-18 15:31

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
2 8:SCN QualiG Si metalurgico Si-Met

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

Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
Si	Si00	Si-KA	221.4047	99.6881	53.3473
Fe	Hv00	Fe-KA	0.4913	0.2058	0.1101
Al	Al00	Al-KA	0.2381	0.0835	0.0447
Ni	Hv00	Ni-KA	0.0753	0.0159	0.0085
S	S 00	S -KA	0.0091	0.0067	0.0036

(c)

Figura 3.2. Análise semi-quantitativa por fluorescência de raios-X: (a) Alumínio; (b) Cobre; (c) Silício. (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. Para a produção das ligas foram utilizados os seguintes materiais, artefatos e equipamentos:

(A) Matéria-Prima:O alumínio, o silício e cobre, utilizados nos experimentos foram materiais comercialmente puros, o alumínio [Figura 3.3 (a)] foi adquirido na ALUMAR, o cobre [Figura 3.3 (b)] em chapas bobinadas e o silício granulado [Figura 3.3 (c)] doado pela Globe Metais, indústria localizada no Município de Breu Branco no Estado do Pará.

(a) (b) (c)

Figura 3.3. Matérias-primas utilizadas nos experimentos: (a) Alumínio, (b) Cobre e (c) Silício.

(B) Serra de fita: [Figura 3.4 (a)] Fabricada pela Franho, modelo FM-50, com refrigeração, basicamente para corte do alumínio e do lingote após solidificação do experimento.

(C) Balança eletrônica de precisão:[Figura 3.4 (b)] Fabricada pela Marte, modelo AS 5000, com carga máxima 5000 g e carga mínima 0,25 g, resolução e sensibilidade de 0,1 g, utilizada para a pesagem dos materiais puros para a elaboração das ligas ternárias.

(D) Cadinho de Carbeto de Silício: [Figura 3.4 (c)] Fabricado pela Carbosil, modelo AS 6, revestido internamente com camada consistente de tinta refratária da Carborundum modelo QF – 320 para evitar contaminação do metal líquido, além de contribuir para o aumento da sua vida útil.

(E) Forno Elétrico Tipo Mufla:[Figura 3.4 (d)] Fabricado pela Brasimet, com temperatura máxima 1300 ^{o}C, interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.

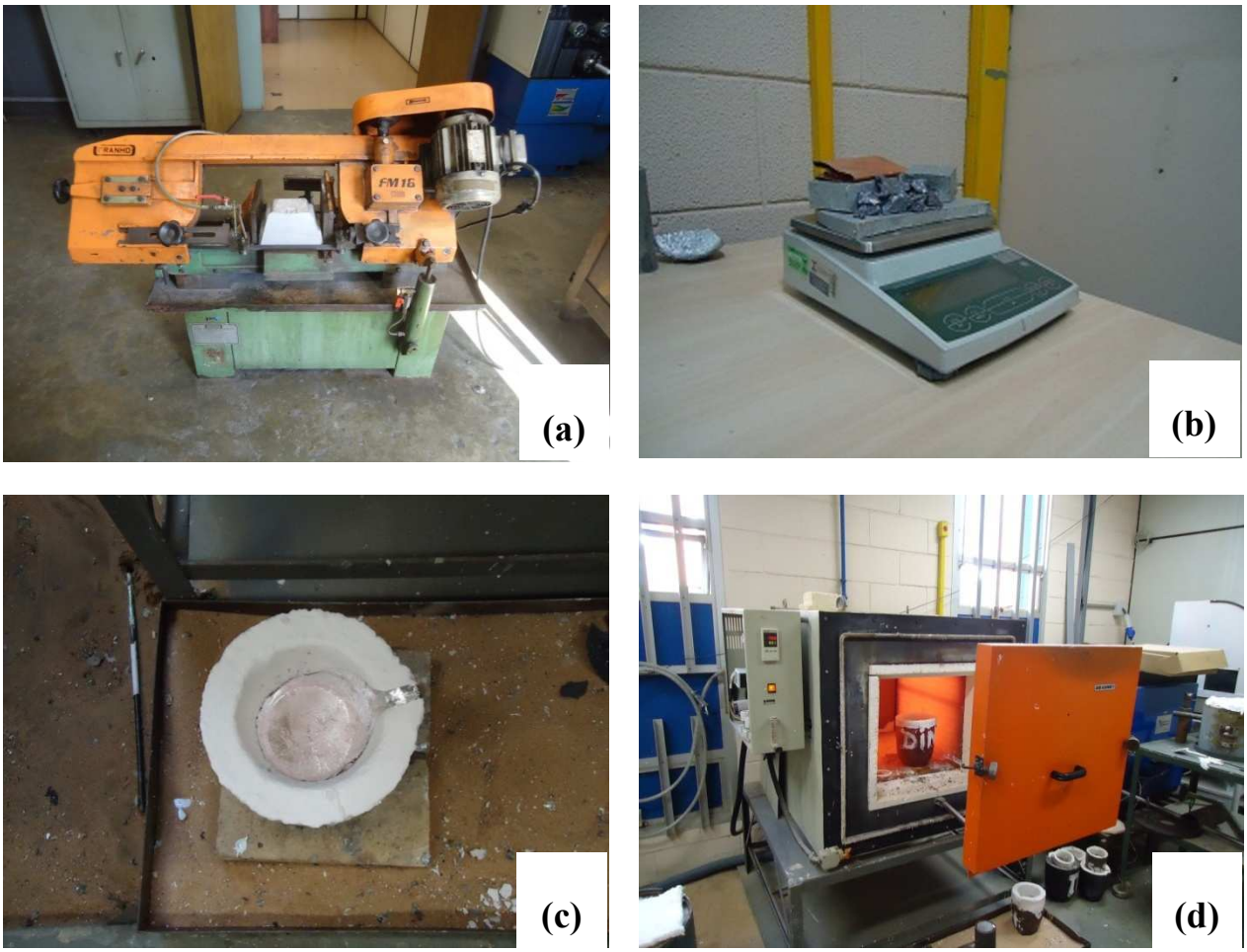


Figura 3.4. Equipamentos utilizados: (a) Serra Elétrica de Fita, (b) Balança Eletrônica de Precisão,(c) Cadinho de Carboneto de Silício e (d) Forno Elétrico Tipo Mufla.

(F) Lingoteira Bipartida: Primeiramente, utilizou-se uma lingoteira de aço inoxidável com diâmetro interno 50 mm, altura 110 mm e espessura de parede 5 mm com 06 (seis) pontos para monitoramento da temperatura nas posições 05; 10; 15; 30; 50 e 70 mm [Figura 3.5 (a)], as chapas molde de fundo são de aço carbono 1020 com espessura de 3 mm [Figura 3.5 (b)].

(a) (b)

Figura 3.5. Lingoteira bipartida com seis pontos de monitoramento (a) e chapa molde (b).

Posteriormente, foi desenvolvido novo projeto de lingoteira para continuidade do presente trabalho e montada a fim de atender características como: de facilidade de manuseio, eficiência e custo. O principal objetivo desse projeto de lingoteira é impedir a perda de calor pelas paredes laterais durante os ensaios. Neste sentido, o projeto foi desenvolvido em três aspectos. No primeiro, verificou-se um material para dificultar a saída de calor, sendo utilizado o aço inoxidável AISI310. A escolha desse material foi feita de forma comparativa em relação a outros tipos de aços e para manter os mesmos materiais usados na lingoteira anterior, com a finalidade de garantir a durabilidade, melhor isolamento térmico e evitar as perdas térmicas nas paredes laterais durante o processo de solificação. Em um segundo momento, verificou-se o aspecto de menor perda de calor lateral e optou-se por manter a espessura das paredes laterais da lingoteira, introduzindo-se também dois pinos fixos para facilitar a montagem da lingoteira. Finalmente, foi acrescentado um termopar em uma nova posição (20 mm) a fim de se realizar melhor monitoramento na aquisição dos dados de temperatura. Na Figura 3.6 apresenta-se o projeto da lingoteira bipartida e chapa molde desenvolvido no programa *Corel Draw*®.

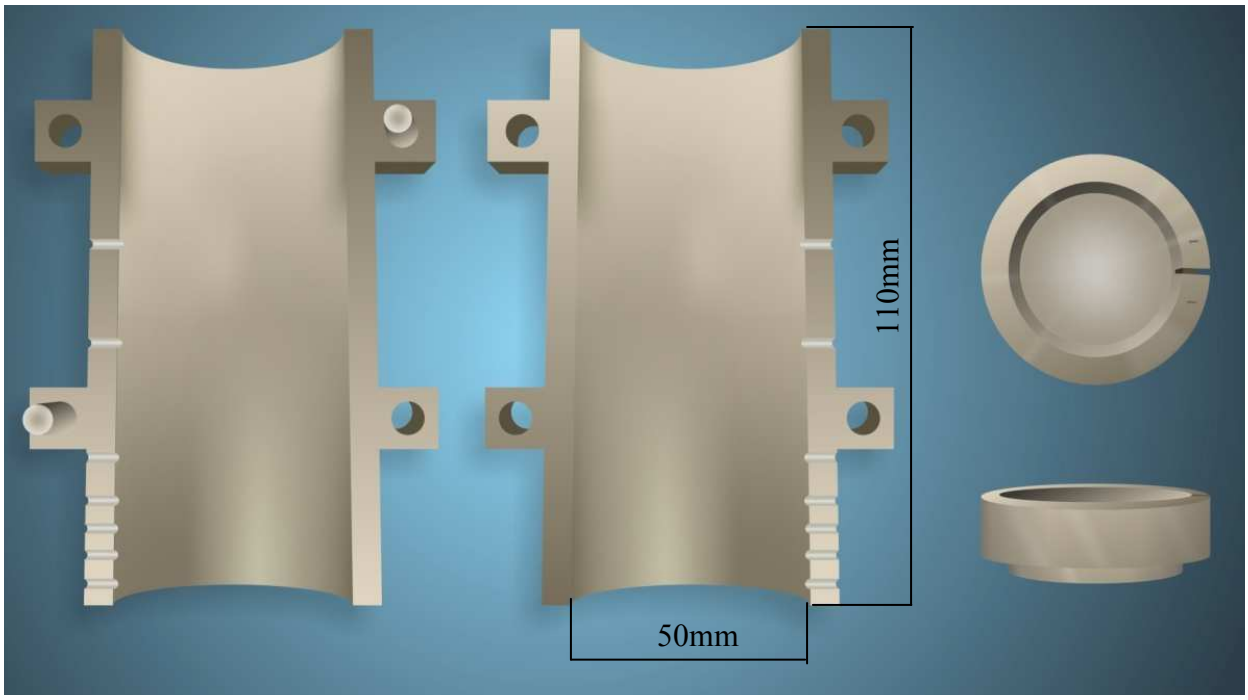


Figura 3.6. Projeto da lingoterira bipartida e chapa molde gerado pelo software *Corel Draw*®.

Na Figura 3.7 é possível visualizar a concretização do projeto da nova lingoteira em aço inox AISI 310. Na confecção da chapa molde em aço carbono 1020 foram mantidas suas dimensões originais com espessura de 3,0 mm para facilitar a condução de calor através desse componente. A preparação da chapa molde é de fundamental importância para avaliação do efeito da rugosidade superficial na resistência térmica da interface metal/molde. A rugosidade especificada foi a de uma superfície lisa (lixada) aproximando-se de uma superfície acabada de um molde metálico. As lixas utilizadas para a obtenção desse acabamento foram de 320#, 400# e 600# *mesh*.

Figura 3.7. Lingoteira utilizada nos experimentos de solidificação.

(G) Dispositivo (forno) de solidificação unidirecional ascendente vertical: [Figura 3.8] Os fornos projetados e utilizados na solidificação unidirecional ascendente são constituídos de resistências elétricas,montadas em uma peça refratária cilíndrica, com potência controlada, o que permitiu obter diferentes níveis de superaquecimento para o metal líquido. Para garantir um bom isolamento térmico a peça refratária que dá suporte às resistências elétricas encontra-se isolada do meio ambiente por uma camada de cimento refratário, o que dificulta a nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento durante o processo de solidificação. Seu principal objetivo é permitir a realização de um processo de solidificação unidirecional vertical no sentido ascendente. Este dispositivo possibilita a obtenção de uma faixa significativa de taxas de resfriamento, que produz também uma faixa significativa de espaçamentos dendríticos, em um mesmo lingote. Essa faixa torna possível a obtenção das relações funcionais, que descrevem a correlação entre espaçamentos dendríticos e variáveis térmicas de solidificação.

(H) Rotâmetro analógico: [Figura 3.8] 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 escoa através da câmara de refrigeração atingindo a chapa molde e controlando a vazão para todos os experimentos. Este

equipamentoapresenta incerteza na medição de ± 2% em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas límites da ordem de 70°C.

(I) Sistema de Aquisição de Dados: [Figura 3.8] Marca ALMEMO®, modelo 2290-8 E**,** com possibilidade de programação da leitura e aquisição dos dados térmicos com leitura direta em quarenta canais de entrada simultaneamente, todos com diferentes escalas de temperaturas e dois canais de saída, característica de extrema relevância, quando necessário monitorar diferentes posições do sistema em estudo.

(J) Termopares: Os tipos de termopares usados são identificados por letras segundo a I.S.A (*InstrumentSocietyofAmerica*)e adotados como padrão americano na ANSI C96 – 1964. As temperaturas foram registradas na interface metal/molde, com o auxílio de termopares tipo K, com bainha em aço inox 304 de 1 m de comprimento e diâmetro de 1,6mm. Tipo K: Chromel (+) e Alumel (–). Faixa de utilização: (0 a 1260) ^{o}C≡ (0,00 a 50,99) mV. Potência termoelétrica: (4,04 mV / 100^{o}C).

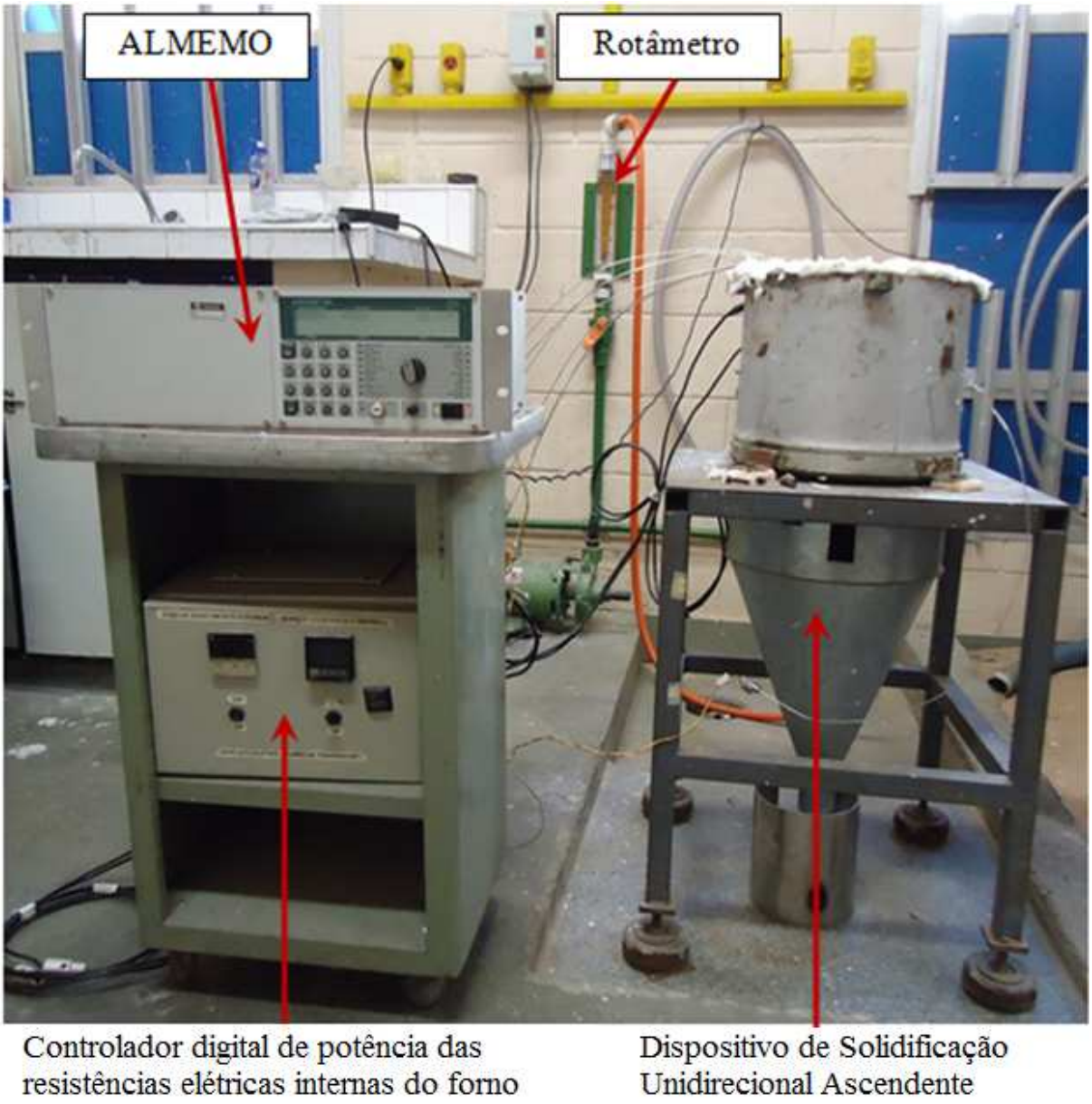


Figura 3.8. Equipamentos usados nos experimentos: Controlador digital de potência; Dispositivo de solidificação unidirecional ascendente vertical; Aquisição de dados (ALMEMO®) e Controlador da vazão (Rotâmetro analógico) de água utilizada nos experimentos.

(K) Haste em aço inoxidável: Revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização do banho por agitação.

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

(M) Garra metálica: Utilizada para introduzir e/ou retirar os cadinhos de dentro do forno durante as operações de fusão e vazamento do metal.

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

As ligas ternárias pertencentes ao sistema Al-Si-Cu A319.1 e A333.1, escolhidas como objeto de estudo neste trabalho, apresentam as seguintes concentrações nominais em massa de Silício: 5,5% e 9,0%; e em massa de Cobre 3,0%. Estas ligas foram produzidas em laboratório pelo cálculo do balanço de massas dos metais e passaram por dois critérios químicos de aferição da composição de soluto. O primeiro realizado através de análise química antes das medidas de microestruturas e outro antes da aferição de porosidade. Para estas análises químicas foram retiradasvárias amostras das ligas produzidas experimentalmente e utilizando técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X, que permite aferição adicional da composição final das ligas produzidas logo após a realização dos experimentos. No primeiro momento, faz-se a análise da composição antes das medições de espaçamentos microestruturais, a composição química de cada liga executada logo após a realização do experimento. As Figuras 3.9 e 3.10apresentam as fichas fornecidas pelo espectrômetro de fluorescência de raios-X, Figura 3.11, para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu, respectivamente. As análises químicas referentes às ligas deste trabalho apresentaram valores ligeiramente diferentes aos cálculos de balanço de massas dos metais. Essas diferenças, para as ligas analisadas neste trabalho, apresentaram limites inferiores a 5% da concentração nominal inicial (C_o) adotada, o que possibilita admitir os teores originais como válidos, já que nessas faixas de variação as propriedades termofísicasalteram-se pouco.

```
     ***  Results of Semi-Quantitative Analysis  ***   10-12-16 11:43

P#   JOB   CODE     SAMPLE NAME         FILE        File
  2 8:SCN AlSiCu Al5,5Si3Cu                  1612-A3


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

 Comp.   Meas. C.  Spectrum  Intensity   ResultsUnnormalized
                              (kcps)      (wt%)    (wt%)
Al                                       91.5247   91.5247
Si         Si08    Si-KA       4.4195    5.5913    5.5913
Cu         Cu00    Cu-KA      39.1040    2.7983    2.7983
Fe         Fe00    Fe-KA       0.4958    0.0856    0.0856
```

Figura 3.9. Ficha de resultados da análise química da liga Al-5,5%Si-3,0%Cu-0,08%Fe, segundoa técnica de espectrometria por fluorescência de raios-X.

```
     ***  Results of Semi-Quantitative Analysis  ***   10-03-22 11:18

P#   JOB   CODE     SAMPLE NAME         FILE        File
  2 8:SCN AlSiCu AlSiCuFe                    A7


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

 Comp.   Meas. C.  Spectrum  Intensity   ResultsUnnormalized
                              (kcps)      (mass%)   (mass%)
Al                                       88.5429   88.5429
Si         Si08    Si-KA       6.9579    8.6096    8.6096
Cu         Cu00    Cu-KA      38.0048    2.7437    2.7437
Fe         Fe00    Fe-KA       0.5956    0.1039    0.1039
```

Figura 3.10. Ficha de resultados da análise química da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu-0,10%Fe, segundo a técnica de espectrometria por fluorescência de raios-X.

Para a confirmação da composição química das ligas produzidas, amostras de todas as ligas preparadas em laboratórioforam analisadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, modelo Rigaku® RIX3100 (Figura 3.11). Por esta técnica, também foi realizada a análise do perfil de macrossegregação das ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu (Ensaios da

Tabela 3.2) nas 10 (dez) amostras cortadas no sentido transversal ao do fluxo de calor ao longo do comprimento do lingote solidificado unidirecionalmente e medidas nas duas faces, totalizando 20 medidas de macrossegregação. As amostras foram lixadas seqüencialmente por lixas de granulometria 100#, 220#, 320# e 400# *mesh*, e logo após submetidas a análise por espectrometria de fluorescência de raios-X. Para cada amostra foram feitas cinco medições em áreas diferentes para determinação da concentração média de soluto em cada posição do lingote.Esta análise é semi-quantitativa, pois compara os resultados analisados com os de um banco de dados prévio dos elementos puros, não utilizando um padrão próprio, para cada sistema de liga.

Figura 3.11. Espectrômetro de Fluorescência de Raios X, modelo Rigaku® RIX 3100.

3.3. DESCRIÇÃO DO DISPOSITIVO DE SOLIDIFICAÇÃO ASCENDENTE

O dispositivo de solidificação é formado essencialmente por um forno, cuja estrutura consiste em uma carcaça externa de aço carbono sem costura e possui formato combinado, na parte superior cilíndrico e na parte inferior cônico. Na base encontra-se o sistema de acoplamento das lingoteiras, necessariamente, utiliza-se lingoteiras com 50 mm de diâmetro por 110 mm de altura, e um furo central de entrada da água usada como líquido refrigerante do sistema de refrigeração. O dispositivo está montado sobre uma bancada de aço com pés estabilizadores

comercialmente conhecidos como “vibrastop”, amenizando os efeitos da vibração durante os experimentos, conforme mostra a Figura 3.12.

Figura 3.12. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.

Na parte interna, o forno apresenta um bom isolamento térmico evitando perdas de calor pelas laterais da lingoteira, impedindo a possibilidade de nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento. Possui revestimento interno de refratáriosque serve como suporte e delimitam espaços laterais para filamentos helicoidais de resistências elétricas, e sua potência é controlada através de sensores digitais de temperatura, que permitem obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. Na parte mais central do espaço interno coloca-se a lingoteira, que servirá para comportar o metal fundido. O sistema de refrigeração do dispositivo é formado por um duto, que se localiza na parte central inferior do forno onde fica o conjunto da lingoteirae chapamolde, possibilitando que o fluido de refrigeração alcance o fundo da chapa molde, ou seja, diretamente na interface superficial de refrigeração da chapa molde localizada na base da lingoteira. Dessa forma, gera-se um processo de solidificação unidirecional verticalascendente.

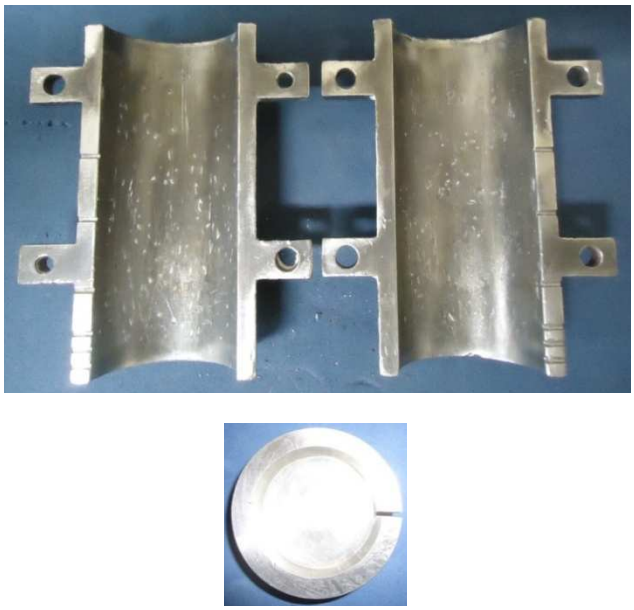
A Figura 3.13 mostra os refratários usados para dar suporte às resistências elétricas, bem como, a lingoteira, chapa molde e conjunto de termoparesmontados no dispositivo de solidificação ascendente vertical antes do experimento.

Figura 3.13. Parte interna do dispositivode solidificação unidirecional vertical ascendente.

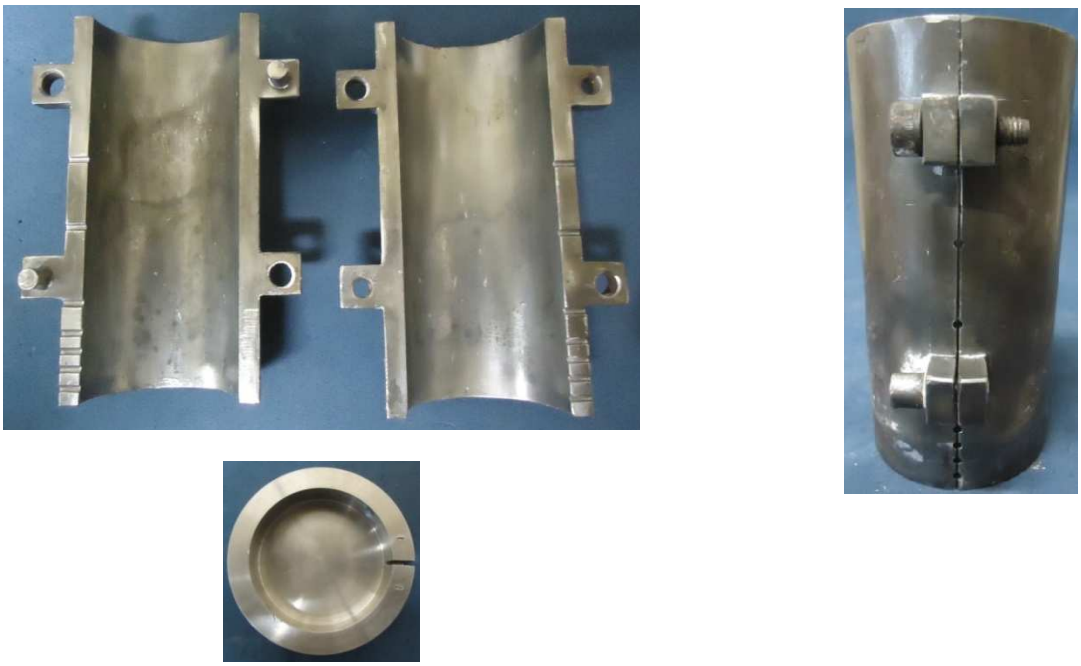
O aparato experimental de solidificação unidirecional vertical ascendente mostrado na Figura 3.12 foi desenvolvido dentro do Grupo de Pesquisa de Solidificação (GPS) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Inúmeros trabalhos de pesquisa foram desenvolvidos pelo grupo GPS – UNICAMP, utilizando este aparato e metodologia [Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Osório, 2004; Ferreira, 2004; Rosa, 2004; Peres, 2005; Spinelli, 2005; Boeira, 2006; Osório *et al.*, 2007; Silva, 2011; Canté, 2009; Goulart, 2010; Moutinho, 2012].Primeiramente, o experimento foi monitorado por seis termopares do tipo K posicionados em pontos específicos ao longo da lingoteira e, posteriormente, utilizou-selingoteira com entrada para sete termopares, como mostra a Figura 3.14 (a) e (b). Esses termopares são conectados a um sistema de aquisição de dados marca ALMEMO®, modelo 2290-8 E**,** com possibilidade de programação da leitura e aquisição dos dados térmicos com leitura direta de até quarenta canais de entrada simultaneamente ao longo do tempo, todos com diferentes escalas de temperaturas e dois canais de saída, característica de extrema relevância para os experimentos, quando

necessário monitorar diferentes posições do sistema proposto para o estudo. Através desse sistema montado faz-se o registro das leituras obtidas nos termopares e, assim, o perfil térmico concernente à solidificação das ligas é construído.

As lingoteiras utilizadas possuem diâmetro interno de 50 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 5mm de aço inoxidável AISI 310e as chapas molde têm espessura de 3 mm. Esses componentes foram introduzidos no interior do forno vertical ascendente para receber o metal líquido permitindo a solidificação no seu interior. As lingoteiras possuem, na lateral, furos de 1,8 mm de diâmetro utilizados para a passagem dos termopares que registram a evolução das temperaturas do metal. A Figura 3.14 (a) apresenta a lingoteira com seis furos e a Figura 3.14 (b) lingoteira com sete furos, com as respectivas chapas molde utilizada na realização dos experimentos. Na primeira lingoteira utilizou-se 6 (seis) pontos (posição dos termopares: 5, 10,15, 30, 50, 70 mm)e 7 (sete) pontos para a outra (posição dos termopares: 5, 10,15, 20, 30, 50 e 70 mm) para monitoramento das temperaturas.No dispositivo ascendente, a extração de calor é realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água.



(a)



(b)

Figura 3.14. Lingoteira de aço inoxidável AISI-310 com dimensões de 50 mm de diâmetro interno e comprimento de 110 mm, montada com pontos de monitoramento de temperatura: (a) Seis entradas para termopar e (b) Sete entradas para termopar.

A escolha da lingoteira baseou-se nos materiais utilizados em ensaios preliminares, a fim de dar continuidade aos experimentos nos quais seriam destinados os próximos lingotes solidificados. No presente trabalho, utilizou-se dois tipos de chapa molde, uma de aço carbono SAE 1020 e outra de inoxidável AISI 310, ambas 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 SAE 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. Como conseqüência, espera-se também um reflexo dessa maior variação nas propriedades mecânicas obtidas. As chapas molde em aço inoxidável foram

usadas para, em alguns casos, permitir a obtenção de uma faixa de menores taxas de resfriamento durante a solidificação, com o objetivo de investigação da transição colunar/equiaxial (TCE).

O metal líquido é monitorizado termicamente, padronizando-se o acionamento do sistema de refrigeração a água. Quando se atinge o superaquecimento de 5% em relação à temperatura *liquidus*das ligas estudadas a refrigeração é acionada. A fonte extratora de calor é uma chapa molde circular de aço carbono SAE 1020 com 3mm de espessura, colocada na base da lingoteira para servir de meio material para separar a liga metálica do fluido de refrigeração. O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente deste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 3.15.

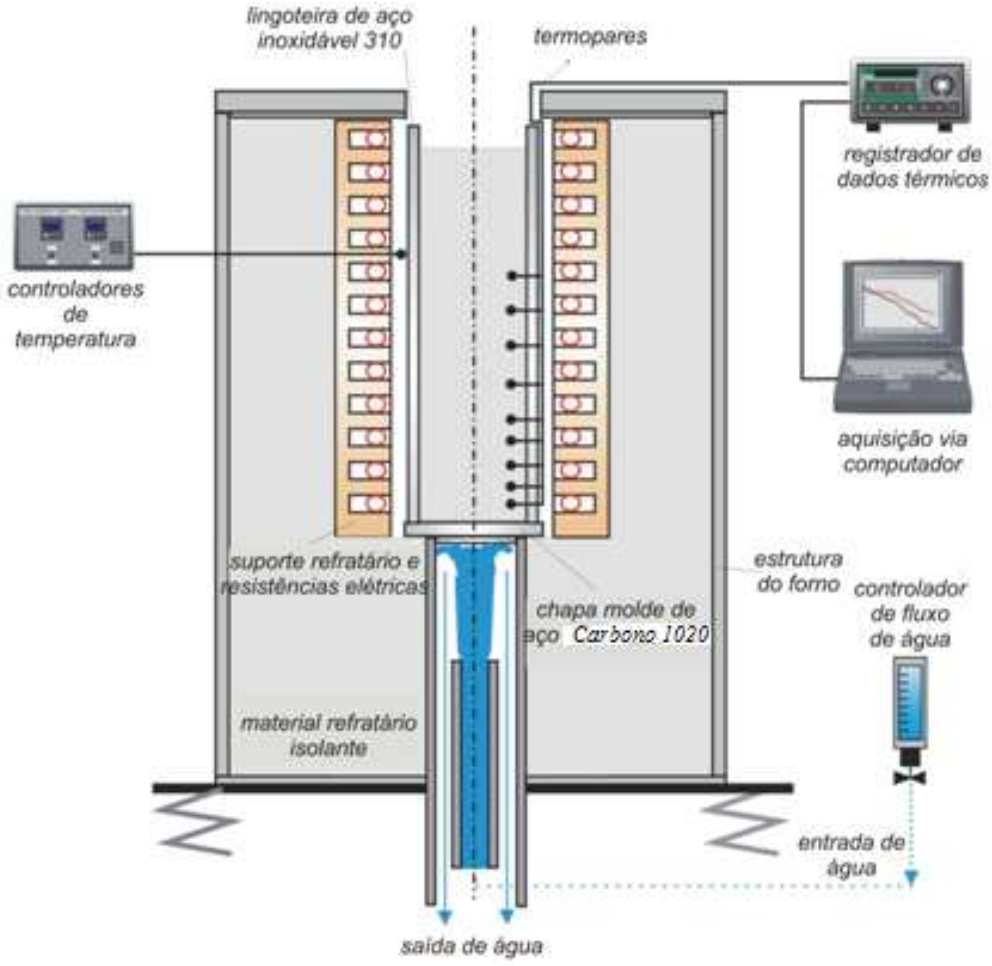


Figura 3.15. Representação esquemática do dispositivo de solidificação vertical ascendente (Adaptado de Rosa 2007).

3.4. ENSAIOS REALIZADOS

Foram realizados no total, 29 (vinte e nove) experimentos, com as ligas hipoeutéticas do sistema Al-Si-Cu (Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu), sendo 05 (cinco) utilizados para a investigação da composição química; transição colunar-equiaxial, medidas de espaçamentos dendríticos primário, secundário e terciário; macrossegregação e microporosidade; 08 (oito) utilizadas para teste utilizando chapa molde aço inox e aço carbono; 08 (oito) apresentaram diferenças nas análises de composição e o restante, 08 (oito) foram detectados problemas durante os experimentos, como perda de termopar nos registros térmicos, fuga lateral de temperatura pelo uso incorreto de alumina na lingoteira, rechupe acentuado por falha de vedaçãocom alumina, refino de grãos devido àcontaminação de titânio no laboratório.

A Tabela 3.2 apresentaa relação dos experimentos de solidificação unidirecional realizados com a indicação dos experimentos analisados, o dispositivo utilizado, a composição nominal da liga, os resultados da análise por fluorescência de raios-X, as temperaturas de aferição térmica da linha *liquidus* (T_L) e da linha *solidus* no equilíbrio (T_S), do vazamento no início do experimento (T_V) com o respectivo percentual do superaquecimento acima da temperatura *liquidus* ($\Delta T\%$); e as condições do experimento: Quantidade de termopares utilizados no experimento, macroestrutura obtida com os defeitos visuais apresentados nos lingotes solidificados, devido aos efeitos de contração do metal e a situação do lingote para este trabalho.

Para as ligas do sistema Al-Si-Cu foi parametrizado um superaquecimento de até 5% da temperatura *liquidus* correspondente a cada liga. O termopar de referência, para verificação da temperatura de início dos experimentos foi o termopar na posição 05 mm da interface entre o metal líquido e a câmara refrigerada para todas as ligas analisadas para o dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente. As amostras retiradas nos ensaios 1, 3, 28 e 29 da Tabela 3.2, foram realizados com o objetivo de procurar a transição colunar-equiaxial, bem como, análise de composição e medidas as microestruturas dendriticas. Para as amostras retiradas nos ensaios 4, 28 e 29 da Tabela 3.2, foram realizadas análises do perfil de macrossegregação e medido percentual de porosidade.

Tabela 3.2. Ensaios experimentais realizados para as ligas do sistema Al-Si-Cu.

Ensaio	Data	Composição	Chapa molde	Temperaturas (ºC)				Condições experimento		
				T_L (ºC)	T_S(ºC)	T_V(ºC)	ΔT(%)	Termop. Quant.	Macro	Situação
1	09/01/2009	Al9Si3Cu	Aço carbono	592,07		622	5,0	Seis	Direcional	Analisado
2	13/01/2009	Al5,5Si3Cu	Inox	617	542,1	622	0,8	Seis	Direcional	Teste
3	14/01/2009	Al9Si3Cu	Aço carbono	592,07		622	5,0	Seis	Direcional	Analisado
4	19/01/2009	Al9Si3Cu	Aço carbono	592,07		622	5,0	Um	Direcional	Analisado
5	26/01/2009	Al5,5Si4Cu	Aço carbono	613,80	531,40	620	1,0	Seis	Falha termopar	--
6	26/01/2009	Al5,5Si4Cu	Aço carbono	613,80	531,40	620	1,0	Um	Falha termopar	--
7	27/01/2009	Al5,5Si4Cu	Inox	613,80	531,40	620	1,0	Seis	Rechupe	--
8	28/01/2009	Al5,5Si4Cu	Inox	613,80	531,40	620	1,0	Seis	Direcional	Teste
9	29/01/2009	Al5,5Si4Cu	Aço carbono	613,80	531,40	620	1,0	Seis	Direcional	Al7Si2Cu
10	30/01/2009	Al5,5Si4Cu	Inox	613,80	531,40	620	1,0	Seis	Direcional	Teste
11	30/01/2009	Al5,5Si4Cu	Aço carbono	613,80	531,40	620	1,0	Um	Direcional	Al7Si2Cu
12	02/02/2009	Al5,5Si4Cu	Aço carbono	613,80	531,40	620	1,0	Um	Direcional	Al7Si2Cu
13	02/02/2009	Al6,5Si3Cu	Aço carbono	610,10	479,35	616	1,1	Seis	Fuga Lateral	--
14	03/02/2009	Al6,5Si3Cu	Aço carbono	610,10	479,35	616	1,1	Seis	Direcional	Teste
15	03/02/2009	Al6,5Si4Cu	Aço carbono	606,70	531	613	1,0	Um	Fuga Lateral	--
16	04/02/2009	Al6,5Si4Cu	Aço carbono	606,70	531	613	1,0	Um	Direcional	Teste
17	05/02/2009	Al6,5Si4Cu	Inox	606,70	531	613	1,0	Seis	Direcional	Teste
18	05/02/2009	Al6,5Si4Cu	Inox	606,70	531	613	1,0	Um	Direcional	Teste

19	01/09/2010	Al5,5Si3Cu	Aço carbono	617	542,1	628	1,8	Seis	Direcional	Al7,5Si2Cu
20	16/09/2009	Al5,5Si3Cu	Aço carbono	617	542,1	627	1,6	Seis	Direcional	Al10,5Si3Cu
21	25/11/2009	Al6,5Si4Cu	Inox	606,70	531	613	1,0	Seis	Direcional	Teste
22	23/03/2010	Al5,5Si4Cu	Aço carbono	613,80	531,40	620	1,0	Seis	Direcional	Al6Si2Cu
23	06/05/2010	Al5,5Si4Cu	Aço carbono	613,80	531,40	620	1,0	Seis	Direcional	Al6,5Si2Cu
24	28/05/2010	Al8Si3Cu	Aço carbono			636		Seis	Direcional	Al11Si3Cu
25	21/08/2010	Al5,5Si3Cu	Aço carbono	617	542,1	628	1,8	Seis	Refino	--
26	21/08/2010	Al5,5Si3Cu 1Fe	Aço carbono	617	542,1	630	2,1	Seis	Refino	--
27	16/09/2010	Al6,5Si3Cu	Aço carbono	610,10	479,35	620	1,6	Seis	Refino	--
28	22/09/2010	Al7,5Si3Cu	Aço carbono	603,03		626	4,0	Seis	Direcional	Analisado
29	09/11/2010	Al5,5Si3Cu	Aço carbono	617	542,1	632	3,0	Seis	Direcional	Analisado

3.4.1. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO

As variáveis térmicas de solidificação (h_g, V_L, $\dot{T}$ e G_L) foram determinadasexperimentalmente através dos dados gerados pelas curvas de resfriamento, a partir do registro das temperaturas medidas pelos termopares durante a evolução do processo de solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

i. Apoiada no método de diferenças finitas, foram feitas simulações numéricas, e utilizando confronto dos perfis térmicos e experimentais, os coeficientes transitórios de transferência global de calor metal/fluido de refrigeração (h_g) foram determinados a partir dos arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas (Ferreira *et al.*, 2004 e 2005). As curvas de resfriamento experimentais foram comparadas com aquelas simuladas numericamente e o coeficiente h_g, extraído do melhor ajuste entre curvas experimentais e simuladas. O método numérico utilizado acopla campos de concentração e temperatura em sua solução. O tratamento matemático da convecção no líquido foi incluído no sentido de prever os efeitos da convecção térmica e da convecção de soluto, presentes durante a solidificação.

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

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

iv. Os gradientes térmicos (G_L), para todas as ligas analisadas, foram obtidos pelo quociente da taxa de resfriamento ($\dot{T}$) e as velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (V_L), isto é, $G_L = \dot{T} / V_L$.

A Figura 3.16 representa de forma esquemática os procedimentos aplicados para determinar V_L e $\dot{T}$.

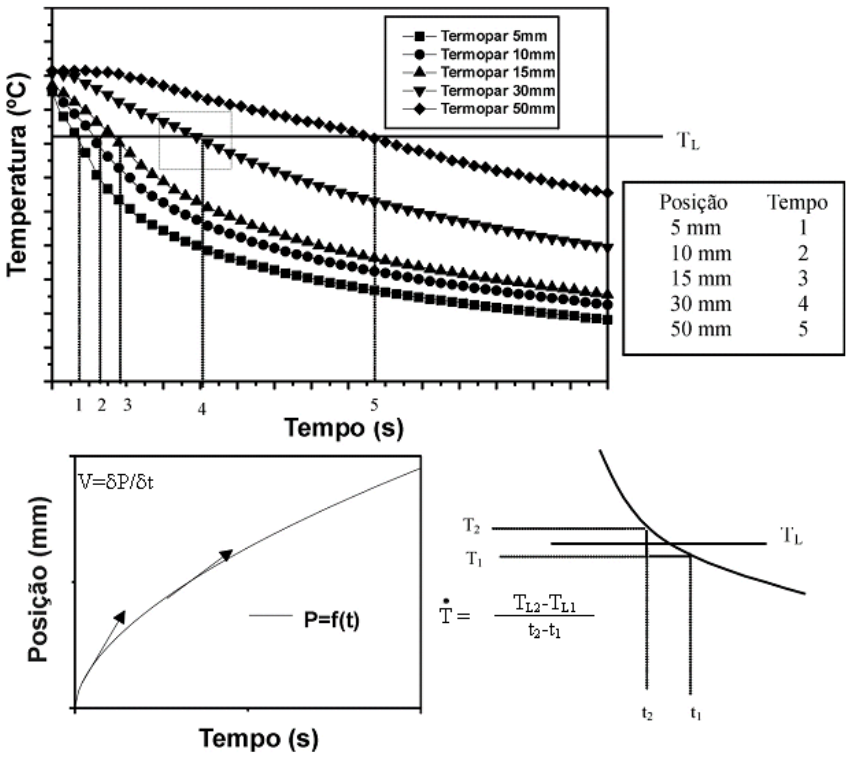


Figura 3.16. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas [Boeira, 2007]

3.5. CARACTERIZAÇÕES MACRO E MICROESTRUTURAIS

3.5.1. DESMOLDAGEM

A desmoldagem consiste na retirada do lingote solidificado, se possível, sem danificar os termopares. Após o total resfriamento do lingote, retira-se a coquilha, com o lingote solidificado, do dispositivo de solidificação e, sequencialmente, extraem-se os termopares para uso posterior. Estes procedimentos garantem a integridade da amostra e antecipa o preparo metalográfico do lingote. Nas etapas seguintes efetua-se o seccionamento longitudinal a fim de obter a macroestrutura e, posteriormente, os cortes transversais necessários para as análises subseqüentes. Pode-se afirmar com precisão que os experimentos de solidificação unidirecional ascendente ocorreram adequadamente quando obtem-se a macroestrutura do lingote produzido. Por outro lado, as microestruturas permitem investigar a influência das variáveis de solidificação na constituição estrutural das ligas metálicas.

3.5.2. PROCEDIMENTOS METALOGRÁFICOS PARA OBTENÇÃO DAS MACROESTRUTURAS

Após a obtenção dos perfis térmicos, os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente ao meio na serra de fita, Figura 3.17 (a), sendo uma das partes utilizada para caracterização macroestrutural e, seccionados transversalmente na ISOMET® 4000, Figura 3.17 (b), para caracterização microestrutural e análise de composição, com a outra metade, foram investigadas a macrossegregação e porosidade. Para a investigação macroestrutural, lixam-se as amostras com lixas folhas de granulometria variando de 100# até 600# *mesh*. Em seguida, a superfície lisa recebe ataque químico através de uma solução aquosa com a seguinte composição:

15 ml HNO_3, 10 ml HCl, 05 ml HF e 70 ml H_2O (solução de Keller) [Metals Handbook, 1998], o tempo de ataque é de aproximadamente 30". O resultado do ataque químico é a revelação da macroestrutura, utilizada para conferir a direcionalidade da solidificação, a morfologia estrutural e, principalmente, a verificação da transição colunar/equiaxial (TCE).

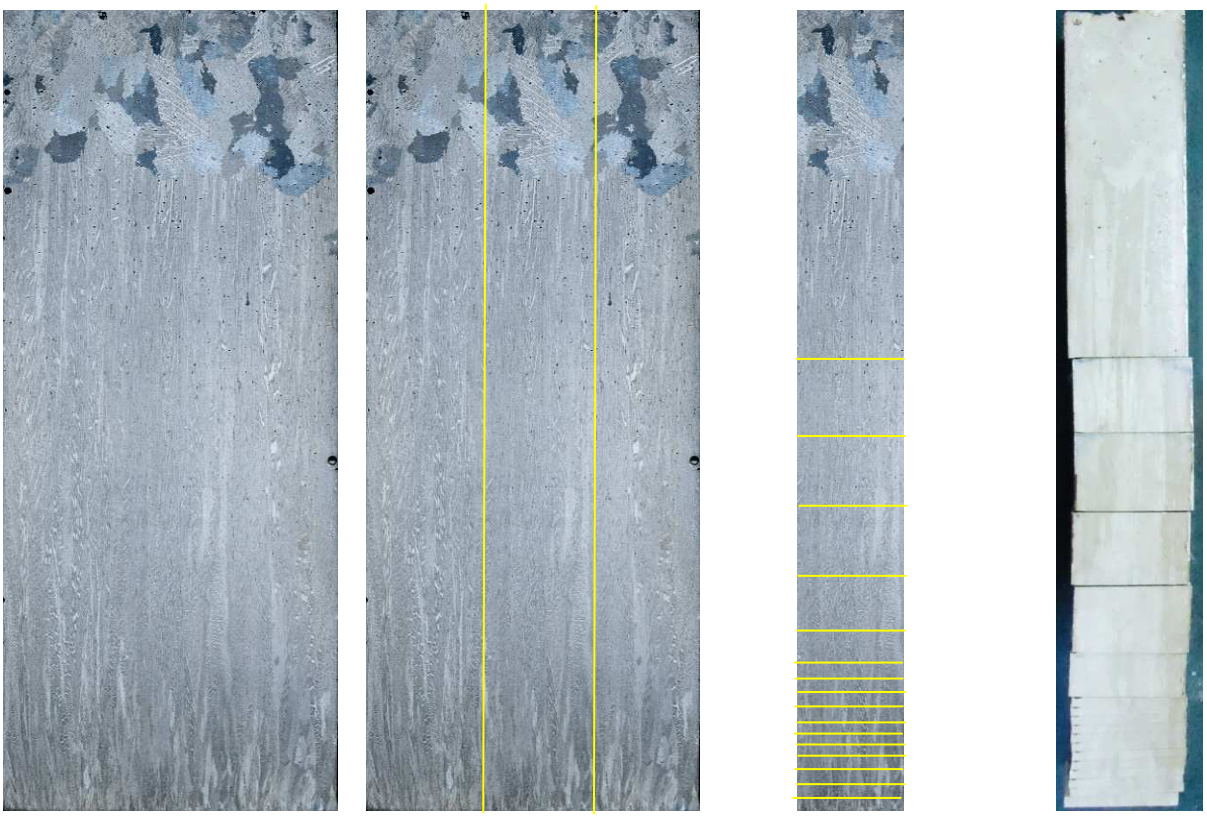
(a) (b)

Figura 3.17. Preparação para macroestrutura e microestruturas: (a) Corte longitudinal da serra de fita para macroestrutura e (b) Cortes transversais na ISOMET® 4000 para microestrutura.

Para a análise de composição e microestruturas, realizam-se cortes específicos longitudinais e transversais. A Figura 3.18 mostra a representação esquemática dos procedimentos realizados para obtenção das amostras a fim de verificar a composição, nota-se que na Figura 3.18 (a), o lingote cilíndrico já seccionado ao meio, apresenta macroestrutura tipicamente colunar/equiaxial e nas etapas seguintes, Figura 3.18 (b) (c) e (d), constata-se a seqüência da marcação e retirada das amostras usadas para análise de composição. As amostras são devidamente seccionadas de 1 em 1 mm desde a base até a posição 26 mm, além de cortes nas posições 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm, 70 mm e 80 mm. Depois destes procedimentos, lixam-se as duas faces das amostras com lixas folhas de granulometria de 400# e 600# *mesh* e, utilizando técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X, obtem-se a composição nas duas faces de cada amostra.

Os cortes foram feitos em serra de precisão ISOMET® 4000, Figura 3.19 (a) e (b), comrotação de corte ajustável de até 200 rpm a 5000 rpm, carga de corte regulável de 100 g até

1000 g, precisão de avanço de corte de 0,1 mm; taxa de alimentação de 1,27 mm/min a 19 mm/min, tensão bivolt 110V/220V, eficiente sistema de refrigeração do corte baseado, proporcionalmente, em líquido refrigerante e água. Usou-se disco de corte de diamente, Buehler® Série 15 HC diamond 10,2 mm x 0,3 mm. De acordo com informações técnicas, para uma elevada durabilidade do disco de corte, adota-se uma taxa de alimentação de 2,5 mm/min e rotação do disco de 4000 rpm.



(a) (b) (c) (d)

Figura 3.18. Representação esquemática para obtenção das amostras para composição e microestruturas: (a) Macroestrutura da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente; (b) Marcação dos cortes longitudinais para obtenção de amostras para metalografia; (c) Marcação dos cortes transversais para obtenção de amostras para metalografia; e (d) Amostras cortadas transversalmente antes do embutimento.

A Figura 3.19 apresenta as amostras seccionadas e detalhe da amostra na posição 40 mm (A40) preparada para ser analisada no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X. Vale ressaltar, que os seccionamentos das amostras para análise de composição e caracterização das microestruturas, concentram-se na parte mais central do lingote.

(a) (b)

Figura 3.19. Amostras seccionadas da base até posição 26 mm, de 1 em 1 mm, cortes nas posições 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm, 70 mm e 80 mm (a) e detalhe de uma amostra preparada para análise de composição na posição 40 mm (b).

3.5.3. PROCEDIMENTOS METALOGRÁFICOS PARA OBTENÇÃO DAS MICROESTRUTURAS

Após os cortes, identificam-se as amostras enumerando-as com a posição a ser analisada em relação à interface metal/molde, faz-se o embutimento para posterior análise metalográfica. O embutimento pode ser feito a quente ou frio. Neste estudo, todas as ligas foram embutidasa quente utilizando resina acrílica. Depois das amostras embutidas, lixam-se seqüencialmentecom lixas de granulometria 100#, 220#, 320#, 400#, 600# e 1200#*mesh* em lixadeiras rotativas, sendo a limpeza das amostras realizadas em ultrassom. Na troca de lixa, o sentido de lixamento foi rotacionado em 90^{o} em relação aos riscos deixados pela lixa anterior, até alcançar superfície lisa uniforme em todas as etapas de lixamento.

Com as amostras lixadas e limpas, novamente no ultrassom, elas são polidas com abrasivo (pasta de diamante) desde6μm, passando por 3μm e 1μm, até finalizar com ¼ μm. O polimento também é 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 NaOH 5% (Hidróxido de Sódio) [Metals Handbook, 1998] por um tempo de aproximadamente 2'10" cada amostra.

Em seguida, efetivam-se análises microscópicas com auxílio do sistema de processamento de imagens *Neophot* 32 (*Carl Zeiss*®, *Esslingen*, *Germany*) e LeicaQuantimet® 500 MC (Leica*Imaging Systems Ltd*, *Cambridge*, *England*), conforme mostra a Figura 3.20.

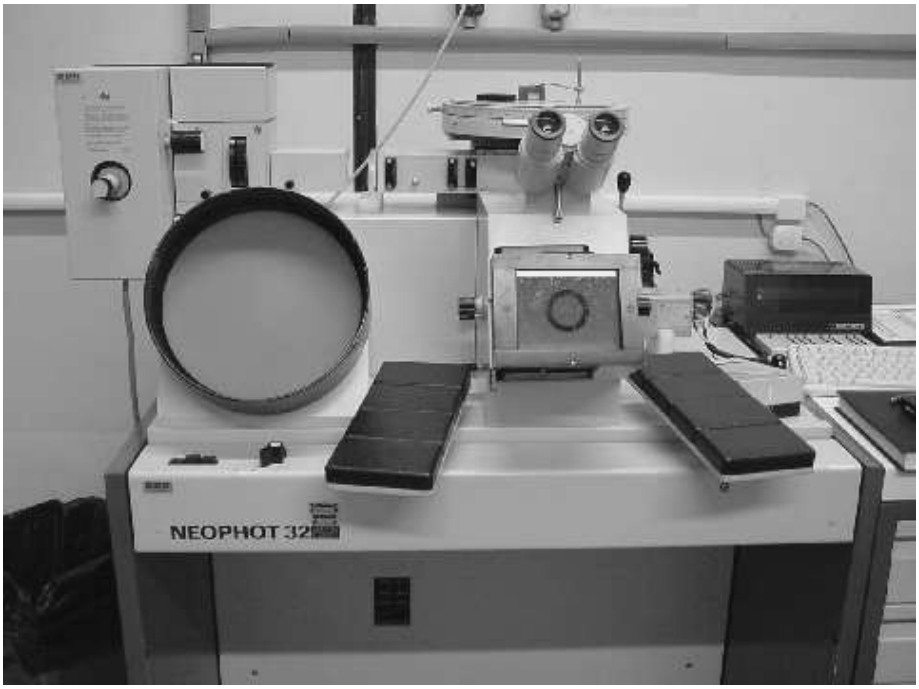


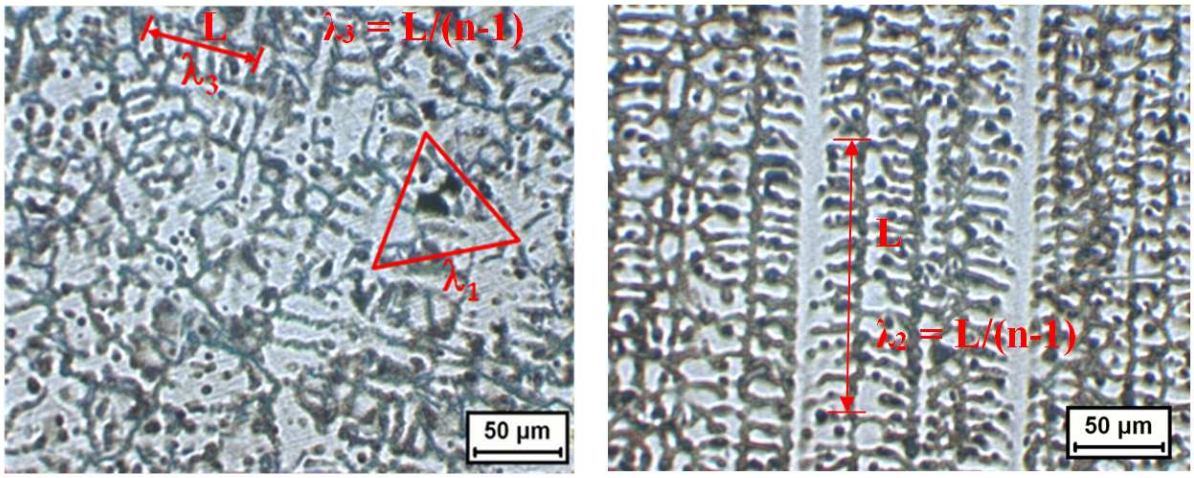
Figura 3.20. Microscópio óptico *Neophot* – 32.

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem um crescimento bastante irregular das dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo, utiliza-se o método do triângulo [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 3.21 (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. Executam-se, em média, 30 (trinta) medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obtem-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 3.21 (b). O procedimento utilizado foi o proposto por McCartney e Hunt [McCartney e Hunt, 1981], que sebaseia em calcular o valor de λ_2 pela média das distâncias entres os braços secundários adjacentes. Para esta medida, utiliza-se também, em média, trinta medidas para cada posição considerada.

Os valores dos espaçamentos dendriticos terciários (λ_3) foram medidos utilizando-se o mesmo método de medição dos espaçamentos secundários, conforme o esquema da Figura 3.21 (a). Essas ramificações surgem no mesmo sentido de crescimento dos braços dendríticos primários. Foi obtida uma amostragem de 20 medições para cada uma das seis posições escolhidas para as ligas ternárias de Al-Si-Cu.



(a) (b)

Figura 3.21. Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_1e λ_3; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_2.

3.6. PROCEDIMENTOS PARA MACROSSEGREGAÇÃOE MICROPOROSIDADE

Com uma das metades do lingote, pode-se analisar a macrossegregação e microporosidade. Depois de constatada a direcionalidade do lingote em estrutura colunar, providencia-se o seccionamento, no sentido transversal ao sentido do fluxo de calor. Os cortes das amostras são equidistantes em 10 mm cada (Figura 3.22), obtêm-se cerca de 10 amostras, as posições analisadas são: 00 mm, 10 mm, 20 mm, 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm, 70 mm, 80 mm, 90 mm e 100 mm. Depois de seccionadas, lixam-se as amostras para retirada de possíveis imperfeições superficiais. As lixas utilizadas são para materiais não ferrosos com granulometrias 100#, 220#, 320#, 400# e 600# *mesh* e posteriormente polidos com lixa de granulometria de 1μ#. As peças polidas foram submetidas a limpeza por ultrassom para evitar a rápida formação de óxido na superfície tratada. Com este procedimento, preparam-se as duas faces para análise da composição da liga via Espectometria por Fluorescência de Raios-X e, posteriormente, medidas de porosidade. Após as medidas experimentais, faz-se o levantamento dos perfis de concentração de soluto, ou seja, analise de composição do Alumínio, Silício, Cobre e Ferro. Com estas medidas, plotam-se gráficos dos perfis de concentração de soluto, faz-se as devidas análises de macrossegregação.

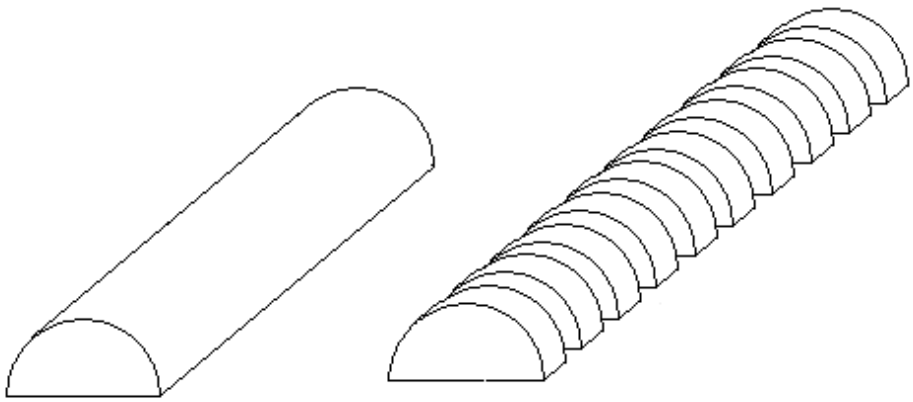


Figura 3.22. Arranjo geométrico dos cortes transversais realizados para macrossegregação e porosidade.

Para medir porosidade, usa-se a técnica denominada picnometria [Bueno, 1980], que é um processo de comparação das massas específicas relativas do sólido e do líquido, ou seja, mede-se a massa específica aparente dos sólidos. 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. Entretanto, a literatura também apresenta outras formas para medir porosidade, por exemplo, a norma ISO (ISO Standard 3369).

A Figura 3.23 descreve esquematicamente o processo de medição da massa especifica aparente do sólido.

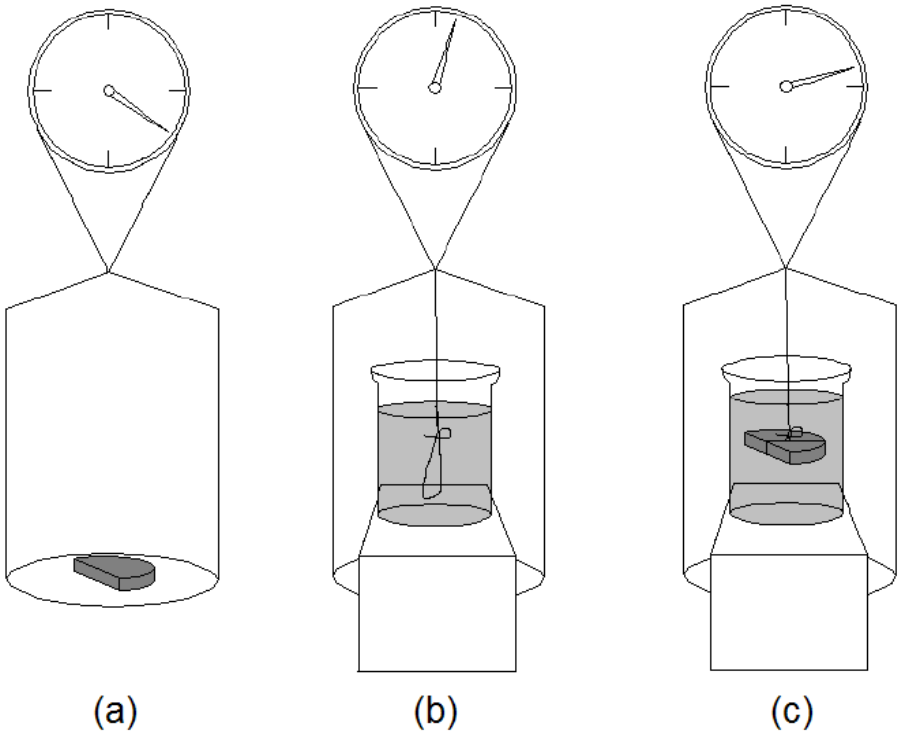


Figura 3.23. Representação esquemática do procedimento picnométrico empregado para medir a massa específica aparente do sólido, as etapas são distribuídas em: (a) peso da amostra a seco; (b) peso do aparato imerso e (c) peso da amostra imersa no fluido.

O procedimento picnométrico é o mais simples, efetivo e barato método para estimar a porosidade de amostras de metal fundido [McClain *et al.*, 2000]. A técnica é fundamentada 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". Na literatura, muitos pesquisadores realizaram medidas usando esta técnica: Lee [Lee *etal.*, 1990], Suri [Suri *et al.*, 1994],Voller [Voller, 1997], Boeira [Boeira, 2006] e [Moutinho, 2012]. A utilização da norma ASTM B 311-02 dá-se em virtude do intervalo de reprodutibilidade citado, de 0,03 g/cm^3 para amostras de mais de 5gramas. Isto corresponde a uma porcentagem de poros de 0,5%, encontrando-se assim, na mesma ordem de grandeza de produtos fundidos.

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

$$P = P' + E\,, \tag{3.1}$$

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

$$E = \rho_L . V_A . g\,, \tag{3.2}$$

sendo:

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

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

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

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

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

g: aceleração da gravidade (m/s^2);

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

$$V_A = \frac{P}{\rho_A . g}, \tag{3.3}$$

O peso aparente da amostra é dado pela diferença entre o peso da amostra imersa no fluido (Figura 3.22 (c)) e o peso do aparato quando imerso no fluido (Figura 3.22 (b)).

$$P' = P_{A+f} - P_f, \tag{3.4}$$

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

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

Substituindo as equações 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:

$$\rho_A = \rho_L \frac{P_A}{P_A - \left(P_{A+f} - P_f\right)}, \tag{3.5}$$

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

$$\%Poros = \frac{\rho_t - \rho_A}{\rho_t} \times 100, \tag{3.6}$$

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

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

A determinação da densidade teórica pode ser tanto proveniente de medidas experimentais [Viswanathan, 1998] quanto de resultados de cálculos analíticos [Suri, 1994; Fuoco, 1994; McClain, 2000]. No entanto, uma combinação do perfil de macrossegregação desenvolvido e das frações volumétricas de cada fase presente, dada pelo ThermoCalc®, indica um valor de densidade teórica em cada etapa do cálculo numérico. A inserção das frações de cada fase e sua consideração nos cálculos de densidade teórica previne resultados de frações volumétricas negativas [Voller, 1995].

Para a tomada das massas necessárias utilizou-se uma balança analítica com capacidade de pesagem de 10 a 210g 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 (Reaprovada em 2002). Visualiza-se o dispositivo picnométrico montado na Figura 3.24.

Figura 3.24. Dispositivo picnométrico, conforme norma ASTM B 311-93.

O fluido utilizado foi água destilada e a temperatura do ambiente foi registrada a cada início e fim de medida, pois a densidade da água varia em função da temperatura. O recipiente utilizado para conter a água foi um copo Becker de vidro Pirex® 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.

Para o cálculo da densidade teórica, utilizam-se os dados experimentais da densidade aparente já determinados, sendo assim, pode-se estimar a porosidade aplicando a expressão (3.6), a partir da determinação das densidades aparente e teórica de cada amostra.Estaexpressão depende não somente da concentração local de soluto, mas também do número de fases envolvidas, sua composição e suas respectivas frações. As fases envolvidas e suas frações volumétricas para um determinado nível de concentração local, são disponibilizadas pelo ThermoCalc (interface TTAL5) usando o modelo de Scheil. A Figura 3.25 apresenta o caminho da solidificação, gerado a partir do *software*Termocalc na interface TTAL5, da sexta amostra experimental da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu. Esses diagramas fornecem os dados necessários referentes aos caminhos de solidificação das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu, permitem a visualização das fases presentes e temperaturas de transformações das ligas para cada amostra e, desta forma, faz-se os respectivos cálculos de densidades teóricas desde a fase líquida até a fração sólida.

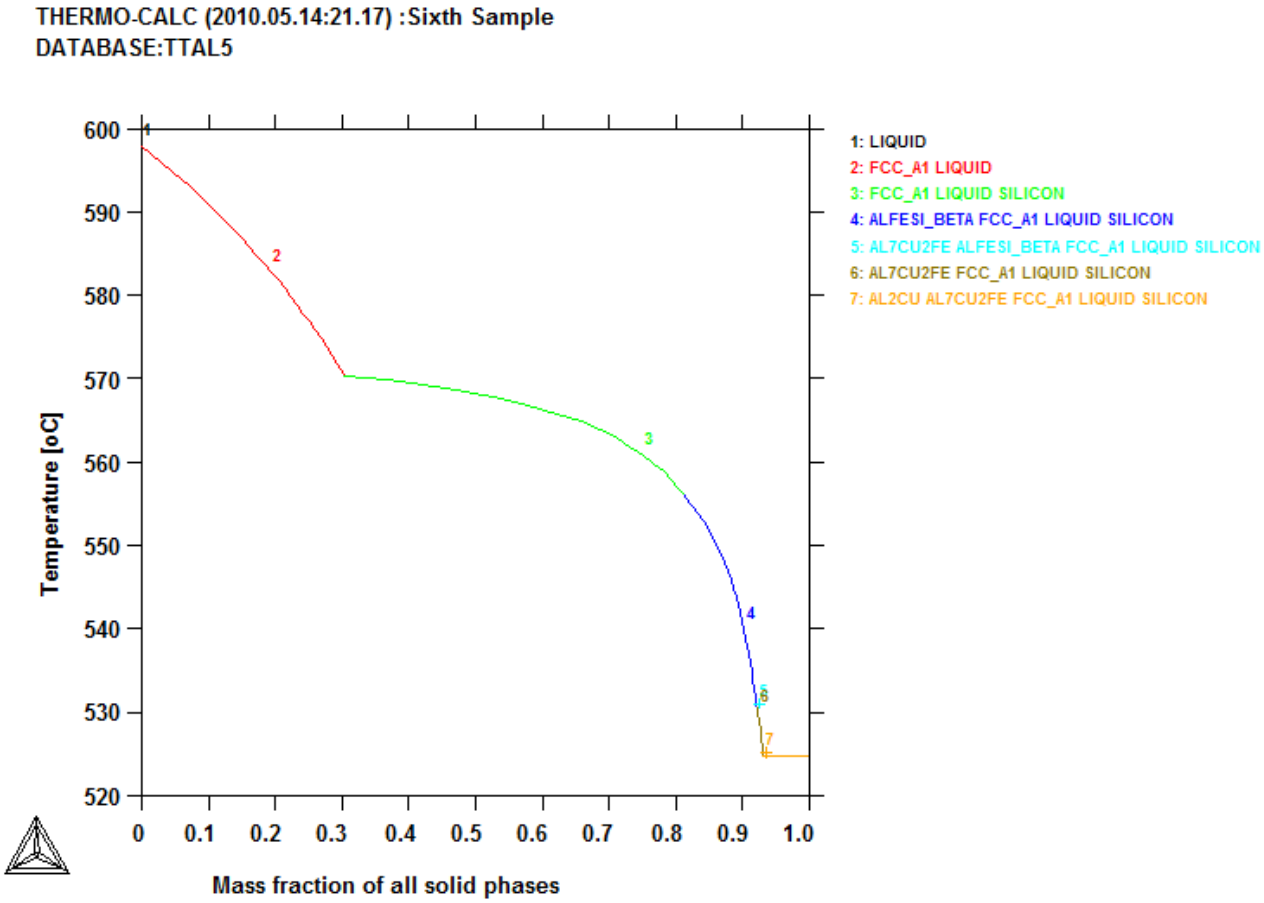


Figura 3.25. Caminho da solidificação da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu (Termocalc TTAL5), utilizado para calcular as densidades teóricas: Dendritas da fase rica em alumínio (FCC_A1) até a fração sólida fs = 0,30; defs = 0,30 a 0,81, precipitados deSi;entre fs = 81,0 e fs = 92,0, o AlFeSi_β;defs = 92,0a93,0, Al_7Cu_2Fe é formado;e, finalmente, defs = 93,0 afs = 1, a fase ternária eutética é formada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ENSAIOS REALIZADOS

A Tabela 4.1 apresenta um resumo das características dos ensaios experimentais realizados, bem como, os resultados obtidos via solidificação unidirecional vertical ascendente.

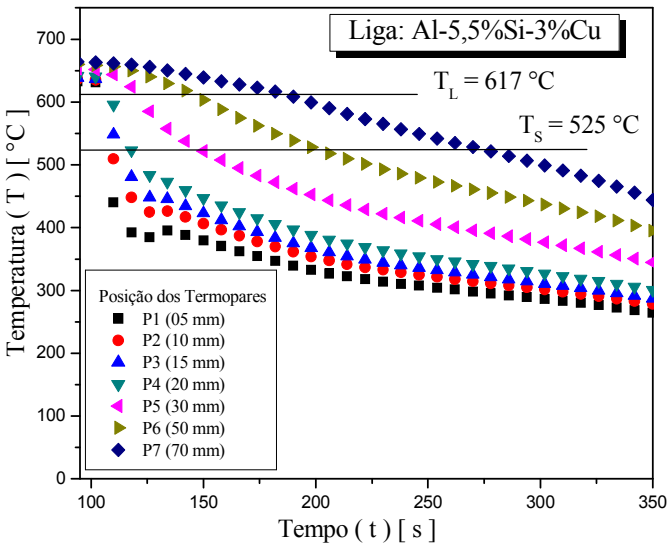
Tabela 4.1. Síntese dos resultados buscados e algumas características dos ensaios realizados (T_L - Temperatura *líquidus* no equilíbrio, T_i – Temperatura de início do experimento).

Liga	T_L (°C)	T_i (° C) ≈ (T_L + 5%)	Chapa Molde	Estudos
Al-5,5%Si-3,0%Cu	617	632	Aço Carbono 1020	TCE– h_g–V_L– $\dot{T}$ –G_L–Microestruturas Macrossegregação –Microporosidade
Al-9,0%Si-3,0%Cu	592	622		TCE– h_g–V_L– $\dot{T}$ –G_L–Microestruturas Macrossegregação –Microporosidade

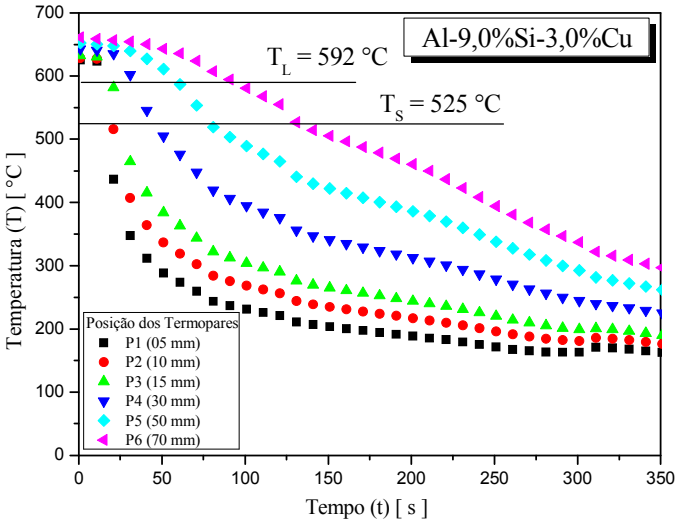
*TCE: Transição Colunar-Equiaxial

4.2. CURVAS DE RESFRIAMENTO DAS LIGAS TERNÁRIAS

Utilizando os equipamentos, sistema experimental e procedimentos detalhados no capítulo anterior, foram obtidas curvas de resfriamento das ligas ternárias Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu, conforme mostrado nas Figuras 4.1 (a)e (b), respectivamente. As curvas correspondem aos termopares posicionados na lingoteira conforme posições especificadas nos gráficos.



(a)

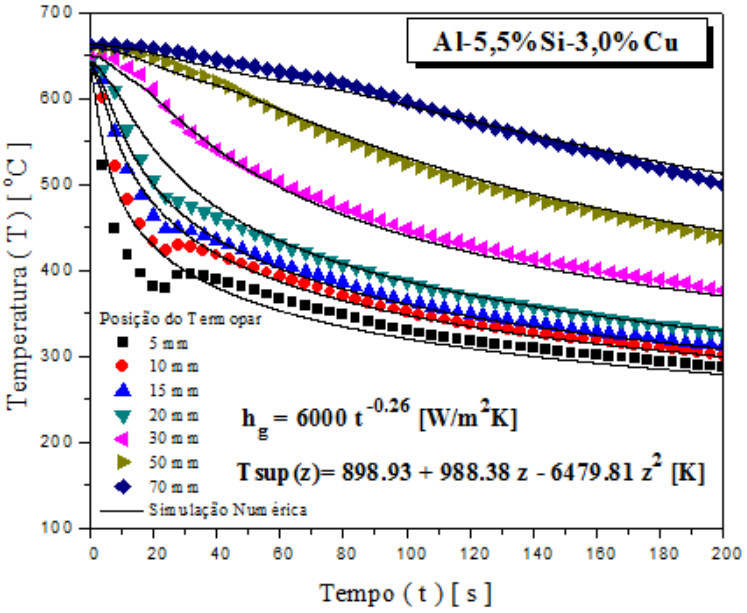


(b)

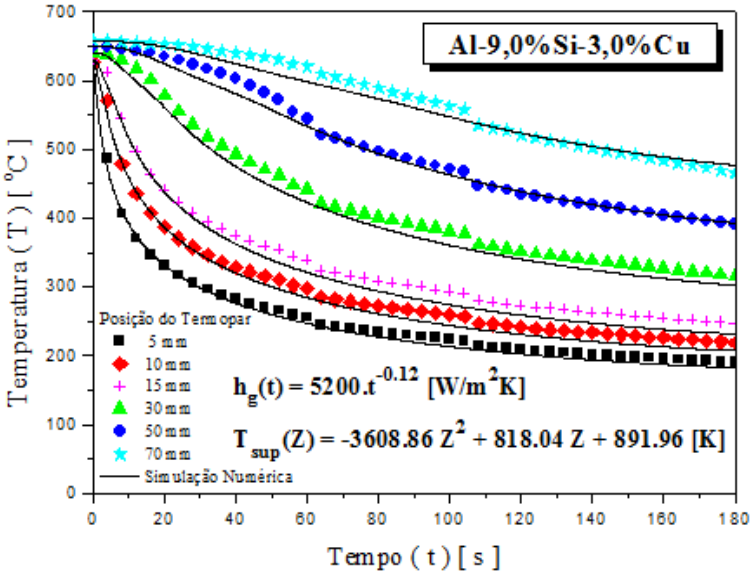
Figura 4.1. Curvas experimentais de resfriamento das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu solidificadas unidirecionalmente: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

4.3. COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR METAL/MOLDE

As Figuras 4.2 (a) e (b) apresentam os resultados da análise numérico-experimental relativa ao comportamento térmico das ligas ternárias Al-Si-Cu durante a solidificação unidirecional vertical ascendente, curvas experimentais e simuladas numericamente. Para a determinação do coeficiente transitório global de transferência de calor metal/molde (h_g), foi utilizado o método do confronto de perfis térmicos experimentais com as previsões teóricas fornecidas por um modelo de diferenças finitas, que simula as condições de solidificação unidirecional introduzido por [Garcia e Spim, 2000] e, posteriormente, utilizado por Santos e co-autores [Santos *et al.*, 2001], Siqueira [Siqueira, 2002] e Rocha [Rocha, 2003]. O modelo numérico unidirecional de análises da solidificação de ligas multicomponentes utilizado no presente trabalho foi desenvolvidopor Ferreira e co-autores [Ferreira*et al.*, 2005]. Desta forma, os dados térmicos experimentais são comparados com aqueles simulados numericamente e, por meio de um processo de busca e justaposição, é determinado o perfil transitório de h_g, que fornece a melhor correlação entre as curvas. O método adota como condição térmica inicial do metal líquido um perfil térmico representado pelas equações $T_{sup(z),}$ mostradas nas Figuras 4.2 (a) e (b), sendo z a distância dentro do lingote a partir da interface metal/molde.São desenvolvidas correlações entre as curvas de resfriamento experimentais e simuladas numericamente para cada liga, e derivadas expressões entre h_g eo tempo (t).As propriedades termofísicas necessárias às simulações dificilmente são encontradas na literatura. Nesse sentido foi feito um trabalho de síntese que utilizou tanto informações da literatura, quanto dados obtidos através do programa de termodinâmicacomputacional Thermo-Calc®. Esses dados encontram-se na Tabela 4.2.



(a)



(b)

Figura 4.2. Curvas experimentais e simulação numérica de resfriamento das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu. Determinação de h_g, chapa-molde de aço carbono SAE 1020 e espessura de 03 mm: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

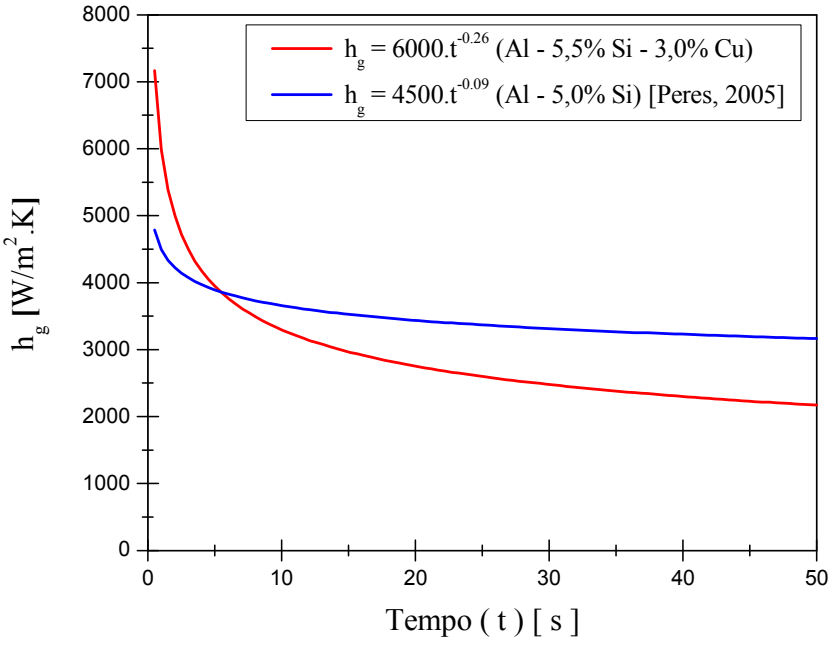
Tabela 4.2. Propriedades termofísicas das ligas ternárias Al-Si-Cu usadas nas análises experimentais.

Propriedades	Símbolo	Unidade	Al-5,5%Si-3,0%Cu	Al-9,0%Si-3,0%Cu
Temperatura*liquidus*	T_L	°C	617	592,07
Temperatura de Transformação do Silício	T_{Si}	°C	567,5	570,76
Temperatura EutéticaFinal	T_{EE}	°C	525	525,07
Temperatura de Fusão	T_F	°C	660	660
Composição Eutética do Cobre	C_E	% Cu	26,9	-
Composição Eutetica do Silício	C_E^{Si}	% Si	11,6	-
Condutividade Térmica (sólido)	k_S	$W.m^{-1}.K^{-1}$	89	88
Condutividade Térmica (líquido)	k_L	$W.m^{-1}.K^{-1}$	80	78
Condutividade Térmica do Eutético (sólido)	$k_{Eut.(S)}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	79	69
Condutividade Térmica do Eutético (líquido)	$k_{Eut.(L)}$	$W.m^{-1}.K^{-1}$	72	56
Densidade (sólido)	ρ_S	$kg.m^{-3}$	2550	2734,98
Densidade (líquido)	ρ_L	$kg.m^{-3}$	2423	2553,28
Densidade Eutética (sólido)	$\rho_{Eut(S)}$	$kg.m^{-3}$	3400	-

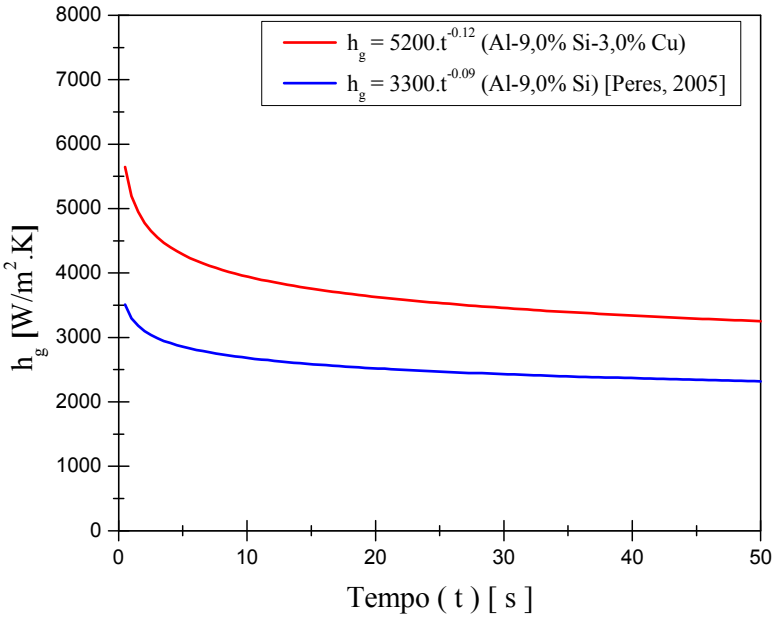
Densidade Eutética (líquido)	$\rho_{Eut(L)}$	$kg.m^{-3}$	3200	-
Calor Específico (sólido) – de 617,02 a 567,45°C	c_S	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	1135	1035
Calor Específico (sólido) – de 567,45 a 525,00°C	c_S	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	1243	-
Calor Específico (sólido) –T < 525°C	c_s	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	-	-
Calor Específico (líquido) –T > 617,02°C	c_L	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	1128	1115
Calor Específico Eutético (sólido)	$c_{Eut.(S)}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	1070	-
Calor Específico Eutético (líquido)	$c_{Eut.(L)}$	$J.kg^{-1}.K^{-1}$	895	-
Calor Latente de Fusão – de 617,02 a 567,45°C	ΔH_1	$J.kg^{-1}$	232100	107300
Calor Latente de Fusão – de 567,45 a 525,00°C	ΔH_2	$J.kg^{-1}$	160700	300000
Calor Latente de Fusão – até 525,00 °C	ΔH_3	$J.kg^{-1}$	32000	32100
Inclinação da *liquidus* – 526 < T < 627°C	m_{L1}^{Cu}	$°C.(\%)^{-1}$	3,755	3,771
Inclinação da *liquidus* – 525 < T ≤ 526°C	m_{L2}^{Cu}	$°C.(\%)^{-1}$	3,333	2,239
Inclinação da linha *liquidus*	m_L^{Si}	$°C.(\%)^{-1}$	6,810	6,983
Coeficiente de partição do Cobre 1 –526 < T < 627°C	$k_{0_1}^{Cu}$	-	0,1344	0,1261
Coeficiente de partição 2 – 525 < T ≤ 526°C	$k_{0_2}^{Cu}$	-	0,1854	0,1432
Coeficiente de partição do Silício	k_0^{Si}	-	0,1188	0,1556

Viscosidade Dinâmica do líquido	μ_L	kg m^{-1} s^{-1}	3 x 10^{-3}	3 x 10^{-3}
Coeficiente de Expansão Térmica	β_T	K^{-1}	-4,95 x 10^{-5}	-4,95 x 10^{-5}
Coeficiente de Expansão do Soluto	β_C	$(\%)^{-1}$	-0,72	-0,72
Coeficiente de Difusão da Massa Líquida	D_L	m^2s^{-1}	3,9 x 10^{-9}	3,0 x 10^{-9}
Coeficiente de Difusão da Massa Sólida	D_S	m^2s^{-1}	3,0 x 10^{-10}	3,0 x 10^{-13}
Constante de Permeabilidade	K_0	m^2	6,67 x 10^{-11}	6,67 x 10^{-11}
Coeficiente de Transferência Global de Calor	h_g	$W.m^{-2}.K^{-1}$	6000.t $^{-0,26}$	5200.t $^{-0,12}$

As comparações entre curvas de valores transitórios do coeficiente global de transferência de calor metal/molde das ligas ternárias Al-Si-Cu e as correspondentes ligas binárias Al-Si, solidificadas em investigação prévia por Peres [Peres, 2005] são apresentadas nas Figuras4.3(a) e (b). Para ligas ternárias Al-5,5%Si-3,0%Cu ($h_g = 6000\ t^{-0,26}$ W m^{-2} K^{-1}); Al-9,0%Si-3,0%Cu ($h_g = 5200\ t^{-0,12}$ W m^{-2} K^{-1}) e para as ligas binárias Al-5,0%Si ($h_g = 4500\ t^{-0,09}$ W m^{-2} K^{-1}); Al-9,0%Si ($h_g = 3300\ t^{-0,09}$ W m^{-2} K^{-1}).Verifica-se um decaimento inicial mais brusco no perfil de hg, seguido de uma queda na taxade decaimento com o tempo. Nota-se nas Figuras 4.3 (a) e (b) que a adição de Cu melhorou a molhabilidade do metal líquido na chapa molde em comparação com as correspondentes ligas binárias, já que os valores de h_g iniciais são bastante mais elevados.Na Figura 4.3 (a) nota-se que em torno de 5s a situação se reverte com valores menores de h_g para a liga ternária indicando que embora a formação do *gap* metal/molde para essa liga seja inicialmente mais lento, o processo demora mais para se estabilizar e acaba por conduzir à formação de um *gap* maior. Para a liga ternária com maior teor de Si, mostrada na Figura 4.3 (b) isso já não ocorre e o perfil de h_g é sempre superior ao da liga binária correspondente.



(a)



(b)

Figura 4.3. Comparação entre coeficientes de transferência de calor metal/molde (h_g) para as ligas:(a) ternária [Al-5,5%Si-3,0%Cu] e binária [Al-5,0%Si]; (b) ternária [Al-9,0%Si-3,0%Cu] e binária [Al-9,0%Si].

Na Figura 4.4 são comparados os perfis de h_g obtidos para as ligas ternárias examinadas. Nota-se que há uma ligeira diminuição nos valores do multiplicador da equação de $h_g$com o aumento do teor de Si da liga. O multiplicador está intimamente relacionado com a molhabilidade do metal fundido em contato com a chapa-molde. Para alguns sistemas metálicos binários(Al-Cu, Al-Si, Pb-Sb), a fluidez tende a aumentar quando o teor de soluto se aproxima da composição eutética, ou dos metais puros, e quanto maior a fluidez, melhor será a molhabilidade. Neste estudo, a diminuição no coeficiente multiplicador da equação de h_g não é tão significativa, o que parece indicar pouca alteração na molhabilidade, o que provavelmente está associado à combinação da temperatura inicial do líquido maior e o aumento no teor de Si. Entretanto, pode-se notar que a menos desses instantes iniciais determinados pela molhabilidade, o perfil de h_g da liga com 9,0%Si é sempre mais elevado do que aquela com 5,0% Si, o que demonstra que a contração (térmica e volumétrica) formadora do *gap* metal/molde pode diminuir com o aumento do teor de Si na composição da liga.

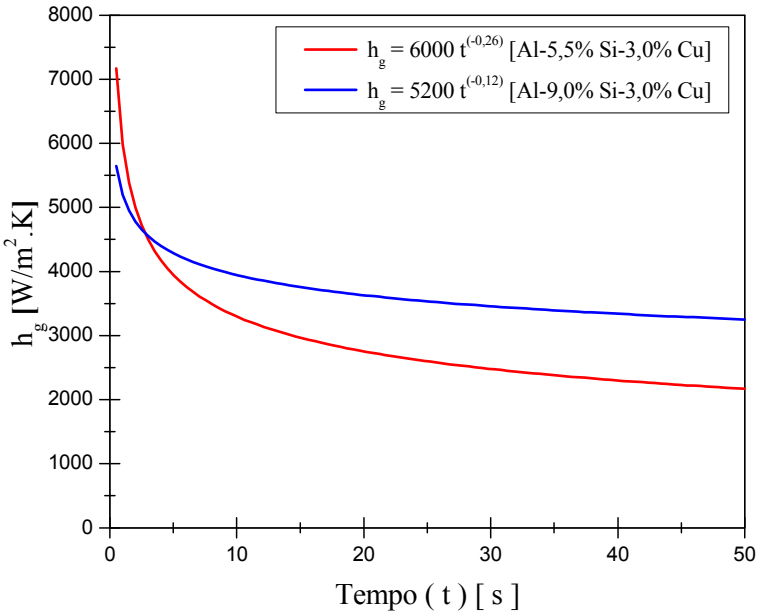
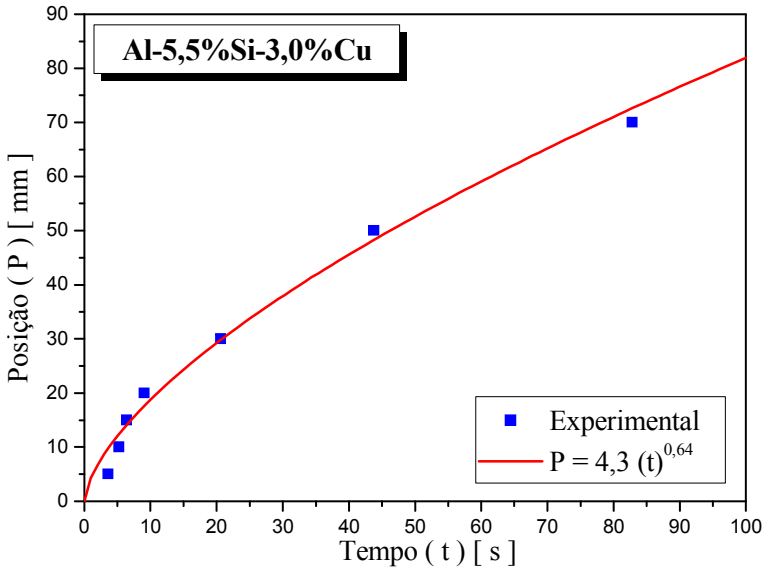


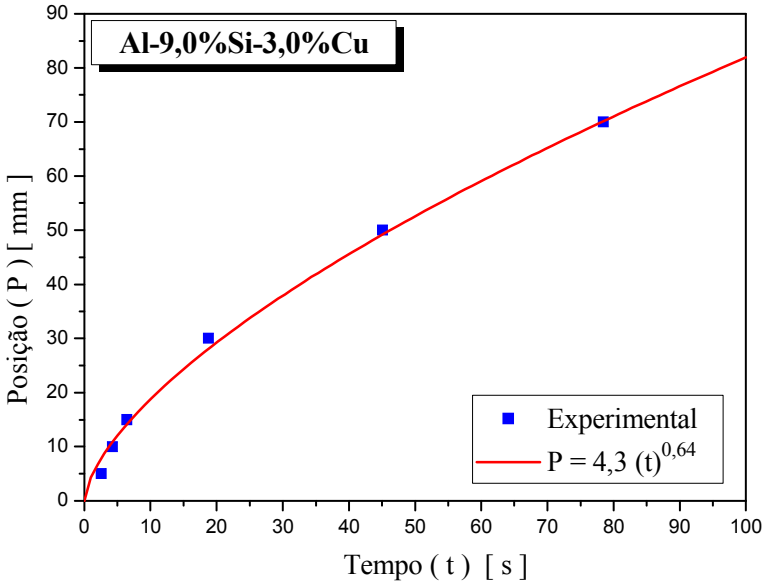
Figura 4.4. Evolução dos coeficientes globais de transferência de calor metal/molde para as ligas ternárias Al-Si-Cu.

4.4. TEMPOS DE PASSAGEM DA ISOTERMA *LIQUIDUS* POR POSIÇÕES ESPECÍFICAS NO LINGOTE

A partir das curvas de resfriamento é possível determinar curvas que correlacionam o tempo de passagem da ponta da dendrita (isoterma *liquidus)*, em relação às posições específicas dos termopares. Os tempos experimentais são obtidos a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento, para cada posição dos termopares. Utiliza-se técnica de ajuste por curva a esses pontos experimentais determinados e geram-se expressões algébricas de posição em função do tempo. As Figuras 4.5 (a) e (b) apresentam os resultados experimentais do deslocamento da isoterma *liquidus*para cada uma das ligas ternárias estudadas. Os pontos experimentais referentes à posição a partir da interface metal/câmara de refrigeração para cada um dos termopares inseridos no lingote solidificado em função do tempo correspondente à passagem da isoterma *liquidus* para as ligas do sistema Al-Si-Cu solidificadas no dispositivo unidirecional vertical ascendente.



(a)



(b)

Figura 4.5. Deslocamento da isoterma *liquidus*: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cua partir da interface metal/molde em função do tempo e, lei experimental para a solidificação no sentido ascendente.

A Figura 4.6 apresenta os pontos experimentais da isoterma *liquidus* com o tempo [P = f(t)]. Observa-se nessa figura um aspecto particularmente interessante no que diz respeito à evolução das isotermas *liquidus* para as composições examinadas nesse trabalho. Apesar de os valores da condutividade térmica e a temperatura *liquidus*das ligas diminuírem com o aumento do teor de Si, parece haver uma compensação entre essas propriedadese o aumento do perfil de h_g, que acaba por conduzir a uma evolução semelhante da solidificação para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu, fazendo com que uma única lei de deslocamento da isoterma *liquidus* possa representar as duas composições.

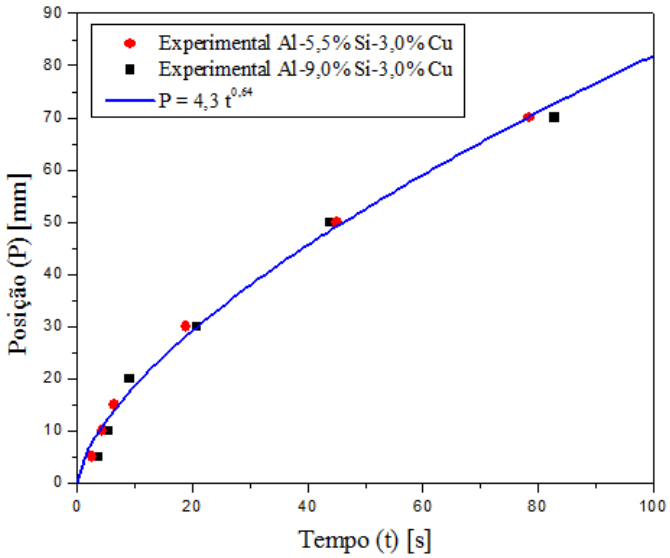
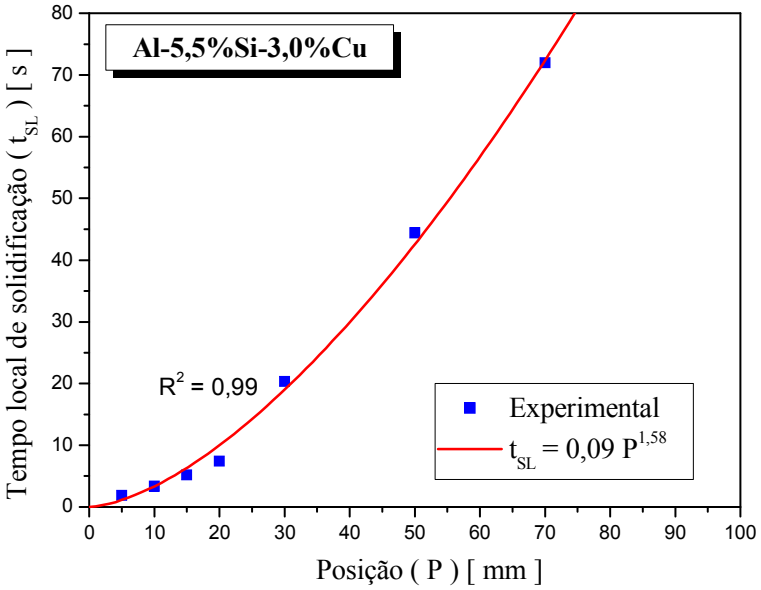
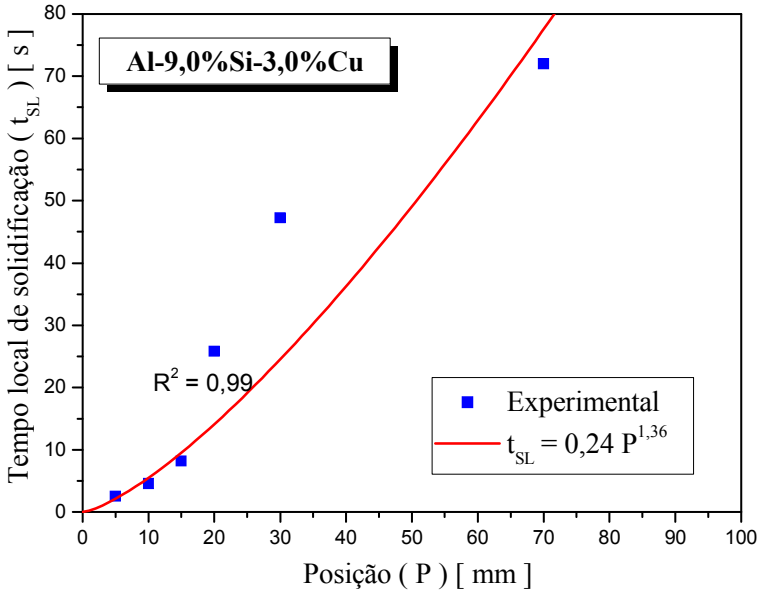


Figura 4.6. Deslocamento da isoterma *liquidus* para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0Cu.

O tempo local de solidificação é determinado pela diferença entre os tempos de passsagem das isotermas *solidus* e *liquidus*por uma determinada posição.Os tempos locais de solidificaçãoexperimentais são obtidos a partir das interseções de linhas horizontais correspondentes às temperaturas *liquidus* (T_L) e *solidus* (T_S), nas curvas de resfriamento, para cada posição dos termopares. Utiliza-se técnica de ajuste por curva a esses pontos experimentais determinados e geram-se expressões algébricas de posição em função do tempo local de solidificação (t_{SL}). As Figuras 4.7 (a) e (b) apresentam os resultados experimentais do tempo local de solidificação em função da posição dos termopares para cada uma das ligas ternárias estudadas.



(a)

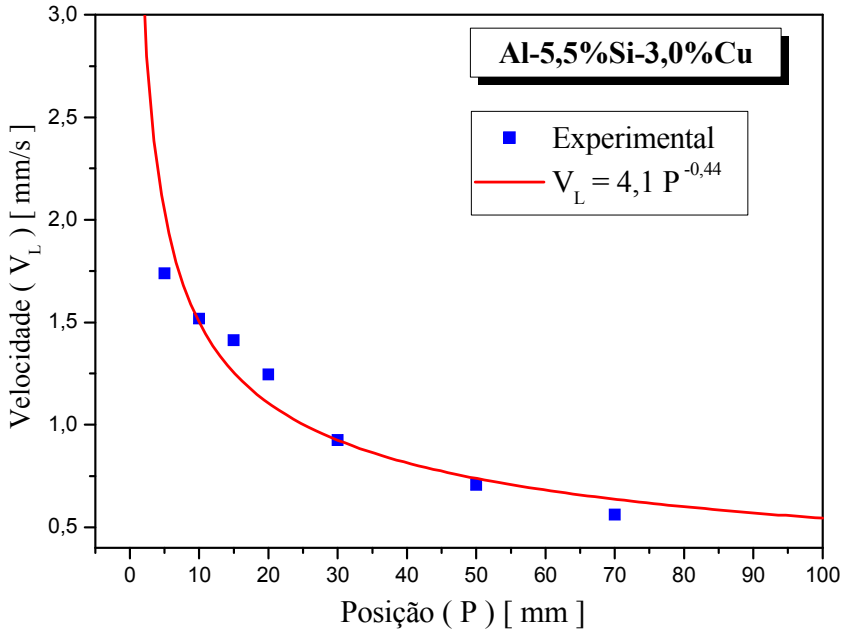


(b)

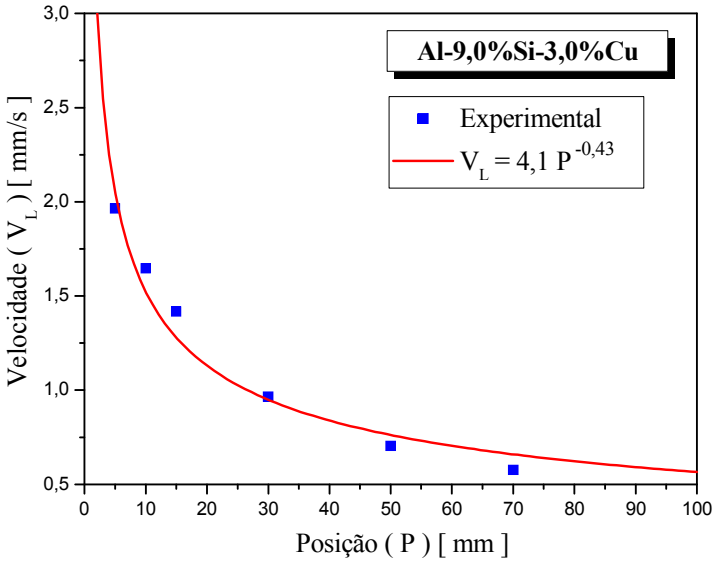
Figura 4.7. Tempo local de solidificação (t_{SL}) em função da posição (P) da interface metal/molde para as ligas estudadas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu e (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

4.5. VELOCIDADE DA ISOTERMA *LIQUIDUS* (V_L)

As velocidades (V_L) experimentais são determinadas por meio da derivada da função P = f(t) obtida experimentalmente, isto é, $V_L = dP/dt$. A Figura 4.8 mostra o desenvolvimento da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) ao longo dos lingotes produzidos nos experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente para ligas do sistema Al-Cu-Si.Observa-se pelos gráficos das Figuras 4.8 (a) e (b) a diminuição gradativa da velocidade da isoterma *liquidus* para as posições mais afastadas da interface metal/molde. As equações experimentais da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) em função da posição (P_L) foram determinadas através da obtenção de duas relações funcionais, as quais descrevem a posição e a velocidade da isoterma *liquidus* com o tempo. Analisando os gráficos separadamente, verifica-se que os instantes iniciais exercem um papel fundamental na cinética do processo de solidificação. Nota-se na Figura 4.9 que pode-se apresentar amesma equação experimental para velocidades de solidificação de ambas as ligas ternárias examinadas.



(a)



(b)

Figura 4.8. Evolução da velocidade da isoterma *liquidus*, em função da posição, para as ligas do sistema Al-Si-Cu solidificadas no dispositivo unidirecional vertical ascendente: (a)Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

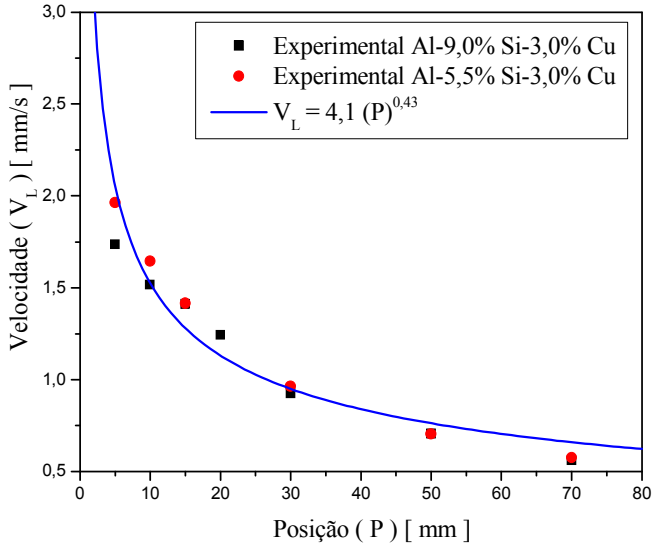
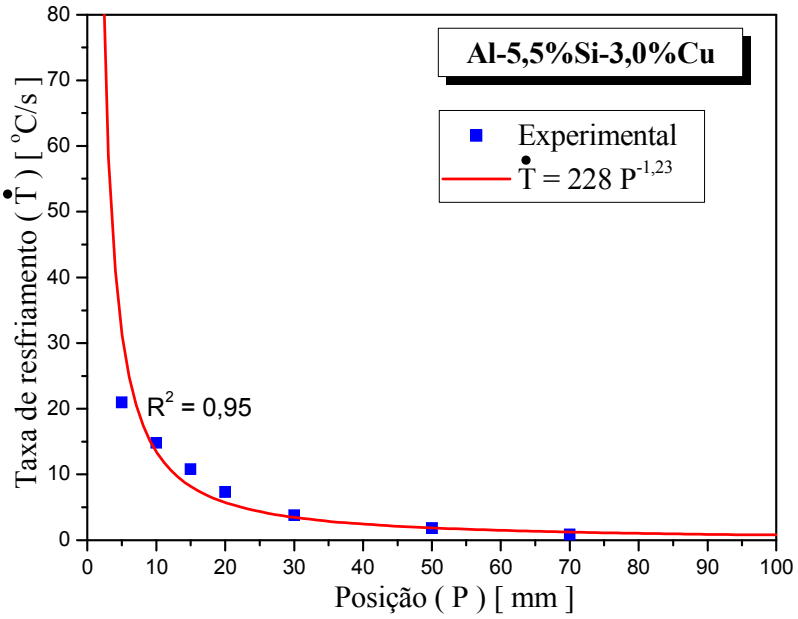


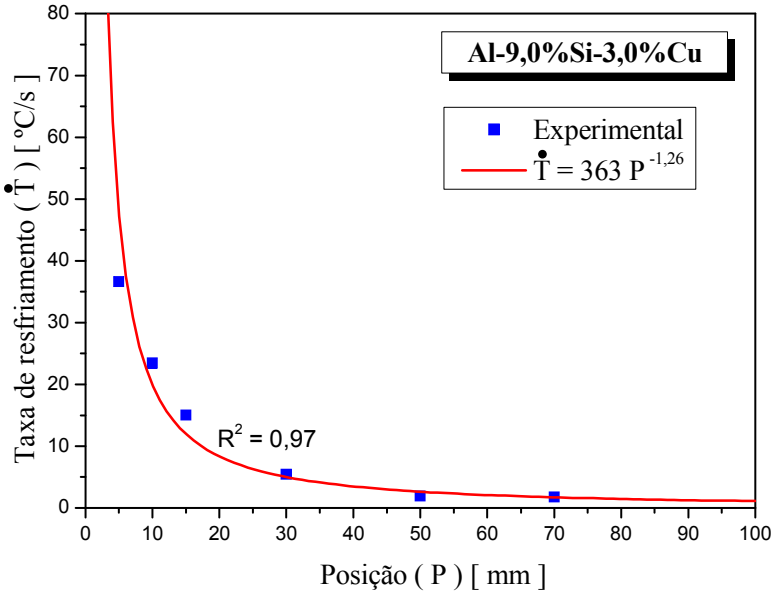
Figura 4.9. Lei única para a velocidade de solidificação em função da posição no lingote para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu.

4.6. TAXA DE RESFRIAMENTO ($\dot{T}$)

As taxas de resfriamento ($\dot{T}$), para cada posição monitorada pelos termopares, foram obtidas experimentalmente e determinadas pelo cálculo da inclinação das curvas resfriamento considerando todos os dados térmicos gravados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* (T_L) e dos tempos correspondentes, isto é, $\dot{T} = dT/dt$. A relação funcional que descreve a evolução a taxa de resfriamento no momento de passagem da isoterma *liquidus* com a posição para as ligas do sistema Al-Si-Cu pesquisadas são apresentadas nas Figuras 4.10 (a) e (b). Os gráficos demonstram que há também uma tendência de estabilização (acima de 30mm da interface) nos valores e que os instantes iniciais são de fundamental importância para a caracterização da cinética de solidificação.



(a)



(b)

Figura 4.10. Taxa de resfriamento em função da posição em relação à interface metal/molde paraas ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu: (a)Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

A Figura 4.11 mostra a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Al-Si-Cu solidificadas. Nota-se que a partir da posição 50 mm os valores da taxa de resfriamento tendem a serem semelhantes para as ligas estudadas. Observa-se também a diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.

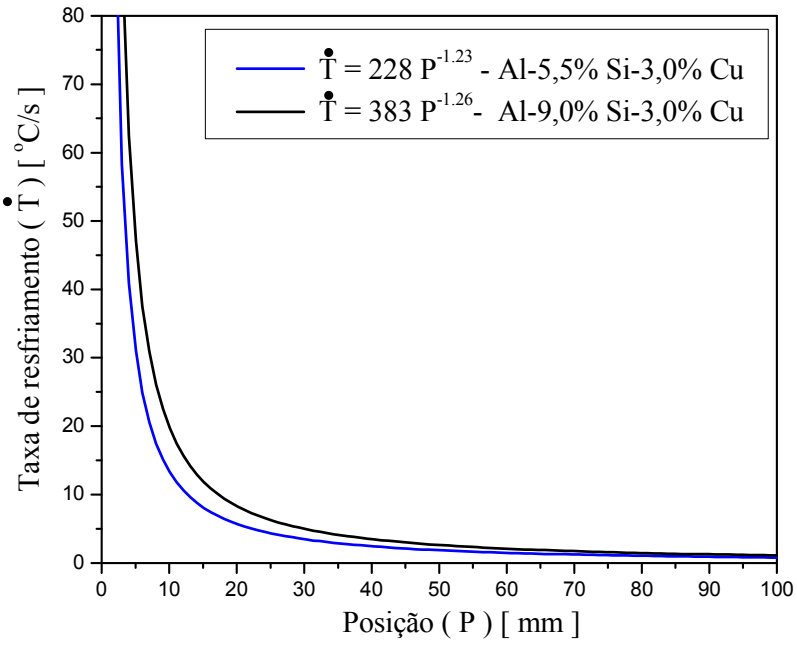


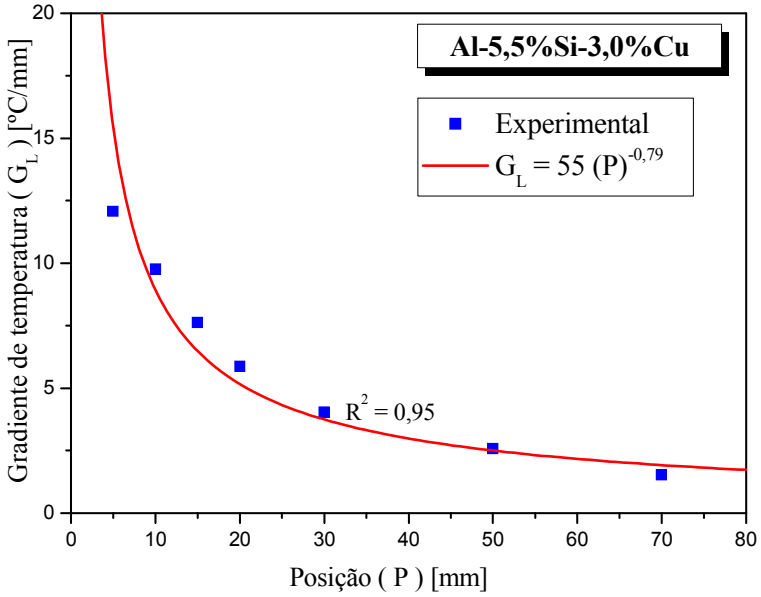
Figura 4.11. Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu.

4.7. GRADIENTE DE TEMPERATURA (G_L)

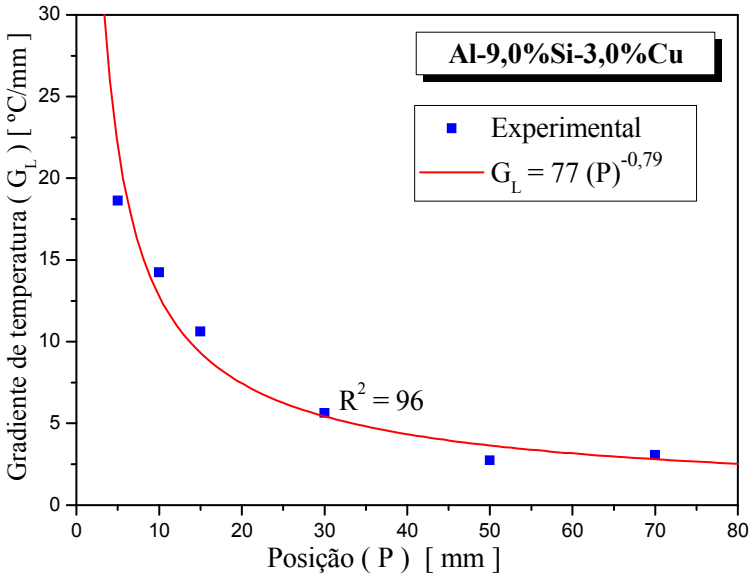
Os gradientes de temperatura, Figura 4.12 (a) e (b), foram determinados a partir dos valores das velocidades e taxas de resfriamento experimentais pela relação teórica entre essas duas variáveis térmicas de solidificação, ou seja, $G_L = \frac{\dot{T}}{V_L}$ Garcia [Garcia, 2007]. É importante lembrar 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 massasespecíficas 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 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; Peres, 2005; Rosa, 2006; Boeira, 2006; Canté, 2007; Cruz, 2008; Silva, 2011; Moutinho, 2012]. Em todos os casos, observou-se que a velocidade, a taxa de resfriamento e o gradiente de temperatura diminuem com a posição a partir da base refrigerada dos lingotes.



(a)



(b)

Figura 4.12. Gradiente de temperatura em função da posição a partir da interface metal/moldepara as ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu, solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.

4.8. ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

4.8.1. MACROESTRUTURAS

As macroestruturas típicas das ligasAl-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente e obtidas após análise metalográfica são apresentadas na Figura 4.13. Somente para efeito de comparação foi inserida também a macroestrutura de uma composição intermediária Al-7,5%Si-3,0%Cu. Nota-se que os grãos colunares prevalecem ao

longo do comprimento dos lingotes. As ligas foram solidificadas unidirecionalmente na forma ascendente em molde descrito anteriormente e vazadas com superaquecimento conforme mostrado na Tabela 4.1, apresentando perfis transitórios de coeficiente de transferência de calor metal/molde, dados respectivamente por $h_g = 6000\,(t)^{-0,26}$ e $h_g = 5200\,(t)^{-0,12}$ .Constata-se a ocorrência de estruturas colunares e equiaxiais, com surgimento abrupto da Transição Colunar/Equiaxial (TCE), isto é, sem região gradual de transição colunar/equiaxial. A posição da transição colunar/equiaxial a partir da interface metal/molde aumenta com o aumento do teor de Si da liga.

Figura 4.13. Macroestruturas de lingotes das ligas ternárias do sistema Al-Si-Cu.

A Tabela 4.3 mostra os resultados das posições da transição colunar/equiaxial, das velocidades da isoterma *liquidus*, gradientes térmicos e taxas de resfriamento determinados experimentalmente, para as ligas do sistema ternário Al-Si-Cu estudadas.

Tabela 4.3. Parâmetros Térmicos Experimentais de Solidificação Associados à Transição Colunar/Equiaxial para Ligas Ternárias Al-Si-Cu.

Ligas Ternárias	Posição TCE [mm]	Velocidade da Isoterma *liquidus* (V_L) [mm/s]	Taxa de Resfriamento ($\dot{T}$) [ºC /s]	Gradiente de Temperatura (G_L) [ºC/mm]
Al-5,5%Si-3,0%Cu	70	0,63	1,23	1,95
Al-9,0%Si-3,0%Cu	95	0,58	1,23	2,11

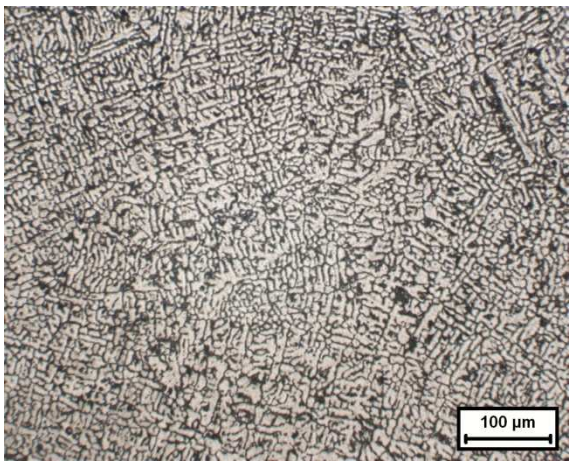
Observa-se na Tabela 4.3 que a TCE ocorre em diferentes posições noslingotes a partir da interface metal/molde, para todas as composições das ligasanalisadasexperimentalmente. Gandin [Gandin, 2000] afirma que o teor de Si de ligas Al-Si não influencia a posição experimental da transiçãocolunar/equiaxial. Peres [Peres, 2005] também chegou à conclusão semelhante, porém com a transição colunar/ equiaxial de 4(quatro) diferentes composições hipoeutéticasAl-Si ocorrendo para taxas de resfriamento entre 0,15 e 0,20 K/s.A análise dos parâmetros térmicos da Tabela 4.2impede que seidentifique uma única variável responsável pela transição, já que a variação entreV_L, G_L e $\dot{T}$ para as diferentes ligas não é significativa a ponto de destacar uma delas.Entretanto, a taxa de resfriamento na TCE apresenta um valor médio de 1,23 ºC/s, que é próximo da faixa de valores obtidos por Peres para ligas Al-Si e do valor crítico de 0,2 K/s atribuído como causa da transição macroestrutural em ligas Al-Cu [Siqueira et al., 2003A, B].

4.9. PARÂMETROS MICROESTRUTURAIS DE SOLIDIFICAÇÃO

4.9.1. MICROESTRUTURAS

As microestruturas típicas, observadas ao longo das seções transversais dos lingotes das ligas ternárias Al-Si-Cu solidificadas, são apresentadas nas Figuras 4.14a 4.17. Pode-se notar que os espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários aumentam com a posição a partir da superfície refrigerada do lingote, isto é, à medida que a taxa de resfriamento diminui.

Para efeito de análise, detalhou-se nas Figuras 4.14 e 4.15, a partir da base refrigerada, posições pré-estabelecidas: 00 mm (base do lingote); 04 mm; 10 mm; 20 mm; 30 mm e 40 mm, com suas respectivas velocidades das isotermas *liquidus*, taxa de resfriamento e espaçamentosdendríticos primários e terciários, para o sistema de ligas ternárias deste estudo. Vale ressaltar, que os espaçamentos dendríticos terciários aparecem somente a partir de 12mm da base refrigerada na liga Al-5,5%Si-3,0%Cu e 10 mm da base refrigerada na liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.

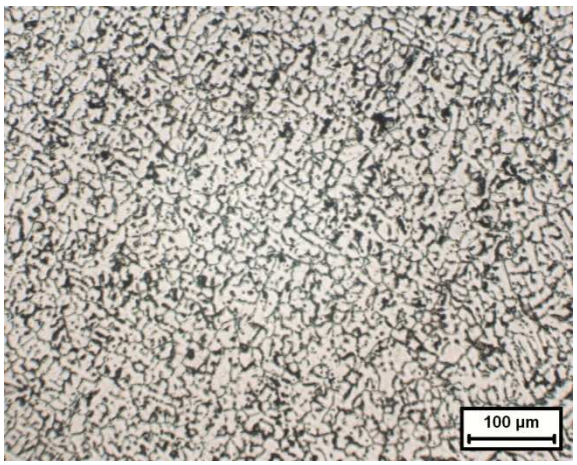


P = 00 mm

V_L = --- mm/s

$\dot{T}$ = ---ºC/s

λ_1 = 20,8 µm

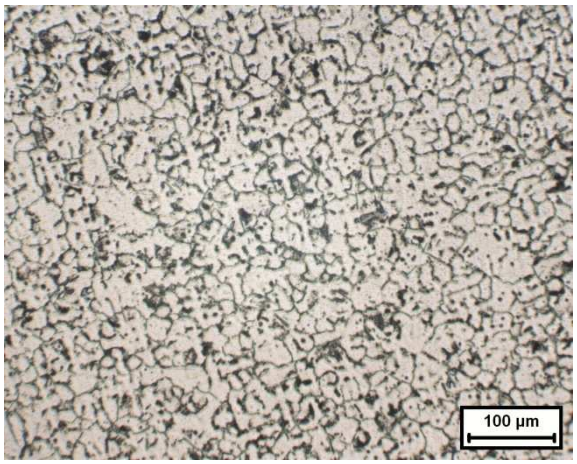


P = 04 mm

V_L = 2,2 mm/s

$\dot{T}$ = 41,4 ºC/s

λ_1 = 33,7 µm

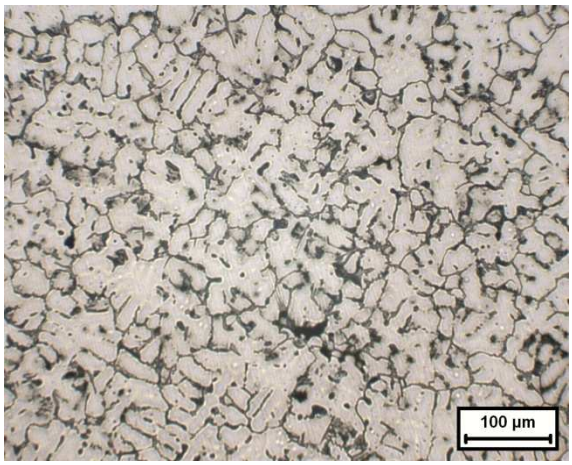


P = 10 mm

V_L = 1,5 mm/s

$\dot{T}$ = 13,4 ºC/s

λ_1 = 37,5 µm



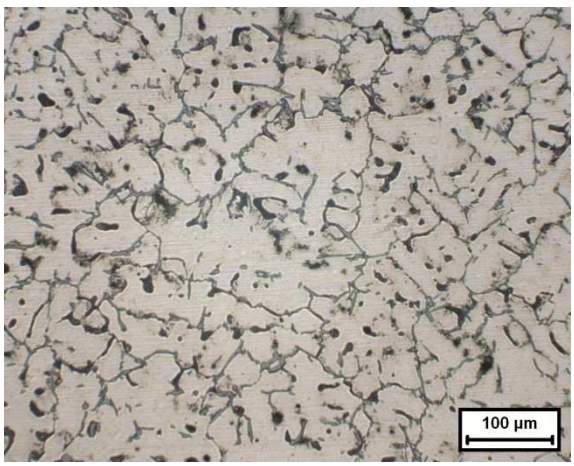
P = 20 mm

V_L = 1,1 mm/s

$\dot{T}$ = 5,7 ºC/s

λ_1 = 83,9 µm

λ_3 = 19,4 µm



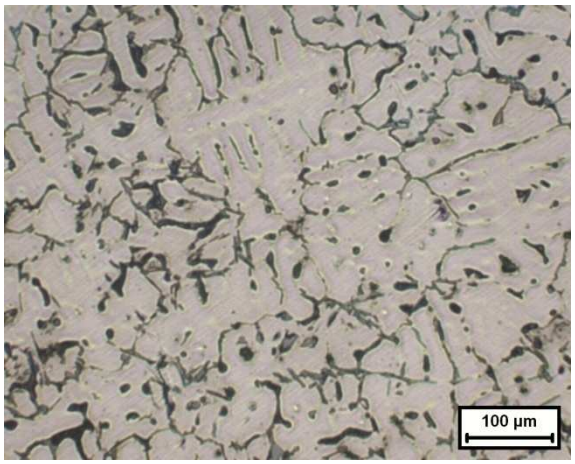
P = 30 mm

V_L = 0,9 mm/s

$\dot{T}$ = 3,5 ºC/s

λ_1 = 136,6 µm

λ_3 = 28,0 µm



P = 40 mm

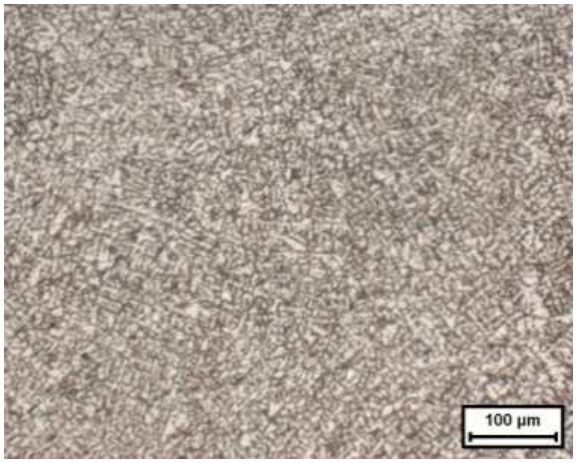
V_L = 0,8 mm/s

$\dot{T}$ = 2,4 ºC/s

λ_1 = 167,2 µm

λ_3 = 28,6 µm

Figura 4.14. Microestruturas dendríticas nas seções transversais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu.

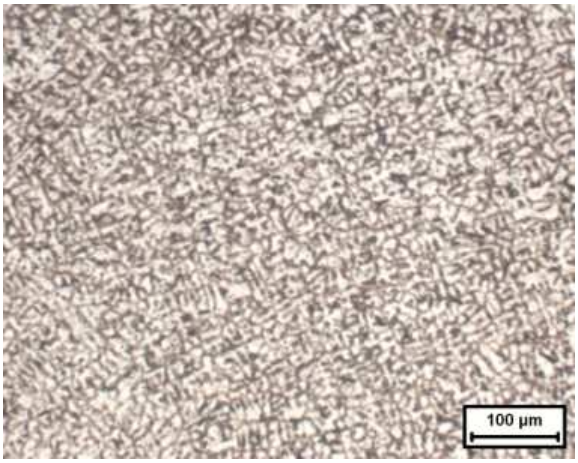


P = 00 mm

V_L = --- mm/s

$\dot{T}$ = --- ºC/s

λ_1 = --- µm

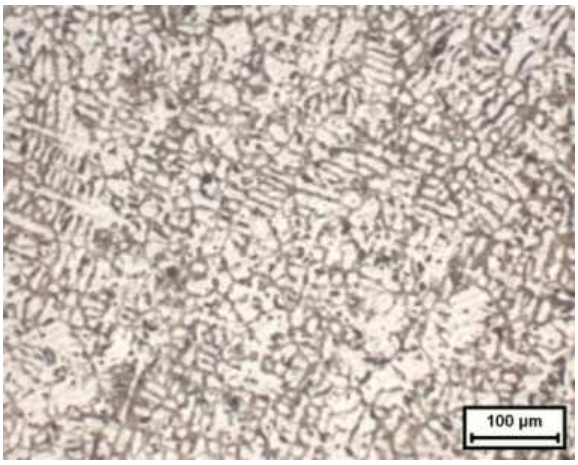


P = 04 mm

V_L = 2,3 mm/s

$\dot{T}$ = 63,3 ºC/s

λ_1 = 23,2 µm



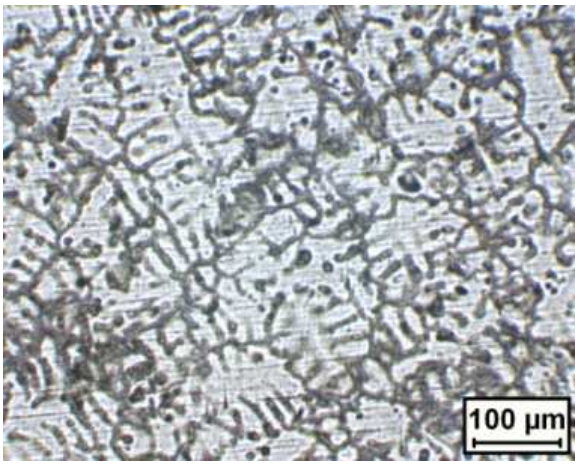
P = 10 mm

V_L = 1,5 mm/s

$\dot{T}$ = 19,9 ºC/s

λ_1 = 39,0 µm

λ_3 = 6,8 µm



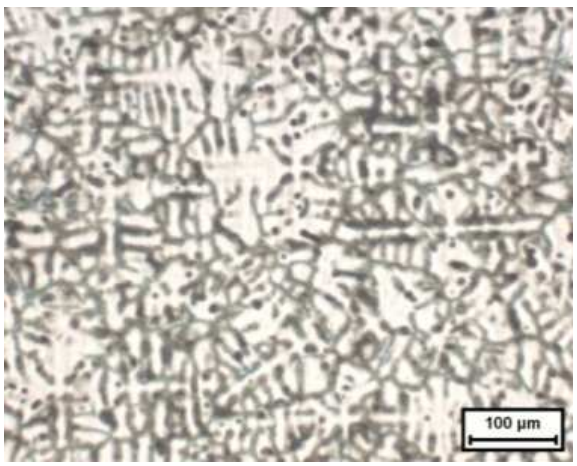
P = 20 mm

V_L = 1,1 mm/s

$\dot{T}$ = 8,3 ºC/s

λ_1 = 73,9 µm

λ_3 = 13,8 µm



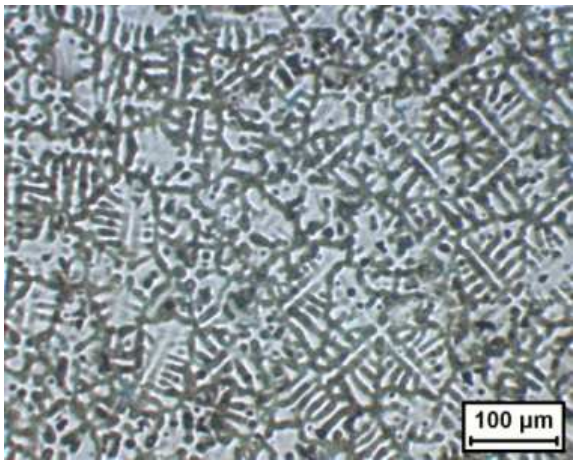
P = 30 mm

V_L = 0,9 mm/s

$\dot{T}$ = 5,0 ºC/s

λ_1 = 64,4 µm

λ_3 = 12,9 µm



P = 40 mm

V_L = 0,8 mm/s

$\dot{T}$ = 3,5 ºC/s

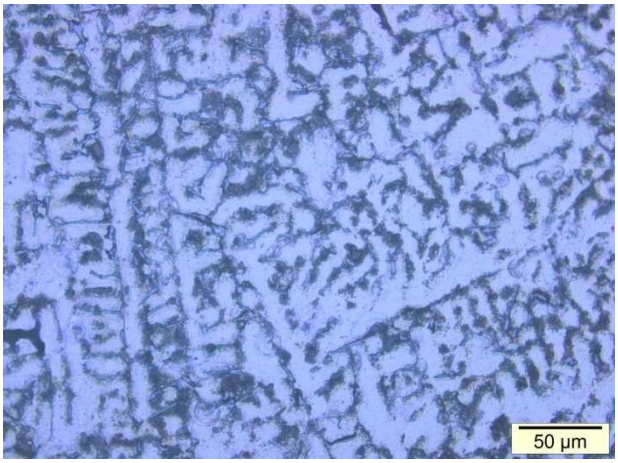
λ_1 = 123,0 µm

λ_3 = 14,3 µm

Figura 4.15. Microestruturas dendríticas nas seções transversais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.

As Figuras 4.16 e 4.17 mostram as microestruturas, observadas ao longo das seções longitudinais dos lingotes obtidos durante a solidificação das ligas ternárias Al-Si-Cu, para diferentes posições. Pode-se notar que os espaçamentos dendríticos secundários aumentam com o avanço da posição (P) da isoterma *liquidus*a partir da superfície refrigerada do lingote, isto é, à medida que a taxa de resfriamento diminui.

Para efeito de análise, detalhou-se, a partir da base refrigerada, posições pré-estabelecidas: 00 mm (base do lingote); 05 mm; 10 mm; 20 mm; 30 mm e 40 mm, com suas respectivas velocidades da isotermas*liquidus*, taxa de resfriamento e espaçamento dendríticosecundário, para o sistema de ligas ternárias deste estudo.

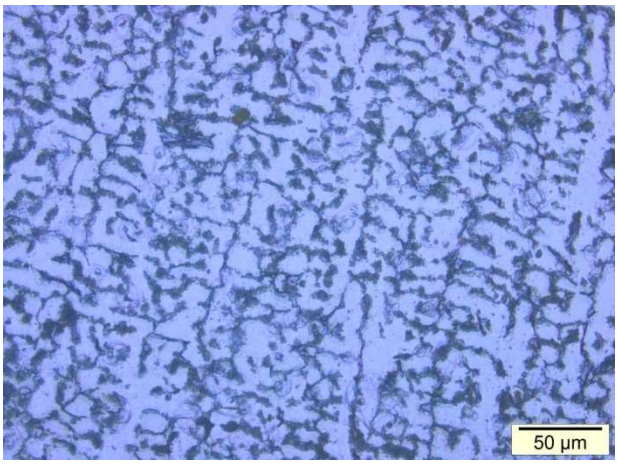


P = 00 mm

V_L = --- mm/s

$\dot{T}$ = --- ºC/s

λ_2 = 11,1 µm

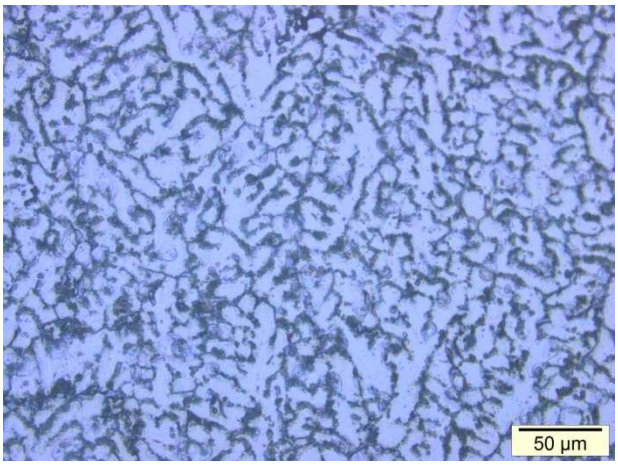


P = 05 mm

V_L = 2,0 mm/s

$\dot{T}$ = 31,5 ºC/s

λ_2 = 12,4 µm

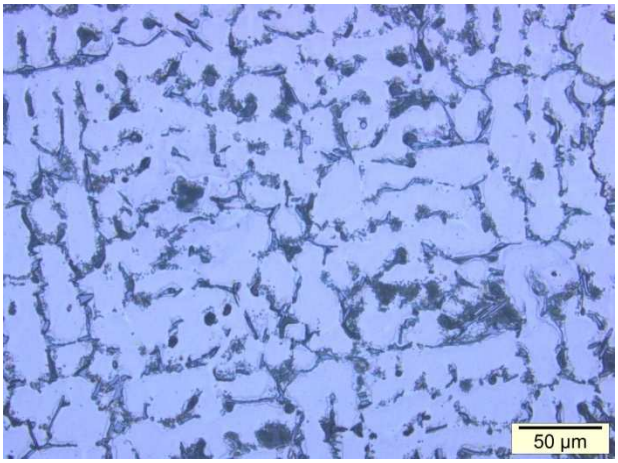


P = 10 mm

V_L = 1,5 mm/s

$\dot{T}$ = 13,4 ºC/s

λ_2 = 11,9 µm

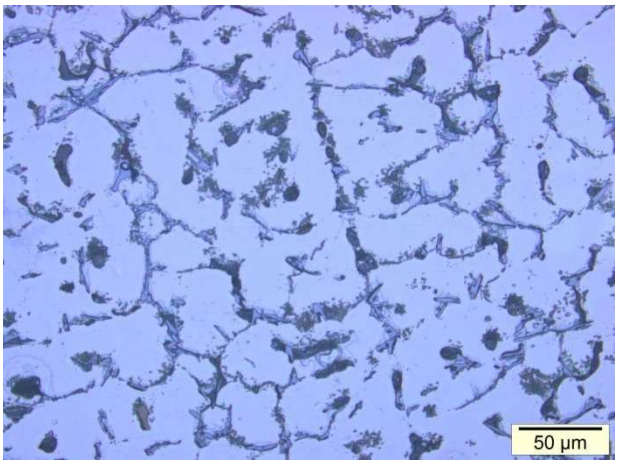


P = 20 mm

V_L = 1,1 mm/s

$\dot{T}$ = 5,7 ºC/s

λ_2 = 20,3 µm

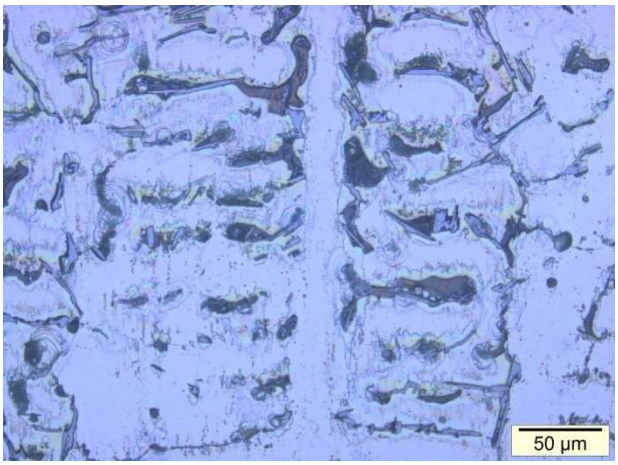


P = 30 mm

V_L = 0,9 mm/s

$\dot{T}$ = 3,5 ºC/s

λ_2 = 25,2 µm



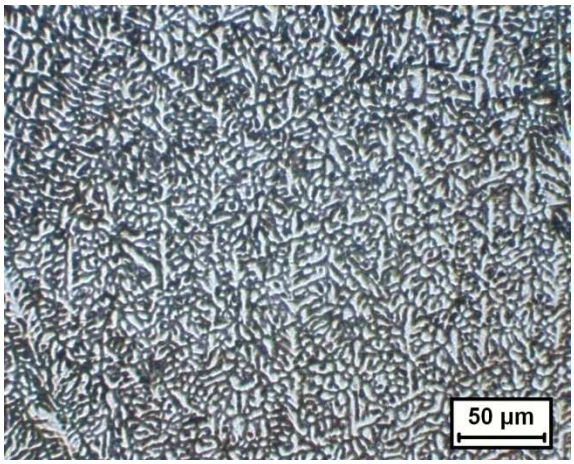
P = 40 mm

V_L = 0,8 mm/s

$\dot{T}$ = 2,4 ºC/s

λ_2 = 32,4 µm

Figura 4.16. Microestruturas dendríticas nas seções longitudinais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu.

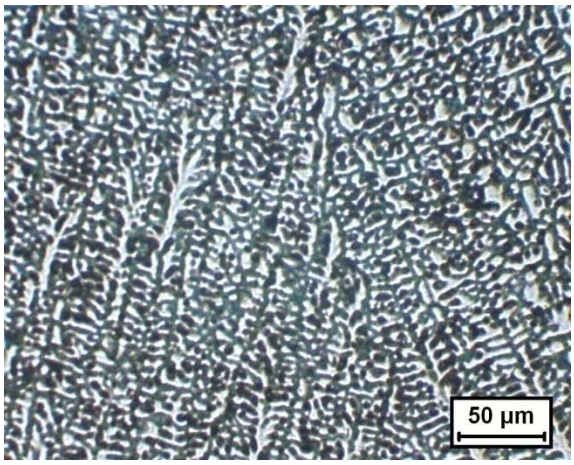


P = 00 mm

V_L = --- mm/s

$\dot{T}$ = --- ºC/s

λ_2 = 5,5 µm

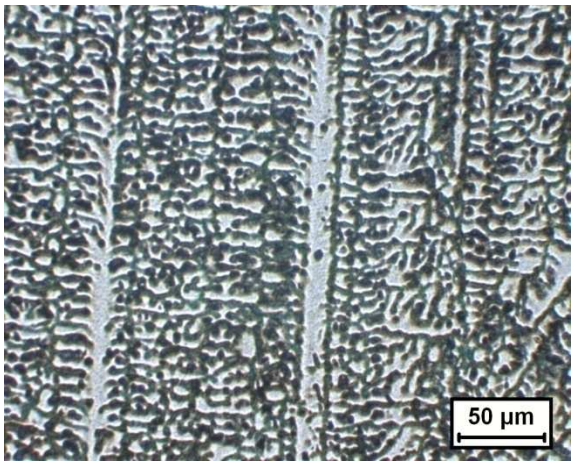


P = 05 mm

V_L = 2,0 mm/s

$\dot{T}$ = 47,8 ºC/s

λ_2 = 7,2 µm

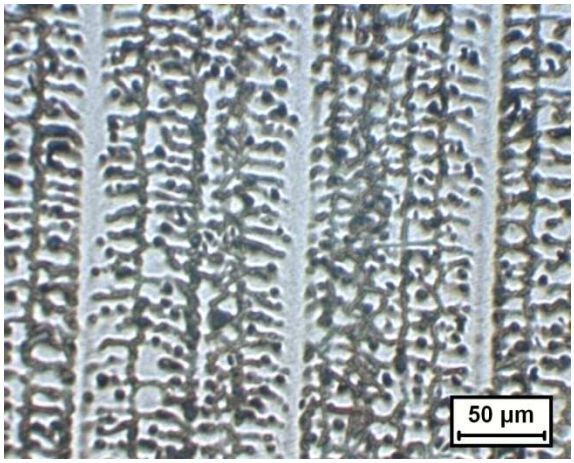


P = 10 mm

V_L = 1,5 mm/s

$\dot{T}$ = 19,9 ºC/s

λ_2 = 9,6 µm

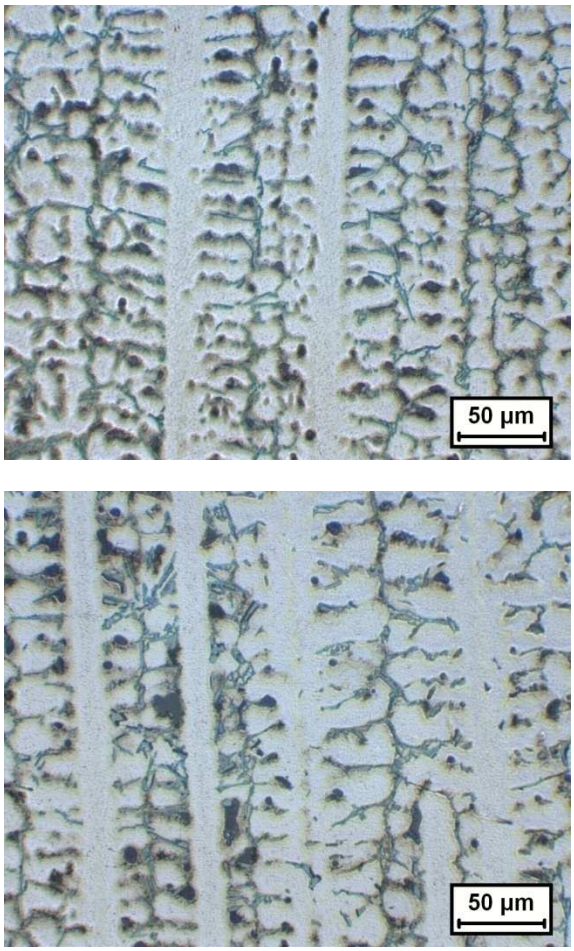


P = 20 mm

V_L = 1,1 mm/s

$\dot{T}$ = 8,3 ºC/s

λ_2 = 13,3 µm



P = 30 mm

V_L = 0,9 mm/s

$\dot{T}$ = 5,0 ºC/s

λ_2 = 17,3 µm

P = 40 mm

V_L = 0,8 mm/s

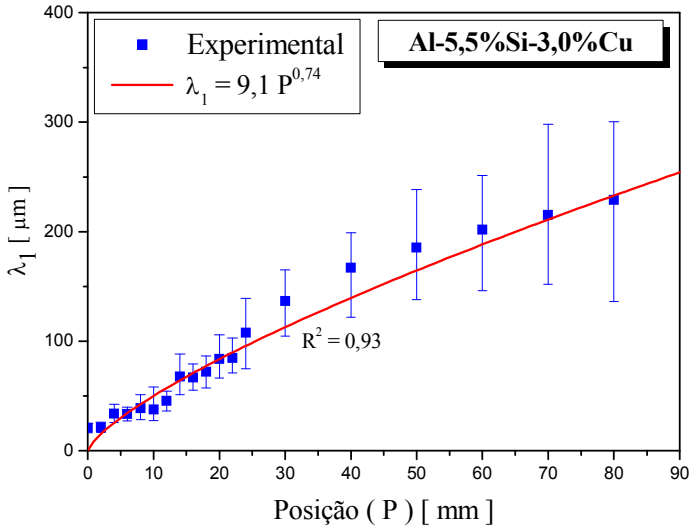
$\dot{T}$ = 3,5 ºC/s

λ_2 = 18,5 µm

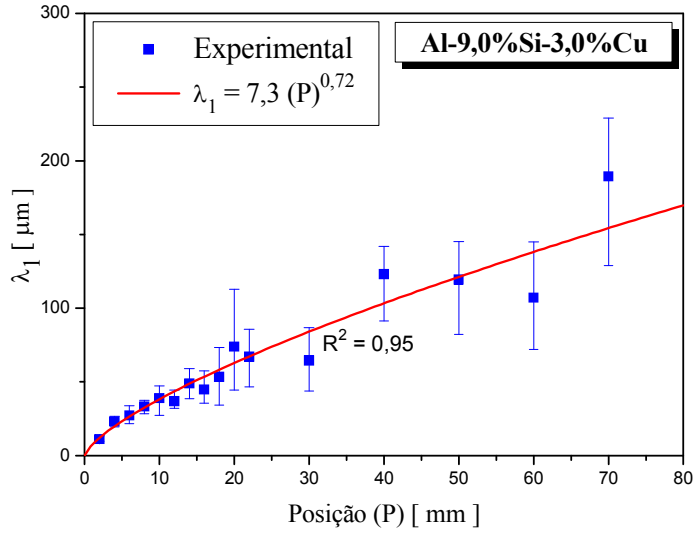
Figura 4.17. Microestruturas dendríticas nas seções longitudinais ao longo do comprimento do lingote para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.

4.10. ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS

Utilizando-se de equipamentos e métodos descritos no Capítulo 3, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos primários em posições específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.18 (a) e (b) em função da posição a partir da interface metal/molde, e a Figura 4.19 (a) e (b) apresenta o espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

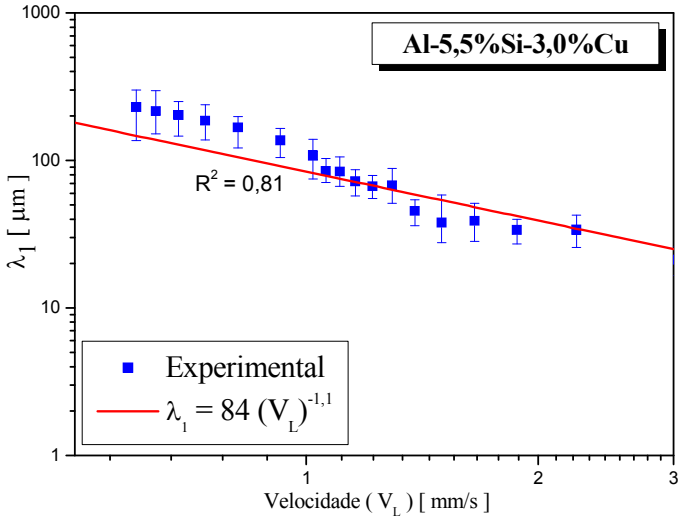


(a)

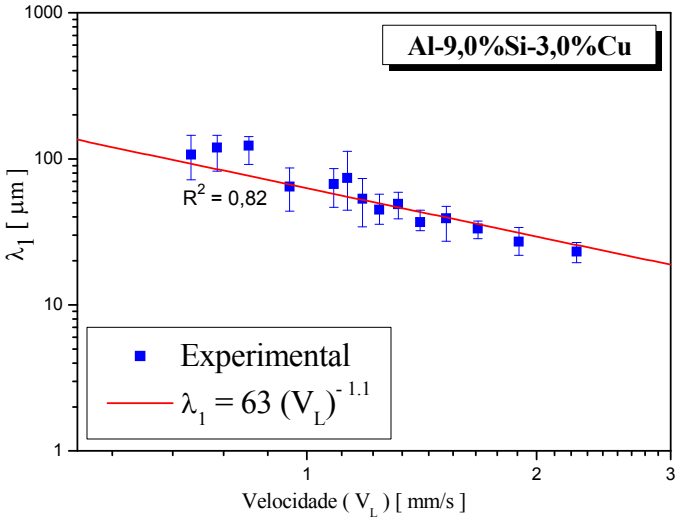


(b)

Figura 4.18. Espaçamento dendrítico primário em função da posição no lingotea partir da interface metal/molde, para as ligas ternárias: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.



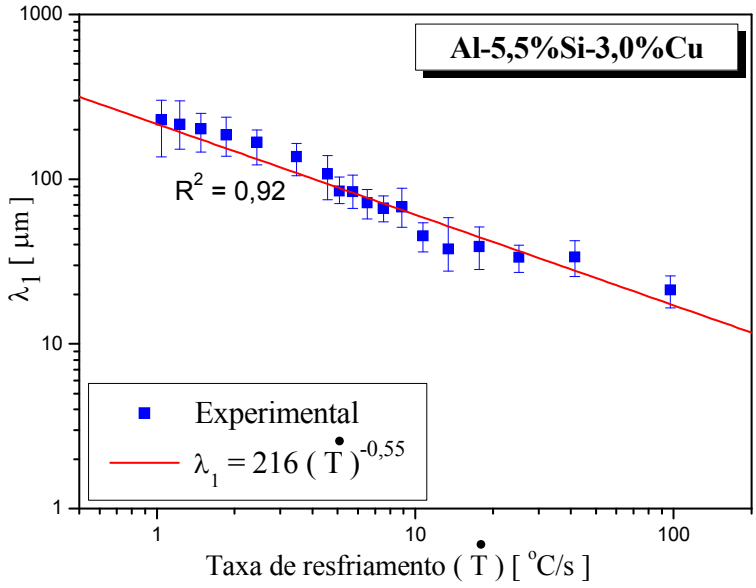
(a)



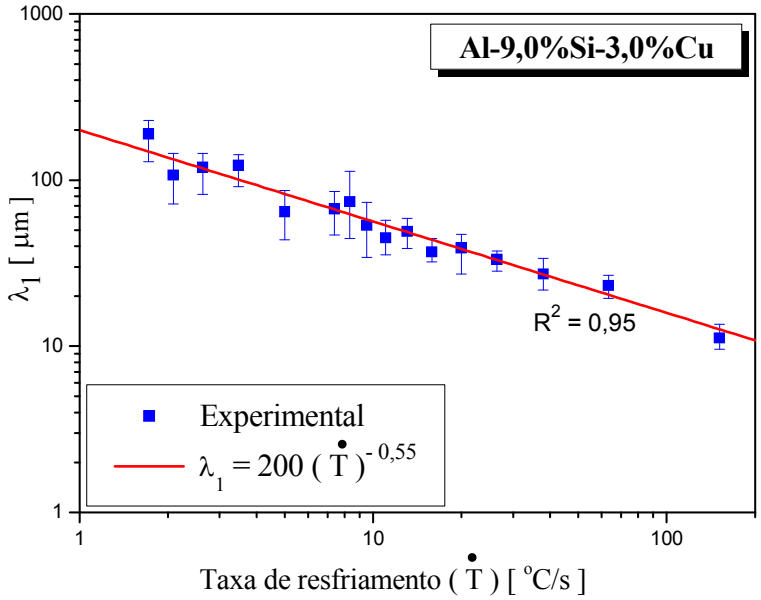
(b)

Figura 4.19. Espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde, para as ligas: (a)Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

A Figura 4.20 (a) e (b) apresenta a correlação entre a taxa de resfriamento e os espaçamentos dendríticos primários para cada liga examinada experimentalmente. Os pontos representam os valores experimentais médios para cada posição a partir da interface metal/molde, enquanto que a linha reta representa a lei experimental que caracteriza o conjunto de pontos experimentais. Nota-se que, no início da solidificação, encontram-se valores elevados de taxas de resfriamento próximo à interface metal/molde, seguido de um perfil decrescente à medida que se afasta dessa mesma interface. Isto se deve à crescente resistência térmica da camada solidificada, que ocorre à medida que a solidificação evolui.



(a)



(b)

Figura 4.20. Espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento, a partir da interface metal/molde, para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

Observa-se que as expressões $\lambda_1 = 216.\dot{T}^{-0,55}$ e $\lambda_1 = 200.\dot{T}^{-0,55}$, caracterizama variação experimental dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento. Essas expressões estão de acordocom leis de crescimento previamente propostas em estudos realizados por Peres [Peres, 2005], Goulart [Goulart, 2010], Cruz [Cruz, 2008], Canté [Canté, 2009], Rocha [Rocha, 2003], Rosa [Rosa, 2006] que propõem relações do tipo $\lambda_1 = A.(\dot{T})^{-0,55}$ (A = constante) para representar a variação experimental dos espaçamentos celulares e dendríticos primários, com a taxa de resfriamento para ligas dos sistemas Al-Si, Al-Fe, Al-Sn, Al-Ni,Al-Cu,Sn-Pb, Pb-Sb solidificadas unidirecionalmente.

A variação do espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (Figura 4.21) e em função da taxa de resfriamento (Figura 4.22) são caracterizadas por leis experimentais com expoentes (-1,1) e (-0,55), respectivamente, que para a lei experimental correlacionada com a taxa de crescimento está também em boa concordância

com o expoente da lei teórica de crescimento de ramificações dendríticas primárias proposta porBouchard e Kirkaldy [Bouchard e Kirkaldy, 1997] para solidificação de ligas binárias emcondições de fluxo de calor transitório,dada por uma equação na qual o espaçamento primário é diretamente proporcional a $(\dot{T})^{-0,50}$.

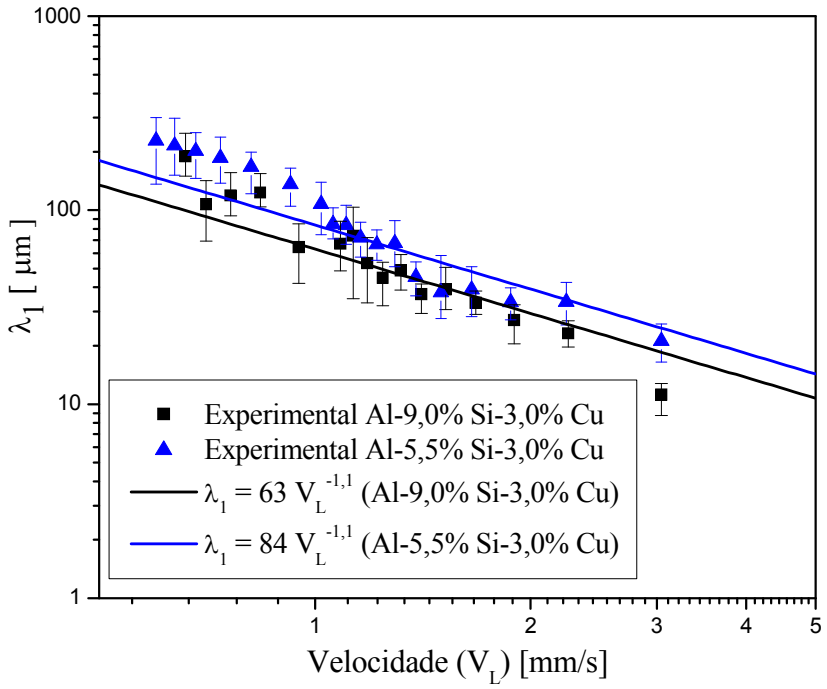


Figura 4.21. Variação do espaçamento dendrítico primário (λ_1) em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* para as ligas ternárias estudadas.

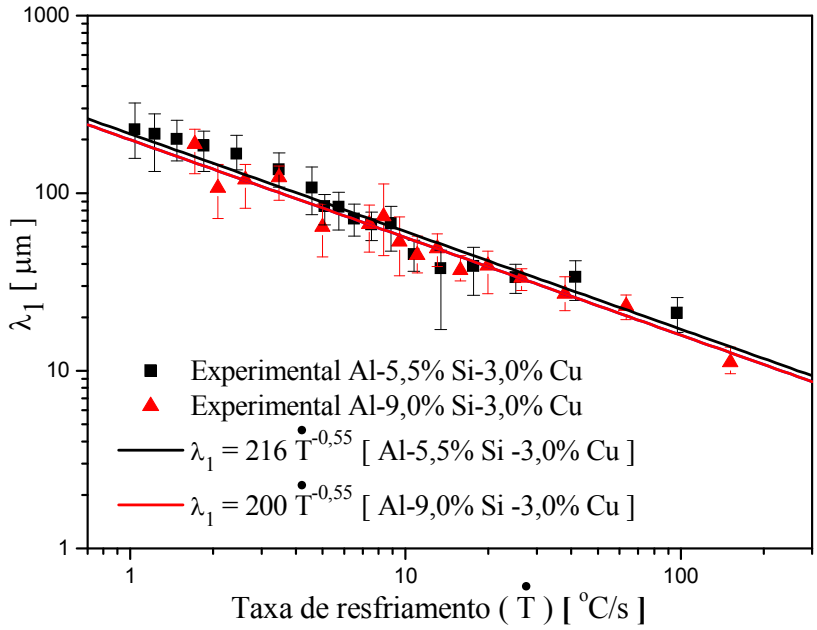
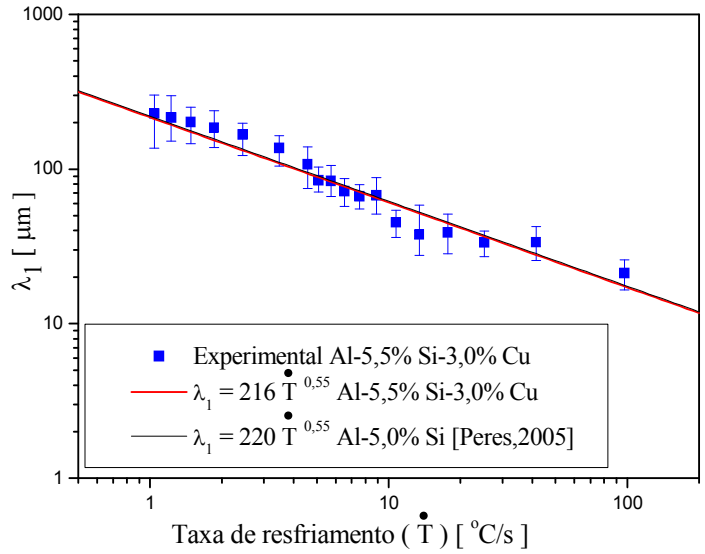
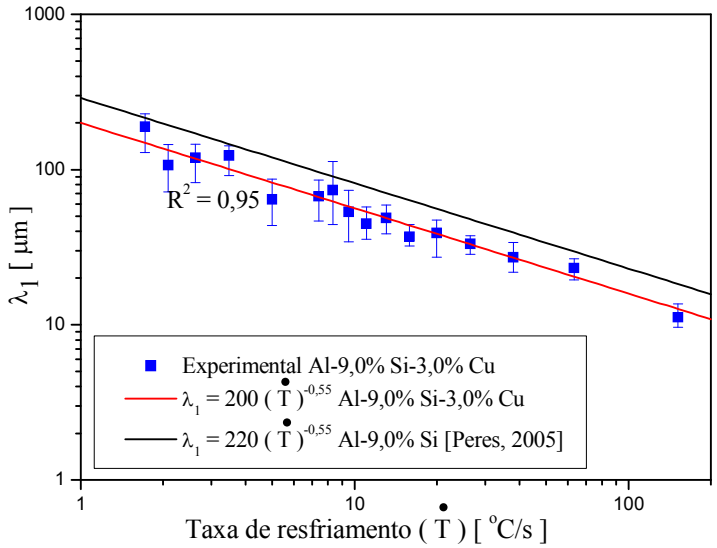


Figura 4.22. Variação do espaçamento dendrítico primário (λ_1) em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$) para as ligas ternáriasestudadas.

Não há ainda um consenso na literatura sobre o efeito do aumento do teor de soluto de ligas binárias sobre a tendência dos valores dos espaçamentos dendriticos primários. Nesse trabalho, pode-se examinar a influência da composição inicial da liga C_0, nos valores de λ_1, pela comparação das posições relativas dos pontos experimentais para cada composição na Figura 4.23. Observa-se que C_o parece influenciar pouco os valores de λ_1, a ponto de uma única lei experimental ser capaz de representar a evolução de λ_1 com ($\dot{T}$) tanto para ligas binárias Al-5,0%Si [Peres, 2005] e Al-9,0%Si [Peres, 2005] quanto para as ternárias contendo adicionalmente 3,0%Cu. A literatura apresenta observações similares em trabalhos para ligas binárias, tanto para solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor [Gündüz, 2002], quanto para solidificação transitória [Rocha, 2003], [Peres, 2005], [Rosa, 2006], [Goulart, 2010] e para ligas ternárias [Moutinho, 2012].



(a)

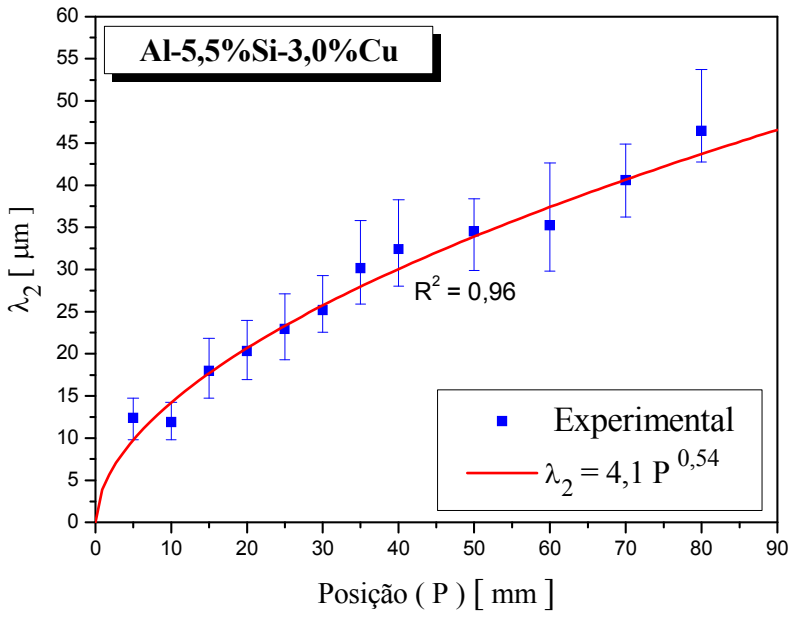


(b)

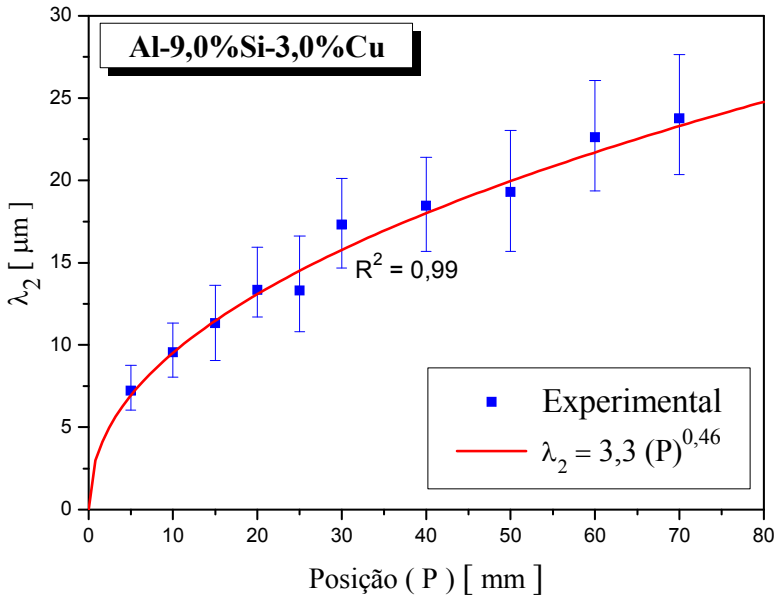
Figura 4.23. Correlações dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$) entre as ligas ternárias Al-Si-Cu e as correspondentes ligas binárias Al-Si: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-5,0%Si [Peres, 2005]; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si [Peres, 2005].

4.11. ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS SECUNDÁRIOS

As Figuras 4.24 (a) e (b) apresentam os resultados correspondentesao espaçamento dendrítico secundário em função da posição a partir da interface metal/molde e as Figuras 4.25 (a) e (b)apresentam o espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

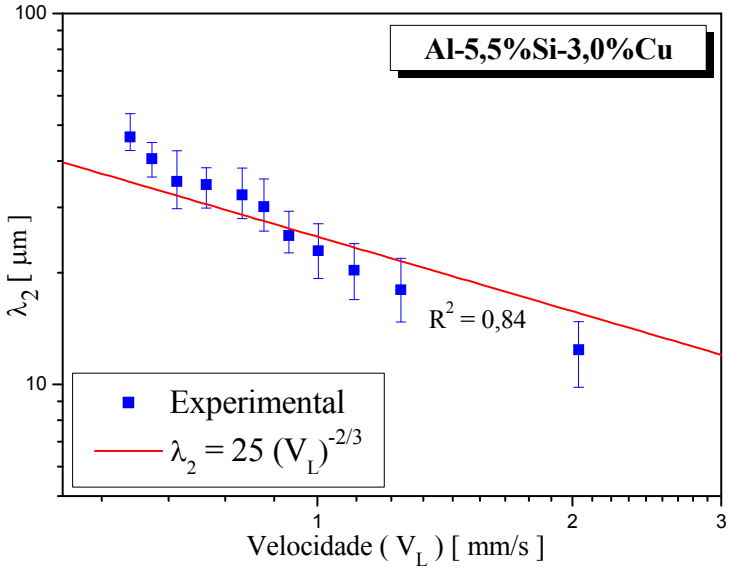


(a)

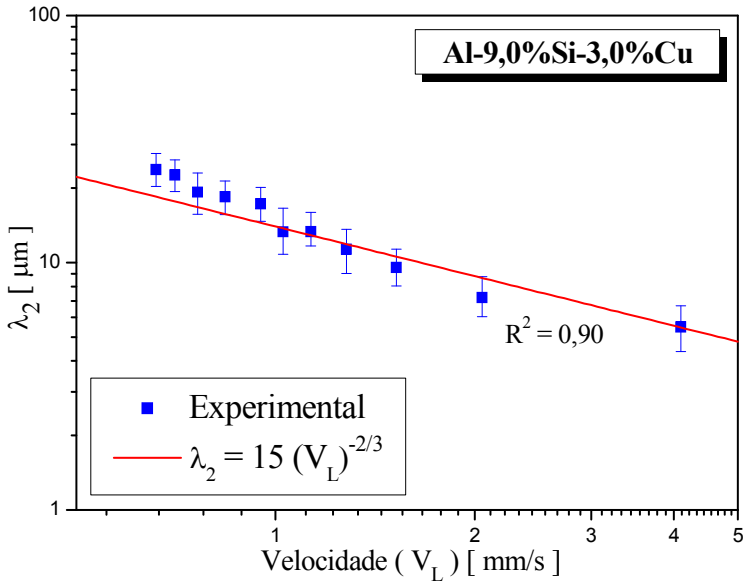


(b)

Figura 4.24. Espaçamento dendrítico secundário em função da posição no lingotea partir da interface metal/molde, para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.



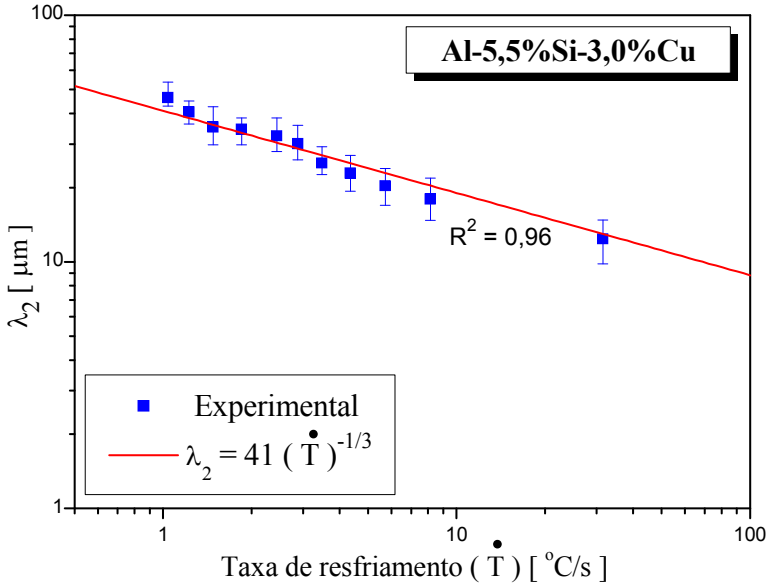
(a)



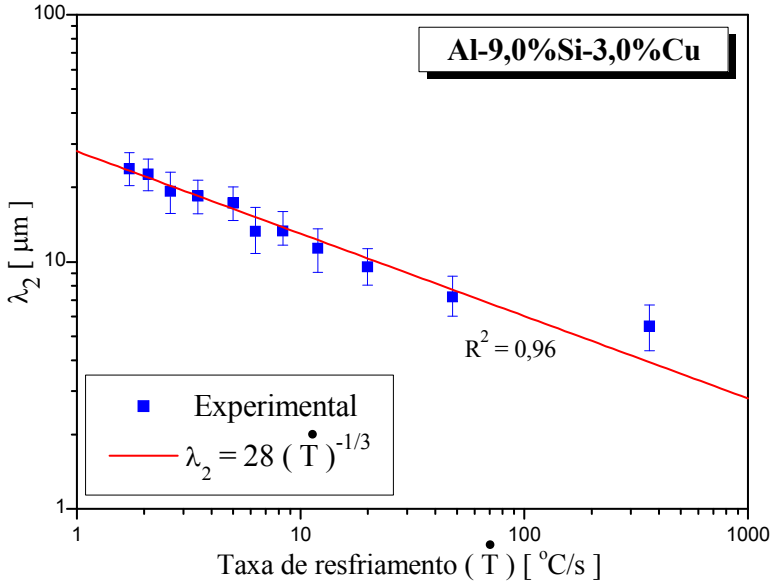
(b)

Figura 4.25. Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

As Figuras 4.26 (a) e (b) apresentam correlações entre a taxa de resfriamento e os espaçamentos dendríticos secundários para cada liga examinada experimentalmente. Os pontos representam os valores experimentais médios para cada posição a partir da interface metal/molde, enquanto que a linha reta representa uma lei experimental que caracteriza o conjunto de pontos experimentais.



(a)



(b)

Figura 4.26. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

Observa-se que as expressões $\lambda_2 = 41.\dot{T}^{-1/3}$ e $\lambda_2 = 28.\dot{T}^{-1/3}$, caracterizam a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da taxa de resfriamento. Estes expoentes experimentais estão de acordo com aqueles obtidos em estudos realizados por Peres [Peres, 2005], Goulart [Goulart, 2010], Rocha [Rocha, 2003], Rosa [Rosa, 2006] que propõem relações do tipo $\lambda_2 = A.(\dot{T})^{-1/3}$ (A = constante) para representar a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários, com a taxa de resfriamento para ligas dos sistemas Al-Si, Al-Fe, Sn-Pb, Al-CuePb-Sb solidificadas unidirecionalmente.

A variação do espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*(Figura 4.27)é caracterizada por leis experimentais com expoentes (-2/3), o que está em boa concordância com os resultados das observações realizadas por [Rocha, 2003; Peres, 2005; Goulart, 2010; Rosa, 2006], que obteveram para condições de fluxo de calor transitório relações exponenciais do tipo$\lambda_2 = A.(V_L)^{-2/3}$. Há também concordância com a lei teórica de crescimento de ramificações dendríticas secundárias proposta por Bouchard e Kirkaldy [Bouchard e Kirkaldy, 1997] para condições de fluxo de calor transitório, dada por uma equação na qual o espaçamento secundário é diretamente proporcional a $(V_L)^{-2/3}$. De um modo geral, o espalhamento experimental da liga com maior quantidade de Silício fica abaixo do espalhamento experimental da liga com menor quantidade de Silício (Al-5,5%Si-3,0%Cu). Os resultados refletem uma tendência de quanto maior a quantidade de soluto na liga, menor será o espaçamento dendrítico secundário, como pode ser observado nas Figuras 4.27 e 4.28. No caso dos espaçamentos dendríticos secundários, ao contrário de λ_1, que apresenta uma 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 5,5% para 9%. 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.

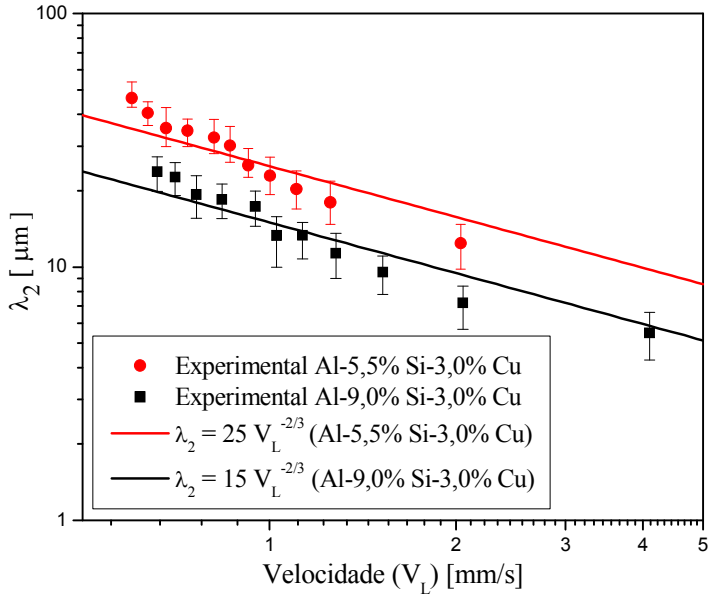


Figura 4.27. Variação do espaçamento dendrítico secundário(λ_2) em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

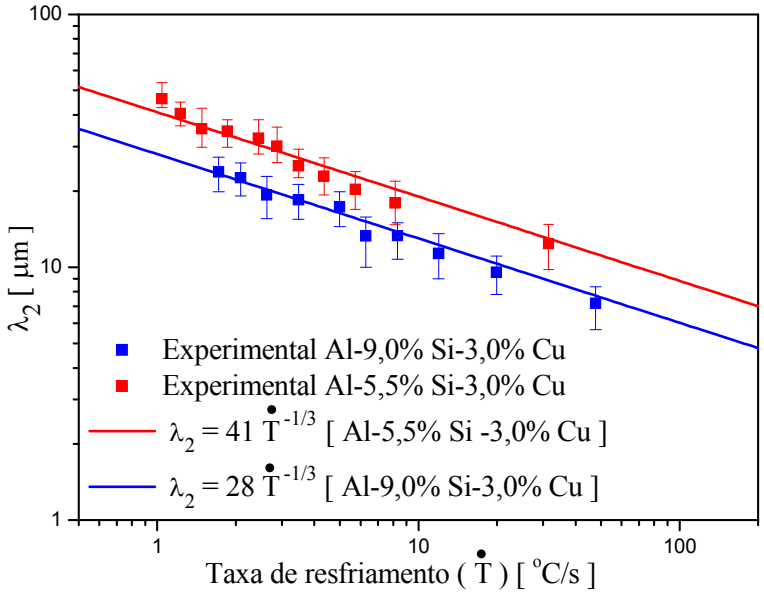
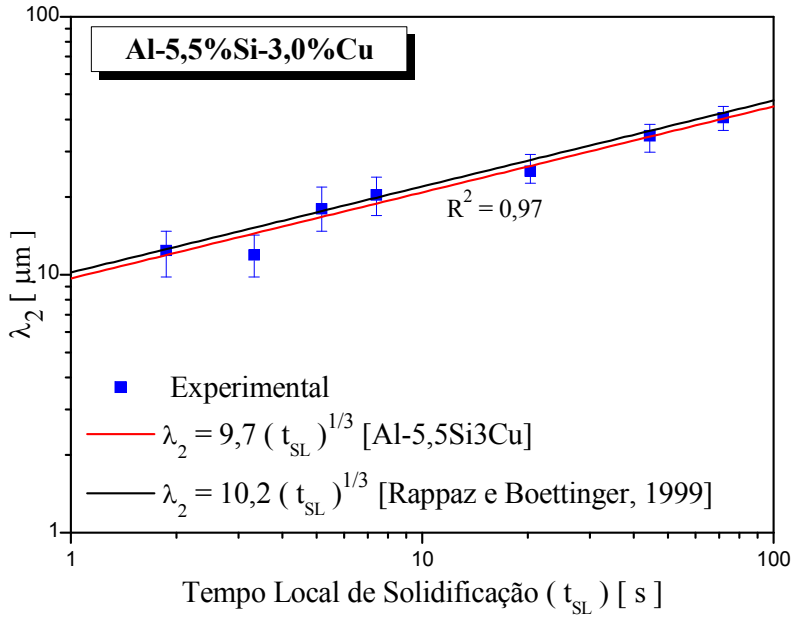
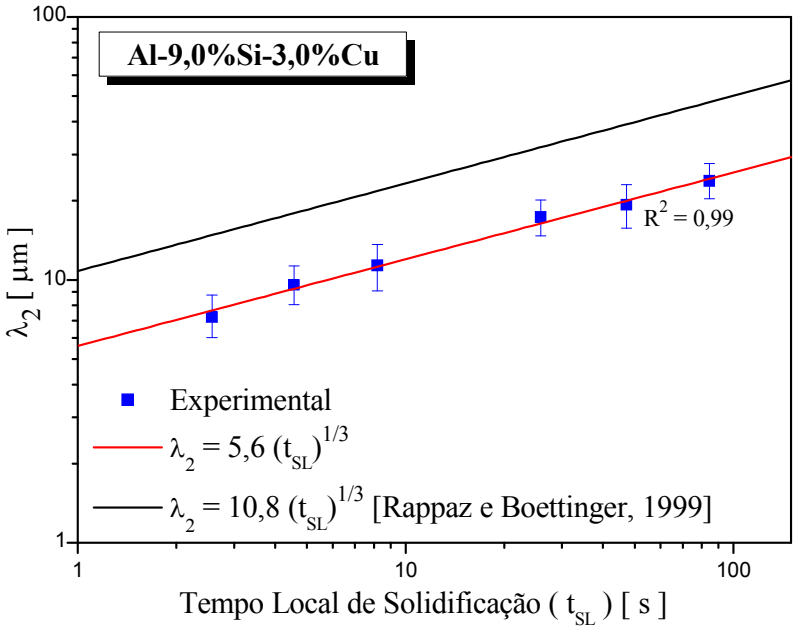


Figura 4.28. Variação do espaçamento dendrítico secundário (λ_2) em função da taxa de resfriamento ($\dot{T}$).

Os resultados dos espaçamentos dendríticos secundários foram também comparados com o modelo de crescimento de ramificações dendríticas secundárias de Rappaz e Boettinger: Equação (2.11) Rappaz [Rappaz*et al.*, 1999] na Figura 4.29 (a) e (b). 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, posteriormente por Easton [Easton *et al*., 2010] para ligas de alumínio multicomponentes das séries 1050, 2014, 3003, 5083, 6060, 6061 e 6082 e comparada por [Moutinho, 2012] que observoupara ambas as composições de Silício por ele estudada, os valores teóricos, embora próximos, superestimavam o espectro experimental.Entretanto, neste estudo verifica-se uma excelente aproximação dos valores teóricos e o espectro experimental para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu e superestimam o espectro experimental para a liga com uma maior concentração de Silício 9,0%.



(a)

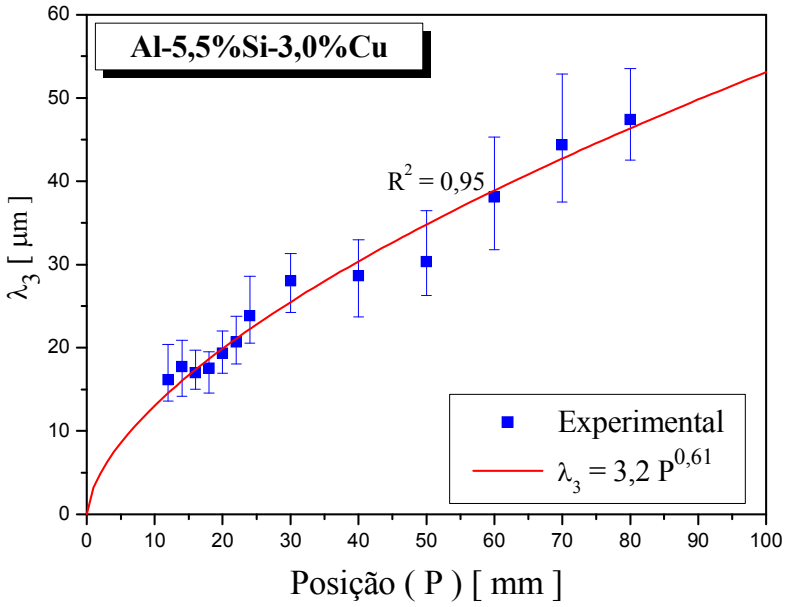


(b)

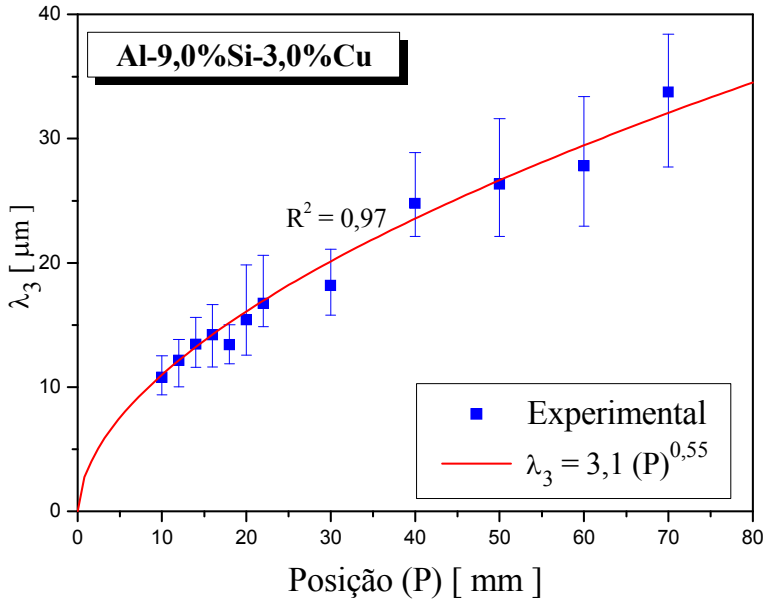
Figura 4.29. Comparação dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu e (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu e teóricos em função da posição com o modelo proposto para ligas multicomponentes.

4.12. ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS TERCIÁRIOS

As Figuras 4.30 (a) e (b) apresentam os resultados correspondentesao espaçamento dendrítico terciário em função da posição a partir da interface metal/molde e as Figuras 4.31 (a) e (b) representam o espaçamento dendrítico terciário emfunção da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

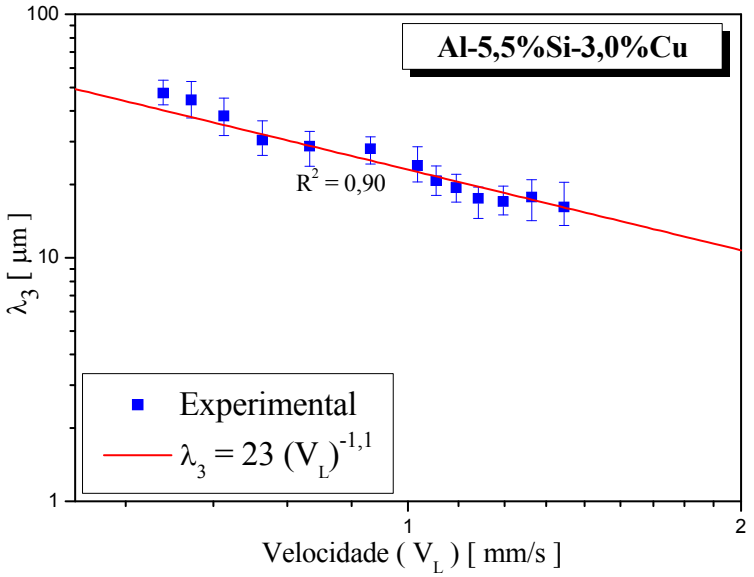


(a)

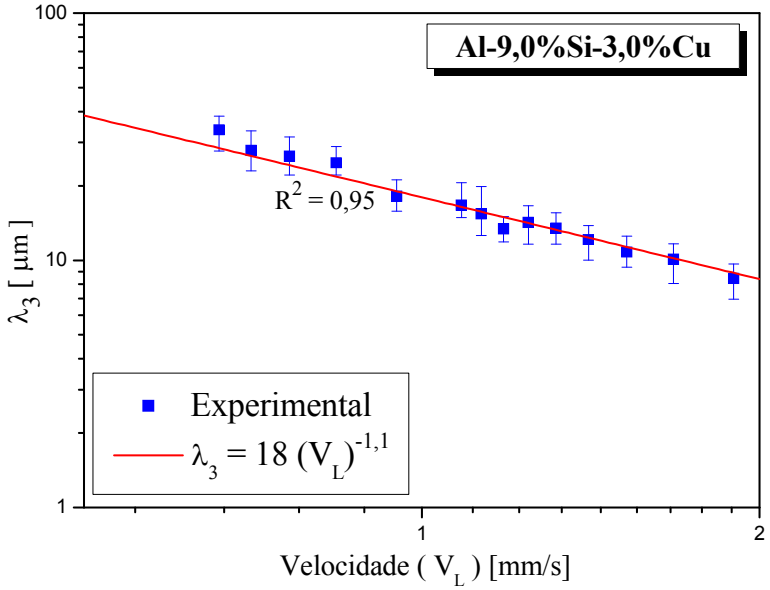


(b)

Figura 4.30. Espaçamento dendrítico terciário em função da posição no lingotea partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.



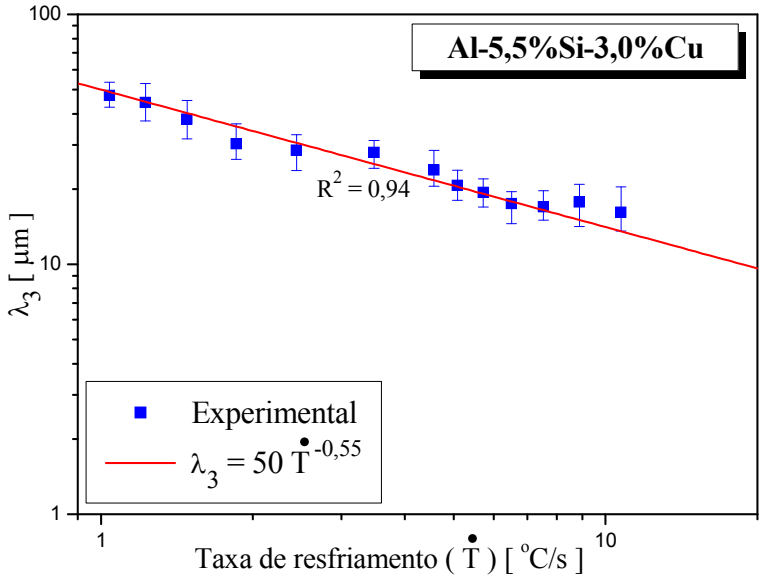
(a)



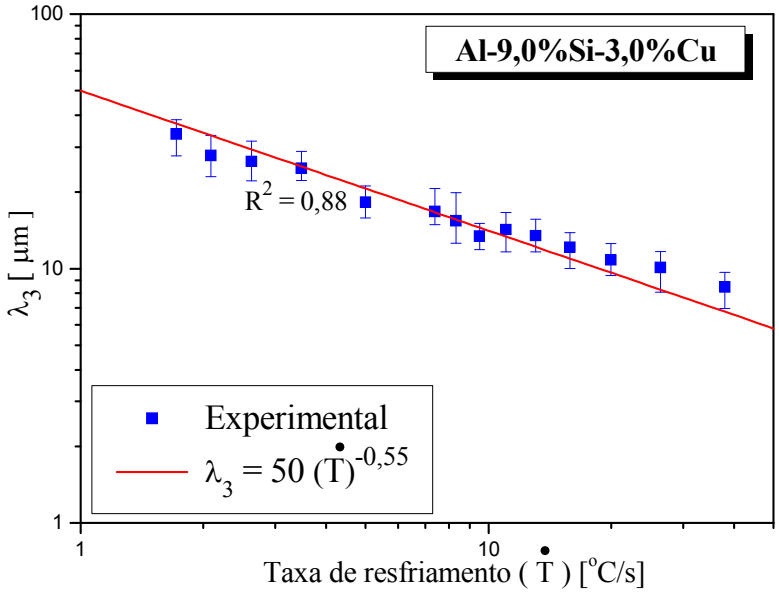
(b)

Figura 4.31. Espaçamento dendríticoterciárioemfunção da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde para as ligas: (a)Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

As Figuras 4.32 (a) e (b)apresentam a correlação entre a taxa de resfriamento e os espaçamentos dendríticosterciários para cada liga examinada experimentalmente. Os pontos representam os valores experimentais médios para cada posição a partir da interface metal/molde, enquanto que a linha reta representa uma lei experimental que caracteriza o conjunto de pontos experimentais. 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 trata-se da mesma lei experimental obtidapor Sá para ligas Al-Cu [Sá, 2004]. Moutinho [Moutinho, 2012] obteve para ligas ternárias Al-6%Cu-1%Si e Al-6%Cu-4%Si uma relação que determina espaçamentos ligeiramente inferiores aos obtidos no presente trabalho ($\lambda_3 = 41{,}2.\dot{T}^{-0{,}55}$). Isso parece indicar que os espaçamentos terciários não são afetados de forma significativa pela adição de Si em ligas Al-Cu, prevalecendo leis de crescimento muito próximas.



(a)



(b)

Figura 4.32. Espaçamento dendrítico terciário em função da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu; (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu.

A Figura 4.33 mostra a comparação entre as ligas estudadas utilizando o gráfico dos espaçamentos dendríticos terciários em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, nota-se que à medida que aumentamos o soluto, há uma redução no espaçamento dendrítico terciário. A Figura 4.34 apresenta a comparação entre as ligas estudadas utilizando o gráfico dos espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde, verifica-se que há uma lei única para o espaçamento dendrítico terciário para as ligas estudadas. Logo, tanto a Figura 4.33 quanto à Figura 4.34 seguem os mesmos coeficientes dos espaçamentos dendríticos primários mostrados nas Figuras 4.21 e 4.22 e para ligas ternárias Al-Cu-Si apresentadas por Moutinho [Moutinho, 2012].

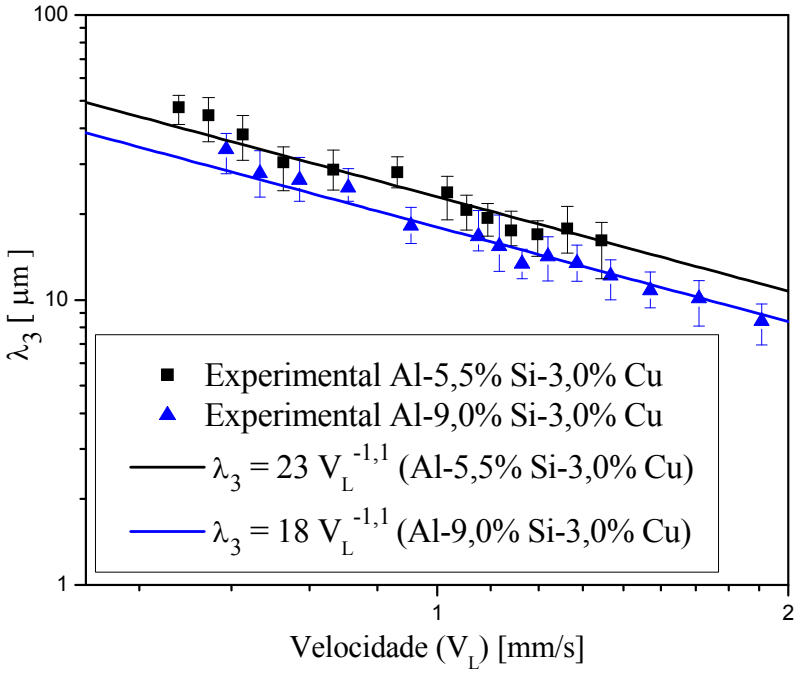


Figura 4.33. Comparação dos espaçamentos dendríticos terciários em função da velocidade da isoterma *liquidus* para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu.

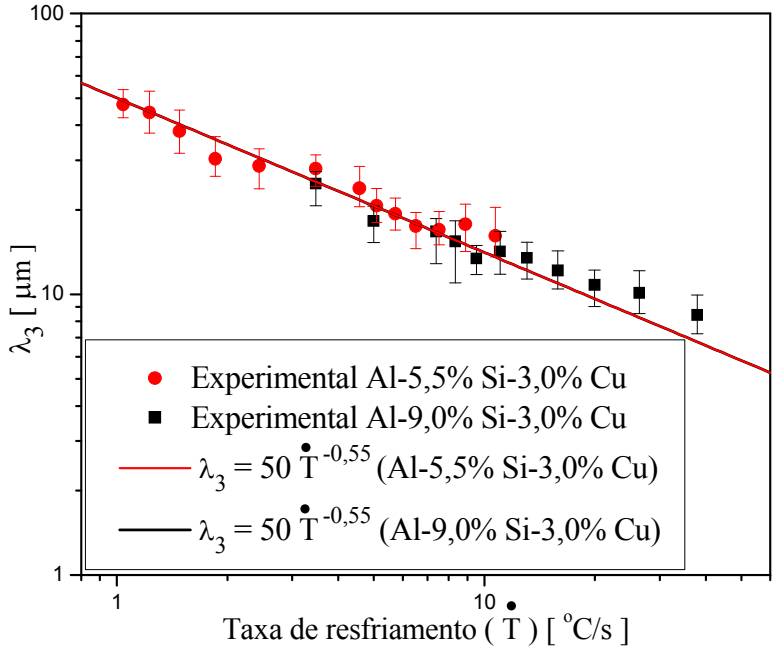


Figura 4.34. Comparação dos espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu.

As Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam exemplos de valores das variáveis térmicas e osespaçamentos dendríticoscorrespondentes para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu respectivamente.

Tabela 4.4. Valores experimentais das variáveis da liga Al-5,5%Si-3,0%Cu

Posição (mm)	V_L (mm/s)	$\dot{T}$ (°C/s)	G_L (°C/mm)	λ_1 (µm)	λ_2 (µm)	λ_3 (µm)
2	3,0	97,2	31,8	21,2	11,1	-
5	2,0	31,5	15,4	33,6	12,4	-
10	1,5	13,4	8,9	37,8	11,9	12,9
15	1,3	8,2	6,5	66,7	18,0	17,0
20	1,1	5,7	5,2	83,9	20,3	19,4
25	1,0	4,4	4,3	107,6	22,9	23,8
30	0,9	3,5	3,8	136,6	25,2	28,0
40	0,8	2,4	3,0	167,2	32,4	28,6
50	0,7	1,9	2,5	185,6	42,5	30,3
60	0,7	1,5	2,2	201,8	49,9	38,1
70	0,6	1,2	1,9	215,3	60,0	44,4
80	0,6	1,0	1,7	229,0	81,0	47,4

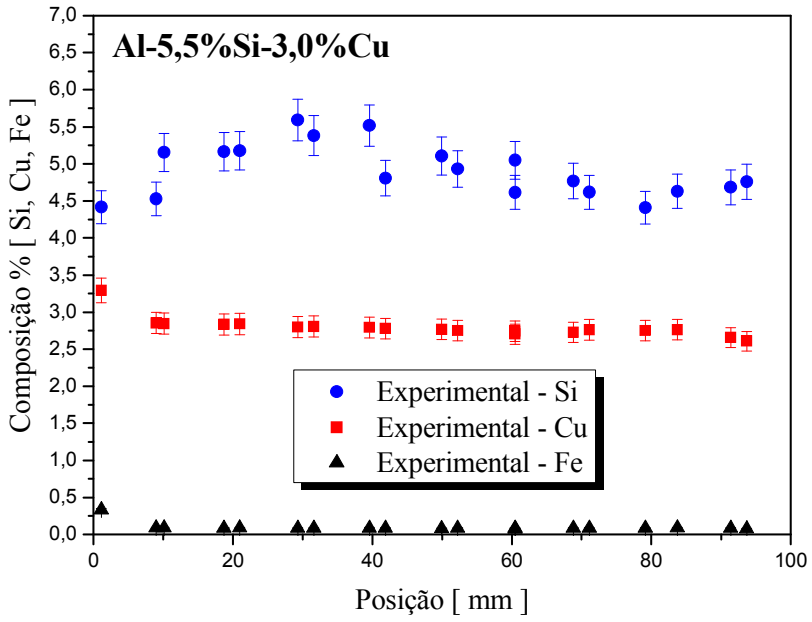
Tabela 4.5. Valores experimentais das variáveis da liga Al-9,0%Si-3,0%Cu

Posição (mm)	V_L (mm/s)	$\dot{T}$ (°C/s)	G_L (°C/mm)	λ_1 (µm)	λ_2 (µm)	λ_3 (µm)
2	3,0	151,6	44,5	11,2	5,5	-
5	2,1	47,8	21,6	23,2	7,2	-
10	1,5	20,0	12,5	39,0	9,6	6,8
15	1,3	12,0	9,1	48,9	11,3	11,7
20	1,1	8,3	7,2	73,9	13,3	13,8
25	1,0	6,3	6,1	-	13,3	-
30	0,9	5,0	5,2	64,4	17,3	12,9
40	0,8	3,5	4,2	123,0	18,5	14,3
50	0,8	2,6	3,5	119,3	19,3	17,0
60	0,7	2,1	3,0	107,1	22,6	18,1
70	0,7	1,7	2,7	189,4	23,8	19,2

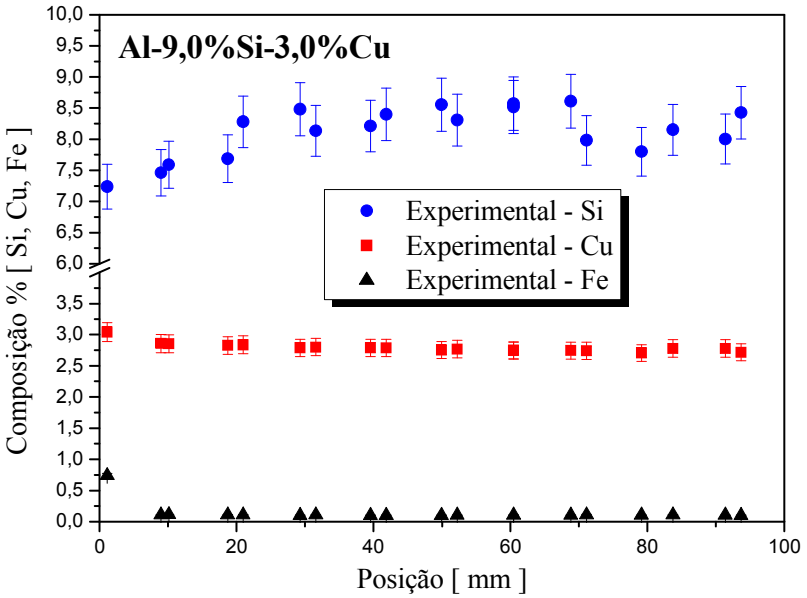
4.13. MACROSSEGREGAÇÃO

Os perfis de macrossegregação obtidos experimentalmente são apresentados nas Figuras 4.35 (a) e (b) para as ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e Al-9,0%Si-3,0%Cu, respectivamente. Nota-se que há uma tendência inicial de segregação inversamostrada no perfil de cobre próximo da superfície de refrigeração, e a partir das posições > 10mm do lingote, o perfil de cobre se estabiliza em um valor médio de cerca de 3,0%. Para a liga com 5,5% Si, o perfil de concentração de Silício, mostra um comportamento inicial de segregação normal, seguida de uma concentração de Silício média em torno de 5,0% de silício. Para a liga com composição nominal de 9,0% de Silício, apesar de uma ligeira tendência inicial de segregação negativa exibida pelo perfil de Si próximo da superfície de refrigeração, para as posições no lingote > 20mm o perfil de Si se estabiliza em um valor médio de cerca de 8,5% Si.

Diferentemente das ligas binárias de Al-Cu, onde o Cu tem perfil típico de segregação inversa, ou seja, o Cu rejeitado na frente de solidificação migra para os canais interdendríticos estimulado pela pressão positiva no metal líquido e pela contração volumétrica, fazendo com que as composições nas posições mais próximas da superfície refrigerada tenham valores acima da concentração nominal de Cu na liga,parece que o fluxo direto difusivo de Si, que foi segregado durante o início da solidificação, bloqueou o fluxo difusivo inverso de Cu ao longo dos canais colunares interdendríticos inibindo a formação de um perfil de segregação inversa de Cu nas regiões próximas da superfície do lingote. Na mesma Figura 4.35 que representa a distribuição experimental de soluto ao longo do comprimento do lingote, incluiu-se também o perfil de soluto corespondente à distribuição de ferro. O alumínio utilizado neste trabalho para preparar a liga ternária contém aproximadamente entre 0,08% a 0,10% de Ferro. Nota-se que esta concentração nominal de ferro é constante ao longo do comprimento do lingote, exceto para as regiões próximas da superfície resfrigerada onde ocorre um aumento na concentração de Fe, embora não tão significativo quanto aquele relatado por Moutinhopara ligas Al-6%Cu-1%Si e Al-6%Cu-4%Si [Moutinho, 2012].Esse aumento na concentração de ferroé provocado por um fluxo difusivo proveniente da chapa molde de aço carbono SAE 1020 que fisicamente separa o metal do líquido refrigerante no aparato de solidificação. Entretanto, nos teores verificados no presente trabalho, considera-se que pouca influência teráno caminho de solidificação e, consequentemente, na formação de porosidade.



(a)



(b)

Figura 4.35. Distribuição experimental de composição de soluto ao longo do lingote para as ligas: (a) Al-5,5%Si-3,0%Cu(-0,08%Fe) e (b) Al-9,0%Si-3,0%Cu(-0,10%Fe).

Analisando as Figuras 4.35 (a) e (b) verifica-se que quando aumenta a concentração de Silício de 5,5 para 9% em massa, esse apresentou uma tendência de segregação negativa seguida também de estabilização na composição nominal. Quanto ao Cu, nota-se que não ocorreu um perfil acentuado de segregação inversa de cobre, exceto na liga com menor quantidade de Silício que apresenta 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. Percebe-se que a 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 Al-5,5%Si-3,0%Cu.

Na Figura 4.36 é apresentado o perfil de macrossegregação do Si e Cu observado ao longo do comprimento do lingote solidificado direcionalmente para a ligaAl-9,0%Si-3,0%Cu devidamente comparado com as previsões teóricas de um modelo numérico de macrossegregaçãopara ligas multicomponentes. Pode-se verificar que o modelo computa o perfil médio de concentração dos solutos (Si e Cu), concordandocom a faixa média de composição dos resultados experimentais, entrentanto precisa-se de ajustes mais acentuados para habilitá-locomo ferramentade simulação da solidificação nos instantes iniciais das ligas multicomponentes examinadas, principalmente no que tange à segregação negativa inicial de Si.

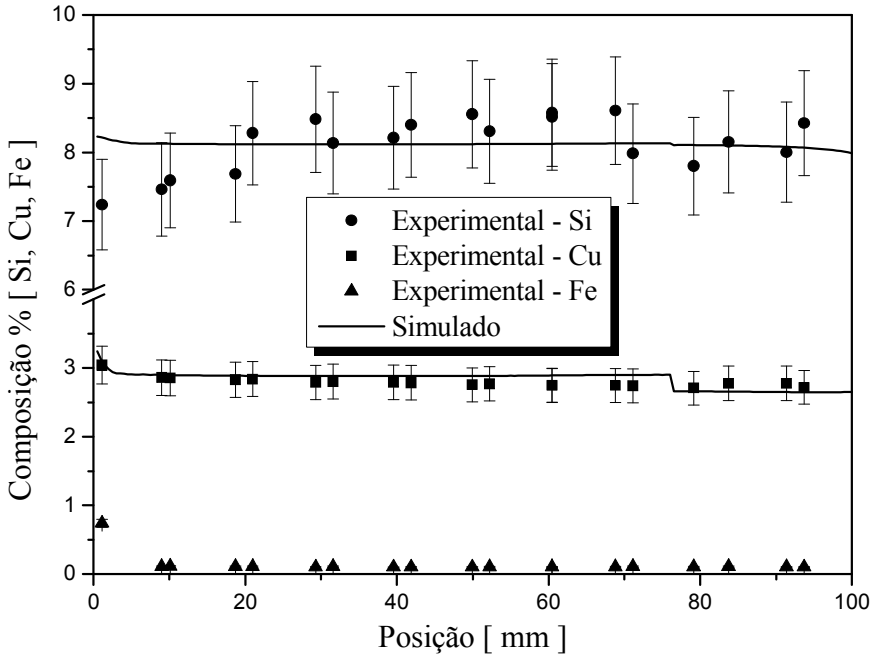


Figura 4.36. Perfis de macrossegregação experimentais e calculados numericamente para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.

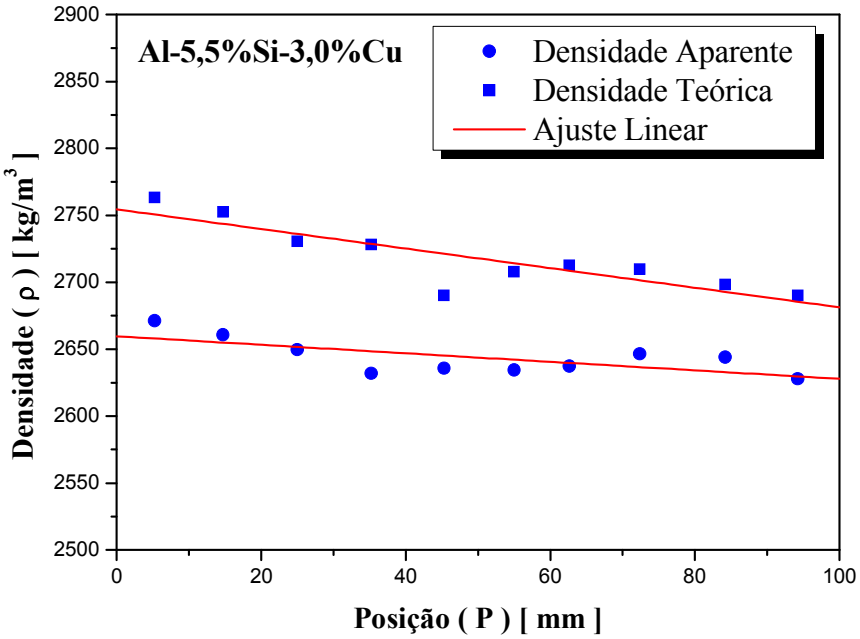
4.14. POROSIDADE NA SOLIDIFICAÇÃO TRANSITÓRIA DE LIGAS TERNÁRIAS Al-Si-Cu

O padrão da macrossegregação e formação de microporos em uma liga ternária Al-Si-Cu solidificada na forma vertical ascendente foram avaliados considerando o caminho de solidificação, a composição local, e, consequentemente, a densidade local ao longo do comprimento do lingote. A análise dos resultados de macrossegregação mostrou que a adição de Si a uma liga binária Al-Cu pode bloquear o fenômeno de segregação inversa do Cu, típico dessas ligas.

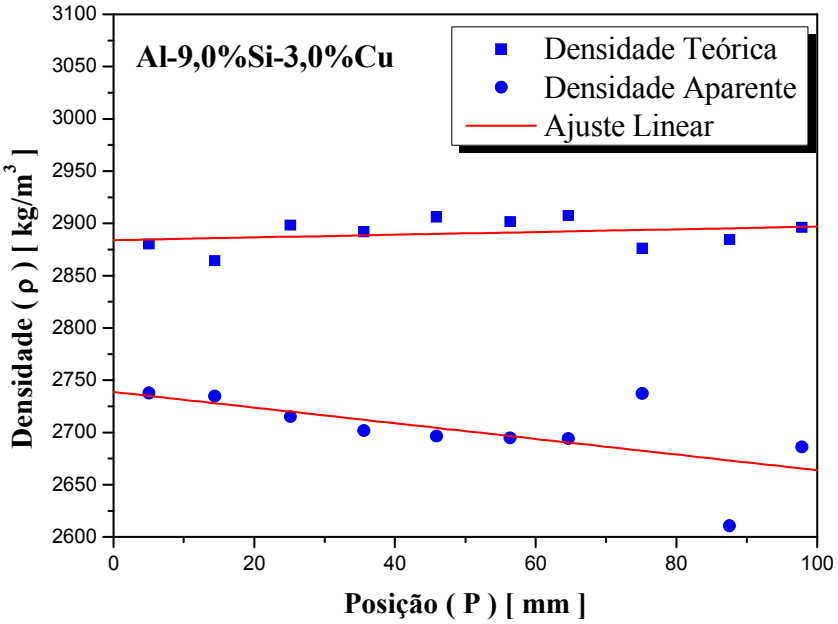
Sabendo-se que a composição da liga especificada está determinada experimentalmente, o único meio restante para se controlar os parâmetros microestruturais consiste em modificar as variáveis térmicas (V_L, $\dot{T}$ e G_L) durante a solidificação. Estas variáveis térmicas de solidificação afetam significativamente 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 4.37 (a) e (b) mostra a evolução da densidade teórica (baseada no perfil de macrossegregação da Figura 4.35 (a) e (b)) e das correspondentes densidades aparentes para as ligas Al-Si-Cu. A Figura 4.38 mostra os resultados experimentais da quantidade de poros (%) em função da posição a partir da interface metal/molde para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu. AFigura 4.39 apresentam uma comparação entre os resultados experimentais da correlação da quantidade (%) de poros com a posição no lingote em relação à base refrigerada para a liga ternária Al-9,0%Si-3,0%Cu examinada experimentalmente e a simulação numérica no presente trabalho. 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 as ligas analisadas. Os resultados de porosidade mostraram uma tendência de crescimento da superfície para o topo do lingote, com exceção de pontos de inflexão que provavelmente podem estar associados ao fenômeno de *burstfeeding*[Gomes *et al*., 2011], consiste em uma solidificação inregular do metal líquido na zona pastosa, isto é, ocorre alimentação por ruptura, a resistência da zona pastosa é vencida pela tensão causada pela contínua contração da solidificação.



(a)



(b)

Figura 4.37. Densidade teórica calculada como função da composição química local experimental e densidade aparente determinada experimentalmente para as ligas Al-Si-Cu.

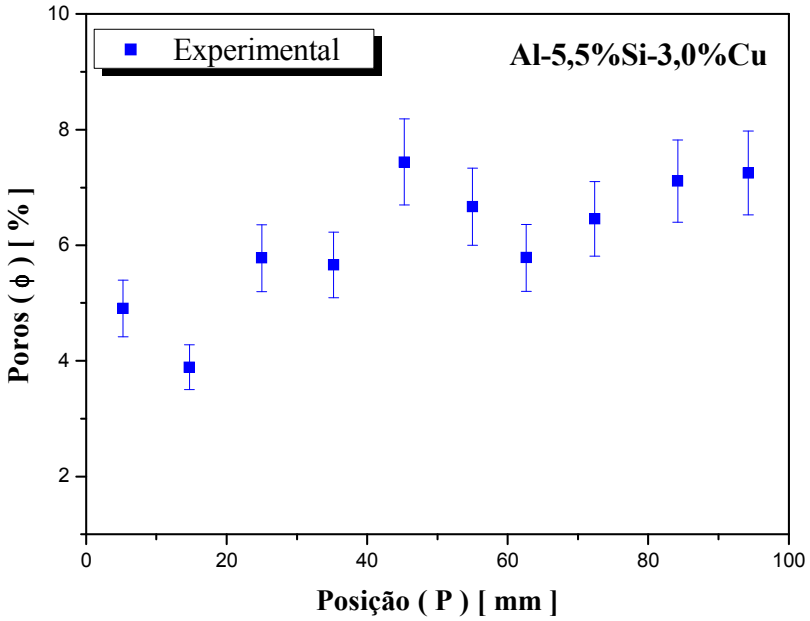


Figura 4.38. Distribuição da microporosidade experimental para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu.

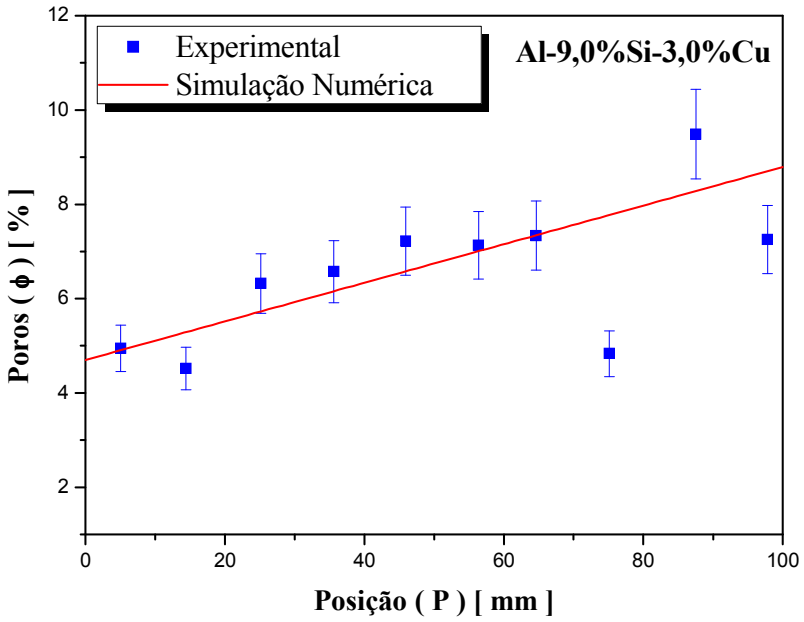


Figura 4.39. Evolução da microporosidade experimental e simulação numérica para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu.

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 [Garcia, 2007]. Assim, em zona colunar dendrítica pastosa, caso deste trabalho, a permeabilidade interdendrítica é afetada pela dimensão (largura) do canal interdendrítico primário, caracterizado por λ_1, e pela tortuosidade determinada por λ_2. Os resultados deste trabalho nos mostram uma ligeira redução de λ_1 para as ligas ternárias Al-Si-Cu em comparação com os valores correspondentes de λ_1 determinados para a liga binária Al-Si, conforme Figura 4.23 (a) e (b), e este fato indica uma redução da permeabilidade e, conseqüente um possível aumento da porosidade comparado com o nível esperado para a correspondente ligabinária. Para as ligas ternárias examinadas no presente trabalho, λ_1 é dado por uma mesma lei de crescimento experimental (Figura 4.22), ou seja, para taxas de resfriamento similares ao longo

dos lingotes correspondem espaçamentos dendríticos primários semelhantes para ambas as ligas. Entretanto, os resultados da porosidade, apresentados na Figura 4.40 indicam um aumento na fração de poros para a liga Al9Si3Cu se comparados com os resultados correspondentes da Al5,5Si3Cu. Issoocorre porque embora a largura do canal interdendrítico, dada por λ_1 seja a mesma para as duas ligas ternárias, o mesmo não ocorre com$\lambda_2$que diminui com o aumento do teor de Side 5,5% para9%. Issofaz com que a tortuosidade do canal interdendríticoda liga de maior teor de Si aumente, trazendo como consequência um aumento na quantidade de poros.

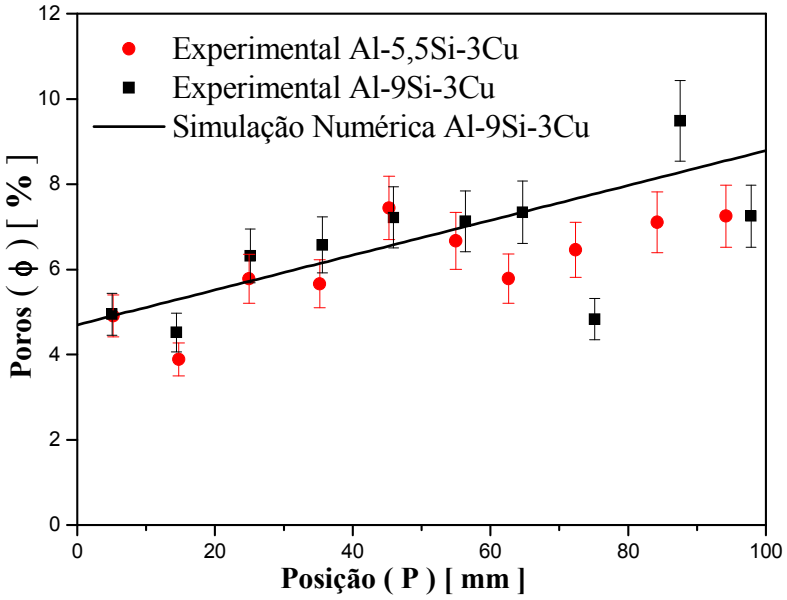


Figura 4.40. Evolução da microporosidade experimental das ligas Al-5,5Si-3,0Ci e Al-9Si-3Cu e a simulação numérica da liga Al-9Si-3Cu.

A simulação da fração volumétrica de poros ao longo do comprimento do lingote comparados com os correspondentes resultados experimentais para a liga Al9Si3Cu é mostrado na Figura 4.38. Nota-se que para estaliga ternária a linha de tendência numericamente simulada está em boa conformidade com o espectro experimental. As frações volumétricas de poros descrevem linhas de tendência ascendente da base ao topo do lingote para a linhasimulada. Entretanto, o conjunto de dados para todas as ligas Al5,5Si3Cu e Al9Si3Cu 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, especificamente, pode-se observar que para a liga simulada, os valores da simulação numérica 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-Si-Cu contém em média 0,18% de Fe em peso. Esta concentração de Fe nominal é constante ao longo do comprimento do lingote. Vale ressaltar que o conteúdo nominal de Ferro (0,08%Fe), na liga ternária utilizada, forma somente pequenas quantidades de fase Al_5FeSi ao longo do comprimento do lingote durante a solidificação em regime transitório,só ocorrendo quantidades um pouco maiores para posições mais próximas da superfície refrigerada dos lingotes de ligasternárias que tem composições de Fe até 0,7% na superfície para a liga com 9%Si, de acordo com a Figura 4.35 (b). Na literatura, relata-se que a porosidade pode aumentar com o 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. Moutinho [Moutinho, 2012] identificou uma maior incidência de poros na superfície de ligas ternárias Al6Cu1Si e Al6Cu4Si causadas por concentrações de Fe em torno de 1,2% na superfície dos lingotes obtidos.

A Figura 4.41 apresenta uma comparação entre as simulações numéricas da evolução da microporosidade das ligas ternárias Al6Cu1Si, Al6Cu4Si [Moutinho, 2012] e Al9Si3Cu. Verifica-se que, com a diminuição no teor de Cu e aumento do teor de Si, a inclinação da reta que mostra a tendência de evolução da fração de poros ao longo do comprimento do lingote, começa com valores menores, mas com uma taxa de crecimento maior do que a da liga Al6Cu4Si.

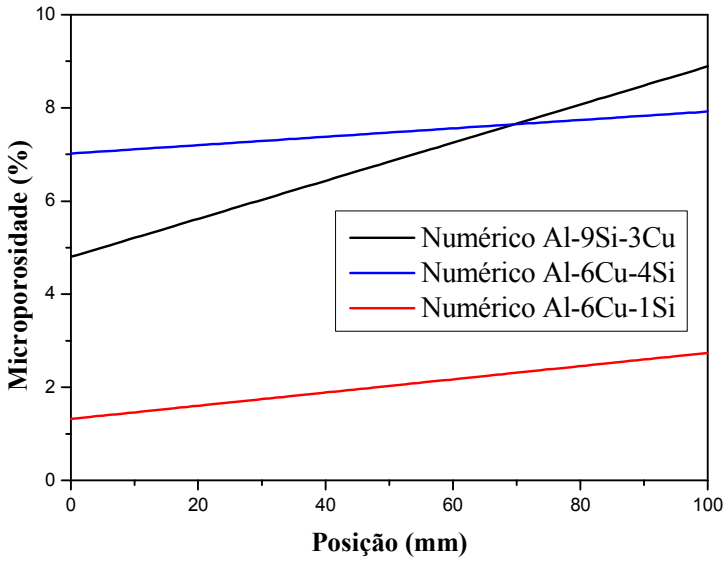


Figura 4.41. Comparação entre os resultados da liga ternária Al-9Si-3Cu e Al6Cu1Si e Al6Cu4Si [Moutinho, 2012] para a evolução da microporosidade numericamente calculada.

Para aliga Al9Si3Cu ocorre o seguinte caminho de solidificação (Thermocalc® TTAL5) dado pela Figura 4.42:

(a) Para as regiões próximas à superfície resfriada do lingote:

(i) Dendritas primáriasde alumínio (FCC_A1) até f_S = 0,24, seguido pelo composto $Al_5FeSi_(\beta)$ que é formado até f_S = 0,40;

(ii) Após isso, Si precipita até f_S = 0,911;

(iii) De f_S = 0,911-0,930, Al_7Cu_2Fe é formado;

(iv) Por fim, da f_S = 0,93 para f_S = 1, a reação eutética ternária acontece.

(b) Para as posições além de 7 mm da superfície refrigerada do lingote (como referência foi considerada, uma amostra posicionada a 16 mm da superfície resfriada), a seqüência de solidificação, mostrada na Figura 4.42 (b), pode ser resumida como:

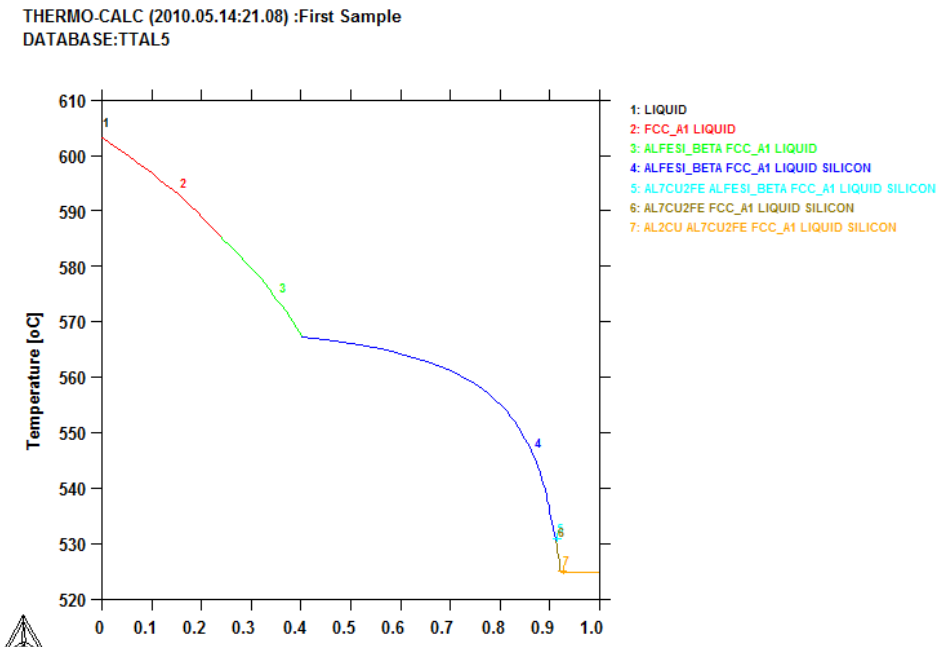
(i) Dendritas primárias de alumínio (FCC_A1) até f_S = 0,30;

(ii) De f_S = 0,30 a 0,81, Si precipita;

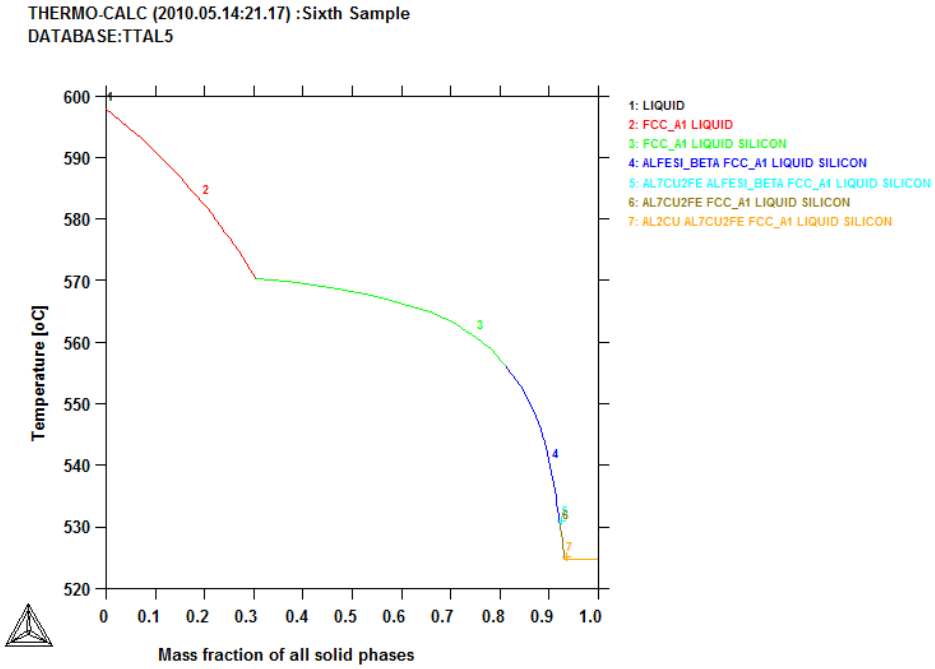
(iii) Entre f_S = 0,81 e f_S = 0,92, $Al_5FeSi_(\beta)$é formado;

(iv) De f_S = 0,92-0,93, Al_7Cu_2Fe é formado;

(v) e, finalmente, da f_S = 0,93 para f_S = 1, a fase ternária eutética é formada.



(a)



(b)

Figura 4.42. Caminho da solidificação (ThermoCalc TTAL5): (a) para as regiões próximas à superfície resfriada do lingote, e (b) para as posições > 07mm a partir da superfície refrigerada do lingote.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

As análises teóricas e experimentais desenvolvidas neste trabalho para solidificação de ligas hipoeutéticas do sistema Al-Si-Cu em condições transitórias de fluxo de calor, os resultados experimentais obtidos e analisados e as comparações com as simulações desenvolvidas através de um modelo numérico de solidificação, permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

5.1.1 – As macroestruturas das duas ligas ternárias examinadas apresentam morfologias colunar e equiaxial com Transição Colunar/Equiaxial (TCE) abrupta, e a posição da Transição Colunar/Equiaxial a partir da interface metal/molde aumenta com o aumento do teor de Si da liga de 5,5% a 9,0%.

5.1.2 – A técnica de confronto de perfis de temperatura teóricos e experimentais, usada na determinação dos coeficientes de transferência de calor global (h_g), permitiu o levantamento dos perfis transitórios destes coeficientes para as ligas Al-Si-Cu, resultando em leis experimentais cujos valores de h_g estãos relacionados com teor de soluto, material usado na chapa molde e superaquecimento.

Tabela 5.1. Leis experimentais dos coeficientes globais de transferência de calor metal/molde.

Ligas ternárias	Material da Chapa Molde	Superaquecimento	h_i [$W.m^{-2}.K^{-1}$]
Al-5,5%Si-3,0%Cu	**Aço carbono SAE 1020**	**5%**	**$6000\ (t)^{-0,26}$**
Al-9,0%Si-3,0%Cu	**Aço carbono SAE 1020**	**5%**	**$5200\ (t)^{-0,12}$**

Estes resultados indicam que, parametrizado o superaquecimento, há um decaimento inicial mais brusco no perfil de hg, seguido de uma queda na taxade decaimento com o tempo. A adição de Si melhorou a fluidez do metal líquido e, por conseqüência, a molhabilidade do metal líquido na chapa molde em comparação com as correspondentes ligas binárias Al-Si, já que os valores de h_g iniciais são bem mais elevados.

5.1.3 – Parece haver uma compensação entre os parâmetros térmicos das ligas ternárias examinadas experimentalmente que conduz a um comportamento térmico único da solidificação para essas ligas hipoeutéticas Al-Si-Cu. São observadas leis experimentais comuns para as taxas de resfriamento e as velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus* para a faixa de teor de soluto examinada.

5.1.4 – Não é possível identificar uma determinada variável térmica como responsável isoladamente pela ocorrência da TCE, já que os valores experimentais de V_L, $\dot{T}$ e G_L, são bastante próximos na transição para ambas as ligas examinadas.

Tabela 5.2. Posição da TCE e variáveis térmicas de solidificação.

Ligas Ternárias	Posição TCE [mm]	Velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) [mm/s]	Taxa de Resfriamento ($\dot{T}$) [ºC /s]	Gradiente de Temperatura (G_L) [ºC/mm]
Al-5,5%Si-3,0%Cu	70	0,63	1,23	1,95
Al-9,0%Si-3,0%Cu	95	0,58	1,23	2,11

5.1.5 – Para as ligas Al-Si-Cu solidificadas em regime transitório de extração de calor os valores dos espaçamentos dendríticos primários podem ser representados com boa correlação com a taxa de resfriamento, pela expressão $\lambda_1 = 216\ (\dot{T})^{-0,55}$para ligas Al-5,5%Si-3,0%Cu e $\lambda_1 = 200\ (\dot{T})^{-0,55}$para ligas Al-9,0%Si-3,0%Cu. Onde λ_1[μm] e $\dot{T}$[ºC/s]. Essas leis são muito próximas e praticamente coincidentes com a lei experimental relatada na literatura para ligas hipoeutéticas binárias Al-Si: $\lambda_1 = 220\ (\dot{T})^{-0,55}$. Isso mostra que a adição de Cu não foi suficiente para alterar o crescimento das ramificações primárias.

5.1.6 – O levantamento de espectro experimental de espaçamentos dendríticos secundários, λ_2, em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e os 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 emλ_2, que se acentua com o aumento do teor de Si, o que demostra a ação do Si na geração de maior instabilidade na zona pastosa. As equações experimentais de crescimento para as ligas Al5,5Si3Cu e Al9Si3Si, são respectivamente:

$$\lambda_2 = 25(v_L)^{-2/3} \quad \text{e} \quad \lambda_2 = 15(v_L)^{-2/3} \text{ , onde } \lambda_2\,[\mu m] \text{ e } v_L \text{ [mm/s].}$$

5.1.7 – Os resultados dos espaçamentos dendríticos secundários foram também comparados com o único modelo teórico de crescimento de ramificações dendríticas secundárias existente na literatura para ligas multicomponentes, verificando-se que ocorre uma excelente aproximação dos valores teóricos e o espectro experimental para a liga Al-5,5%Si-3,0%Cu. Entretanto o modelo teórico superestima significativamente o espectro experimental para a liga com concentração de Silício de 9,0%.

5.1.8 – O levantamento de espectro experimental de espaçamentos dendríticos terciários e a comparação dos valores obtidos para as duas ligas ternárias, mostraram 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 hipoeutéticas Al-Si e ternárias Al-6Cu-1Si e Al-6Cu-4Si.

$$\lambda_3 = 50(\dot{T})^{-0,55} \text{ , onde } \lambda_3\,[\mu m] \text{ e } \dot{T}\,[K/s].$$

5.1.9 – Os perfis experimentais de macrossegregaçãodo Si e Cu evidenciaram uma tímida segregação inversa do Cu para a liga ternária de maior teor de Si (9%), enquanto que a liga com 5,5%Si apresenta uma tendência de segregação inversa de Cu ligeiramente maior. A composição de Si de ambas as ligas permaneceram essencialmente constantes, com tendência de

segregaçãonegativa inicial. Certamente a maior quantidade de Si na composição da liga atuou como bloqueio ao fluxo inverso de Cu nos canais interdendríticos.

5.1.10 – O perfil de macrossegregação do Si e Cu observado ao longo do comprimento do lingote solidificado direcionalmente para a liga Al-9,0%Si-3,0%Cu, comparado com as previsões teóricas de um modelo numérico de macrossegregaçãopara ligas multicomponentes, mostrou que o modelo computa o perfil médio de concentração dos solutos (Si e Cu), concordandocom a faixa média de composição dos resultados experimentais. Os resultados quanto à segregação de Si mostram a necessidade de ajustes no modelo que permitam obter melhor concordância quanto à segregação negativa inicial de Si.

5.1.11 – 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 Al5,5%Si-3Cu e Al9%Si3%Cu mostraram que a porosidade cresce com o aumento do teor de Si da liga. Esses resultados estão principalmente associados à tortuosidade da rede dendríticadeterminada por λ_2 que mostrou-se dependente do teor de Si na liga, já que a largura do canal interdendrítico, dada por λ_1, não foi afetada pelo teor de Si da liga.

5.1.12 – A simulação com o modelo numérico utilizado na determinação da evolução da porosidade ao longo do comprimento do lingote para a liga Al9Si3Cu, e que se baseia nos perfis de segregação para avaliação das densidades teórica e aparente, mostrou 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.

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-Si-Cu 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-Si-Cu, 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 dos resultados do presente trabalho e de trabalhos complementares correlatos:

Ferreira, I. L.; Moutinho, D. J.; Gomes, L. G.; Rocha, O. L.; Garcia, A. Modeling and experimental analysis of macrosegregation 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.

Gomes, L.G.; Jácome, P. D.; Ferreira, I.L.; Moutinho, D.J.; Rocha, O.L.; Garcia, A. Macrosegregation and porosity during directional solidification of a ternary Al-9wt%Si-3wt%Cu Alloy. Defect and Diffusion Forum,v. 312-315, pp. 405-410, 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 castings. Materialsand Design, v. 32, pp.3832-3837, 2011.

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

REFERÊNCIAS

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 there-dimensional morphology of solidification porosity in an aluminum-silicon alloy. Acta Materialia, v.18, pp.5447-5466, 2003.

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

Boeira, A. P.; Ferreira, I. L.; Garcia, A.Modeling of macrosegration and microporosity formation during transient directional solidification of aluminum alloys. Materials Science & Engineering. A, v. 435, p. 150-157, 2006.

Boeira, A. P.; Ferreira, I. L.; Garcia, A.Alloy composition and Metal/Mold heat transfer efficiency affecting inverse segregation and porosity of as-cast Al-Cu alloys. Materials in Engineering Materials and Design, v. 30, p. 2090-2098, 2009.

Bouchard D.; Kirkaldy, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steadystate heat flow of unidirectionally binary alloys. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 28B, pp. 651-663, 1997.

Canté, M. V.; Cruz, K. S.; Spinelli, J. E.; Chueng, N.; Garcia, A. Experimental analysis of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al-Ni and Al-Sn Alloys. Materails Letters, v. 61, pp. 2135-2138. 2007.

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.

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.

Dahle,A.K.; Arnberg, L.; Apelian, D. AFS Trans, v. 160, pp. 963, 1997.

Dahle, A. K.; Lu, L. Iron-Rich Intermetallic Phases and Their Role in Casting Defect Formation in Hypoeutectic Al-Si Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A, v.36A, pp. 819-835, 2005.

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.

Dinnis, C. M.; Taylor, J. A.; Dahle, A. K. Three-dimensional analysis of eutectic grains in hypoeutectic Al–Si alloys.Materials Science and Engineering A.v.425, pp.286-296, 2006.

Dinnis, C. M.; Taylor, J. A.; Dahle, A. K. Interactions between Iron, Manganese, and the Al-Si Eutectic in Hypoeutectic Al-Si Alloys.Metallurgical and Materials Transactions A, v. 37A, pp. 3283-3291, 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.

Easton, M.; Davidson, C.; John, D.; Effect of alloy composition on the dendrite arm spacing of multicompoent aluminum alloys.Metals & Materials Society, v. 41A, pp. 1528-1538, 2010.

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

Ferreira, I. L; Spinelli, J. E.; Pires, J. C.; Garcia, A. The effect of melt temperature profile on the transient metal/ mold heat transfer coefficient during solidification. Materials Science and Engineering A, v.408, pp.317-325, 2005.

Ferreira, I. L.; Moutinho, D. J.; Gomes, L. G.; Rocha, O. L.; Garcia, A. Modeling and experimental analysis of macrosegregation 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.

Feurer, U.; Wunderlin, R. cited by W. Kurz and D.J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications Ltd., Aedermannsdorf –Switzerland, Appendix 8: 214-216, 1986.

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).

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.; Goldenstein, H., Gruzleski, J. E.; Evaluation of effect of modification induced entectic undercooling formation in A356 Al alloy. American Foundry Society Tansctions, v.102, pp. 306, 1994.

Fuoco, R.; Correa, E. R.; Andrade Bastos, M.D. Effects of grain refinement on feeding mechanisms in a 356 aluminum alloy. American Foundry SocietyTransactions, v.106, pp.401-413, 1998.

Garcia, A.; Prates, M. Mathematical model for the unidirectional solidification of metals – 1.cooled mouds. Metallurgical transactions B, v. 9B, pp. 449-451. 1978.

Garcia, L. R.; Peixoto, L.C.; Osorio W.R.; Garcia, A. Electrichemical 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.

Gomes, L.G.; Jácome, P. D.; Ferreira, I.L.; Moutinho, D.J.; Rocha, O.L.; Garcia, A. Macrosegregation and porosity during directional solidification of a ternary Al-9wt%Si-3wt%Cu Alloy. Defect and Diffusion Forum, v. 312-315, pp. 405-410. 2011.

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.

Huang, J.; Conley, J. G.; Mori, T. Simulation of microporosity formation in modified and unmodified A356 alloy castngs. Metallurgical Transactions B, v.B29, (6), pp.1249-1260, 1998.

Hunt, J. D.; Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. Metallurgical Transactions A, v.27 (3), pp.611-623, 1996.

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.

Kubo, K.; Pehlke, R. D. Mathematical modeling of porosity formation in solidification. Metallurgical Transactions, v. 16B, pp. 359-366, 1985.

Kubo, K.; Pehlke, R. D. Porosity formation in solidifying castings. AFS Transactions, v. 94, pp.753-766, 1986.

Kuznetsov, A. V.; Xiong, M. Dependence of microporosity on the direction of solidification. International Comm. Heat Mass Transfer, v.29, pp.25-34, 2002.

Lapin J.; Klimova A.; Velisek R.; Kursa.Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy. Scripta Materialia, v. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.

Lee, Y. W.; Chang, E.; Chieu, C. F. Modeling of feeding behavoir of solidifying Al-7Si-0,3Mg allloy plate casting. Metallurgical Transactions B, v. 21B, pp. 715-722, 1990.

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. Hydrogen porosity in directional solidified aluminum copper alloys: in situ observation. Acta Materialia, v.45, (10), pp.4155-4169, 1997 (a).

Lee, P. D.; Hunt, J. D. Measuring the nucleation of hydrogen porosity during the solidification if aluminum-copper alloys. Scripta Materialia, v.36, (4), pp.399-404, 1997 (b).

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. Hidrogen 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. and 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, M.; Mori T.; Iwasaki, H. Effect of solute convection on the primary arm spacings of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification. Materials Science Engineering A, v. 265, pp. 217-223, 1999.

Lima M. S. F.; Goldenstein H.. Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy, Journal of Crystal Growth, v. 208, pp. 709-716, 2000.

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 Comparation of image-analisys and pykcnometryc results for the percenteg porosity evaluation of two A356 casting. American Foundry Society Transactions, v.103 pp. 555-564, 2000.

Melo, M. L. M.; Santos, C. A.; Penhalber, C. A. L. Determinação numérico/experimental do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde durante a solidificação do aço inoxidável AISI 304. Revista Matéria, V. 10, pp. 80-92, 2005.

Minakawa, S., Samarasekera, I. V., Weinberg, F. Inverse segregation. Metallurgical Transactions B, v.16B, pp.595-604, 1985.

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

Osório W. R.; Garcia A.. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification conditions. Materials Science and Engineering A, v. 325, 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. R.; Spinelli, J. E.; Ferreira, I. L; Garcia, A. The roles of macrosegregation and of dendritic array spacings on the electrochemical behavior of an al 4.5wt% cu alloy. Electrochimica Acta, v. 52, p. 3265-3273, 2007.

Osório, W.R.; Goulart P.R.; Garcia, A.; Effect of silicion contenton microstruture and electrochemical behavior of hypoeutectic Al-Si alloys. Materials Letters v. 62, pp.365-369, 2008.

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 castings. Materialsand Design, v. 32, pp.3832-3837, 2011.

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.

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.

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 interdendrict liquid in columnar-dendritic alloys. Metallurgical Transactions, v.18B, pp.245-255, 1987.

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.. Theoretical-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).

Rosa, D. M.; Spinelli, J. E.; Garcia, A. Tertiary dendrite arm spacing during downward transient solidification of Al-Cu and Al-Si Alloys. Materials Letters, v. 60, pp. 1871-1874, 2006.

Sá, F. A. de; Rocha, O. L.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. The effect of solidification variables on ternary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cualloys. Materails Science and Engeneering A, pp. 629-637, 2004.

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

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

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

Siqueira, C. A.; Rocha, O. F. L.; 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. 34, n. A, pp. 995-1006, 2003.

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.

Suri. V. K.; Paul, A. J.; El-Kaddah, N.; Berry, J. T. Determination of correlation factors for prediction of shrinkage in casting –part 1: Prediction of microporosity in castings, A generalized criterion. AFS Transactions, v. 21B, pp. 861-867,1994.

Swaminathan, C.R., Voller, V.R. Towards a general numerical schene for solidification systems. International Journal of Heat Mass Transfer, v.40, pp.2859-2868, 1997.

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.

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., 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., Mouchmov, A., Cross, M. An explicit scheme for coupling temperature and concentration fields in solidification models. Applied Mathematical Modeling, v.28, pp.79-94, 2004.

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

Wang, N.; Wei, B. Phase separation and structural evolution of undercooled Fe-Sn monotectic alloy. Materials Science and Engineering A, v. 345, pp. 145-154, 2003.

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

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.

LIVROS

Bueno, A. W.; Degreve, L. Manual de Laboratório de Fisico-Quimica. McGraw-Hill, São Paulo, 1980.

Campbell, J. Castings - The New Metallurgy of Cast Metals. 2.ed., United Kingdon: 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 Handbook - Metallography and Microstructures, ASM International, V.9, Metals Park, OH, 1998.

TESES

Boeira, A.P., Macrossegregação e Formação de Poros na Solidificação de ligas Al-Cu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2006.

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, ResistênciasMecânica 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.

Goulart, P. R. Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas, Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo.2010.

Meza, E. S. Modelagem Analítica e Numérica da Solidificação de Ligas Binárias: Análise de Fatores de Influência. Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2012.

Moutinho, D. J. C. Análise da Evolução Microestrutural e da Formação de Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Ternárias Al-Cu-Si, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2012.

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. 2005.

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.

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, J. A. Junior. Aplicação da modelagem matemática na definição integral da solidificação para projeto ou reprogramação de sistemas de fundição, Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 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

Folha de rosto.....i
Ficha Catalográfica.....ii
Folha de Avaliação.....iii
Dedicatória.....iv
Agradecimentos.....v
Epígrafe.....vi
RESUMO.....vii
Abstract.....viii
Lista de Ilustrações.....xi
Lista de Tabelas.....xviii
Lista de Abreviaturas e Silglas.....xix

1 INTRODUÇÃO.....1
1.1 Considerações Iniciais.....1
1.2 Objetivo.....3

2 REVISÃO DA LITERATURA.....6
ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO E VARIÁVEIS TÉRMICAS.....6
2.1. Considerações Iniciais.....6
2.2. Variáveis Térmicas de Solidificação.....9
2.2.1. Análise Experimental da Solidificação Unidirecional em Condições Transitórias.....11
2.3. Macroestrutura de Solidificação.....14
2.3.1. Zonas macroestruturais.....14
2.3.2. Transição colunar-equiaxial (TCE).....16
2.4. Microestruturas de Solidificação.....18
2.4.1. Super-Resfriamento Constitucional (SRC) e Estruturas Celulares e Dendríticas.....19
2.4.2. Leis de Crescimento Celular e Dendrítico na Solidificação Transitória.....23
2.5. Macrossegregação na Solidificação.....33
2.5.1 O fenômeno de segregação.....33

2.5.2. Modelagem da Macrossegregação....37
2.5.2.1 Modelo Numérico....40
2.6. Porosidade....45
2.6.1. Evolução de Poros na Solidificação....45
2.6.2. Modelo de Porosidade Utilizado....52

3 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL....56
3.1. Procedimentos Experimentais....56
3.2. Equipamentos e Materiais Utilizados....59
3.3. Descrição do dispositivo de solidificação ascendente....71
3.4. Ensaios realizados....77
3.4.1. Determinação experimental das variáveis térmicas de solidificação....80
3.5. Caracterizações macro e microestruturais....82
3.5.1. Desmoldagem....82
3.5.2. Procedimentos metalográficos para obtenção das macroestruturas....82
3.5.3. Procedimentos metalográficos para obtenção das microestruturas....85
3.6. Procedimentos para macrossegregaçãoe microporosidade....88

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES....95
4.1 Ensaios Realizados....95
4.2. Curvas de resfriamento das ligas ternárias....95
4.3. Coeficiente global de transferência de calor metal/molde....97
4.4. Tempos de passagem da isoterma *liquidus* por posições específicas no lingote....104
4.5. Velocidade da isoterma *liquidus* (V_L)....108
4.6. Taxa de resfriamento ($\dot{T}$)....110
4.7. Gradiente de temperatura (G_L)....112
4.8. Estruturas de Solidificação....114
4.8.1. Macroestruturas....114
4.9. Parâmetros microestruturais de solidificação....116
4.9.1. Microestruturas....116
4.10. Espaçamentos dendríticos primários....125

4.11. Espaçamentos dendríticos secundários.....133
4.12. Espaçamentos dendríticos terciários.....140
4.13. Macrossegregação.....148
4.14. Porosidade na solidificação transitória de ligas ternárias Al-Si-Cu.....151

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....159
5.1. CONCLUSÕES.....159
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....162
5.3. Publicações/Trabalhos apresentados relacionados com o tema da pesquisa.....163
Referências.....165