



MANUEL ANTÓNIO PIRES CASTANHO

Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Peritéticas do Sistema Pb-Bi

04/2013

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

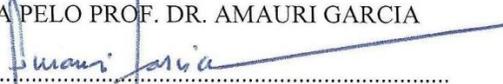
MANUEL ANTÔNIO PIRES CASTANHO

Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Peritéticas do Sistema Pb-Bi

Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na área de Materiais e Processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO:
MANUEL ANTÔNIO PIRES CASTANHO, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. AMAURI GARCIA


.....
ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2013**

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

C275s Castanho, Manuel António Pires
Solidificação unidirecional transitória de ligas
peritéticas do sistema Pb-Bi / Manuel António Pires
Castanho. --Campinas, SP: [s.n.], 2013.

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

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Ligas de
chumbo. 4. Bismuto. I. Garcia, Amauri, 1949-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Unsteady-state unidirectional solidification of peritectic alloys of the
Pb-Bi system

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Microstructure, Lead alloys, Bismuth

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Jerardi, Christian Raffaello Baldo, Cláudio
Alves de Siqueira Filho, Wislei Riuper Ramos Osório

Data da defesa: 04-02-2013

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

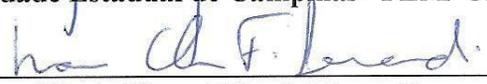
**Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas
Peritéticas do Sistema Pb-Bi**

Autor: Manuel António Pires Castanho
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



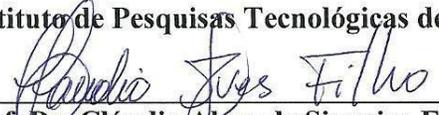
Prof. Dr. Amauri Garcia , Presidente
Universidade Estadual de Campinas –FEM/ UNICAMP



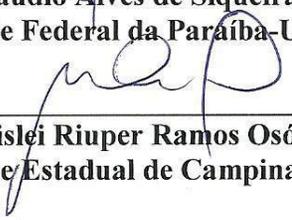
Profª. Dra. Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas – FEM/ UNICAMP



Prof. Dr. Christian Raffaello Baldo
Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo - IPT



Prof. Dr. Cláudio Alves de Siqueira Filho
Universidade Federal da Paraíba-UFPB



Prof. Dr. Wislei Riuper Ramos Osório
Universidade Estadual de Campinas –FCA/ UNICAMP

Campinas, 04 de fevereiro de 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais:

Maria das Dores Pires e José do Espírito Santo Castanho,

pela inspiração e primeiros passos.

AGRADECIMENTOS

À minha família;

ao Prof. Dr. Amauri Garcia, por esta oportunidade, confiança, orientação e grande apoio na realização deste trabalho;

ao Dr. Pedro Roberto Goulart, pelo incondicional apoio e orientações em todos os momentos deste trabalho;

ao Dr. Noé Cheung, pela orientação e disponibilidade, contribuindo com suas sugestões enriquecedoras;

aos Dr. Álvaro José Abackerli e Dr. Christian Raffaello Baldo pelo incentivo e apoio;

ao IPT pela oportunidade de crescimento;

aos colegas do IPT pelo incentivo e colaboração, particularmente a Antonio Carlos Marques Garcia;

a Crystopher Cardoso de Brito pela colaboração;

aos amigos do GPS/FEM/Unicamp: Felipe Bertelli, Leandro Peixoto, Manuel Canté, Elisangela Meza, Daniel Moutinho, Laércio Gouveia, Emmanuele Freitas, Roberto Duarte, Leonardo Garcia, Marcelino Filho;

aos técnicos dos laboratórios de metalografia e caracterização de materiais da FEM pelo apoio na realização dos trabalhos.

"Nenhum vento sopra a favor de quem não sabe para onde ir."

Sêneca

Resumo

Nos últimos anos tem sido dada mais atenção ao desenvolvimento de microestruturas durante a solidificação de ligas peritéticas, devido à ampla aplicação de muitas ligas desse sistema. Ao atingir o patamar da temperatura peritética as ligas passam pela reação peritética, em condições de solidificação no equilíbrio, ou seja, no resfriamento o líquido ao atingir a temperatura peritética reage com uma fase sólida para formar uma segunda fase sólida. Na prática, o resfriamento através da região sólido-líquido ocorre rapidamente e o equilíbrio não é atingido. A reação peritética é sempre bloqueada antes da sua conclusão quando a solidificação ocorre em condições fora do equilíbrio e, conseqüentemente, a microestrutura resultante não pode ser descrita pelas condições de equilíbrio. A maioria das pesquisas de solidificação de ligas peritéticas são realizadas em condições de regime permanente de solidificação, cujos processos permitem controlar independentemente a velocidade de crescimento e o gradiente térmico e mantê-los constantes no tempo. Neste trabalho, três ligas hipoperitéticas (Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi e Pb-25%Bi) e uma liga hiperperitética Pb-32%Bi foram solidificadas direcionalmente em regime transitório de fluxo de calor, que é a condição mais próxima da maioria dos processos industriais de solidificação, e a evolução da microestrutura foi analisada. Os experimentos foram realizados em um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, que foi projetado de forma que o calor seja extraído somente pela base do lingote, por meio de um sistema de refrigeração à água, promovendo a solidificação direcional ascendente. Os parâmetros térmicos tais como a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), gradiente térmico (G_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}) foram determinados experimentalmente a partir das curvas de resfriamento experimentais. A microestrutura de solidificação ao longo do comprimento do lingote, para todas as ligas, foi caracterizada por uma morfologia dendrítica. Os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) foram medidos e são propostas leis de crescimento

experimentais, correlacionando λ_1 e λ_2 aos parâmetros térmicos de solidificação V_L e \dot{T} . Leis experimentais na forma de função de potência com expoentes -0,5 e -1,0 para λ_1 e λ_2 em função de \dot{T} e V_L respectivamente, foram as que melhor representaram o crescimento dendrítico em condições de regime transitório de fluxo de calor e condições de resfriamento investigadas. As leis experimentais obtidas foram comparadas com as previsões teóricas fornecidas por modelos de crescimento para regime transitório (Bouchard-Kirkaldy e Hunt-Lu) e para regime permanente (Hunt, Trivedi e Kurz-Fisher). Experimentos em condições de baixas taxas de extração de calor durante a solidificação foram realizados em forno tubular vertical para as ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi. As leis de crescimento experimentais propostas foram também confrontadas com os resultados experimentais da literatura para crescimento dendrítico de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi em regime permanente. Mostra-se que as leis de crescimento propostas podem também incluir o crescimento de braços dendríticos primários durante a solidificação em regime permanente.

Palavras-chave: Ligas Peritéticas; ligas Pb-Bi; solidificação direcional transitória; microestrutura dendrítica.

Abstract

In recent years, more attention has been paid to the development of microstructures during peritectic solidification because of the wide application of many peritectic alloys. All alloys lying within the limits of the peritectic horizontal would undergo the peritectic reaction under equilibrium freezing conditions, i.e., one solid phase would react with a liquid phase to produce a solid second phase. In practice, cooling through the solid-liquid region takes place quickly and equilibrium is not attained. The peritectic reaction is always stifled before completion when solidification proceeds under non-equilibrium conditions and as a consequence the resulting microstructure cannot be described by the equilibrium condition. The majority of the investigations in solidification of peritectic alloys are carried out under steady-state solidification, whose process allows controlling independently the growth rate and the thermal gradient and keeping them constant in time. In this study, three hypoperitectic alloys (Pb-9,5wt%Bi, Pb-20,5wt%Bi and Pb-25wt%Bi) and a hiperperitectic Pb-32wt%Bi alloy were directionally solidified under unsteady-state heat flow conditions, which is the class of heat flow encompassing the majority of industrial solidification processes, and the microstructure evolution was analyzed. The experiments were carried out by using a casting assembly, which was designed in such a way that the heat was extracted only through the water-cooled system at the casting bottom, promoting vertical upward directional solidification. Thermal parameters such as the tip growth rate (V_L), thermal gradient (G_L) and the cooling rate (\dot{T}) were experimentally determined by the experimental cooling curves. The solidification microstructure for all alloys was characterized by a dendritic morphology along the entire casting length. The primary dendrite arm spacing (λ_1) and the secondary arm spacing (λ_2) were measured and experimental growth laws relating λ_1 and λ_2 to the solidification processing parameters V_L and \dot{T} are proposed. Power laws with -0,5 and -1,0 exponents for λ_1 and λ_2 as a function of \dot{T} and V_L

respectively, were found to better represent the dendritic growth under transient heat flow conditions for all alloys and cooling conditions investigated. The laws obtained experimentally were compared with theoretical predictions furnished by both unsteady-state growth models (Bouchard-Kirkaldy and Hunt-Lu) and steady-state models (Hunt, Trivedi and Kurz-Fisher). Some experiments were also carried out in a vertical tube furnace for Pb-9,5wt%Bi, Pb-25wt%Bi and Pb-32wt%Bi alloys, under cooling rates closer to equilibrium during solidification. The proposed experimental growth laws have also been checked against experimental results from the literature concerning the growth of Pb-Bi peritectic alloys under steady-state conditions. It is shown that the proposed growth laws are able to encompass also the growth primary dendritic branches during steady-state solidification.

Key Words: Peritectics; Pb-Bi alloy; Transient directional solidification; Dendritic microstructure.

Lista de Ilustrações

Figura 1. Estrutura dendrítica de liga do sistema peritético Pb-Bi (amostra obtida no presente trabalho). -----	2
Figura 2.1. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde. Adaptado de Garcia (2007). ---	8
Figura 2.2. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em regime permanente de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra. Adaptado de Garcia (2007). -----	10
Figura 2.3. Dispositivo de solidificação vertical ascendente. Adaptado de Garcia (1978). -----	11
Figura 2.4. Dispositivo de solidificação vertical descendente: 1 - Aquisição via computador; 2 - Material refratário; 3 - Resistências elétricas; 4 - Lingoteira; 5 - Termopares; 6 - Registrador de dados térmicos; 7 - Câmara de refrigeração; 8 – Rotâmetro; 9 – Metal líquido; 10 – Controle de potência do forno (SPINELLI, 2005)-----	13
Figura 2.5 Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal. Adaptado de Santos (1997).---	14
Figura 2.6 Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das microestruturas de solidificação (GARCIA, 2007). -----	16
Figura 2.7 Esquema do desenvolvimento de uma interface celular. Adaptado de Garcia (2007). 17	
Figura 2.8 Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (A) crescimento celular regular em baixas velocidades; (B) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (C) transição celular/dendrítica; (D) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidades laterais (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2007). -----	19
Figura 2.9 Estruturas de crescimento: (a) celular, (b) dendrítica, (c) celular-dendrítica (TRIVEDI <i>et al</i> , 2003). -----	20
Figura 2.10 Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional (GARCIA, 2007). -----	21

Figura 2.11 Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) (ROSA, 2007). -----	22
Figura 2.12 Diagrama que apresenta valores típicos de G_L e V_L para diferentes processos de solidificação. Adaptado de Trivedi e Kurz (2007). -----	23
Figura 2.13 (a) representação de um diagrama de fases com transformação peritética e indicação da composição C_0 ; (b) idealização da formação estrutural na transformação peritética; (c) curva de resfriamento em condições fora do equilíbrio; (d) formação estrutural na transformação peritética em condições fora do equilíbrio. Adaptado de Garcia (2007). -----	41
Figura 2.14 a) Diagramas de fases Pb-Bi e b) Distribuição do soluto para a liga Pb-20%Bi (GARCIA, 2007).-----	44
Figura 2.15 Diagrama esquemático de solidificação colunar de liga do sistema Pb-Bi. Adaptado de Flemings (1974). -----	45
Figura 2.16 a) Estrutura em bandas de liga Pb-33%Bi. Parâmetros: $G = 2,7 \times 10^4 \text{ K.m}^{-1}$ e $V = 0,56 \mu\text{m.s}^{-1}$. Adaptado de Yasuda <i>et al.</i> (2003). b) Estruturas em bandas das ligas Pb-26%Bi, Pb-28%Bi, Pb-30%Bi e Pb-34%Bi solidificadas direcionalmente. Adaptado de Hu <i>et al.</i> , 2012. -----	49
Figura 2.17 Morfologias de crescimento para as ligas Sn-Cd solidificadas unidirecionalmente (YASUDA <i>et al.</i> , 2003). -----	50
Figura 2.18 Início da reação peritética da liga Cu-20Sn com velocidade de solidificação de 1 mm/min (FREDRIKSSON E NYLÉN, 1982). -----	51
Figura 2.19 (a) Estrutura da primeira fase (cinza escuro é austenita e branco é ferrita); (b) Transformação peritética subsequente de a); (c) Transformações peritética seguinte de a) e b) (cinza escuro no meio da ferrita branca é líquido recém-formado) (ASM Handbook-Vol. 9, 2004). -----	52
Figura 2.20 Microestruturas da liga Zn-1,0%Cu; Posição 70 mm em relação à interface metal/molde: a) seção transversal e b) seção longitudinal (BRITO, 2012). -----	54

Figura 2.21 Morfologia da liga Zn-2,2%Cu a 0,1 mm da interface metal/molde. a) microestrutura bifásica dendritas ϵ em matriz η ; b) pontos para análise de EDS; c) picos de composição de Zn e Cu (BRITO, 2012). -----	55
Figura 2.22 Microestruturas da seção transversal da liga Pb-26%Bi. Gradiente de temperatura $G= 20$ K/mm; a) $V= 5$ $\mu\text{m/s}$ e b) $V= 10$ $\mu\text{m/s}$ (HU <i>et al.</i> , 2009). -----	58
Figura 2.23 Microestruturas transversais e longitudinais da liga Pb-30%Bi solidificada direcionalmente. (a,d) $V= 5$ $\mu\text{m/s}$; (b,e) $V= 2$ $\mu\text{m/s}$; (c,f) $V= 1$ $\mu\text{m/s}$ (HU <i>et al.</i> , 2011).----	59
Figura 3.1 Fluxograma esquemático do planejamento experimental no laboratório do grupo GPS da Unicamp. -----	60
Figura 3.2 Fluxograma esquemático do procedimento experimental para solidificação das ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi no forno do LMM/CME/IPT. -----	61
Figura 3.3- Lingoteira bipartida e chapa molde (GOULART, 2010).-----	63
Figura 3.4 Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente do GPS: (A) vista do conjunto dispositivo e sistema de aquisição de dados; (B) detalhe da parte superior do dispositivo-----	64
Figura 3.5 Aparato experimental do LMM/CME/IPT: (A) Forno tubular vertical, (B) Sistema de aquisição de dados, (C) Sistema de controle do forno, (D) Termopares tipo N. -----	66
Figura 3.6 Diagrama de fases parcial do sistema Pb-Bi (Thermo-Calc [®]).-----	68
Figura 3.7 Experimentos realizados no GPS: (a) Lingoteira preparada para o experimento; (b) Lingote desmoldado. -----	71
Figura 3.8 a) Diagrama esquemático do forno tubular vertical; b) Imagem do interior do forno tubular vertical, tubo de borossilicato e termopares (A) e lingote de uma das ligas obtido neste forno (B).-----	76
Figura 3.9 (A) Macroestrutura de liga Pb-Bi; (B) Preparação das amostras para a análise da microestrutura; (C) Lingote após cortes longitudinais (amostras obtidas no presente trabalho). -----	78

Figura 3.10 Método de medição dos espaçamentos secundários de uma amostra da liga Pb-9,5%Bi (amostra obtida no presente trabalho).-----	81
Figura 3.11 Método de medição dos espaçamentos primários de amostra da liga Pb-9,5%Bi (amostra obtida no presente trabalho).-----	82
Figura 3.12 Representação esquemática da posição de retirada das amostras para análise da macrosegregação (amostra obtida no presente trabalho).-----	84
Figura 3.13 Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas de solidificação (SILVA, 2011).-----	86
Figura 4.1 Curvas de resfriamento para a liga Pb-9,5%Bi: solidificação vertical ascendente ----	88
Figura 4.2 Curvas de resfriamento para a liga Pb-20,5%Bi: solidificação vertical ascendente----	88
Figura 4.3 Curvas de resfriamento para a liga Pb-25%Bi: solidificação vertical ascendente.----	89
Figura 4.4 Curvas de resfriamento para a liga Pb-32%Bi: solidificação vertical ascendente. ----	89
Figura 4.5 Curvas de resfriamento para amostras da liga Pb-9,5%Bi, solidificadas em condições de baixas taxas de extração de calor (resfriamento lento – RL). -----	90
Figura 4.6 Curvas de resfriamento para amostras da liga Pb-25%Bi, solidificadas em condições de baixas taxas de extração de calor (resfriamento lento – RL). -----	91
Figura 4.7 Curvas de resfriamento para amostras da liga Pb-32%Bi, solidificadas em condições de baixas taxas de extração de calor (resfriamento lento – RL). -----	91
Figura 4.8. Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> da liga Pb-9,5%Bi-----	93
Figura 4.9 Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> da liga Pb-20,5%Bi-----	93
Figura 4.10 Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> da liga Pb-25%Bi-----	94
Figura 4.11 Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> da liga Pb-32%Bi-----	94
Figura 4.12 Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição. -----	96
Figura 4.13 Taxa de resfriamento em função da posição.-----	97
Figura 4.14 Gradiente de temperatura em função da posição.-----	97
Figura 4.15 Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição. -----	98
Figura 4.16 Taxa de resfriamento em função da posição.-----	98

Figura 4.17 Gradiente de temperatura em função da posição	99
Figura 4.18 Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição.	99
Figura 4.19 Taxa de resfriamento em função da posição.	100
Figura 4.20 Gradiente de temperatura em função da posição.	100
Figura 4.21 Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição.	101
Figura 4.22 Taxa de resfriamento em função da posição.	101
Figura 4.23 Gradiente de temperatura em função da posição.	102
Figura 4.24 Macroestruturas de ligas do sistema Pb-Bi solidificadas no dispositivo vertical ascendente: (a) liga Pb-9,5%Bi; (b) liga Pb-20,5%Bi; (c) liga Pb-25%Bi; (d) liga Pb- 32%Bi.	103
Figura 4.25 Perfil de concentração de soluto ao longo do comprimento do lingote para a liga Pb-9,5%Bi.	104
Figura 4.26 Microestruturas da liga Pb-9,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 10 mm e 20 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.	106
Figura 4.27 Microestruturas da liga Pb-9,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 30 mm, 40 mm e 60 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.	107
Figura 4.28 Microestruturas da liga Pb-20,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 10 mm e 20 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.	108
Figura 4.29 Microestruturas da liga Pb-20,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 35 mm, 50 mm e 70 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.	109
Figura 4.30 Microestruturas da liga Pb-25%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 15 mm, 20 mm e 30 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.	110
Figura 4.31 Microestruturas da liga Pb-25%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 40 mm, 50 mm e 60 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.	111
Figura 4.32 Microestruturas da liga Pb-32%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 15 mm e 30 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.	112
Figura 4.33 Microestruturas da liga Pb-32%Bi. Posições em relação à interface metal/molde:	

40 mm, 50 mm e 60 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.-----	113
Figura 4.34 Microestruturas da liga Pb-9,5%Bi solidificadas em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. a) espaçamento dendrítico primário e b) espaçamento dendrítico secundário.-----	114
Figura 4.35 Microestruturas da liga Pb-25%Bi solidificadas em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,1 K/s.-----	115
Figura 4.36 Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificadas em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,001 K/s.-----	116
Figura 4.37 Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificadas em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,002 K/s.-----	117
Figura 4.38 Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificadas em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,01 K/s.-----	118
Figura 4.39 Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificadas em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,023 K/s.-----	119
Figura 4.40 Espaçamentos dendríticos em função da posição para a liga Pb-9,5%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).-----	123
Figura 4.41 Espaçamentos dendríticos em função da posição para a liga Pb-20,5%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).-----	124
Figura 4.42 Espaçamentos dendríticos em função da posição para a liga Pb-25%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).-----	125
Figura 4.43 Espaçamentos dendríticos em função da posição para a liga Pb-32%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).-----	126
Figura 4.44 Liga Pb-9,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> .-----	128
Figura 4.45 Liga Pb-9,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da	

isoterma <i>liquidus</i> . -----	129
Figura 4.46 Liga Pb-20,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> . -----	130
Figura 4.47 Liga Pb-20,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> . -----	131
Figura 4.48 Liga Pb-25%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> . -----	132
Figura 4.49 Liga Pb-25%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> . -----	133
Figura 4.50 Liga Pb-32%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> . -----	134
Figura 4.51 Liga Pb-32%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> . -----	135
Figura 4.52 Liga Pb-9,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=5$) em função de V_L .-----	139
Figura 4.53 Liga Pb-9,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) em função de V_L .-----	139
Figura 4.54 Liga Pb-9,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) e	

o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T} . -----	140
Figura 4.55 Liga Pb-20,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=11$) em função de V_L .-----	140
Figura 4.56 Liga Pb-20,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) em função de V_L . -----	141
Figura 4.57 Liga Pb-20,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) e o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T} . -----	141
Figura 4.58 Liga Pb-25%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=17$) em função de V_L .-----	142
Figura 4.59 Liga Pb-25%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=95$) em função de V_L . -----	142
Figura 4.60 Liga Pb-25%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=95$) e o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T} . -----	143
Figura 4.61 Liga Pb-32%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=7$) em função de V_L .-----	143
Figura 4.62 Liga Pb-32%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=50$) em função de V_L .-----	144
Figura 4.63 Liga Pb-32%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=50$) e	

o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T} . -----	144
Figura 4.64 Comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi em função de $G_L^{-1/2} \times V_L^{-1/4}$: a) liga Pb-9,5%Bi; b) liga Pb-20,5%Bi.-----	146
Figura 4.65 Comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi em função de $G_L^{-1/2} \times V_L^{-1/4}$: a) liga Pb-25%Bi; b) liga Pb-32%Bi.-----	147
Figura 4.66 Comparação entre os valores experimentais obtidos para a liga hiperperitética Pb-32%Bi com resultados experimentais das ligas Pb-30%Bi e Pb34%Bi obtidos por Hu <i>et al.</i> (2009). -----	149
Figura 4.67 Comparação entre os valores experimentais obtidos para a liga hipoperitética Pb-25%Bi com resultados experimentais da liga Pb-26%Bi obtidos por Hu <i>et al.</i> (2009). ---	150
Figura 4.68 Comparação entre os valores experimentais obtidos para a liga hiperperitética Pb-32%Bi com resultados da liga Pb-30%Bi obtidos por Ma <i>et al.</i> (2005). -----	152

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas. Adaptado de Garcia (2007). -----	34
Tabela 2.2 Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários (EDS). Adaptado de Garcia (2007). -----	35
Tabela 2.3 Algumas leis de crescimento experimental para morfologias celulares e/ou ramificações dendríticas primárias -----	37
Tabela 3.1 Análise química dos metais utilizados na preparação das ligas -----	67
Tabela 3.2 Temperaturas <i>solidus</i> (T_S), temperatura <i>liquidus</i> (T_L) e temperatura inicial do metal líquido (T_V) -----	70
Tabela 3.3 Análise química das ligas Pb-Bi obtidas. -----	72
Tabela 3.4 Propriedades termofísicas das ligas do sistema Pb-Bi utilizadas nas análises experimentais. -----	73
Tabela 3.5 Amostras analisadas e medições de espaçamentos. -----	83

Lista de Abreviações de Siglas

Letras latinas

a₁, a₂	Fatores de calibração do modelo de Bouchard-Kirkaldy	[adimensional]
b	Difusividade de calor	[W.s ^{1/2} .m ⁻² .K ⁻¹]
C	Composição	[% em peso]
C_P	Concentração peritética	[% em peso]
C_O	Concentração nominal da liga	[% 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]
D	Difusividade de soluto no líquido	[m ² .s ⁻¹]
G_L	Gradiente térmico	[K.m ⁻¹]
hg	Coefficiente global de transmissão de calor entre a superfície do lingote e o fluido refrigerante	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h_{amb}	Coefficiente de transferência de calor molde/ambiente	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h_i	Coefficiente de transferência de calor metal/molde	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
k	Fator de abrangência	[adimensional]
k_e	Constante de equilíbrio	[adimensional]
k_{ef}	Coefficiente de partição efetivo	[adimensional]

k_0	Coeficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
L	Calor latente de fusão	[J.kg ⁻¹]
m_L	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[°C/%]
m_S	Inclinação da linha <i>solidus</i>	[°C/%]
P	Posição a partir da interface metal/molde	[mm]
R^2	Coeficiente de determinação	[adimensional]
T	Temperatura	[°C]
T_f	Temperatura de fusão	[°C]
T_L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[°C]
T_S	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>	[°C]
T_v	Temperatura de vazamento	[°C]
\dot{T}	Taxa de resfriamento	[K.s ⁻¹]
V_L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m.s ⁻¹]
t	Tempo	[s]
t_L	Tempo de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[s]
t_{SL}	Tempo local de solidificação	[s]

Letras Gregas

ΔC	Macrossegregação	[% em peso]
ΔH	Calor latente de fusão	[J/kg]
ΔT	Superaquecimento	[K]
α	Fase primária	[adimensional]
β	Fase secundária	[adimensional]
λ	Espaçamento interfásico	[μm]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[μm]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[μm]
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário	[μm]
λ_c	Espaçamento celular	[μm]
δ	Tensão superficial do banho metálico	[N/m]
ε	Fase primária	[adimensional]
η	Fase secundária	[adimensional]
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	[Km]
$\partial T/\partial t$	Taxa de resfriamento	[K/s]
$\partial T/\partial x$	Gradiente térmico	[K/m]

Subscritos

f	Fluxo
E	Eutético
L	Líquido
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido
V	Vazamento

Abreviações

MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional
EDS	Raios-X por Dispersão de Energia
SD	Solidificação direcional
RL	Resfriamento lento

Siglas

ABNT	<i>Associação Brasileira de Normas Técnicas</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
FEM	Faculdade de Engenharia Mecânica
GPS	Grupo de Pesquisa em Solidificação

IPT Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

LMM Laboratório de Metrologia Mecânica

CME Centro de Metrologia Mecânica e Elétrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO-----	1
2 REVISÃO DA LITERATURA-----	7
3 MATERIAIS E MÉTODOS -----	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES-----	87
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS -----	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	158

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A solidificação como fenômeno de transformação de líquido em sólido é associada à nossa rotina diária como no congelamento de alimentos, produção de gelo etc., e como processo de fabricação de componentes é praticada há muitos anos, conforme estudos que indicam que as primeiras peças metálicas fundidas surgiram no período imediatamente anterior à idade do bronze. Atualmente, os processos de manufatura fazem cada vez mais o uso da solidificação para a produção dos mais variados tipos de peças e componentes metálicos, a maioria dos quais passa pelo menos uma vez pelo processo de solidificação (GARCIA, 2007). A solidificação tem também importante papel no estudo e desenvolvimento de novos materiais e componentes complexos como palhetas de turbinas, na purificação de materiais como o silício grau solar e na metrologia térmica, quando da realização de células de ponto fixo de temperatura.

As características de um material metálico são determinadas em grande parte pelas condições de solidificação à qual foi submetido, que definem a sua microestrutura e consequentemente as propriedades mecânicas do produto final. A primeira definição da microestrutura ocorre durante a transformação de fase do material do estado líquido para o estado sólido, ocorrendo desde simplesmente o processo de cristalização e ordenação dos átomos para componentes puros, quanto o crescimento preferencial de fases a partir do estado líquido, compostos intermetálicos, reações invariantes etc., para ligas multicomponentes. Além disso, a temperatura inicial do metal líquido e as formas de transporte e dissipação da energia térmica são determinantes quanto às morfologias e a escala das fases que compõem a microestrutura final. São características importantes das microestruturas resultantes as morfologias celulares e dendríticas, tamanho de grão, espaçamentos celulares e dendríticos, espaçamentos interfásicos lamelares ou fibrosos, heterogeneidades de composição química de longo e curto alcance,

porosidade, etc, características estas associadas tanto à composição química da liga quanto à dinâmica do processo de solidificação (GARCIA, 2007).

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

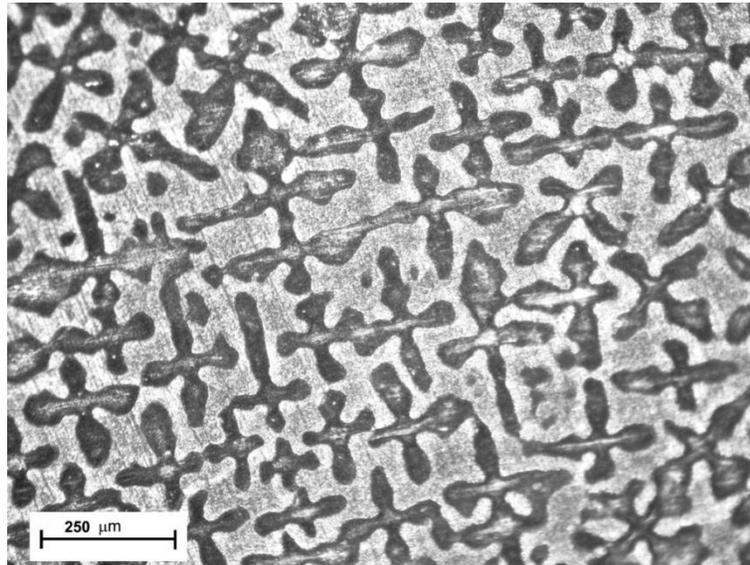


Figura 1 - Estrutura dendrítica de liga do sistema peritético Pb-Bi
(amostra obtida no presente trabalho).

Na maioria das aplicações industriais, o processo de solidificação pode ser definido do ponto de vista térmico como sendo um processo de transferência de calor em regime transitório e que envolve mudança de fase líquido/ sólido com liberação de calor latente a uma temperatura determinada ou em um intervalo de temperaturas. Os parâmetros térmicos significativos para o controle da solidificação são a velocidade da solidificação (V_L), o gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido (G_L), a taxa de resfriamento (\dot{T}) e a concentração e redistribuição de soluto (C_0) (GARCIA, 2007). Essas variáveis podem ser correlacionadas com a microestrutura obtida, utilizando-se técnicas metalográficas.

Sistemas binários peritéticos têm sido mais frequentemente estudados pelo fato de desenvolverem uma variedade de microestruturas durante a solidificação, ampliando a aplicação prática dessas ligas. Apesar do potencial de aplicação e da importância das ligas peritéticas, há entendimento limitado do comportamento da transformação e reação peritética, que ocorrem em diversos sistemas binários com aplicações práticas como o aço, materiais magnéticos, várias ligas comerciais e materiais cerâmicos (KERR E KURZ, 1996).

Embora muitos estudos apresentem resultados de solidificação unidirecional de ligas peritéticas, praticamente todas essas investigações foram realizadas em condições de regime permanente de solidificação, onde tanto a taxa de crescimento e o gradiente térmico podem ser controlados de forma independentes e mantidos constantes no tempo. A solidificação unidirecional de ligas peritéticas em condições de fluxo de calor transitório, que é a condição da maioria dos processos de solidificação industriais, não tem sido objeto de estudos experimentais sistemáticos.

No processo de solidificação de ligas peritéticas em condições de equilíbrio, a reação peritética só se processa a partir da dissolução de uma fase sólida α na fase líquida, para dar lugar ao surgimento de outra fase sólida β , ou seja, em condições competitivas, enquanto que na solidificação de ligas eutéticas duas fases sólidas constituintes crescem cooperativamente a partir do estado líquido. Ocorrem dois tipos principais de mecanismo de crescimento para as ligas peritéticas. Um é chamado de transformação peritética, no qual o crescimento da segunda fase é controlado pela difusão do soluto na fase primária. O outro é chamado de reação peritética, no qual o crescimento da segunda fase é controlado pela difusão do soluto na fase líquida na junção das três fases (YASUDA *et al.*, 2003; LUO *et al.*, 2008).

Estudos de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi, solidificadas unidirecionalmente com os parâmetros térmicos velocidades de crescimento (V) e gradiente térmico (G) controlados independentemente, foram realizados por alguns pesquisadores. Para diferentes valores de V e G várias morfologias de microestruturas foram obtidas. Shcherbakov e co-autores (1974) realizaram experimentos com as ligas Pb-26%Bi, Pb-28%Bi e Pb-32%Bi e relatam o desenvolvimento de microestruturas constituídas por dendritas ramificadas e células. Brody e David (1979) estudaram a solidificação controlada de 7 ligas desse sistema peritético, com composições de bismuto

variando de 20%Bi a 35%Bi. Para diferentes valores de razão de G/V uma variedade de morfologia de microestruturas foi obtida: dendritas ramificadas, dendritas, interface plana, células, placas. Tokieda e co-autores (1999) observaram a formação de estruturas do tipo bandas em ligas peritéticas do sistema Pb-Bi, para baixos valores de velocidade de crescimento. Para velocidades de crescimento maiores foi observada a estrutura celular. A estrutura de bandas é atribuída a um dos tipos de crescimento peritético e é particularmente esperada para ligas hipoperitéticas quando as duas fases constituintes crescem com uma interface plana. Hu e co-autores (2009, 2010) realizaram experimentos com ligas peritéticas do sistema Pb-Bi, com composições de 26%Bi, 28%Bi, 30%Bi e 34%Bi utilizando técnicas de solidificação unidirecional. Os autores observaram que a morfologia das microestruturas apresentou-se em bandas, células e dendritas de fase α primária envolvidas por uma matriz de fase β peritética. Hu e co-autores. (2011) pesquisaram a microestrutura formada em uma liga peritética de composição Pb-30%Bi, solidificada unidirecionalmente em um forno a vácuo tipo Bridgman em gradiente térmico elevado. Nestes experimentos, a formação de estrutura competitiva foi observada para altas relações G/V , onde a interface planar/celular é estável, não sendo observada estrutura de bandas. Para baixos valores de G/V em regime estacionário, verificaram o crescimento de células ou dendritas.

1.2 Objetivos

Considerando a escassez na literatura de estudos de solidificação transitória de ligas peritéticas, o presente trabalho objetiva contribuir nesse sentido através da realização de uma ampla análise experimental da solidificação de ligas do sistema Pb-Bi, contemplando quatro ligas com composições em torno do ponto peritético. Pretende-se com a análise estudar a evolução microestrutural em condições de solidificação transitória e estabelecer correlações entre microestrutura e parâmetros térmicos do processo e, para tanto, foram estabelecidas as metas que se seguem:

1. Revisão crítica e atualizada da literatura considerando as técnicas de solidificação unidirecional desenvolvidas para regimes estacionário e transitório de fluxo de calor, as propriedades e formação da microestrutura peritética, e os modelos de crescimento teórico-experimentais;

2. Elaborar 04 ligas do sistema peritético Pb-Bi em uma faixa representativa de composições em torno do ponto peritético e realizar experimentos de solidificação unidirecional em dispositivo refrigerado a água e em regime transitório de fluxo de calor;

3. Realizar experimentos de solidificação em forno tubular vertical, em condições de baixas taxas de extração de calor;

4. Caracterizar a evolução macro e microestrutural das ligas Pb-9,5%Bi , Pb-20,5%Bi , Pb-25%Bi e Pb-32%Bi, solidificadas unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor, utilizando dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente;

5. Caracterizar o perfil de macrosegregação de uma das ligas solidificadas unidirecionalmente em regime transitório de fluxo de calor;

6. Caracterizar a evolução microestrutural das ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi solidificadas em condições de baixas taxas de extração de calor, utilizando forno tubular vertical;

7. Determinar os parâmetros térmicos de solidificação (\dot{T} , V_L e G_L), a partir dos registros térmicos experimentais da solidificação unidirecional em regime transitório de fluxo de calor;

8. Correlacionar os espaçamentos interdendríticos primários (λ_1) e secundários (λ_2) com os parâmetros térmicos de solidificação (\dot{T} , V_L e G_L) para as ligas do sistema estudado e determinação de leis experimentais de crescimento;

9. Comparar as leis de crescimento experimentais obtidas com as previsões teóricas dos modelos de crescimento dendrítico em regime transitório e modelos de crescimento em regime permanente;

10. Comparar as leis de crescimento experimentais obtidas com os resultados da literatura para o crescimento de ligas peritéticas em condições de regime permanente.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Processos e Parâmetros Térmicos de Solidificação

2.1.1 Considerações iniciais

Os processos industriais de solidificação e os parâmetros térmicos inerentes a esses processos influenciam diretamente a estrutura e as características mecânicas do produto final. A produção industrial de componentes e produtos semi-acabados via solidificação dá-se principalmente pelos processos de lingotamento estático, lingotamento contínuo, fundição e soldagem (GOULART, 2005). Os espaçamentos intercelulares, interdendríticos bem como outros espaçamentos interfásicos são dependentes de parâmetros térmicos tais como: o gradiente de temperaturas, a velocidade de crescimento, a taxa de resfriamento ou tempos locais de solidificação. A literatura mostra que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento. Os sistemas de solidificação que favoreçam essas condições devem, em princípio, contribuir para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica (GARCIA, L., 2012).

As formas de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação são basicamente: condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana na interface metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o ambiente. A análise da transferência de calor na solidificação consiste essencialmente em determinar a distribuição das temperaturas no sistema metal / molde e a cinética de solidificação (GARCIA, 2007).

A Figura 2.1 apresenta um elemento de referência extraído de um sistema metal/molde de referência e que evidencia todas as formas de transferência de calor atuantes durante o processo.

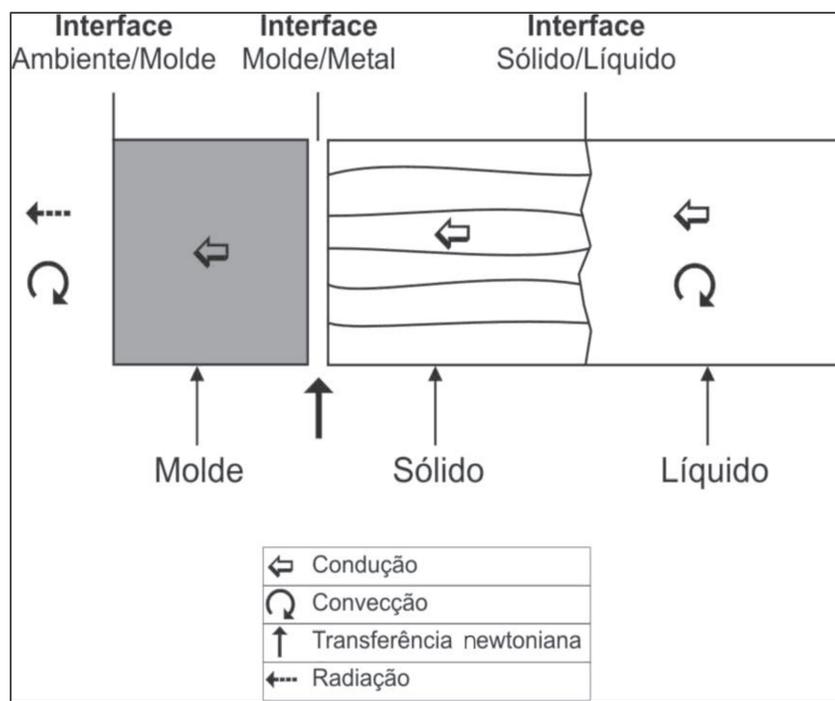


Figura 2.1 – Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde. Adaptado de Garcia (2007).

A temperatura de vazamento do metal líquido, ou a temperatura do líquido no início da solidificação, surge como a primeira variável de influência, juntamente com a intensidade das correntes convectivas durante o preenchimento do molde, ou eventualmente provocadas por diferenças de temperatura ou produtos segregados durante a solidificação. O molde atuará como o principal meio de extração de calor do metal, garantindo a transformação líquido/sólido, sendo que a capacidade de absorção de calor pelo molde tem influência direta nas taxas de resfriamento (GARCIA, 2007).

Em uma análise completa do processo de solidificação, devem ser considerados simultaneamente os fenômenos de transferência de calor e massa com modelos de caracterização da macroestrutura e da microestrutura, buscando compreender a influência de variáveis de processo na morfologia estrutural do material obtido. As contrações térmicas e volumétricas e a

consequente formação de poros durante a solidificação, as morfologias da microestrutura e da macroestrutura e finalmente toda a cinética envolvida no processo de solidificação representam alguns dos fatores influentes que podem ser analisados de forma mais aprofundada com a utilização de métodos matemáticos de análise da solidificação e de trabalhos experimentais devidamente instrumentados (SILVA, 2011).

2.1.2 Processos de solidificação unidirecional - Regimes estacionário e transitório

A técnica da solidificação unidirecional tem sido muito utilizada com o objetivo de produzir estruturas orientadas, fibrosas ou lamelares. Por meio da aplicação dessa técnica, diversos estudos têm sido conduzidos para a caracterização de aspectos da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação de soluto (GARCIA, 1975). Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. Na primeira categoria parâmetros térmicos como gradiente de temperatura (G_L) e a velocidade de crescimento (V_L), são mantidos constantes e independentes um do outro durante a solidificação. Na outra categoria, que caracteriza a grande maioria dos processos industriais de solidificação, estes parâmetros são interdependentes, não podem ser controlados e variam livremente com o tempo e a posição dentro do metal (SPINELLI *et al.*, 2011).

A solidificação unidirecional em regime permanente de fluxo de calor é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da escala da microestrutura, já que permite analisar a influência de cada parâmetro térmico de forma independente. Neste tipo de processo pode ser utilizada a técnica Bridgman/Stockbarger, ilustrada no esquema da Figura 2.2. Esta é uma técnica extremamente versátil e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro de velocidades e gradientes de temperatura. A grande maioria dos resultados experimentais de espaçamentos celulares e dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento existentes na literatura enquadram-se dentro desta categoria de análise (ROSA, 2007).

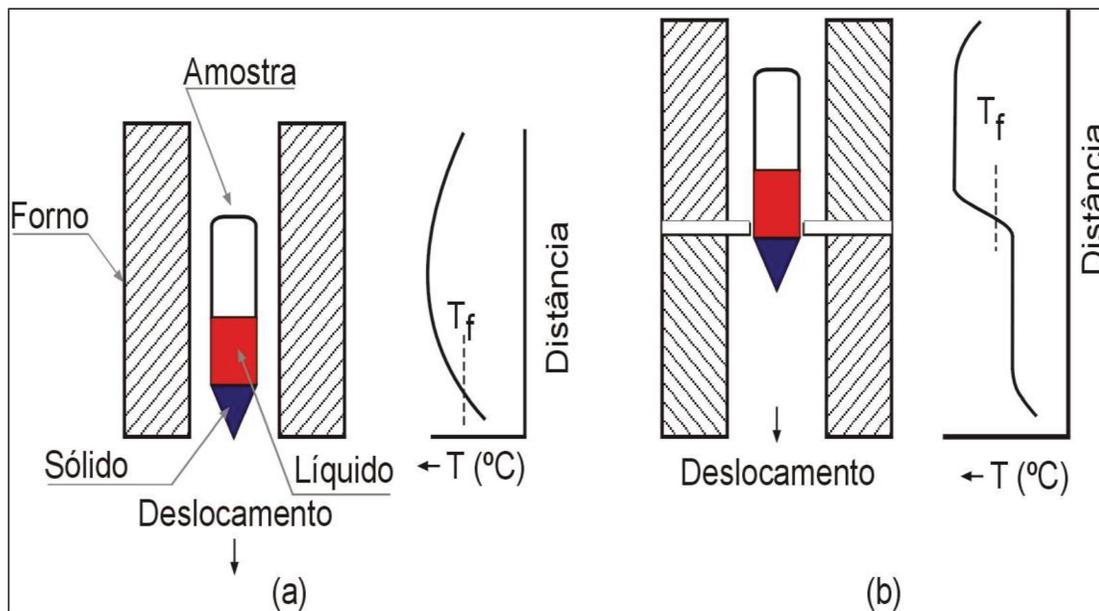


Figura 2.2 - Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em regime permanente de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra. Adaptado de Garcia (2007).

A solidificação unidirecional em regime transitório de fluxo de calor de ligas metálicas binárias e ternárias tem sido utilizada como técnica de obtenção controlada de amostras para variados estudos de estruturas de solidificação e propriedades decorrentes (GARCIA, L., 2012; BRITO, 2012; GOMES, 2012; MOUTINHO, 2012; MEZA, 2012; GOULART, 2005/2010; SILVA, 2008/2011; ROSA, 2007; SPINELLI, 2005; ROCHA, 2003a, 2003b, 2003c; FERREIRA, 2003; OSÓRIO, 2003). Essas técnicas de solidificação em condições de fluxo de calor transitório têm propiciado acesso a um melhor conhecimento da evolução microestrutural e seleção de fases em diversos tipos de materiais metálicos. Diferentes sistemas têm sido estudados, incluindo ligas eutéticas, monotéticas, peritéticas, a formação de compostos intermetálicos em condições fora de equilíbrio, etc. Porém, constata-se ainda que a solidificação de ligas peritéticas tem sido mais investigada em condições de solidificação em regime permanente, sendo raros os estudos em condições de solidificação transitória.

A técnica da solidificação unidirecional em regime transitório pode ser utilizada experimentalmente em diferentes condições: vertical ascendente, vertical descendente e horizontal. Na realização desses experimentos podem ser utilizados diversos tipos de aparatos de solidificação de maneira que permitam mapear termicamente a amostra, visando correlacionar os parâmetros térmicos característicos da evolução do processo com parâmetros da estrutura de solidificação obtida. Por meio destes experimentos é possível a obtenção de uma gama de microestruturas celulares e dendríticas em função de um perfil decrescente da taxa de resfriamento e de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*. Assim torna-se possível estabelecer leis experimentais que preveem o crescimento celular e/ou crescimento dendrítico (primário, secundário, e terciário) em função de \dot{T} e V_L , em condições transitórias de extração de calor (BRITO, 2012). A Figura 2.3 apresenta um diagrama esquemático de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.

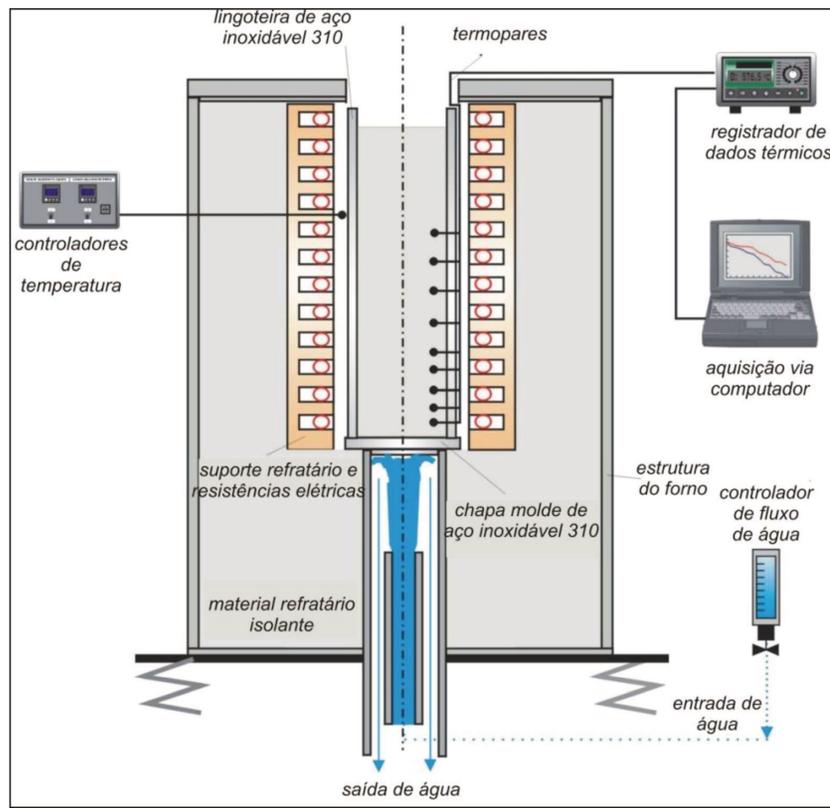


Figura 2.3 - Dispositivo de solidificação vertical ascendente. Adaptado de Garcia (1978).

Na solidificação unidirecional vertical ascendente o metal é fundido *in-situ* e a refrigeração se dá na base do lingote, de forma que a extração de calor necessária para a transformação do líquido em sólido ocorra de forma vertical e de baixo para cima (SILVA, 2011).

Um conjunto de termopares inseridos dentro do metal, em diferentes posições a partir da base, permite o registro da evolução térmica durante todo o processo, que será utilizado posteriormente para a determinação dos parâmetros térmicos da solidificação. Nesse tipo de dispositivo, a solidificação processa-se em sentido contrário ao da ação da gravidade e, conseqüentemente, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada (GOULART, 2010).

Durante o processo de solidificação unidirecional ascendente, o soluto é rejeitado na frente de solidificação. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura e nem por diferenças de concentração. Isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desse complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional (OSÓRIO, 2003; SIQUEIRA, 2002; ROCHA, 2003a). Entretanto, caso o soluto rejeitado tenha uma massa específica significativamente menor do que a do solvente, a segregação pode provocar a formação de um líquido interdendrítico menos denso que o do volume global do metal líquido, o que pode induzir correntes convectivas.

A Figura 2.4 apresenta um diagrama esquemático de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente.

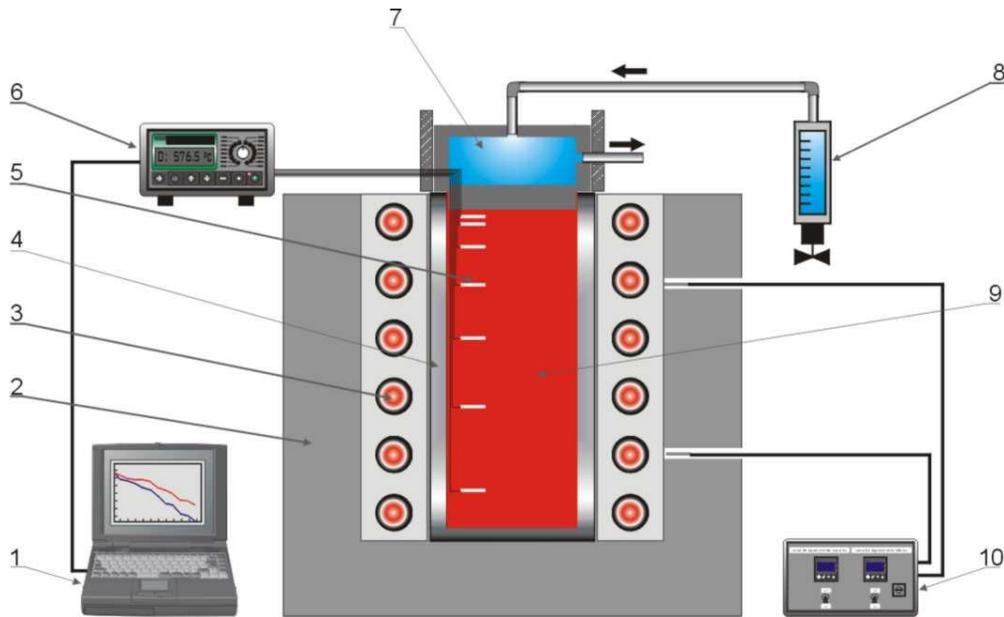


Figura 2.4 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente: 1 - Aquisição via computador; 2 - Material refratário; 3 - Resistências elétricas; 4 - Lingoteira; 5 - Termopares; 6 - Registrador de dados térmicos; 7 - Câmara de refrigeração; 8 – Rotâmetro; 9 – Metal líquido; 10 – Controle de potência do forno (SPINELLI, 2005).

O dispositivo de solidificação vertical descendente possui uma câmara refrigerada a água localizada no topo do lingote. Nessas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força da gravidade, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada. Isto proporciona, mais precocemente no processo, uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente. Esse tipo de dispositivo experimental é importante exatamente para análises comparativas com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas na estrutura de solidificação, e mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição (GOULART, 2010).

A Figura 2.5 apresenta um diagrama esquemático de um dispositivo de solidificação horizontal.

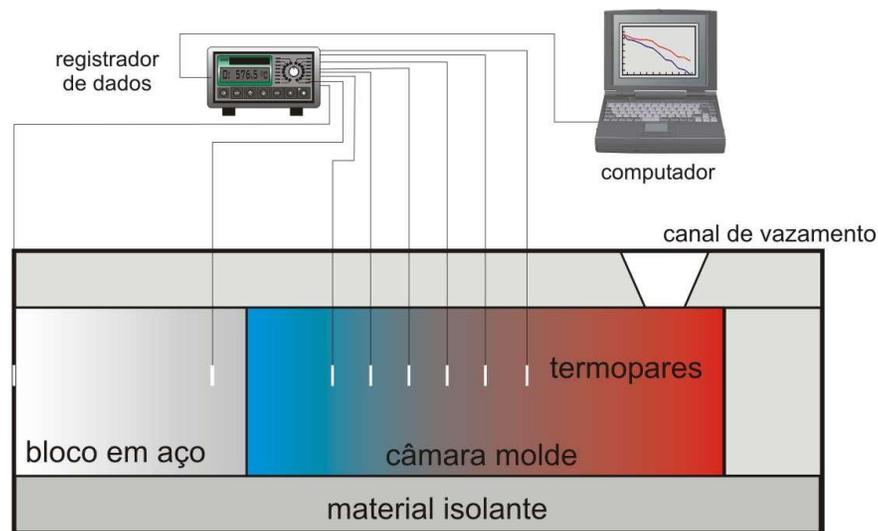


Figura 2.5 - Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal. Adaptado de Santos (1997).

Neste dispositivo o processo de solidificação pode ser conduzido de duas maneiras:

a) a partir do vazamento de metal líquido dentro de molde isolado termicamente, o calor é extraído somente por uma das paredes, constituída de um bloco maciço metálico, ou de uma câmara de refrigeração. Nesse caso, a turbulência do vazamento induz correntes de convecção forçada que levam algum tempo para se dissipar e agem com intensidades diferentes ao longo da secção do lingote;

b) o processo é conduzido de forma que o metal seja fundido no interior do dispositivo, até que uma determinada temperatura especificada seja alcançada, e a partir da qual inicia-se a solidificação por refrigeração. Nessa situação, garante-se, com a fusão do metal dentro do molde, uma maior estabilidade em relação ao movimento de metal líquido.

O mapeamento térmico da evolução da solidificação deve ser feito em uma seção horizontal o mais próximo possível do local de onde serão retiradas as amostras para análise da macroestrutura e da microestrutura. (QUARESMA, 1999; QUARESMA, 2000; OSÓRIO, 2000; OSÓRIO, 2002; OSÓRIO, 2003; GOULART, 2005; GOULART, 2010).

2.2 Interface Sólido/Líquido e Microestrutura de Solidificação

Há uma diferença significativa entre o processo de solidificação de um metal puro, em que o sólido apresenta uma estrutura formada por grãos de uma única fase, e o processo de solidificação de uma liga metálica, em que diferentes fases podem coexistir no estado sólido resultando em uma liga polifásica (SANTOS, 2006).

Uma liga monofásica é composta por um componente básico, ao qual é adicionado outro elemento a fim de obterem-se determinadas propriedades, e cuja solidificação em condições de equilíbrio produz uma estrutura constituída por uma única fase. Para metais puros, um gradiente térmico positivo no líquido junto à interface propicia a manutenção de uma interface plana. Para o caso de ligas, a forma de interface depende da magnitude de sua velocidade de deslocamento e dos gradientes de temperatura no líquido e no sólido, junto a essa interface.

A solidificação de ligas polifásicas pode em alguns casos ocorrer com interface sólido/líquido plana, de forma similar ao crescimento de ligas monofásicas. A estabilidade dessa interface também deve ser controlada através do gradiente térmico e da velocidade de crescimento, afetando também a microestrutura. As ligas monotéticas e eutéicas permitem o crescimento com interface S/L plana, sendo que as eutéicas apresentam uma grande variedade de microestruturas durante a solidificação e podem ser classificadas em três categorias: a) estruturas regulares (lamelares, fibrosas ou globulares); b) estruturas regulares complexas e c) estruturas irregulares. As ligas polifásicas apresentam um campo de aplicações bastante diversificadas devido às possibilidades de formação microestrutural, dentre as quais podemos citar o eutético do sistema Fe-C (ferro fundido) que se constitui a liga eutética de importância comercial muito grande. Consideração especial também deve ser feita às ligas que durante o processo de solidificação passam pela transformação peritética, mesmo que não estejam exatamente na composição peritética, mas devido à solidificação fora do equilíbrio e da consequente rejeição do soluto, passam por essa transformação durante o resfriamento a partir do estado líquido (GARCIA, 2007).

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 perfil de concentrações não uniforme no líquido à frente da interface, que associado à cinética do processo e aos gradientes térmicos envolvidos pode induzir instabilidades nessa interface. A rejeição do soluto ou do solvente ocorrido à frente da fronteira sólido/líquido dá origem a um fenômeno que favorece a nucleação, conhecido na literatura como super-resfriamento constitucional (SRC). Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são denominadas planar, celular e dendrítica, conforme o esquema apresentado na Figura 2.6 (GARCIA, 2007).

A Figura 2.6 apresenta, de forma esquemática, a influência dos fatores: concentração de soluto (C_0), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), e o gradiente térmico (G_L), para a instabilidade da interface S/L e, conseqüentemente, para a formação das microestruturas.

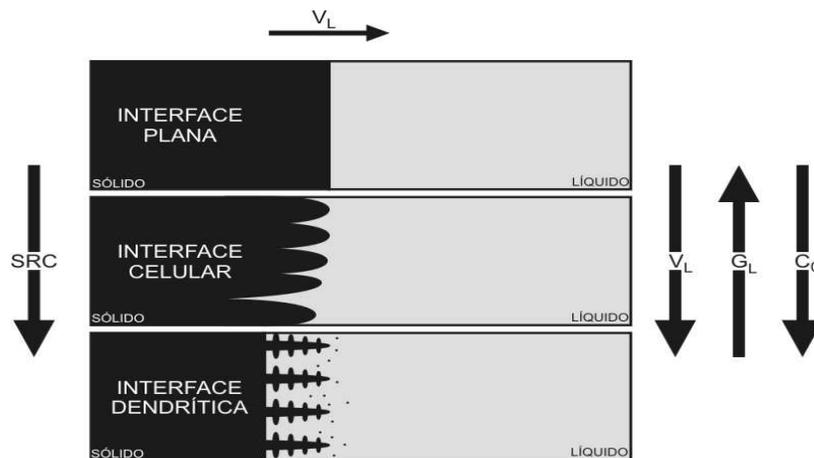


Figura 2.6 - Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das microestruturas de solidificação (GARCIA, 2007).

2.2.1 Estruturas celulares e dendríticas

A transição morfológica da interface plana a celular e dendrítica não depende só do gradiente térmico G_L . Ela está fortemente associada à diminuição da razão G_L/V_L , isto é, à

medida que o valor dessa relação cair abaixo de um valor crítico a instabilidade da interface é inevitável e serão formadas estruturas celulares e dendríticas (KURZ e FISHER, 1992; HUNT – LU, 1996; TRIVEDI *et al.*, 2001; CASTRO *et al.*, 2001).

Quando uma liga binária diluída é solidificada em condições de baixo super-resfriamento constitucional (SRC), a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isto ocorre quando o SRC é suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface S/L, proporcionando a formação de uma protuberância, que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento, conforme mostrado na Figura 2.6. Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto, provocando uma maior concentração de soluto nas regiões laterais do que em qualquer outro ponto do líquido. A protuberância adquire assim uma forma estável que se estende por toda a interface e que degenera de uma situação plana a uma rede de protuberâncias, sendo conhecida como interface ou estrutura celular (GARCIA, 2007).

O crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica. A Figura 2.7 mostra um esquema do desenvolvimento de uma interface celular.

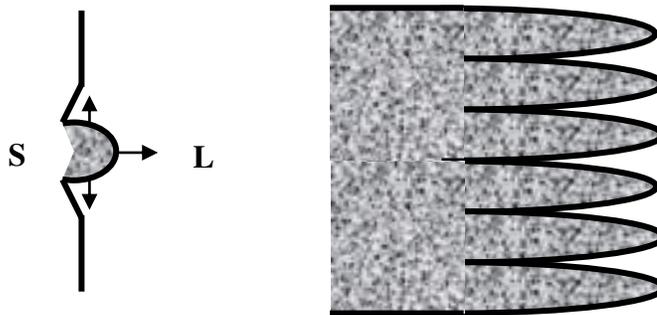


Figura 2.7 – Esquema do desenvolvimento de uma interface celular.

Adaptado de Garcia (2007).

A caracterização e o controle destas microestruturas e de suas transições que evoluem durante a solidificação são de grande interesse, tendo em vista sua influência imediata nas propriedades finais dos componentes solidificados. A medição do espaçamento entre as células formadas é um parâmetro microestrutural importante e fortemente dependente do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* (G_L) e da velocidade de deslocamento dessa isoterma (V_L) (HUNT, 1979; ROCHA *et al.*, 2003a; ROSA, 2007).

Estudos abordando o espaçamento celular têm sido desenvolvidos para condições transitórias de extração de calor. Rocha *et al.* (2003a), Rosa *et al.* (2006, 2007), Goulart *et al.* (2008) e Silva *et al.* (2009), realizaram experimentos de solidificação com as ligas hipoeutéticas Sn-Pb, Pb-Sb e Al-Fe, e com a liga hipomonotética Al-2,0%Bi, respectivamente. Enquanto Rocha *et al.* (2003a) e Rosa *et al.* (2006) observaram que a solidificação sob condições não-estacionárias os espaçamentos celulares diminuía quando o conteúdo de soluto era aumentado, Goulart *et al.* (2008) relatam que o espaçamento celular mostrou-se independente do conteúdo de ferro na liga. Brito (2012) observou em estudos de ligas do sistema Zn-Cu que tanto ligas de composição monofásica quanto de composição hipoperitética, apresentaram microestruturas formadas essencialmente por células regulares. Nestes estudos, a variação no espaçamento celular com as taxas de resfriamento e velocidades de crescimento caracterizou-se por leis de potência de -0,55 e -1,1, respectivamente.

A partir da redução do valor de G_L/V_L , devido à diminuição do gradiente de temperatura no líquido ou pela elevação da velocidade, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e a célula começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração denominada de cruz de malta, conforme mostra o esquema ilustrado pela Figura 2.8. Nesse momento, as condições de solidificação são tais que fatores cristalográficos passam a exercer elevada influência e o crescimento passa a ser desviado para a direção cristalográfica preferencial de crescimento (CHALMERS, 1968; FLEMINGS, 1974; KURZ e FISHER, 1992; DING E TEWARI, 2002; GARCIA, 2007).

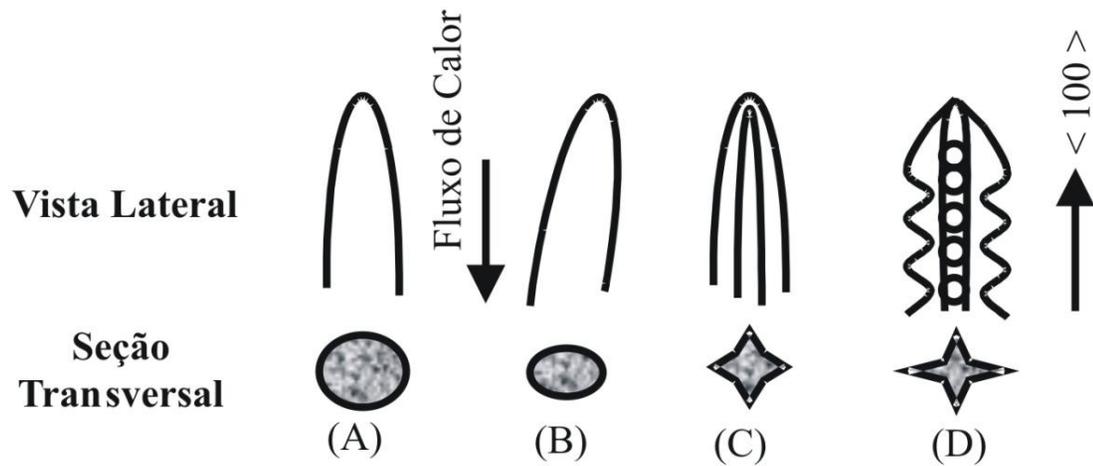
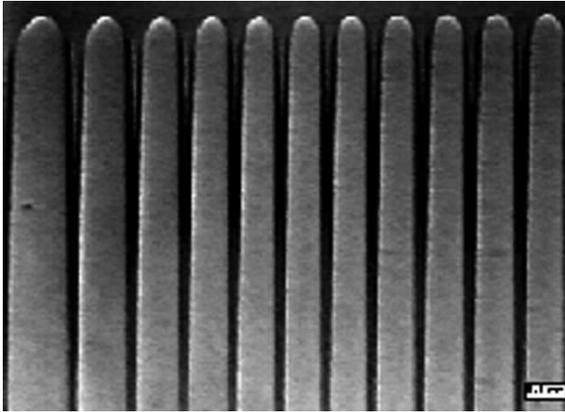


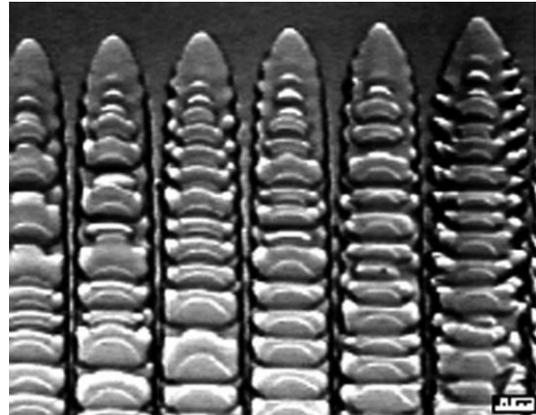
Figura 2.8 - Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (A) crescimento celular regular em baixas velocidades; (B) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (C) transição celular/dendrítica; (D) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidades laterais (FLEMINGS, 1974; GARCIA, 2007).

A transição entre células e dendritas é relativamente difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando a direção preferencial de crescimento é atingida e os braços dendríticos secundários já estejam perfeitamente definidos. Nessa faixa de transição, costuma-se definir a estrutura como celular/dendrítica, embora essa situação só ocorra para estreitas faixas de valores de gradiente e de velocidade de deslocamento da interface (GARCIA, 2007). A Figura 2.9 apresenta três diferentes regimes de condições de crescimento para uma liga binária em um processo de solidificação direcional (TRIVEDI *et al.*, 2003) : (a) células, (b) dendritas, (c) transição celular/ dendrítica.

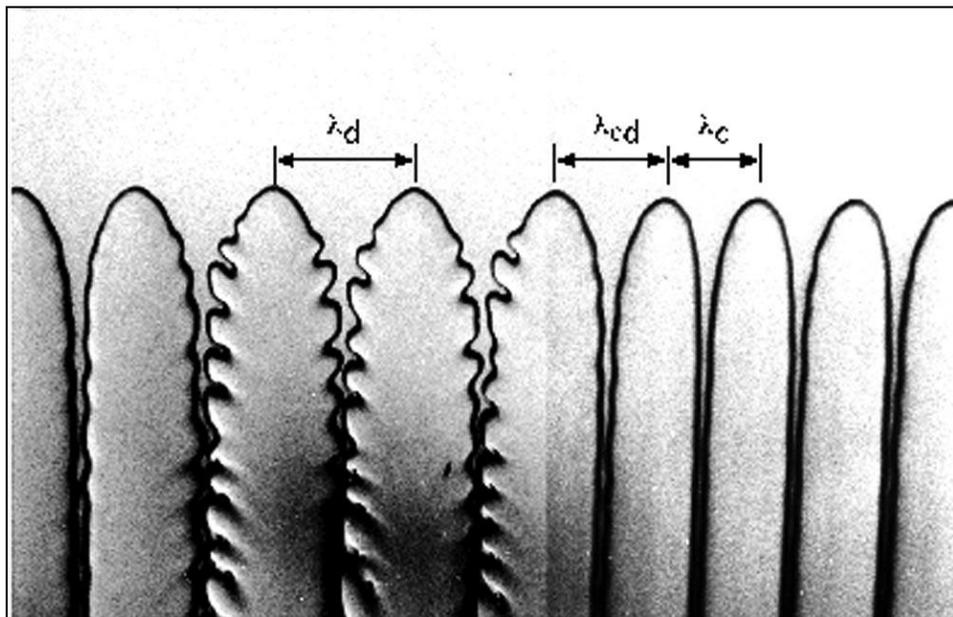
A estabilidade de uma interface plana, ou a passagem para condição de celular, celular/dendrítica e dendrítica, depende das variáveis que compõem o critério do super-resfriamento constitucional, na forma apresentada qualitativamente na Figura 2.10. Pode-se observar a influência da razão G_L/V_L na instabilização da interface planar. Para uma liga de composição C_0 , constituída por uma frente planar, por exemplo, a mudança de estrutura para celular ou dendrítica pode ser conseguida pela imposição de um aumento gradativo da velocidade de solidificação ocasionando, conseqüentemente, a diminuição da razão G_L/V_L .



(a)



(b)



(c)

Figura 2.9 – Estruturas de crescimento: (a) celular, (b) dendrítica, (c) celular-dendrítica (TRIVEDI *et al*, 2003).

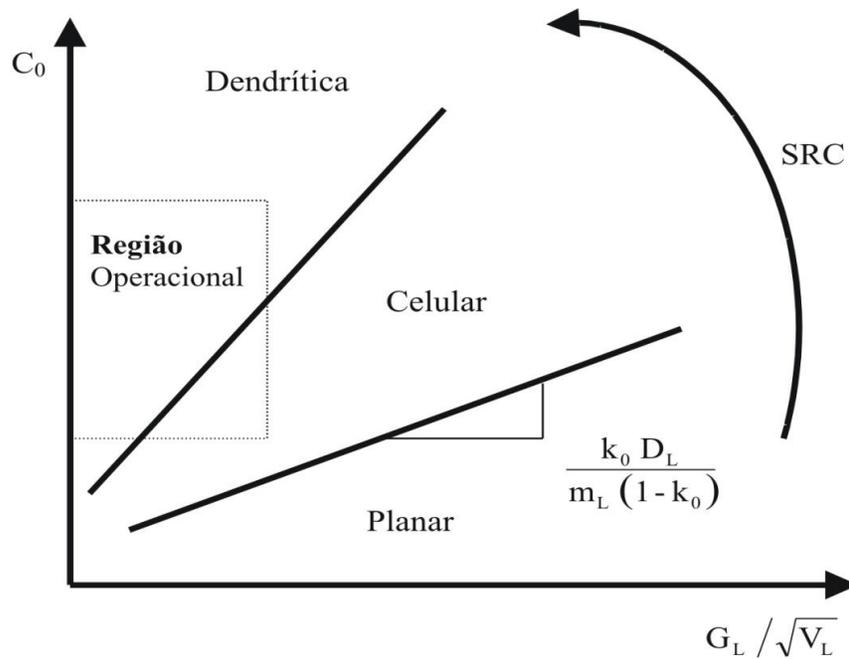


Figura 2.10 - Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional (GARCIA, 2007).

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos e esses parâmetros microestruturais quantitativos são utilizados para determinar os efeitos da condição de solidificação sobre a microestrutura formada. A Figura 2.11 mostra uma representação na qual podem ser compreendidas as definições dos parâmetros na estrutura dendrítica.

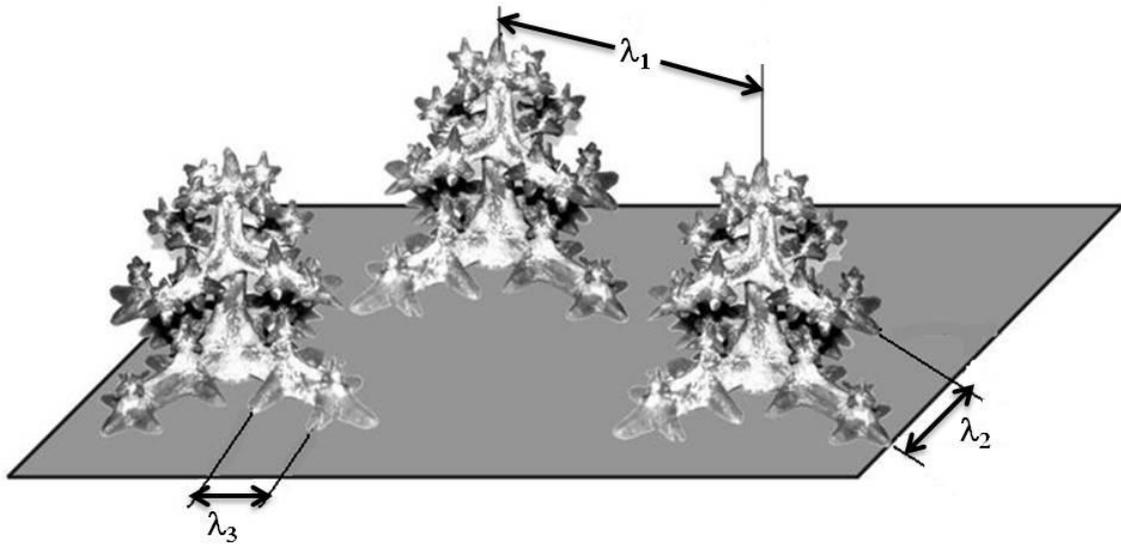


Figura 2.11 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1), secundárias (λ_2) e terciárias (λ_3) (ROSA, 2007).

Espaçamentos interdendríticos menores são obtidos quando o processo de solidificação é realizado com velocidades maiores. A Figura 2.12 ilustra o crescimento de fase única para uma liga Al-Cu, a qual foi solidificada direcionalmente para diferentes valores de G_L e V_L , sendo a correlação com a taxa de resfriamento também mostrada nesta figura. Verifica-se um crescimento frontal planar a velocidades muito baixas, como no crescimento de monocristais, ou a velocidades muito altas, como nos processos a laser e de atomização de gotículas. Uma microestrutura celular é formada a baixas velocidades quando a frente planar se torna instável. Também é formada a velocidades muito altas antes de a interface planar se tornar estável. Em processos normais de fundição, estruturas dendríticas são mais comumente observadas (área cinza da Figura 2.12). A escala da microestrutura se torna mais fina na medida em que se passa de monocristal para soldagem a laser (TRIVEDI e KURZ, 2007).

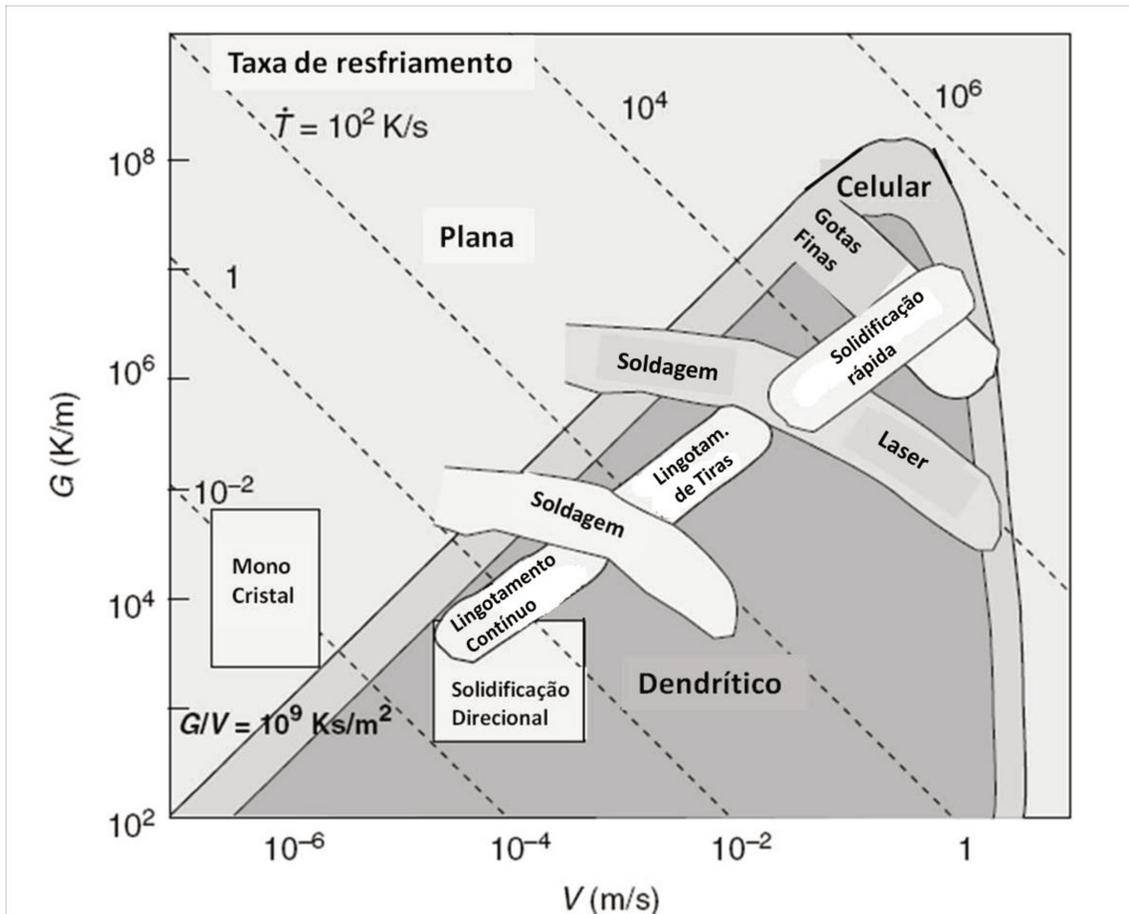


Figura 2.12 – Diagrama que apresenta valores típicos de G_L e V_L para diferentes processos de solidificação. Adaptado de Trivedi e Kurz (2007).

2.2.2 Modelos de crescimento celular e de ramificações dendríticas

Os espaçamentos intercelulares e interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas do produto solidificado, pois espaçamentos menores caracterizam uma microestrutura com uma distribuição mais homogênea da segregação microscópica entre as ramificações celulares ou dendríticas. Assim, segundas fases, intermetálicos, etc, localizados nas regiões intercelulares/ interdendríticas, e que serão os responsáveis pelo bloqueio à deformação da matriz quando solicitada mecanicamente, serão igualmente distribuídos de forma mais homogênea ao longo da microestrutura. As diferenças de

concentração, provocadas pela segregação do soluto, podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos. O tempo exigido para a homogeneização diminui com o decréscimo dos espaçamentos e as condições de resfriamento que favoreçam o produto final com espaçamentos menores são desejáveis. Portanto, é fundamental a definição correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação (GARCIA, 2007).

Diversos estudos foram desenvolvidos no sentido de estabelecer as leis de crescimento em função dos parâmetros térmicos de solidificação. Entre os modelos para previsão de espaçamentos celulares e dendríticos primários apresentados na literatura (OKAMOTO e KISHITAKE, 1975; HUNT, 1979; KURZ-FISHER, 1981; TRIVEDI, 1984; HUNT-LU, 1996; BOUCHARD-KIRKALDY, 1997) e dendríticos secundários (KURZ-FISHER, 1992; FEURER, 1977; MORTENSEN, 1991; BOUCHARD-KIRKALDY, 1997), somente os desenvolvidos por Hunt-Lu (espaçamentos celulares e dendríticos primários) e Bouchard-Kirkaldy (espaçamentos dendríticos primários e secundários) são aplicáveis às condições de extração de calor em regime transitório, enquanto os demais foram desenvolvidos para solidificação em regime estacionário (ROCHA, 2003).

Esses estudos estabelecem relações entre parâmetros estruturais e térmicos de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.1):

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

onde C é uma constante que depende do tipo de liga e “a” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas (HORWATH e MONDOLFO, 1962 apud GOULART, 2010 ; SPITTLE e LLOYD, 1979; MCCARTNEY e HUNT, 1981; BILLIA *et al.* 1981; DING *et al.* 1996; BOUCHARD-KIRKALDY, 1997; RIOS e CARAM, 1997; LAPIN *et al.* 1997; CHEN e KATTAMIS, 1998; LI *et al.* 1998; LI e BECKERMANN, 1999; FENG *et al.* 1999; ÇARDILI e GÜNDÜZ, 2000; QUARESMA *et al.*

2000; OSÓRIO e GARCIA, 2002; GÜNDÜZ e ÇARDILI, 2002; ROCHA *et al.*, 2003b), λ_C , λ_1 e λ_2 , são respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, G_L é o gradiente de temperatura frente à isoterma *liquidus*, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e \dot{T} é a taxa de resfriamento.

Alguns modelos teóricos de crescimento celular/dendrítico são apresentados a seguir:

2.2.2.1 Modelo de Okamoto e Kishitake

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

$$\lambda_1 = 2 \varepsilon \left[\frac{-m_L D_L C_0 (1 - k_0)}{V_L G_L} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

onde λ_1 é o espaçamento dendrítico primário; ε é uma constante utilizada para corrigir o modelo que é menor que a unidade; m_L é a inclinação da linha *liquidus*; D_L é a difusividade de soluto no líquido; C_0 é a composição de soluto da liga; k_0 é o coeficiente de partição de soluto; V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*; e G_L é o gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus*.

Baseados em resultados experimentais com ligas binárias de alumínio (Al-Si, Al-Cu, Al-Ni e Al-Ag), estanho (Sn-Sb e Sn-Pb) e zinco (Zn-Sn), Okamoto e Kishitake (1975) fundamentaram uma correlação experimental entre os espaçamentos celulares e dendríticos primários com a taxa de resfriamento, dada pela seguinte expressão:

$$\lambda_1 = \frac{A}{(V_L G_L)^{1/2}} \quad (2.3)$$

em que os valores de A são determinados, para todas as ligas investigadas, pelas inclinações das curvas experimentais obtidas pelos autores, variando linearmente com a raiz quadrada do teor de soluto, ou seja, $A / C_0^{1/2} = \text{constante}$. Nessas condições, Okamoto e Kishitake (1975) encontram valores bem próximos entre as equações (2.2) e (2.3) e concluem que o valor de A experimental poderia ser expresso segundo a Equação (2.4):

$$A = 2 \varepsilon [-m_L D_L C_0 (1 - k_0)]^{1/2} \quad (2.4)$$

2.2.2.2 Modelo de Hunt-Lu

Hunt e Lu (1996) propuseram um modelo numérico para o crescimento celular e dendrítico aplicável tanto para condições estacionárias quanto para condições transitórias de fluxo de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade são incluídas no modelo, a transferência de calor é considerada em um campo de temperatura linear móvel, a energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema, e os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo que a difusão no sólido é desprezada. De acordo com o modelo proposto, a seguinte equação é utilizada no cálculo de espaçamentos celulares:

$$\lambda_c = 4,09k_0^{-0,35} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T k_0} \right)^{0,41} \left(\frac{D}{V_L} \right)^{0,59} \quad (2.5)$$

onde λ_c é o espaçamento celular, k_0 é o coeficiente de partição de soluto, Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, ΔT é o intervalo de solidificação no equilíbrio, D é a difusividade de soluto no líquido, V_L é a velocidade da isoterma *líquidus*. Hunt-Lu (1996) avaliaram os limites inferior e superior do espaçamento dentro do qual uma matriz pode ser estável, e propuseram que o limite superior deveria ser duas vezes o limite inferior. Uma vez que os espaçamentos considerados pelo modelo de Hunt-Lu referem-se ao raio da célula, e o mais comum seria considerar o diâmetro, esses valores precisam ser multiplicados por 2 e por 4 para comparação com os espaçamentos medidos experimentalmente. Nessas condições o limite inferior é dado por:

$$\lambda_c = 8,18k_0^{-0,745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} D^{0,59} V_L^{-0,59} \quad (2.6)$$

A expressão do modelo teórico de Hunt-Lu, para espaçamentos dendríticos primários é apresentada na Equação (2.7).

$$\lambda_1' = 0,07798 V'^{-0,75} \cdot (V' - G')^{0,75} \cdot G'^{-0,6028}, \quad (2.7)$$

onde

$$a = -1,131 - 0,1555 \log_{10} (G') - 0,007589 [\log_{10} (G')]^2, \quad (2.8)$$

e

$$\lambda_1' = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, \quad G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2}, \quad \text{e} \quad V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T}. \quad (2.9)$$

onde λ_1 é o espaçamento dendrítico primário e G_L é o gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus*.

Este modelo, na versão dada pelas equações 2.5 e 2.6 para espaçamentos celulares, e também na versão proposta pelos autores para espaçamentos dendríticos primários equação 2.7, foi validado recentemente através de resultados experimentais de crescimento celular e dendrítico para ligas de alumínio: Al-Cu; Al-Si; Al-Ni; Al-Sn (crescimento dendrítico) e Al-Fe; Al-Bi; Sn-Pb e Pb-Sb (crescimento celular) (SPINELLI *et al.*, 2011). O modelo proposto por Hunt-Lu (1996) foi também usado para prever o crescimento celular de ligas peritéticas Zn-Cu, e o mesmo embora tenha se mostrado qualitativamente coerente não apresentou uma boa concordância quantitativa com os resultados experimentais para ligas com morfologia monofásica e bifásica (MA *et al.*, 2000b).

2.2.2.3 Modelo de Bouchard-Kirkaldy

Bouchard e Kirkaldy (1997) desenvolveram um modelo que denominaram de semiempírico, que correlaciona o espaçamento celular/dendrítico primário com parâmetros térmicos da solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, mas que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O modelo é representado pela seguinte equação:

$$\lambda_1 = a_1 \left[\frac{16 C_0^{1/2} G_0 \varepsilon \Gamma D_L}{(1-k_0) m_L G_L V_L} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

Onde, λ_1 é o espaçamento dendrítico primário, C_0 é a composição nominal, $G_0\varepsilon$ é um parâmetro característico $\approx 600 \times 6 \text{ K cm}^{-1}$ (BOUCHARD-KIRKALDY, 1997), m_L é a inclinação da linha *liquidus*, e a_1 é um fator de calibração. Este fator de calibração incorpora algumas incertezas como a difusividade do soluto no sólido.

Para espaçamento dendrítico secundário a equação proposta por Bouchard e Kirkaldy (1997) é a seguinte:

$$\lambda_2 = 2 \pi a_2 \left(\frac{4 \Gamma}{C_0 (1-k_0)^2 T_f} \left(\frac{D}{v_L} \right)^2 \right)^{1/3} \quad (2.11)$$

Este modelo foi comprovado experimentalmente para ligas Al-Cu (QUARESMA *et al.*, 2004; ROCHA, 2003) e Al-Si (PERES, 2004), solidificadas em regime transitório de extração de calor e ligas Zn-Cu (MA *et al.*, 2000b) em condições estacionárias de extração de calor. O respectivo modelo apresenta-se superestimado em relação aos dados experimentais quando utilizado o mesmo valor de a_1 sugerido por Bouchard e Kirkaldy (1997). Peres *et al.* (2004) constatou que os valores experimentais de espaçamentos dendríticos primários, para ligas hipoeutéticas Al-Si solidificadas em condições estacionárias, estão abaixo dos previstos pelo modelo Bouchard-Kirkaldy (1997). Já para ligas do sistema Sn-Pb, os resultados experimentais apresentaram uma boa concordância com o dado modelo, para os valores experimentais de espaçamento primário, nas condições transitórias de solidificação (GOULART, 2010).

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

comportamento. Edvardsson *et al.* (1976), Spittle e Lloyd (1979), por exemplo, afirmam que λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto. Outros afirmam justamente o contrário, como é o caso de Flemings (1974), Young e Kirkwood (1975), Okamoto e Kishitake (1975), Bouchard e Kirkaldy (1997). A maioria dos trabalhos para condições estacionárias de extração de calor afirma que o valor de λ_1 aumenta quando C_0 é aumentado. McCartney e Hunt (1981), por exemplo, encontraram experimentalmente uma equação de λ_1 diretamente proporcional ao teor de silício, conforme mostra a Equação (2.12):

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

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

2.2.2.4 Modelo de Hunt

O modelo de Hunt (1979) foi o primeiro modelo desenvolvido para previsão teórica de espaçamentos celulares e dendríticos primários. Esse modelo descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da célula ou da dendrita com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}). Várias simplificações de natureza física e matemática foram levadas em consideração durante a elaboração do modelo, como: a solidificação em regime de extração de calor estacionário; as células ou dendritas que crescem com morfologia regular lisa no formato de uma elipse. A equação que define o modelo teórico de Hunt, e que correlaciona os espaçamentos celulares ou dendríticos primários com as variáveis térmicas da solidificação é dada por:

$$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 2,83 \left[\Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L \right]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.13)$$

onde λ_c e λ_1 são respectivamente os espaçamentos celular e dendrítico primário, k_0 é o coeficiente de partição de soluto, Γ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, ΔT é o intervalo de solidificação no equilíbrio, m_L é a inclinação da linha *liquidus*, D é a difusividade de soluto de líquido, V_L é a velocidade da isoterma *liquidus*, G_L é o gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus*.

Este modelo foi objeto de expressiva comprovação experimental (LAPIN *et al.*, 1997; ÇARDILI e GÜNDÜZ, 2000; GÜNDÜZ e ÇARDILI, 2002) e mostrou pela primeira vez, que ao contrário do que se admitia até então, os espaçamentos dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por G_L e V_L .

2.2.2.5 Modelo de Kurz-Fisher

Kurz e Fisher (1981) também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função das variáveis térmicas de solidificação. Para formular essa correlação, os autores, de forma similar à formulação de Hunt (1979), adotaram como pressuposto que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse. Os espaçamentos celulares e dendríticos primários são correlacionados com as variáveis térmicas da solidificação, com os mesmos expoentes para V_L e G_L :

$$\lambda_1 \text{ ou } \lambda_c = 4,3 \left(\frac{\Gamma \Delta T D_L}{k_0} \right)^{1/4} \cdot G_L^{-1/2} \cdot V_L^{-1/4} \quad (2.14)$$

Fazendo-se uma análise do diagrama de fases para um determinado sistema binário, e assumindo que as linhas *liquidus* são retas, para uma liga de composição C_0 , o intervalo de solidificação pode ser dado por (MA *et al.*, 2000b):

$$\Delta T = \frac{m_L C_0 (k_0 - 1)}{k_0} \quad (2.15)$$

O modelo em questão foi objeto de várias comparações com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário, podendo-se citar: para ligas Pb–Sn (ÇARDILI e GÜNDÜZ, 2000), Al–Cu (GÜNDÜZ e ÇARDILI, 2002) e os resultados experimentais obtidos superestimaram e subestimaram, respectivamente, os dados teóricos calculados a partir do referido modelo.

2.2.2.6 Modelo de Trivedi

O modelo de Trivedi (1984) foi desenvolvido baseado nas considerações assumidas por Hunt. Portanto, o resultado do modelo em questão é o modelo de Hunt modificado por uma constante L , que depende das perturbações harmônicas do sistema, cujo valor, assumido pelo autor para cristais cúbicos, é igual a 28. O modelo de Trivedi encontra-se apresentado na Equação 2.16:

$$\lambda_c = 2.83 [L \Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.16)$$

Para ligas Zn-Cu foi adotado um valor $L = 10$ nas previsões realizadas com o modelo de Trivedi (KAYA *et al.*, 2009).

2.2.2.7 Modelos de crescimento de ramificações dendríticas secundárias

Os espaçamentos secundários são também influenciados fortemente pelas condições térmicas e constitucionais. Conforme apresentado na literatura, os espaçamentos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento (\dot{T}) e aumentam com o tempo local de solidificação (t_{SL}). Ao contrário do espaçamento primário, onde há divergências a respeito do efeito da concentração de soluto no valor do espaçamento dendrítico primário, o secundário diminui com o aumento do teor de soluto para ligas hipoeutéticas. Entretanto, essa tendência para ligas de outros sistemas que não eutéticos, (por exemplo, os peritéticos) ainda não está estabelecida na literatura. De maneira geral, pode-se representar o espaçamento dendrítico secundário através da Equação (2.17):

$$\lambda_2 = C (t_{SL})^a \quad (2.17)$$

A Tabela 2.1 mostra algumas Equações (experimentais) de (2.18) a (2.21) relativas ao crescimento dendrítico de ramificações secundárias indicando inclusive, o valor da constante C , que é exclusivamente dependente da composição química da liga (GOULART, 2010).

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

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

Na Tabela 2.2 são mostrados os modelos teóricos de crescimento dendrítico secundário, disponibilizados na literatura, dos quais se destacam as Equações (2.22) a (2.25) desses modelos.

A maioria dos modelos apresentados pela Tabela 2.2 é para condições de extração de calor em regime estacionário, exceto o modelo mais recente proposto por Bouchard e Kirkaldy (1997), que faz uma abordagem teórica envolvendo condições estacionárias e transitórias para a solidificação. Além disso, esse último modelo é o único que não considera o fenômeno do engrossamento do braço secundário assim como independe do gradiente térmico, apresentando como única variável do controle do crescimento secundário a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, definida na equação do modelo por V_L .

Tabela 2.2 - Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários (EDS). Adaptado de Garcia (2007).

Autor	Modelo
Kurz e Fisher	$\lambda_2 = 5,5(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.22)
Feurer	$\lambda_2 = 4,36(Mt_{SL})^{1/3}$ (2.23)
Mortensen	$\lambda_2 = C_1(t_{SL})^{1/3}$ (2.24)
Bouchard e Kirkaldy	$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[\frac{4\sigma_{SI}}{C_0(1-k_0)^2 L_V} \left(\frac{D_L}{V_L} \right)^2 \right]^{1/3}$ (2.25)

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

$$M[Kurz \& Fisher] = \frac{\Gamma D_L}{(1-k_0)m_L(C_0 - C_{Lmax})} \ln \left(\frac{C_{Lmax}}{C_0} \right) \quad (2.26)$$

$$M[\text{Feurer}] = \frac{2\sigma D_L T_L}{L(1-k_0)m_L(C_0 - C_{L\max})} \ln\left(\frac{C_{L\max}}{C_0}\right) \quad (2.27)$$

$$C_1 = \left[\frac{27\Gamma D_L}{4C_L m_L (1-k_0)f_S(1-\sqrt{f_S})} \right]^{1/3} \quad (2.28)$$

onde, $C_{L\max}$ é a concentração máxima do líquido interdendrítico que, em muitos sistemas binários de interesse, coincide com a concentração do eutético (C_E), σ_{SL} é a tensão superficial da interface S/L, α_L a difusividade térmica do líquido, f_S é a fração de sólido calculada a partir da equação de Scheil (GARCIA, 2007) e L o calor latente de fusão. A fração de sólido, f_S , pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$f_S = 1 - \left[\frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right]^{\left(\frac{1}{k_0-1}\right)} \quad (2.29)$$

No caso do modelo proposto por Bouchard-Kirkaldy, L_V é o calor latente na base volumétrica e a_2 é um fator de calibração que corrige as incertezas devido às simplificações da difusividade térmica e do engrossamento das ramificações secundárias, podendo variar de 1 até 11 (GOULART, 2010).

2.2.2.8 Modelos de crescimento experimental para microestruturas celulares e/ou dendríticas

A solidificação em regime transitório de ligas metálicas tem sido o objeto de estudos experimentais extensivos (SIQUEIRA, 2002; ROCHA *et al.*, 2003a; SPINELLI, 2005; PERES, 2005; ROSA, 2007; CANTÉ, 2008; SILVA, 2008; GOULART, 2005, 2010; MOUTINHO, 2012; BRITO, 2012; GARCIA L., 2012).

A taxa de resfriamento pode ser relacionada com a velocidade através de uma expressão $\dot{T} = C(V_L)^2$, obtendo-se dessa forma uma correlação entre taxa experimental e velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, e, portanto um expoente 2 vezes o expoente obtido para lei experimentais em função da taxa de resfriamento, ou seja, respectivamente -1,1 e -0,55 para espaçamentos celulares e dendríticos primários. Trabalhos conduzidos para ligas dos sistemas Sn-Pb, Al-Fe, Al-Cu, solidificadas unidirecionalmente validaram o valor de -1,1 como expoente na expressão do tipo $\lambda_{1,C} = A V_L^{-1,1}$ (ROCHA *et al.*, 2003a; GOULART, 2010). Uma análise mais sucinta da literatura mostra que a maioria das correlações realizadas em função de V_L foi conduzida para o crescimento dendrítico secundário (BRITO, 2012). A Tabela 2.3 mostra algumas leis de crescimento experimental para microestruturas celulares e/ou dendríticas.

Tabela 2.3 - Algumas leis de crescimento experimental para morfologias celulares e/ou ramificações dendríticas primárias.

Liga	$\lambda_{1,C} \times \dot{T}$	$\lambda_{1,C} \times V_L$	Referência
Sn-5%Pb (ascendente)	$\lambda_C = 80 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 32 V_L^{-1,1}$	Rocha <i>et al.</i> , 2003a
Sn-15%Pb (ascendente)	$\lambda_1 = 44 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 18 V_L^{-1,1}$	Rocha <i>et al.</i> , 2003a
Sn-30%Pb (ascendente)	$\lambda_1 = 25 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 18 V_L^{-1,1}$	Rocha <i>et al.</i> , 2003a

Continuação da Tabela 2.3

Sn-5%Pb (descendente)	$\lambda_1 = 27 \dot{T}^{-0,55}$	-	Spinelli, 2005
Sn-15%Pb (descendente)	$\lambda_1 = 27 \dot{T}^{-0,55}$	-	Spinelli, 2005
Sn-20%Pb (descendente)	$\lambda_1 = 27 \dot{T}^{-0,55}$	-	Spinelli, 2005
Al-Cu (ascendente)	$\lambda_1 = 250 \dot{T}^{-0,55}$	-	Rocha <i>et al.</i> , 2003b
Al-Cu (descendente)	$\lambda_1 = 90 \dot{T}^{-0,55}$	-	Rosa, 2007
Al-Si (horizontal)	$\lambda_1 = 500 \dot{T}^{-0,55}$	-	Goulart, 2005
Al-Si (ascendente)	$\lambda_1 = 220 \dot{T}^{-0,55}$	-	Peres, 2005
Al-Fe (ascendente)	$\lambda_1 = 31 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 17 V_L^{-1,1}$	Goulart, 2010
Al-Sn (ascendente)	$\lambda_1 = 70 \dot{T}^{-0,55}$	-	Cruz, 2008
Al-Ni (ascendente)	$\lambda_1 = 100 \dot{T}^{-0,55}$	-	Canté, 2008
Al6%Cu1%Si Al6%Cu4%Si (ascendente)	$\lambda_1 = 153 \dot{T}^{-0,55}$	-	Moutinho, 2012
Zn-1,0%Cu (ascendente)	$\lambda_C = 34 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 14 V_L^{-1,1}$	Brito, 2012
Zn-2,2%Cu (ascendente)	$\lambda_C = 55 \dot{T}^{-0,55}$	$\lambda_C = 14 V_L^{-1,1}$	Brito, 2012

2.3 Sistemas Binários Peritéticos

As reações conhecidas como peritéticas ocorrem em diversos sistemas binários com aplicações práticas. Essa reação pode ser observada tanto em ligas metálicas como também em materiais cerâmicos. O material mais importante comercialmente que solidifica com reação peritética é o aço carbono. Análises térmicas indicam que a reação peritética neste material acontece em maiores extensões do que em outras ligas. A razão para isto é a alta difusividade do carbono no sólido (FLEMINGS, 1974).

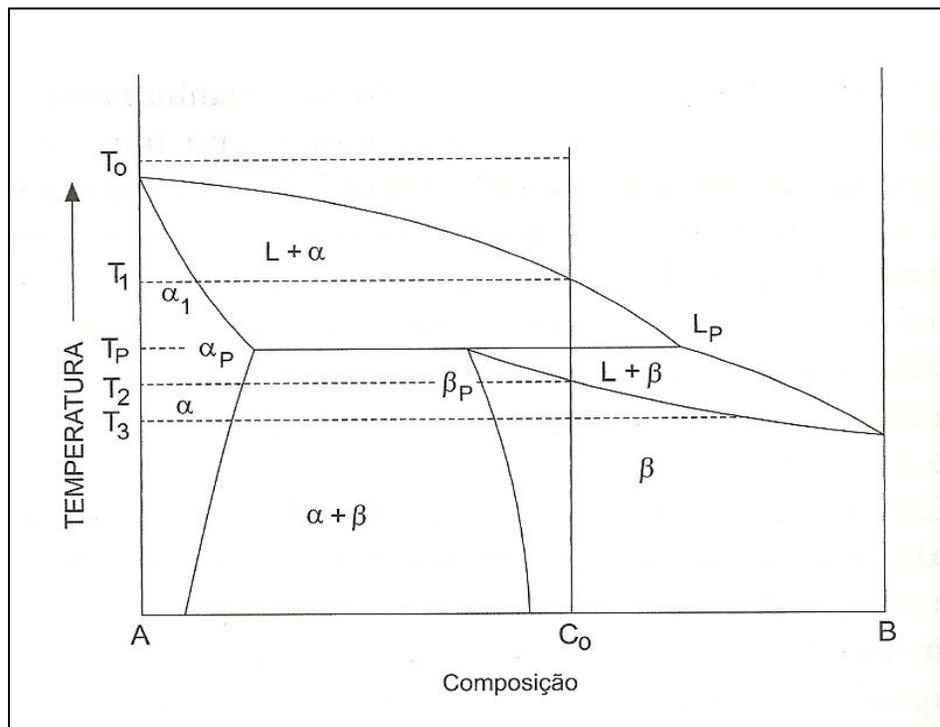
O equilíbrio de fases peritética e peritetóide são muito comuns em diagramas de fase binários. Mais de 1000 reações desse tipo envolvendo sistemas metálicos de ligas binárias estão registradas na literatura (ASM HANDBOOK-Vol. 9, 2004). Alguns sistemas tecnicamente importantes e com aplicações industriais são: aços (ferro-carbono, ferro-níquel, ferro-cromo-níquel), ligas de cobre (cobre-estanho, cobre-zinco), ligas de alumínio (Al-Ti), materiais magnéticos permanentes (Fe-Nd-B), materiais supercondutores (Y-Ba-Cu-O) (KERR e KURZ, 1996; STEFANESCU, 2009).

O sistema peritético é caracterizado pela ocorrência de uma reação invariante através da qual, durante o resfriamento, uma fase líquida (L) e uma fase sólida (α) se transformam em uma única fase sólida (β) (SANTOS, 2006). A reação é isotérmica em ligas binárias e pode ser escrita como:

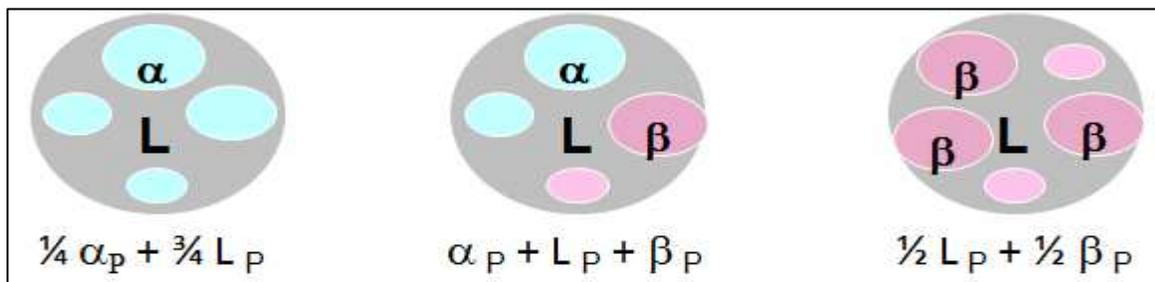


2.3.1 Solidificação de ligas peritéticas no equilíbrio

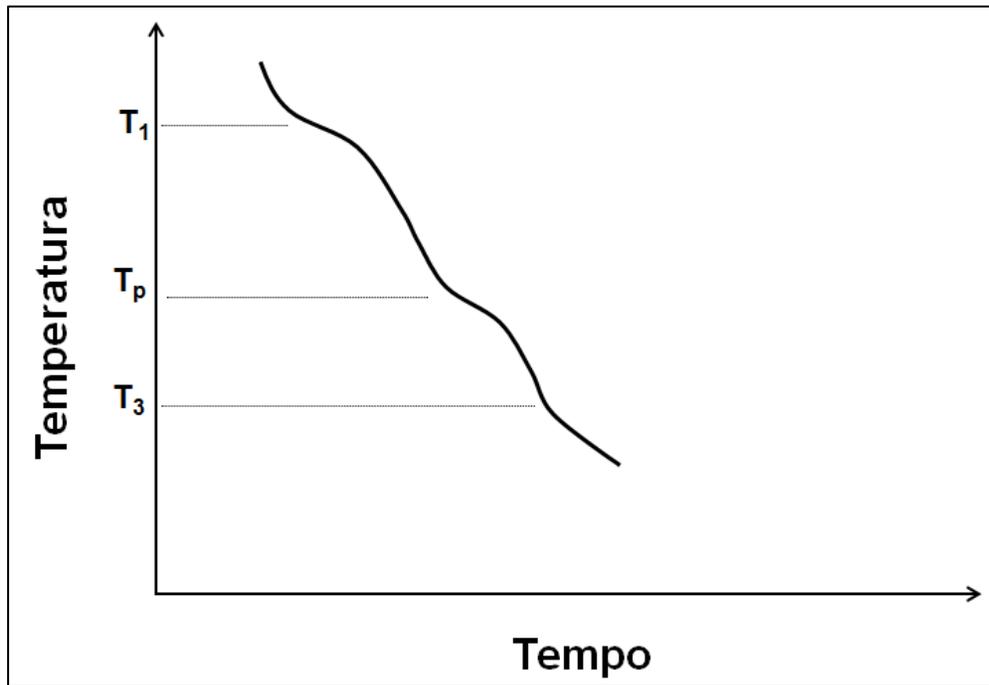
O diagrama de equilíbrio mostrado na Figura 2.13 (a) consiste em um diagrama peritético idealizado, cujas principais características são: mistura total no estado líquido; mistura parcial no estado sólido; um par à esquerda de linhas *liquidus* e *solidus* com coeficiente de distribuição de soluto $k < 1$ e um par à direita com $k > 1$. Um sistema peritético, como o representado no diagrama da Figura 2.13 (a), só ocorre quando os componentes A e B apresentam pontos de fusão muito diferentes.



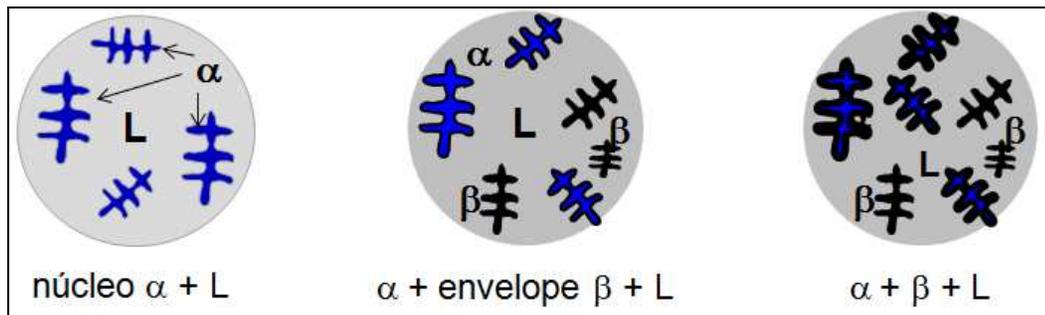
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.13 - (a) representação de um diagrama de fases com transformação peritética e indicação da composição C_0 ; (b) idealização da formação estrutural na transformação peritética; (c) curva de resfriamento em condições fora do equilíbrio; (d) formação estrutural na transformação peritética em condições fora do equilíbrio. Adaptado de Garcia (2007).

Analisando o processo de solidificação da liga de composição C_0 , indicada na Figura 2.13 (a), verificamos que no resfriamento dessa liga em condições de equilíbrio, a partir do estado líquido, o primeiro sólido a se formar terá a composição α_1 à temperatura T_1 , e com a continuidade do resfriamento uma maior quantidade de fase α vai sendo produzida com composições dadas pela linha *solidus*, enquanto o líquido vai se enriquecendo de soluto de acordo com a linha *liquidus*. Quando o patamar peritético é alcançado na temperatura T_p , a fase β é nucleada e três fases se encontram presentes a esta temperatura. Neste ponto uma das fases deve desaparecer, conforme define a regra das fases ($F = C - P + 1$), antes que o resfriamento possa prosseguir e toda a fase α deve se dissolver no líquido L_p . A fase β_p começa a se formar a partir desse líquido até que o líquido e a fase sólida estejam aproximadamente em iguais proporções, conforme indicação da regra da alavanca para essa composição C_0 , à temperatura peritética. A dissolução de α e a formação de β_p ocorrem simultaneamente para manter o líquido sempre à composição L_p , conforme mostrado na Figura 2.13 (b) (GARCIA, 2007).

2.3.2 Solidificação de ligas peritéticas fora do equilíbrio

Analisando-se a solidificação da mesma liga C_0 anteriormente considerada, porém em condições de resfriamento mais próximas da prática de fundição e lingotamento, ocorre que quando o resfriamento atinge a região de coexistência de $\alpha + L$, os cristais de α nucleiam no líquido e crescem dendriticamente. Essas dendritas irão apresentar diferença de concentração de sua superfície ao centro porque não haverá tempo para a difusão no estado sólido eliminar gradientes de concentração. Quando o patamar peritético é atingido, a reação de dissolução ocorre nas superfícies de ramificação dendrítica, e nessas mesmas superfícies a fase β é solidificada a partir do líquido de composição L_p . Essas regiões são energeticamente mais indicadas para a nucleação heterogênea da fase β do que a simples nucleação homogênea dentro do líquido sem apoio do substrato sólido. Ao ser atingida a temperatura peritética, a fase α fica rapidamente isolada do líquido e envolvida por uma camada de fase β . Como o líquido fica sem acesso à fase α , a dissolução de α que é parte da reação peritética é paralisada. O líquido remanescente tem composição L_p e fica em contato com o sólido de composição β_p . Com a

sequência do resfriamento, a única solidificação possível é a da fase β e de acordo com as composições da correspondente linha *solidus*. Como novamente não haverá tempo para que a difusão no estado sólido possa homogeneizar as ramificações dendríticas dessa fase, ela apresentará diferenças de composição da superfície para o centro. A Figura 2.13 (c) mostra bem essa sequência da solidificação peritética fora do equilíbrio.

Diferentemente da solidificação na condição de equilíbrio, a análise térmica da reação peritética fora do equilíbrio não apresenta patamar peritético, pois durante o resfriamento a reação peritética é rapidamente bloqueada (GARCIA, 2007).

Apesar das estruturas resultantes das reações peritéticas e eutéticas serem constituídas de duas fases α e β , suas microestruturas são completamente diferentes. Os eutéticos são compostos de duas fases finamente dispersas e que se formam simultaneamente a partir do líquido e em proporções dadas pelo equilíbrio de fases. Os peritéticos por sua vez, consistem em dendritas de uma fase primária em uma matriz de uma segunda fase, sendo que as duas foram formadas em sequência a partir do líquido, havendo maior proporção de fase α do que aquela prevista pelo diagrama de fases.

A Figura 2.14 (a) representa o diagrama de fases de uma liga do sistema peritético Pb-20%Bi, solidificada em condições fora do equilíbrio. Considerando-se que a solidificação ocorra em condições de mistura completa de soluto no líquido, a equação de Scheil (2.31) pode ser utilizada para quantificar a evolução do perfil de soluto no sólido formado.

$$C_s = k C_0 (1-fs)^{(k-1)} \quad (2.31)$$

Inicialmente as dendritas de fase α são formadas e com composição variando de kC_0 até alcançar 23% de bismuto no patamar peritético. A segunda fase começa a se formar nessa temperatura, envolvendo a fase α e impedindo a ocorrência da reação peritética. Com a continuidade do resfriamento, a fase β continua a solidificar com concentrações crescentes de bismuto até atingir 42% desse elemento no patamar eutético. Nesse patamar, todo o líquido remanescente estará à concentração eutética por conta da mistura completa do soluto no líquido, e

o último sólido formado terá a concentração eutética (56% Bi), e o perfil de bismuto resultante em toda a amostra solidificada será o indicado na Figura 2.14 b), enquanto a microestrutura resultante será similar à mostrada na Figura 2.15, que apresenta o diagrama esquemático de solidificação colunar de liga do sistema Pb-Bi (GARCIA, 2007).

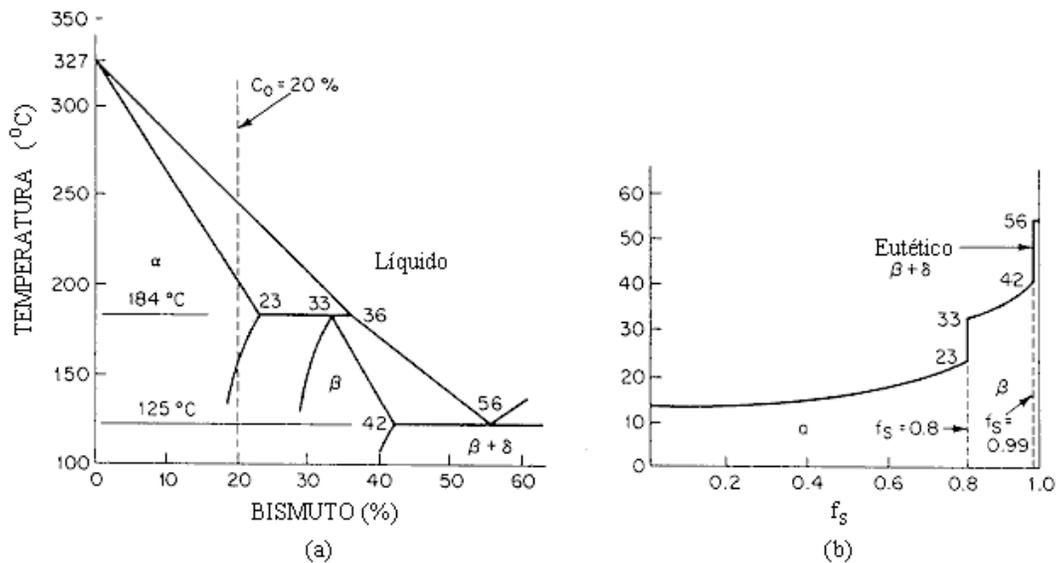


Figura 2.14 - a) Diagramas de fases Pb-Bi e b) Distribuição do soluto para a liga Pb-20%Bi (GARCIA, 2007).

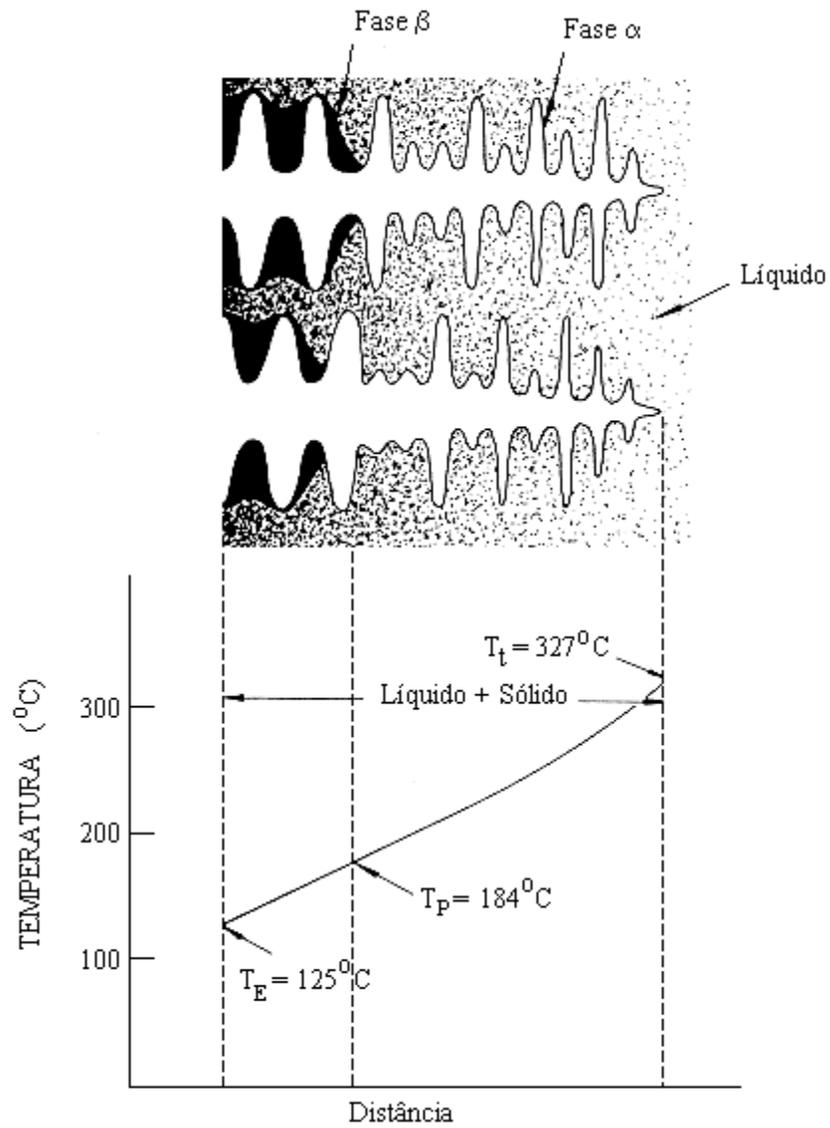


Figura 2.15 - Diagrama esquemático de solidificação colunar de liga do sistema Pb-Bi. Adaptado de Flemings (1974).

2.3.3 Microestruturas peritéticas

O crescimento peritético na solidificação direcional tem sido estudado examinando-se as fases através de métodos de análise térmica e metalográfica para assim determinar a sequência da cinética de formação dessas fases. A nucleação em sistemas peritéticos é importante, por exemplo, no refino de grãos durante a fundição ou processo de soldagem. O melhor exemplo é o sistema Al-Ti, no qual a fase intermetálica primária Al_3Ti pode atuar como eficiente nucleante para grãos de alumínio através da reação peritética (KERR e KURZ, 1996).

A formação de microestruturas peritéticas pode ocorrer principalmente por meio de pelo menos três mecanismos (ASM HANDBOOK-Vol. 9, 2004):

- a) **Reação peritética:** onde as três fases (α , β e líquido) estão em contato entre si;
- b) **Transformação peritética:** neste caso o líquido e a fase sólida α estão isolados pela fase β . Esse mecanismo ocorre por difusão através da fase secundária β .
- c) **Solidificação direta da fase peritética β a partir do líquido:** este tipo de formação ocorre quando há bastante volume de líquido super-resfriado abaixo da temperatura peritética T_p .

A reação peritética só pode ocorrer se houver contato entre a fase α e o líquido e toda a fase α tem que ser dissolvida no líquido para a formação de β , ou seja, neste mecanismo o crescimento da segunda fase é controlado pela difusão do soluto na fase líquida na junção das três fases. Transformação peritética é o termo utilizado para descrever um mecanismo de longo intervalo de difusão, onde os átomos A e B migram através da camada de fase α para formar um sólido de fase β , nas interfaces α/β e β /líquido, respectivamente. Neste mecanismo, portanto, o crescimento da segunda fase é controlado pela difusão de soluto na fase primária. (YASUDA et al., 2003; LUO et al., 2008). O mecanismo de solidificação direta da fase peritética β a partir do líquido ocorre quando o volume de líquido super-resfriado é grande e encontra-se abaixo da temperatura peritética (T_p). Com o decréscimo da temperatura para valores abaixo da temperatura peritética, tanto a força motriz para início da transformação do sólido α em sólido β aumenta, quanto a força motriz para a solidificação da fase β a partir do líquido também aumenta (FREDRIKSSON e NYLÉN, 1982). Ocorre que em determinados casos os três mecanismos

necessitam de certo grau de super-resfriamento, pois a força motriz na temperatura peritética é zero. Desta forma, a quantidade de fase β formada vai depender da taxa de resfriamento e do tempo de manutenção de cada processo de formação e se condições isotérmicas forem estabelecidas. A observação de uma microestrutura final não evidencia por qual mecanismo a fase secundária β foi formada (ASM HANDBOOK-VOL. 9, 2004).

St. John e Hogan (1977) propuseram, a partir de cálculos em condições isotérmicas, que o crescimento da fase β é controlado pela difusão através dela numa temperatura logo abaixo de T_p . Decorrido algum tempo após o resfriamento uma camada de fase β isola a fase α do líquido, e a reação peritética não pode mais ocorrer. Dessa forma há o crescimento da camada de fase secundária β com o subsequente resfriamento.

A cinética de transformação peritética pode ser mais facilmente estudada sob condições isotérmicas. Desta forma, a fase β é formada exclusivamente pela difusão de dois elementos atômicos envolvidos nas interfaces α/β e β /líquido. A transformação peritética em condições isotérmicas foi bem descrita na literatura (HILLERT, 1979; FREDRIKSSON e NYLÉN, 1982; St. JOHN e HOGAN, 1977).

Ligas de composição peritética podem ser solidificadas direcionalmente, desenvolvendo diferentes tipos de microestruturas conforme o processo de solidificação, o gradiente térmico, a taxa de crescimento e a composição da liga.

Durante a solidificação unidirecional de ligas peritéticas duas fases sólidas constituintes crescem competitivamente, enquanto que na solidificação unidirecional de ligas eutélicas duas fases sólidas constituintes crescem cooperativamente. O crescimento competitivo pode provocar vários tipos de morfologias de crescimento para os sistemas peritéticos. Para baixas taxas de crescimento, a segunda fase tem uma interface facetada e não tende a crescer ao longo da fase primária. Para altas taxas de crescimento, o crescimento da segunda fase acontece ao longo da fase primária, e a morfologia de crescimento torna-se similar à transformação peritética descrita anteriormente. A morfologia de crescimento da segunda fase no sistema peritético depende do sistema e da condição de crescimento (YASUDA *et al.*, 2003).

Uma das morfologias de crescimento frequentemente obtidas para sistemas peritéticos é a estrutura em bandas, onde as duas fases sólidas constituintes crescem alternadamente perpendiculares à direção de crescimento e a baixas taxas de crescimento. A estrutura de bandas tem sido observada para as ligas Pb-Bi, Sn-Cd, Sn-Sb, Cu-Zn e Ag-Zn (TRIVEDI, 1995; KURZ e TRIVEDI, 1996; TOKIEDA *et al.*, 1999, YASUDA *et al.*, 2003).

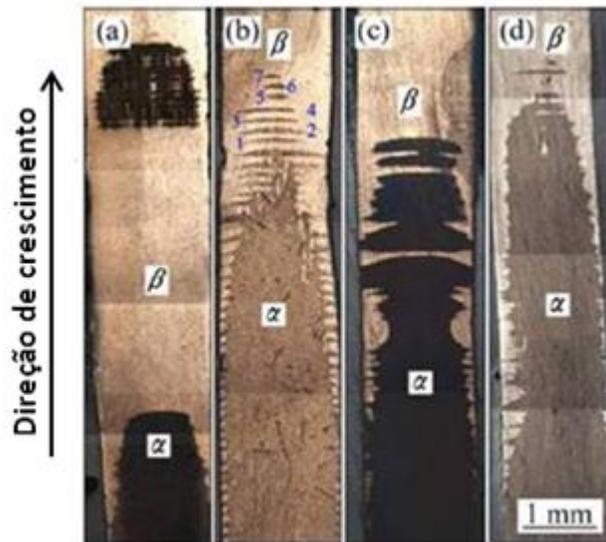
Hu *et al.* (2012), estudaram ligas peritéticas do sistema Pb-Bi em experimentos de solidificação direcional em forno Bridgman, com baixas velocidades de crescimento $V=0,5 \mu\text{m/s}$ e alto gradiente de temperatura $G=35 \text{ K/mm}$. Foram observadas estruturas em bandas em ambas as composições hipoperitéticas e hiperperitéticas (Pb-xBi, $x=26\%$, 28% , 30% and 34%).

Outra morfologia de crescimento peritético obtida é a estrutura periódica (flutuante) na qual a fase sólida secundária não cobre completamente a fase primária, e a junção das três fases flutuam perpendicularmente à direção de crescimento durante a solidificação unidirecional. O período de flutuação mostra uma clara dependência da taxa de crescimento.

A Figura 2.16 mostra a morfologia de crescimento em bandas de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi: a) fase α (região escura) cresceu com uma interface celular ou plana, enquanto que a fase β (região clara) sempre cresceu com uma interface plana; b) estrutura em bandas observada para quatro diferentes tipos de composições de ligas do sistema Pb-Bi.



(a)



(b)

Figura 2.16 – a) Estrutura em bandas de liga Pb-33%Bi. Parâmetros: $G = 2,7 \times 10^4 \text{ K.m}^{-1}$ e $V = 0,56 \text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$. Adaptado de Yasuda *et al.* (2003). b) Estruturas em bandas das ligas Pb-26%Bi, Pb-28%Bi, Pb-30%Bi e Pb-34%Bi solidificadas direcionalmente. Adaptado de Hu *et al.* (2012).

As estruturas de bandas e periódicas observadas nas ligas peritéticas podem ser consideradas estruturas periódicas formadas durante a solidificação. Uma consideração interessante é que o crescimento em estado não estacionário ocorre mesmo sob condições cuidadosamente controladas de solidificação unidirecional, da temperatura do forno, da taxa de crescimento e outros parâmetros externos mantidos constantes. A maioria dos modelos de solidificação e teorias tem sido baseada na condição de equilíbrio. Outra questão a ser destacada é

a competição entre as duas fases sólidas constituintes nas ligas peritéticas (BOETTINGER *et al.*, 2000; YASUDA *et al.*, 2003).

Kohler *et al.* (2009) realizaram experimentos de ligas peritéticas Cu-Sn empregando a técnica de solidificação direcional em forno Bridgman, a baixas velocidades e altos gradientes térmicos. Foi observado que o mecanismo de formação de bandas tornou-se instável, levando à formação de estruturas lamelares. O principal resultado foi que as estruturas lamelares $\alpha+\beta$ e de bandas foram observadas a baixas taxas de crescimento e para as diferentes geometrias das amostras estudadas. Provavelmente as estruturas lamelares $\alpha+\beta$ resultaram de algum tipo de crescimento cooperativo entre as fases primária e peritética. A Figura 2.17 sumariza as morfologias de crescimento para as ligas Sn-Cd em função do gradiente de temperatura, taxa de crescimento e composição. As microestruturas podem ser classificadas em cinco tipos de morfologia, conforme discutido anteriormente.

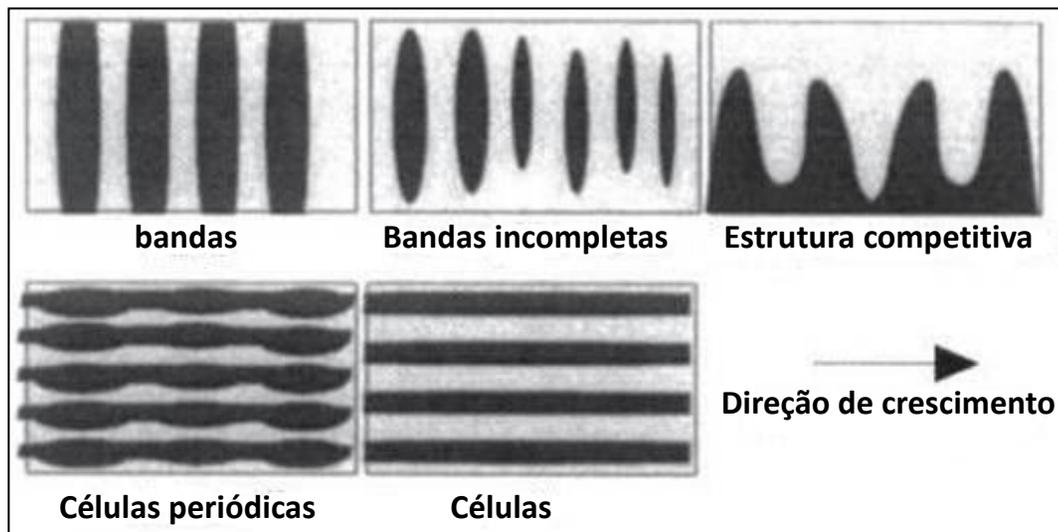


Figura 2.17 - Morfologias de crescimento para as ligas Sn-Cd solidificadas unidirecionalmente (YASUDA *et al.*, 2003).

Fredriksson e Nylén (1982) estudaram as reações peritéticas dos sistemas Cu-Sn, Ag-Sn e Al-Mn pela técnica da solidificação direcional. Neste estudo os autores verificaram que a reação

peritética poderia ocorrer de duas maneiras: pelo crescimento da fase secundária envolvendo a fase primária, ou pelo crescimento da fase secundária independente da fase primária. Na reação peritética em que a fase secundária cresce ao redor da fase primária, a taxa de aumento da espessura da fase secundária foi controlada por difusão através da camada da fase secundária. As ligas estudadas foram submetidas a três diferentes gradientes de temperatura (5, 15 e 30) K/mm e quatro diferentes velocidades de solidificação (0,1; 1; 10 e 100) mm/min. A Figura 2.18 mostra o início da reação peritética para a amostra Cu-20Sn, solidificada a 1 mm/min.

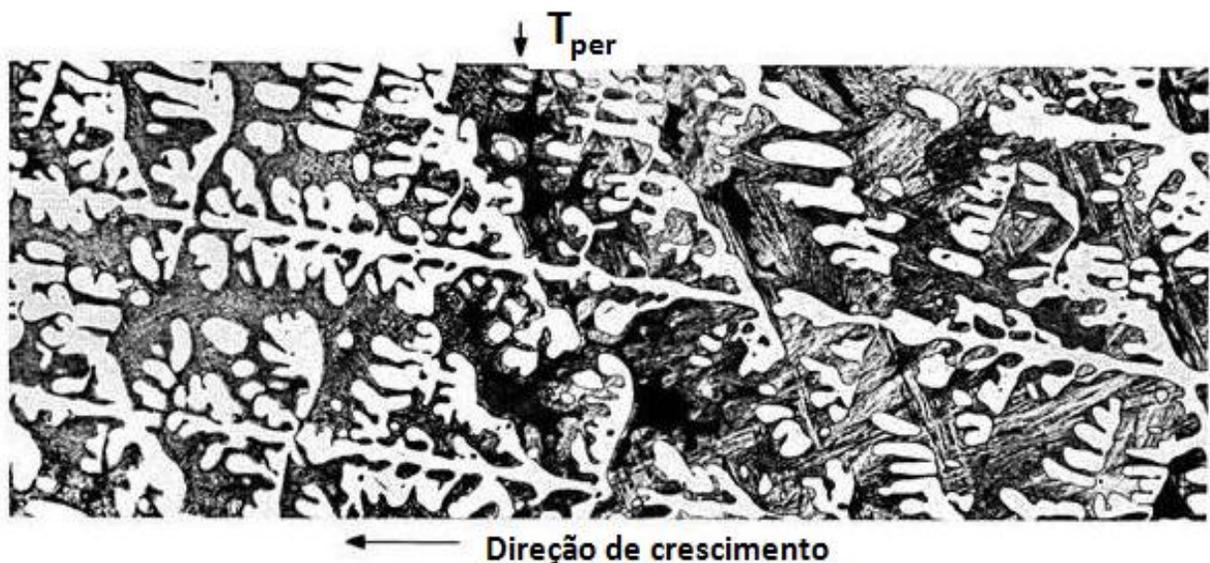


Figura 2.18 – Início da reação peritética da liga Cu-20Sn com velocidade de solidificação de 1 mm/min (FREDRIKSSON e NYLÉN, 1982).

Luo *et al.* (2008), estudaram a reação peritética e sua influência na evolução da microestrutura da liga Fe-Ni (4,0; 4,3 e 4,5%Ni), durante a solidificação direcional realizada em forno tipo Bridgman com duas zonas de aquecimento. Os autores observaram que microestruturas peritéticas convencionais são formadas quando a razão G/V é menor do que 8×10^8 Ks/m². Quando as interfaces sólido/liquido da fase δ são celulares ou planares, várias microestruturas são observadas, tais como bandas, mistura de bandas, bandas de ilhas, estruturas de crescimento celular agrupadas. O mecanismo de reação peritética no sistema Fe-Ni correspondeu bem ao

modelo apresentado por Hillert (1979). Estudo apresentado por Asta et al., (2009) para ligas peritéticas, também evidenciou a presença de estruturas tais como bandas discretas, oscilatórias, desordenadas, crescimento peritético agrupado de fibras ou lamelas, em amostras solidificadas direcionalmente. Observação importante é feita com relação à forte influência da convecção na formação da microestrutura no crescimento peritético.

A Figura 2.19 apresenta três estágios de uma reação peritética de um aço solidificado unidirecionalmente.

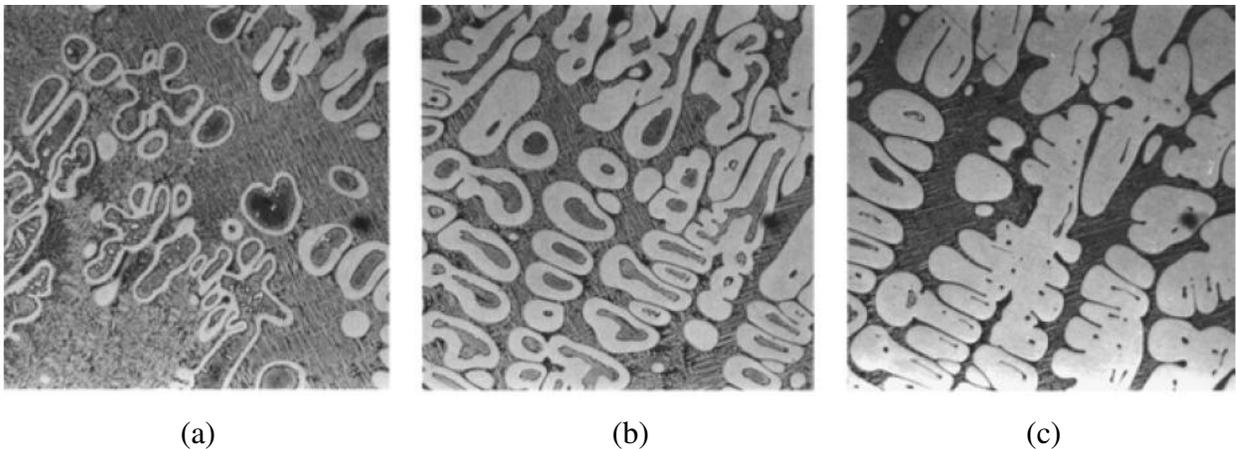


Figura 2.19 – (a) Estrutura da primeira fase (cinza escuro é austenita e branco é ferrita); (b) Transformação peritética subsequente de a); (c) Transformações peritética seguinte de (a) e (b) (cinza escuro no meio da ferrita branca é líquido recém-formado) (ASM HANDBOOK-Vol. 9, 2004).

Ma *et al.* (2000a) reportaram que estruturas e mecanismos complexos estão associados com a reação e transformação peritéticas. Isto ocorre devido à cinética de reação extremamente baixa, e ao fato de ser mais difícil distinguir o produto direto da reação peritética daqueles formados pela transformação peritética. O processo peritético envolve dois estágios. No caso de ligas peritéticas Zn-Cu o primeiro estágio é a “reação peritética” na qual todas as três fases estão em equilíbrio, líquido (L), fase primária (ϵ) e fase secundária (η), estão em contato entre si e η cresce ao longo da interface ϵ/L , deixando uma fina camada de fase η entre o L e a fase ϵ . O processo de

dissolução da fase ϵ pode ser inibido especialmente em condições de solidificação fora do equilíbrio. O segundo estágio é a “transformação peritética” na qual a transformação de ϵ em η e líquido ocorre pelo movimento das interfaces η/ϵ e η/L (OHNO e MATSUURA, 2010).

Ma *et al.* (2000b) estudaram ligas do sistema Zn-Cu para um intervalo de composições entre 1,53%Cu a 7,37%Cu. O trabalho consistiu na solidificação direcional destas ligas em condições permanentes de extração de calor usando a técnica Bridgman, com gradiente térmico de 15 K/mm, e V_L variando entre 0,02 mm/s a 4,82 mm/s. Estruturas bifásicas regulares e células tipo placas foram observadas num intervalo de composição próximo do ponto peritético para maiores valores de V_L , sendo que a velocidade mínima para a formação de células tipo placas de fase η com fase ϵ nas regiões intercelulares ocorreu para $V_L = 2,64$ mm/s para o intervalo de composição entre 2,17%Cu a 4,94%Cu. Quatro tipos distintos de morfologia microestrutural foram observados para o crescimento das fases ϵ e η : a) Células regulares (ou tipo placas) de fase η ; b) Dendritas primárias de fase ϵ em uma matriz de fase η ; c) Células regulares de fase η + intercelular de fase ϵ , com (ou sem) dendritas primárias de fase ϵ ; d) Células tipo placas de fase η + intercelular de fase ϵ , com (ou sem) dendritas primárias de fase ϵ .

Brito (2012) estudou as ligas Zn-Cu com composições ricas em zinco, como a Zn-1%Cu (monofásica) e a Zn-2,2%Cu (hipoperitética), as quais foram direcionalmente solidificadas em regime transitório de fluxo de calor. A análise da evolução microestrutural de ambas as ligas mostrou que uma morfologia composta de células regulares prevalece ao longo de todo o lingote. A microestrutura característica ao longo do lingote da liga Zn-1,0%Cu foi identificada como formada por células regulares de fase η , que cresceram no sentido longitudinal do lingote, indicando que o crescimento celular foi conduzido pela imposição do fluxo de calor externo. Nenhuma evidência de crescimento dendrítico de fase η foi observada, mesmo para as maiores taxas de resfriamento. A Figura 2.20 apresenta as microestruturas da liga Zn-1,0%Cu, para a posição 70 mm a partir da base do lingote.

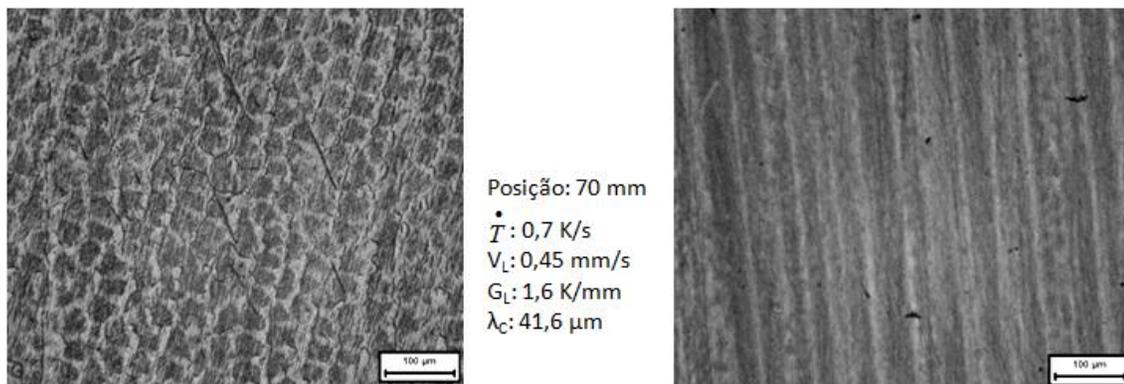


Figura 2.20 - Microestruturas da liga Zn-1,0%Cu; Posição 70 mm em relação à interface metal/molde: a) seção transversal e b) seção longitudinal (BRITO, 2012).

O resultado do estudo da microestrutura da liga Zn-2,2%Cu apresentou essencialmente uma morfologia celular regular ao longo de todo o lingote. A liga Zn-2,2%Cu apresentou uma morfologia celular também na forma de placas, que ocorreu para taxas de resfriamento maiores que 25 K/s. Uma morfologia bifásica, composta de dendritas de fase ϵ envolvidas por células de fase η , foi observada para os primeiros 5 mm do lingote da liga Zn-2,2%Cu, regiões de concentração de Cu acima da nominal tendo em vista a segregação do Cu que ocorreu durante a solidificação.

A Figura 2.21 (imagem obtida através de microscopia eletrônica de varredura – MEV) mostra a coexistência das fases ϵ (primária) e fase η (secundária) presentes em posições (0 – 3 mm) próximas à superfície refrigerada do lingote de liga Zn-2,2%Cu. As Figuras 2.21 b) e 2.21 c) confirmam as composições de cada fase através da análise de Raios-X por Dispersão de Energia ou *EDS*.

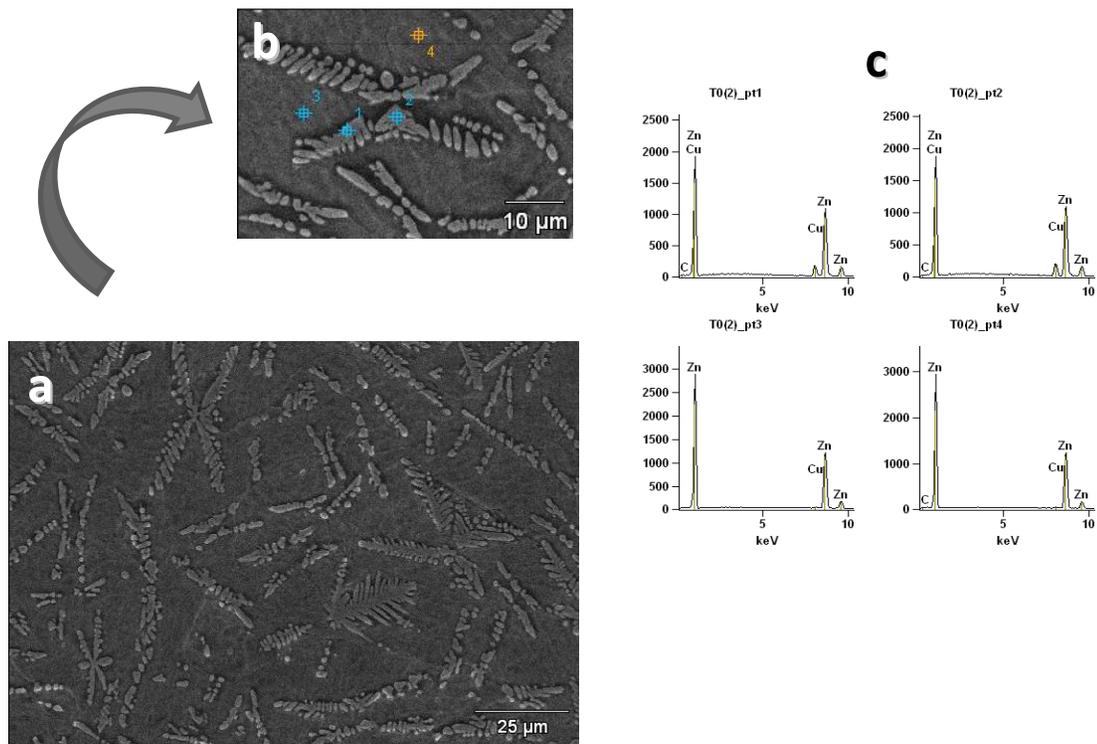


Figura 2.21 - Morfologia da liga Zn-2,2%Cu a 0,1 mm da interface metal/molde. a) microestrutura bifásica dendritas ϵ em matriz η ; b) pontos para análise de EDS; c) picos de composição de Zn e Cu (BRITO, 2012).

O crescimento de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi foi observado e reportado por Shcherbakov e co-autores (1974) em condições de moderado e alto valor de G/V (gradiente térmico na interface/velocidade de crescimento da interface). As ligas Pb-26%Bi, Pb-28%Bi e Pb-32%Bi foram solidificadas unidirecionalmente com valores de G e V controlados independentemente. O gradiente de temperatura na interface de solidificação variou de 200 K/cm até 360 K/cm para taxas de crescimento variando de 0,3 cm/h até 2 cm/h. Para baixos valores de G/V as microestruturas consistiram de dendritas ramificadas de fase α , solução sólida final rica em chumbo, em uma matriz de fase β , produto peritético. Para valores intermediários de G/V as microestruturas obtidas foram células de α na matrix de β . O espaçamento primário medido foi

de 50 a 60 μm . Para altos valores de G/V para as ligas com 28%Bi e 32%Bi as microestruturas de solidificação foram constituídas simplesmente pela fase β (embora uma microestrutura de equilíbrio com duas fases seja prevista pelo diagram de fases).

Brody e David (1979) estudaram a solidificação controlada de ligas de dois sistemas peritéticos. Os experimentos foram realizados com ligas do sistema Pb-Bi e Sn-Cd, solidificadas direcionalmente em condições controladas e altos valores de razão gradiente de temperatura/taxa de crescimento (G/V). As ligas do sistema Pb-Bi com composições de 20%Bi a 35%Bi foram solidificadas com valores de G/V variando de $0,48 \times 10^6 \text{ Ks/cm}^2$ a $4,58 \times 10^6 \text{ Ks/cm}^2$. Nesta condição, uma variedade de microestruturas foi obtida (dendritas ramificadas, dendritas, interface plana, células). Para baixos valores de G/V a fase α conduz à fase β . As dendritas são ramificadas e apresentam-se com morfologia tipo placas. Para condições de altos valores de G/V a fase α ainda predomina sobre a fase β , mas as dendritas não estão ramificadas (células) e a fase β parece formar-se na interface plana. Caso a interface plana β/L se torne instável, ocorre o desenvolvimento da interface celular. Para valores moderados de G/V as ligas apresentaram morfologias alinhadas de duas fases.

Tokieda *et al.* (1999) observaram a formação de estruturas do tipo bandas em ligas peritéticas do sistema Pb-Bi. Amostras das ligas hipoperitética Pb-25%Bi e hiperperitética Pb-33%Bi foram solidificadas direcionalmente em um forno especificamente construído para este tipo de experimento, com gradiente de temperatura G de até $2,7 \times 10^4 \text{ K/m}$. Para a liga hipoperitética, amostra com 250 mm de comprimento, observou-se a formação de estrutura tipo bandas para valores de G/V maiores do que $2,6 \times 10^{10} \text{ Ks/m}^2$. Foi observada estrutura celular de fase α e intercelular de fase β para altas velocidades de crescimento da ordem de $2,8 \mu\text{m/s}$. Velocidades de crescimento mais baixas, $0,56 \mu\text{m/s}$ propiciaram a formação de bandas em uma transição de crescimento da interface plana α para a interface plana β . Para a liga hiperperitética, amostra com 100 mm de comprimento, a estrutura do tipo bandas foi também observada, porém com valores de G/V maiores do que $3,3 \times 10^{10} \text{ Ks/m}^2$, para uma velocidade de crescimento de $1,4 \mu\text{m/s}$. A fase α celular cresceu como fase principal e a fase β ficou localizada entre as células. O espaçamento das células α foi de $130 \mu\text{m}$. Concluiu-se que a estrutura de bandas pode ser

formada para o sistema Pb-Bi se o comprimento da amostra for suficientemente longo, comparado com a espessura da camada de difusão. A estrutura de bandas é atribuída a um dos tipos de crescimento peritético e é particularmente esperada para ligas hipoperitéticas quando as duas fases constituintes crescem com uma interface plana.

Hu *et al.* (2009; 2010) realizaram experimentos em ligas peritéticas do sistema Pb-Bi, utilizando técnicas de solidificação unidirecional. Ligas com composição 26%Bi, 28%Bi, 30%Bi e 34%Bi foram solidificadas com os parâmetros de velocidade de crescimento variando de 5 $\mu\text{m/s}$ a 500 $\mu\text{m/s}$ e gradiente de temperatura constante a 20 K/mm. A definição destes parâmetros, além da composição das liga são importantes para a estrutura final desejada. O espaçamento de braços dendríticos primários é uma importante característica na determinação da extensão do padrão de segregação em solidificação de ligas. Nesta pesquisa os autores observaram que a morfologia das microestruturas apresentou-se em bandas, células e dendritas de fase α primária envolvidas por uma matriz de fase β peritética. Observaram ainda que um aumento na velocidade de crescimento produz uma diminuição no espaçamento dendrítico primário. A média dos espaçamentos dendríticos primários obtidos para as ligas estudadas foi representada por leis do tipo $\lambda_1 = 39.25V^{-0.35883}$, $\lambda_1 = 60.62V^{-0.22567}$, $\lambda_1 = 75.28V^{-0.17649}$ e $\lambda_1 = 36.3V^{-0.39085}$ para Pb-26% Bi, Pb-28% Bi, Pb-30% Bi e Pb-34% Bi, respectivamente. Os resultados obtidos se aproximaram dos modelos teóricos de Hunt e Trivedi.

A Figura 2.22 mostra as microestruturas da liga Pb-26%Bi obtidas para gradiente de temperatura constante e velocidades de crescimento diferentes.

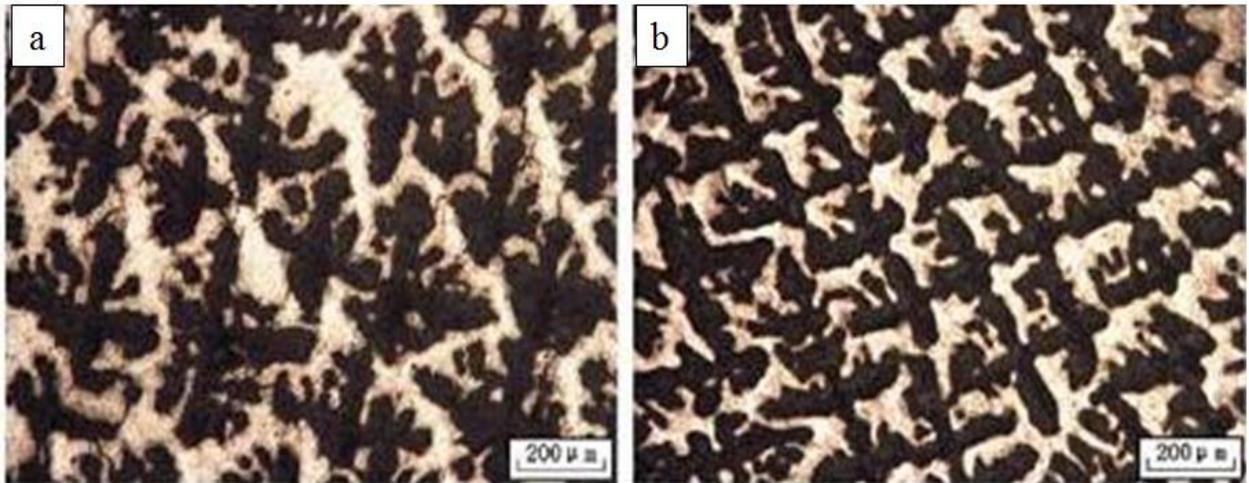


Figura 2.22 – Microestruturas da seção transversal da liga Pb-26%Bi. Gradiente de temperatura $G= 20$ K/mm; a) $V= 5$ $\mu\text{m/s}$ e b) $V= 10$ $\mu\text{m/s}$ (HU *et al.*, 2009).

Hu *et al.* (2011) pesquisaram a microestrutura formada em uma liga peritética de composição Pb-30%Bi, solidificada unidirecionalmente em um forno a vácuo tipo Bridgman, em gradiente térmico elevado, visando ampliar o conhecimento sobre o crescimento de duas fases em ligas peritéticas. Os resultados experimentais mostraram a formação de uma rica variedade de microestruturas de duas fases que dependiam da condição de crescimento, tais como a razão G/V (gradiente de temperatura no líquido/taxa de crescimento). Em condições de baixa razão G/V , a fase α primária é a fase principal com microestrutura celular ou dendrítica, enquanto que a fase β secundária nucleia e cresce na região interdendrítica ou intercelular da fase α . A formação de estrutura competitiva foi observada para altas razões de G/V , onde a interface planar/celular é estável, não sendo observada estrutura de bandas. Para baixos valores de G/V , em regime estacionário ocorre o crescimento de células ou dendritas de fase α primária com a formação da fase β peritética na região intercelular ou interdendrítica, originando uma estrutura que consiste em duas fases alinhadas aquém da interface α /líquido. Para velocidade $V= 5$ $\mu\text{m/s}$ a estrutura apresentada é a dendrítica de fase α enquanto que a fase secundária cresce com dendrita ou célula na região interdendrítica. Quando a velocidade diminui para $V= 2$ $\mu\text{m/s}$, a dendrita α se rompe, interrompendo o crescimento. Com a diminuição da velocidade V , a fase α primária mudará de

dendrita para celular e a fase β secundária crescerá com morfologia celular/planar na região intercelular.

A Figura 2.23 mostra as micrografias obtidas para a liga peritética Pb-30%Bi, onde se observa a fase α primária que corresponde à região escura e a fase β peritética que corresponde à parte clara.

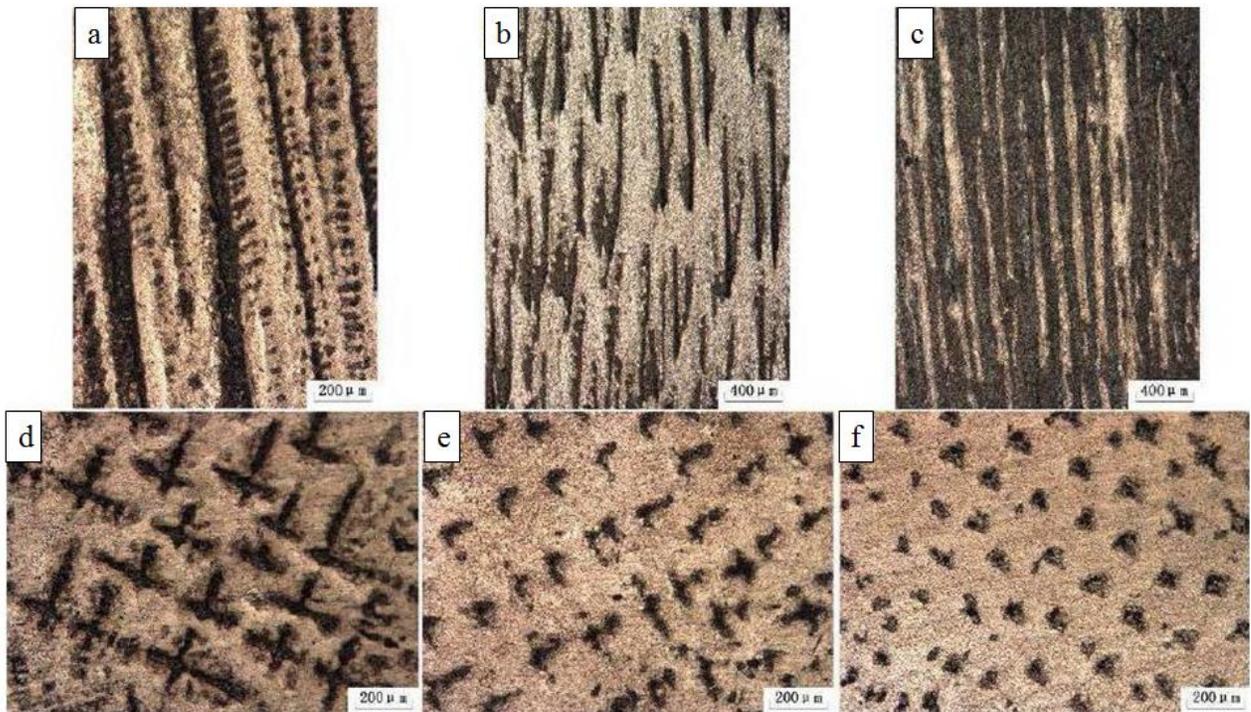


Figura 2.23 – Microestruturas transversais e longitudinais da liga Pb-30%Bi solidificada direcionalmente. (a,d) $V=5 \mu\text{m/s}$; (b,e) $V=2 \mu\text{m/s}$; (c,f) $V=1 \mu\text{m/s}$ (HU *et al.*, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3.1 é apresentado o fluxograma com as principais etapas do planejamento experimental para a obtenção, análise, solidificação e caracterização das quatro ligas estudadas neste trabalho:

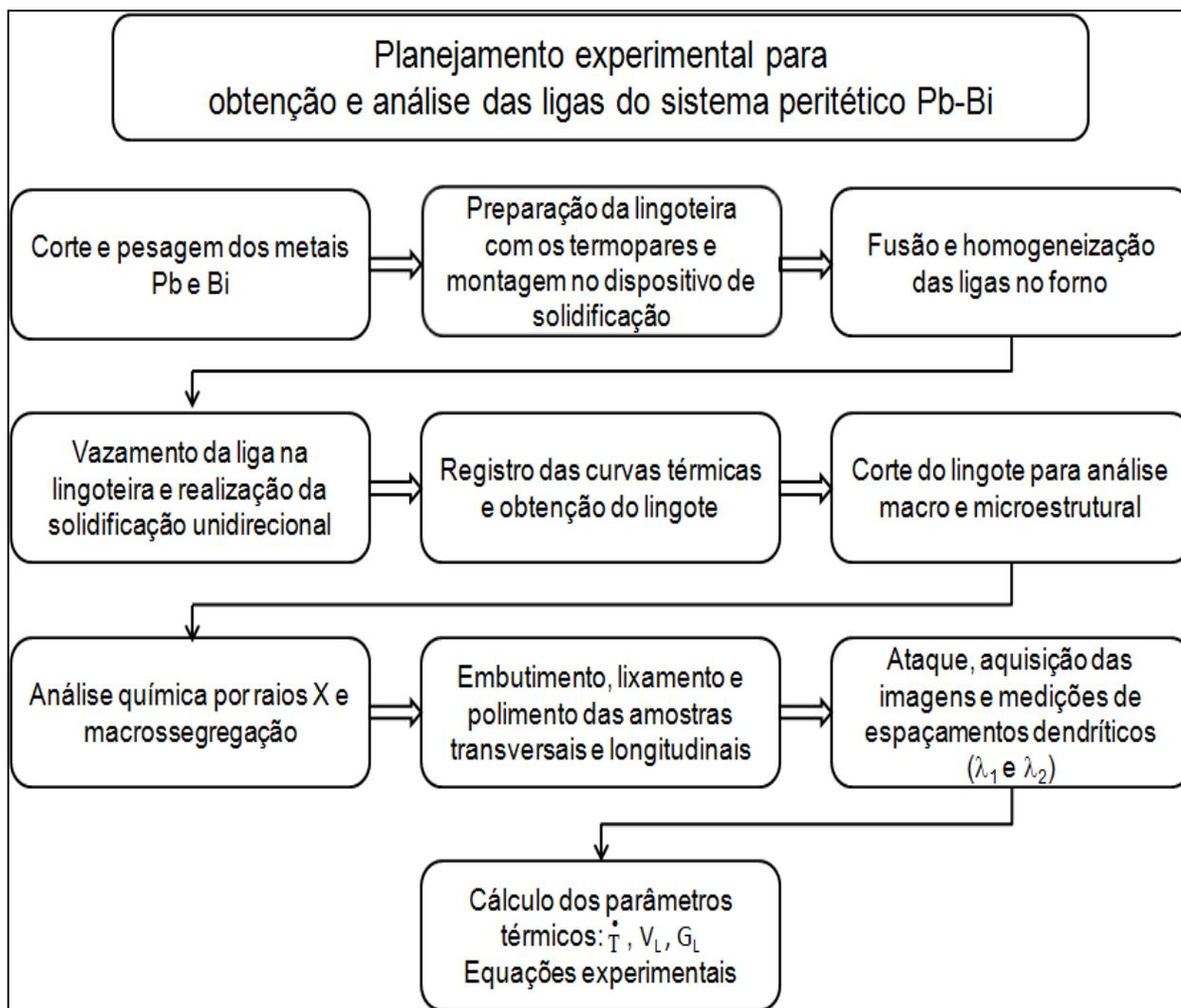


Figura 3.1 - Fluxograma esquemático do planejamento experimental no laboratório do grupo GPS da Unicamp.

Na Figura 3.2 é apresentado o fluxograma com as principais etapas que envolveram os experimentos de solidificação das ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi, realizados no forno tubular vertical do Laboratório de Metrologia Mecânica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – LMM/CME/IPT, com o objetivo de contemplar taxas de resfriamento mais próximas do equilíbrio durante a solidificação.

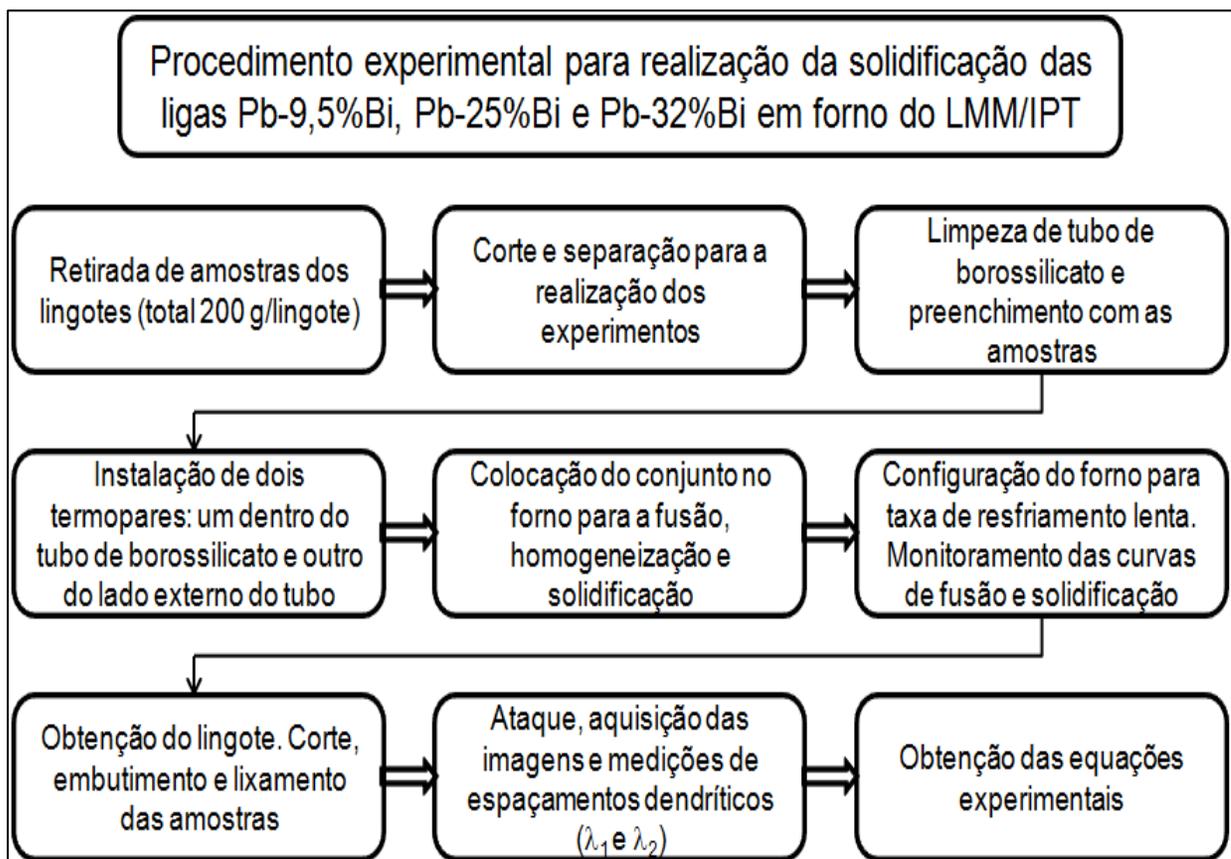


Figura 3.2 - Fluxograma esquemático do procedimento experimental para solidificação das ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi no forno do LMM/CME/IPT.

3.1 Equipamentos e Dispositivos

Os equipamentos relacionados a seguir foram utilizados nos experimentos para a preparação dos materiais e obtenção das ligas, bem como medição e registro dos dados térmicos durante a solidificação:

Balança digital: utilizada para a pesagem dos metais utilizados na fabricação das ligas: modelo AS 5000, faixa nominal 5 kg, resolução 5 g.

Máquina de corte de amostras: máquina de corte de amostra com disco abrasivo ou disco de diamante e com controle de parâmetros de rotação e avanço, para a preparação de amostras para análises. Fabricante Buehler, modelo Isomet 4000[®].

Cadinho de Carboneto de Silício: modelo AS 6 da Carbosil, revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação Carborundum modelo QF – 180.

Forno Tipo Mufla: revestido internamente com placas refratárias, controle microprocessado de temperatura, marca Brasimet, temperatura máxima de operação 1300 °C.

Lingoteira bipartida: confeccionada em aço inoxidável AISI 310, com diâmetro interno de 45 mm, altura de 115 mm e espessura de parede de 5 mm. A base (chapa molde) em aço ao carbono AISI 1020 com espessura de 3 mm. Possui sete furos laterais de 1,6 mm de diâmetro para a inserção dos termopares que monitoram as temperaturas no metal a ser solidificado. A extração de calor do metal líquido é realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água. Internamente esta base tem sua superfície preparada com lixa com granulometria de 1200 *mesh*. A Figura 3.3 mostra a lingoteira bipartida e a chapa molde utilizadas nos experimentos.

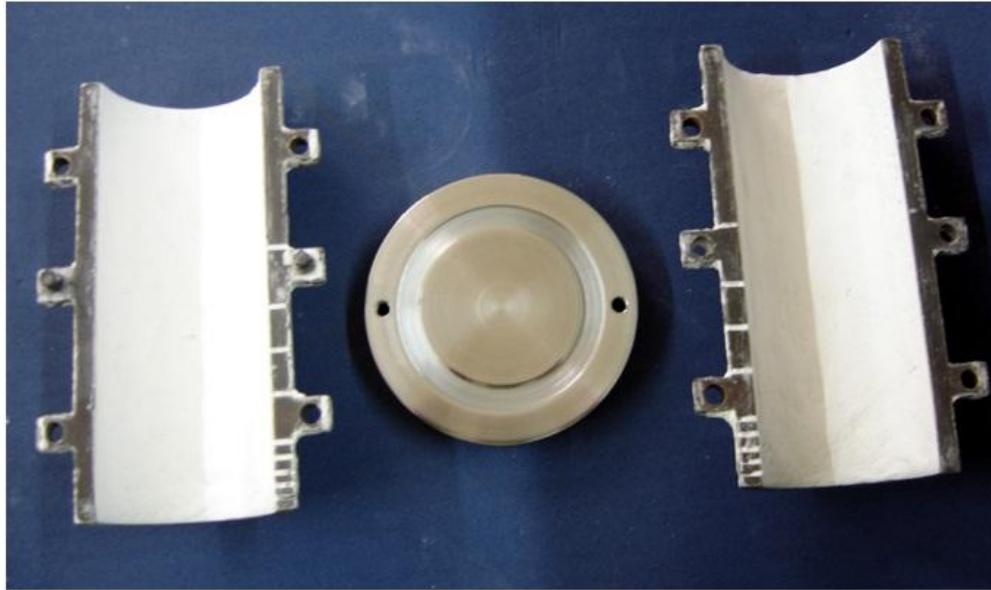


Figura 3.3 - Lingoteira bipartida e chapa molde (Goulart, 2010).

Dispositivo de Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente: projetado com o objetivo de permitir a realização de um processo de solidificação unidirecional vertical no sentido ascendente, possibilitando a obtenção de um conjunto de taxas de resfriamento e espaçamentos microestruturais em um mesmo lingote. É composto por uma carcaça externa em aço no formato cilíndrico, possui uma camada interna de massa refratária e suportes refratários para as resistências elétricas. O sistema de controle do dispositivo controla duas zonas de aquecimento. A lingoteira é colocada na região central superior do dispositivo e fica envolvida pelas resistências. O sistema de refrigeração do dispositivo é formado por um duto, que se localiza na parte inferior do espaço onde fica a lingoteira, possibilitando ao fluido de refrigeração atingir a lingoteira na parte inferior, promovendo a extração de calor unidirecional e a solidificação.

A Figura 3.4 mostra a montagem típica dos experimentos realizados nesse tipo de dispositivo.

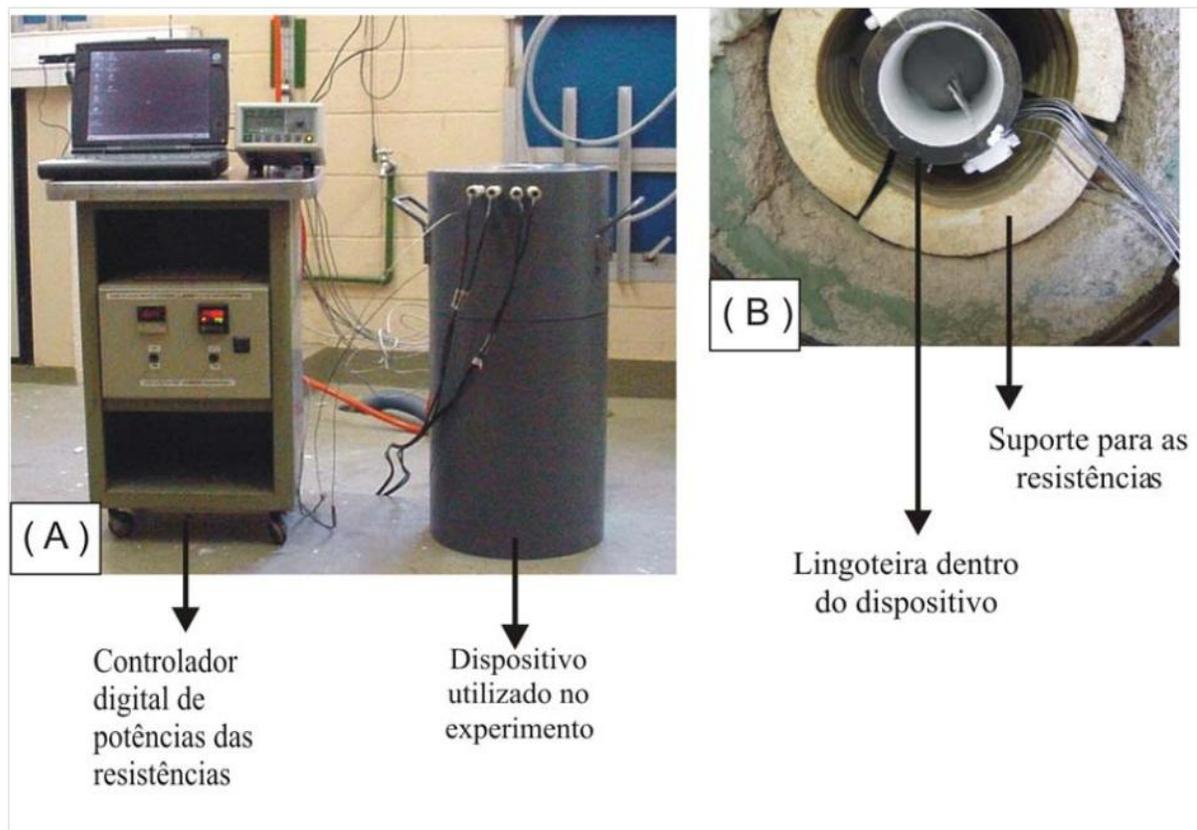


Figura 3.4 - Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente do GPS: (A) vista do conjunto dispositivo e sistema de aquisição de dados; (B) detalhe da parte superior do dispositivo.

Termopares: para monitorar o perfil de temperatura desenvolvido no lingote produzido no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, foram utilizados seis termopares de isolamento mineral, tipo J (ferro-constantan), junção de medição isolada e bainha de aço inoxidável com diâmetro externo de 1,5 mm. Para a medição de temperatura dos lingotes das ligas, solidificados no forno tubular vertical do Laboratório de Metrologia Mecânica-LMM/CME/IPT, foram utilizados 02 termopares de isolamento mineral tipo N (nicrosil-nisil), junção de medição aterrada e bainha de aço inoxidável com diâmetro externo 1,0 mm. O principal objetivo da escolha de termopares tipo N com junção de medição aterrada foi para proporcionar tempo de resposta mais rápido do sinal medido pelos termopares, particularmente durante o processo de solidificação dos lingotes. Os termopares foram calibrados no LMM/CME/IPT de maneira a

conhecer os seus erros e respectivas incertezas de medição associadas a estes. O resultado da calibração¹ mostrou que os termopares ficaram dentro da classe 1 (tolerância de $\pm 1,5$ °C) da norma ABNT NBR 12771 (2011).

Equipamentos de Aquisição de Dados: o sistema de aquisição de dados utilizado no monitoramento e registro das temperaturas medidas no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente é de fabricação Lynx, modelo ADS 1000, acoplado a um microcomputador. O sistema de aquisição possui duas placas A/D configuráveis para o tipo de termopar utilizado. A taxa de aquisição configurada foi de 10 leituras de por segundo. O outro sistema de aquisição de dados utilizado no monitoramento da solidificação dos lingotes no forno do LMM/CME/IPT é de fabricação Agilent, modelo 34972A com placa de aquisição multiplexadora e programa de aquisição automática de dados.

Forno tubular vertical: forno do LMM/CME/IPT que é utilizado frequentemente para a calibração de sensores de temperatura, tais como termopares e termômetros de resistência. Neste trabalho, o forno foi utilizado para fundir e solidificar um total de 11 lingotes das ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi, em condição de taxas de resfriamento lentas. O forno é constituído por três zonas de aquecimento, as quais são controladas por três controladores de temperatura integrados (um controlador principal e dois auxiliares). O controlador principal pode ser programado para até sete diferentes temperaturas, patamares e rampas de aquecimento e resfriamento. A faixa de operação é de 100 °C até 1100 °C e o fabricante é Carbolite[®]. Este forno não possui nenhum sistema de refrigeração forçada, sendo o resfriamento das amostras realizado por meio de troca de calor com o ambiente, não havendo um sistema que induza a direcionalidade da solidificação das amostras.

¹ “Operação que estabelece, sob condições especificadas, numa primeira etapa, uma relação entre os valores e as incertezas de medição fornecidos por padrões e as indicações correspondentes com as incertezas associadas; numa segunda etapa, utiliza esta informação para estabelecer uma relação visando a obtenção dum resultado de medição a partir duma indicação”. VIM (2012).

A Figura 3.5 mostra uma das montagens realizadas para um dos experimentos, na qual pode ser visto o forno, o controlador, o sistema de aquisição de dados e os termopares inseridos no forno.

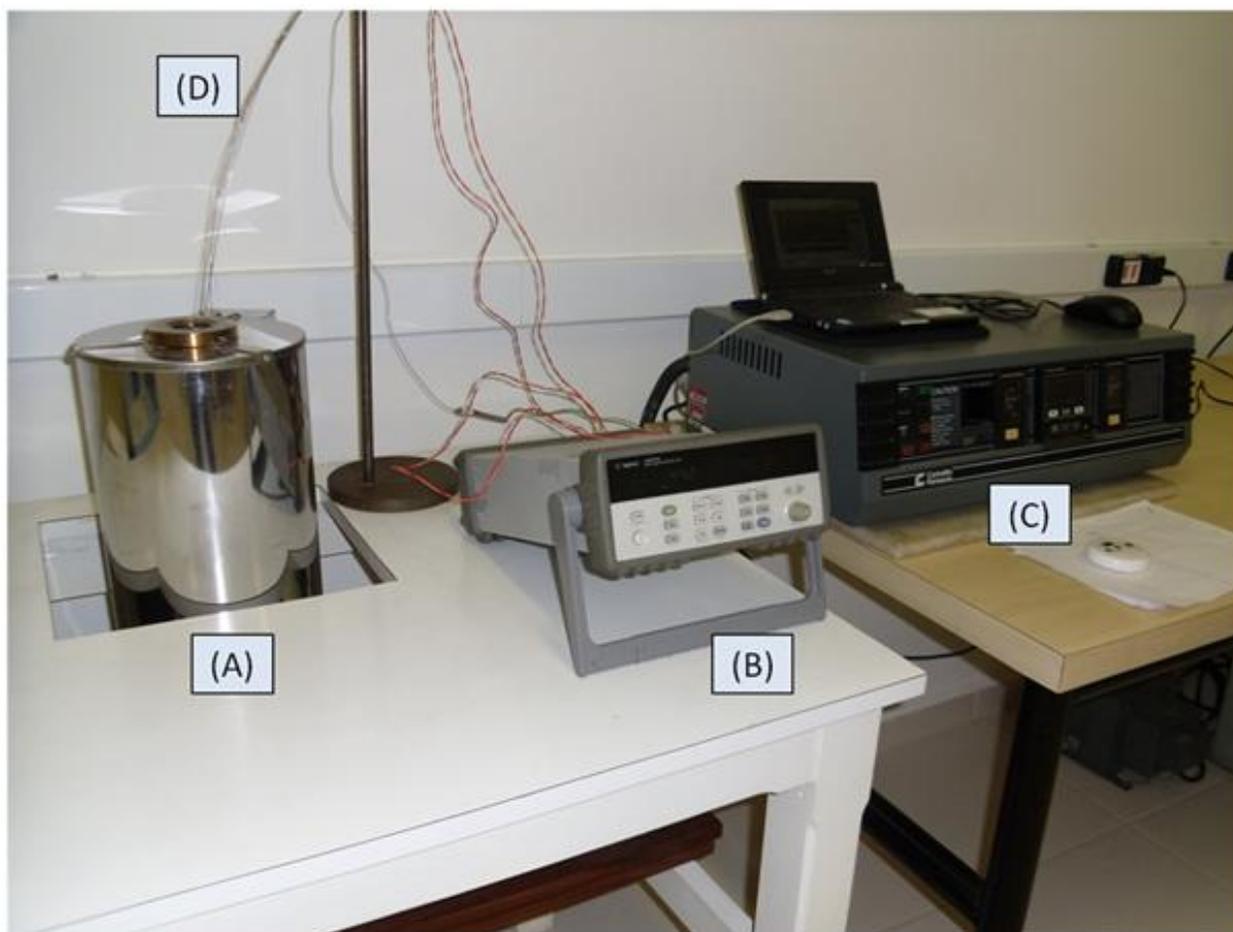


Figura 3.5 – Aparato experimental do LMM/CME/IPT: (A) Forno tubular vertical, (B) Sistema de aquisição de dados, (C) Unidade de controle do forno, (D) Termopares tipo N.

3.2 Elaboração das Ligas

Para o presente estudo foram elaboradas quatro ligas do sistema peritético Pb-Bi, com as seguintes composições nominais em massa: Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi, escolhidas com o intuito de compreender as composições hipoperitéticas e hiperperitéticas, conforme mostra o diagrama de fases da Figura 3.6. Para a obtenção destas ligas foram utilizadas matérias-primas consideradas comercialmente puras e a seguinte quantidade: 6,8 kg de chumbo e 2,1 kg de bismuto. Os resultados das análises químicas do chumbo e do bismuto realizadas no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais/FEM/UNICAMP, segundo a técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X e com o equipamento modelo Rigaku RIX3100, são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Análise química dos metais utilizados na preparação das ligas.

Metal	Composição Química [% em peso]					
	Pb	Bi	Fe	Si	Al	Ca
Pb	99,24	-	-	0,05	0,59	0,12
Bi	-	99,63	0,24	0,08	0,05	-

O diagrama de fases parcial do sistema Pb-Bi, é apresentado na Figura 3.6, evidenciando um ponto peritético para a temperatura de 183,7 °C e concentração de 29,2% Bi.

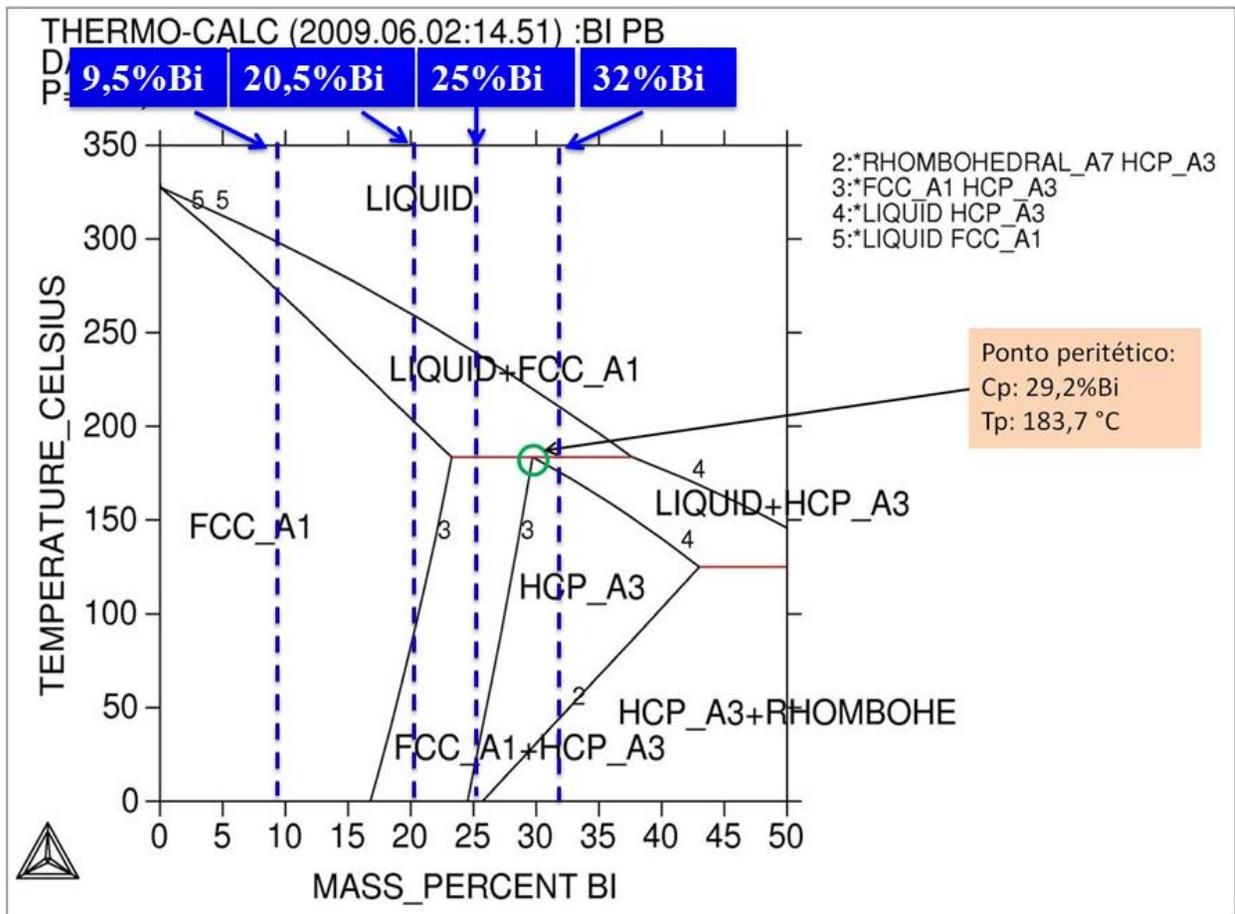


Figura 3.6 - Diagrama de fases parcial do sistema Pb-Bi (Thermo-Calc®).

3.2.1 Procedimento experimental para a obtenção das ligas

A seguir são apresentadas de forma detalhada, todas as etapas necessárias para a preparação, e obtenção das ligas e dos lingotes solidificados unidirecionalmente para estudo.

- Pesagem dos materiais (Pb e Bi) para a composição das ligas;
- Limpeza do cadinho de carboneto de silício, revestimento com suspensão à base de alumina e secagem completa no forno tipo mufla à temperatura de 280 °C;
- Limpeza, revestimento da lingoteira com suspensão à base de alumina e secagem no forno tipo mufla para a eliminação da umidade;

- Montagem dos seis termopares, fixando-os na lingoteira e posicionamento das junções de medição dos termopares no centro da lingoteira. Os termopares foram posicionados a 5 mm, 10 mm, 15 mm, 30 mm, 50 mm e 70 mm da base do lingote;
- Montagem da chapa molde, a qual foi previamente lixada até a lixa de granulometria 1200 *mesh*, e vedação de todas as junções da lingoteira (interna e externamente), bem como da junção com a chapa molde com suspensão de alumina;
- Secagem do conjunto montado, no forno tipo mufla, para eliminação da umidade;
- Posicionamento da lingoteira no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente;
- Limpeza interna da lingoteira com jato de ar comprimido;
- Ligação dos termopares ao sistema de aquisição de dados;
- Controlador do forno programado para a temperatura de 400 °C. Colocação do chumbo no cadinho e posicionamento no interior do forno tipo mufla, mantendo-o nessa temperatura por dez minutos;
- Cadinho retirado do forno e adicionado o bismuto. Homogeneização dos elementos realizada com uma haste de aço, previamente revestida com alumina;
- Cadinho colocado no forno e mantido por aproximadamente cinco minutos;
- Cadinho retirado do forno e verificado, por agitação, se todas as partes dos elementos estavam dissolvidas. Caso contrário, o mesmo é recolocado no forno;
- Removida a escória da superfície do banho de metais fundidos;
- Efetuado o vazamento na lingoteira, previamente montada no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente;
- isolado o topo da lingoteira com isolante refratário e manta cerâmica;
- acionado do controlador do dispositivo para a temperatura desejada, definida conforme a composição da liga e diagrama de fases. Controlador desligado quando a temperatura ultrapassou em 5% a temperatura de início do experimento;

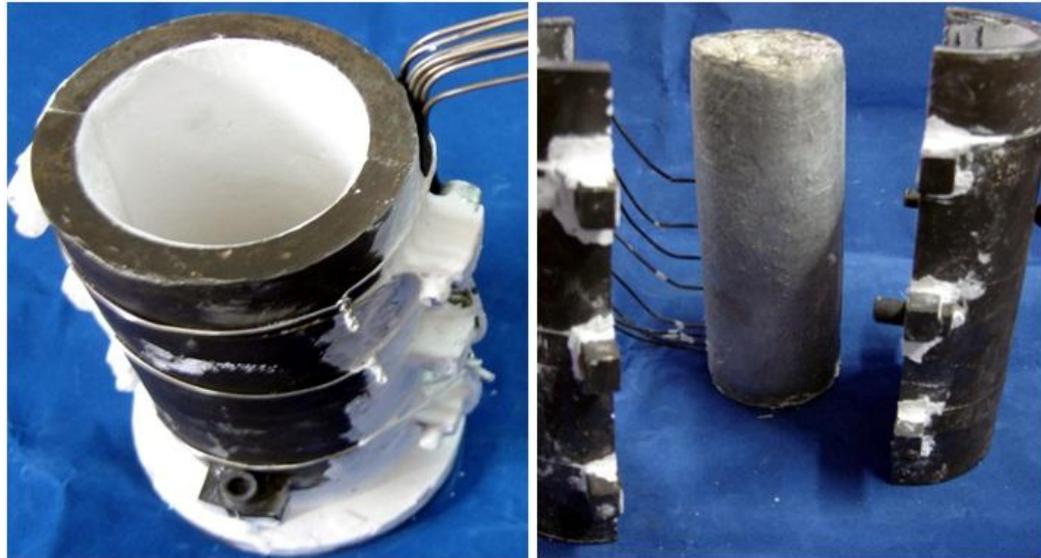
- Preparado o sistema de aquisição para início do registro dos dados. Sistema de aquisição acionado quando a temperatura atingiu 10 °C acima da temperatura de início de experimento;
- Acionada a refrigeração por água quando a temperatura do metal alcançou a temperatura definida para o início do experimento;
- Mantida a refrigeração até o metal ficar sólido e não mais passível de transformações estruturais;
- Mantida a aquisição de dados até a temperatura de aproximadamente 100 °C;
- Lingoteira retirada do dispositivo de solidificação e o lingote desmoldado.

A Tabela 3.2 apresenta as temperaturas de transformações *solidus* e *liquidus* extraídas do diagrama de fases e a temperatura inicial do metal líquido das quatro ligas estudadas. O superaquecimento adotado em relação a temperatura *liquidus* foi de 5%.

Tabela 3.2 – Temperatura *solidus* (T_S), temperatura *liquidus* (T_L) e temperatura inicial do metal líquido (T_V).

Ligas	Temperatura (°C)		
	T_L	T_S	T_V
Pb-9,5% Bi	298	271	313
Pb-20,5% Bi	258	200	271
Pb-25% Bi	240	184	252
Pb-32% Bi	210	184	222

A Figura 3.7 mostra montagem típica de lingoteira preparada para os experimentos e lingote desmoldado após um experimento de solidificação no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.



(a)

(b)

Figura 3.7 – Experimentos realizados no GPS: (a) Lingoteira preparada para o experimento; (b) Lingote desmoldado.

Após a obtenção dos lingotes, amostras dos mesmos foram extraídas para análises químicas e confirmação das composições. As composições químicas das ligas foram verificadas por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de Raios-X, permitindo uma quantificação da composição final das ligas produzidas. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais/FEM/UNICAMP com o equipamento modelo Rigaku RIX3100.

A Tabela 3.3 apresenta as análises químicas das ligas Pb-Bi obtidas a partir dos experimentos realizados.

Tabela 3.3 - Análise química das ligas Pb-Bi obtidas.

Liga desejada	Teor de bismuto obtido [% em peso]
Pb-10% Bi	9,5
Pb-23,8% Bi	20,5
Pb-25% Bi	25,3
Pb-33% Bi	32,2

No estudo de solidificação de ligas metálicas, as propriedades termofísicas são importantes para a realização das análises e cálculos necessários para a comparação dos resultados experimentais com os modelos teóricos. Observou-se que existem poucos estudos sobre as propriedades termofísicas das ligas do sistema Pb-Bi. Além disso, há também incertezas nos valores das propriedades termofísicas utilizadas para calcular os espaçamentos, conforme relatam Bouchard e Kirkaldy (1997). Os autores afirmam que o coeficiente de difusão do Pb no Sn varia com um fator de 4 para temperaturas e composições, na faixa de $1,12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $4,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. No presente trabalho, algumas das propriedades termofísicas adotadas foram retiradas de trabalhos da literatura (HU *et al.*, 2009; MA *et al.*, 2005; KARMA *et al.*, 1998). Outras propriedades foram extraídas do programa Thermo-Calc[®].

A Tabela 3.4 apresenta as propriedades termofísicas empregadas neste trabalho, para as ligas estudadas.

Tabela 3.4 - Propriedades termofísicas das ligas do sistema Pb-Bi utilizadas nas análises experimentais.

Propriedades	Símbolo	Sistema Pb-Bi
Coeficiente de Gibbs-Thomson (m.K)	Γ	$1,3 \times 10^{-7}$
Difusividade do Solute ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D	$1,0 \times 10^{-5}$
Coeficiente de partição (adimensional)	k_0	0,62
Inclinação <i>liquidus</i> (K/ % massa)	m_L	3,9

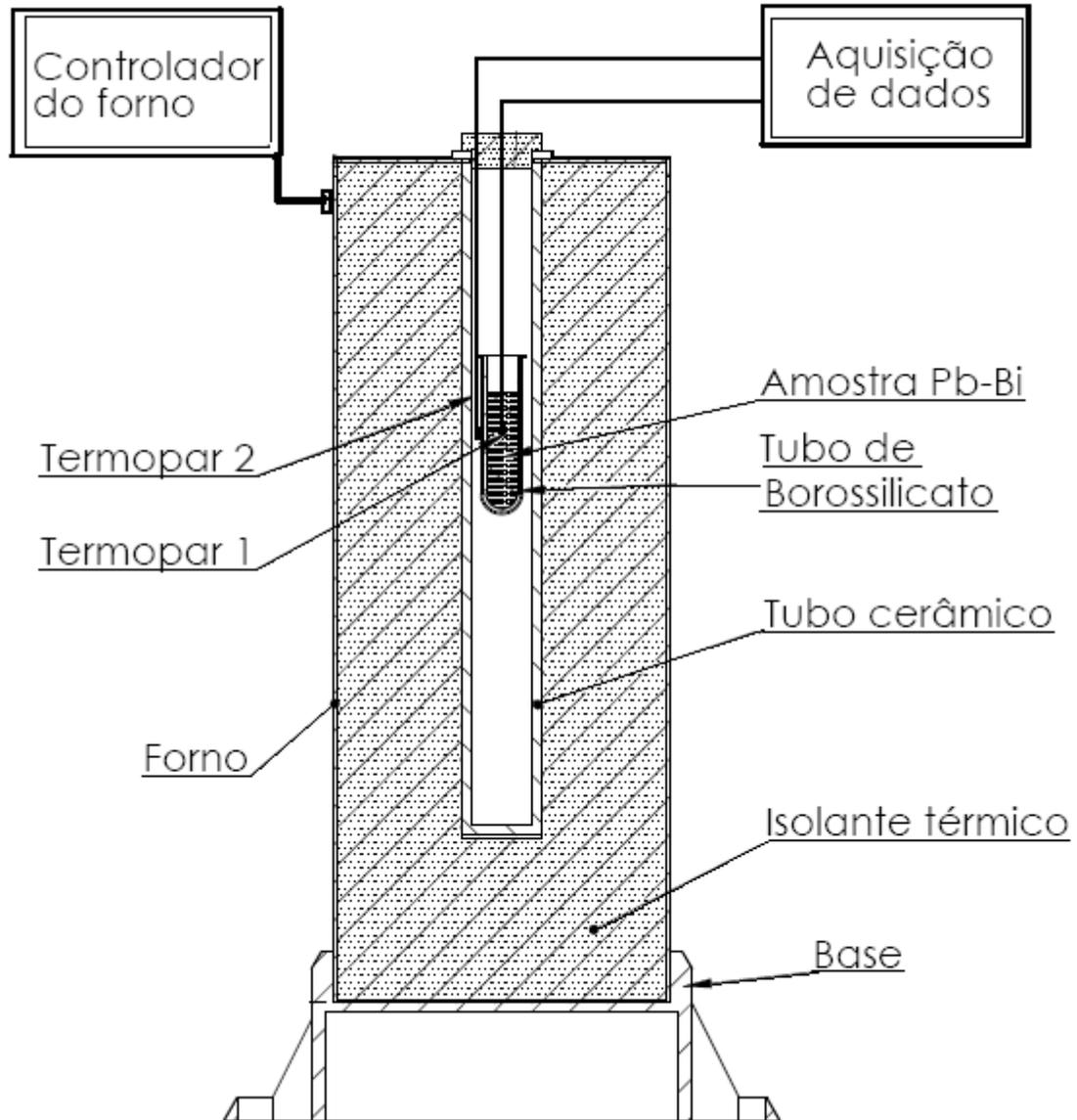
3.2.2 Procedimento experimental para solidificação das ligas no forno tubular vertical do LMM/CME/IPT

O forno tubular vertical do LMM/CME/IPT é utilizado na calibração de sensores de temperatura e caracteriza-se, portanto, por ter alta estabilidade e homogeneidade de temperatura na região de trabalho (área central do forno). O forno não possui nenhum sistema de resfriamento forçado que proporcione a solidificação unidirecional vertical ascendente ou descendente das amostras, sendo o resfriamento feito por troca natural com o ambiente e conforme os parâmetros de controle programados no controlador de temperatura. Antes de serem iniciados os experimentos de solidificação das ligas neste forno, foi necessário realizar diversos ajustes nos parâmetros de controle do forno e consequentes ciclos de aquecimento e resfriamento, de maneira que a taxa de resfriamento desejada fosse alcançada. Posteriormente, foram realizados os experimentos de solidificação com as diferentes taxas de resfriamento: 0,001 K/s; 0,002 K/s; 0,007 K/s; 0,010 K/s; 0,02 K/s; 0,023 K/s; 0,04 K/s; 0,1 K/s e 0,2 K/s.

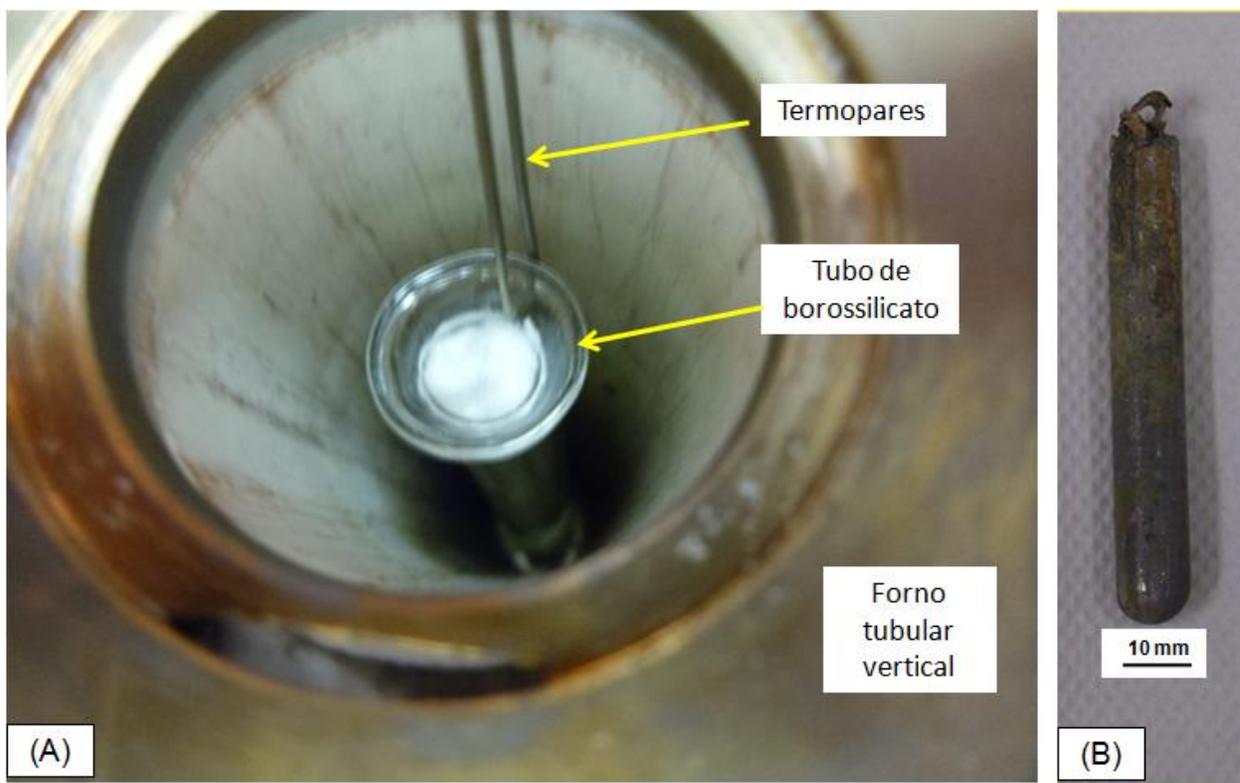
As etapas que envolveram a preparação das ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi para a fusão e solidificação no forno tubular vertical do Laboratório de Metrologia Mecânica/CME/IPT são descritas abaixo:

- Seccionada parte do lingote da respectiva liga para a realização dos experimentos (cerca de 60 g para cada lingote obtido);
- Tubo de borossilicato lavado com detergente e enxaguado com água para remover impurezas. O tubo possui as seguintes dimensões: diâmetro externo de 12 mm, espessura da parede de 1 mm e comprimento de 160 mm;
- Inseridos no tubo de borossilicato os pedaços da liga cortados e um termopar tipo N, posicionado de maneira que a junção de medição ficasse na metade do lingote a ser obtido. Coberta com manta refratária a parte superior do tubo;
- Posicionados um ou dois termopares tipo N na parte externa do tubo de borossilicato, fixados com fio de cobre. Termopares conectados ao sistema de aquisição de dados;
- Conjunto inserido no forno, posicionado na região central deste, conforme mostrado na Figura 3.8 a). Coberta a parte superior do forno com manta refratária;
- Controlador do forno configurado para a temperatura de fusão da liga (cerca de 5% acima da T_L). Acionado o controlador do forno para o início do aquecimento. Ligado o sistema de aquisição de dados e acionado o programa para registrar os dados;
- Forno mantido na temperatura desejada por, no mínimo, 30 minutos até que o equilíbrio térmico de todo o conjunto seja alcançado. Posteriormente, o forno é configurado para resfriar conforme a taxa definida;
- Tubo de borossilicato retirado do forno quando atingida a temperatura ambiente;
- Tubo de borossilicato partido para a remoção do lingote, Figura 3.8 b);
- Lingote seccionado e amostras preparadas para análise metalográfica;
- Analisados os dados registrados e determinadas as taxas de resfriamento, curvas de fusão e solidificação.

A Figura 3.8 a) mostra o diagrama esquemático do forno tubular vertical e a montagem do aparato e b) a imagem do forno tubular vertical com tubo de borossilicato, termopares e lingote obtido nesse forno.



a)



b)

Figura 3.8 – a) Diagrama esquemático do forno tubular vertical; b) Imagem do interior do forno tubular vertical, tubo de borossilicato e termopares (A) e lingote de uma das ligas obtido neste forno (B).

3.3 Procedimentos Metalográficos

Os metais de baixa dureza, particularmente o chumbo e suas ligas, exigem preparação muito cuidadosa para a análise metalográfica, sendo caracterizados por uma metalografia mais complexa. Isto ocorre em função da fácil deformação superficial durante o processo de corte, lixamento, polimento e também da sua rápida recristalização à temperatura ambiente. As técnicas metalográficas empregadas nas ligas estudadas neste trabalho, seguiram as recomendações da literatura para as ligas não-ferrosas, porém foram realizadas também combinações de técnicas na preparação e ataque das amostras, visando melhores resultados.

Os cortes dos lingotes foram feitos sempre com refrigeração abundante, serra bem afiada ou discos novos, pressão mínima e velocidades de avanço baixas, evitando desta forma o aquecimento e conseqüentemente o desenvolvimento de uma pseudoestrutura (recristalização) na amostra. Dependendo do tipo de máquina utilizada para o corte, a qualidade deste é diretamente afetada e, neste caso, algumas etapas de lixamento podem ser eliminadas. O processo de lixamento das amostras, tanto para a macrografia como para a micrografia, foi realizado com a lixa posicionada sobre uma placa metálica ou de vidro, utilizando-se detergente neutro sobre a lixa e realizando movimentos suaves para evitar que as partículas das lixas ficassem aderidas à superfície das amostras. As amostras e as lixas foram constantemente lavadas durante esse processo, de maneira a retirar as partículas extraídas da lixa e da própria amostra. Algumas amostras foram polidas utilizando-se politriz e álcool sobre o pano. Cuidados foram tomados para não pressionar excessivamente a amostra. Para a maioria das amostras o polimento químico apresentou bons resultados, utilizando-se uma solução de 35 mL de ácido acético glacial P.A. e 15 mL de água oxigenada cremosa (H_2O_2 / 30%). Esta técnica permite remover a camada deformada e alguns riscos provenientes das etapas anteriores às quais a amostra foi submetida.

3.3.1 Caracterização da macroestrutura

Os lingotes foram seccionados longitudinalmente na parte central para a análise da direcionalidade. O corte foi feito com serra de fita refrigerada e o processo de lixamento foi conduzido pela técnica de deslizamento manual, com pressões baixas sobre a amostra. Foi utilizado um conjunto de lixas, seguindo a seqüência de crescimento da granulometria: 100, 220, 320, 400 e 600 *mesh*. Finalizado o processo de lixamento da amostra, foi realizado o ataque químico. A solução utilizada apresentou a seguinte formulação: 35 mL de ácido acético glacial P.A., diluído em 15 mL de água oxigenada cremosa (H_2O_2 / 30%). A amostra foi atacada por contato na superfície com algodão embebido no reagente químico, em leve e contínua fricção, durante 45 segundos. Posteriormente, a amostra foi lavada em água corrente para retirada do óxido formado na superfície. Em seguida, a amostra foi lavada com álcool e submetida a

secagem. Foi necessária a repetição do ataque químico por duas ou três vezes até que a estrutura fosse revelada.

A Figura 3.9 apresenta um lingote cilíndrico seccionado ao meio, utilizado para a revelação da macroestrutura, e a sequência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas.



Figura 3.9 - (a) Macroestrutura de liga Pb-Bi; (b) Preparação das amostras para a análise da microestrutura; (c) Lingote após cortes longitudinais (amostras obtidas no presente trabalho).

3.3.2 Caracterização da microestrutura

Os cortes das amostras para as microestruturas foram localizados no centro do lingote, local onde uma eventual perda de direcionalidade da estrutura, devido à fuga de calor pelas paredes laterais da lingoteira é minimizada. Os cortes foram feitos nos sentidos longitudinais e transversais ao fluxo de calor para todas as ligas analisadas. Para a realização dos cortes foi utilizada a máquina de corte de amostras Isomet 4000[®], com disco abrasivo, taxa de avanço de 3,0 mm/min e rotação do disco de 2600 rpm. As amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas em resina acrílica com baixa temperatura de cura para posterior preparação e análise metalográfica.

As ligas do sistema Pb-Bi apresentam acentuada dificuldade de preparação para metalografia, pelo fato dos elementos bismuto e chumbo serem metais muito macios, ocasionando a incrustação de partículas dos abrasivos nas amostras durante o processo de lixamento. A preparação das superfícies deve, portanto ser feita com extremo cuidado. As amostras embutidas foram lixadas manualmente, conforme descrito anteriormente, a partir da lixa de granulometria 1200 até 2500 *mesh* e finalizando com a limpeza por ultrassom. No processo de lixamento foram utilizados detergente e água em abundância para facilitar a remoção dos resíduos abrasivos da superfície da amostra.

Após o lixamento, algumas amostras passaram pelo processo de polimento mecânico em politrizes rotativas, utilizando-se somente álcool sobre o pano e deixando assim a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico. Outras amostras foram diretamente atacadas após o procedimento de lixamento e os resultados também foram satisfatórios. Após o ataque não foram observadas diferenças significativas no resultado devido aos dois procedimentos utilizados.

Para a revelação das microestruturas das ligas foram utilizadas duas soluções. A solução A é a mesma que foi utilizada para a macrografia: 35 ml de ácido acético glacial P.A. e 15 mL de água oxigenada cremosa (H_2O_2 / 30%); solução B com a seguinte composição: 100 mL de água destilada, 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 4 g de molibdato de amônia ($(NH_4)_6MO_7O_{24}.4H_2O$). O tempo de ataque variou para cada liga em função da posição da amostra no lingote. Alternou-se o ataque com a solução A (em média 30s) e a solução B (10s). Bons resultados foram alcançados

com sucessivos ataques, entre os quais foram feitos leves polimentos seguidos de limpeza por ultrassom. Em seguida foram realizadas as observações da microestrutura no microscópio óptico da FEM/UNICAMP, Neophot -32 (fabricante Carl Zeiss®). A captura das imagens foi feita nesse microscópio por meio do programa denominado “Image-Pro Express”. Imagens complementares foram obtidas no microscópio do LMM/CME/IPT, fabricante Leitz® e programa de captura e análise de imagens *Lumenera Infinity Analyze v.5.0.2*. O programa foi previamente configurado e calibrado com uma escala padrão calibrada (escala com resolução de 10 µm e incerteza da calibração de 0,5 µm) pelo LMM/CME/IPT, garantindo assim a confiabilidade das medições.

Os espaçamentos secundários (λ_2) foram medidos utilizando-se a média das distâncias entre os braços adjacentes (ramificações secundárias) sobre a seção longitudinal (paralela ao fluxo de calor ou a direção de crescimento) de uma ramificação dendrítica primária, onde n é o número de braços secundários.

A Figura 3.10 apresenta um exemplo de medição dos espaçamentos dendríticos secundários de uma amostra da liga Pb-9,5%Bi, solidificada no forno tubular vertical com taxa de resfriamento de 0,04 K/s. Para estas medições foi utilizado o programa de análise de imagens *Lumenera Infinity Analyze v.5.0.2*.

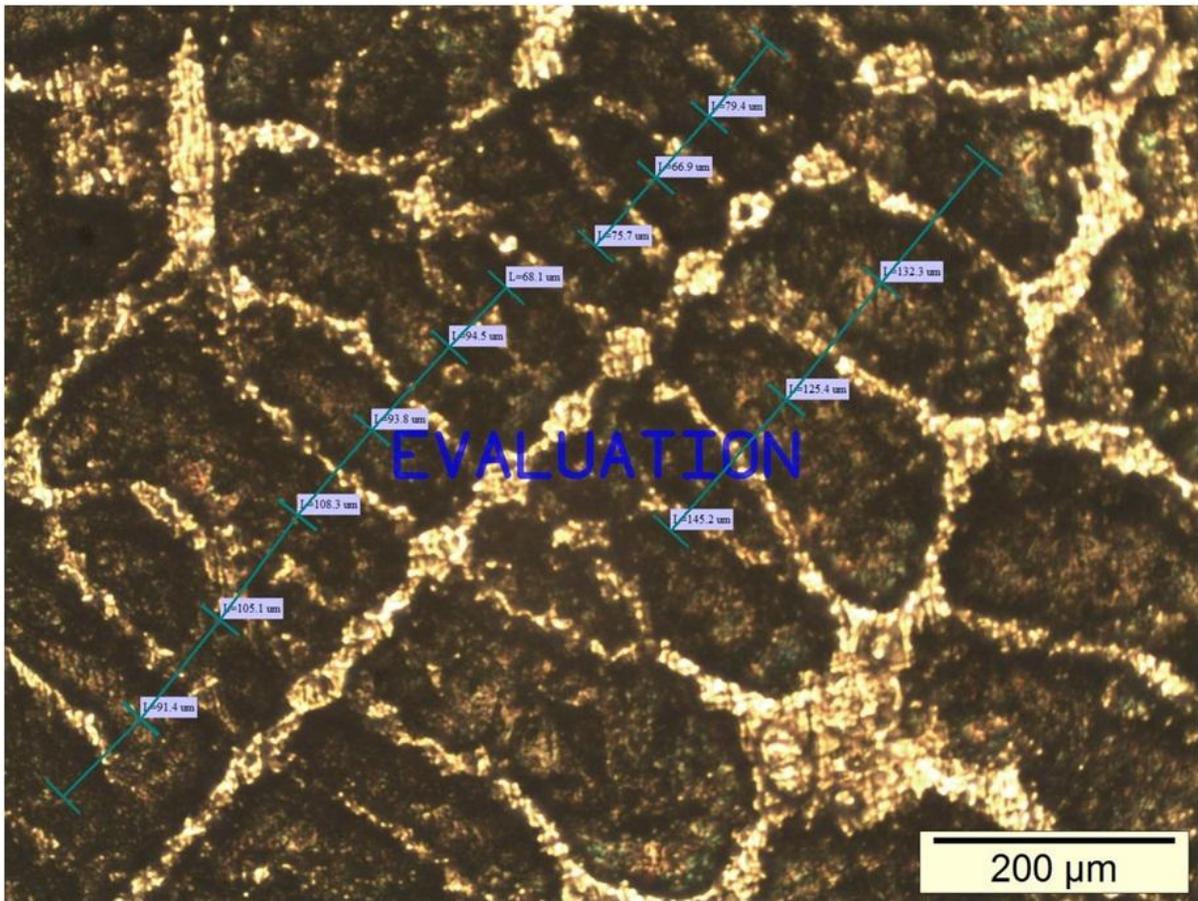


Figura 3.10 – Método de medição dos espaçamentos secundários de uma amostra da liga Pb-9,5%Bi (amostra obtida no presente trabalho).

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem um crescimento bastante irregular das células ou dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo, foi utilizado o método do triângulo (GÜNDÜZ E ÇARDILI, 2002) para medidas diretas dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) em secções transversais das amostras, os quais foram medidos utilizando-se o método da vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das ramificações dendríticas.

A Figura 3.11 apresenta um exemplo de medição dos espaçamentos dendríticos primários de uma amostra da liga Pb-9,5%Bi, solidificada no Dispositivo de Solidificação Unidirecional

Vertical Ascendente. Para estas medições foi utilizado o programa de análise de imagens *Lumenera Infinity Analyze v.5.0.2*.

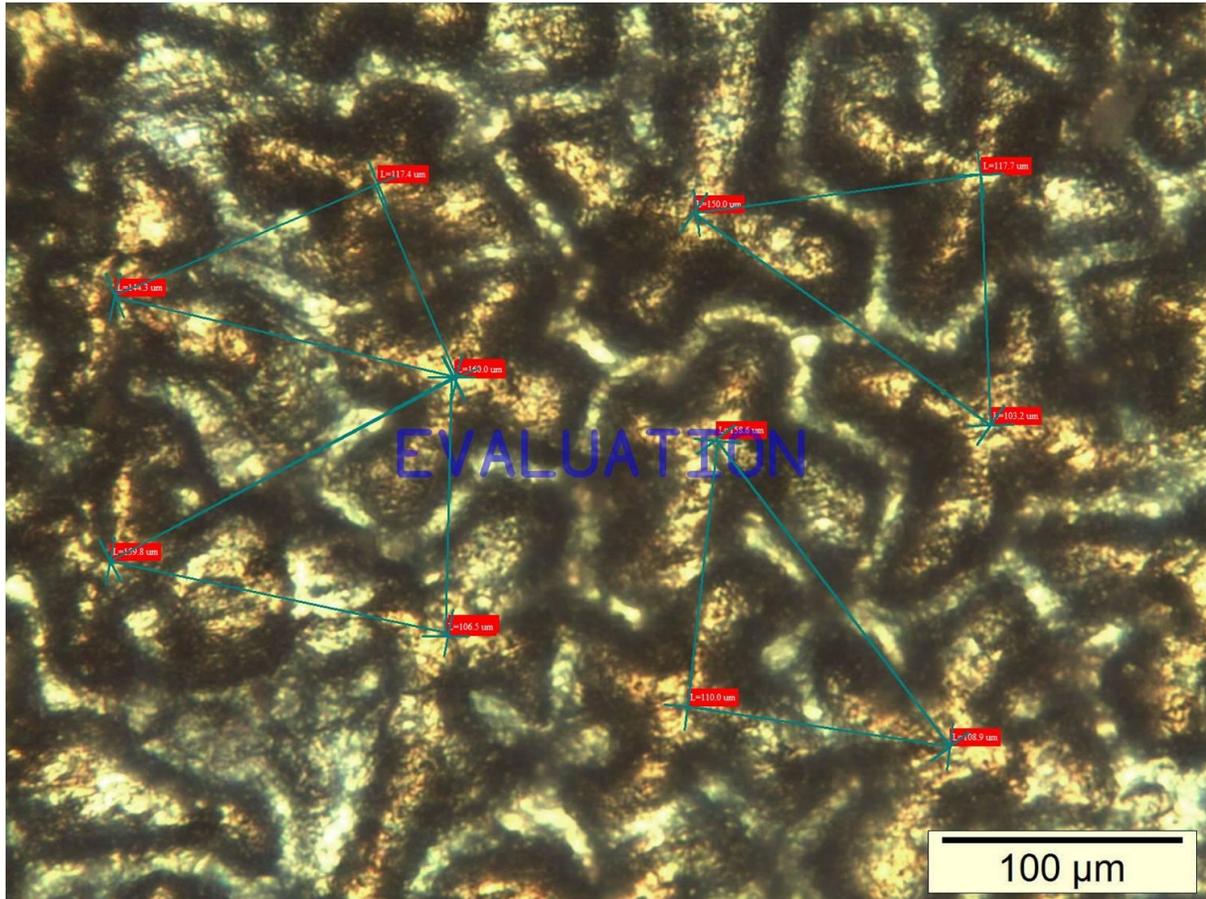


Figura 3.11 – Método de medição dos espaçamentos primários de amostra da liga Pb-9,5%Bi (amostra obtida no presente trabalho).

A Tabela 3.5 apresenta uma síntese da quantidade de amostras analisadas e da quantidade de medições de espaçamentos dendríticos efetuadas.

Tabela 3.5 – Amostras analisadas e medições de espaçamentos.

Liga	Nº de amostras	Nº de medições ($\lambda_1 + \lambda_2$)	Média de medições por amostra	
			(λ_1)	(λ_2)
Pb-9,5% Bi	16	1855	136	83
Pb-20,5% Bi	18	1520	55	130
Pb-25% Bi	15	2038	72	209
Pb-32% Bi	15	1441	57	141
Pb-9,5% Bi (*)	12	451	39	36
Pb-25% Bi (*)	06	192	32	-
Pb-32% Bi (*)	16	484	28	32

(*) solidificação em condições de baixas taxas de extração de calor (forno tubular vertical).

3.4 Procedimento para Análise da Macrossegregação da liga Pb-9,5% Bi

A partir de uma das metades do lingote da liga Pb-9,5%Bi, obtido no Dispositivo de Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente, foi extraída uma amostra longitudinal da região central para a análise da macrossegregação. Desta amostra longitudinal, foram cortadas 14 amostras transversais a partir da base do lingote, nas seguintes posições: 2 mm, 4 mm, 6 mm, 8 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 30 mm, 40 mm, 50 mm, 70 mm e 90 mm. Os cortes foram feitos na máquina de corte de amostras Isomet 4000[®], com disco de diamante, taxa de avanço de 4,0 mm/min e rotação do disco de 2600 rpm.

A Figura 3.12 apresenta, de maneira esquemática, o procedimento adotado para o corte das amostras. Em seguida as amostras foram lixadas conforme as recomendações descritas no item 3.3, utilizando-se um conjunto de lixas com a sequência de crescimento da granulometria: 100, 220, 320, 400 e 600. As amostras foram analisadas por meio da técnica de espectrometria de fluorescência de Raios-X, equipamento modelo Rigaku RIX3100 do Laboratório de Caracterização da FEM/UNICAMP. Foram realizados dois ciclos de medições. O primeiro ciclo consistiu na análise de cada uma das 14 amostras, portanto 14 resultados. O segundo ciclo consistiu na análise de 11 amostras, com 3 replicações para cada amostra, ou seja, foram obtidos 33 resultados. Desta forma, foi possível obter uma quantidade representativa de dados com o qual se caracterizou a composição química da liga Pb-9,5%Bi.



Figura 3.12 – Representação esquemática da posição de retirada das amostras para análise da macrossegregação (amostra obtida no presente trabalho).

3.5 Parâmetros Térmicos de Solidificação

Os parâmetros térmicos de solidificação (V_L , G_L e \dot{T}) para as ligas hipoperitéticas e hiperperitética, foram determinados experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento durante a solidificação. As velocidades experimentais de deslocamento das isothermas *liquidus* (V_L), para todas as ligas analisadas, foram determinadas através das derivadas de funções experimentais $P = f(t)$, isto é, $V_L = dP/dt$. As funções $P = f(t)$ foram obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição (P) 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 das isothermas *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 das isothermas *liquidus* com o tempo.

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 leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = dT/dt$.

Os gradientes de temperatura (G), para cada posição dos termopares foram obtidos através dos valores das velocidades e taxas de resfriamento, ou seja, $G = \frac{\dot{T}}{V}$.

A Figura 3.13 representa de forma esquemática os procedimentos aplicados para determinar as variáveis térmicas.

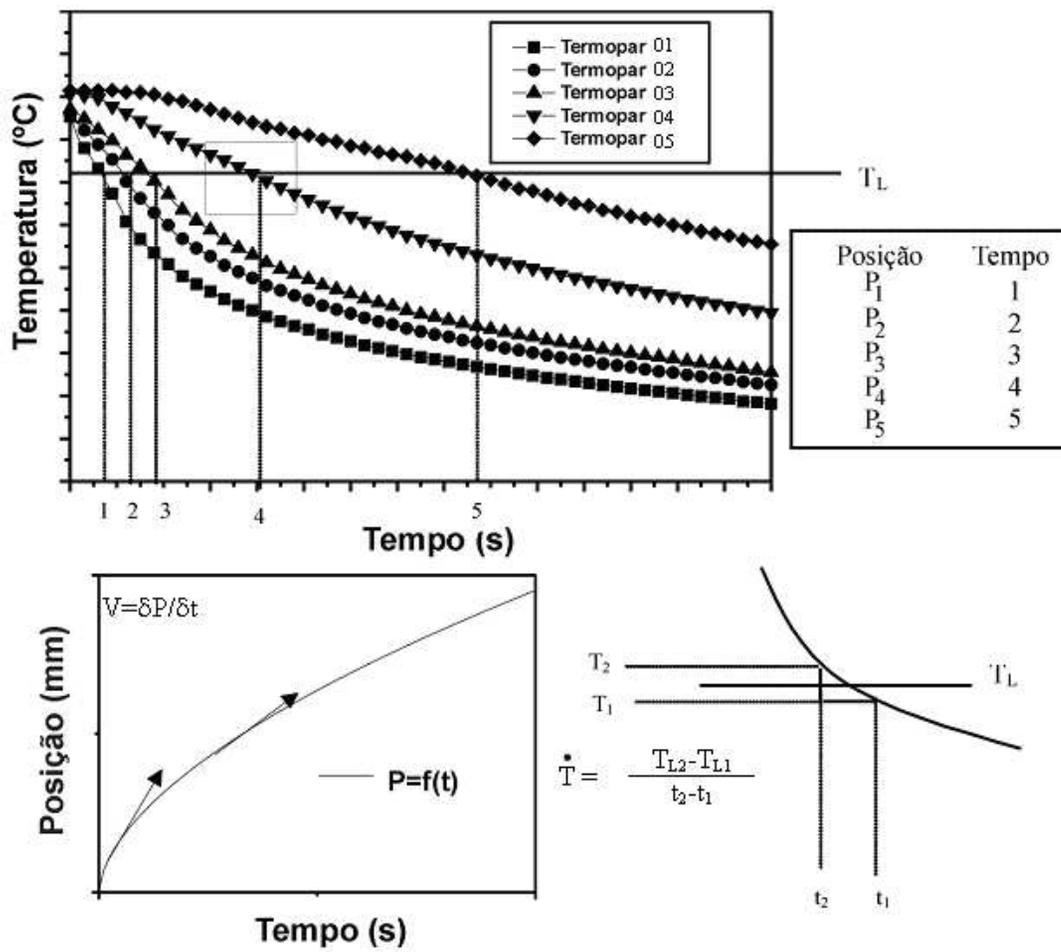


Figura 3.13 - Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas (SILVA, 2011).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Curvas de Resfriamento e Parâmetros Térmicos de Solidificação

Para cada liga estudada foram obtidas curvas de resfriamento a partir da aquisição das temperaturas medidas durante a solidificação, por meio de termopares posicionados ao longo do comprimento do lingote a partir da interface metal/molde, caracterizando-se assim perfis térmicos instantâneos ao longo da solidificação e no resfriamento subsequente. A partir das temperaturas obtidas em função do tempo, podem ser determinados experimentalmente os seguintes parâmetros térmicos de solidificação: taxa de resfriamento (\dot{T}), velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L) e gradiente térmico (G_L). Esses parâmetros são fundamentais para o entendimento da evolução da microestrutura e sua determinação permite o desenvolvimento de correlações entre parâmetros de natureza térmica e microestruturais na solidificação. No caso de ligas peritéticas, somente a rota experimental permite a determinação desses parâmetros térmicos, em função da inexistência na literatura de modelos matemáticos que permitam efetuar a análise térmica da solidificação de ligas peritéticas.

4.1.1 Curvas de resfriamento obtidas no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam as curvas de resfriamento para as ligas hipoperitéticas Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e hiperperitética Pb-32%Bi, obtidas durante os experimentos de solidificação unidirecional na condição vertical ascendente, para as diferentes posições dos termopares ao longo do lingote e a correspondente temperatura *liquidus* T_L .

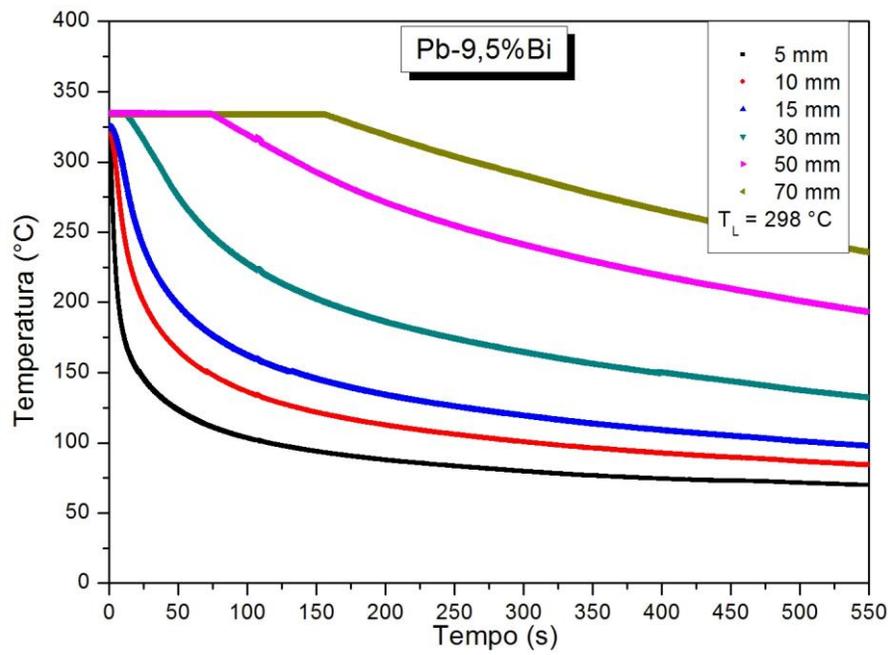


Figura 4.1 - Curvas de resfriamento para a liga Pb-9,5%Bi: solidificação vertical ascendente.

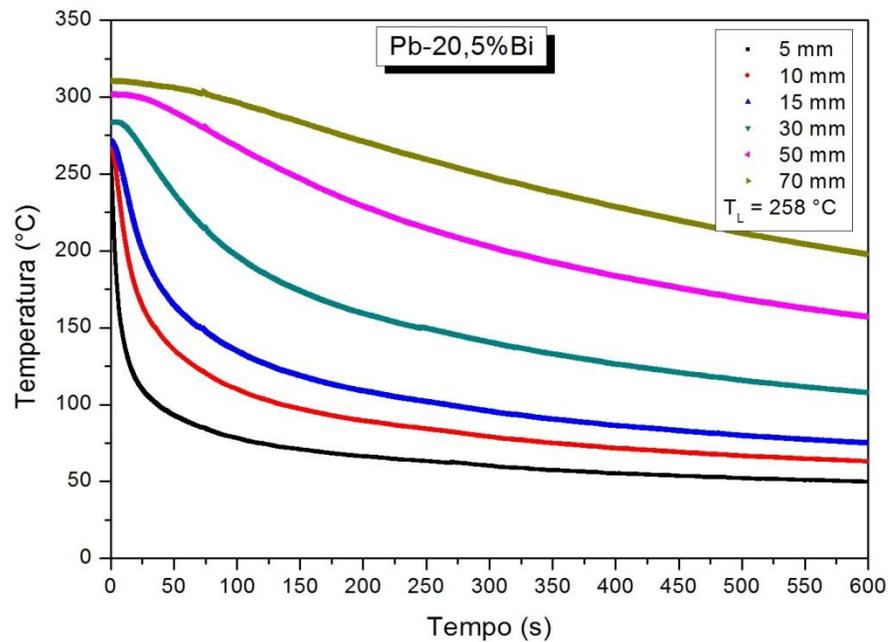


Figura 4.2 - Curvas de resfriamento para a liga Pb-20,5%Bi: solidificação vertical ascendente.

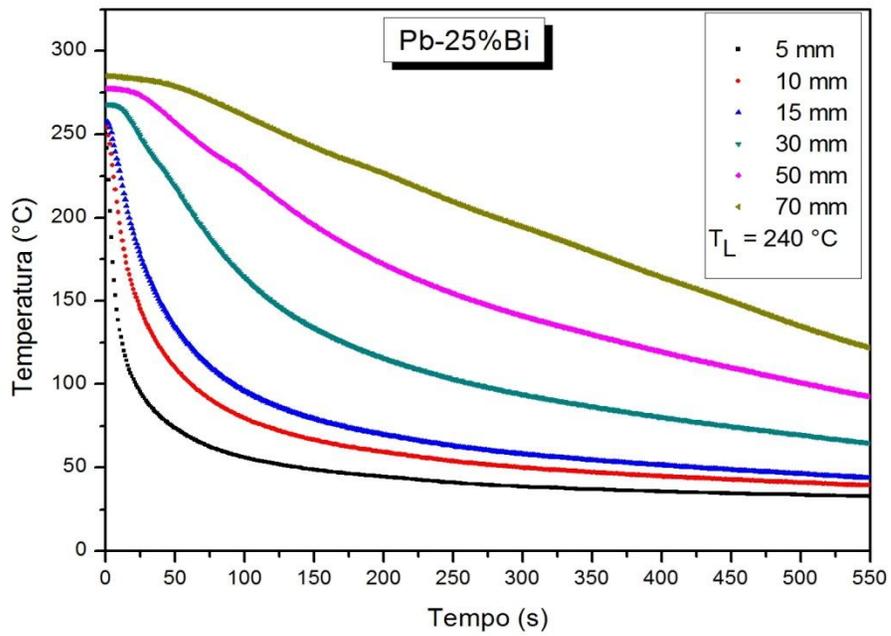


Figura 4.3 - Curvas de resfriamento para a liga Pb-25%Bi: solidificação vertical ascendente.

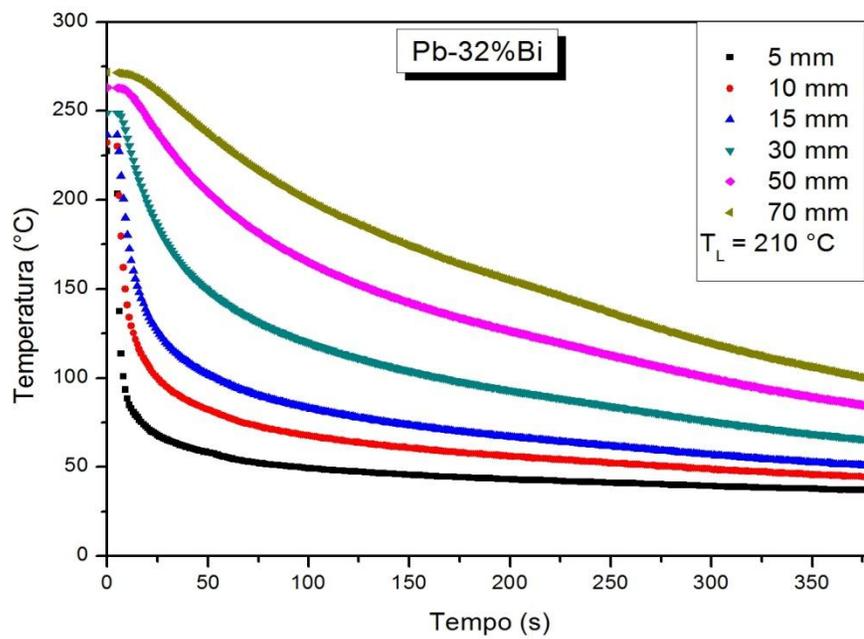


Figura 4.4 - Curvas de resfriamento para a liga Pb-32%Bi: solidificação vertical ascendente.

4.1.2 Curvas de resfriamento obtidas em forno tubular vertical - solidificação em condições de baixas taxas de extração de calor

Estas curvas foram obtidas durante os experimentos de solidificação em forno tubular vertical, conforme detalhado previamente no capítulo 3 (Materiais e Métodos), com taxas de resfriamento bem mais lentas do que nos experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente com refrigeração à água. Para cada experimento as temperaturas foram medidas com um termopar inserido no centro do lingote e um (ou dois) termopar(es) posicionado(s) na parte externa do tubo de borossilicato. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as curvas de resfriamento, respectivamente para as ligas hipoperitéticas Pb-9,5%Bi e Pb-25%Bi. A Figura 4.7 apresenta as curvas de resfriamento para a liga hiperperitética Pb-32%Bi.

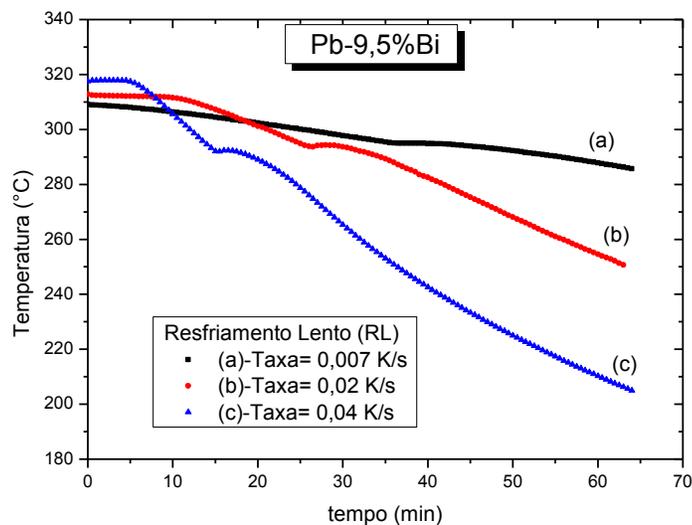


Figura 4.5 - Curvas de resfriamento para amostras da liga Pb-9,5%Bi, solidificadas em condições de baixas taxas de extração de calor (resfriamento lento – RL).

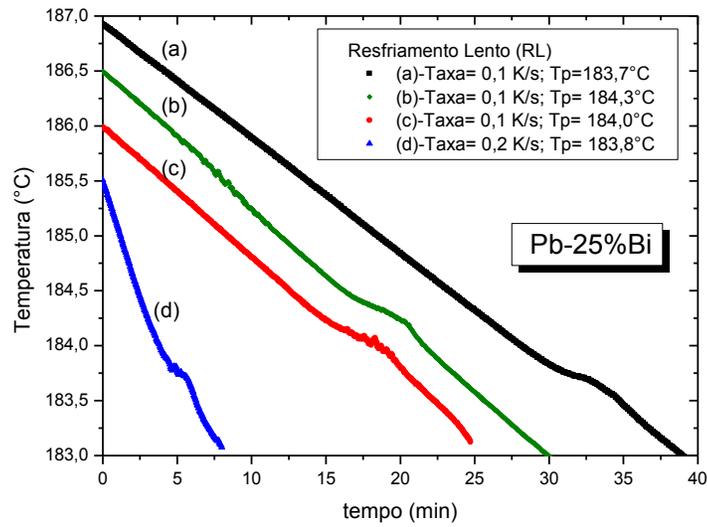


Figura 4.6 - Curvas de resfriamento para amostras da liga Pb-25%Bi, solidificadas em condições de baixas taxas de extração de calor (resfriamento lento – RL).

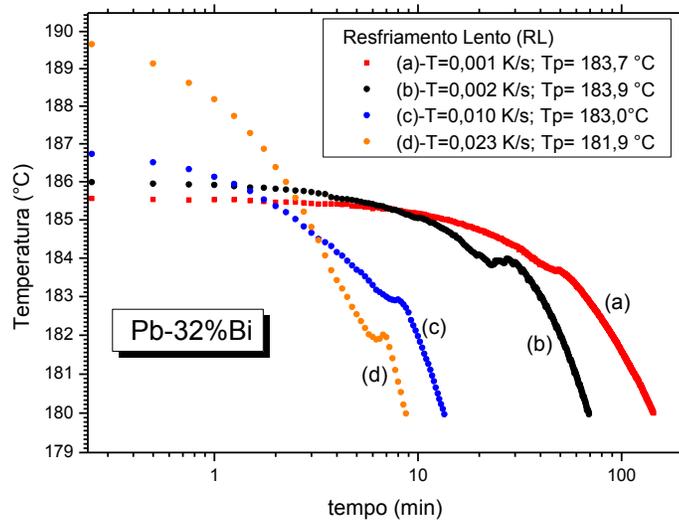


Figura 4.7 - Curvas de resfriamento para amostras da liga Pb-32%Bi, solidificadas em condições de baixas taxas de extração de calor (resfriamento lento – RL).

Nas curvas apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 observa-se claramente as temperaturas em que ocorrem as transformações de fase. No caso da liga hipoperitética Pb-9,5%Bi as curvas de resfriamento lentas mostradas na Figura 4.5, com taxas de resfriamento de 0,007 K/s, 0,02 K/s e 0,04 K/s, demonstram que para menores taxas o patamar da temperatura peritética (T_P) é melhor definido e ocorre por um intervalo de tempo maior. Para a liga hipoperitética Pb-25%Bi, cujas curvas de resfriamento são mostradas na Figura 4.6, com taxas de resfriamento de 0,1 K/s e 0,2 K/s, observa-se que os patamares de temperatura estão próximos à temperatura do ponto peritético, mesmo com valores de taxas um pouco mais elevados do que para as outras duas ligas. As curvas obtidas para a liga hiperperitética Pb-32%Bi mostradas na Figura 4.7, para taxas de resfriamento de 0,001 K/s, 0,002 K/s, 0,010 K/s e 0,023 K/s, também apresentaram patamares de temperatura próximos do ponto peritético definido pelo diagrama de fases.

Considerando-se os valores de temperaturas obtidos nos patamares para os quatro experimentos com a liga hipoperitética Pb-25%Bi e os quatro experimentos com a liga hiperperitética Pb-32%Bi, a temperatura média calculada foi de 183,5 °C com incerteza expandida $U=1,7$ °C e fator de abrangência $k=2$ (GUM, 2008). Verifica-se assim que há concordância com a temperatura do ponto peritético extraída do diagrama de fases para o sistema Pb-Bi, cujo valor é de 183,7 °C (referência Thermo-Calc[®]).

4.1.3 Determinação da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), taxa de resfriamento (\dot{T}) e gradiente de temperatura (G_L)

A partir dos pontos experimentais referentes às posições dos termopares (P) e o tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) de cada liga por esses termopares, foram realizados ajustes de curva ao conjunto de pontos (P, t_L), gerando funções de potência que relacionam P e t_L , na forma $P = A.(t_L)^b$. As Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os resultados experimentais e as curvas de ajuste para as ligas investigadas: Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi, respectivamente, onde R^2 é o coeficiente de correlação que mede o ajuste da curva aos pontos experimentais.

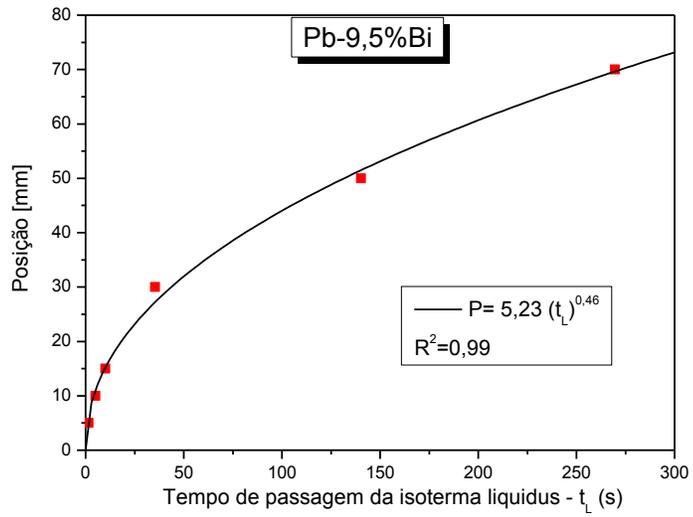


Figura 4.8 – Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma *liquidus* da liga Pb-9,5%Bi.

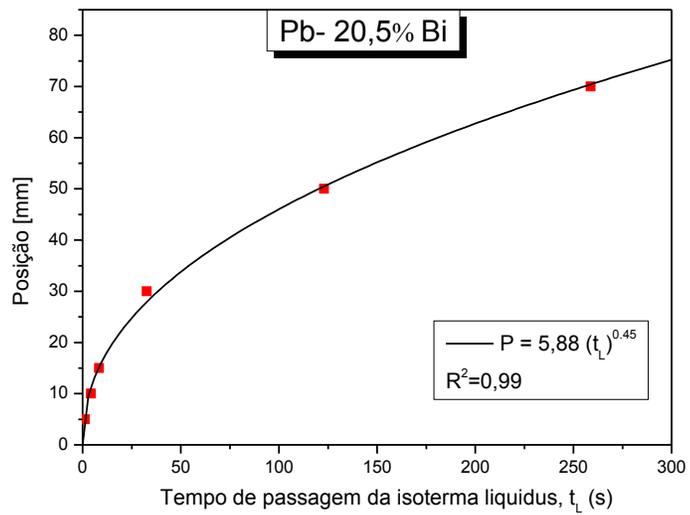


Figura 4.9 – Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma *liquidus* da liga Pb-20,5%Bi.

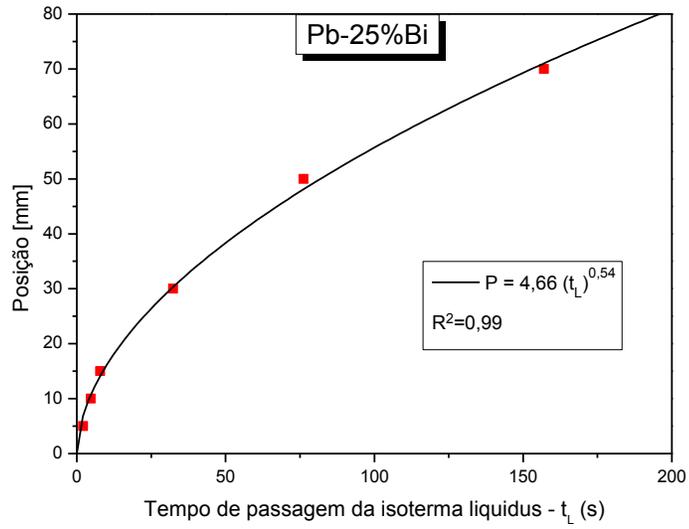


Figura 4.10 – Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma *liquidus* da liga Pb-25%Bi.

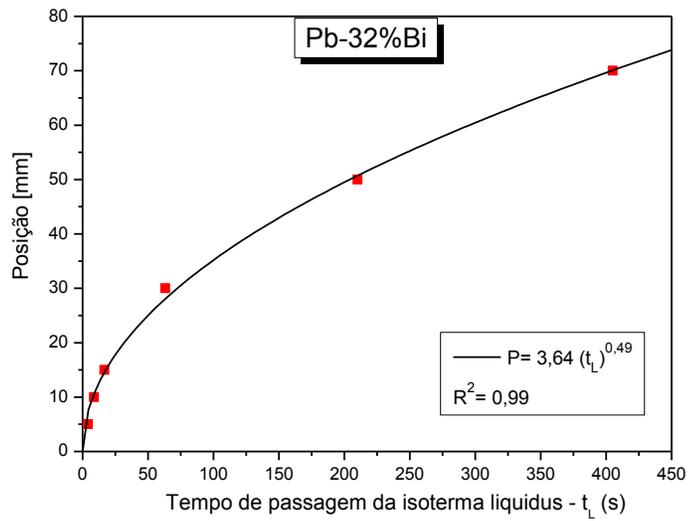


Figura 4.11 – Curva Posição x Tempo de passagem da isoterma *liquidus* da liga Pb-32%Bi.

A partir das funções de potência representativas dos pontos experimentais na forma $P = A.(t_L)^b$, devidamente derivadas em função do tempo, obtêm-se os valores para as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), ou seja, $V_L = \frac{dP}{dt}$. Os valores dos tempos experimentais de passagem da isoterma *liquidus* foram correlacionados à posição referente àquele tempo, obtendo-se dessa forma as Velocidades da Isoterma *Liquidus* em função da Posição (V_L x P).

Também são apresentadas, para todas as ligas estudadas, as taxas de resfriamento com a posição em relação à interface metal/molde. A taxa de resfriamento (\dot{T}) é determinada considerando-se a inclinação da curva de resfriamento experimental imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* pelos termopares sendo representada por expressões do tipo $\dot{T} = C.(P)^a$.

Os gradientes de temperatura (G_L) foram determinados a partir dos valores das velocidades e taxas de resfriamento, ou seja, $G_L = \frac{\dot{T}}{V_L}$. Cabe mencionar que essa expressão de cálculo de G_L é válida para condições de fluxo de calor unidirecional na solidificação, com transferência de calor no líquido somente por condução térmica. Ou seja, em presença de correntes convectivas significativas no líquido induzidas por diferenças de temperatura ou por segregação de soluto, a relação não se aplica. Na situação experimental da solidificação unidirecional vertical, utilizada no presente trabalho, as temperaturas no líquido crescem a partir da frente de solidificação em direção ao topo do lingote, o que impede que correntes convectivas sejam induzidas por diferenças de temperatura no líquido. Por outro lado, conforme será mostrado na seção 4.2.2, as ligas Pb-Bi não apresentam nenhum tipo particular de macrossegregação, apresentando a composição flutuando ligeiramente em torno da composição nominal da liga ao longo do comprimento do lingote, o que não deve provocar correntes convectivas significativas induzidas por movimentos de soluto.

Analisando-se as Figuras 4.12 a 4.23 observa-se que as curvas apresentam um perfil decrescente para os parâmetros térmicos, à medida que se distancia da interface metal/molde, ou

seja, com o aumento gradativo da resistência térmica associado à crescente camada solidificada, diminuam velocidade, taxa de resfriamento e gradiente térmico.

a) **Liga Pb-9,5%Bi:** para esta liga são apresentadas na Figura 4.12 a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, na Figura 4.13 a taxa de resfriamento e na Figura 4.14 o gradiente de temperatura, todos em função da posição.

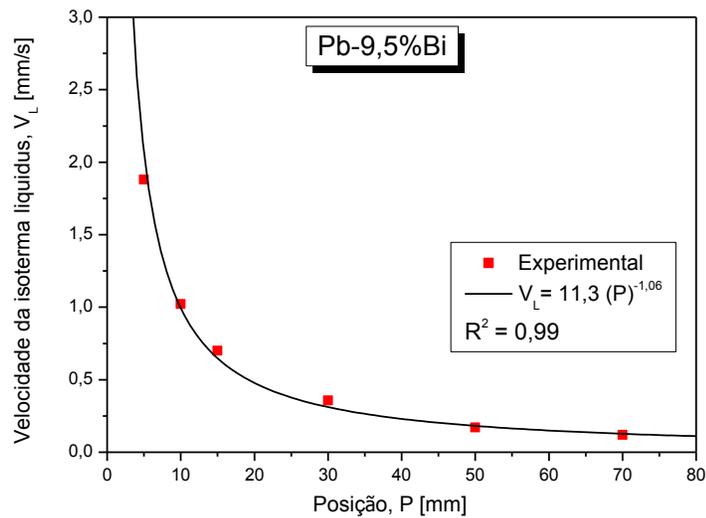


Figura 4.12 - Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição.

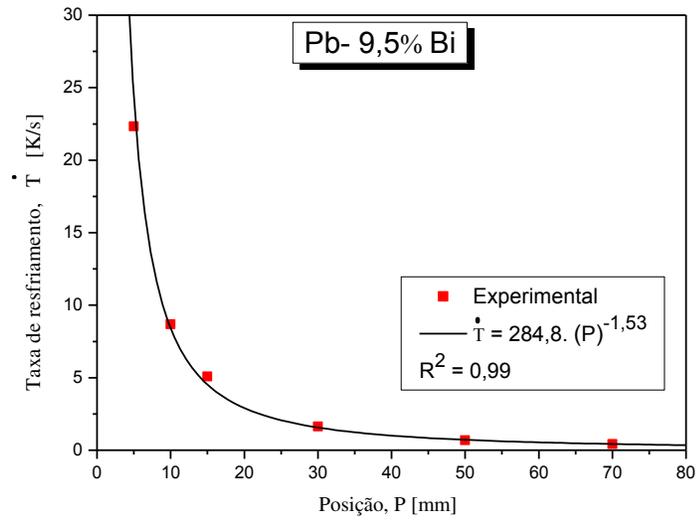


Figura 4.13 - Taxa de resfriamento em função da posição.

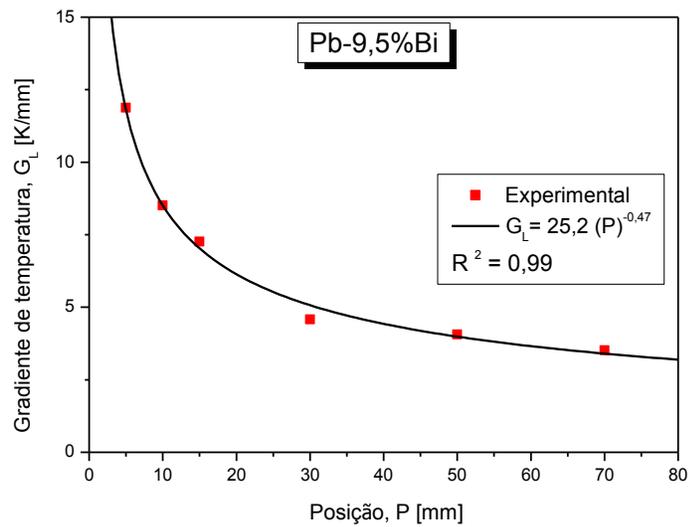


Figura 4.14 - Gradiente de temperatura em função da posição.

b) **Liga Pb-20,5%Bi:** para esta liga são apresentadas na Figura 4.15 a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, na Figura 4.16 a taxa de resfriamento e na Figura 4.17 o gradiente de temperatura, todos em função da posição.

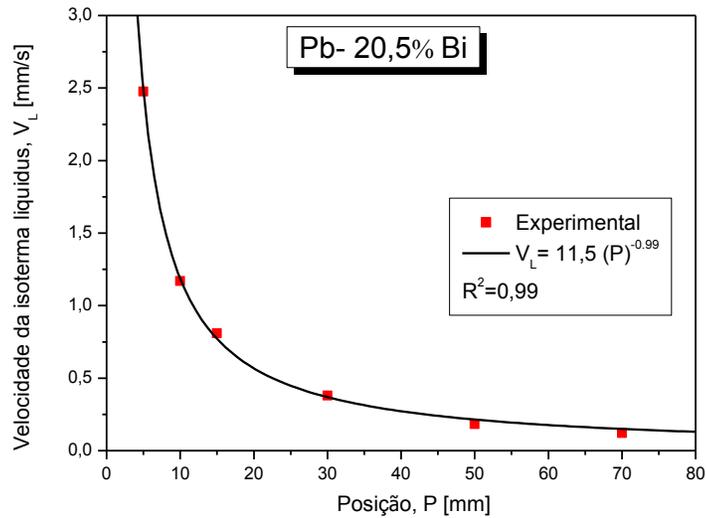


Figura 4.15 - Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição.

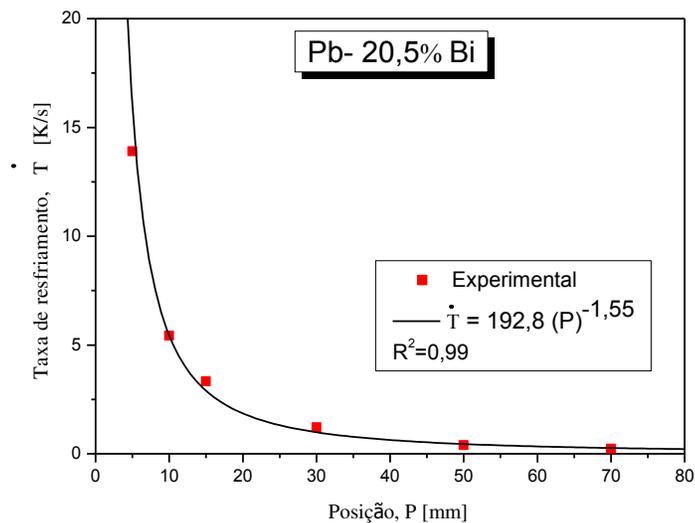


Figura 4.16 - Taxa de resfriamento em função da posição.

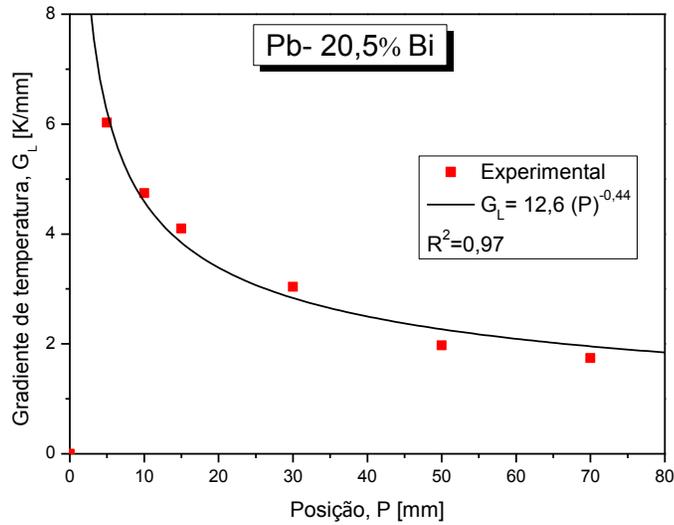


Figura 4.17 - Gradiente de temperatura em função da posição.

c) **Liga Pb-25%Bi:** para esta liga são apresentadas na Figura 4.18 a velocidade de deslocamento da isotema *liquidus*, na Figura 4.19 a taxa de resfriamento e na Figura 4.20 o gradiente de temperatura, todos em função da posição.

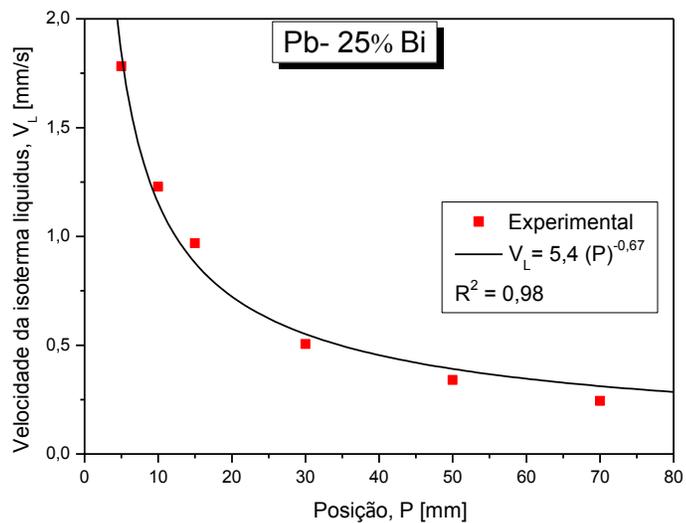


Figura 4.18 - Velocidade de deslocamento da isotema *liquidus* em função da posição.

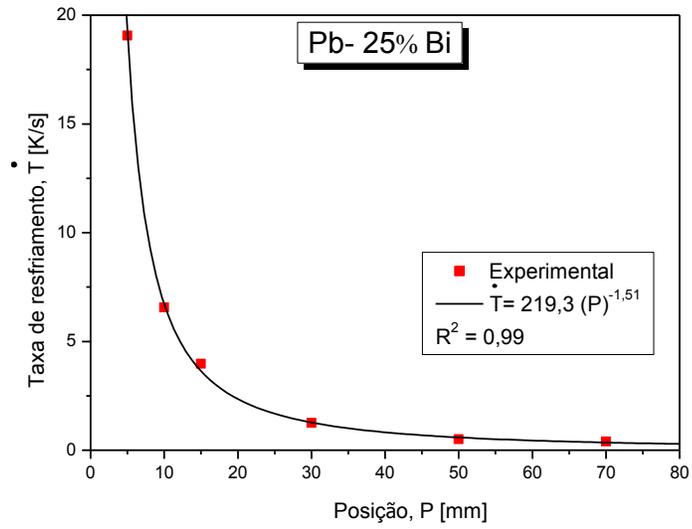


Figura 4.19 - Taxa de resfriamento em função da posição.

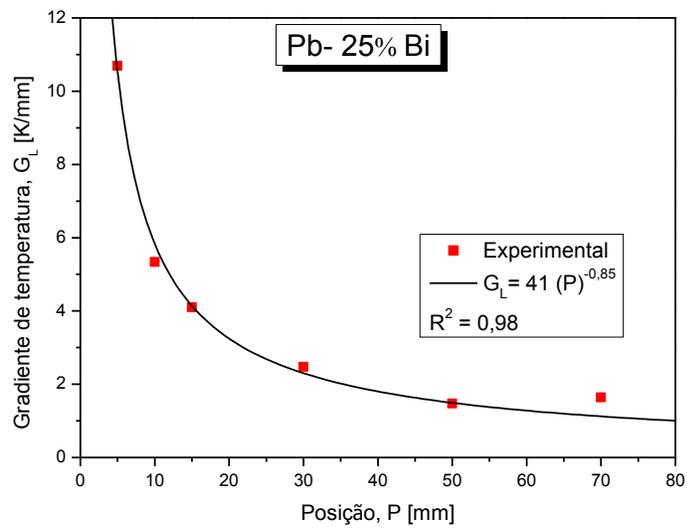


Figura 4.20 - Gradiente de temperatura em função da posição.

d) **Liga Pb-32%Bi:** para esta liga são apresentadas na Figura 4.21 a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, na Figura 4.22 a taxa de resfriamento e na Figura 4.23 o gradiente de temperatura, todos em função da posição.

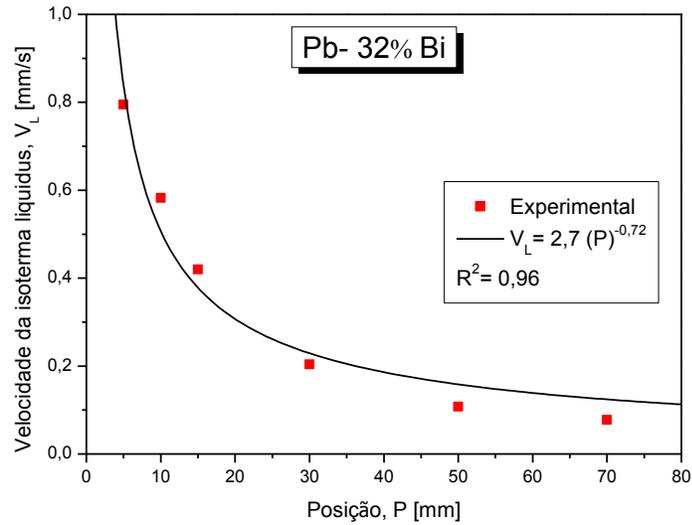


Figura 4.21 - Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição.

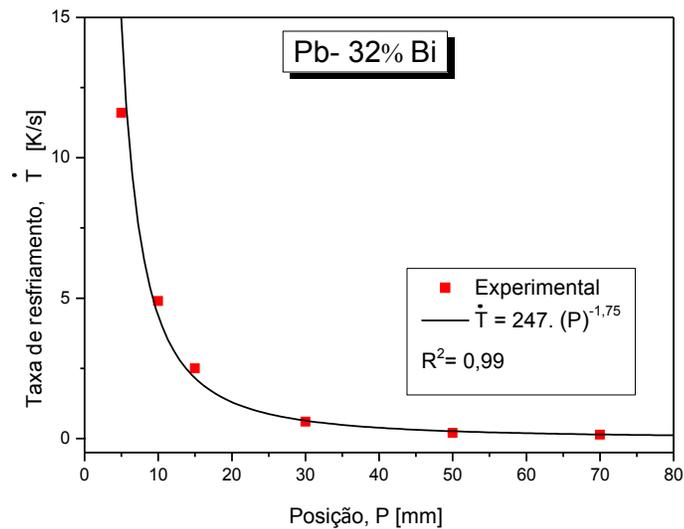


Figura 4.22 - Taxa de resfriamento em função da posição.

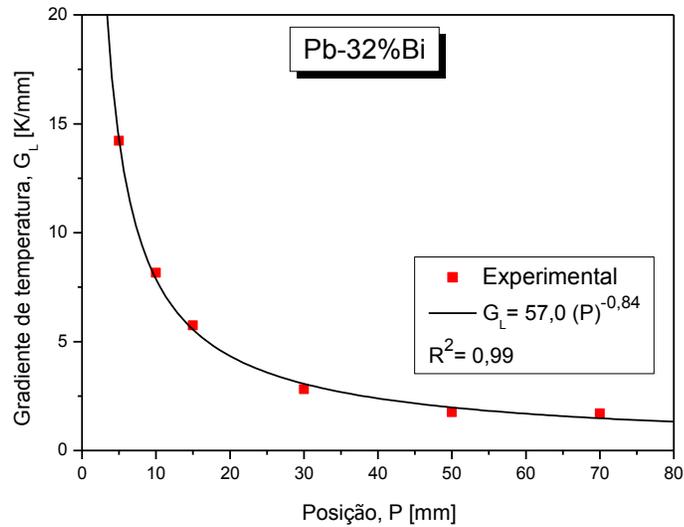


Figura 4.23 - Gradiente de temperatura em função da posição.

4.2 Estruturas de Solidificação obtidas para as ligas estudadas

4.2.1 Macroestruturas

A Figura 4.24 mostra as macroestruturas típicas obtidas após análise metalográfica das ligas Pb-Bi hipoperitéticas; Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e a liga hiperperitética Pb-32%Bi, todas solidificadas na forma vertical ascendente. Observando-se as macroestruturas da Figura 4.24, nota-se que o crescimento colunar prevaleceu ao longo do comprimento dos lingotes, confirmando a direcionalidade de extração de calor a partir da base refrigerada.

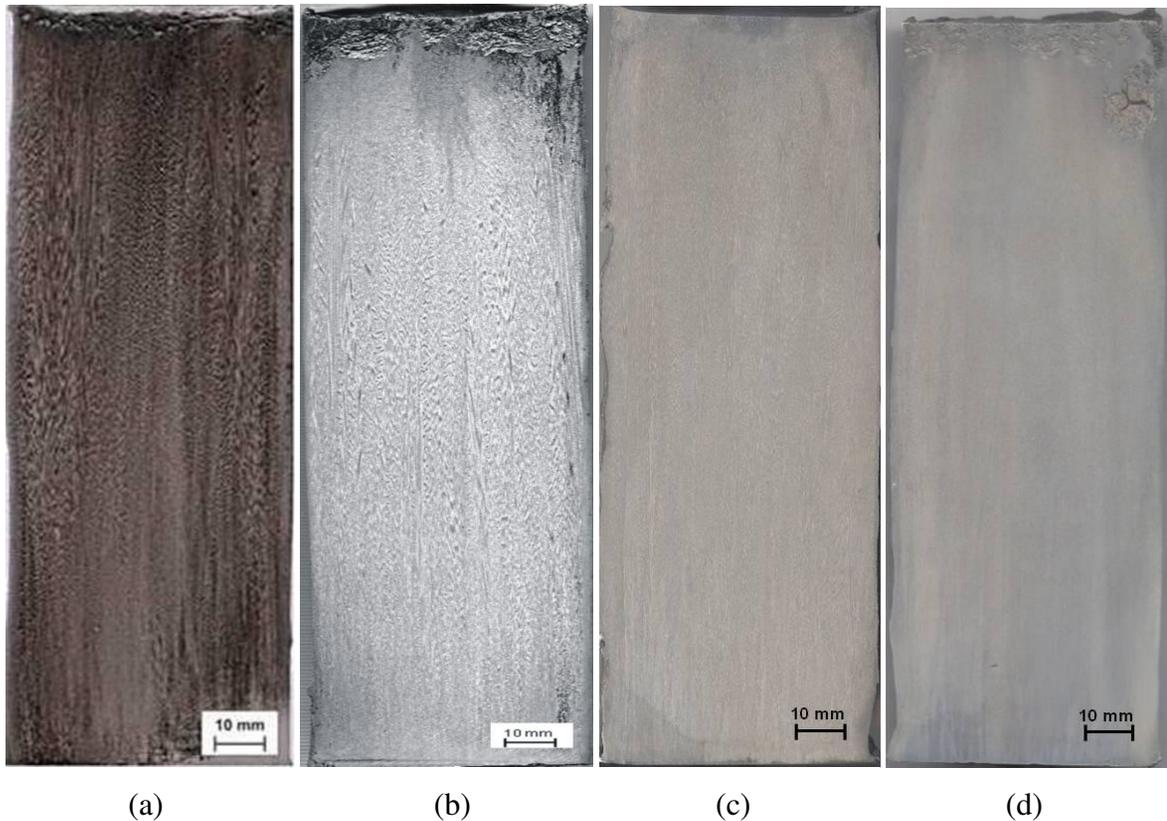


Figura 4.24 - Macroestruturas de ligas do sistema Pb-Bi solidificadas no dispositivo vertical ascendente: (a) liga Pb-9,5%Bi; (b) liga Pb-20,5%Bi; (c) liga Pb-25%Bi; (d) liga Pb-32%Bi.

4.2.2 Macrossegregação

Embora não estivesse no escopo do presente trabalho uma análise detalhada do fenômeno de segregação de ligas peritéticas Pb-Bi é sempre conveniente em trabalhos de solidificação transitória pelo menos uma verificação do comportamento de ligas do sistema estudado quanto ao comportamento em termos de macrossegregação. Em casos em que a segregação inversa venha a ocorrer experimentalmente, é preciso associar a real composição química na região de segregação inversa com os demais resultados térmicos e microestruturais. Nesse sentido, conforme descrito no Capítulo 3, a liga Pb-9,5%Bi foi analisada por Fluorescência de Raios-X para caracterizar a

concentração de soluto ao longo do comprimento do lingote. Foram realizados dois ciclos de medições. O primeiro ciclo consistiu na análise de cada uma das 13 amostras, obtendo-se um valor por amostra. O segundo ciclo consistiu na análise de 11 amostras (até a posição 40 mm), com 3 replicações para cada amostra.

A partir desses resultados conclui-se que houve uma relativa homogeneidade entre os valores obtidos para as amostras analisadas (sem nenhuma evidência de segregação inversa), considerando-se que a dispersão dos valores está dentro da incerteza do processo de análise e medição, o que resultou na composição nominal de 9,5%Bi. A Figura 4.25 apresenta o resultado da análise da distribuição de soluto para a liga Pb-9,5%Bi.

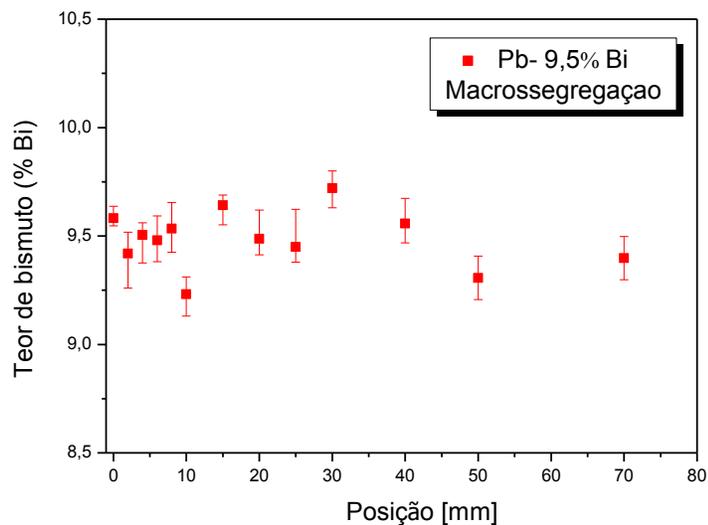


Figura 4.25 – Perfil de concentração de soluto ao longo do comprimento do lingote para a liga Pb-9,5%Bi.

4.2.3 Microestruturas

As microestruturas das ligas investigadas neste trabalho, referentes aos experimentos realizados no Dispositivo de Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente, foram obtidas a partir das secções longitudinais e transversais, para diferentes posições dos lingotes a partir da base refrigerada. Estas microestruturas foram analisadas em microscópios ópticos e programas de análise de imagens. Analisando-se as imagens pode-se verificar o efeito da variação de parâmetros térmicos de solidificação ao longo do comprimento do lingote na microestrutura resultante. As microestruturas obtidas para todas as ligas estudadas apresentaram morfologia dendrítica, independentemente dos parâmetros térmicos e da posição do lingote.

O molde refrigerado à água impõe valores mais altos de taxas de resfriamento próximas à base do lingote e um perfil decrescente desse parâmetro ao longo do comprimento do lingote, devido ao aumento da resistência térmica da camada solidificada com o aumento da distância a partir da base do lingote (ROCHA, 2003). Essa influência se reflete na microestrutura das ligas analisadas, com espaçamentos menores na base do lingote e maiores na medida em que se aproxima do topo do lingote, considerando-se a respectiva morfologia encontrada para cada liga (SILVA, 2011).

As Figuras 4.26 a 4.33 apresentam as microestruturas das ligas Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi solidificadas no Dispositivo de Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente. Para cada posição analisada são apresentados os parâmetros térmicos associados aos valores experimentais dos espaçamentos dendríticos primários e secundários.

Os experimentos de solidificação realizados no forno tubular vertical em condições de baixas taxas de extração de calor (resfriamento lento-RL), para as ligas Pb-9,5%Bi, Pb-25%Bi e Pb-32%Bi, produziram lingotes dos quais as microestruturas obtidas são apresentadas nas Figuras 4.34 a 4.39. Estas microestruturas foram obtidas a partir das secções transversais dos lingotes dos quais foram seccionadas pelo menos quatro amostras a partir da extremidade inferior do lingote. Nessas figuras também são apresentadas as taxas de resfriamento e os correspondentes espaçamentos dendríticos.

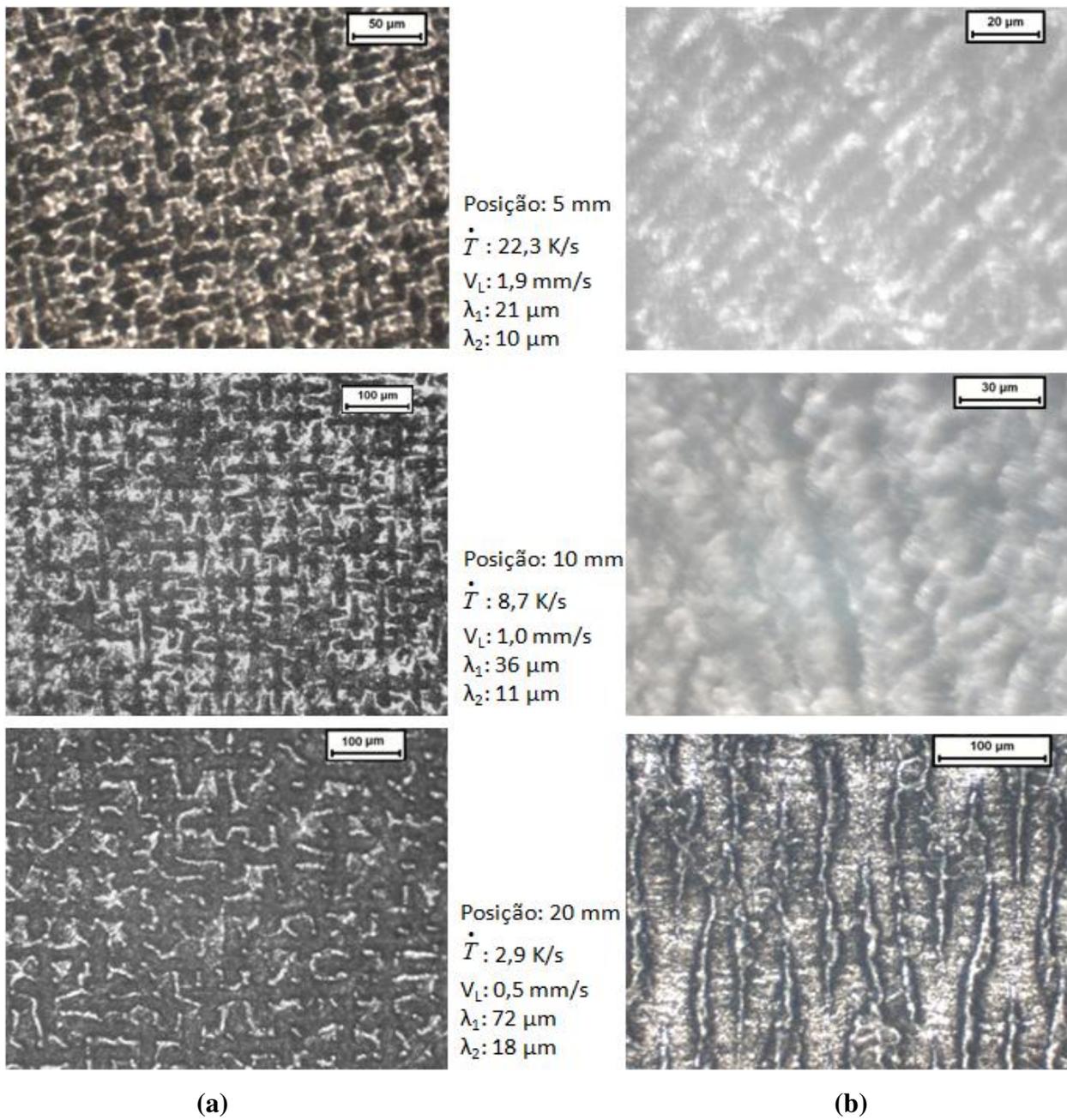


Figura 4.26 - Microestruturas da liga Pb-9,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 10 mm e 20 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

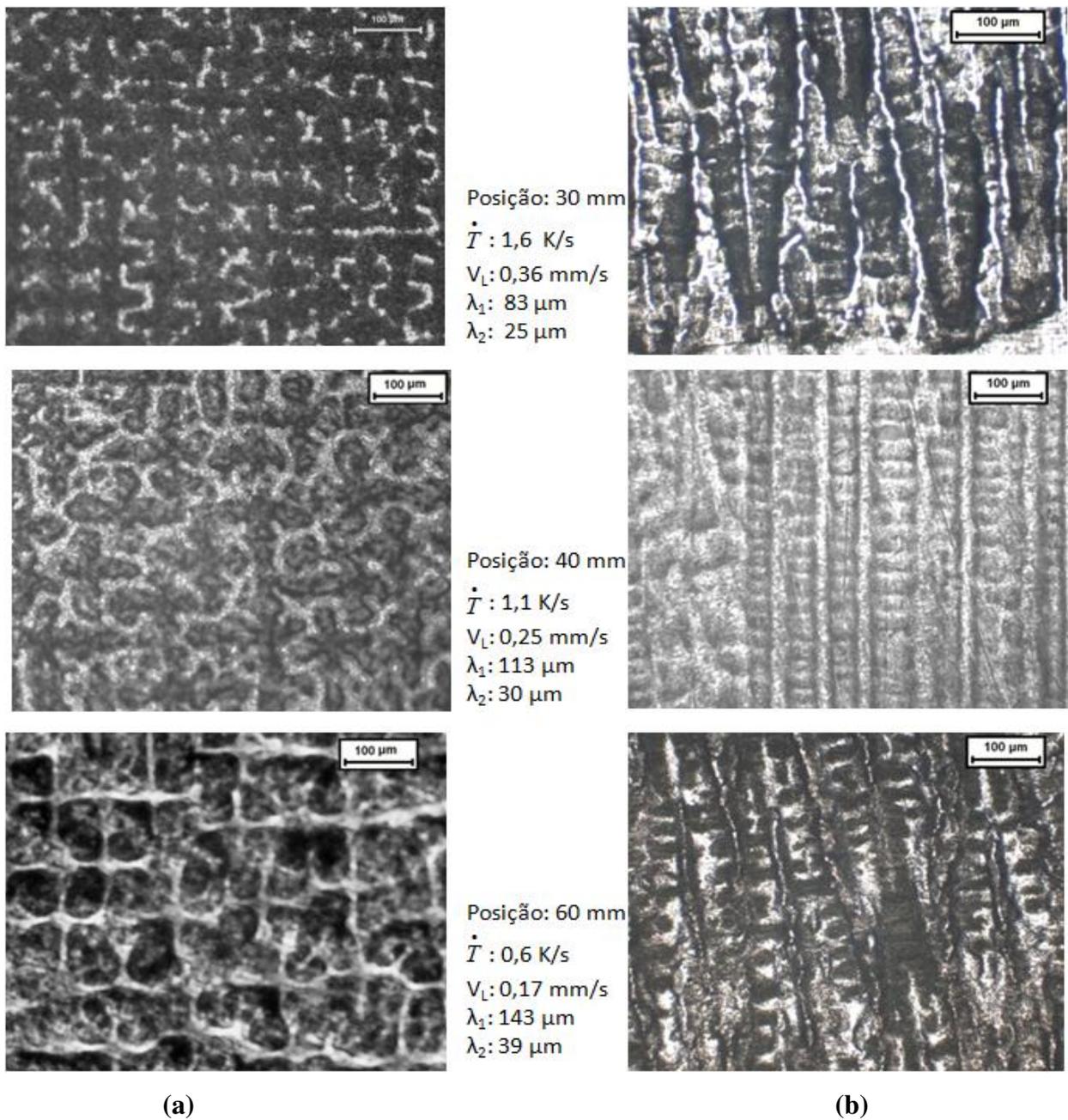


Figura 4.27 - Microestruturas da liga Pb-9,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 30 mm, 40 mm e 60 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

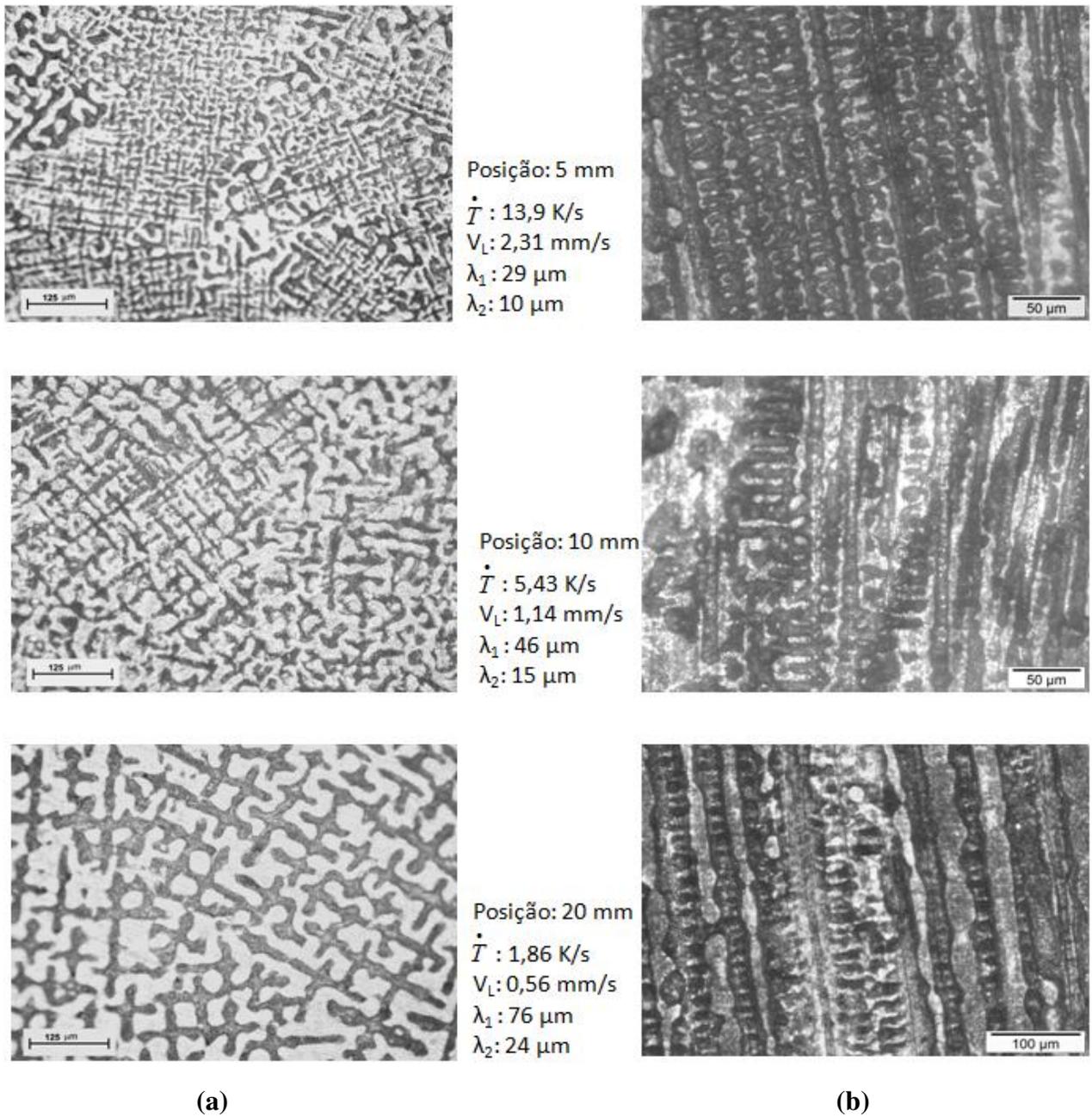


Figura 4.28 - Microestruturas da liga Pb-20,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 10 mm e 20 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

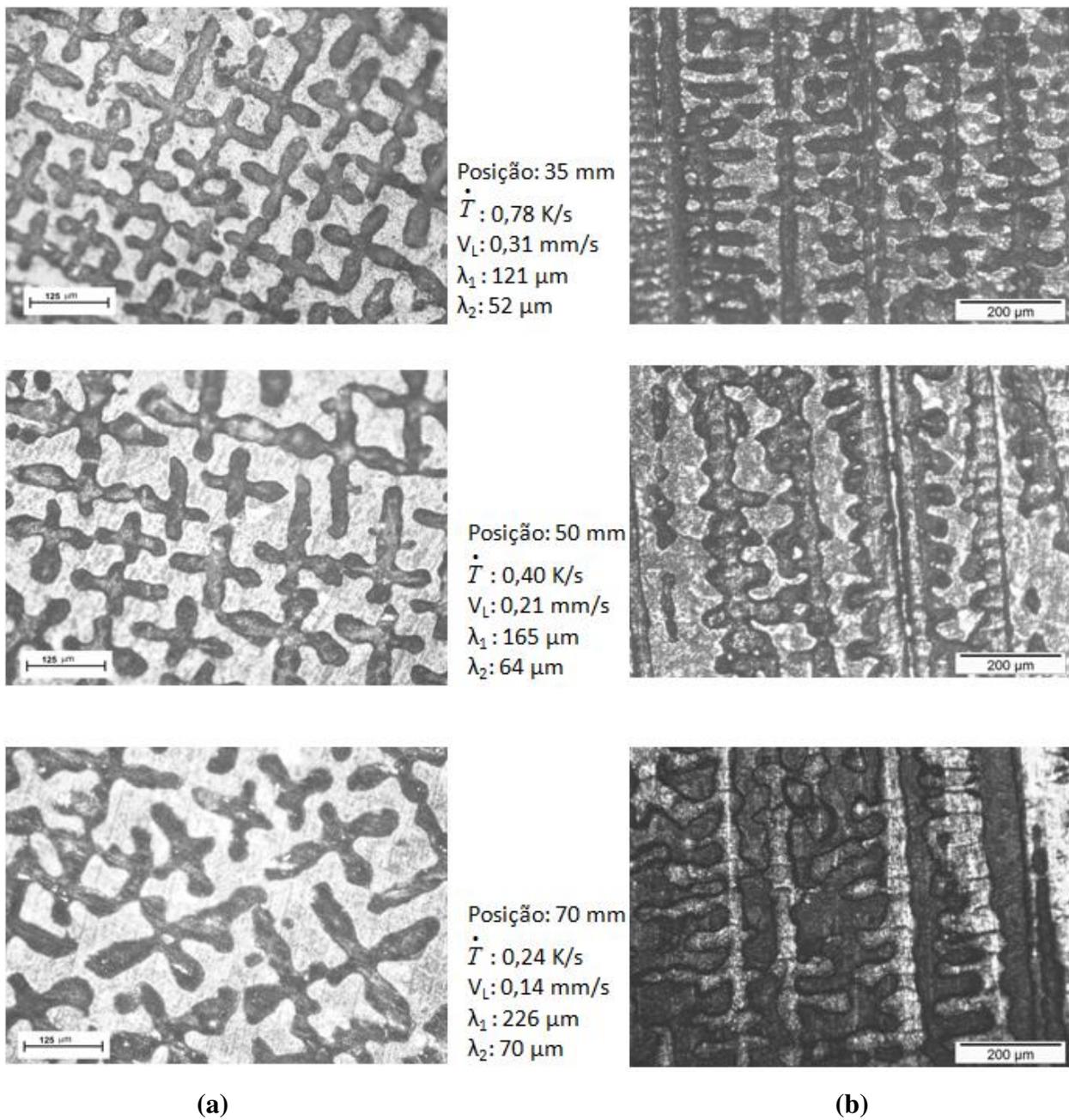


Figura 4.29 - Microestruturas da liga Pb-20,5%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 35 mm, 50 mm e 70 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

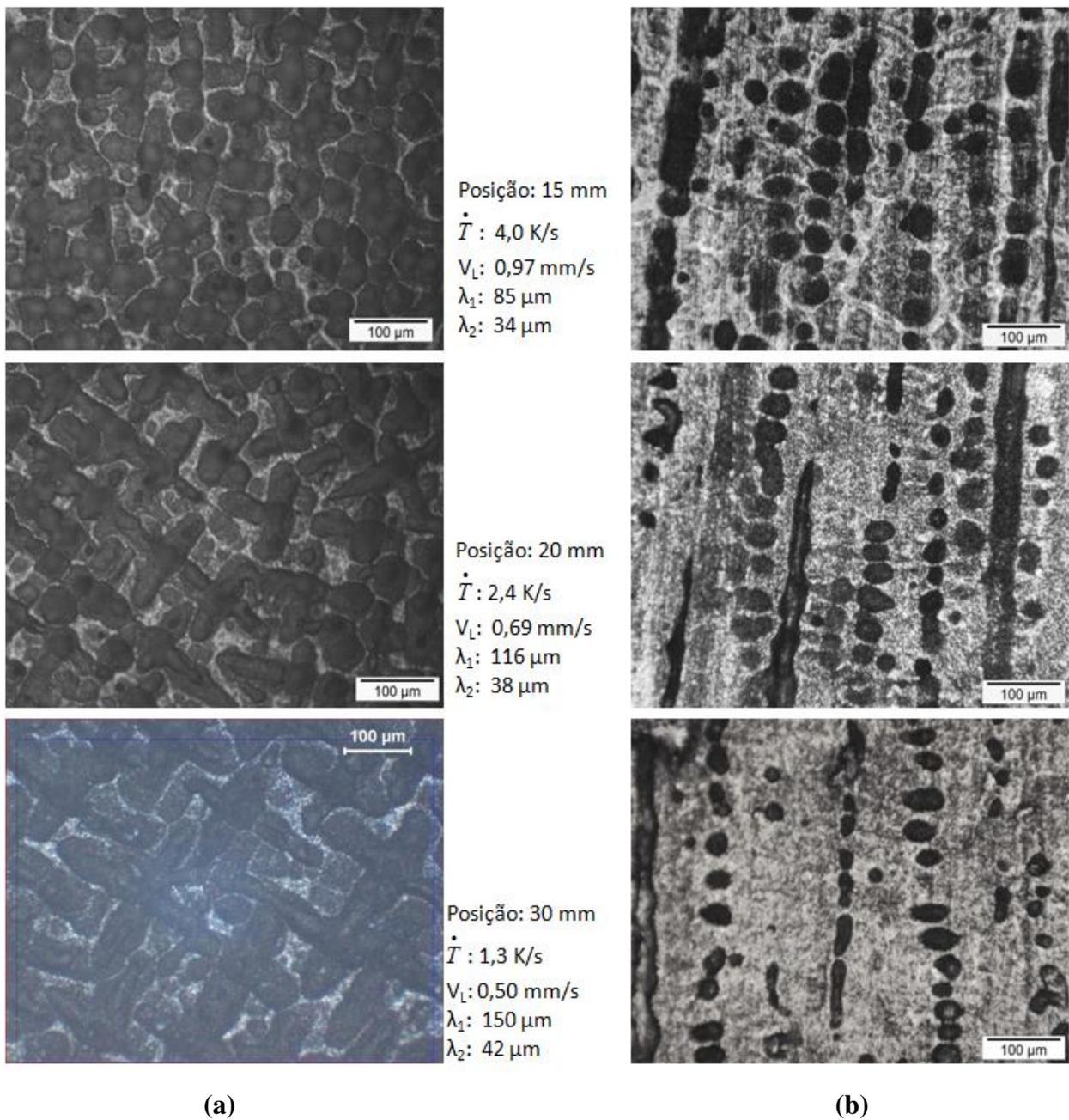


Figura 4.30 - Microestruturas da liga Pb-25%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 15 mm, 20 mm e 30 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

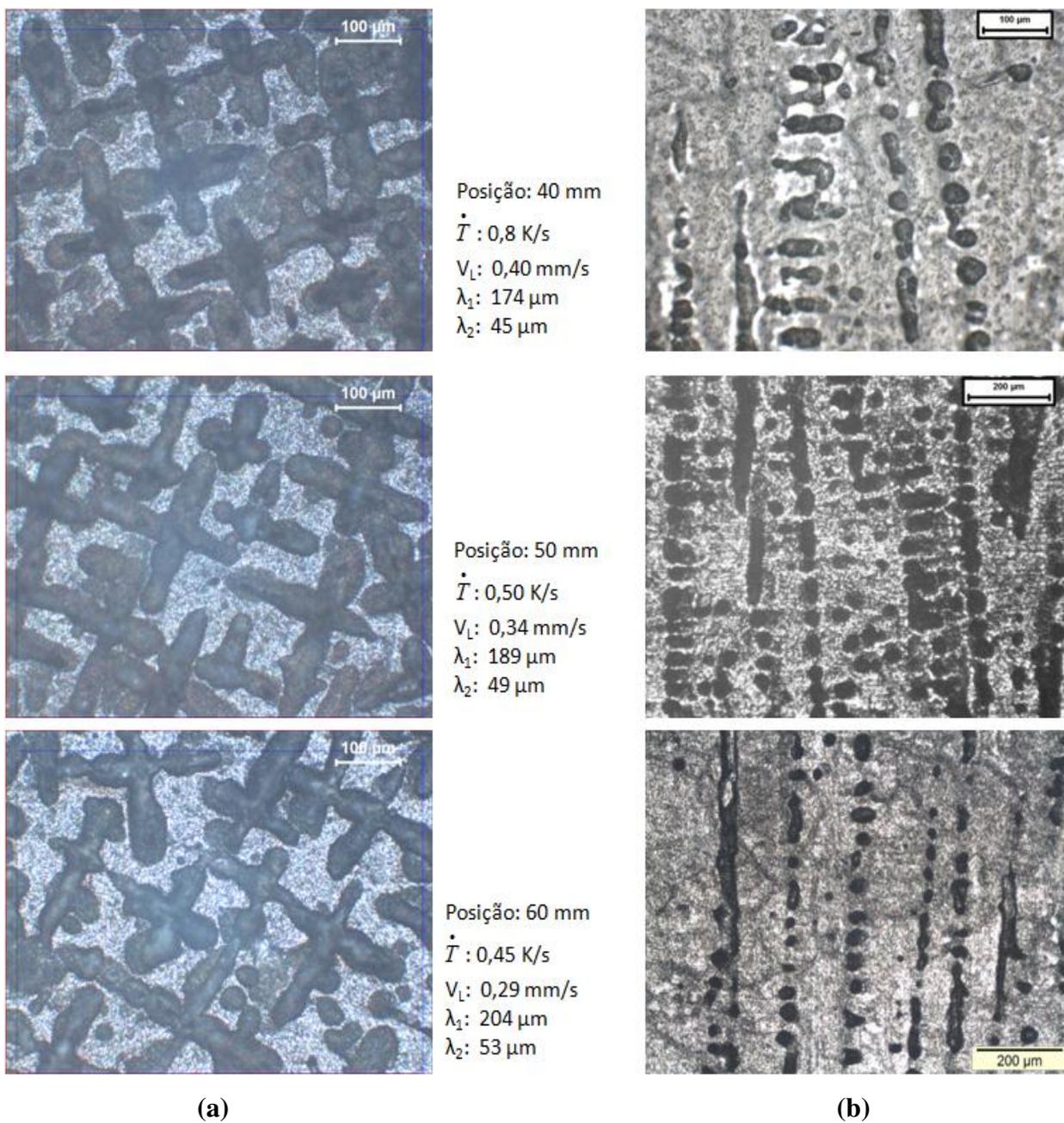


Figura 4.31 - Microestruturas da liga Pb-25%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 40 mm, 50 mm e 60 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

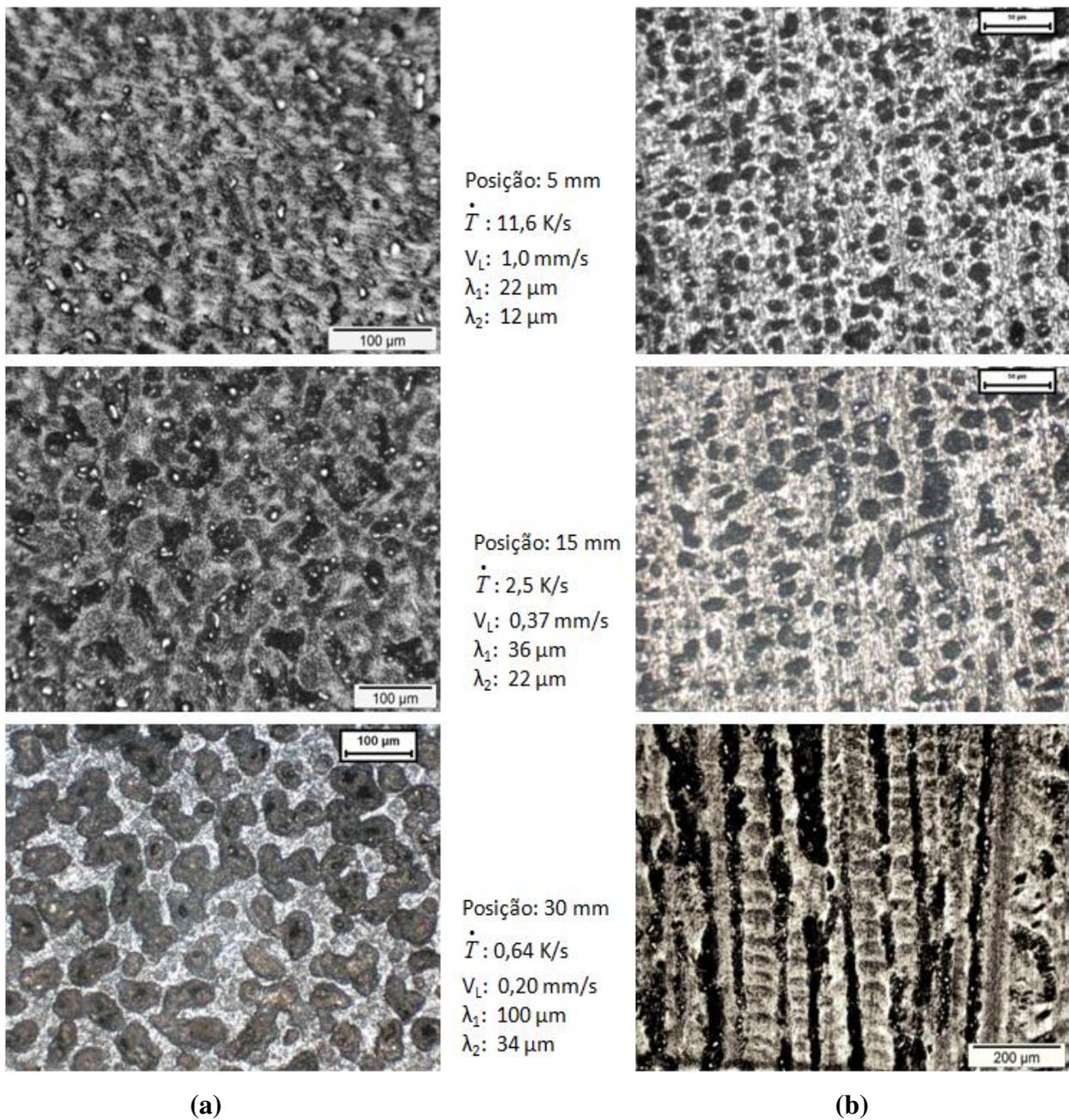


Figura 4.32 - Microestruturas da liga Pb-32%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 15 mm e 30 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

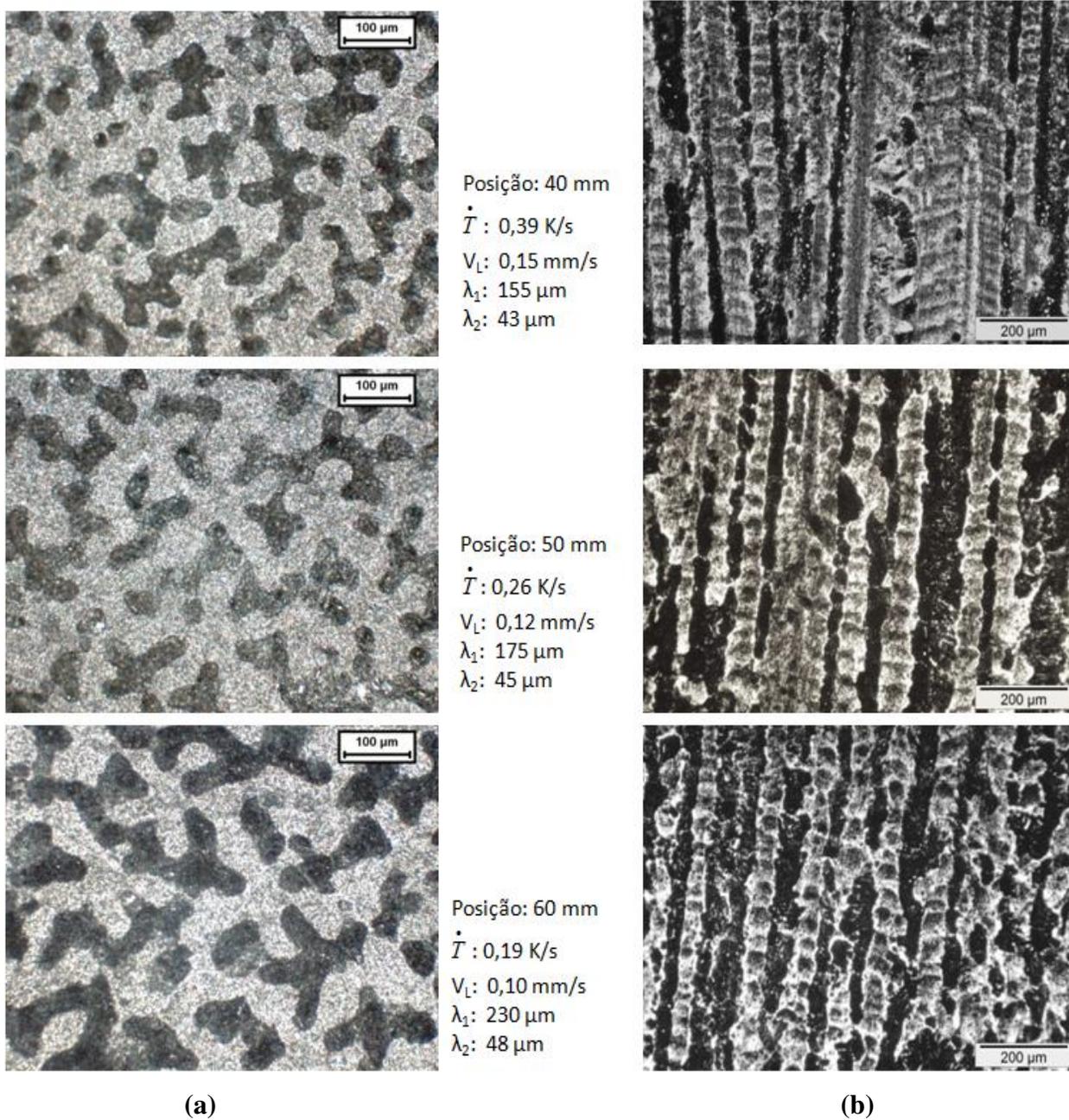


Figura 4.33 - Microestruturas da liga Pb-32%Bi. Posições em relação à interface metal/molde: 40 mm, 50 mm e 60 mm. a) seção transversal e b) seção longitudinal.

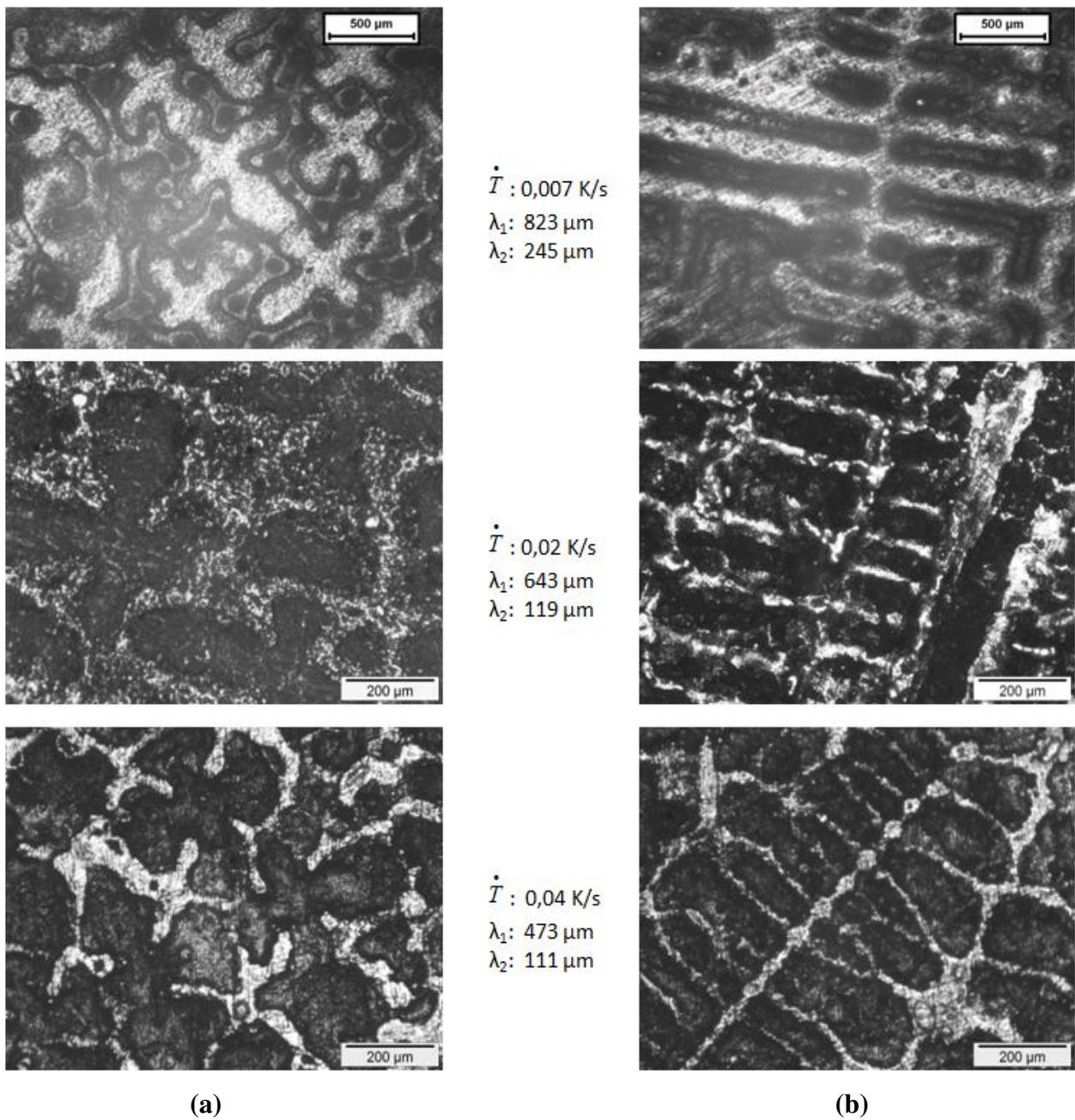


Figura 4.34 - Microestruturas da liga Pb-9,5%Bi solidificadas em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. a) espaçamento dendrítico primário e b) espaçamento dendrítico secundário.

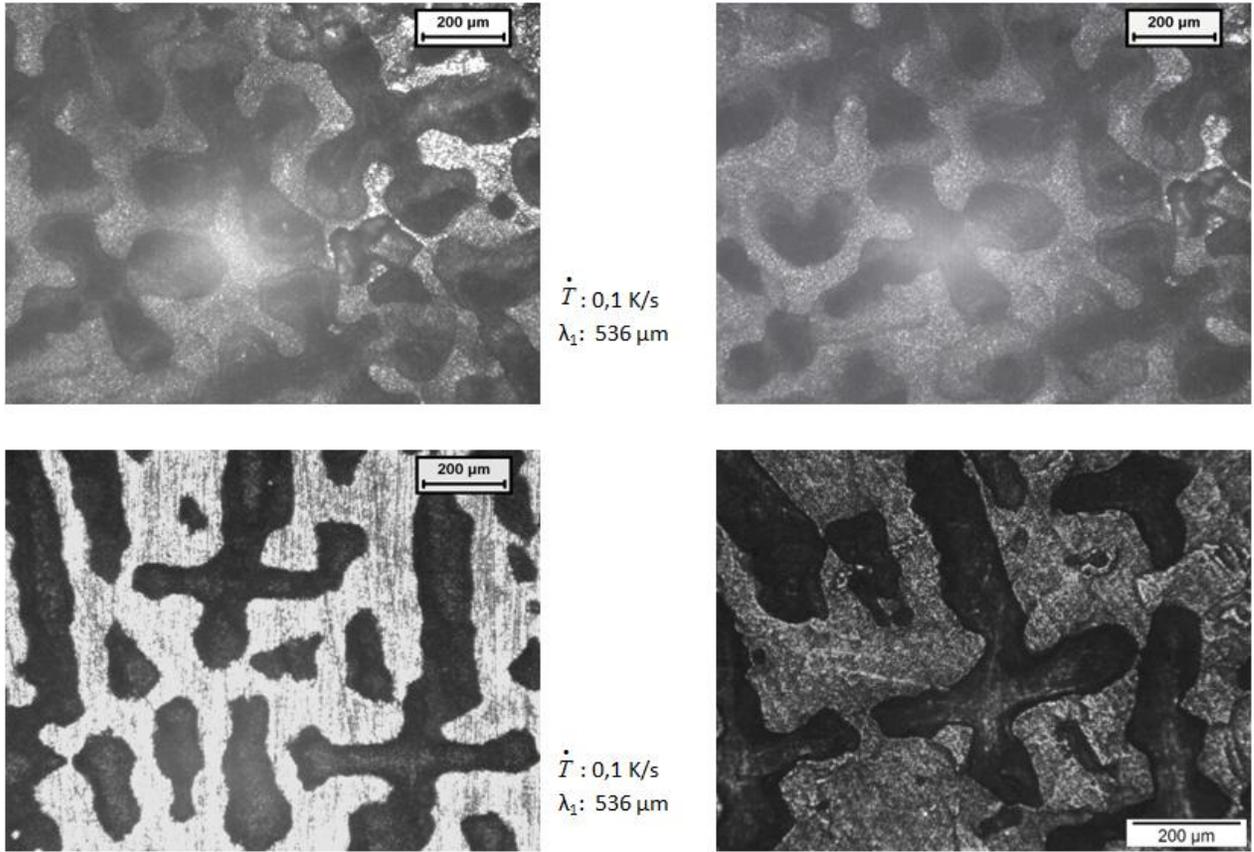


Figura 4.35 - Microestruturas da liga Pb-25%Bi solidificada em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,1 K/s.

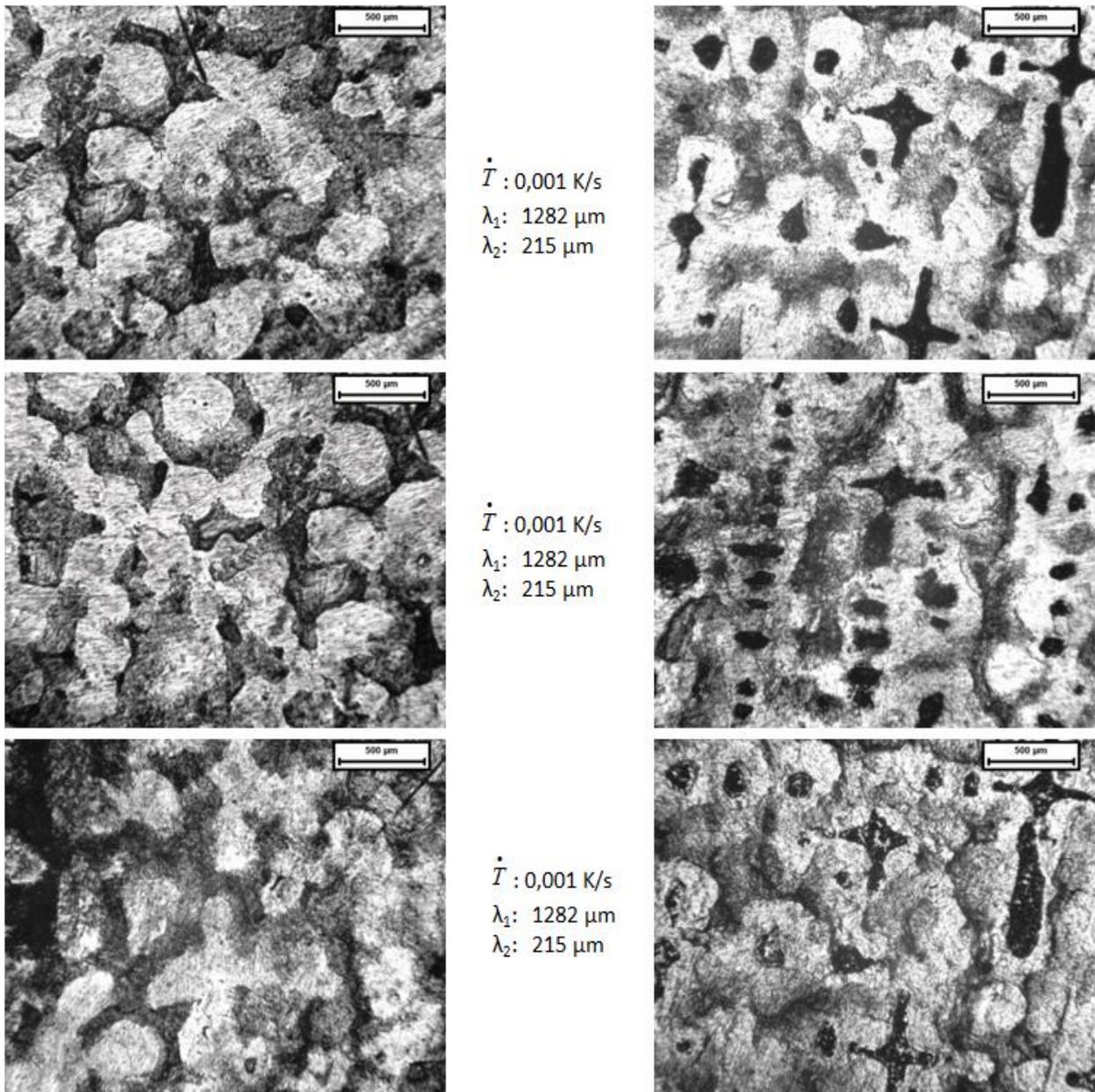


Figura 4.36 - Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificada em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,001 K/s.

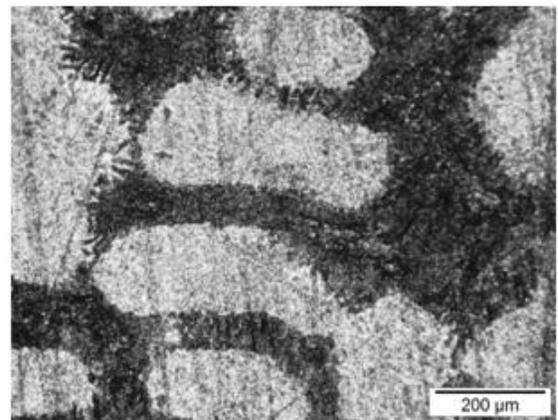
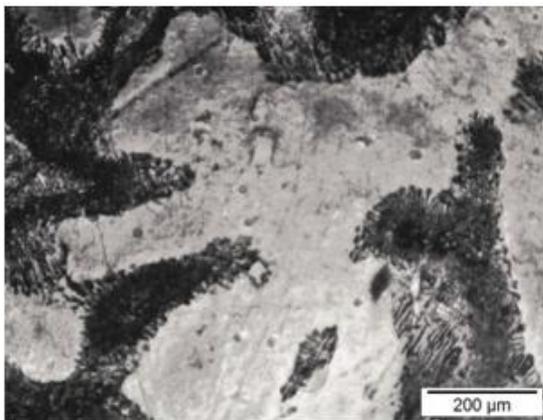
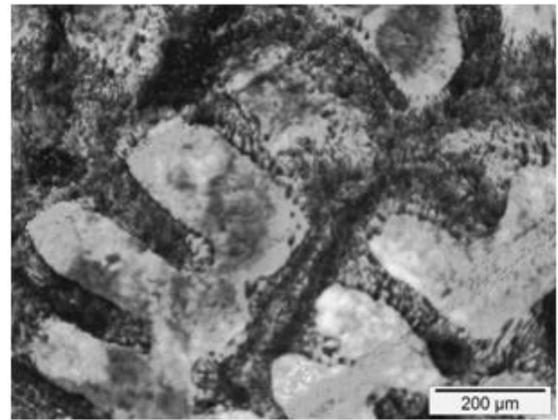
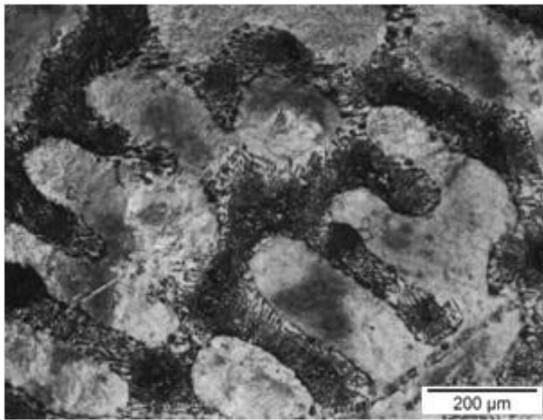


Figura 4.37 - Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificada em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,002 K/s.

Para a liga Pb-32%Bi, solidificada com taxa de resfriamento de 0,002 K/s, não foi possível determinar os valores médios dos espaçamentos dendríticos primários e secundários. Uma quantidade maior de experimentos e conseqüentemente, um maior número de medições são necessários para se obter valores médios consistentes desses espaçamentos.

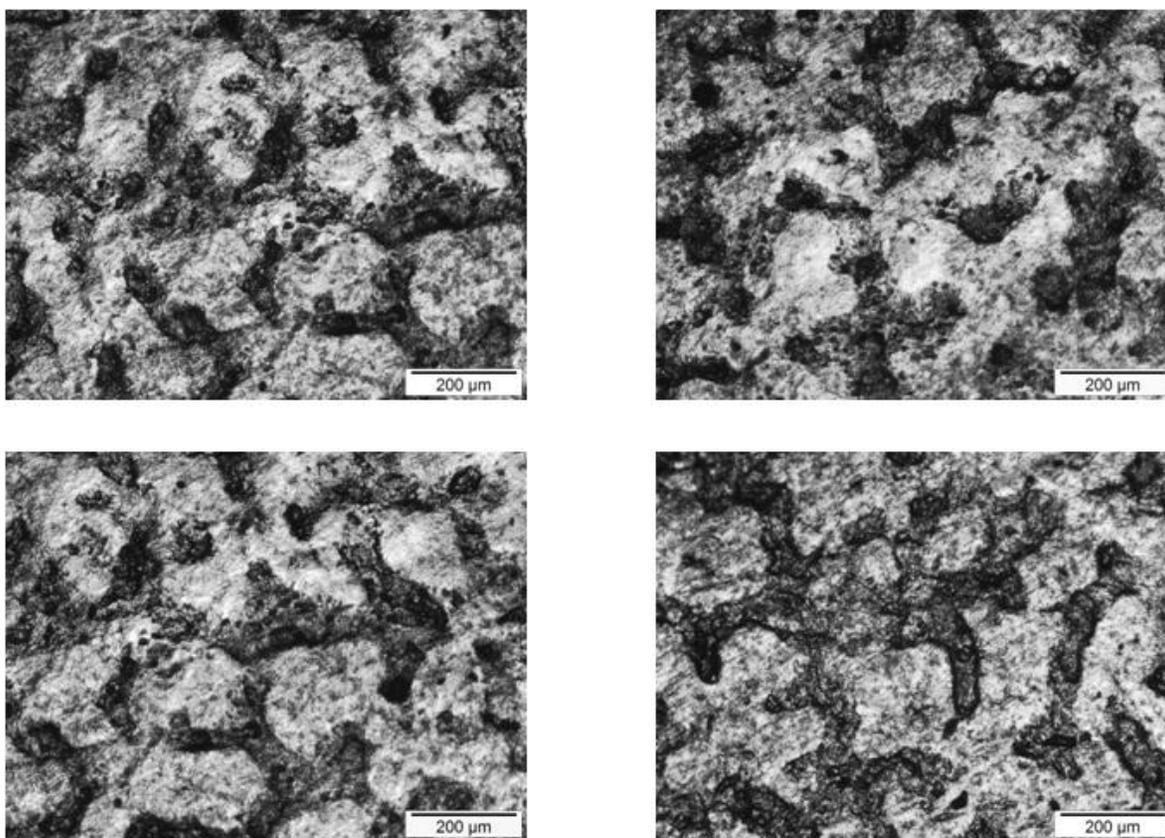


Figura 4.38 - Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificada em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,01 K/s.

Para a liga Pb-32%Bi, solidificada com taxa de resfriamento de 0,01 K/s, não foi possível determinar os valores médios dos espaçamentos dendríticos primários e secundários. Uma quantidade maior de experimentos e consequentemente, um maior número de medições são necessários para se obter valores médios consistentes desses espaçamentos.

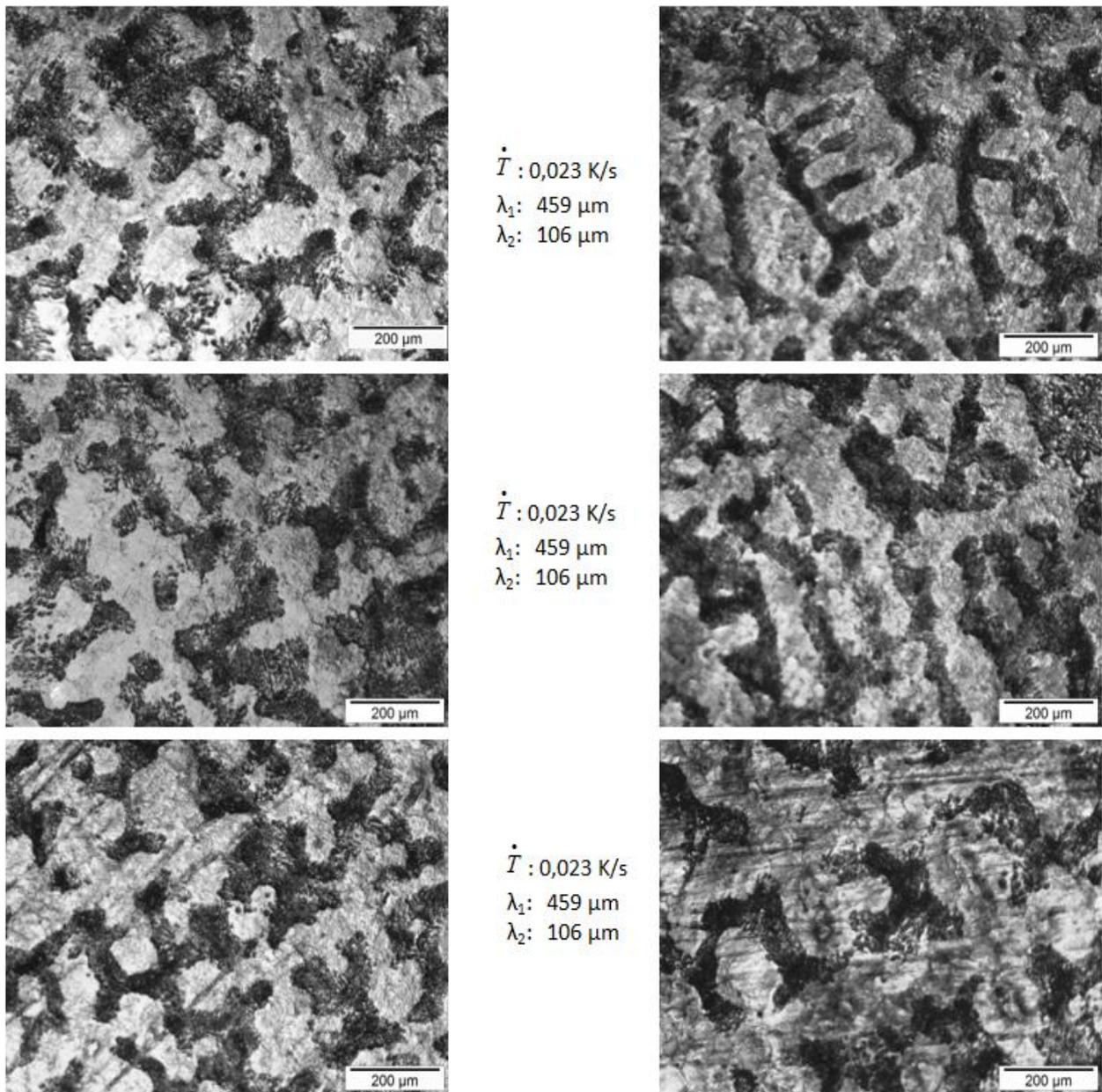


Figura 4.39 - Microestruturas da liga Pb-32%Bi solidificada em condições de resfriamento lento (RL) em forno tubular vertical. Taxa de resfriamento: 0,023 K/s.

As ligas solidificadas no Dispositivo de Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente apresentaram microestruturas caracterizadas por uma morfologia dendrítica, ao longo dos lingotes, conforme mostrado nas Figuras 4.26 a 4.33. As microestruturas são formadas por uma estrutura dendrítica rica em Pb envolta por uma fase rica em Bi. Os espaçamentos dendríticos mostraram-se suficientemente nítidos de maneira a permitir sua apropriada medição e caracterização ao longo do comprimento dos lingotes. Parâmetros térmicos elevados são geralmente associados a uma distribuição mais homogênea da estrutura rica em Bi em função dos menores espaçamentos interdendríticos. Para todas as ligas, observou-se um aumento dos espaçamentos dendríticos primários e secundários a partir da base refrigerada em direção ao topo dos lingotes. Uma análise comparativa entre os parâmetros térmicos experimentais obtidos para as diferentes ligas analisadas em posições similares ao longo dos lingotes é uma tarefa complexa, já que cada liga possui diferentes propriedades termofísicas e intervalos de solidificação, bem como distintas fronteiras de solidificação, caracterizadas pela temperatura *liquidus* de cada liga. A molhabilidade de cada liga em relação à chapa molde de aço carbono utilizada no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente também varia para cada liga e é normalmente caracterizada através de coeficientes de transferência de calor metal/molde. Esses coeficientes são normalmente determinados por técnicas apoiadas em simulações numéricas da solidificação e resultados de curvas de resfriamento experimentais. Entretanto, até o momento não foram desenvolvidos modelos numéricos de solidificação aplicáveis a ligas peritéticas, o que impossibilita a determinação desses coeficientes para os experimentos desenvolvidos no presente trabalho. De qualquer forma, uma comparação entre valores de taxas de resfriamento para a posição correspondente ao termopar mais próxima da base refrigerada, mostra que a maior taxa foi alcançada para a liga Pb-9,5%Bi, em torno de 22,3 K/s e a menor taxa de resfriamento nessa posição associada à liga Pb-32%Bi que foi da ordem de 11,6 K/s.

Conforme relatado no Capítulo 2 - Revisão da Literatura, Hu et al. (2009; 2010) realizaram experimentos de solidificação unidirecional de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi (com composições de 26%Bi, 28%Bi, 30%Bi e 34%Bi), em condições estacionárias de transferência de calor, com os parâmetros de velocidade de crescimento variando de 5 $\mu\text{m/s}$ a 500 $\mu\text{m/s}$ e

gradiente de temperatura constante a 20 K/mm. Os autores observaram que a morfologia das microestruturas apresentou-se em bandas, células e dendritas de fase α primária envolvidas por uma matriz de fase β peritética e também confirmaram que com o aumento na velocidade de crescimento ocorreu uma diminuição no espaçamento dendrítico primário.

Brody e David (1979) estudaram a solidificação controlada de ligas do sistema Pb-Bi com composições de 20%Bi a 35%Bi que foram solidificadas com valores de G/V variando de $0,48 \times 10^6$ Ks/cm² a $4,58 \times 10^6$ Ks/cm². Neste estudo foi obtida uma variedade de microestruturas, porém estruturas dendríticas ramificadas com morfologia do tipo placas (estrutura fase α + fase β) foram observadas para baixos valores de G/V ($0,48 \times 10^6$ Ks/cm²). Para altos valores de G/V ($4,58 \times 10^6$ Ks/cm²), apesar do predomínio da fase α primária, as dendritas não estão ramificadas e a fase β parece formar-se na interface plana.

Tiwari *et al.* (1970) estudaram ligas peritéticas do sistema Pb-Bi com composições 15%Bi, 26%Bi e 37%Bi, utilizando diferentes técnicas e condições de solidificação tais como, resfriamento em equilíbrio, resfriamento em forno, resfriamento ao ar, resfriamento com água, resfriamento muito rápido (*splat-cooling*). Os pesquisadores também concluíram que a morfologia da microestrutura depende do gradiente de temperatura e da taxa de resfriamento. Nesses experimentos foi observado que com o aumento da taxa de resfriamento, em condições extremas de não-equilíbrio, cristais de β podem nuclear e crescer como resultado da reação peritética e/ou solidificação direta. Nas condições de solidificação com refrigeração a água, resfriamento em forno e resfriamento muito rápido, as microestruturas obtidas para a liga Pb-15%Bi foram dendríticas e mais refinadas para taxas de resfriamento maiores. Nessas três condições de solidificação as fases obtidas foram α + β , para ambas as análises de microscópio de Raios-X (sendo a fase α constituída por solução sólida de Bi em Pb; e fase β a fase intermediária, identificada na região imediatamente abaixo do ponto de composição peritética). Para a liga Pb-26%Bi, nas condições de solidificação em processo de refrigeração à água e muito rápido, o mesmo resultado foi constatado na análise por microscópio, ou seja, presença de fases α + β . Para o processo de solidificação com resfriamento em forno desta liga e posterior análise em

microscópio, as fases identificadas foram $\alpha + \beta + E$ (sendo E a mistura eutética de β e ϵ). Porém na análise por Raios-X as microestruturas verificadas, para esses três processos de solidificação, foram $\alpha + \beta + \epsilon$ (sendo a fase ϵ contida por solução sólida de Pb em Bi). Os estudos realizados por Shcherbakov *et al.* (1974), em condições de moderado e alto valor de G/V para a liga Pb-26%Bi, apresentaram resultados muito similares aos de Tiwari et al. (1970). As microestruturas se caracterizaram por morfologia dendrítica (ramificada ou não) e as fases identificadas também formam uma mistura de $\alpha + \beta$ (α é a solução sólida rica em Pb e β é o produto peritético).

4.3 Correlações entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais

As Figuras 4.40 a 4.43 apresentam os valores médios dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e secundários (λ_2), medidos para as ligas hipoperitéticas, Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e hiperperitética Pb-32%Bi. O resultado das medições dos espaçamentos dendríticos permitiu determinar as leis de crescimento experimental, correlacionando-as com os parâmetros térmicos de solidificação. Os espaçamentos dendríticos aumentam com a posição (P) a partir da interface metal/molde, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo. Os pontos representam os resultados experimentais, com as respectivas barras de incerteza. As linhas representam um ajuste a esses pontos, sendo expressos como uma função potência e o R^2 é o coeficiente de determinação que indica a qualidade do ajuste da reta aos pontos experimentais.

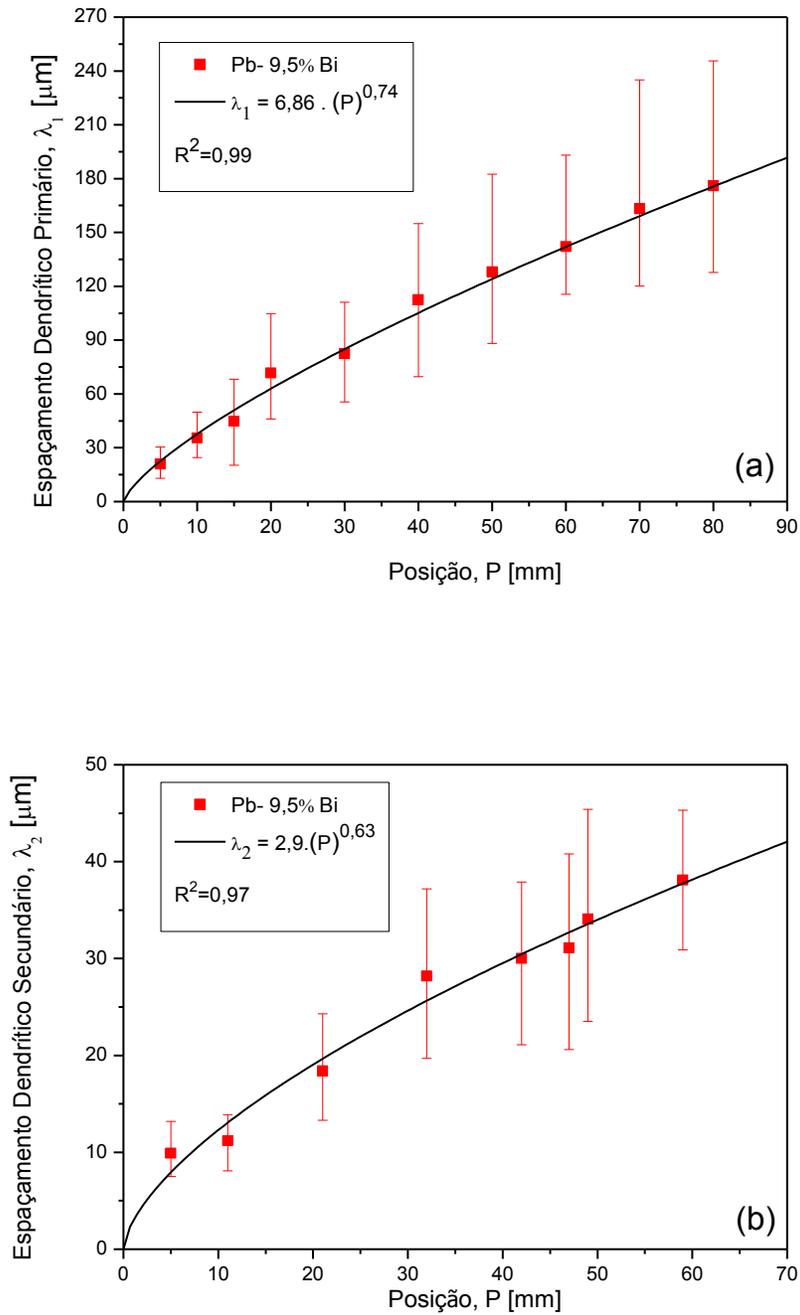


Figura 4.40 - Espaços dendríticos em função da posição para a liga Pb-9,5%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).

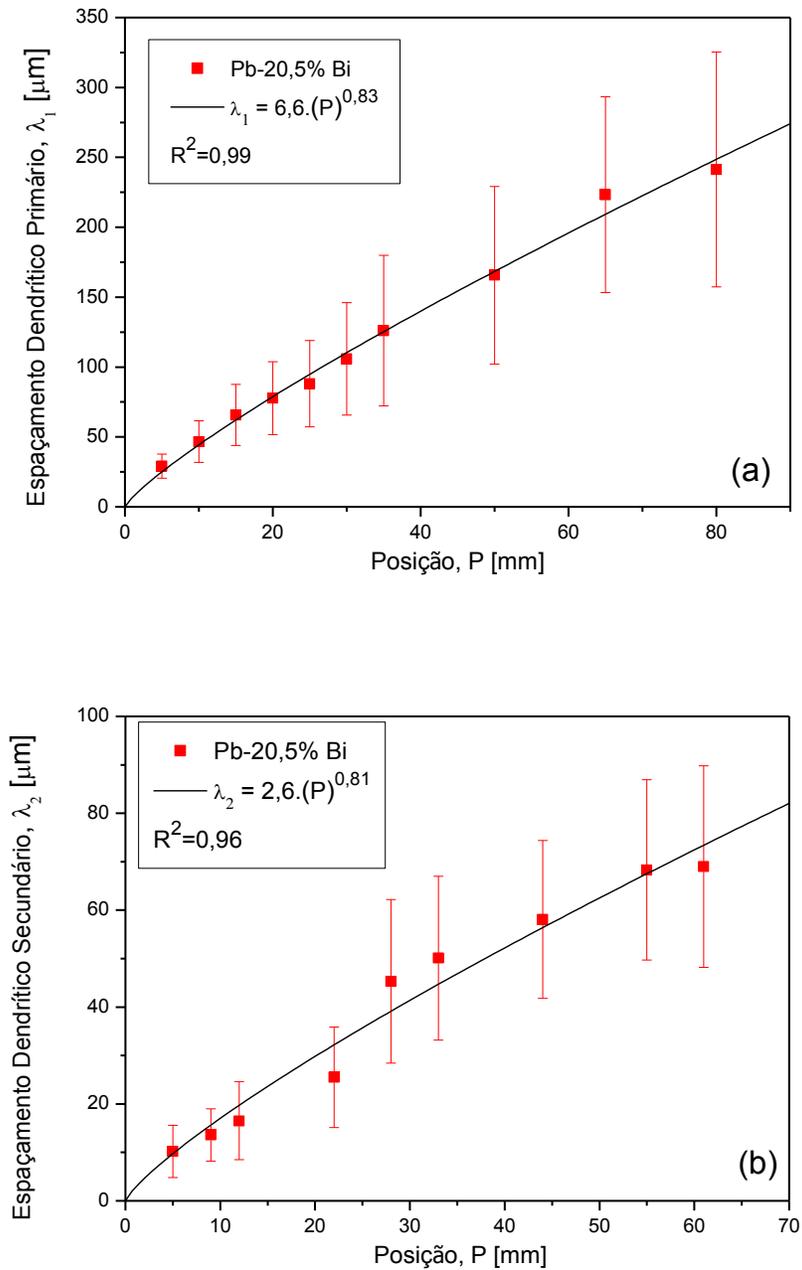


Figura 4.41- Espaçamentos dendríticos em função da posição para a liga Pb-20,5%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).

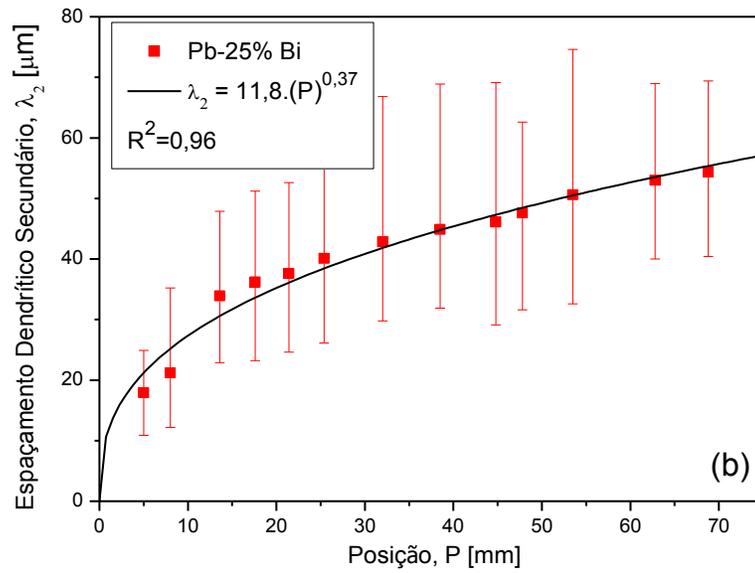
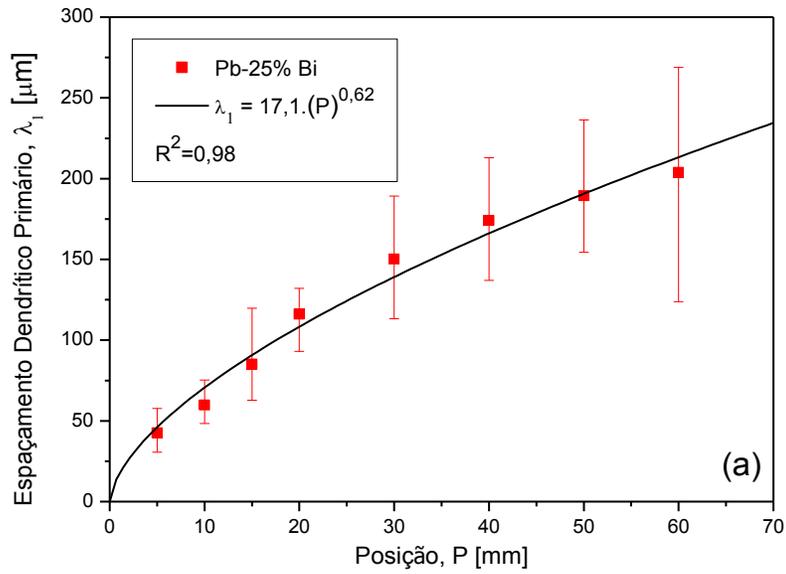


Figura 4.42 - Espaços dendríticos em função da posição para a liga Pb-25%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).

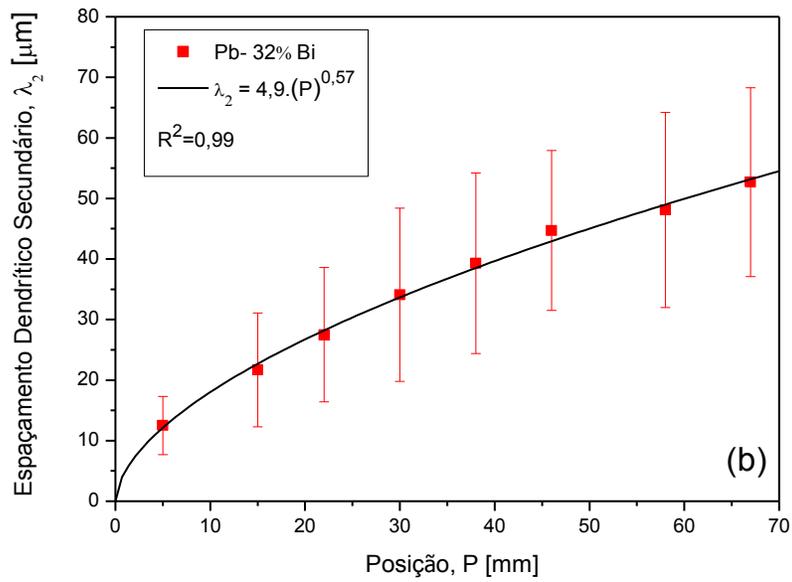
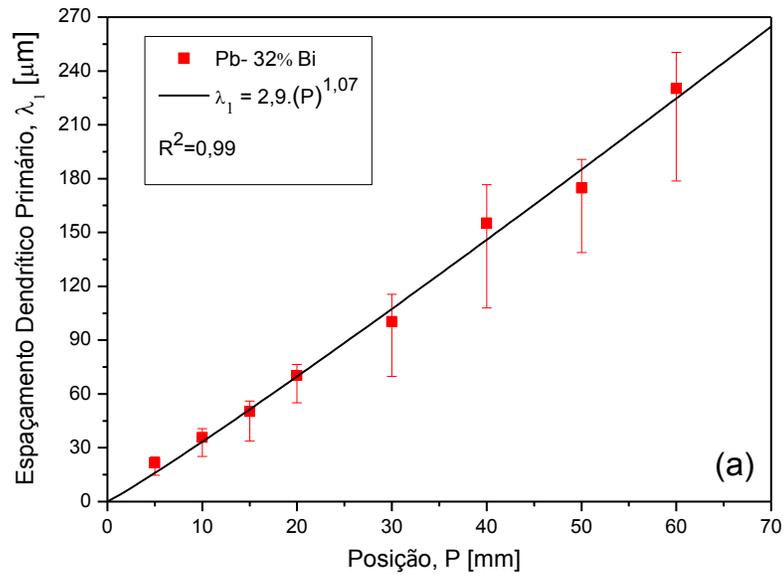


Figura 4.43 - Espaços dendríticos em função da posição para a liga Pb-32%Bi: (a) espaçamento primário (λ_1); (b) espaçamento secundário (λ_2).

As Figuras 4.44 a 4.51 apresentam os gráficos que correlacionam os espaçamentos dendríticos primários e secundários com a taxa de resfriamento (\dot{T}) e com a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), para as ligas hipoperitéticas, Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e hiperperitética Pb-32%Bi. As leis experimentais de crescimento de ramificações dendríticas primárias propostas neste trabalho, desenvolvidas para solidificação em condições transitórias de extração de calor das ligas estudadas, baseiam-se em expoentes específicos para serem usados nesse tipo de correlação, sendo -0,5 para taxa de resfriamento e -1,0 para a velocidade da isoterma *liquidus*, com equações da forma: $\lambda_1 = c. (\dot{T})^{-0,5}$ e $\lambda_1 = c. (V_L)^{-1,0}$. Estudos recentes, empregando metodologia experimental similar, propuseram expoentes -0,55 (para \dot{T}) e -1,1 (para V_L) respectivamente, para as leis de crescimento de células ou de ramificações dendríticas primárias para sistemas eutéticos e monotéticos (SIQUEIRA, 2002; ROCHA *et al.*, 2003a; SPINELLI *et al.*, 2011; PERES, 2005; ROSA, 2007; CANTÉ, 2008; SILVA, 2008; GOULART, 2010; MOUTINHO, 2012). Em estudo mais recente (BRITO, 2012), também apresenta esses mesmos expoentes como resultado de investigações de ligas monofásicas e hipoperitética do sistema Zn-Cu. Atribui-se a diferença entre os resultados dos expoentes apresentados nesses trabalhos e no presente estudo, às características próprias do sistema Pb-Bi, que demonstrou essa tendência para as quatro ligas estudadas. É importante mencionar que um dos poucos modelos teóricos existentes na literatura para crescimento de ramificações dendríticas primárias em condições de solidificação transitória, proposto por Bouchard e Kirkaldy (1997), também prevê a relação entre λ_1 e \dot{T} através de um expoente -0.5.

Para crescimento de ramificações dendríticas secundárias as equações experimentais são representadas da seguinte forma, $\lambda_2 = c. (V_L)^{-2/3}$ e $\lambda_2 = c. (\dot{T})^{-1/3}$, para a velocidade da isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento, respectivamente.

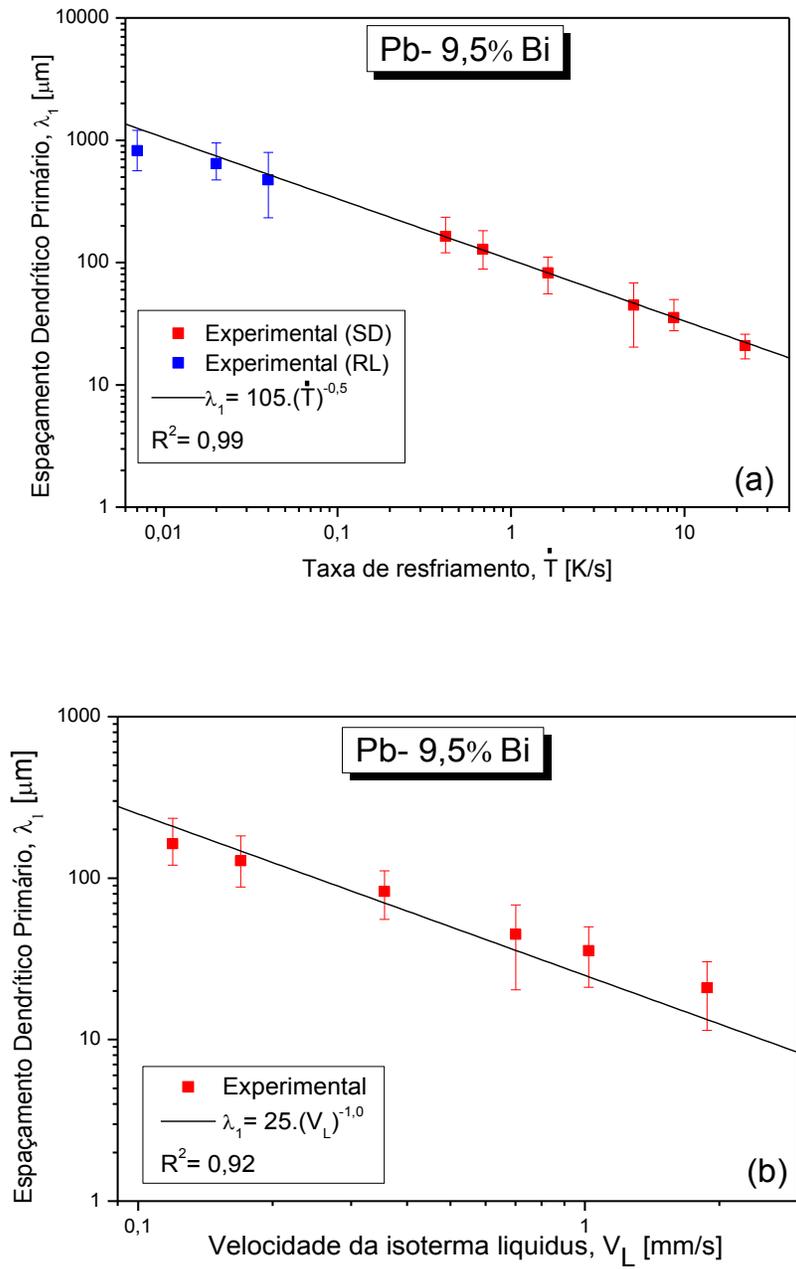


Figura 4.44 - Liga Pb-9,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

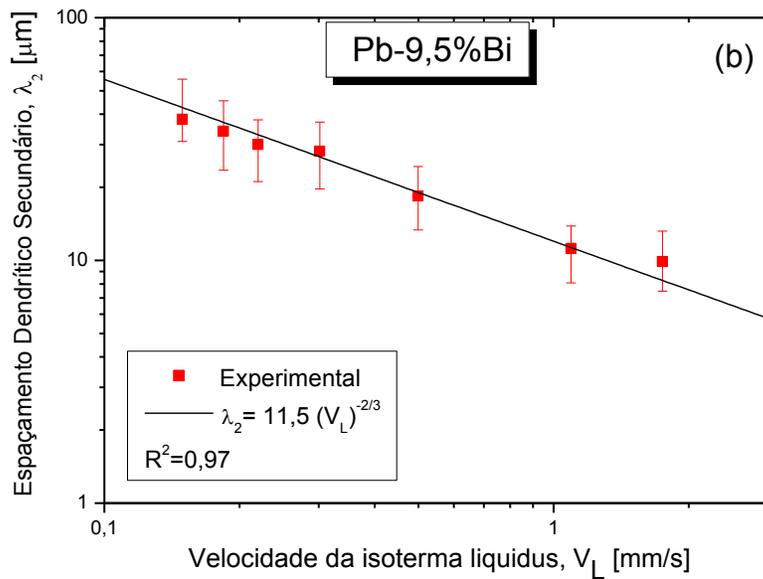
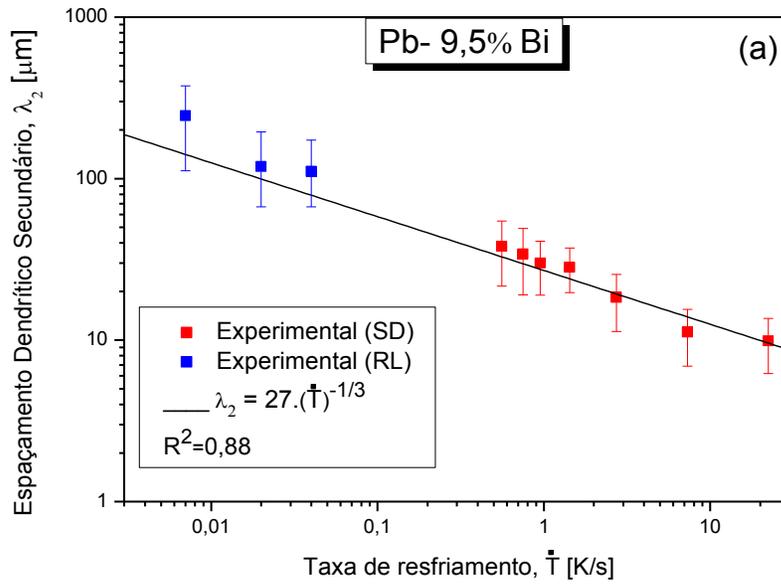


Figura 4.45 - Liga Pb-9,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

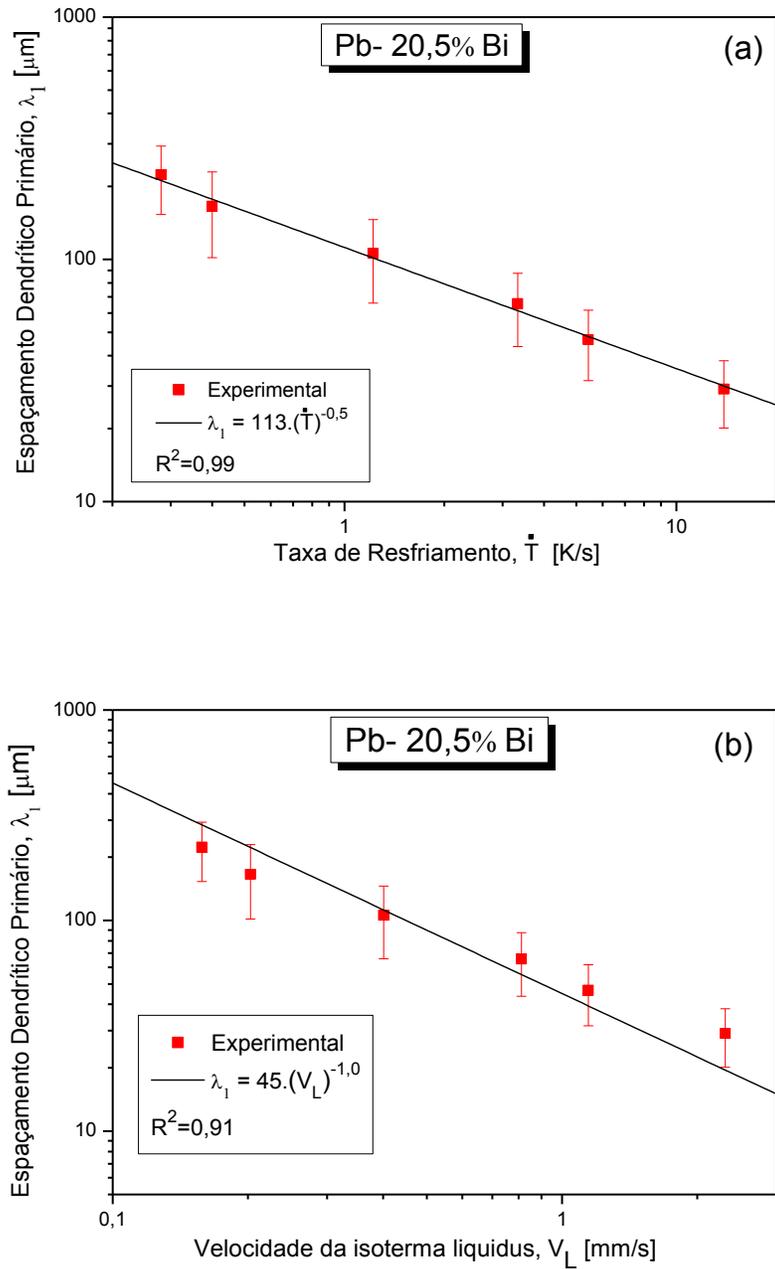


Figura 4.46 - Liga Pb-20,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

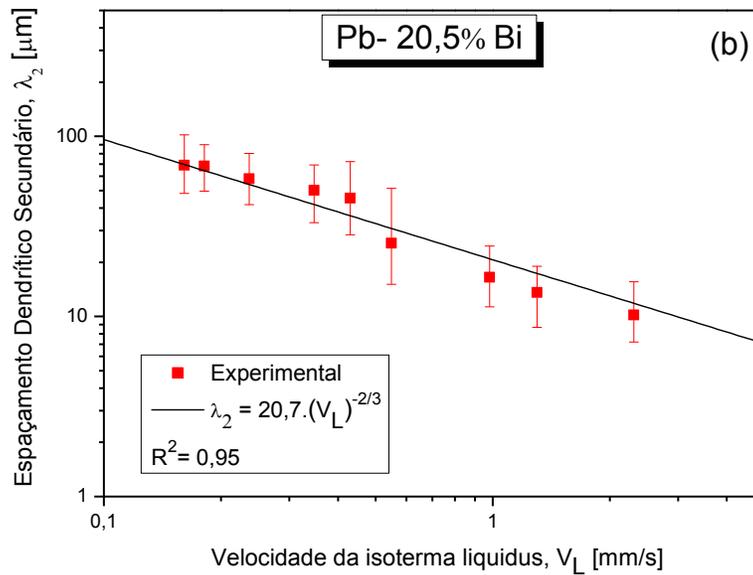
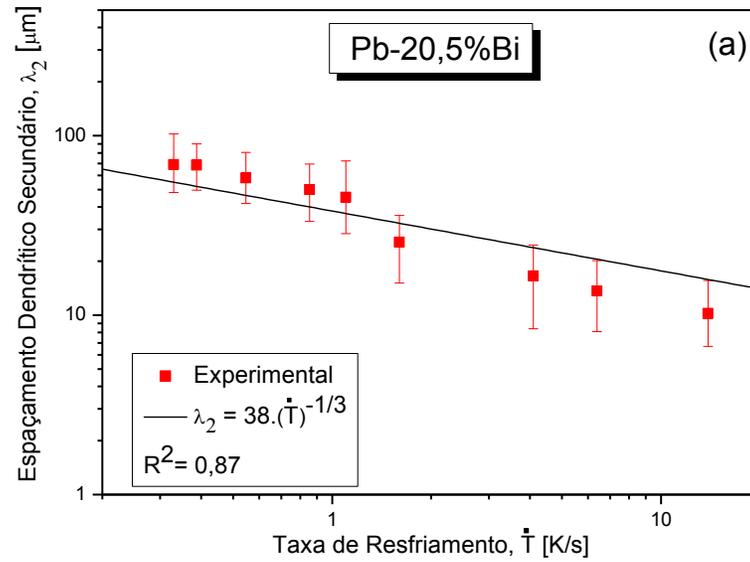


Figura 4.47 - Liga Pb-20,5%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

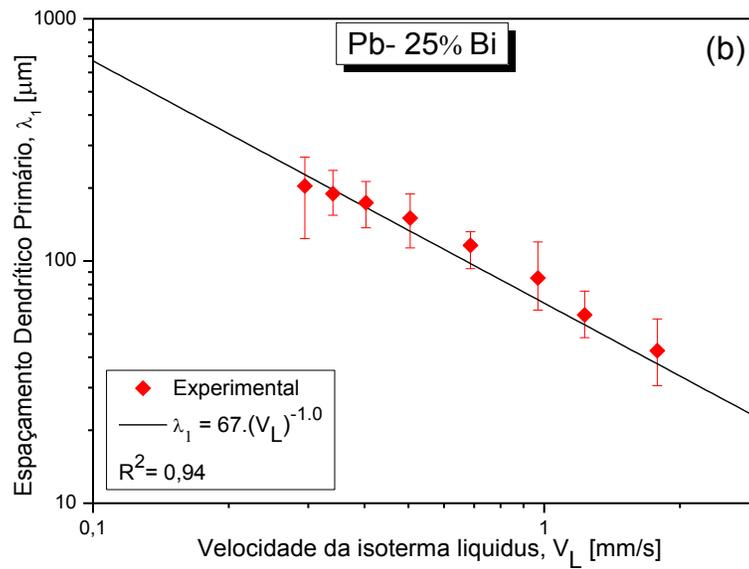
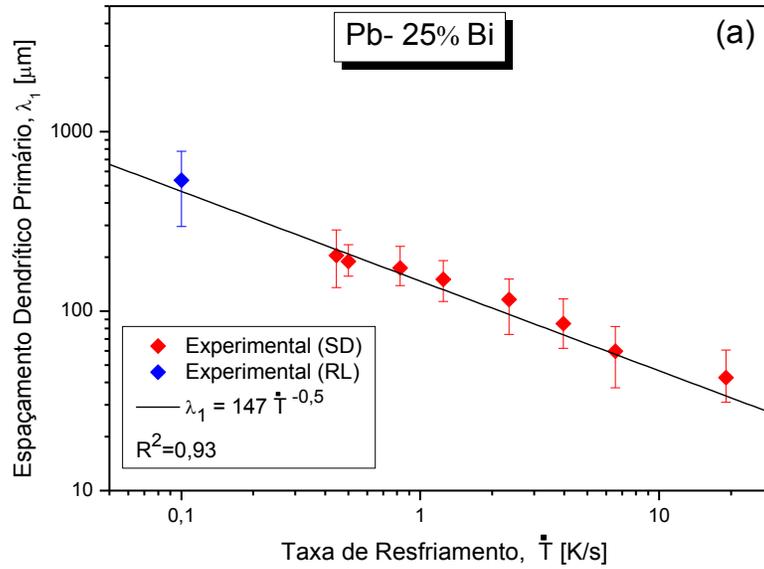


Figura 4.48 - Liga Pb-25%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

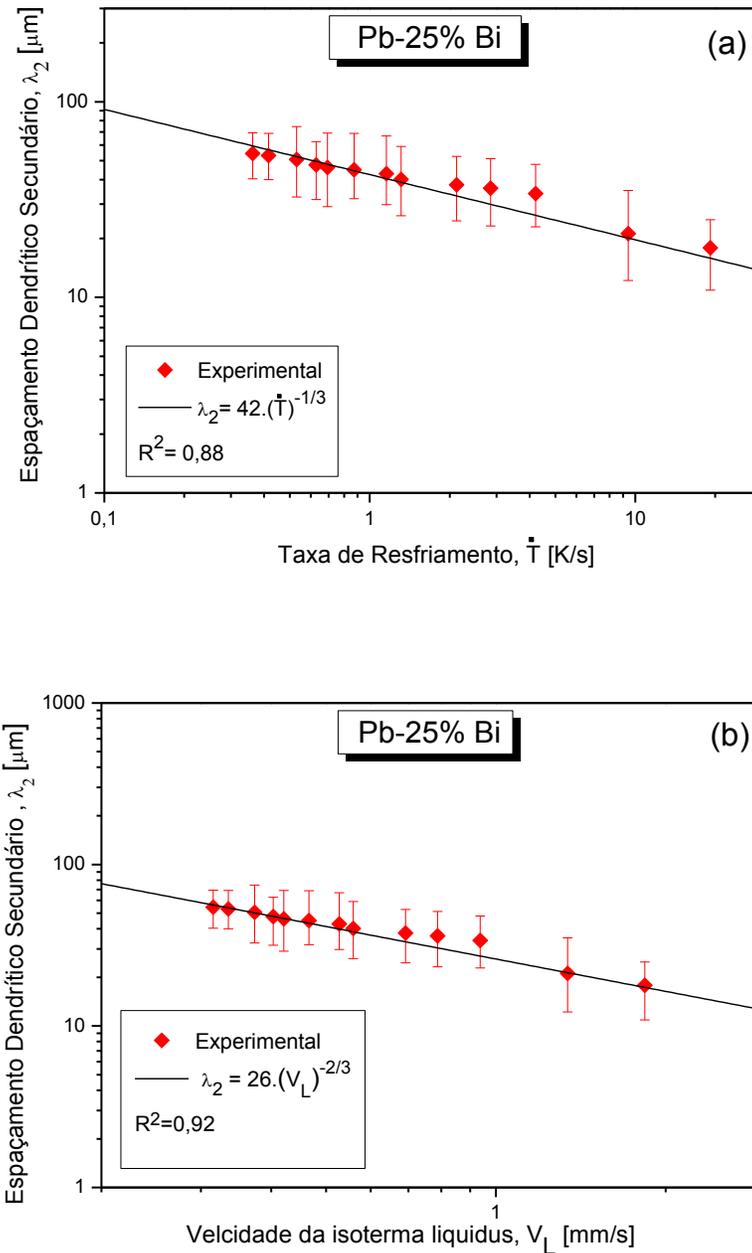


Figura 4.49 - Liga Pb-25%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

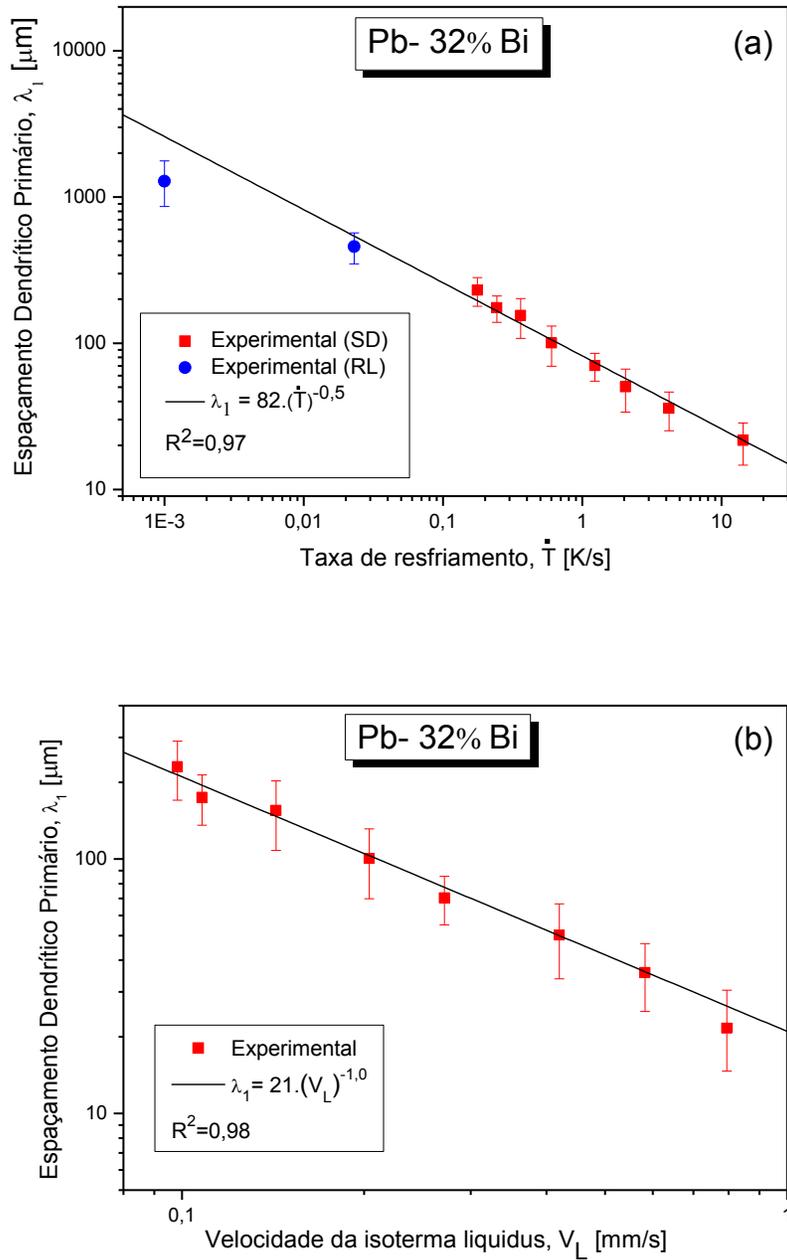


Figura 4.50 - Liga Pb-32%Bi: (a) espaçamento dendrítico primário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico primário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

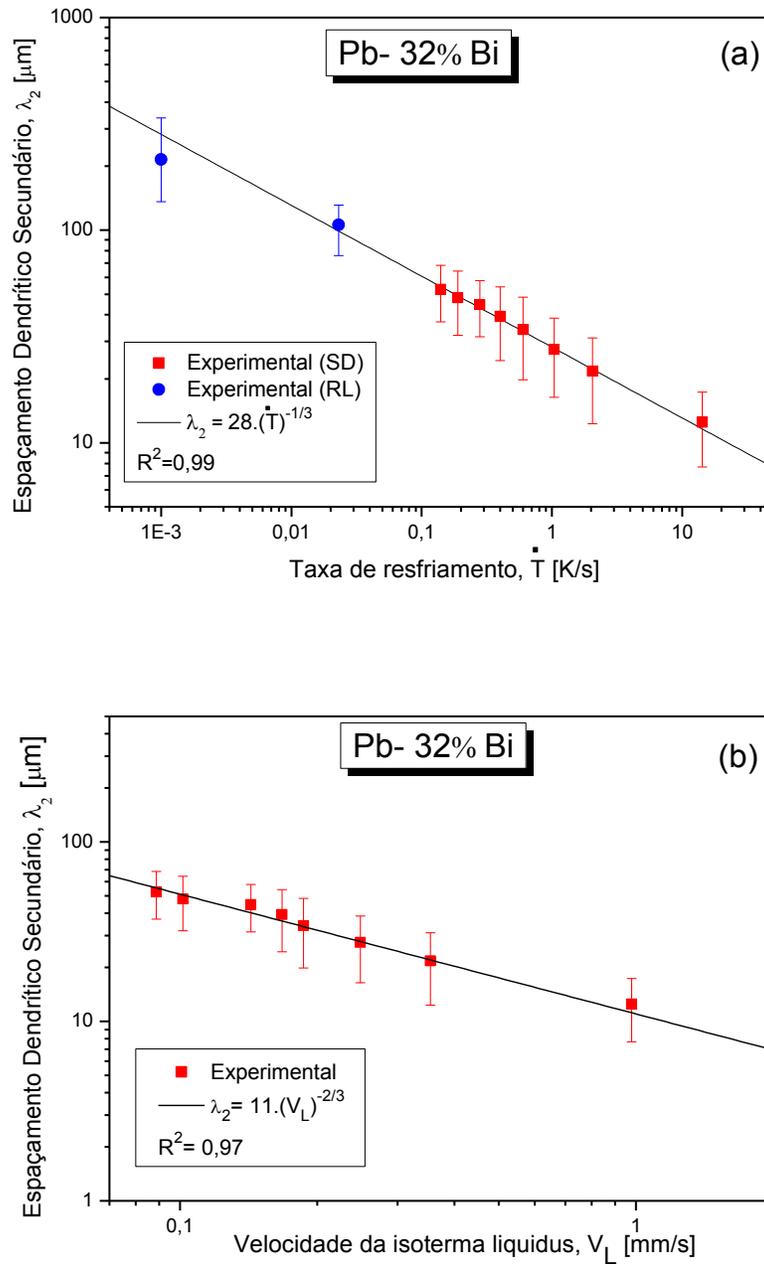


Figura 4.51 - Liga Pb-32%Bi: (a) espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento; (b) espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

Observa-se nas Figuras 4.44 a 4.49 que as leis experimentais apresentadas para as ligas hipoperitéticas, mostram que as constantes de multiplicação crescem com o teor de Bi das ligas estudadas. Para espaçamento primário: $\lambda_1 = 105. (\dot{T})^{-0,5}$; $\lambda_1 = 113. (\dot{T})^{-0,5}$; $\lambda_1 = 147. (\dot{T})^{-0,5}$. Para espaçamento secundário: $\lambda_2 = 27. (\dot{T})^{-1/3}$; $\lambda_2 = 38. (\dot{T})^{-1/3}$; $\lambda_2 = 42. (\dot{T})^{-1/3}$. A liga hiperperitética Pb-32%Bi, cujos resultados são mostrados nas Figuras 4.50 e 4.51, não segue essa tendência apresentando constante de multiplicação inferior à da liga Pb-9,5%Bi para a determinação de espaçamentos primários ($c = 82$), e constante de multiplicação muito próxima à dessa mesma liga, para a determinação de espaçamentos secundários ($c = 28$).

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores dos espaçamentos dendríticos primários não há consenso na literatura. Alguns autores afirmam que λ_1 aumenta com o aumento do teor de soluto (FLEMINGS, 1974; OKAMOTO e KISHITAKE, 1975; BOUCHARD e KIRKALDY, 1997), enquanto outros autores (EDVARDSSON *et al.*, 1976; SPITTLE e LLOYD, 1979) afirmam que o valor de λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto. Em condições estacionárias de extração de calor, a maioria dos trabalhos afirma que o valor de λ_1 aumenta quando o teor de soluto é aumentado (McCARTNEY e HUNT, 1981). Para o caso do espaçamento dendrítico secundário é consenso na literatura que o valor de λ_2 diminui com o aumento do teor de soluto.

4.3.1 Comparações com modelos teóricos de crescimento dendrítico da literatura

Nas Figuras 4.52, 4.53, 4.55, 4.56, 4.58, 4.59, 4.61 e 4.62 são apresentados os resultados experimentais que correlacionam os espaçamentos dendríticos secundários e primários com a velocidade da isoterma *liquidus* ($\lambda_2 \times V_L$ e $\lambda_1 \times V_L$). Inicialmente faz-se uma comparação com as previsões teóricas dos únicos modelos de crescimento dendrítico da literatura que foram formulados no sentido de englobar também condições transitórias de solidificação, como as desenvolvidas experimentalmente no presente trabalho, ou seja, com os modelos Bouchard-Kirkaldy (1997) para crescimento de ramificações dendríticas primárias e secundárias, e Hunt-Lu (1996) para ramificações dendríticas primárias. Nessas figuras observam-se para o caso do modelo de Bouchard-Kirkaldy, para todas as ligas, os fatores de calibração a_1 e a_2 adotados para

gerar as curvas teóricas e que melhor se ajustam aos resultados experimentais. Esses fatores de calibração foram sugeridos pelos autores a partir de valores experimentais de solidificação existentes na literatura para vários sistemas binários. Eles propõem que a_1 e a_2 venham a permitir que incorreções em propriedades termofísicas que precisam ser assumidas para os cálculos com o modelo possam ser atenuadas. Pode-se citar como exemplos a grande variação existente na literatura para o coeficiente de difusão de soluto no sólido e no líquido. Nesse último a variação pode chegar a até 50%. Outra fonte de erro se encontra nos valores dos coeficientes de redistribuição de soluto, que em alguns sistemas é relativamente constante, mas que em outros varia bastante com a concentração de soluto da liga binária. Igualmente a inclinação da linha *liquidus*, normalmente assumida constante, pode se constituir em outra fonte de erros. No caso do crescimento de ramificações dendríticas secundárias, o modelo não prevê também o engrossamento das ramificações do início ao final da solidificação. Assim esses autores sugerem a_1 e a_2 como parâmetros calibradores baseados em resultados experimentais para ligas de cada sistema binário, embora tenham admitido inicialmente que esses fatores pudessem independender de soluto específico, sendo portanto ligados mais ao solvente (por exemplo, para ligas binárias à base de alumínio a_1 e a_2 constantes), o que se revelou inapropriado (SPINELLI *et al.*, 2011). Para os presentes resultados, o fator de calibração a_1 variou de 50 a 95 e o fator de calibração a_2 variou entre 5 e 17. Houve uma boa concordância no resultado da comparação entre os valores obtidos experimentalmente e o modelo teórico. Nas Figuras 4.54, 4.57, 4.60 e 4.63 são apresentados os resultados experimentais de $\lambda_1 \times \dot{T}$ que são comparados com os modelos teóricos de Bouchard-Kirkaldy e Hunt-Lu. Observa-se que os resultados experimentais para as quatro ligas, considerando o processo de solidificação direcional em regime transitório e resfriamento lento, apresentam boa concordância com os dois modelos teóricos. No caso das ligas hipoperitéticas Pb-9,5%Bi e Pb-25%Bi os resultados experimentais obtidos situaram-se entre os limites mínimo e máximo do modelo teórico de Hunt-Lu. Para a liga hipoperitética Pb-20,5%Bi e hiperperitética Pb-32%Bi os valores experimentais se aproximam mais do limite inferior do modelo teórico de Hunt-Lu. Observa-se ainda que a inclinação da curva teórica obtida pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy está coerente com a tendência dos valores experimentais, o que é importante para a validação do modelo.

No estudo de Bouchard e Kirkaldy (1997), referente à previsão de espaçamentos dendríticos primários e secundários para solidificação unidirecional de ligas binárias em regime permanente e transitório, são apresentados os valores dos fatores de calibração a_1 e a_2 para cinco ligas estudadas experimentalmente, comprovando a boa aproximação entre o modelo teórico e os resultados experimentais. O resultado da investigação dessas ligas apresenta, para a relação espaçamento dendrítico secundário com a taxa de resfriamento, valores de fator de calibração a_2 variando entre 4 e 11. Os autores apresentaram estudo específico da liga Pb-8%Au, para a qual é proposto o fator de calibração $a_2=11$, não sendo proposto nenhum valor para o fator de calibração a_1 . Ligas do sistema Pb-Bi não são consideradas nesta referência e os autores sugerem que para a previsão de espaçamentos dendríticos secundários, cujas ligas ainda não tenham sido estudadas, seja considerado o fator de calibração $a_2=6$. Indicam porém, que pelo menos um experimento seja realizado para a comprovação teórica. Os valores do fator de calibração a_1 , reportados nesta referência, foram 250 para as ligas de alumínio, 75 para as ligas de zinco e 50 para as ligas de estanho. Para as ligas de zinco e estanho os autores recomendam a realização de experimentos adicionais para a comprovação do fator de calibração a_1 , não sendo sugerido nenhum valor de fator de calibração a_1 para as ligas do sistema Pb-Bi. Spinelli e colaboradores (Spinelli et al., 2011) relatam resultados experimentais de solidificação em regime transitório de ligas binárias, comparando-os com os modelos teóricos de crescimento celular e dendrítico. Para ligas hipoeutéticas de Al-Sn, o fator de calibração $a_1=14$ é sugerido por representar adequadamente o conjunto de pontos experimentais obtidos para esse sistema, em contraposição ao fator de calibração $a_1=250$ sugerido por Bouchard-Kirkaldy, o qual superestima os resultados experimentais. Para as ligas de Pb-Sb, considerando todas as composições estudadas, os autores relatam que os resultados experimentais apresentam concordância com as previsões teóricas de Bouchard-Kirkaldy. Rosa (2007), realizou experimentos com quatro ligas do sistema Pb-Sb (2,5%Sb, 3%Sb, 4,7%Sb e 6,6%Sb), solidificadas em dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente, propondo fator de calibração $a_1=12$ e $a_2=2,65$, para as ligas desse sistema.

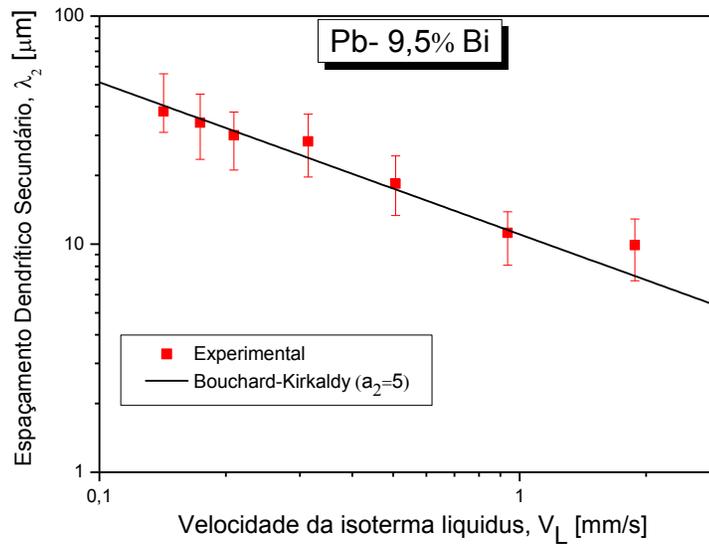


Figura 4.52 – Liga Pb-9,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=5$) em função de V_L .

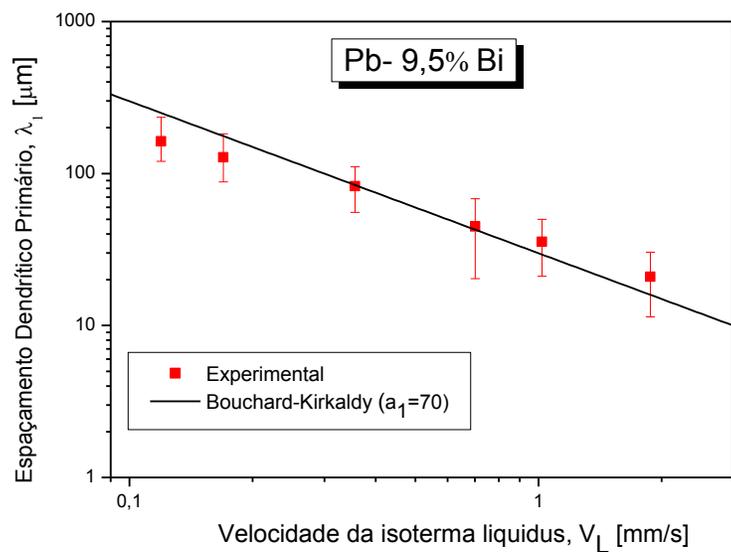


Figura 4.53 – Liga Pb-9,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) em função de V_L .

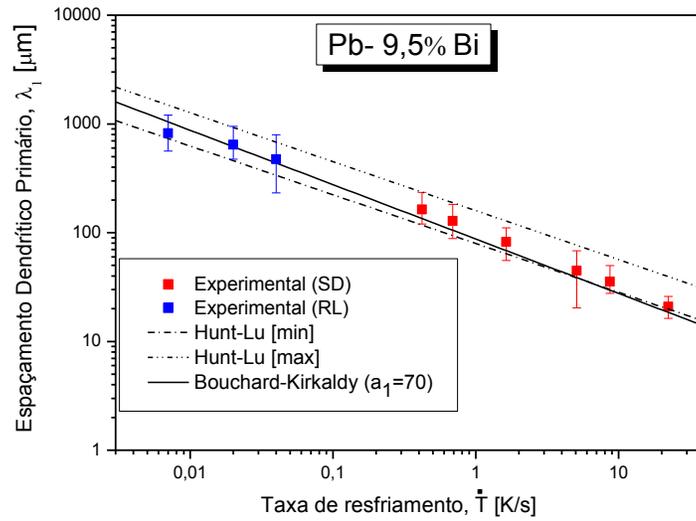


Figura 4.54 – Liga Pb-9,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) e o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T} .

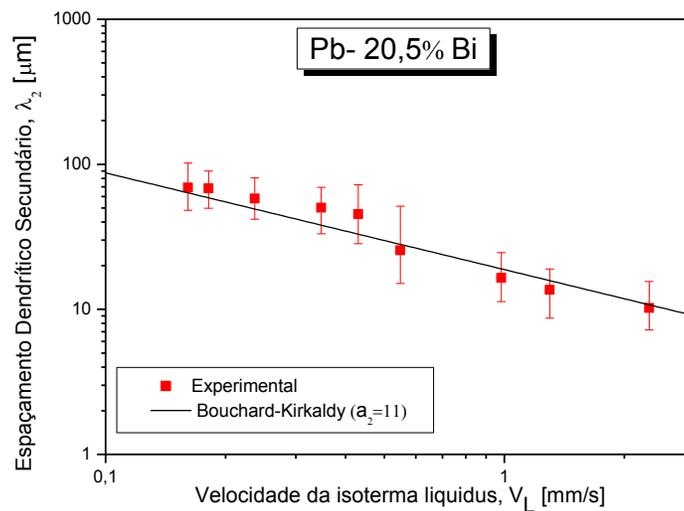


Figura 4.55 – Liga Pb-20,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=11$) em função de V_L .

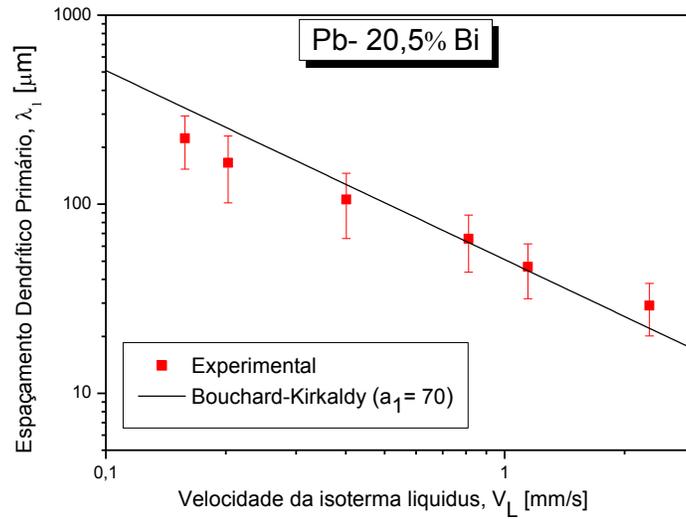


Figura 4.56 – Liga Pb-20,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) em função de V_L .

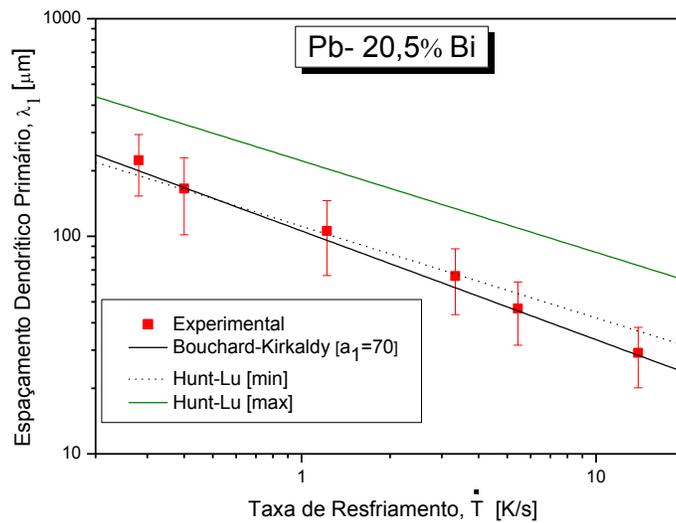


Figura 4.57 – Liga Pb-20,5%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=70$) e o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T} .

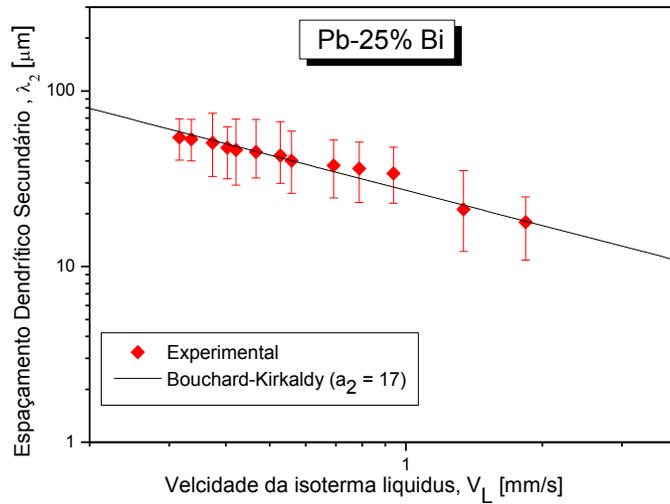


Figura 4.58 – Liga Pb-25%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=17$) em função de V_L .

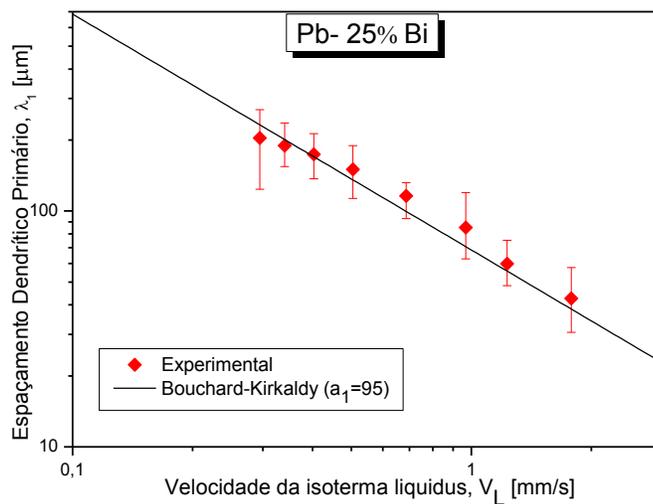


Figura 4.59 – Liga Pb-25%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=95$) em função de V_L .

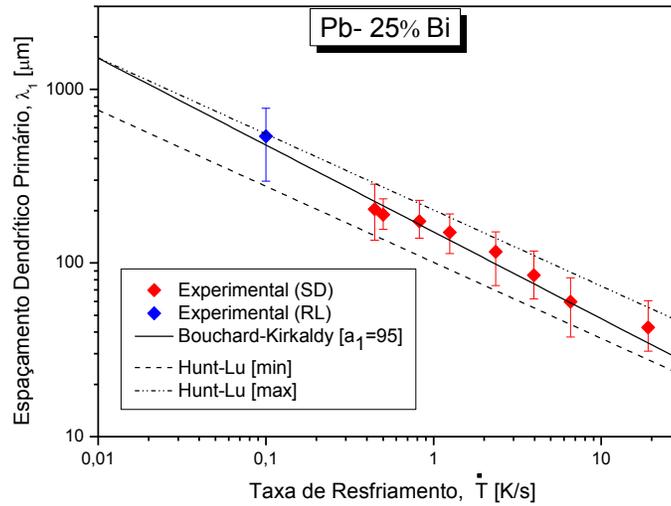


Figura 4.60 – Liga Pb-25%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=95$) e o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T}

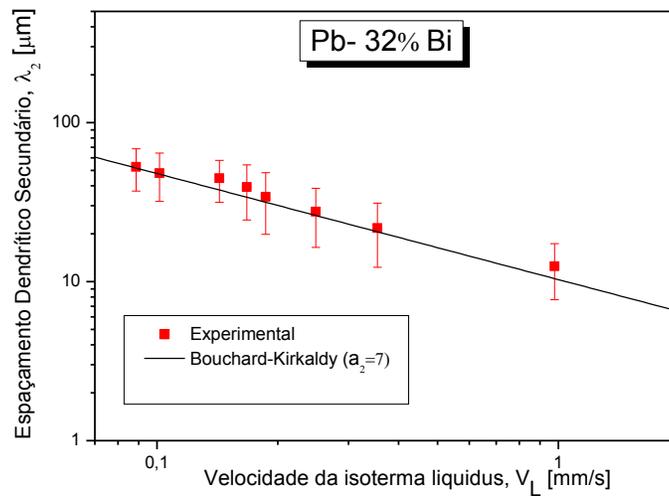


Figura 4.61 – Liga Pb-32%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos secundários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_2=7$) em função de V_L .

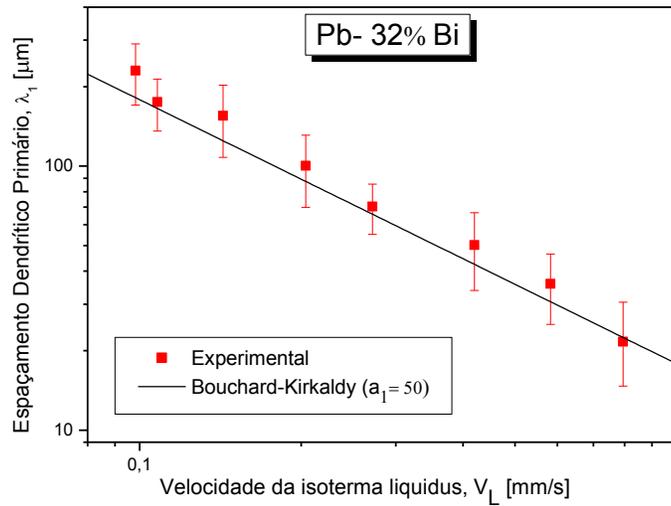


Figura 4.62 – Liga Pb-32%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=50$) em função de V_L .

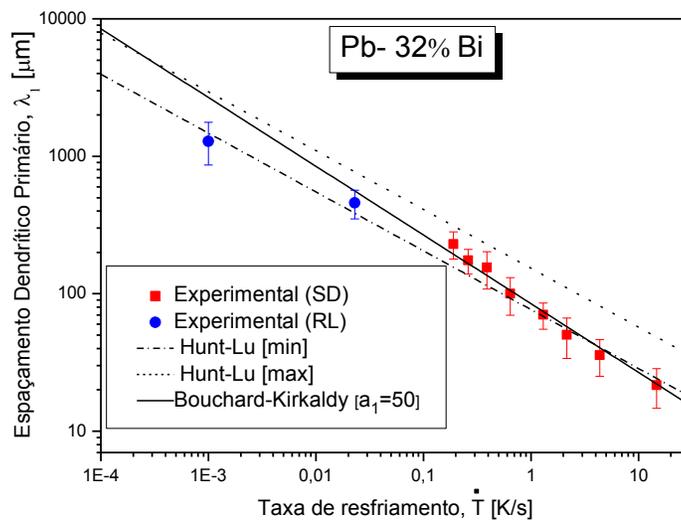


Figura 4.63 – Liga Pb-32%Bi: comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy ($a_1=50$) e o modelo de Hunt-Lu, em função de \dot{T} .

Nas Figuras 4.64 e 4.65 são apresentados os resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos primários das ligas hipoperitéticas Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e hiperperitética Pb-32%Bi, comparando-os com as previsões teóricas fornecidas pelos principais modelos de crescimento dendrítico da literatura para solidificação em regime estacionário de fluxo de calor, quais sejam os modelos de Hunt (1979), Kurz-Fisher (1981) e Trivedi (1984). Observa-se que os valores experimentais obtidos para as ligas hipoperitéticas na condição de solidificação unidirecional ascendente, Figuras 4.64 a) e b) e 4.65 a), situam-se na região entre a previsão teórica de Trivedi e Kurz-Fisher, enquanto que o modelo de Hunt subestima os valores experimentais. Para o caso das ligas hipoperitéticas Pb-9,5%Bi e Pb-25%Bi, na condição de resfriamento lento, os valores experimentais se aproximam da previsão teórica de Kurz-Fisher. No caso da liga hiperperitética Pb-32%Bi, Figura 4.65 b), os valores experimentais obtidos na condição de solidificação unidirecional ascendente e resfriamento lento demonstram boa concordância com a previsão teórica de Trivedi, sendo obtidos alguns valores experimentais na região entre as previsões teórica de Hunt e Trivedi e outros entre as previsões de Trivedi e Kurz-Fisher. Entretanto, apesar da proximidade eventual dos resultados experimentais dessas ligas (obtidos para solidificação transitória) com um ou outro modelo específico para solidificação em regime permanente, nota-se que a inclinação dos resultados experimentais demonstra que fora da faixa experimental de valores de G_L e V_L analisada, o afastamento entre a tendência experimental e as curvas teóricas pode crescer ainda mais. De fato, são dois os fatores que habilitam a concordância de um modelo a um espectro de resultados experimentais: o ajuste dos pontos experimentais e a inclinação da tendência experimental comparada com a inclinação do modelo. Esse último quesito demonstra a inadequação da aplicação de modelos de crescimento dendrítico para solidificação em regime estacionário a situações experimentais de solidificação transitória.

Os experimentos de solidificação unidirecional (regime permanente) de ligas peritéticas do sistema Pb-Bi realizados por Hu *et al.* (2009), mostraram resultados experimentais de espaçamento dendrítico primário com boa concordância com os modelos de Hunt e Trivedi, apesar de desvios entre os modelos teóricos e os resultados experimentais. Nestes estudos os valores experimentais dos espaçamentos primários situaram-se entre os modelos teóricos de Hunt

e Trivedi, para todas as ligas. O modelo de Kurz-Fisher mostrou-se distante dos resultados experimentais, superestimando-os.

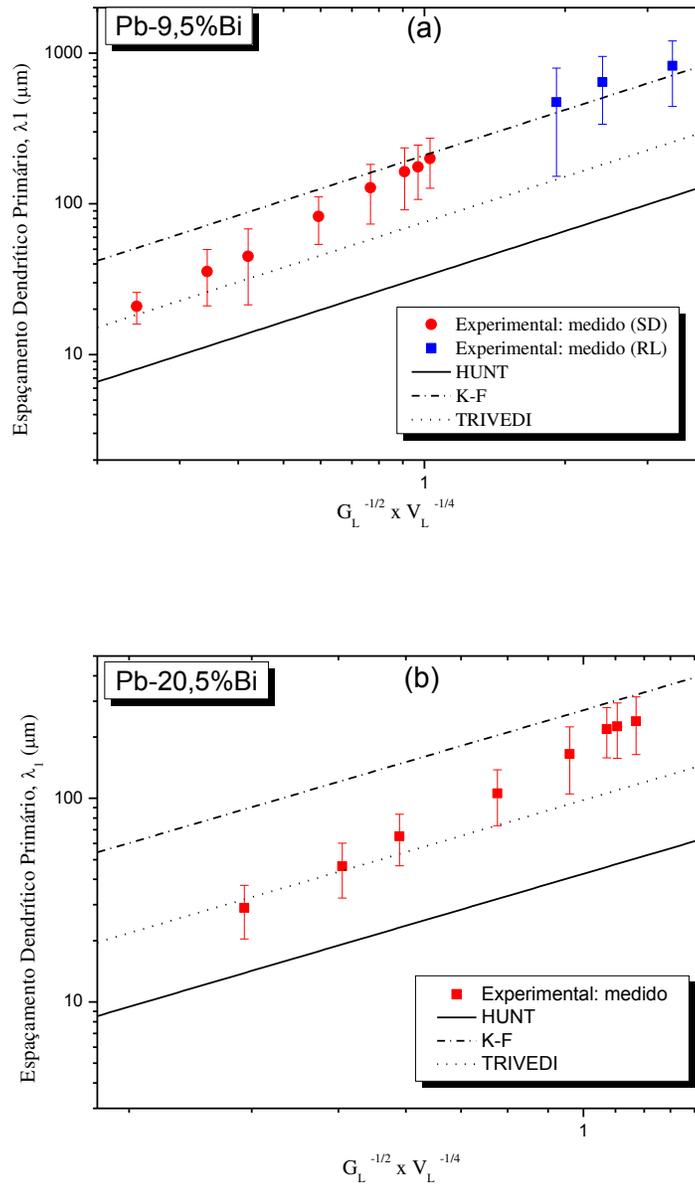


Figura 4.64 – Comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi em função de $G_L^{-1/2} \times V_L^{-1/4}$: a) liga Pb-9,5%Bi; b) liga Pb-20,5%Bi.

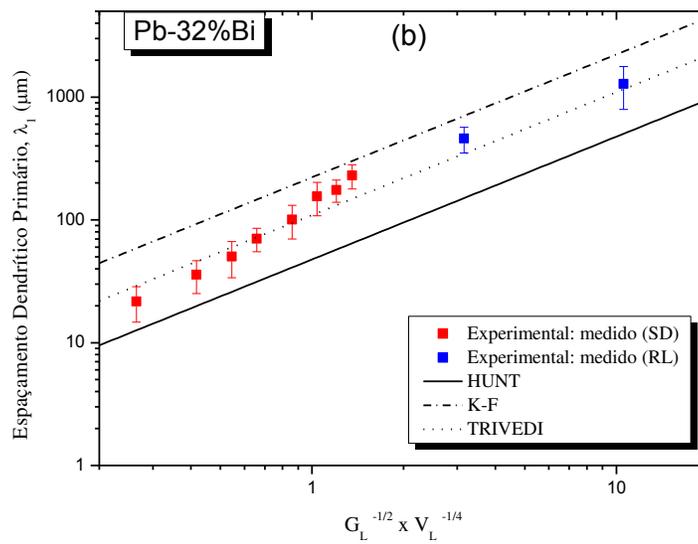
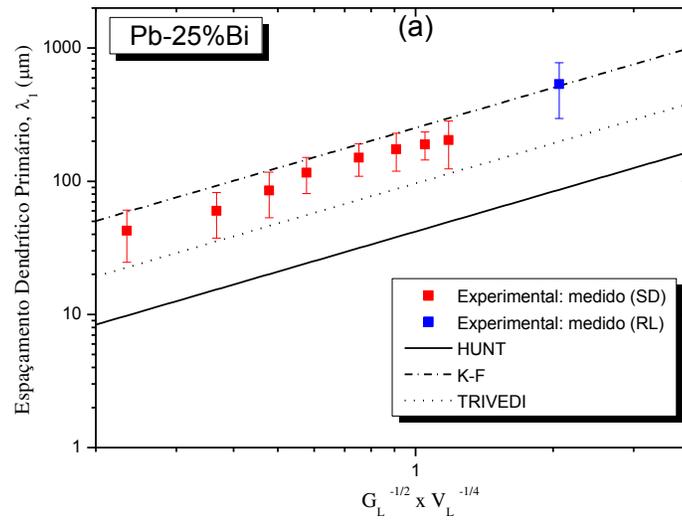


Figura 4.65 – Comparação entre os valores dos espaçamentos dendríticos primários experimentais e teóricos obtidos pelo modelo de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi em função de $G_L^{-1/2} \times V_L^{-1/4}$: a) liga Pb-25%Bi; b) liga Pb-32%Bi.

4.3.2 Confronto entre crescimento dendrítico de ligas do sistema Pb-Bi em regime permanente e as leis experimentais de crescimento em regime transitório do presente trabalho

Na Figura 4.66 é apresentada a comparação entre os resultados obtidos por Hu *et al.* (2009) para as ligas Pb-30%Bi e Pb34%Bi solidificadas em regime permanente e os resultados experimentais da liga hiperperitética Pb-32%Bi, obtidas neste trabalho. Esses resultados foram confrontados na forma de espaçamento primário em função da taxa de resfriamento. As taxas de resfriamento dos experimentos da referência comparada foram calculadas pela multiplicação do gradiente de temperatura com a correspondente velocidade de crescimento, apresentadas na referência. Na Figura 4.67 também é apresentada uma comparação entre os valores experimentais obtidos neste trabalho para a liga hipoperitética Pb-25%Bi, com resultados experimentais da liga Pb-26%Bi, obtidos por Hu *et al.* (2009).

Nestas duas figuras observou-se que os pontos experimentais da literatura estão muito próximos da tendência experimental proposta pelas leis de crescimento λ_1 em função da taxa de resfriamento, estabelecidas neste trabalho. A definição do expoente -0,5 na correlação da evolução dos espaçamentos dendríticos primários com a taxa de resfriamento pode ser considerada validada tanto para o regime permanente quanto o transitório, demonstrando também coerência com os resultados experimentais de solidificação com resfriamento lento.

Comparando-se as microestruturas apresentadas nas Figuras 4.66 e 4.67, observa-se que há muita semelhança nas morfologias, mesmo para processos de solidificação distintos.

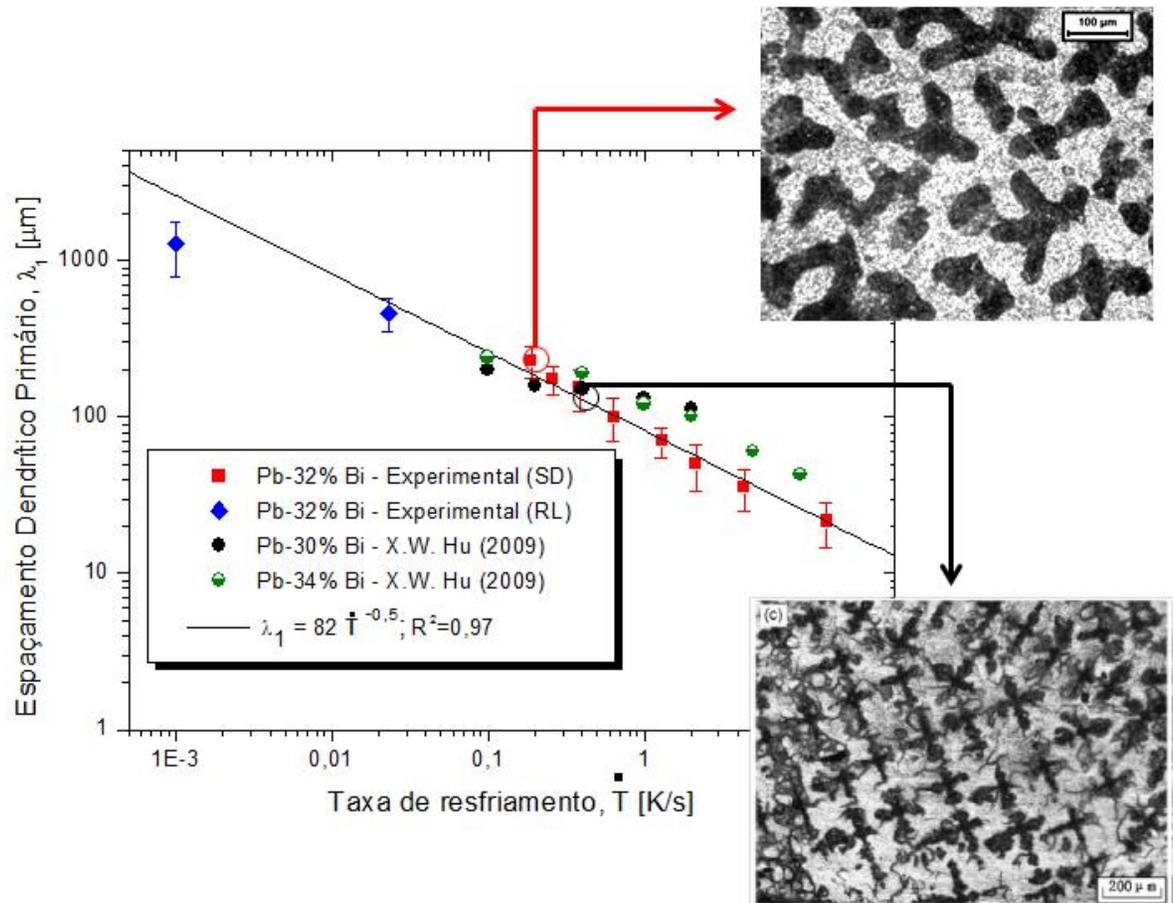


Figura 4.66 – Comparação entre os valores experimentais obtidos para a liga hiperperitética Pb-32%Bi com resultados experimentais das ligas Pb-30%Bi e Pb34%Bi obtidos por Hu *et al.* (2009).

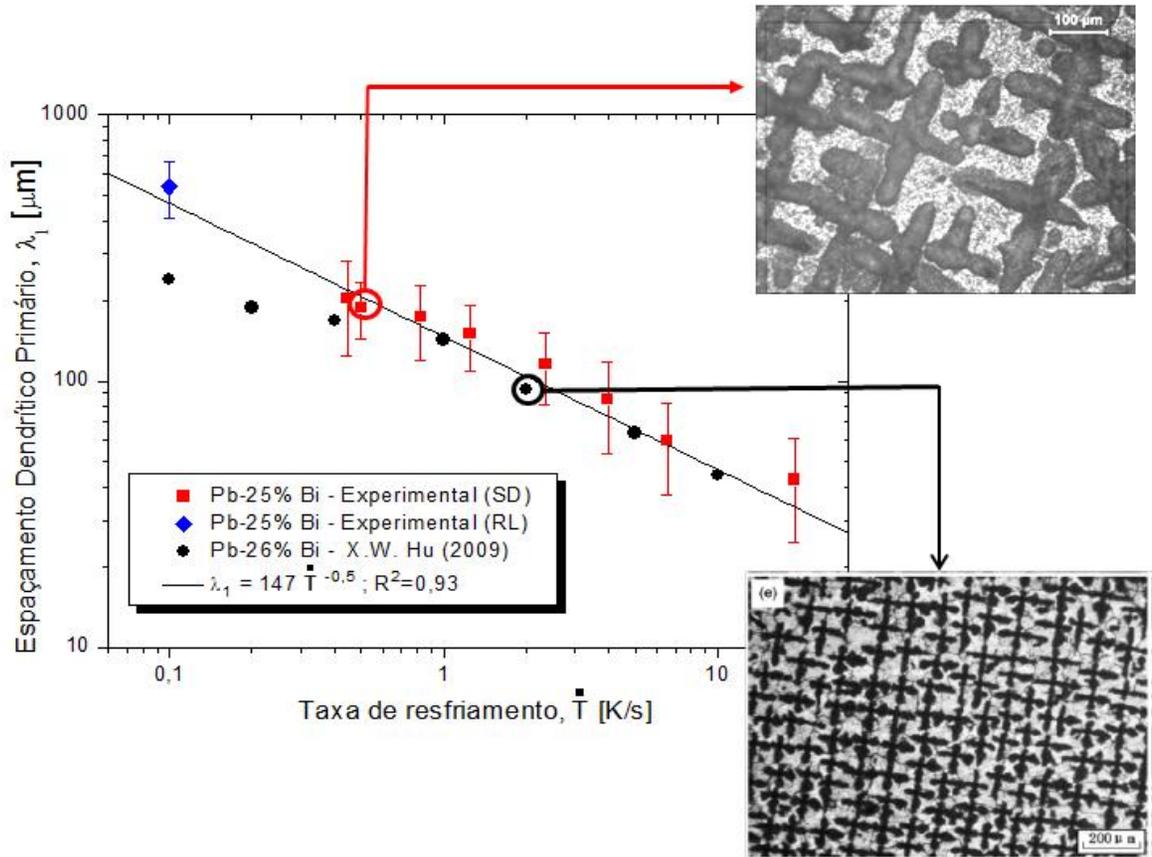


Figura 4.67 – Comparação entre os valores experimentais obtidos para a liga hipoperitética Pb-25%Bi com resultados experimentais da liga Pb-26%Bi obtidos por Hu *et al.* (2009).

Ma *et al.* (2005) propuseram um modelo isotérmico para engrossamento dos braços secundários de dendritas em reações e transformações peritéticas, de forma a avaliar os espaçamentos dendríticos secundários de fase primária em processos de solidificação direcional de ligas peritéticas. A cinética da reação e transformação peritética foram consideradas fundamentais para determinar a dissolução dos braços mais finos, os quais são caracterizados pela constante de reação (f) e o coeficiente de difusão do soluto no sólido de fase peritética (D_S), respectivamente. O modelo proposto mostra que $\lambda_2 V^m$ é constante para uma dada liga peritética do sistema Pb-Bi, onde V é a velocidade de crescimento e o fator m varia de 1/3 a 1/2 para solidificação de fase simples. Os autores relatam que foram alcançados bons resultados para o cálculo de λ_2 da liga peritética Zn-7,37%Cu, cujos experimentos haviam sido realizados anteriormente, para diversas velocidades de crescimento. Os cálculos também evidenciaram que o efeito da transformação peritética no espaçamento dendrítico secundário é insignificante para ligas do sistema Pb-Bi, pelo fato do coeficiente de difusão do Bi no sólido ser muito menor do que no líquido. Os autores relatam ainda que os cálculos demonstram que para constante de reação $f=0$ não há reação, $f= 1,34$ há reação completa e $0 < f < 1,34$ há reação parcial.

Na Figura 4.68 é apresentada a comparação entre os resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários para a liga hiperperitética Pb-32%Bi, obtidas neste trabalho, com os valores obtidos pelo modelo de Ma *et al.* (2005) para a liga Pb-30%Bi, em função da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L). Nesta comparação foram considerados os valores de λ_2 para constante de reação $f=0$.

Observa-se na Figura 4.68 que os valores obtidos experimentalmente para a solidificação unidirecional ascendente da liga hiperperitética Pb-32%Bi, apresentam tendência que se aproxima do modelo proposto por Ma *et al.* (2005) para a liga Pb-30%Bi, no intervalo de velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) entre 0,1 mm/s e 1 mm/s, comprovando a lei experimental proposta neste trabalho: $\lambda_2 = 11.(V_L)^{-2/3}$. Entretanto, fora dessa faixa as diferentes inclinações tendem a distanciar os resultados.

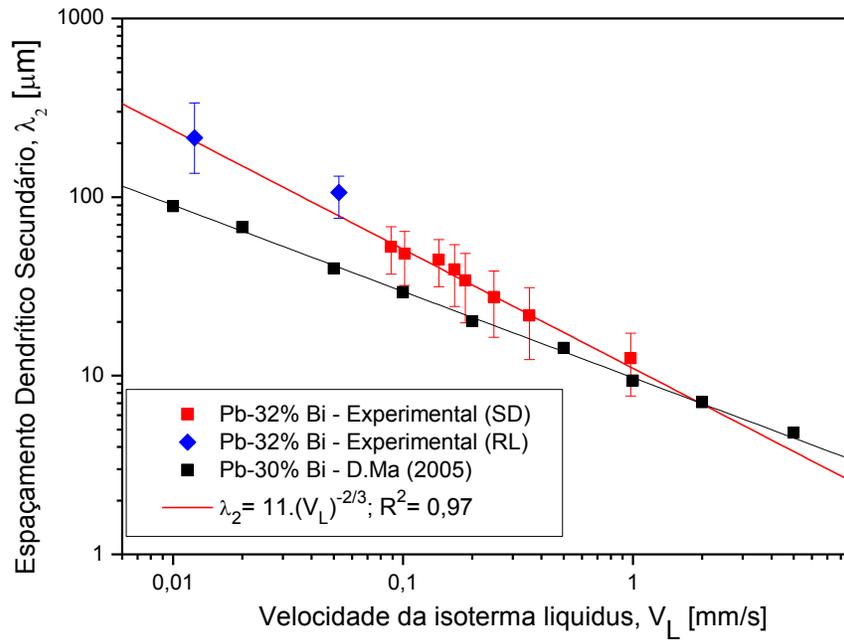


Figura 4.68 – Comparação entre os valores experimentais obtidos para a liga hiperperitética Pb-32%Bi com resultados da liga Pb-30%Bi obtidos por Ma *et al.* (2005).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Considerando os resultados das investigações teóricas e experimentais desenvolvidas neste trabalho e tendo como referência os demais estudos contidos na literatura sobre este assunto, pode-se concluir que:

1. A macroestrutura dos lingotes das ligas hipoperitéticas Pb-9,5%Bi, Pb-20,5%Bi, Pb-25%Bi e hiperperitética Pb-32%Bi, solidificadas unidirecionalmente em condições transitórias de fluxo de calor apresentaram morfologia colunar, evidenciando a direcionalidade da solidificação.

2. As ligas solidificadas no Dispositivo de Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente apresentaram microestruturas caracterizadas por uma morfologia dendrítica, ao longo dos lingotes, não sendo evidenciada transição da estrutura. As microestruturas são essencialmente formadas por uma estrutura dendrítica rica em Pb envolta por uma fase rica em Bi.

3. Nos experimentos de solidificação em condições de baixas taxas de extração de calor para as ligas hipoperitéticas Pb-25%Bi e para a liga hiperperitética Pb-32%Bi, as curvas de resfriamento registradas apresentaram patamares de temperatura bem definidos, próximos à temperatura do ponto peritético definido no diagrama de fases. A temperatura média calculada foi de 183,5 °C com incerteza expandida $U=1,7$ °C e fator de abrangência $k=2$.

4. A análise da macrossegregação da liga Pb-9,5%Bi demonstrou que houve uma relativa homogeneidade da composição química da liga ao longo do lingote analisado, sem nenhuma evidência de segregação inversa.

5. Para todas as ligas observou-se que os espaçamentos dendríticos aumentam com a posição (P) a partir da interface metal/molde refrigerada, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.

6. Foram obtidas leis experimentais para cada uma das ligas que correlacionam o crescimento de ramificações dendríticas primárias com a taxa de resfriamento (\dot{T}) e a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L), na forma de função potência com expoentes -0,5 e -1,0, respectivamente: $\lambda_1 = c. (\dot{T})^{-0,5}$ e $\lambda_1 = c. (V_L)^{-1,0}$. Para crescimento de ramificações dendríticas secundárias as equações experimentais são representadas da seguinte forma: $\lambda_2 = c. (V_L)^{-2/3}$ e $\lambda_2 = c. (\dot{T})^{-1/3}$, para a velocidade da isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento, respectivamente.

7. As leis experimentais obtidas para as ligas hipoperitéticas mostram que as constantes de multiplicação crescem com o teor de Bi:

- espaçamento primário: $\lambda_1 = 105. (\dot{T})^{-0,5}$; $\lambda_1 = 113. (\dot{T})^{-0,5}$; $\lambda_1 = 147. (\dot{T})^{-0,5}$

- espaçamento secundário: $\lambda_2 = 27. (\dot{T})^{-1/3}$; $\lambda_2 = 38. (\dot{T})^{-1/3}$; $\lambda_2 = 42. (\dot{T})^{-1/3}$

A liga hiperperitética não segue a tendência das ligas hipoperitéticas:

$$\lambda_1 = 82. (\dot{T})^{-0,5}; \lambda_2 = 28. (\dot{T})^{-1/3}$$

8. As ligas Pb-9,5%Bi e Pb-25%Bi, solidificadas em forno tubular vertical, em condições de baixas taxas de extração de calor, com taxas de resfriamento variando de 0,007 K/s a 0,1 K/s, apresentaram espaçamentos dendríticos λ_1 e λ_2 , que se aproximaram das leis experimentais obtidas na condição de solidificação transitória. A liga Pb-32%Bi, solidificada também em condições de baixas taxas de extração de calor, com taxa de resfriamento de 0,001 K/s, e 0,02 K/s apresentou espaçamento secundário λ_2 próximo da lei experimental, o que também se verificou para espaçamento primário λ_1 na taxa de resfriamento de 0,02 K/s. No entanto, o espaçamento primário λ_1 afastou-se da lei experimental na taxa de resfriamento de 0,001 K/s, o que indica a necessidade de novos experimentos para uma comprovação mais consistente.

9. A comparação dos resultados experimentais obtidos, correlacionados na forma $\lambda_2 \times V_L$ e $\lambda_1 \times V_L$, com as previsões teóricas de Bouchard e Kirkaldy demonstrou boa concordância. O fator de calibração a_1 variou de 50 a 95 e o fator de calibração a_2 variou entre 5 e 17, afastando-se

consequentemente da proposição inicial dos autores de fatores a_1 e a_2 constantes para ligas de um mesmo sistema binário.

10. A comparação dos resultados experimentais obtidos, correlacionados na forma $\lambda_1 \times \dot{T}$, com as previsões dos modelos teóricos de Bouchard-Kirkaldy e Hunt-Lu, apresentam boa concordância. A inclinação da curva teórica obtida pelo modelo de Bouchard-Kirkaldy está bem mais alinhada com a tendência dos valores experimentais do que as curvas teóricas de Hunt-Lu, o que dá garantias de aplicabilidade do modelo de Bouchard-Kirkaldy para uma faixa mais ampla de parâmetros térmicos de solidificação.

11. Na comparação dos resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos primários com as previsões teóricas fornecidas pelos modelos de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi, obteve-se para as ligas hipoperitéticas uma concordância relativa dos valores experimentais com as previsões teóricas de Trivedi e Kurz-Fisher, porém o modelo de Hunt subestimou sempre os valores experimentais. Na comparação dos resultados experimentais da liga hiperperitética Pb-32%Bi, observa-se que há uma melhor tendência de concordância com as previsões teóricas de Trivedi. No entanto, de um modo geral nenhum desses modelos se ajusta ao conjunto dos pontos experimentais de uma liga específica e fora da faixa experimental de valores G_L e V_L analisada, haverá um afastamento maior em função da diferença de inclinação entre a tendência experimental e as curvas teóricas.

12. Obtiveram-se resultados com boa concordância quando se compararam as leis experimentais de crescimento em regime transitório do presente trabalho com os resultados da literatura para crescimento dendrítico de ligas do sistema Pb-Bi em regime permanente. Porém, para valores de parâmetros térmicos de solidificação unidirecional inferiores aos da faixa analisada experimentalmente neste trabalho, observou-se que os espaçamentos obtidos em regime permanente ficam abaixo da tendência da lei experimental obtida para regime transitório.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base na análise desenvolvida e nos resultados do presente trabalho são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Análise experimental da microsegregação interdendrítica em ligas peritéticas para ampla faixa de condições de resfriamento objetivando mapear a tendência de formação microestrutural em função da cinética de solidificação;
2. Investigação dos efeitos simultâneos do engrossamento de braços dendríticos secundários e do surgimento de braços dendríticos terciários na microestrutura final de ligas peritéticas;
3. Desenvolvimento de experimentos de solidificação unidirecional de ligas peritéticas para análise *in situ* da formação de microestruturas, através do emprego de tomografia de Raios- X utilizando radiação síncrotron.

5.3. Publicações/Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa

Como resultados das pesquisas desenvolvidas até o presente momento, foram apresentados os seguintes trabalhos em congressos:

Castanho, M.A.P., Goulart P.R., Cheung N., Garcia A. - Unsteady-State Directional Solidification of a Hypoperitectic Pb-9.5wt%Bi Alloy, VI International Materials Symposium MATERIAIS - 2011, Guimarães, Portugal, 18-20 April 2011.

Castanho, M.A.P., Goulart P.R., Cheung N., Garcia A. - Microstructural Development in a Hypoperitectic Pb-20wt%Bi Alloy Directionally Solidified under Unsteady-State Conditions, X Brazilian MRS Meeting, Gramado, Brasil, 25-29 Setembro 2011.

O seguinte trabalho foi publicado em periódico:

Castanho, M.A.P., Goulart P.R., Cheung N., Garcia A. - Unsteady-State Directional Solidification of a Hypoperitectic Pb-9.5wt%Bi Alloy, Materials Science Forum - vol. 730-732, pp 889-894 (2013).

Referências Bibliográficas

Artigos Técnicos/Científicos

ASTA, M.; BECKERMANN, C.; KARMA, A.; KURZ, W.; NAPOLITANO, R.; PLAPP, M.; PURDY, G.; RAPPAZ, M.; TRIVEDI, R. Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions. **Acta Materialia**, Vol. 57, pp. 941-971, 2009.

BILLIA, B.; JAMGOTCHIAN, H.; AD CAPELLA L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys, **Acta Metallurgica**, Vol. 29, pp. 1785-1789, 1981.

BOETTINGER, W.J.; CORIELL, S.R.; GREER, A.L.; KARMA, A.; KURZ, W.; RAPPAZ, M.; TRIVEDI, R. Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions. **Acta Materialia**, Vol. 48, pp. 43-70, 2000.

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally binary alloys, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28B, pp. 651-663, 1997.

BRODY, H.D.; DAVID, S.A. Controlled Solidification of Peritectic Alloys, **Solidification and Casting of Metals** – The Metals Society, London, 1979.

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

CASTRO, B. W.; MAIA, L. M.; Kiminami S. C.; Bolfani C. **Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys**, *Materials Science and Engineering A*, v. 304-306, pp. 255-261, 2001.

CISSÉ, J.; KERR, H. W. and BOLLING, G. F. The Nucleation and Solidification of Al-Ti Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**. Vol. 5, n. 3, pp. 633-641, 1974.

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

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

DING, G., HUANG, W. D., HUANG, X., LIN, X., ZHOU, Y. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification, **Acta Materialia**, v. 44, n. 9, pp. 3705-3709, 1996.

DING, G. L.; TEWARI, S. N. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic. **Journal of Crystal Growth**. Vol. 236, pp.420-428, 2002.

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

FENG, J., HUANG, W. D., LIN, X., PAN, Q. Y., LI, T., ZHOU, Y. H. Primary cellular/dendrite spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 197, pp. 393-395, 1999.

FERREIRA, I. L.; SIQUEIRA, C.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Theoretical and experimental analysis of inverse segregation during unidirectional solidification of an Al6.2wt%Cu alloy. **Scripta Materialia**, Vol.49, p.339 - 344, 2003.

FERREIRA, I. L.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Evaluation of Heat Transfer Coefficients During Upward and Downward Transient Directional Solidification of Al-Si Alloys, **Structural and Multidisciplinary Optimization**, Vol. 31, pp. 241-248, 2006;

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

FREDRIKSSON, H. and NYLÉN, T. Mechanism of Peritectic Reactions and Transformations, **Materials Science**. Vol. 16, pp 283-294. 1982.

GOULART, P. R; CRUZ, K. S; SPINELLI, J. E; FERREIRA, I. L.; CHEUNG, N. and GARCIA, A. Cellular Growth During Transient Directional Solidification of Hypoeutectic Al-Fe Alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, 2008.

GÜNDÜZ, M, ÇARDILI, E. Directional solidification of aluminium–copper alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327 (2), pp. 167–185, 2002.

HILLERT, M.: in '**Solidification and casting of metals**', London, The Metals Society. pp. 81-87. 1979.

HU, X.W.; LI, S.M.; CHEN, W.J.; GAO, S.F.; LIU, L.; FU, H.Z. Primary dendrite arm spacing during unidirectional solidification of Pb–Bi peritectic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, pp. 631-636, 2009.

HU, X.W.; LI, S.M.; CHEN, W.J.; GAO, S.F.; LIU, L.; FU, H.Z. Peritectic transformation and primary dendrite dissolution in directionally solidified Pb–26%Bi alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 501, pp. 110-114, 2010.

HU, X.W.; CHEN, W.J.; YAN, H. Microstructure formation in Pb-30wt.%Bi peritectic alloy. **Advanced Materials Research**. Vols. 236-238 (2011) pp 1532-1536. 2011.

HU, X.W.; LI, S.; AI F., YAN, H. Banding structure formation during directional solidification of Pb–Bi peritectic alloys. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China** . Vol. 22, pp. 2131–2138. 2012.

HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. Binary Eutectic Solidification, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME 236**, v. 1129, 1967.

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

HUNT, J. D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. **Materials Science and Engineering**, v. 65, pp. 75-83, 1984.

HUNT, J. D., LU S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 611-623, 1996.

KARMA A.; RAPPEL, W. J.; FUH B. C. and Trivedi, R. Model of Banding in Diffusive and Convective Regimes During Directional Solidification of Peritectic Systems. **Metallurgical And Materials Transactions A**. Vol. 29, No. 5, pp. 1457-1470, 1996.

KAYA, H.; ENGIN, S.; BOYUK, U.; ÇADIRLI, E.; MARASLI, N. Unidirectional Solidification of Zn-rich Zn-Cu Hypoperitectic Alloy J. **Materials Research**. Vol. 24, No. 11, pp. 3422-3431. 2009.

KERR, H.W., KURZ, W. Solidification of Peritectic Alloys. **International Materials Reviews**. Vol. 41, No.4, pp. 129-164. 1996.

KERR, H. W.; CISSÉ, J. and BOLLING, G. F. On Equilibrium and Non-equilibrium Peritectic Transformations. **Acta Metallurgica**. Vol. 22, pp. 677-686. 1974.

KOHLER, F.; GERMOND, L.; WAGNIÈRE, J.D.; RAPPAZ, M. Peritectic solidification of Cu-Sn alloys: Microstructural competition at low speed. *Acta Materialia*. Vol. 57, pp. 56-68. 2009.

KUMOTO, E. A.; MARTORANO, A. M. **Efeito da Taxa de Resfriamento na Microsegregação em Ligas Peritéticas**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP - BT/PMT/0101, EPUSP, 2001, 59 p.

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

KURZ, W; TRIVEDI R. Banded solidification microstructures. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol 27A, pp. 625-634, 1996.

LAPIN J.; KLIMOVA A.; VELISEK R.; KURSA. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy, **Scripta Materialia**, Vol. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.

LI J.; YANG G.; ZHOU Y. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts, **Materials Research Bulletin**. Vol. 33, n. 1, pp. 141-148, 1998.

LI Q.; BECKERMANN C.; Evolution of the siderbranch structure in free dendritic growth, **Acta Materialia**, Vol. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.

LOGRASSO, T. A. Microstructural Development During Directional Solidification of Peritectic Alloys - Final Technical Report, **Iowa State University of Science and Technology**, pp. 29, 1992.

LOGRASSO, T. A; FUH, B.C.; TRIVEDI, R. Phase Selection During Directional Solidification of Peritectic Alloys. **Metallurgical and materials transactions A**. Vol. 36A, pp. 1287-1300. 2005.

LUO, L. S.; SU, Y. Q.; GUO, J. J.; LI, X. Z.; LI, S. M.; ZHONG, H.; LIU, L.; FU, H. Z. Peritectic Reaction and its Influences on the Microstructures Evolution During Directional Solidification of Fe-Ni Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 461, pp. 121-127. 2008.

MA, D.; LI, Y., NG, S. C. and JONES, H. Unidirectional Solidification Of Zn-Rich Zn-Cu Peritectic Alloys-I. Microstructure Selection. **Acta Materialia**, Vol. 48, pp. 419-431. 2000a.

MA, D.; LI, Y., NG, S. C. and JONES, H. Unidirectional Solidification Of Zn-Rich Zn-Cu Peritectic Alloys-II. Microstructural Length Scales. **Acta Materialia**, Vol. 48, pp. 419-431. 2000b.

MA, D.; LI, Y.; WANG ,F.D.; LI, Z.Y. Laser Resolidification of a Zn-3.37 wt.% Cu Peritectic Alloy. **Materials Science and Engineering A**. Vol. 318, pp. 235-243. 2001.

MA, D.; Xu, W., Ng C.S.; LI, Z.Y. On Secondary dendrite arm coarsening in peritectic solidification. **Materials Science and Engineering A**. Vol. 390, pp. 52-62. 2005.

MARTORANO, M. A., CAPOCCHI, J. D. T. Mathematical modelling of microsegregation in eutectic and peritectic binary alloys. **Materials Science and Technology**, v.16, pp. 483-490, 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.

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

OHNO, M. and MATSUURA, K. Motion and Morphology of Triple Junction in Peritectic Reaction Analyzed by Quantitative Phase-field Model. **ISIJ International**, Vol. 50, No. 12, pp. 1879-1885, 2010.

OKAMOTO T.; KISHITAKE K.. **Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys**, Journal of Crystal Growth, v. 129, pp. 137-146, 1975

OSÓRIO, W. R. R., 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, pp.703 - 709, 2003.

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**. Vol. 381 pp. 168-181. 2004

PETZOW, G and EXNER, H E. **ON The Mechanism of Peritectic Transformations. Radex Rundsch**, pp. 534-539. 1967

QUARESMA, J. M. V., SANTOS, C. A., TOSETTI, J. P. V., SPIM JÚNIOR, J. A., GARCIA, A. **Correlação entre microestrutura e parâmetros térmicos no lingotamento contínuo de tiras finas de aços**. 54° CONGRESSO ANUAL DA ABM, São Paulo. Proceedings. São Paulo: ABM, 1999.

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

QUARESMA, J. M. V.; SANTOS, C. A. and GARCIA, Amauri. Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings, and Mechanical Properties of Al-Cu alloys. **Metallurgical And Materials Transactions A**. Vol. 31, pp. 3167-317, 2004.

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. 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, 2003a;

ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C.; 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, pp. 995-1006, 2003b.

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,pp.59 - 69, 2003c.

ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. Cellular Growth During Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, pp. 227-238, 2006.

SHCHERBAKOV, G.I.; DAVID, S.A.; BRODY, H.D. Growth of Pb-Bi Peritectic Alloys at Moderate and High Values of G/R. **Scripta Metallurgica**. Vol. 8, pp 1239-1244, 1974.

SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; MANGELINCK-NOËL, N.; GARCIA, A. Microstructural development during transient directional solidification of hypermonotectic Al-Bi alloys, **Materials & Design**, v. 31, pp. 4584-4591, 2010.

SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E. and GARCIA, A. Thermal Parameters and Microstructure During Transient Directional Solidification of a Monotectic Al–Bi Alloy. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 475, pp. 347–351, 2009.

SPINELLI, J. E. and GARCIA, A. Analysis of Current Dendritic Growth Models During Downward Transient Directional Solidification of Sn–Pb Alloys. **Materials Letters**. Vol. 59. pp.1691–1695, 2005.

SPINELLI, J. E., CHEUNG, N., GARCIA, A. On array models theoretical predictions versus measurements for the growth of cells and dendrites in the transient solidification of binary alloys. **Philosophical Magazine**, Vol. 91, pp. 1705-1723, 2011.

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**, pp. 15-20, 1979.

St. JOHN, D.H.; HOGAN, L.M. The Peritectic Transformation. **Acta Metallurgica**. Vol. 25 pp. 77–81, 1977.

St. JOHN, D.H.; HOGAN, L.M. A Simple Prediction of the Rate of the Peritectic Transformation. **Acta Metallurgica**. Vol. 35 pp. 171–174, 1987.

SU, Y.Q.; LUO, L.S.; GUO J.J.; LI, X.Z.; FU, H.Z. Spacing selection of cellular peritectic coupled growth during directional solidification of Fe-Ni peritectic alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. Vol. 474, pp. L14-L17. 2009.

SUNDMAN, B.; CHEN, Q. **ThermoCalc, STT Foundation (Foundation of Computational Thermodynamics)**, Stockholm, Sweden, 1995;

TIWARI, S.N.; MALHOTRA, S.L.; ANANTHARAMAN, T.R. Non-Equilibrium Solidification in a Peritectic System. **Current Science Association (IAS)**. Vol 39, pp 477-480. 1970.

TOKIEDA, K.; YASUDA, H.; OHNAKA, I. Formation of Banded Structure in Pb-Bi Peritectic Alloys. **Materials Science & Engineering A**. Vol. 262, pp. 238-245. 1999.

TRIVEDI, R. Interdendritic Spacings. A comparison of theory and experiment, **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol 15A, (6), pp. 977-982, 1984.

TRIVEDI, R. Theory of Layered-Structure Formation in Peritectic Systems. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol 26A, pp. 1583-1590, 1995.

TRIVEDI R.; LIU S.; MAZUMBER P.; SIMSEK E.; Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0wt% Cu alloy system, **Science and Technology of Advanced Materials**, Vol. 2, pp. 309-320, 2001.

TRIVEDI R.; LIU S.; SHEN Y. Cellular-to-Dendritic Transition during the Directional Solidification of Binary Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, Vol. 34A, pp. 395-401, 2003.

TRIVEDI, R.; SHIN, J.H. Modelling of microstructure evolution in peritectic systems, **Materials Science and Engineering A** Vol.413–414. pp. 288–295.2005.

UHLMANN, D. R. and CHADWICK, G. A. Unidirectional Solidification of Melts Producing the Peritectic Reaction. **Acta Metallurgica**, Vol. 9. pp. 835-840. 1961.

YASUDA, H., OHNAKA, I., TOKIEDA, K., NOTAKE, N. Solidification and Casting - Peritectic Solidification, **Institute of Physics Publishing**, Chapter 11, pp. 160-174, 2003.

YOUNG K. P.; KIRKWOOD D. H.; **The dendrite arm spacing of aluminium-cooper alloys solidified under steady-state conditions**, *Metallurgical Transactions*, v. pp. 871-878, 1975.

Livros

ASM Handbook, Metallography and Microstructures. Vol. 9. 2004

CHALMERS, B. **Principles of Solidification**, John Wiley and Sons, New York, 1963.

COUTINHO, T. de A. **Metalografia de Não-Ferrosos- Análise e Prática.** São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1980, 128p.

FLEMINGS, M. C. **Solidification Processing.** New York: McGraw-Hill, 1974, 364p.

FREDRIKSSON, H. Solidification of Peritectics. Casting. **ASM Handbook Vol. 15**, pp. 270-283. 1992

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações.** São Paulo: Editora da Unicamp, 2007, 399p.

GUM 2008 – Avaliação de Dados de Medição: Guia para a Expressão de Incerteza de Medição. 1ª Edição Brasileira da 1ª Edição do BIPM. INMETRO, 2012, 141 p.

KURZ, W., FISHER, J. D. **Fundamentals of Solidification.** Switzerland: Trans Tech Publications. 1992.

SANTOS, R. G. **Transformações de Fases em Materiais Metálicos.** São Paulo: Editora da Unicamp, 2006, 429p.

STEFANESCU, D. M. **Science and Engineering of Casting Solidification.** Second Edition. Springer. pp. 244-262, 2009.

TEGART, W. J. McG. **The Electrolytic and Chemical Polishing of Metals in Research and Industry.** London: Pergamon Press, 1959, 137p.

TRIVEDI, R.; KURZ, W., Casting and Solidification. **Materials Processing Handbook**. Chap. 16, pp. 16.1-16.18. Taylor & Francis Group. 2007.

VIM 2012 - Vocabulário Internacional de Metrologia - Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados. Edição Luso-Brasileira. INMETRO, 2012. 94p.

Teses / Dissertações

BRITO, C.C. **Solidificação Transitória de Ligas Monofásica e Hipoperitética do Sistema Zn-Cu**. 2012. 126p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

CANTÉ, M. V. **Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni**. 2009. 204p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.

CRUZ, K. A. S. **Microestrutura de Solidificação, Resistência Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si**. 2008. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2008.

GARCIA, A. **Determinação dos Parâmetros de Controle da Solidificação do Eutético Sn-Pb em Sistemas Metal/Molde Refrigerados**. 1975. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1975.

GARCIA, A. **Desenvolvimento e Verificação Experimental de um Modelo Matemático para Análise da Solidificação Unidirecional de Metais**. 1978. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 1978.

GARCIA, L. R. **Análise da Evolução Microestrutural e de Propriedades Mecânicas de Ligas Sn-Ag e Sn-Bi para Soldagem e Recobrimento de Superfícies**. 2012. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

GOMES, L. G. **Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu**. 2012. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

GOULART, P. R. **Variáveis térmicas de solidificação, microestruturas e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si**. 2005. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

GOULART, P. R. **Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas**. 2010. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2010.

MEZA, E. S. **Modelagem Analítica e Numérica da Solidificação de Ligas Binárias: Análise de Fatores de Influência**. 2012. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 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**. 2012. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

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

PERES, M. D. **Desenvolvimento da Macroestrutura e da Microestrutura na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Al-Si**. 2005. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

ROCHA, Otávio F. Lima. **Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica na Solidificação Unidirecional: Caracterização da Microestrutura Dendrítica e da Evolução da Morfologia na Solidificação em Condições de Fluxo de Calor Transitório**. 2003. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2003.

ROSA, D. M. **Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória**. 2007. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

SANTOS, C. A. **Influência DAS Taxas Direcionais de Resfriamento na Evolução da Solidificação em Sistemas Metal/Molde**. 1997. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1997.

SILVA, M. A. P. de S. **Solidificação Transitoria de Ligas Hipomonotética e Monotética do Sistema Al-Bi**. 2008. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

SILVA, M. A. P. de S. **Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In**. 2011. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.

SIQUEIRA, C. A. **Influência de Parâmetros Térmicos de Solidificação na Transição Colunar/Equiaxial**. 2002. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas-SP, 2002.

SOUZA, Sandra A. S. de Araújo. **Transformações de fase e microestruturas de ligas no sistema Nb-Cr-Al**. 2005. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

SPINELLI, José Eduardo. **Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb**. 2005. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

Normas Técnicas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: Informação e documentação: elaboração. Rio de Janeiro, 2002. 24p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10520**: Informação e documentação: Citações em documentos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 07p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-12771**; Termopares - Tabelas de Referência. Rio de Janeiro, 2011, 64p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-13770**; TERMOPAR – Calibração por comparação com instrumento-padrão. Rio de Janeiro, 2013, 15p.

Índice

<i>Resumo</i>	<i>xiii</i>
<i>Abstract</i>	<i>xvii</i>
<i>Lista de Ilustrações</i>	<i>xxi</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xxxix</i>
<i>Lista de Abreviaturas e Siglas</i>	<i>xli</i>
<i>Sumário</i>	<i>xlix</i>
CAPÍTULO 1.....	1
<i>Introdução</i>	1
1.1 Considerações Iniciais.....	1
1.2 Objetivos	4
CAPÍTULO 2.....	7
<i>Revisão da Literatura</i>	7
2.1 Processos e Parâmetros Térmicos de Solidificação	7
2.1.1 Considerações iniciais.....	7
2.1.2 Processos de solidificação unidirecional - Regimes estacionário e transitório.....	09
2.2 Interface Sólido/Líquido e Microestrutura de Solidificação	15

2.2.1 Estruturas celulares e dendríticas.....	16
2.2.2 Modelos de crescimento celular e de ramificações dendríticas.....	23
2.2.2.1 Modelo de Okamoto e Kishitake.....	25
2.2.2.2 Modelo de Hunt-Lu.....	26
2.2.2.3 Modelo de Bouchard-Kirkaldy.....	28
2.2.2.4 Modelo de Hunt.....	30
2.2.2.5 Modelo de Kurz-Fisher.....	31
2.2.2.6 Modelo de Trivedi.....	32
2.2.2.7 Modelos de crescimento de ramificações dendríticas secundárias.....	33
2.2.2.8 Modelo de crescimento experimental para microestruturas celulares e/ou dendríticas.....	37
2.3 Sistemas Binários Peritéticos	39
2.3.1 Solidificação de ligas peritéticas no equilíbrio.....	40
2.3.2 Solidificação de ligas peritéticas fora do equilíbrio.....	42
2.3.3 Microestruturas peritéticas.....	46
CAPÍTULO 3.....	60
<i>Materiais e Métodos</i>	60
3.1 Equipamentos e dispositivos.....	62
3.2 Elaboração das Ligas.....	67

3.2.1 Procedimento experimental para a obtenção das ligas	68
3.2.2 Procedimento experimental para solidificação das ligas no forno tubular vertical do LMM/CME/IPT.....	73
3.3 Procedimentos Metalográficos.....	76
3.3.1 Caracterização da macroestrutura.....	77
3.3.2 Caracterização da microestrutura.....	79
3.4 Procedimento para a Análise da Macrossegregação da liga Pb-9,5%Bi.....	83
3.5 Parâmetros Termicos de Solidificação.....	85
CAPÍTULO 4.....	87
<i>Resultados e Discussões</i>	87
4.1 Curvas de Resfriamento e Parâmetros Termicos de Solidificação	87
4.1.1 Curvas de resfriamento obtidas no dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente.....	87
4.1.2 Curvas de resfriamento obtidas no forno tubular vertical em condições de baixas taxas de extração de calor.....	90
4.1.3 Determinação da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> (V_L), taxa de resfriamento (T) e gradiente de temperatura (G_L).....	92
4.2 Estruturas de Solidificação Obtidas para as Ligas Estudadas.....	102
4.2.1 Macroestruturas.....	102

4.2.2 Macrossegregação.....	103
4.2.3 Microestruturas.....	105
4.3 Correlações entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais.....	122
4.3.1 Comparações com modelos teóricos de crescimento dendrítico da literatura.....	136
4.3.2 Confronto entre crescimento dendrítico de ligas do sistema Pb-Bi em regime permanente e as leis experimentais de crescimento em regime transitório do presente trabalho.....	148
CAPÍTULO 5.....	153
<i>Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	153
5.1. Conclusões	153
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	156
5.3. Publicações/Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa	157
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158