

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR FERNANDO ANTONIO DE SÁ
APROVADA PELA
COMISSÃO ALEGARONTE 29/09/2004

ORIENTADOR

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

**Influência das Variáveis de Solidificação
Transitória no Surgimento e Evolução dos
Espaçamentos Dendríticos Terciários**

Autor: Fernando Antonio de Sá
Orientador: Amauri Garcia

09/2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	I/UNI CAMP
	Sa 11i
V	EX
TOMBO BC/	63158
PROC.	16-0-00086-05
C ☐	D ☒
PREÇO	11,00
DATA	15/04/05
Nº CPD	

bib-id 346531

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

Sa11i

Sá, Fernando Antonio de

Influência das variáveis de solidificação transitória no surgimento e evolução dos espaçamentos dendríticos terciários / Fernando Antonio de Sá.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Amauri Garcia.

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

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Metais não ferrosos - Metalografia. I. Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

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

TESE DE DOUTORADO

**Influência das Variáveis de Solidificação
Transitória no Surgimento e Evolução dos
Espaçamentos Dendríticos Terciários**

Autor: **Fernando Antonio de Sá**

Orientador: **Amauri Garcia**



Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



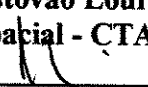
Prof. Dr. Carlos de Moura Neto

Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA



Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço de Melo

Centro Técnico Aeroespacial - CTA



Prof. Dr. Paulo Roberto Mei

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica



Prof. Dr. Cecilia Amélia C. Zavaglia

Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Mecânica

Campinas, 29 de Setembro de 2004.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

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

Influência das Variáveis de Solidificação Transitória no Surgimento e Evolução dos Espaçamentos Dendríticos Terciários

Autor: Fernando Antonio de Sá
Orientador: Amauri Garcia

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

Tese de Doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2004

S.P. - Brasil

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais (*in memóriam*):

Pedro Sá e Sylvina Rosas de Sá,

À minha esposa,

Maria Elvira Rocha de Sá,

Aos meus filhos,

Marcelo

Maria Inês

Tiago e

Juliana

Agradecimentos

À **DEUS**, por todas as coisas.

Ao Professor **Dr. Amauri Garcia** pela amizade, atenção e extremada dedicação, pelo seu humanismo e profissionalismo.

À **UNICAMP**, e à **UFPA**, pelo suporte técnico e apoio financeiro.

A todos os meus familiares, **Margarida e Fiúza, Bernadete e Dedé, Maria, Tereza e Ana, Sidney e Pedro**, pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

A todos aqueles que fazem ou fizeram parte de nosso grupo de pesquisa: **Dr Cláudio Alves Siqueira, Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha, Dr. Carlos Alexandre dos Santos, Dr. Ivaldo Leão Ferreira, Dr. Carlos Pires, Dr Noé Cheung, Dr. Eduardo Netto de Souza**, pelas amizades e discussões dentro e fora do âmbito acadêmico.

Agradeço de modo especial ao amigo e companheiro **Prof. Dr José Maria do Valle Quaresma**, pelo inestimável incentivo.

Agradeço, também de modo especial, aos colegas e amigos **José Eduardo Spinelli e Daniel Monteiro Rosa**, pelo incentivo e pela efetiva ajuda na montagem desta tese.

Aos amigos e colegas de labuta diária dentro dos laboratórios de apoio, de pesquisa experimental e de caracterização: **Geraldo, Sergio, Rita, Gilmar, Claudenete**, técnicos do **DEMA** da Faculdade de Engenharia Mecânica. A professores e funcionários do **DEMA**, e a todos aos

amigos e colegas que contribuíram com idéias e solidariedade durante este tempo de convívio diário.

Aos companheiros Cláudio Orofino Pinto, Pompeu e Didi, pelo companheirismo na morada coletiva.

*A inserção desta ciência da solidificação e de toda a sua
fenomenologia na teoria do conhecimento humano do século
XXI é que nos incluirá como participantes de uma nova era.*

FERNANDO ANTONIO DE SÁ, 2004.

Resumo

SÁ, Fernando Antonio de, *Influência das Variáveis de Solidificação Transitória no Surgimento e Evolução dos Espaçamentos Dendríticos Terciários*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 109p. Tese (Doutorado)

Ligas Sn-Pb e Al-Cu foram solidificadas direcionalmente em condições de fluxo de calor transitório, tendo sido determinadas as seguintes variáveis térmicas: coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde, taxa de resfriamento à frente da isoterma liquidus e tempo local de solidificação. Os espaçamentos dendríticos terciários são medidos ao longo da seção longitudinal dos lingotes. Observa-se que os espaçamentos dendríticos terciários parecem se iniciar a partir dos braços dendríticos secundários somente quando é alcançada um determinado valor do fator paramétrico ($\delta = \dot{T}/C_0$) é alcançado. Tal fator relaciona a taxa de resfriamento com o teor de soluto da liga. Verifica-se que um expoente $-0,55$ caracteriza a variação do espaçamento terciário com a taxa de resfriamento para qualquer liga hipoeutética examinada. A influência da composição inicial da liga sobre os valores dos espaçamentos dendríticos terciários é também analisada. Propõe-se a inserção de expressões analíticas para cálculo da taxa de resfriamento nas equações experimentais obtidas, permitindo-se estabelecer fórmulas empíricas, correlacionando espaçamentos dendríticos terciários com parâmetros operacionais de solidificação em condições transitórias, tais como: temperatura de superaquecimento; tipo de molde e coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde. .

Palavras chave

Solidificação direcional transitória, Espaçamento dendrítico terciário, Ligas de Estanho-Chumbo e Alumínio-Cobre.

Abstract

SÁ, Fernando Antonio de, *The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-state Directional Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 109p. Tese (Doutorado)

Solidification thermal variables, i.e., transient metal/mold heat transfer coefficient, tip cooling rate, local solidification time and tertiary dendrite arm spacings have been measured in Sn-Pb and Al-Cu alloys directionally solidified under unsteady-state heat flow conditions. The tertiary arms seem to initiate from the secondary branches only when a certain value of a parametric factor ($\delta = \dot{T}/C_0$) relating cooling rate and alloy solute content is attained. It was observed that a -0.55 power law characterizes the tertiary spacing variation with the cooling rate, for any hypoeutectic alloy experimentally examined. The influence of initial alloy composition on tertiary dendritic spacing is also analyzed. The insertion of analytical expressions for cooling rate into the resulting experimental equations permitting to establish empirical formulae relating tertiary dendrite spacing with unsteady-state solidification parameters like: melt superheat, type of mold and transient metal/mold heat transfer coefficient is proposed.

Key Words

Unsteady-state directional solidification, Tertiary dendrite arm spacing, Sn-Pb and Al-Cu alloys.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VII
NOMENCLATURA	VIII
Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Considerações iniciais	1
1.2. Variáveis térmicas e microestrutura de solidificação	2
1.3. Objetivos	6
Capítulo 2	8
TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA SOLIDIFICAÇÃO.....	8
2.1. Considerações iniciais	8
2.2. Métodos de análise matemática do processo de solidificação.....	10
2.3. Modelo analítico para solidificação de ligas binárias.....	13
2.4. Variáveis térmicas	16
2.5. Métodos de determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i).....	18
Capítulo 3	22
MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO.....	22
3.1. Análise da estabilidade da interface sólido-líquido	24

3.2. Formação da microestrutura -----	30
3.3. Leis de crescimento celular e dendrítico -----	33
Capítulo 4 -----	55
MATERIAIS E MÉTODOS-----	55
4.1. Equipamentos utilizados-----	55
4.2. Materiais-----	60
4.3. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas de Solidificação -----	64
4.4. Procedimento experimental para caracterização microestrutural: investigação da ocorrência e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3)-----	67
4.1. Quantificação de espaçamentos dendríticos terciários - λ_3 . -----	68
Capítulo 5 -----	71
RESULTADOS E DISCUSSÕES-----	71
5.1. Considerações Iniciais -----	71
5.2. Determinação das variáveis térmicas -----	72
5.3. Análise das microestruturas-----	91
5.4. Correlação das variáveis térmicas com as variáveis de microestrutura -----	92
Capítulo 6 -----	102
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS-----	102
6.2 Sugestões para trabalhos futuros-----	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Morfologias da interface de crescimento na solidificação de composto orgânico CBr_4 : (a) transição celular/dendrítica e (b) estrutura tipicamente dendrítica. [Garcia, 2001].	----- 4
Figura 1.2. Representação esquemática de uma microestrutura bruta de solidificação.	----- 5
Figura 2.1. Esquema de solidificação unidirecional representativo do sistema metal/molde com destaque do elemento de referência atuante num lingote.	----- 9
Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde. [Garcia, 2001]	---- 9
Figura 2.3. Representação do perfil térmico do sistema metal/molde durante a solidificação unidirecional. [Garcia, 2001]	----- 12
Figura 2.4. Correspondência entre sistemas real e virtual na solidificação de ligas binárias. [Garcia, 1978 e 2001].	----- 13
Figura 2.5. Deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> e <i>solidus</i> nos sistemas real e virtual. [Garcia, 2001].	----- 15
Figura 2.6. Ilustração esquemática dos modos de transferência de calor atuantes na interface metal/molde e do modelo equivalente de Newton [Garcia, 2001].	----- 19
Figura 2.7. Ilustração esquemática do procedimento experimental de determinação de h_i , por meio do confronto de perfis térmicos teóricos e experimentais. [Garcia, 2001]	----- 21
Figura 3.1. Região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acúmulo de soluto à frente da interface S/L e (b) Perfil inverso de temperatura <i>liquidus</i> correspondente à região super resfriada constitucionalmente. [Garcia, 2001]	----- 23
Figura 3.2. Balanço de massa na interface sólido/líquido.	----- 24
Figura 3.3. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface e C_0 – concentração de soluto [Garcia 2001].	----- 27
Figura 3.4. Formato da perturbação na interface S/L com comprimento de onda λ_{MS} .	----- 28
Figura 3.5. Configuração do desenvolvimento de uma interface celular.	----- 31

Figura 3.6. 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. [Adaptado de Kurz & Fisher, 1992] -----	32
Figura 3.7. Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2001].-----	32
Figura 3.8. Representação esquemática dos espaçamentos dendríticos.-----	33
Figura 3.9. Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt. [Hunt, 1979] -----	37
Figura 3.10. Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico apresentando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumido por Hunt. [Hunt, 1979]-----	38
Figura 3.11. Condições assumidas por Kurz-Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários. [Kurz & Fisher, 1992]-----	39
Figura 3.12. Variação do parâmetro M para ligas de alumínio [Garcia, 2001].-----	51
Figura 4.1. Fluxograma de etapas de experimentos e análise dos dados experimentais. -----	56
Figura 4.2. (A) Cadinho de grafite, (B) Forno elétrico tipo mufla e (C) Balança eletrônica -----	57
Figura 4.3. (A) Termopar tipo K (B) Sistema de aquisição de dados ALMEMO. -----	57
Figura 4.4. (A) Molde de aço inoxidável e chapa molde de aço 1010; (B) Forno vertical; (C) Detalhes do sistema de refrigeração do forno e posicionamento da lingoteira e do molde. 59	
Figura 4.5. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Sn-Pb fornecida pelo Thermo-Calc.-----	63
Figura 4.6. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Cu fornecida pelo Thermo-Calc.-----	63
Figura 4.7. Posições dos termopares no interior do metal em relação à chapa molde refrigerada.65	
Figura 4.8. Esquema do sistema de solidificação ascendente unidirecional vertical refrigerado com aquisição de dados em tempo real. -----	65
Figura 4.9. Esquema representativo para determinação de V_L e $\dot{T}$.-----	67
Figura 4.10. Representação esquemática ilustrando a localização de retirada dos corpos de provas do lingote para análise metalográfica (longitudinal e transversal). -----	68
Figura 4.11. Visualização dos espaçamentos dendríticos terciários: a) esquema representativo; b) micrografia. -----	69
Figura 4.12. Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos intercelulares e interdendríticos: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_1 e (b) seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 . -----	69

Figura 4.13. Representação esquemática das três diferentes formas de distribuição dos espaçamentos dendríticos primários: (a) forma quadrada, (b) forma hexagonal e (c) ao acaso.-----	70
Figura 5.1. Fluxograma representativo de análises e discussões dos resultados. -----	71
Figura 5.2. (a) Curva de solidificação para confirmação da liga Sn15%Pb; (b) Diagrama parcial de equilíbrio do sistema Sn-Pb obtido via <i>Thermo-Calc</i> ; (c) Curva de solidificação para confirmação da liga Al5%Cu; (d) Diagrama parcial de equilíbrio do sistema Al-Cu obtido via <i>Thermo-Calc</i> . -----	72
Figura 5.3. Curvas de resfriamento obtidas de cinco termopares inseridos no corpo de prova fundido. Para as ligas Sn15%Pb (a) e Al5%Cu (b).-----	73
Figura 5.4. Curvas de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn15%Pb para 3 posições de termopares. -----	74
Figura 5.5. Curva de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn20%Pb. para 3 posições de termopares. -----	75
Figura 5.6. Curva de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn25%Pb. para 3 posições de termopares. -----	75
Figura 5.7. Curva de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn30%Pb para 3 posições de termopares. -----	76
Figura 5.8. Evolução do coeficiente de calor metal/molde (h_i) em função do tempo para as ligas Sn-Pb solidificadas com superaquecimento $\Delta T = 0,1 \times T_{Liq}$, para molde polido. -----	77
Figura 5.9. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 5%Cu. -----	78
Figura 5.10. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 8%Cu. -----	79
Figura 5.11. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 10%Cu. -----	79
Figura 5.12. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 15%Cu. -----	80
Figura 5.13. Evolução do coeficiente de calor metal/molde (h_i) em função do tempo para ligas Al-Cu: solidificadas com superaquecimento $\Delta T = 0,1 \times T_{Liq}$ (exceto Al 10% Cu: $\Delta T = 0,2 \times T_{Liq}$), e tendo a extração do calor feita através de molde polido.-----	81
Figura 5.14. Correlação entre a velocidade V_L versus posição da interface metal/molde para as curvas experimentais e analíticas das ligas Sn15, 20, 25 e 30%Pb: (a), (b), (c) e (d). -----	83
Figura 5.15. Correlação entre as curvas experimentais da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição a partir da interface metal/molde. -----	83
Figura 5.16. Gráficos experimentais e analíticos da taxa de resfriamento em relação à posição a partir da interface metal/molde para as ligas Sn-Pb estudadas. -----	85

Figura 5.17. Correlação entre taxa de resfriamento experimental e posição a partir da interface metal/molde. -----	85
Figura 5.18. Variação do tempo local de solidificação em função das posições da interface metal/molde: ligas Sn-Pb. -----	87
Figura 5.19. Consolidação das tendências experimentais da variação de t_{SL} em função da posição a partir da interface metal/molde ligas Sn-Pb. -----	87
Figura 5.20. Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição a partir da interface metal/molde para ligas Al 5, 8, 10 e 15% de Cu. -----	88
Figura 5.21. Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para ligas Al 5, 8, 10 e 15% de Cu. -----	89
Figura 5.22. Variação do tempo local de solidificação em função das posições a partir da interface metal/molde: ligas Al-Cu. -----	90
Figura 5.23. Microestruturas de solidificação à 50 e 30 mm da chapa molde, para ligas Sn-Pb e Al-Cu: (a) Seções transversais; e (b) seções longitudinais. -----	92
Figura 5.24. Pontos experimentais EDT x Posição para ligas Sn-Pb. -----	93
Figura 5.25. Pontos experimentais EDT x Posição para ligas Al-Cu. -----	94
Figura 5.26. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn15%Pb. -----	95
Figura 5.27. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn20%Pb. -----	96
Figura 5.28. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn25%Pb. -----	96
Figura 5.29. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn30%Pb. -----	97
Figura 5.30. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al5%Cu. -----	97
Figura 5.31. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al8%Cu. -----	98
Figura 5.32. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al10%Cu. -----	98
Figura 5.33. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al15%Cu. -----	99
Figura 5.34. Influência do teor de soluto da liga sobre os espaçamentos dendríticos terciários para as ligas Sn-Pb e comparação com espaçamentos dendríticos primários com terciários. ---	101
Figura 5.35. Influência do teor de soluto da liga sobre os espaçamentos dendríticos terciários e comparação de espaçamentos dendríticos primários com terciários para as ligas Al-Cu. -	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Modelos teóricos de crescimento celular e dendrítico primário (EDP). -----	46
Tabela 3.2. Fator exponencial da lei de crescimento celular $\lambda_C = C(G.V)^{-a}$ para vários sistemas metálicos em condições de fluxo de calor estacionário [Bouchard-Kirkaldy, 1997]. -----	47
Tabela 3.3. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = C (GV)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor estacionário [Bouchard-Kirkaldy, 1997].-----	47
Tabela 3.4. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico $\lambda_1 = C(GV)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor transitório [Bouchard-Kirkaldy, 1997].--	48
Tabela 3.5. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Garcia, 2001].	49
Tabela 3.6. Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários (EDS). -----	50
Tabela 3.7. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (GV)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor estacionário. [Bouchard-Kirkaldy, 1997]. -----	52
Tabela 3.8. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (GV)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor transitório [Bouchard-Kirkaldy, 1997]. -----	52
Tabela 4.1. Análise semi-quantitativa de raios X- Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP. -----	60
Tabela 4.2. Materiais utilizados nos experimentos e propriedades termofísicas correspondentes [Rocha, 2003a]. -----	62
Tabela 5.1. Valores de h_i para o tempo de 30 segundos após o início da refrigeração, com variação do teor de chumbo em ligas do sistema Sn-Pb.-----	77
Tabela 5.2. Valores de h_i para o tempo de 30 segundos após o início da refrigeração, variando com o teor de cobre para ligas do sistema Al-Cu. -----	81

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A	Constante ou Área	[adimensional] ou $[m^2]$
B	Constante	[adimensional]
C_L	Percentagem de soluto na fase líquida em equilíbrio	[% em massa]
C_o	Concentração nominal da liga	[% em massa]
C_L	Percentagem de soluto líquido	[% em massa]
C_s	Percentagem de soluto no sólido	[% em massa]
D_s	Difusividade de soluto no sólido	$[m^2/s]$
D_{SL}	Difusividade de soluto no sólido/líquido	$[m^2/s]$
D_L	Difusividade de soluto no líquido	$[m^2/s]$
E_0	Camada virtual	[m]
G_L	Gradiente térmico	[K/m]
K	Condutividade térmica	[W/m.K]
L	Calor latente de fusão	[J/kg]
L_0	Camada virtual	[m]
P	Posição	[m]
q_m	Fluxo de calor no molde	$[W/m^2]$
q_i	Fluxo de calor na interface metal/ molde	$[W/m^2]$
q_s	Fluxo de calor no sólido	$[W/m^2]$
q_L	Fluxo de calor no líquido	$[W/m^2]$
S_L	Posição da isoterma <i>liquidus</i>	[m]
S_s	Posição da isoterma <i>solidus</i>	[m]
S_0	Camada virtual	[m]
T	Temperatura	[K]
T_0	Temperatura ambiente	[K]
T_f	Temperatura de fusão	[K]
T_L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[K]
T_s	Temperatura da isoterma <i>solidus</i>	[K]

T_v	Temperatura de vazamento	[°C]
V_L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m/s]
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento	[K/s]
a_{SL}	Difusividade térmica da zona pastosa	[m ² /s]
a_S	Difusividade térmica do sólido	[m ² /s]
a_1	Fator de calibração	[adimensional]
b	Difusividade de calor	[W.s ^{1/2} /(m ² .K)]
c	Calor específico	[J/(kg.K)]
g	Aceleração da gravidade	[m/s ²]
h_i	Coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde	[K/m]
k_o	Coeficiente de distribuição de soluto	[adimensional]
m_L	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[K/% em massa]
n	Parâmetro do material	[adimensional]
t	Tempo	[s]
t_{SL}	Tempo local de solidificação	[s]

Letras Gregas

ΔT_v	Superaquecimento	[K]
ΔT_{SL}	Intervalo de solidificação	[K]
ΔT	Super-resfriamento	[K]
Γ	Coeficiente de Gibbs-Thomson	[K.m]
α	Constante cinética de solidificação	[s/m ²]
β	Constante cinética de solidificação	[s/m ²]
ϕ_2	Constante de solidificação da isoterma <i>liquidus</i>	[adimensional]
ϕ_1	Constante de solidificação da isoterma <i>solidus</i>	[adimensional]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[m]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[m]
λ_2	Espaçamento dendrítico terciário	[m]
λ_C	Espaçamento dendrítico celular	[m]
ρ	Massa específica	[kg/m ³]

Superescritos

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

Subscritos

L	Líquido
M	Molde
max	Máximo
S	Sólido
SL	Sólido / Líquido
g	Gás

Abreviações

EDS	Espaçamento dendrítico secundário
L/min	Litros por minuto
MDF	Método de diferenças finitas
SRC	Super-resfriamento constitucional

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Em meados da década de 60, uma das multinacionais do alumínio, a canadense ALCAN (Alumínio Canadense S/A), deu continuidade à prospecção mineral antes iniciada por empresas multinacionais. Pesquisando especificamente a bauxita, atuou com maior empenho na região amazônica e teve sucesso com a descoberta de jazidas no rio Trombetas. A pesquisa de recursos minerais implementadas por outras multinacionais, como a Companhia Meridional de Mineração, deu início à prospecção mineral e descobriu depósitos de manganês do Sereno e, logo em seguida, as fabulosas jazidas de ferro de Carajás. Esta descoberta foi o estopim da exploração da província mineral de Carajás, referida nesta época como “uma anomalia geológica” pelo geólogo brasileiro Breno Augusto dos Santos [Santos, 1981], devido a imensa diversidade mineral, sendo posteriormente acrescentada a constatação do seu alto valor econômico.

Na década de 70, observou-se uma continuidade da pesquisa mineral por projetos de maior expressão como o RADAMBRASIL (aerogeofísicos), os mapeamentos da CPRM (Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais) e CVRD (Companhia Vale do Rio Doce), e os trabalhos básicos de geologia, desenvolvidos sob o patrocínio da SUDAM (Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia).

Iniciou-se, a partir de então, a pesquisa e a lavra dessas reservas minerais, passando-se, em seguida, a uma etapa de apenas exportação de minério bruto tratado, seguindo-se a etapa de instalação de empresas de extração e tratamento do metal, como foi o caso do alumínio pela empresa Alumínio Brasileiro S/A (ALBRAS) no estado do Pará, e pela Alumínio Maranhense

S/A (ALUMAR) no estado do Maranhão. No caso do ferro, algumas siderúrgicas, de pequeno porte, usam o carvão vegetal e operam ao longo da ferrovia Carajás/PA - Porto da Madeira/MA. Em 2003, seis guseiras atuavam em Marabá-PA, entre elas a Companhia Siderúrgica do Pará (COSIPAR), que produz com três altos fornos. A produção do silício metálico é feita pela empresa Camargo Corrêa Metais (CCM), localizada no município paraense de Breu Branco. No caso do cobre ainda está se praticando a concentração do minério do Sossego, em Canaã do Carajás, e exportando diretamente, sem passar por um processo de extração e refino do cobre.

Atualmente, o estado do Pará passou de apenas exportador de alumínio comercial em lingotes para uma etapa de produção de ligas de alumínio e fabricação de cabos de transmissão de energia, gerados a partir do alumínio líquido fornecido pela ALBRAS, produzidos pela Alumínio Barcarena S/A. (ALUBAR). Inicia-se esta produção pela fase de refino e adição de metais de liga, seguindo-se da laminação, trefilação e fabricação de cordoalhas em diversas bitolas.

O silício metálico produzido no Pará é fabricado em três tipos de metal para fins diversos (metalúrgico, químico e eletrônico), que necessita de um rigoroso controle do processo de solidificação. A mesma exigência de controle de qualidade dá-se na produção do ferro gusa, classificado para alguns tipos de uso: fundição e aciaria.

Do exposto, constatou-se a necessidade de investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), com a qualificação de técnicos em metalurgia extrativa e de transformação para a produção de diversos metais e ligas fabricadas na região Amazônica. É neste contexto que a Universidade Federal do Pará (UFPA), pelo Centro Tecnológico (CT), posicionou-se criando, em 1982, o Núcleo de Tecnologia Mineral (NUTEM) para a formação de quadros técnicos e acadêmicos que pudessem acompanhar e qualificar recursos humanos para operarem na região, propondo uma política e um plano de capacitação de mestres e doutores em universidades brasileiras e do exterior, dentre elas a UNICAMP e, mais particularmente, na área de Solidificação de Metais e Ligas.

1.2. Variáveis térmicas e microestrutura de solidificação

A fase inicial de solidificação e as fases de refino e produção de metais puros e de ligas são cruciais no processo de produção de metais, pois a ocorrência de defeitos resultará em prejuízos

significativos nas operações posteriores de fabricação. Do ponto de vista metalúrgico é importante o estudo da solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde, onde o molde confere forma à peça produzida e transfere calor do metal para o meio que o dissipará.

A solidificação inicia-se quando o material no estado líquido atinge, durante o resfriamento, as condições termodinâmicas necessárias à transformação de fase líquida para sólida. Nessas condições, havendo um gradiente de temperatura entre o material e o meio que absorve o calor, o calor latente liberado é removido através de um ou mais mecanismos de transferência de calor.

O controle dos parâmetros térmicos de solidificação, para determinada composição química da liga, definirá a microestrutura final. Então, o ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura de início de vazamento e, subsequente, as formas de transporte de energia térmica a partir daquele instante. As paredes do molde, além de conferir forma à peça, atuam na transferência de calor do metal, garantindo a mudança de fase. Se a cinética de transferência de calor variar, as taxas de resfriamento do metal da peça variarão numa função direta. Portanto, a transferência de calor empregada na mudança de fase da massa metálica condiciona o arranjo microestrutural.

Os estudos de estruturas metalográficas foram impulsionados com o desenvolvimento da metalografia ótica, assistida por controle computacional, e com o uso da microscopia eletrônica de varredura, e alguns outros equipamentos de caracterização, permitindo a obtenção de resultados expressivos para compreensão de fenômenos antes pouco compreendidos. Ao se controlar, rigorosamente, o processo de solidificação, obtêm-se materiais com propriedades controladas em faixas cada vez mais estreitas.

Estudos recentes têm mostrado que há variáveis significativas para o controle da solidificação, como velocidade da solidificação (V), gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido (G), taxas de resfriamento ($\dot{T}$) grau de super-resfriamento constitucional (SC) e concentração de soluto (C_0) [Garcia, 2001]. Estas variáveis térmicas podem ser correlacionadas com a forma da microestrutura apresentada e descritas pelas metalografias quantitativa, ótica e eletrônica.

A Figura 1.1 apresenta uma representação das formas microestruturais típicas de ligas metálicas: (a) células e (b) dendritas sendo que os espaçamentos entre ramificações adjacentes permitem a caracterização quantitativa destas estruturas (espaçamentos intercelulares ou interdendríticos)

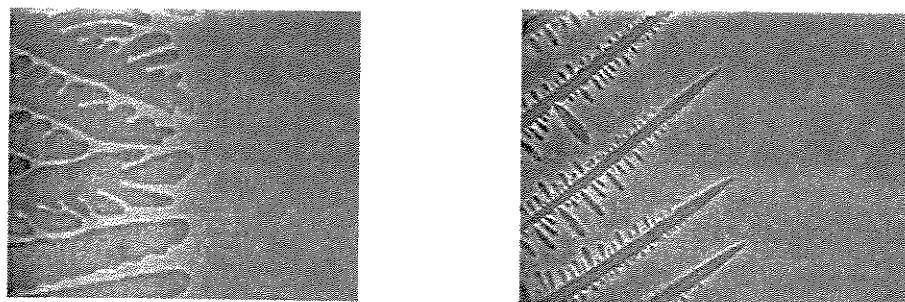


Figura 1.1. Morfologias da interface de crescimento na solidificação de composto orgânico CBr_4 :
(a) Transição celular/dendrítica e (b) Estrutura tipicamente dendrítica [Garcia, 2001].

O processo de solidificação e as características do material a ser solidificado interferem diretamente na formação da estrutura, que determinará as propriedades do produto final. Ao contrário do que se acreditava no passado, a conformação plástica dos lingotes não elimina os eventuais defeitos provindos do lingotamento. Estas peças, portanto, apresentam características mecânicas que dependem de aspectos descritos na sua microestrutura, como tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, lamelares ou fibrosos, e defeitos, como heterogeneidades de composição química, do tamanho e forma das inclusões, da porosidade (Figura 1.2), que por sua vez são função das condições de solidificação, afetando, portanto, as propriedades mecânicas da peça fundida [Quaresma, Santos e Garcia, 2000].

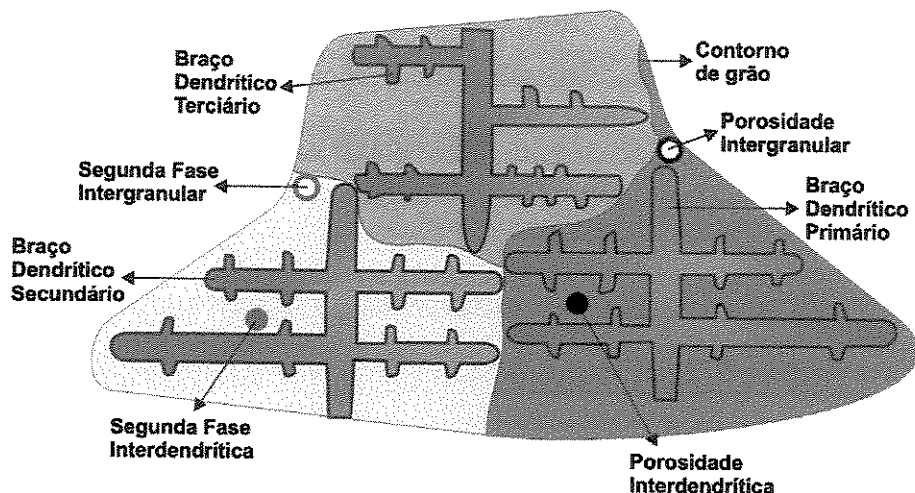


Figura 1.2. Representação esquemática de uma microestrutura bruta de solidificação.

Para melhor compreensão do crescimento de estruturas dendríticas, é fundamental o entendimento da formação da microestrutura de solidificação em condições de fluxo de calor transitório. As microestruturas de menor espaçamento permitem uma distribuição mais homogênea de produtos segregados, de inclusões e de poros que não puderam ser completamente eliminados antes da solidificação. Quaresma [Quaresma, 2000], em experiências com ligas Al-Cu, e Osório [Osório, 2002, 2003] com ligas Zn-Al, demonstram que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos.

Constata-se na literatura uma escassez de trabalhos científicos que enfatizem as condições transitórias de extração de calor, correlacionadas a parâmetros das estruturas celulares e dendríticas. Neste sentido o Grupo de Pesquisa em Solidificação da UNICAMP estabeleceu um programa de pesquisas tanto teóricas quanto experimentais objetivando contribuir para a compreensão das interações entre variáveis térmicas da solidificação transitória e os espaçamentos microestruturais gerados. Inicialmente, foram desenvolvidos trabalhos com ligas Sn-Pb para análise do crescimento celular e da transição celular/dendrítica [Rocha, 2003a]. Na sequência, foram analisadas as evoluções de espaçamentos dendríticos primários e secundários na solidificação transitória de ligas Sn-Pb e Al-Cu [Rocha 2003b, 2003c]. Estes trabalhos foram devidamente comparados com resultados obtidos para condições estacionárias de solidificação, e os modelos de crescimento celular e dendrítico da literatura foram devidamente discutidos no que tange à sua aplicabilidade à solidificação transitória.

Verificou-se, por outro lado, a absoluta inexistência na literatura de trabalhos que abordassem o crescimento de ramificações dendríticas terciárias em condições transitórias de solidificação, que são igualmente importantes no contexto da definição da resistência da microestrutura. Os raros trabalhos apresentados mostram experimentos para condições de fluxo de calor estacionário, em que é observado o crescimento das dendritas terciárias iniciadas em braços secundários seguindo a direção dos braços primários [Somboonsuk & Trivedi, 1985]. Grugel [Grugel, 1993] realizou experimentos em solidificação direcional em condições de fluxo estacionário de ligas de Al-Si, e propôs leis de espaçamento de braços terciários relacionados ao tempo local de solidificação. Este é o único trabalho da literatura que correlaciona de forma quantitativa os espaçamentos terciários com uma única variável térmica de solidificação, e ainda assim em condições estacionárias de fluxo de calor.

1.3. Objetivos

Considerando que o entendimento do crescimento das ramificações dendríticas terciárias e sua correlação com variáveis de solidificação em condições de fluxo de calor transitório é importante para a caracterização mais completa da microestrutura, e que tem influência semelhante aos demais espaçamentos dendríticos sobre as características mecânicas resultantes, planejou-se o desenvolvimento de um trabalho teórico-experimental com o objetivo de analisar a influência das variáveis de solidificação transitória no surgimento e evolução dos espaçamento dendríticos terciários, através das seguintes metas:

1. Desenvolvimento de experimentos de solidificação unidirecional em condições de fluxo de calor transitório com diferentes ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu;
2. Monitorização da evolução térmica durante a solidificação e determinação de perfis transitórios de coeficientes de transferência de calor metal/molde (h_i) em cada experimento pelo método de confronto de perfis térmicos simulados numericamente e os determinados experimentalmente;
3. Determinação experimental das variáveis térmicas de solidificação em cada experimento (velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, taxas de resfriamento e tempos locais de

solidificação) e comparação com as expectativas teóricas de um modelo de solidificação devidamente instrumentado com os perfis de h_i determinados experimentalmente;

4. Caracterização metalográfica e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários ao longo das amostras solidificadas unidirecionalmente;
5. Correlacionamento dos espaçamentos dendríticos terciários com as variáveis térmicas de solidificação e levantamento de leis experimentais de crescimento das ramificações dendríticas terciárias;
6. Proposição de inserção de expressões analíticas para as variáveis térmicas de solidificação nas equações experimentais, no sentido de gerar expressões gerais que permitam relacionar estes espaçamentos, também com condições operacionais da solidificação transitória, tais como superaquecimento no metal líquido, tipo do molde (refrigerado ou maciço), material do molde e condições da superfície de contato metal/molde traduzidas pelos coeficientes de transferência de calor metal/molde.

Capítulo 2

TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA SOLIDIFICAÇÃO

2.1. Considerações iniciais

A solidificação é uma transformação de fase bastante conhecida, desde a transformação mais simples de água em cubos de gelo, até processos mais complexos como dos materiais metálicos na indústria de transformação. Também se pode defini-la como um processo conduzido pela extração de calor em regime transitório ou estacionário a partir de materiais no seu estado líquido. A análise deste fenômeno é abordada por cientistas na busca da maximização da qualidade e das propriedades dos materiais metálicos, e pelas indústrias para produzir novos materiais de engenharia.

Quando um metal no estado líquido é vazado no molde, observa-se que a transferência de energia é controlada por determinadas variáveis térmicas, criando-se, instantaneamente, uma fronteira móvel entre as duas fases (líquida e sólida). As análises dos perfis de temperatura e da cinética de transformação sólido/líquido são fundamentais para a caracterização do processo. Na Figura 2.1 apresenta-se um esquema de uma geometria simples da solidificação (lingote), em que se destaca um elemento de referência para análise. O tratamento formal da transferência de calor durante a solidificação apresenta considerável complexidade como consequência da geração contínua de calor latente, e da forma de deslocamento da fronteira sólida/líquida (S/L).

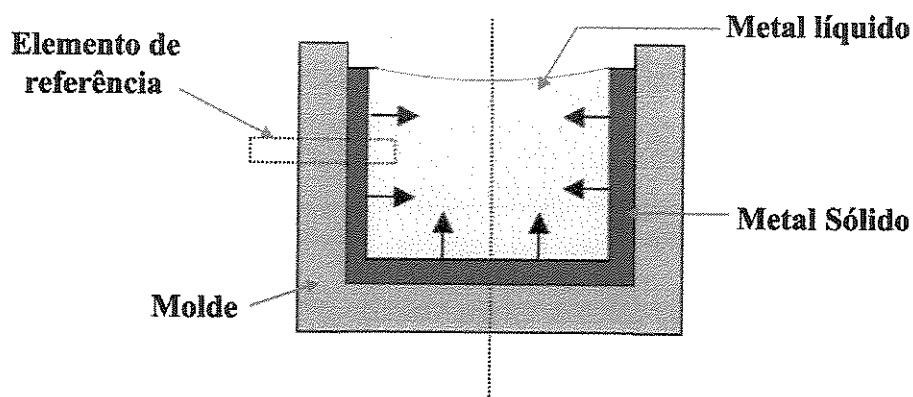


Figura 2.1. Esquema de solidificação unidirecional representativo do sistema metal/molde com destaque do elemento de referência atuante num lingote.

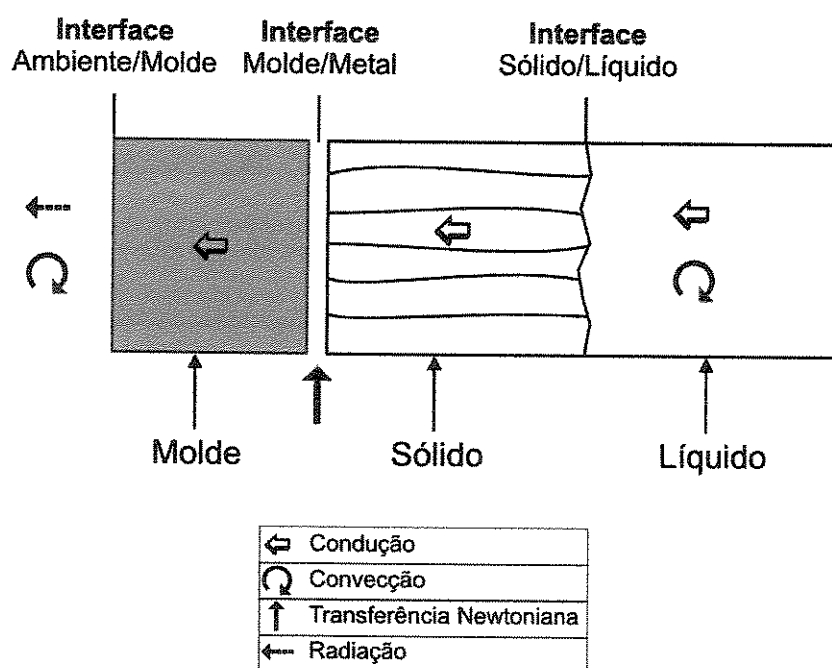


Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde [Garcia, 2001].

O elemento de referência extraído do sistema metal/molde, apresentado na Figura 2.2, evidencia todos os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo de uma solidificação unidirecional, considerando-se as seguintes situações:

- Condução térmica de calor no metal e através das paredes do molde;
- Transferência newtoniana de calor, ou seja, convecção, radiação e condução de calor na camada de ar formada devido ao contato imperfeito entre o metal e o molde, provocado pela

contração do metal durante a solidificação e/ou ocorrência de imperfeições na superfície interna do molde;

- Convecção no interior do metal líquido; e
- Convecção e radiação na interface entre o molde e o meio ambiente.

Em algumas situações de solidificação, pode-se eventualmente desprezar algum desses modos de transferência de calor no cálculo global da energia térmica transferida. Por exemplo, a hipotética aplicação de moldes semi-infinitos no processo de solidificação, coquilhas de grande espessura, faria com que não houvesse troca de calor com o meio ambiente, devido à alta capacidade de absorção de calor pela coquilha. Não são, entretanto, utilizados na indústria de fundição por envolverem grandes massas de material na sua confecção, e pela conseqüente inviabilidade econômica. Por outro lado, há moldes refrigerados que mantêm sua temperatura externa constante pela ação do fluido de refrigeração, enquanto que aqueles moldes do tipo refratário são bons absorvedores de calor. Estes tipos permitem simplificações na análise do fluxo de calor global durante a solidificação [Garcia, 2001].

2.2. Métodos de análise matemática do processo de solidificação

Os processos de solidificação, tratados sob o ponto de vista da transferência de calor, objetivam essencialmente:

- Determinar a distribuição das temperaturas do sistema metal/molde;
- Estudar a cinética de transformação líquido/sólido a partir da taxa de deslocamento da fronteira de solidificação.

A formulação matemática da solidificação apresenta razoável complexidade, decorrente, tanto da contínua geração de calor latente na interface líquido/sólido, como do movimento dessa fronteira, que é não linear.

Os métodos matemáticos existentes, para a solução do problema, podem ser agrupados em:

1. Métodos analíticos;
2. Métodos experimentais;
3. Métodos numéricos.

Quando se considera a transferência unidimensional de calor, pode-se resolver pelos três métodos já citados; entretanto, no caso de geometrias complexas, é necessária a avaliação da transferência de calor tridimensional, o que implica em solução por métodos numéricos.

No caso de metais puros e misturas eutéticas, a solidificação ocorre à temperatura constante (temperatura de fusão ou de transformação eutética), com a mudança de fase ocorrendo em uma fronteira sólida/ líquida plana.

As soluções analíticas exatas da solidificação estão restritas ao problema da condução térmica unidirecional de calor, ou seja, à solução da equação de condução de calor:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (2.1)$$

cujas soluções são dadas por:

$$T = A + B \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{a \cdot t}}\right), \quad (2.2)$$

onde T é a temperatura, x a coordenada de distância, a é a difusividade térmica e erf é a função erro.

Em 1978, Garcia e Prates [1978] desenvolveram um modelo analítico exato para metais puros e ligas eutéticas, que se solidificam a uma única temperatura, considerando as seguintes hipóteses:

1. O fluxo de calor do metal para o molde é unidirecional, com metal e molde considerados semi-infinitos;
2. A resistência térmica da interface metal/molde é representada por um coeficiente de transferência de calor metal/molde;
3. O metal solidifica-se numa interface sólido/líquido macroscopicamente plana;

4. O metal líquido encontra-se inicialmente a uma temperatura T_v (temperatura de vazamento) não muito acima da temperatura de fusão, como ocorre usualmente na prática, de modo que a convecção no líquido é desprezada, sendo considerado apenas o fluxo por condução;
5. As propriedades termofísicas do metal sólido, metal líquido e do molde permanecem constantes durante o processo de solidificação.

A hipótese assumida por Garcia e Prates [1978] mostra que a equação para condução unidimensional de calor em regime transitório poderia ser utilizada de forma exata na solução do problema, caso a transferência newtoniana na interface metal/molde não provocasse uma descontinuidade abrupta no perfil de temperaturas do sistema ametal/molde (T_{is} para T_{im}), conforme apresenta a Figura 2.3. Para tanto propõem a adoção de um sistema virtual no qual parcelas virtuais de espessura de molde e de metal são inseridas no sentido de substituírem as resistências térmicas de caráter newtoniano. O problema é solucionado neste sistema virtual e a solução é transposta ao sistema real por relações cartesianas de correlação entre os dois sistemas.

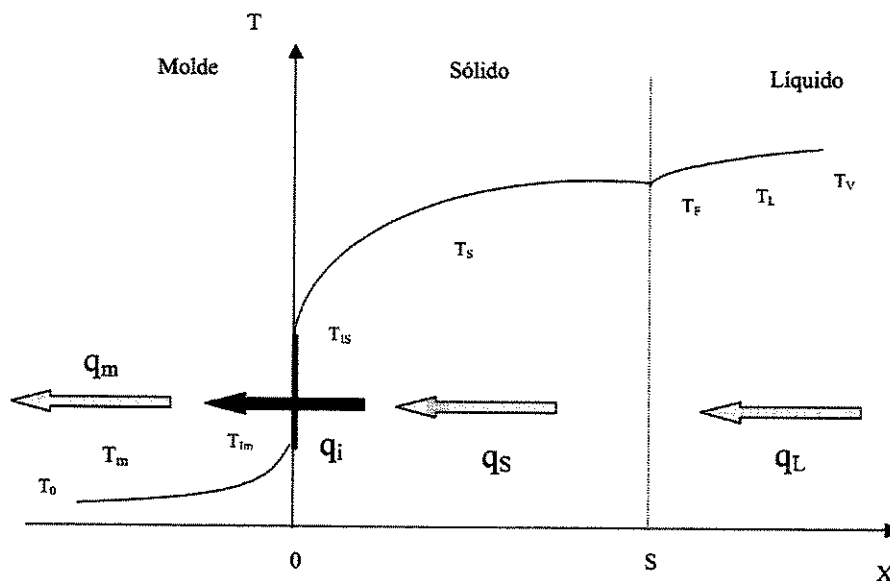


Figura 2.3. Representação do perfil térmico do sistema metal/molde durante a solidificação unidirecional.

2.3. Modelo analítico para solidificação de ligas binárias

Também se assume a idéia básica para solidificação de um liga binária na interface metal/molde, representando a resistência newtoniana por meio de uma hipótese virtual, onde a resistência de caráter newtoniano é equivalente a três parcelas de resistências térmicas virtuais: uma de acréscimo à espessura do molde E_0 e duas outras associadas à liga em solidificação (S_0 e L_0), e cujo modelo matemático é apresentado por Garcia [Garcia, 2001].

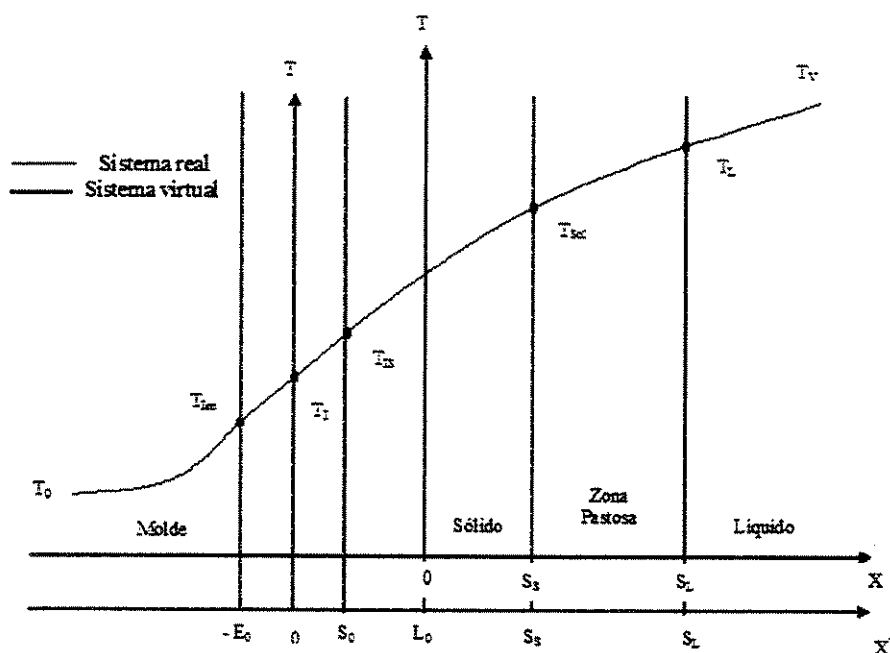


Figura 2.4. Correspondência entre os sistemas real e virtual na solidificação de ligas binárias.

[Garcia, 1978 e 2001].

Como nas ligas binárias durante a solidificação ocorre variação de composição além da temperatura, observa-se a formação de uma zona pastosa, que é uma mistura de sólido e líquido entre o início da solidificação e o seu final. Trata-se do movimento simultâneo de duas fronteiras: a isoterma *liquidus* e a isoterma *solidus*, entre as quais o calor latente é gradativamente liberado. Nesta região, as propriedades térmicas da liga tanto a condutividade como a massa específica são

consideradas uma média aritmética destas propriedades no seu estado sólido e líquido, bem como é feito um ajuste no calor específico na zona pastosa [Garcia, 1983, 1984, 2001].

Esta solução descreve a distribuição das temperaturas e as posições das isothermas *solidus* e *liquidus* com o tempo na solidificação unidirecional.

Tem-se, então:

$$K_{SL} = \frac{(K_S + K_L)}{2}; \quad (2.3)$$

$$d_{SL} = \frac{(d_S + d_L)}{2}; e \quad (2.4)$$

$$c_{SL} = c_L + \frac{L}{T_{liq} - T_{sol}}, \quad (2.5)$$

em que K é condutividade térmica, d é a massa específica e c é o calor específico.

A equação do tempo de deslocamento da isoterma *solidus* é dada por:

$$t = \alpha_S S_S^2 + \beta_S S_S + \delta \quad (2.6)$$

e o deslocamento da isoterma *liquidus* por:

$$t = \alpha_L S_L^2 + \beta_L S_L, \quad (2.7)$$

em que:

$$\alpha_S = \frac{1}{4 a_S \phi_1^2}, \beta_S = \frac{L_0}{2 a_S \phi_1^2} e \delta = \frac{(L_0^2 - S_0^2)}{4 a_S \phi_1^2}, \quad (2.8)$$

e:

$$\alpha_L = \frac{1}{4 a_{SL} \phi_2^2} e \beta_L = \frac{L_0}{2 a_{SL} \phi_2^2}, \quad (2.9)$$

em que α_{SL} é a difusividade térmica da zona pastosa, S_L é a posição da isoterma *liquidus* e ϕ_2 é uma constante vinculada ao deslocamento dessa isoterma.

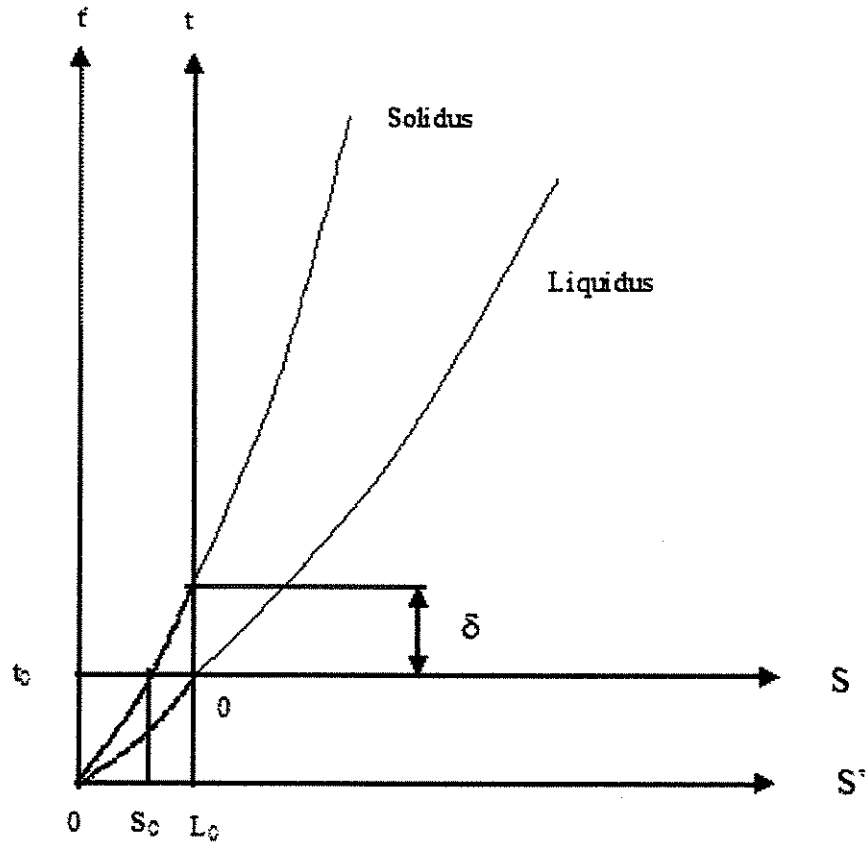


Figura 2.5. Deslocamento da isoterma *liquidus* e *solidus* nos sistemas real e virtual.
[Garcia, 2001].

As camadas virtuais S_o , L_o e E_o , que equivalem à resistência Newtoniana do sistema real, podem ser expressas como uma função do coeficiente de transferência de calor, por:

$$S_o = \frac{2 K_s \phi_1 (T_{sol} - T_o)}{\sqrt{\pi} \exp(\phi_1)^2 [M + \operatorname{erf}(\phi_1)]} \frac{1}{(T_{Liq} - T_o) h_i} \quad (2.10)$$

$$L_o = \frac{\phi_2}{n \phi_1} S_o \quad (2.11)$$

$$E_o = \frac{S_o}{N} \quad (2.12)$$

2.4. Variáveis térmicas

2.4.1. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L)

A velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* pode ser determinada a partir da equação derivada do inverso do seu deslocamento, ou seja:

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{(\alpha_L S_L^2 + \beta_L S_L)} \quad (2.13)$$

$$V_L = \frac{dS_L}{dt} = \frac{1}{(2\alpha_L S_L + \beta_L)} \quad (2.14)$$

$$\frac{dS_L}{dt} = \frac{2\alpha_{SL} \phi_2^2}{(S_L + L_0)} \quad (2.15)$$

$$V_L = \frac{2\alpha_{SL} \phi_2^2}{\left[\frac{2K_s \phi_2 (T_{sol} - T_o)}{n\sqrt{\pi} (T_{LQ} - T_o) \exp \phi_1^2 [M + \text{erf}(\phi_1)] h_i} \right] + S_L} \quad (2.16)$$

2.4.2. Gradiente térmico no líquido junto à isoterma *liquidus* (G_L)

Esse gradiente pode ser determinado a partir da equação representativa das temperaturas no líquido:

$$T_L = T_V - \frac{(T_V - T_L)}{1 - \text{erf} \left(\frac{m \phi_2}{S + L_0} \right)} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x + L_0}{S + L_0} \right) \right] \quad (2.17)$$

$$G_L = \frac{4\alpha_L m \phi_2 (T_V - T_L)}{\sqrt{\pi} [1 - \text{erf} (m \phi_2)] \exp (m \phi_2)^2} \frac{1}{(2\alpha_L S_L + \beta_L)}, \quad (2.18)$$

ou seja:

$$G_L = \frac{4 \alpha_L m \phi_2 (T_V - T_{Liq})}{\sqrt{\pi} [1 - \operatorname{erf}(m \phi_2)] \exp(m \phi_2)^2} * V_L \quad (2.19)$$

2.4.3. Taxa de resfriamento junto a isoterma *liquidus* $\dot{T}$

A taxa de resfriamento junto à isoterma *liquidus* para uma determinada posição no metal é definida pela derivada da curva de resfriamento em relação ao tempo logo após a passagem da isoterma *liquidus*, ou:

$$\dot{T} = \frac{\partial T_L}{\partial t} = \left(\frac{\partial T_L}{\partial x} \right)_{x=S_L} \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_{x=S_L} \quad (2.20)$$

Logo, tem-se:

$$\dot{T} = \frac{\partial T_L}{\partial t} = (G_L)_{x=S_L} (V_L)_{x=S_L}, \quad (2.21)$$

e finalmente:

$$\dot{T} = \frac{4 \alpha_L m \phi_2 (T_V - T_L)}{\sqrt{\pi} [1 - \operatorname{erf}(m \phi_2)] \exp(m \phi_2)^2} * V_L^2, \quad (2.22)$$

$$\dot{T} = \left[\frac{m (T_p - T_{Liq})}{\sqrt{\pi} \alpha_{SL} \phi_2 [1 - \operatorname{erf}(m \phi_2)] \exp(m \phi_2)^2} \right] \left[\frac{2 \alpha_{SL} \phi_2^2}{\frac{2 K_s \phi_2 (T_{Sol} - T_0)}{n \sqrt{\pi} (T_{Liq} - T_0) \exp(\phi_1^2) [M + \operatorname{erf}(\phi_1)] h_i} + S_L} \right]^2 \quad (2.23)$$

2.4.4. Tempo local de solidificação (t_{SL})

O tempo local de solidificação é definido como o tempo dado pela diferença entre o tempo de passagem das isotermas *solidus* e *liquidus* por uma determinada posição (tempo decorrido do início ao final da solidificação desse ponto), ou seja:

$$t_{SL} = (\alpha_s - \alpha_L) S_s^2 + (\beta_s - \beta_L) S_s + \delta \quad (2.24)$$

No caso de ligas binárias, cujo intervalo de solidificação não seja significativamente amplo, pode-se usar uma abordagem simplificada de t_{SL} já utilizada por Santos [1997], Quaresma [1999], Osório [2000], Garcia [2001], e Rocha [2003a], dada por:

$$t_{SL} = \frac{\Delta T_{SL}}{T'}, \quad (2.25)$$

em que $\Delta T_{SL} = T_{Liq} - T_{Sol}$ é o intervalo de solidificação para condições fora do equilíbrio e T' é a taxa de resfriamento.

2.5. Métodos de determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i).

Uma vez que o processo de solidificação inicia-se com o material no estado líquido, necessita de um recipiente que gere a geometria desejada, e que ao mesmo tempo retire o calor liberado pela transformação líquido/sólido. Este metal, ao entrar em contato com as paredes do recipiente (molde), provoca um fenômeno de resistência de contato, conhecido como resistência newtoniana, que é decorrente de vários fatores como a afinidade físico-química entre o material do molde e o material a ser solidificado.

O contato na fronteira metal/molde não é perfeito, uma vez que a usinagem de acabamento gera uma microgeometria, que propicia o surgimento de rugosidades (descontinuidades nas regiões de contato físico metal/molde), e conseqüentemente o molhamento pelo metal líquido na parede interna do molde, não é perfeito.

O uso de lubrificantes para facilitar a desmoldagem proporcionará a formação de uma película de separação entre metal e molde; finalmente, a contração (para materiais que contraem ao solidificar-se) de solidificação provoca uma separação entre o molde e metal e solidificado.

Todas as condições impostas por estes fenômenos localizados na interface metal/molde provocam transferência de calor, que ocorre por condução pelos pontos de contato, e através dos gases aprisionados nos espaços criados pela rugosidade, e também por convecção, e radiação, entre as duas superfícies separadas. A Figura 2.6. apresenta esquematicamente os efeitos da

resistência newtoniana bem como os modos de transferência de calor existentes na interface metal/molde e o modelo equivalente de Newton.

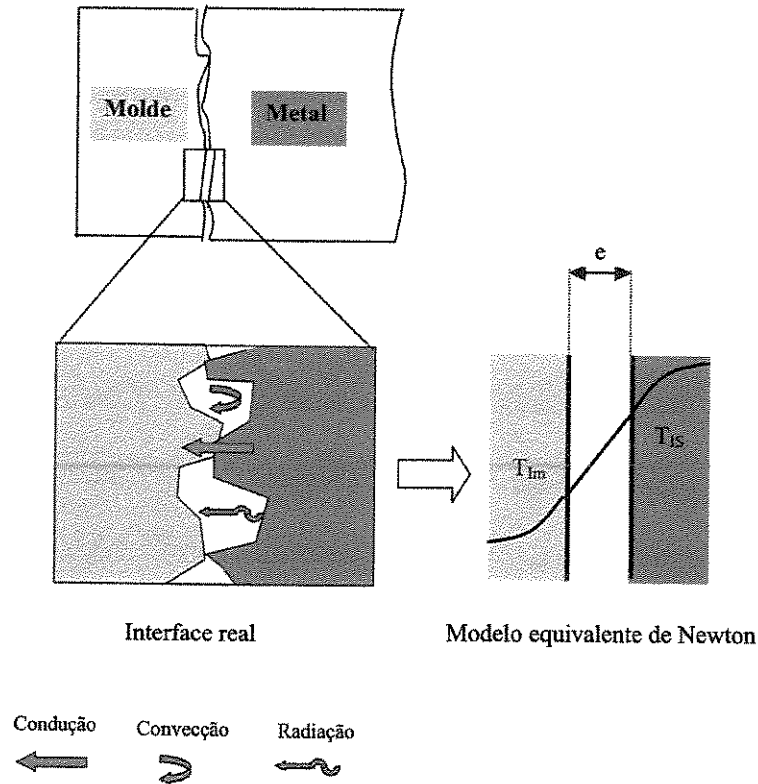


Figura 2.6. Ilustração esquemática dos modos de transferência de calor atuantes na interface metal/molde e do modelo equivalente de Newton [Garcia, 2001].

O modelo equivalente de Newton admite que a superfície de contato metal/molde é perfeitamente plana, e separada por uma distância “e”, sendo esse espaço de separação preenchido por um determinado gás. Nessas condições, o fluxo de calor do material para o molde, nessa interface, é dado por:

$$q_N = \frac{K_g}{e} (T_{is} - T_{im}), e \quad (2.26)$$

$$q_N = h_i (T_{is} - T_{im}), \quad (2.27)$$

em que: T_{is} e T_{im} são, respectivamente, as temperaturas das superfícies do metal solidificado e do molde, e h_i é o coeficiente de transferência de calor metal/molde. Esse coeficiente deve ser necessariamente determinado de forma experimental para cada sistema metal/molde.

O coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) inserido na equação (2.16), é de fundamental importância na modelagem matemática do processo de solidificação. Logo, torna-se oportuna análise das metodologias aplicadas para a sua determinação que segundo a literatura [Garcia e Prates, 1978; Garcia, Clyne e Prates, 1979; Garcia e Clyne, 1983; Caram e Garcia, 1995; Santos et al, 2001; Garcia, 2001] são essencialmente quatro:

- Cinética de solidificação unidirecional controlada;
- Medidas de espaçamentos dendríticos secundários;
- Medida de temperatura e vazão em moldes refrigerados; e
- Confronto de perfis térmicos teóricos simulados/experimentais.

Neste trabalho, utiliza-se esta última técnica, que é sintetizada no item 2.5.1.

2.5.1. Método de determinação de h_i pelo confronto teórico-experimental de perfis térmicos.

Uma forma indireta de determinação de h_i é o método do confronto teórico experimental de perfis térmicos. Consiste em registrar as temperaturas em determinados pontos do molde e do metal ao longo da solidificação num processo experimental e, posteriormente, confrontar as curvas de resfriamento experimentais com as curvas teóricas simuladas por meio de um modelo numérico de solidificação, prévia e devidamente aferido. Um modelo numérico de solidificação, aplicando o método de diferenças finitas (MDF), desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa de Solidificação da Unicamp (GPS), é utilizado neste trabalho para obtenção das curvas teóricas. Este modelo encontra-se detalhado em artigo recente [Santos et al, 2001].

A Figura 2.7 ilustra uma seqüência deste procedimento, em que é mostrada a possibilidade da determinação tanto de valores médios de h_i quanto de valores variáveis com tempo. Esse

método de determinação de h_i , em função da maior disponibilidade de ferramentas e de facilidades computacionais, é extremamente conveniente, principalmente quando se dispõe de um sistema de aquisição de dados para a monitorização experimental de temperaturas.

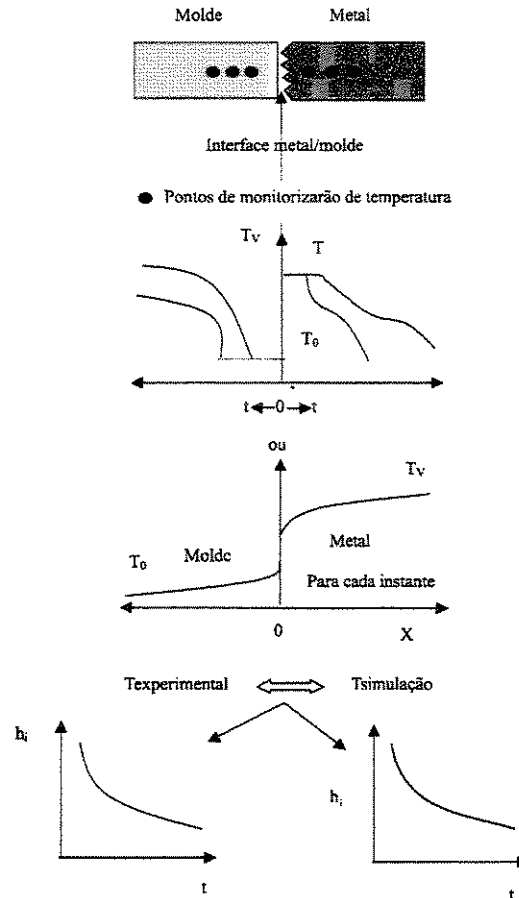


Figura 2.7. Ilustração esquemática do procedimento experimental de determinação de h_i , pelo confronto de perfis térmicos teóricos e experimentais [Garcia, 2001].

Capítulo 3

MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

O processo de solidificação determina a estrutura dos materiais; a estrutura determina as propriedades; as propriedades são, portanto determinadas pelo processo. A estrutura em nível atômico é a distribuição espacial dos átomos nas três dimensões. A estrutura cristalina dos metais e ligas, dos materiais cerâmicos dos polímeros consiste, portanto, na distribuição espacial dos átomos nas redes tridimensionais, e além do nível atômico pode-se apreciá-la sob dois outros aspectos, na forma da microestrutura e da macroestrutura. A microestrutura influencia de forma significativa todos os aspectos do comportamento dos materiais. É, portanto, a variável mais interessante de se submeter a controle.

Neste capítulo, apresenta-se o processo de solidificação de metais puros e ligas com o objetivo de conectá-lo à microestrutura.

Quase todas as microestruturas de solidificação apresentadas, tanto por metais puros como por ligas metálicas, podem ser divididas em dois grupos: cristais primários constituídos de uma única fase e cristais que apresentam estruturas polifásicas. As microestruturas decorrentes da solidificação de ligas estão fortemente relacionadas à modificação da interface sólido/líquido (S/L) ocorrida ao longo da solidificação. Esta interface (S/L), inicialmente plana, pode sofrer perturbações que a desestabilizarão, em decorrência dos parâmetros térmicos e das variáveis do sistema metal/molde durante a solidificação.

Na análise desta interface S/L, verifica-se que o soluto (ou o solvente) é rejeitado na solidificação e segregado à sua frente, no líquido, o que provoca uma distribuição não uniforme de composição química no líquido, causando acúmulo ou esgotamento do soluto. Este acúmulo

de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido, pode promover o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação, que estende a solidificação à frente da fronteira S/L, e responsável por sua gradativa instabilidade conhecido como super-resfriamento constitucional (SRC).

Conforme esquematizado na Figura 3.1 observa-se a acumulação de soluto junto à interface S/L, formando um perfil que tem o seu ponto máximo localizado exatamente nesta interface, uma vez que não há tempo suficiente para que ocorra a difusão deste soluto no líquido.

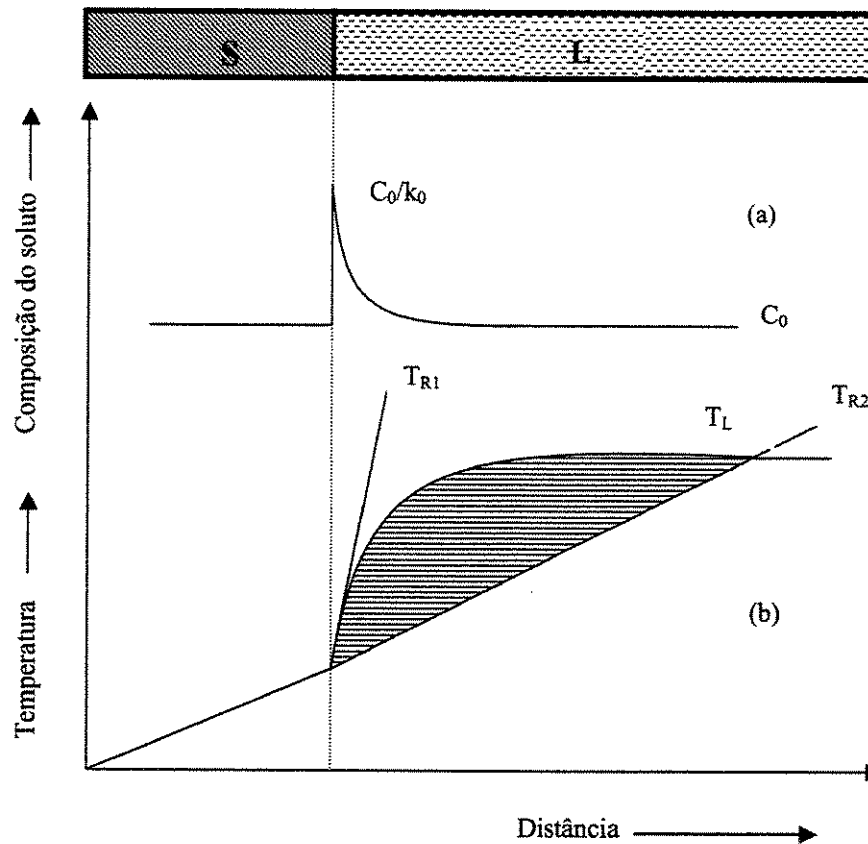


Figura 3.1. Região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acúmulo de soluto à frente da interface S/L e (b) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente à região super-resfriada constitucionalmente [Garcia, 2001].

3.1. Análise da Estabilidade da Interface Sólido-Líquido

3.1.1. Quantificação do super-resfriamento constitucional (SRC)

Tiller [1953] foi quem inicialmente propôs o critério do super-resfriamento constitucional, sendo seguido por Winegard & Chalmers [1954]. Nessa teoria, os autores não levam em consideração o efeito da energia interfacial na interface sólido/líquido (S/L), sendo sua aplicação para velocidades de solidificação muito baixas. Segundo estas propostas a interface torna-se instável toda vez que o gradiente térmico no líquido à frente da interface for menor que o gradiente da linha *liquidus*. Essa proposta pode ser quantificada por um desenvolvimento matemático baseado em um balanço de espécies na interface S/L. Assim, nessa interface, admitindo-se regime estacionário e ausência de difusão no sólido, de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.2, pode-se escrever o seguinte balanço de massas.

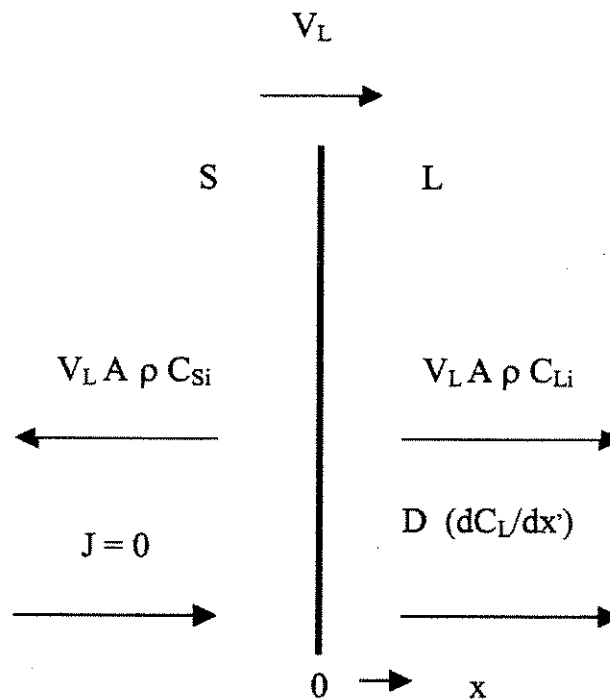


Figura 3.2. Balanço de massa na interface sólido/líquido.

Então, pode-se escrever, para $x' = 0$

$$D A d(C_{LI}/x')_{x'=0} = v(C_{LI} - C_{SI}). \quad (3.1)$$

Como: $C_{LI}/C_{SI} = k$ (coeficiente de distribuição de soluto), logo $C_{LI} = k C_{SI}$, então:

$$\left(\frac{dC_L}{dx} \right)_{x'=0} = - \frac{vC_{SI}}{D} \frac{(1-k)}{k}, \quad (3.2)$$

podendo-se escrever a seguinte igualdade:

$$\frac{dT_{LIQ}}{dx''} = \frac{dT_{LIQ}}{dC_L} \frac{dC_L}{dx''}. \quad (3.3)$$

Como: $\frac{dT_{LIQ}}{dC_L} = m$, tem-se:

$$\frac{dT_{LIQ}}{dx''} = \frac{-mvC_{SI}(1-k)}{Dk}. \quad (3.4)$$

Considerando que as linhas *solidus* e *liquidus* possam ser tratadas linearmente:

$$m = - \frac{\Delta T k}{C_0(1-k)}, \quad (3.5)$$

em que:

$$\Delta T = T_{LIQ} - T_{SOL}, \text{ ou} \quad (3.6)$$

$$\left(\frac{dT_{LIQ}}{dx''} \right)_{x=0} = \frac{v\Delta T C_{SI}}{D C_0}. \quad (3.7)$$

Para que não ocorra super-resfriamento constitucional e, para que a interface S/L se mantenha estável, é necessário que o gradiente de temperatura real do líquido seja maior ou igual ao perfil de temperatura *liquidus* nessa interface, isto é:

$$G_L = \left(\frac{dT_R}{dx'} \right)_{x'=0} \geq \left(\frac{dT_L}{dx'} \right)_{x'=0} \quad (3.8)$$

Correlacionando as expressões definidas pelas Equações (3.7) e (3.8), tem-se:

$$G_L \geq \frac{V_L \Delta T C_{Si}}{D_L C_0}, \quad (3.9)$$

ou:

$$G_L \geq -\frac{m_L V_L C_{Si} (1 - k_0)}{D_L k_0}. \quad (3.10)$$

As equações (3.9) e (3.10) são aplicáveis às condições de mistura completa de soluto no líquido. Para o caso particular de mistura no líquido somente por difusão, onde a concentração do sólido após um transiente inicial permanece sempre igual à composição nominal da liga, ou seja, $C_{Si} = C_0$, essas equações assumem formas simplificadas dadas por:

$$-G_L \geq \frac{V_L \Delta T}{D_L}, \quad (3.11)$$

e:

$$G_L \geq -\frac{m_L V_L C_0 (1 - k_0)}{D_L k_0} \quad (3.12)$$

Assim sendo, pode-se, através da natureza das equações (3.9), (3.10), (3.11) e (3.12) que representam quantitativamente o critério do super-resfriamento constitucional, definir as condições que favorecem a sua formação:

- Baixos valores de gradiente térmico no líquido junto à interface;
- Altas velocidades de deslocamento da interface S/L;
- Linhas *liquidus* bastante inclinadas;

- Elevado teor de soluto;
- Baixa difusividade do soluto no líquido; e
- Valores muito baixos de coeficiente de distribuição de soluto ($k_0 < 1$), ou muito altos ($k_0 > 1$).

Apesar da forte influência do teor de soluto, o mesmo não é o único responsável pelas modificações que ocorrem na interface sólido/líquido. A velocidade de solidificação, gradientes de temperaturas e taxas de resfriamento assumem também um papel de elevada importância nesse fenômeno, como apresenta a Figura 3.3.

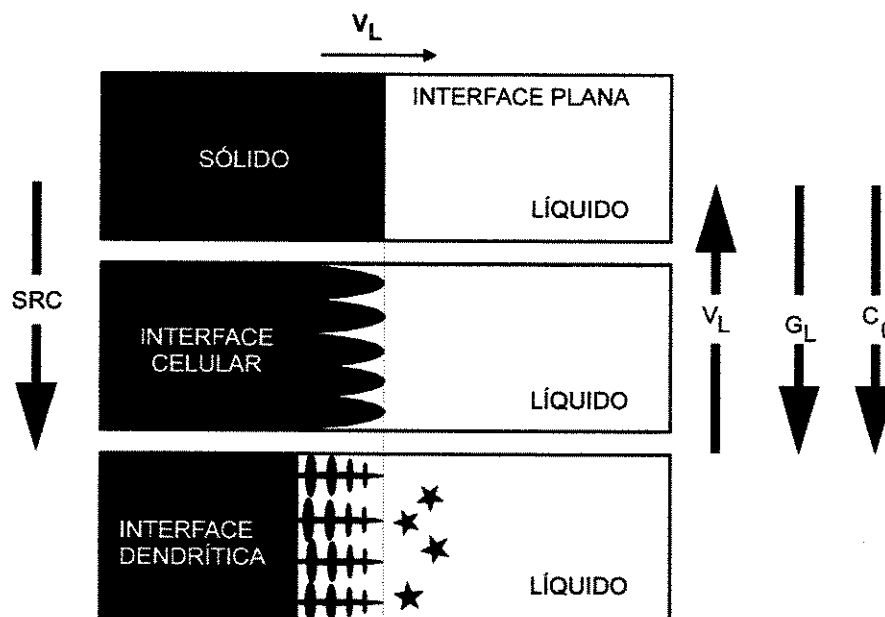


Figura 3.3. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface e C_0 – concentração de soluto [Garcia 2001].

3.1.2. Análise da perturbação interfacial (MS)

Também conhecida na literatura como *estabilidade linear* [Mullins & Sekerka (MS), 1964; 1965], é uma extensão da análise da teoria do SRC, pois estes autores consideram mais quatro fenômenos ligados à solidificação de metais e ligas: a) os efeitos da energia interfacial; b) o calor latente; c) a condutividade térmica no sólido; e d) a condutividade térmica no líquido. A teoria de

MS explica que a instabilidade da interface ocorre quando esta, causada pelo gradiente de composição no líquido (G_C), excede a estabilidade fornecida pelo gradiente térmico. Nessa teoria, a interface plana sofre uma perturbação infinitesimal na forma senoidal, conforme apresentada na Figura 3.4, e a mudança na amplitude (λ_{MS}) da perturbação é acompanhada em função do tempo.

O comprimento de onda crítico durante a instabilidade da interface sólido/líquido previsto na teoria de MS é dado por:

$$\lambda_{MS} = 2\pi \left[\frac{2\Gamma k_0 D_L^2}{m_L (k_0 - 1)} \right]^{1/3} \left(\frac{1}{C_0^{1/3}} \frac{1}{V_C^{2/3}} \right), \quad (3.13)$$

em que: $\Gamma = \frac{\sigma_{SL}}{L} T_F$, é o coeficiente de Gibbs-Thomson, no qual σ_{SL} é a tensão superficial (energia interfacial) da interface, L o calor latente e T_F é a temperatura de fusão do metal puro. Na equação 3.13, V_C é dado por:

$$V_C = \frac{2k_0 D_L}{(K_S / K_L + 1) m_L (k_0 - 1)} \frac{G_L}{C_0}, \quad (3.14)$$

em que: K_S e K_L são, respectivamente, as condutividades térmicas do sólido e do líquido.

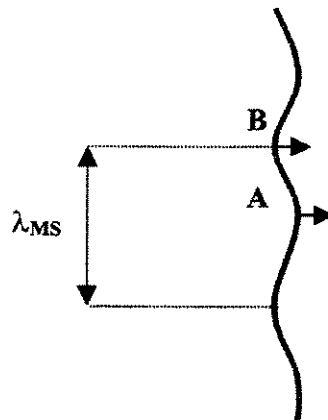


Figura 3.4. Formato da perturbação na interface S/L com comprimento de onda λ_{MS} .

Nessas condições, se a amplitude diminuir com o tempo a interface permanece estável, o que implica no esquema da Figura 3.4 em condições tais que a velocidade do ponto A seja menor que a velocidade do ponto B. Essa análise mostra que uma interface plana só é estável abaixo de uma velocidade crítica V_{Cr} e acima de uma velocidade absoluta V_a , e que, admitindo-se o fenômeno de convecção desprezível no líquido, é dada pela expressão a seguir:

$$V_a = \frac{D_L \Delta T}{\Gamma k_0}. \quad (3.15)$$

Em operações de fundição e lingotamento a faixa de estabilidade que interessa é a dada por $V > V_{CR}$ e significativamente menores que a velocidade absoluta ($V \ll V_a$), e expressa por:

$$V_{CR} = \frac{GD_L}{\Delta T} + A, \quad (3.16)$$

em que: $A=f(\Gamma, G, \Delta T, k_0)$.

Como esse valor é menor que 10% [Garcia 2001] do valor do primeiro termo da equação (3.16), as condições para estabilidade da interface S/L podem ser aproximadas por:

$$V_L < \frac{GD_L}{\Delta T}, \quad (3.17)$$

em que:

$$G = \frac{K_L G_L + K_S G_S}{K_L + K_S}. \quad (3.18)$$

K_S , K_L , G_S e G_L são, respectivamente, as condutividades térmicas e os gradientes térmicos do sólido e do líquido.

Comparando o critério representado pela Equação (3.17) com o critério do super-resfriamento constitucional (Equação 3.11), representados aqui como (a) e (b), respectivamente,

$$\text{tem-se: } V_L < \frac{GD_L}{\Delta T} \text{ (a) e } G_L \geq \frac{V_L \Delta T}{D_L} \rightarrow V_L \leq \frac{G_L D_L}{\Delta T} \text{ (b).}$$

Observa-se que a diferença está na definição do valor do gradiente de temperatura. No caso do primeiro critério(b), em análise, é definido por G_L , enquanto que, no segundo, o gradiente é G . Na maioria das condições reais de fundição e lingotamento contínuo, os valores de G_L são menores que G . Além do mais, nos sistemas metálicos K é maior que K_L . Portanto, nessas condições, o critério da perturbação interfacial (MS) é mais apropriado para quantificar as condições de estabilidade morfológica da interface S/L durante a solidificação.

Objetivando comprovar as duas teorias analisadas, diversos trabalhos experimentais foram desenvolvidos nas últimas décadas. Billia, et al [1981], encontra, pelo critério de MS, condições de composição (C_o) para instabilidade da interface sólido/líquido. Tewari e Chopra [1992] e Fornaro e Palácio [1997] investigaram para ligas Pb-Sn e Succiononitrila e acetona (SCN-ACE) as condições de instabilidade da interface de solidificação, mas seus resultados não representam satisfatoriamente o critério de MS. Trivedi, Liu e Simsek [2001] utilizam o critério de MS para ligas Al-Cu, e obtêm em seus resultados uma boa representação do critério em questão, pela comparação da relação G/V teórica e (MS) experimental.

3.2. Formação da Microestrutura

Abordou-se anteriormente a influência do teor de soluto ou do solvente como fator de instabilidade da interface S/L. Assim, em resumo, a rejeição dos mesmos dá origem ao SRC pela formação de um gradiente térmico à frente dessa interface, menor que o gradiente térmico do perfil de temperaturas *liquidus*. Dependendo do valor do SRC a instabilidade dá origem a diferentes morfologias das interfaces de solidificação e que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme o esquema apresentado na Figura 3.3.

A transição morfológica da interface planar a dendrítica não depende só do gradiente térmico G_L , 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 são formadas estruturas celulares e dendríticas [Kurz & Fisher, 1992; Koseki e Flemings, 1995; Hunt-Lu, 1996; Trivedi, Liu e Simsek, 2001; Castro et al, 2001].

3.2.1. Estruturas celulares e dendríticas

Nesta Figura 3.3 verificou-se que, quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isso é possível devido a ela ser suficiente para iniciar o processo que instabiliza a interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta no líquido super-resfriado até um ponto em que, o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Essa protuberância adquire uma forma estável, que se estende por toda a interface, degenerando de uma situação plana para uma rede de protuberâncias, conforme apresenta a Figura 3.5, e que é conhecida como interface ou estrutura celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica (Figura 3.6).

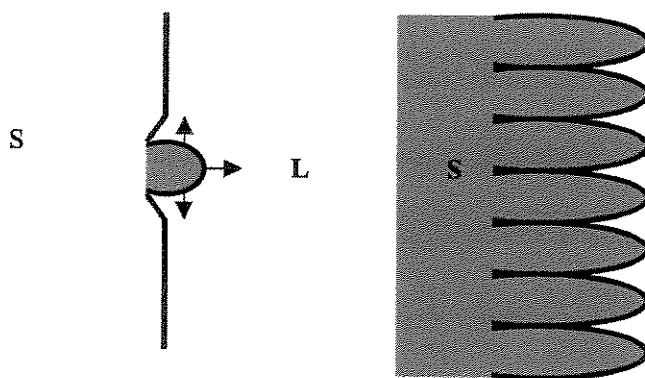


Figura 3.5. Configuração do desenvolvimento de uma interface celular.

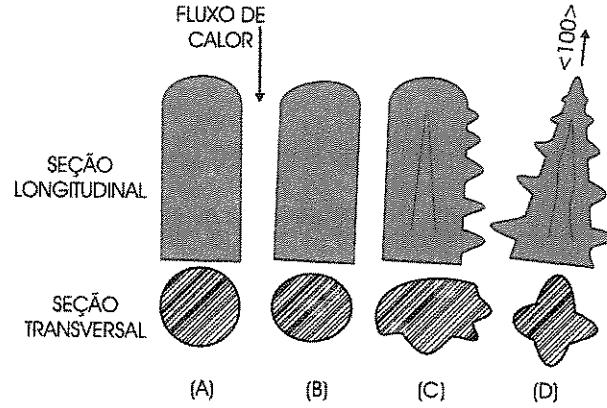


Figura 3.6. Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular/dendrítica; (d) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidades laterais.

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 3.7.

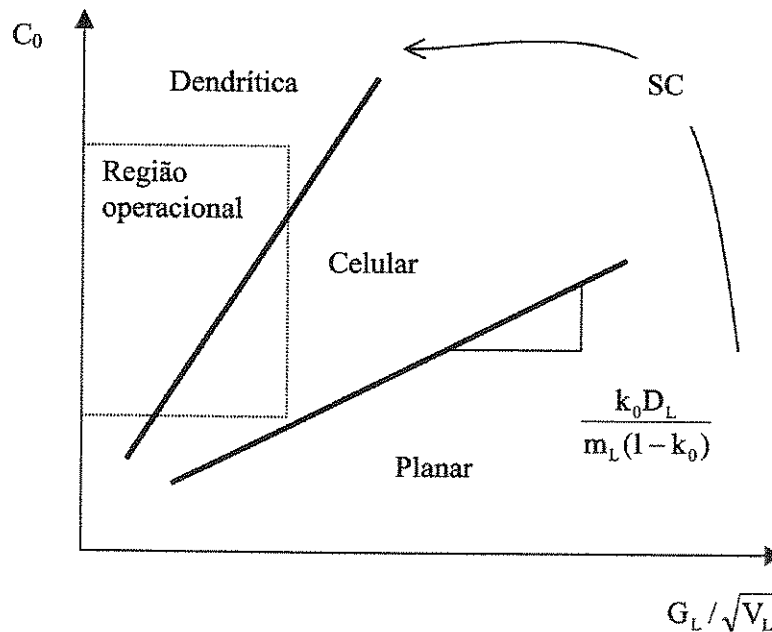


Figura 3.7. Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2001].

Observa-se na Figura 3.7 a forte influência da razão G_L/V_L na instabilidade da interface planar. Para uma liga de composição Co, constituída de uma estrutura planar, por exemplo, a mudança de estrutura para celular ou dendrítica, pode ser conseguida pela imposição de um aumento gradativo da velocidade de solidificação ocasionando, conseqüentemente, a diminuição da razão G_L/V_L e, portanto, estruturas celulares e dendríticas serão inevitáveis. Isso pode ser possível em condições estacionárias de extração de calor, em que a velocidade e o gradiente térmico podem ser controlados independentemente. Por outro lado, para regime transitório V_L e G_L variam dependentemente e alterações microestruturais só serão possíveis variando também o teor de soluto da liga metálica.

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada. A Figura 3.8 apresenta uma representação dos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários.

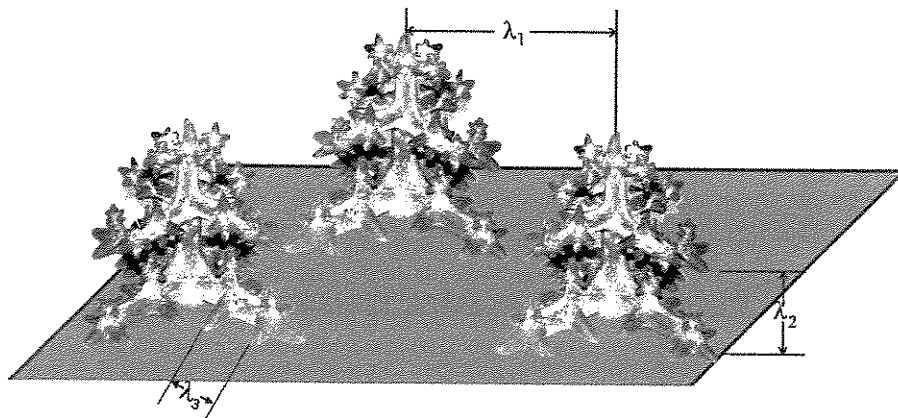


Figura 3.8. Representação esquemática dos espaçamentos dendríticos.

3.3. Leis de Crescimento Celular e Dendrítico

Como tem sido apresentado e comprovado pela literatura [Quaresma, 1999; Garcia, 2001] a microestrutura é responsável pelas propriedades futuras de produtos fundidos e é por esse forte caráter aplicativo que vários pesquisadores no mundo como Okamoto-Kishitake, Hunt, Kurz-Fisher, Trivedi, Hunt-Lu, Bouchard-Kirkaldy, Rocha e Garcia, que procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura desses produtos. Assim, por

exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica existente entre as ramificações celulares ou dendríticas.

Espaçamentos celulares ou dendríticos maiores poderiam exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muitos bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, é, portanto, preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes, que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, a determinação correta das condições que controlam esses espaçamentos durante a solidificação é fundamental.

Uma interessante forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é pela análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos [Okamoto-Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz-Fisher, 1981/1984/1986/1989/1992; Trivedi, 1984; Hunt-Lu, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997], fundamentados nesses sistemas de solidificação, foram desenvolvidos para examinar a influência dos parâmetros térmicos da solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Somente os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy são elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor. Os demais são para regime estacionário. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e parâmetros térmicos de solidificação na forma generalizada da equação (3.19).

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = C(G_L, V_L, G_L V_L)^{-a}, \quad (3.19)$$

em que: C é uma constante que depende do tipo de liga e “a” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas [Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliott, 1967; Spittle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Billia et al, 1981; Tunca e Smith, 1988; Kirkaldy, Liu e Kroupa, 1995; Ding et al, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin et al, 1997; Lee et al, 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li et al, 1998; Li e Beckermann, 1999; Lima e Goldenstein, 2000; O’Dell, Ding e Tewari, 1999; Li, Mori e Iwasaki, 1999; Yang et al, 2000; Rocha et al, 2000//2002/2003; Feng et al, 1999; Cardili e Günduz, 2000; Günduz e Çardili, 2002; Drevet et al, 2000; Quaresma et al, 2000; Hengzhi et al,

2001; Osório e Garcia, 2002], λ_C , λ_1 e λ_2 , são, respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, G_L é o gradiente de temperatura frente à isoterma *liquidus*, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e o produto $G_L.V_L$ é a taxa de resfriamento ($\dot{T}$).

A seguir, são descritos de forma sintética os principais modelos teóricos.

3.3.1. Espaçamentos celulares e dendríticos primários

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

Modelo de Okamoto e Kishitake (OK) [1975]

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

$$\lambda_1 = 2\varepsilon \left[\frac{-m_L D_L C_0 (1 - k_0)}{V_L G_L} \right]^{1/2}, \quad (3.20)$$

em que: 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 e V_L e G_L , são, respectivamente, a

velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e o gradiente de temperatura à frente desta isoterma.

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

$$\lambda_1 = \frac{A}{(V_L G_L)^{1/2}}, \quad (3.21)$$

em que os valores de A são determinados, para todas as ligas investigadas, pelas inclinações das curvas obtidas pelos autores, verificando-se uma variação linear com a raiz quadrada do teor de soluto, ou seja, $A/C_0^{1/2} = \text{constante}$. Nessas condições, Okamoto e Kishitake encontram valores bem próximos entre as equações (3.20) e (3.21) e concluem que o valor de A (experimental) pode ser expresso segundo a equação (3.22):

$$A = 2\varepsilon[-m_L D_L C_0(1-k_0)]^{1/2} \quad (3.22)$$

Modelo de Hunt (H) [1979]

Este modelo foi o primeiro modelo desenvolvido para prever teoricamente espaçamentos celulares e dendríticos primários. Descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da célula ou dendrita com a velocidade de crescimento (V_L) e taxa de resfriamento ($\dot{T}$). Varias simplificações de natureza física e matemática são levadas em consideração durante a elaboração do modelo, quais sejam: solidificação em regime de extração de calor estacionário; dendritas crescendo com morfologia regular, lisa no formato de uma elipse, considerada em trabalho anterior por Burden e Hunt [1974], conforme mostra a Figura 3.9. Considera-se a forma de crescimento das células ou dendritas segundo o esquema da Figura 3.10, em que se sugere que durante o seu crescimento ocorre uma composição no líquido homogênea na direção r , bem como a composição média no líquido considerada igual à composição junto à interface sólido/líquido;

Assim sendo, a Equação (3.23) define o modelo teórico de Hunt, que orrelaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos da solidificação.

$$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 2,83 [\Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (3.23)$$

Este modelo foi objeto de expressiva comprovação experimental [Lapin et al, 1997; Çardili e Gündüz, 2000; Gündüz e Çardili, 2002] e mostra 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 . Pela equação (3.23) evidencia-se que λ_1 é mais sensível às mudanças no gradiente do que na velocidade ou composição.

Os autores comparam o referido modelo com dados experimentais para ligas Sn-Pb e Al-Cu disponíveis na literatura [Hunt, 1979] em condições de fluxo de calor transitório, cujos resultados apontam uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos. Em trabalho recente [Çardili e Gündüz, 2002] desenvolvido para ligas Pb-Sn em condições de solidificação em regime estacionário, apresenta-se também uma boa concordância entres os resultados experimentais e teóricos.

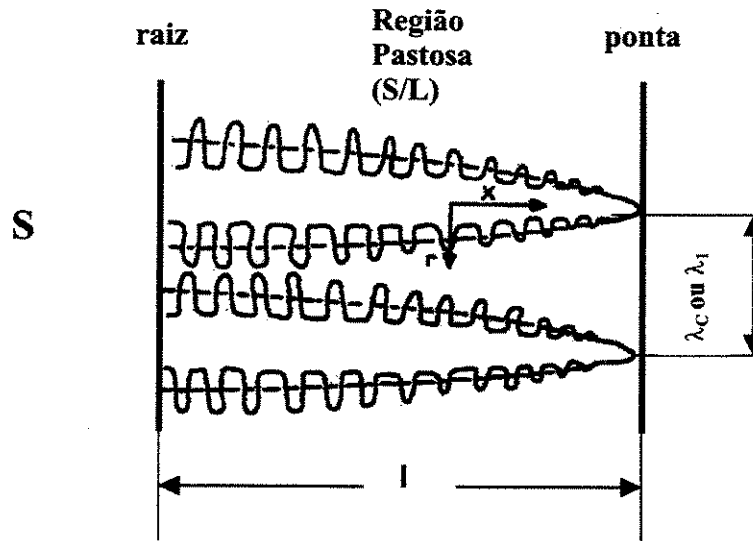


Figura 3.9. Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt [Hunt, 1979].

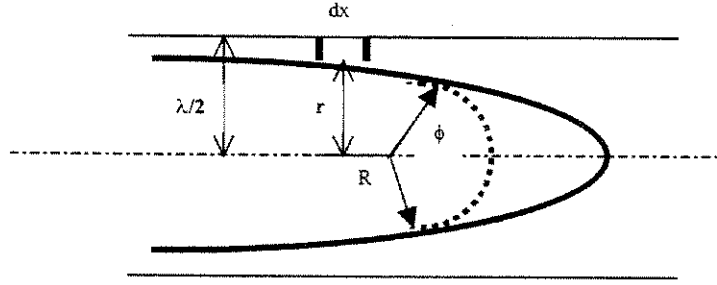


Figura 3.10. Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico apresentando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumido por Hunt [Hunt, 1979].

Modelo de Kurz-Fisher (KF) [1981/1984/1986/1989/1992]

Kurz-Fisher também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função dos parâmetros térmicos da solidificação. Para formular essa correlação, os autores, igualmente a Hunt, imaginaram que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse e que o tronco da mesma é aproximadamente igual a um hexágono, conforme esquema apresentado pela Figura 3.11.

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

$$R = \frac{b^2}{a} \quad (3.24)$$

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

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

$$a = \frac{\Delta T'}{G_L} = \frac{T^* - T_S'}{G_L} \quad (3.25)$$

em que, devido a microsegregação, T'_S é sempre igual à temperatura do eutético (T_E) representada na Figura 3.11.

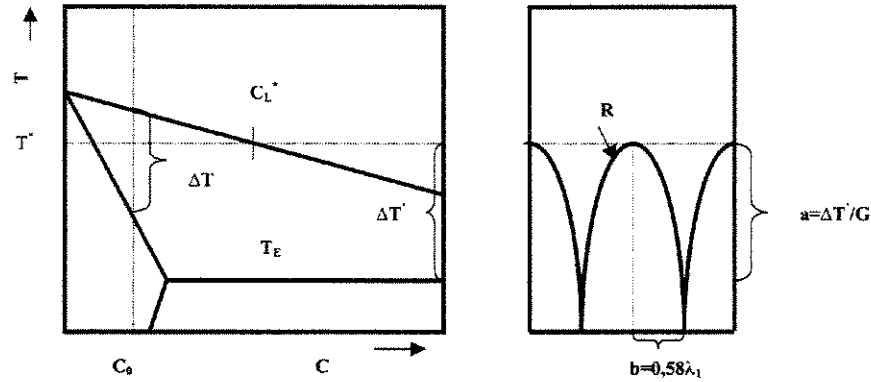


Figura 3.11. Condições assumidas por Kurz-Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários [Kurz-Fisher, 1992].

Substituindo os valores de “a” e “b” na Equação (3.24), resulta:

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{3\Delta T' R}{G_L}} \quad (3.26)$$

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

$$R = 2\pi \sqrt{\frac{D_L \Gamma}{\Delta T k_0 V_L}} \quad (3.27)$$

Os respectivos autores consideram que, na faixa de velocidades de transição planar-celular a celular/dendrítica, o valor de $\Delta T'$ é igual a ΔT . Assim, substituindo o valor de R, dado pela Equação (3.27) na Equação (3.26), resulta na expressão final do modelo teórico elaborado por Kurz-Fisher que, igualmente ao modelo de Hunt, correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos da solidificação com os mesmos expoentes para V_L e G_L , conforme apresenta a equação (3.28):

$$\lambda_1 \text{ ou } \lambda_C = 4,3 \left(\frac{\Gamma \Delta T D_L}{K_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (3.28)$$

O modelo em questão foi comparado recentemente com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário para ligas Pb-Sn [Çardili e Gündüz, 2000] e Al-Cu [Gündüz e Çardili, 2002]. Os resultados experimentais obtidos afastaram-se dos dados teóricos calculados a partir do referido modelo. Uma conclusão semelhante foi obtida recentemente para espaçamentos dendríticos de ligas Sn-Pb a Al-Cu solidificadas em condições transitórias de fluxo de calor [Rocha, 2003].

Modelo de Trivedi (T) [1984]

O modelo de Trivedi é desenvolvido baseado nas considerações assumidas por Hunt. Portanto, o resultado do modelo em questão é o modelo de Hunt modificado por uma constante L , que depende das perturbações harmônicas do sistema, cujo seu valor, assumido pelo autor, é igual a 28. O modelo de Trivedi encontra-se apresentado na equação (3.29):

$$\lambda_1 = 2\sqrt{2} \left[L \Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L \right]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} . \quad (3.29)$$

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

Os modelos de Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi têm sido aplicados também para correlacionar o raio (R) da ponta da dendrita com os parâmetros V_L , G_L e C_0 , conforme mostram as equações (3.30), (3.31) e (3.32):

Modelo de Hunt:

$$R = [2\Gamma D_L / m_L (k_0 - 1)]^{0,5} C_0^{-0,5} V_L^{-0,5} , \quad (3.30)$$

Modelo de Kurz-Fisher:

$$R = 2\pi [\Gamma D_L / m_L (k_0 - 1)]^{0,5} C_0^{-0,5} V_L^{-0,5}, \quad (3.31)$$

Modelo de Trivedi:

$$R = [2\Gamma k_0 D_L / m_L (k_0 - 1)]^{0,5} C_0^{-0,5} V_L^{-0,5}. \quad (3.32)$$

Substituindo o valor de $\Delta T = [m_L (k_0 - 1) C_0] / k_0$ na equação (3.27) resulta na equação (3.31).

Como pode ser visto pelas Equações (3.30 a 3.32), os modelos teóricos de R são muito similares, diferenciando-se somente por uma constante. Gündüz e Çardili [2002], em trabalho recente, investigam a influência dos parâmetros térmicos nos valores de R para ligas Al-Cu solidificadas em regime estacionário de extração de calor. Os valores teóricos obtidos apresentam-se subestimados comparados com os dados experimentais. Rocha et. al [2003] mostram que o modelo de Trivedi representa melhor a evolução dos espaçamentos dendríticos primários na solidificação transitória de ligas Al-Cu, do que os modelos de Hunt e Kurz-Fisher. Entretanto, estes mesmos autores mostram que nenhum destes modelos prevê satisfatoriamente os espaçamentos primários de ligas hipoeutéticas Sn-Pb em condições transitórias de fluxo de calor.

Modelo de Hunt-Lu (HL) [1996]

Hunt e Lu desenvolvem um modelo numérico para prever os espaçamentos celulares e dendríticos primários e a transição entre as estruturas em regime estacionário e transitório de extração de calor e considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade são levadas em consideração. A energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema e os autores resolveram o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo que a difusão no sólido é desprezada.

O presente modelo é apresentado por duas equações analíticas simplificadas que são os resultados de um ajuste do modelo numérico e representam o raio da ponta da célula ou dendrita. Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados

com resultados experimentais, precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, cujos fatores representam os mínimos e máximos de uma faixa de valores. As expressões do modelo teórico de Hunt-Lu para espaçamentos celulares e dendríticos primários encontram-se apresentadas, respectivamente, nas equações de (3.33) a (3.36):

$$\lambda_1 = 4,09 k_0^{-0,745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} D_L^{0,59} V_L^{-0,59}, \text{ para espaçamento celular; e} \quad (3.33)$$

$$\lambda'_1 = 0,07798 V'^{(a-0,75)} (V' - G')^{0,75} G'^{-0,6028}, \text{ para espaçamento dendrítico,} \quad (3.34)$$

em que:

$$a = -1,131 - 0,1555 \log_{10}(G') - 0,007589 [\log_{10}(G')]^2 \quad (3.35)$$

$$\lambda'_1 = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2} \text{ e } V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T} \quad (3.36)$$

Vários estudos experimentais descritos na literatura comparam seus resultados com o presente modelo sob condições de crescimento em regime estacionário de extração de calor para ligas de diferentes sistemas: Pb-Sb [Yu et al, 1999; O'Dell et al, 1999], Succinonitrila de acetona [Wan et al, 1997; Ding, et al., 1997], Al-Zn [Lin et al, 1999; Feng et al, 1999], Al-Cu [Gündüz e Çardili, 2002; Trivedi et al, 2001; Quaresma et al, 2000]; Cu-Sn [Tiedje, 1996], Al-Si-Cu [Rios e Caram, 1997] e boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos têm sido obtidas. Entretanto, Gündüz e Çardili [2002] verificam que para ligas Al-Cu, a concordância boa é restrita a valores intermediários sendo que, abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades o modelo não representa bem os resultados. Só recentemente este modelo foi validado em condições de solidificação transitória. Rocha et al [2003 A, 2003 B] mostram que suas previsões teóricas não representam adequadamente a evolução de espaçamentos celulares e dendríticos primários na solidificação de ligas hipoeutéticas Sn-Pb, mas representam adequadamente os espaçamentos primários de ligas hipoeutéticas Al-Cu. Peres et al [2004] mostram também a aplicabilidade deste modelo na previsão de espaçamentos dendríticos primários na solidificação de ligas hipoeutéticas Al-Si.

Modelo de Bouchard-Kirkaldy (BK) [1997]

Bouchard e Kirkaldy desenvolvem um modelo que denominam de semi-empírico, que correlaciona o espaçamento dendrítico primário com os 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. Este modelo é apresentado pela seguinte expressão:

$$\lambda_1 = a_1 \left(\frac{16C_0^{1/2} G_0 \epsilon \Gamma D_L}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \right)^{1/2}, \quad (3.37)$$

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

Este modelo em questão foi comprovado experimentalmente em trabalho recente para ligas Al-Cu [Quaresma et al, 2000] solidificadas em regime transitório de extração de calor. O modelo apresenta-se superestimado em relação aos dados experimentais, quando utilizado o mesmo valor de a_1 sugerido por Bouchard-Kirkaldy. Em trabalhos recentes de solidificação de ligas hipoeutéticas de Sn-Pb a Al-Cu, Rocha et al. [2003] mostram também uma tendência deste modelo superestimar os valores experimentais. Na solidificação de ligas Al-Si, Peres et al [2004] mostram que as previsões teóricas de Bouchard-Kirkaldy apresentam tendência semelhante de superestimar os valores experimentais, embora neste caso não tenha ocorrido um afastamento teórico/experimental significativo. Estas discrepâncias evidenciam a necessidade de um ajuste nos fatores de calibração sugeridos originalmente por Bouchard-Kirkaldy. É importante ressaltar que tais fatores são baseados em pouquíssimos resultados experimentais coletados na literatura, tais como, ligas Pb-Sn, Sn-Pb, Al-Cu e Zn-Sn. Na medida em que uma maior quantidade de resultados experimentais ficar disponível na literatura, fatores de calibração mais realistas poderão ser sugeridos o que permitirá um melhor desempenho deste modelo de crescimento dendrítico.

Finalmente, outros trabalhos teóricos são reportados na literatura [Trivedi, 1970; Laxmanan, 1985/1986/1997/1998; Kirkaldy e Venugopalan, 1989; Warren e Langer, 1990/ 1993;

Trivedi e Kurz, 1994; Koseki e Flemings, 1995; Gandin, Eshelman e Trivedi, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1996; Tiedje, Hansen e Pedersen, 1996; Wang e Beckermann, 1996; Han e Hunt, 1997; Ding et al, 1997; Li e Beckermann, 1999; Spencer e Huppert, 1997/1999; Nastac, 1999; Makkonem, 2000; Drevet et al, 2000; Gandin et al, 1995; Gandin, 2000], os quais, da mesma forma que os modelos descritos anteriormente, tentam explicar o forte relacionamento dos espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos da solidificação (G_L , V_L e $\dot{T}$). Laxmanan [1997], por exemplo, realiza um estudo aproximado aos modelos de Hunt [1979] e Burden e Hunt [1974], mas considera a morfologia da dendrita como a de uma parábola, confirmada recentemente por Koseki e Flemings [1995] e Makkonem [2000]. Outro modelo teórico interessante encontrado na literatura foi desenvolvido recentemente por Gandin, Eshelman e Trivedi [1996], o qual baseado nos fundamentos dos modelos clássicos analisados anteriormente, sugerindo condições através de mecanismos de ramificações nas quais os braços terciários crescem a partir das ramificações secundárias e passam a ser considerados como braços dendríticos primários.

A Tabela 3.1 apresenta de forma consolidada e resumida os modelos teóricos mais utilizados na literatura.

Assim sendo, fica clara a forte influência do gradiente térmico, da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento nos valores dos espaçamentos celulares e dendríticos primários, pois os modelos teóricos descritos anteriormente demonstram que se λ_C e λ_1 correlacionam de forma inversa com G_L , V_L e $\dot{T}$, conforme apresentado na Equação (3.19), isto é, quanto maior os valores desses parâmetros térmicos menores serão os espaçamentos entre as ramificações celulares e dendríticas.

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores de λ_1 , existem controvérsias na literatura que não vem acompanhada de propostas de mecanismos que expliquem o respectivo comportamento. Edvander [1976], Spittle e Lloyd [1979], por exemplo, afirmam que λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto. Outros afirmam justamente ao contrário, é o caso de Flemings [1974], Yong e Kirkwood [1975], Okamoto e Kishitake [1975], Bouchard-Kirkaldy [1997]. A maioria dos trabalhos para condições estacionárias de extração de calor afirma que o valor de λ_1 aumenta quando C_0 é aumentado. McCartney e Hunt [1981], por exemplo, encontram

experimentalmente uma equação de λ_1 diretamente proporcional ao teor de silício, conforme apresentado na equação (3.38).

$$\lambda_1 = 272(G_L)^{-0,55}(V_L)^{-0,28}(C_0)^{0,32}, \quad (3.38)$$

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

Recentemente, Rocha et al [2003a] mostram que o espaçamento dendrítico primário não sofre influência significativa do teor de soluto de ligas hipoeutéticas Al-Cu, com uma única lei experimental sendo capaz de representar a evolução destes espaçamentos em função da taxa de resfriamento para qualquer composição hipoeutética ($\lambda_1 = 250(\dot{T})^{-0,55}$, sendo λ_1 em μm e $\dot{T}$ em K/s). Para ligas hipoeutéticas Sn-Pb, estes mesmos autores relatam uma tendência do espaçamento primário diminuir com o aumento do teor do soluto. Para ligas hipoeutéticas Al-Si, Peres et al [2004] relatam também uma independência dos espaçamentos dendríticos primários com o teor de soluto, também com uma única lei experimental representando a evolução dos espaçamentos ($\lambda_1 = 220(\dot{T})^{-0,55}$, sendo λ_1 em μm e $\dot{T}$ em K/s).

As Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam, respectivamente, os fatores exponenciais da lei de crescimento celular e dendrítico primário para vários tipos de ligas metálicas solidificadas a partir das condições de fluxo de calor estacionário e transitório. Apesar dos valores exponenciais serem diferentes para os referidos materiais, observa-se pelas expressões obtidas que tanto o espaçamento celular quanto o dendrítico primário são inversamente proporcionais ao produto do gradiente térmico pela velocidade de crescimento.

Tabela 3.1. Modelos teóricos de crescimento celular e dendrítico primário (EDP).

Autor	Modelo Matemático	Ano	Regime de Extração de Calor
<i>Okamoto e Kishitake</i>	$\lambda_1 = 2\varepsilon \left[\frac{-m_L D_L C_0 (1 - k_0)}{V_L G_L} \right]^{1/2}$	1975	estacionário
<i>Hunt (H)</i>	$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 2.83 (\Gamma D_L m_L C_0 (1 - k_0))^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}$	1979	estacionário
<i>Kurz e Fisher (KF)</i>	$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 4.3 \left(\frac{\Gamma D_L \Delta T_e}{k_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}$	1981	estacionário
<i>Trivedi (T)</i>	$\lambda_c = 6 \left(\frac{\Gamma D_L \Delta T_e}{k_0} \right)^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}$	1984	estacionário
<i>Hunt & Lu (HL)</i>	$\lambda_c = 4.09 k_0^{-0.745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0.41} D_L^{0.59} V_L^{-0.59}$	1996	estacionário e transitório
<i>Hunt & Lu (HL)</i>	$\lambda'_1 = 0.07798 V^{(a-0.75)} (V^* - G')^{0.75} G'^{-0.6028}$ $a = -1.131 - 0.1555 \log_{10}(G') - 0.007589 [\log_{10}(G')]^2$ $\lambda'_1 = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2} e V^* = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T}$	1996	estacionário e transitório
<i>Bouchard-Kirkaldy</i>	$\lambda_1 = a_1 \left(\frac{16 C_0^{1/2} G_0 \varepsilon \Gamma D_L}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \right)^{1/2}$	1997	transitório

Tabela 3.2. Fator exponencial da lei de crescimento celular $\lambda_c = C(G.V)^a$ para vários sistemas metálicos em condições de fluxo de calor estacionário [Bouchard-Kirkaldy, 1997].

Solvente	Soluto (% em massa)	a
Pb	0,15Sn	0,24
	0,60Sn	0,61
	1,02Sn	0,3
Sn	0,09Pb	0,48
	0,70Pb	0,39
	1,0Pb	0,27
	0,70Bi	0,36
	1,4Bi	0,03
	0,6Sb	0,26

Tabela 3.3. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário $\lambda_1 = C(GV)^a$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor estacionário [Bouchard-Kirkaldy, 1997].

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

Tabela 3.4. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico $\lambda_1 = C(GV)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor transitório [Bouchard-Kirkaldy, 1997].

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

3.3.2. Espaços dendríticos secundários

Os espaçamentos dendríticos secundários são também influenciados fortemente pelas condições térmicas e constitucionais, isto é, pela literatura todos são concordantes de que ocorre diminuição com o aumento da taxa de resfriamento ($\dot{T}$) e aumentam com o tempo local de solidificação (t_{SL}). Ao contrário do espaçamento primário, onde existem controvérsias a respeito do efeito da concentração de soluto no valor do espaçamento dendrítico primário, há um consenso na literatura indicando que o espaçamento secundário diminui com o aumento do teor de soluto. De maneira geral pode-se representar o espaçamento dendrítico secundário pela equação (3.19) e pela seguinte expressão:

$$\lambda_2 = C(t_{SL})^a \quad (3.39)$$

A literatura [Bouchard-Kirkaldy, 1997] indica uma média para o valor de a , [$\bar{a} = 0,34$], tanto para o caso de solidificação em condições de regime de extração de calor estacionário, como para o caso de regime transitório.

A Tabela 3.5 apresenta algumas equações [experimentais: (3.40) a (3.43)] relativas ao crescimento dendrítico secundário, indicando inclusive o valor da constante C que é exclusivamente dependente do tipo da liga.

No que se refere aos modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários, a literatura destaca alguns destes modelos, conforme sintetizado na Tabela 3.6: Equações (3.44) a (3.47). A maioria dos modelos apresentados pela Tabela 3.6 está desenvolvida para condições de extração de calor em regime estacionário, exceto o modelo mais recente proposto por Bouchard-Kirkaldy [1997] que faz uma abordagem teórica envolvendo condições estacionárias e transitórias para a solidificação. Também pode-se afirmar que 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 3.5. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Garcia, 2001].

Ligas (% em massa)	Equações Experimentais	Ano
	λ_2 [μm]; t_{SL} [s]; $\dot{T}$ [K/s]	
Al- 4,5%Cu	$\lambda_2 = 7,5 (t_{SL})^{0,39}$ [Bower et al, 1966] (3.40)	1966
Al-Si	$\lambda_2 = C (t_{SL})^{0,43}$ (C = 11,5 a 15,3) [Garcia, 2001] (3.41)	2001
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15,8 (t_{SL})^{0,44}$ [Jacobi et al, 1975/1976] (3.42)	1975/1976
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = 146(\dot{T})^{-0,3}$ [Garcia, 2001] (3.43)	2001

Tabela 3.6. Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários (EDS).

Autor	Modelo	Ano
Kurz e Fisher [1984; 1992]	$\lambda_2 = 5,5(Mt_{sl})^{1/3}$ (3.44)	1984; 1992
Feurer [1977]	$\lambda_2 = 4,36(Mt_{sl})^{1/3}$ (3.45)	1977
Kirkwood [1985]	$\lambda_2 = 5,0(Mt_{sl})^{1/3}$ (3.46)	1985
Mortensen [1991]	$\lambda_2 = C_1(t_{SL})^{1/3}$ (3.47)	1991
Bouchard-Kirkaldy [1997]	$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[\frac{4\sigma_{sl}}{C_0(1-k_0)^2 L_V} \left(\frac{D_L}{V_L} \right)^2 \right]^{1/3}$ (3.48)	1997

Os valores de M e C_1 , indicados nas equações citadas na Tabela 3.6, são determinados, respectivamente, para cada modelo, a partir das expressões:

$$M[\text{Kurz \& Fisher / Kirkwood}] = \frac{\Gamma D_L}{(1-k_0)m_L(C_0 - C_{L\max})} \ln\left(\frac{C_{L\max}}{C_0}\right) \quad (3.49)$$

$$M[\text{Feurer}] = \frac{2\sigma D_L T_L}{L(1-k_0)m_L(C_0 - C_{L\max})} \ln\left(\frac{C_{L\max}}{C_0}\right) \quad (3.50)$$

$$C_1 = \left[\frac{27\Gamma D_L}{4C_L m_L (1-k_0)f_s(1-\sqrt{f_s})} \right]^{1/3}, \quad (3.51)$$

em que $C_{L\max}$ 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 [Flemings, 1974; Poirier et al, 1987; Jong e Hwang, 1992; Voller e Swaminathan, 1991; Quaresma, 1999; Pilling e Hellawel, 1999; Osório, 2000; Santos, 1997] e L o calor latente de fusão. A equação de Sheil é definida pela seguinte expressão:

$$f_s = 1 - \left[\frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right]^{\left(\frac{1}{k_0 - 1} \right)} \quad (3.52)$$

A Figura 3.12 apresenta, para o caso do modelo proposto por Feurer, valores de M em função da porcentagem em massa do soluto presente na composição para alguns sistemas binários tendo como elemento base o alumínio.

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 a 10.

As Tabelas 3.7 e 3.8 apresentam, respectivamente, para algumas ligas metálicas solidificadas unidirecionalmente em condições de fluxo de calor estacionário e transitório, valores do fator exponencial a .

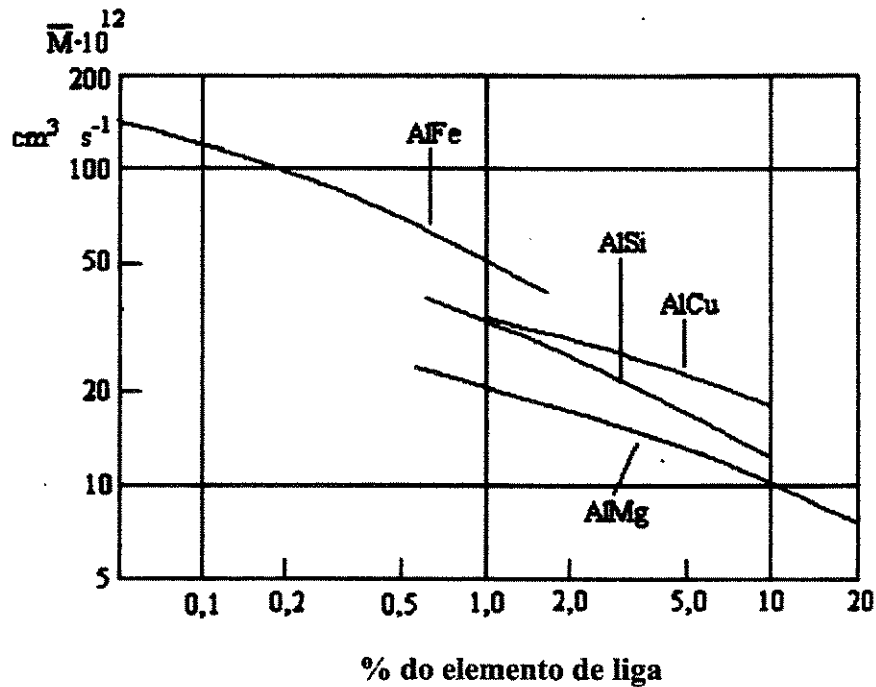


Figura 3.12. Variação do parâmetro M para ligas de alumínio [Garcia, 2001].

Tabela 3.7. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (GV)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor estacionário. [Bouchard-Kirkaldy, 1997].

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

Tabela 3.8. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (GV)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor transitório [Bouchard-Kirkaldy, 1997].

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

Alguns trabalhos recentes desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – Unicamp [Quaresma 2000; Osório 2002; Osório 2003; Rocha, 2003A; 2003B; Peres 2004] relativos à solidificação unidirecional de ligas Al-Cu; Sn-Pb; Zn-Al e Al-Si em condições de fluxo de calor transitório permitiram estabelecer uma série de conclusões relacionadas com os espaçamentos dendríticos secundários:

- Para ligas hipoeutéticas Al-Cu, o modelo de Bouchard-Kirkaldy (espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*) descreve muito bem os resultados experimentais, desde que o fator de calibração a_2 seja ajustado para 7,4, ao invés de 5,0 como originalmente proposto por estes autores;
- Para ligas hipoeutéticas Sn-Pb, o valor $a_2 = 5,0$, sugerido por Bouchard-Kirkaldy permite que os valores teóricos alcancem uma boa concordância com os espaçamentos experimentais;
- Para ligas Zn-Al o fator de calibração mais indicado, de acordo com experimentos com duas diferentes composições hipoeutéticas é 4,4;
- Para ligas hipoeutéticas Al-Si o fator de calibração igual a 9, conforme sugerido por Bouchard-Kirkaldy permite que as expectativas teóricas deste modelo representem bem os valores experimentais;
- Os modelos de Kurz-Fisher/ Feurer/ Kirkwood (espaçamento secundário em função do tempo local de solidificação) revela-se aplicável com confiabilidade a todos os sistemas metálicos examinados.

3.3.3. Espaçamentos dendríticos terciários

Não existem modelos teóricos, bem como são extremamente escassos na literatura estudos experimentais que visam a caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) que, igualmente aos primários e secundários, exercem uma forte influência nas propriedades dos materiais fundidos, tendo em vista sua importância sobre suas propriedades finais dos mesmos. O único trabalho disponível na literatura a respeito de espaçamentos terciários é desenvolvido por Grugel [1993], que utilizando um sistema de solidificação Bridgman para regime estacionário de extração de calor, em ligas Al-Si, encontra uma expressão experimental de

λ_3 em função do tempo local de solidificação semelhante à forma da equação (3.39) proposta para espaçamento dendrítico secundário, e dada por:

$$\lambda_3 = 10(t_{SL})^{1/3} . \quad (3.53)$$

Esta absoluta ausência de trabalhos tanto teóricos quanto experimentais a respeito das condições para o surgimento e de leis de evolução de espaçamentos dendríticos terciários durante a solidificação, reforça a proposta inicial do presente trabalho, que busca exatamente avançar no estabelecimento de correlações entre variáveis da solidificação e estes espaçamentos.

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

O plano de trabalho para o desenvolvimento experimental foi elaborado prevendo-se equipamentos e matérias primas a serem utilizados, bem como etapas a serem seguidas para realização da pesquisa:

- a) Equipamentos utilizados nas etapas preparatórias, etapas de execução e final de análise de corpos de prova macrográficos e micrográficos, são relacionados na Seção 4.1;
- b) Matérias-primas utilizadas, são apresentadas na Tabela 4.1;
- c) Etapas preparatórias: Seleção, corte e pesagem de matérias primas;
- d) Etapas de execução:
 - d.1) Fundição e solidificação de ligas previamente escolhidas;
 - d.2) Obtenção de corpos de prova para macrografia e para micrografia;
- e) Análise micrográfica dos corpos de prova e determinação das variáveis térmicas de solidificação.

O fluxograma apresentado na Figura 4.1 mostra as etapas experimentais.

4.1. Equipamentos utilizados

1. Serra – utilizou-se para cortar os metais comercialmente puros uma serra de fita marca FANHO modelo FM-50.

2. Cadinho – produzido à base de carbetto de silício, modelo AS 6 da Carbosil, revestido com uma camada de uma suspensão a base de alumina, para evitar a contaminação do banho de metal líquido, além de preservá-lo por mais tempo (Figura 4.2 A).

3. Forno: a temperatura de fusão foi alcançada por meio de um *Forno Tipo Mufla*, marca Brasimet, de temperatura máxima 1300 °C, com interior revestido de placas refratárias e equipado com controle de processamento de temperatura (Figura 4.2 B).

4. Balança – tipo eletrônico de elevada precisão (até 0,01mg) foi utilizada para as pesagens dos metais: Sn , Pb, Al e Cu, e na preparação das ligas Sn-Pb e Al-Cu, na proporção exata de cada liga (Figura 4.2 C).

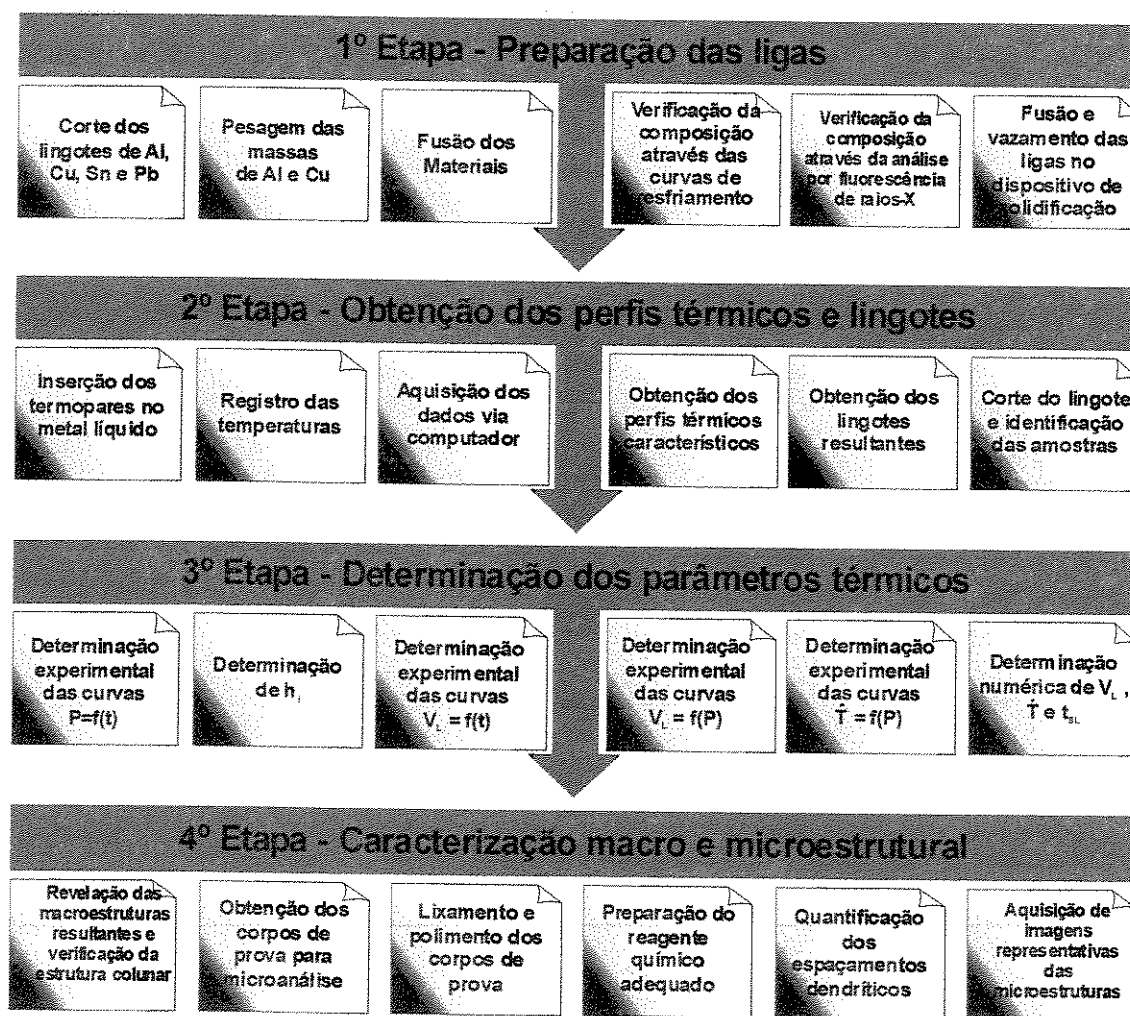


Figura 4.1. Fluxograma de etapas de experimentos e análise dos dados experimentais.

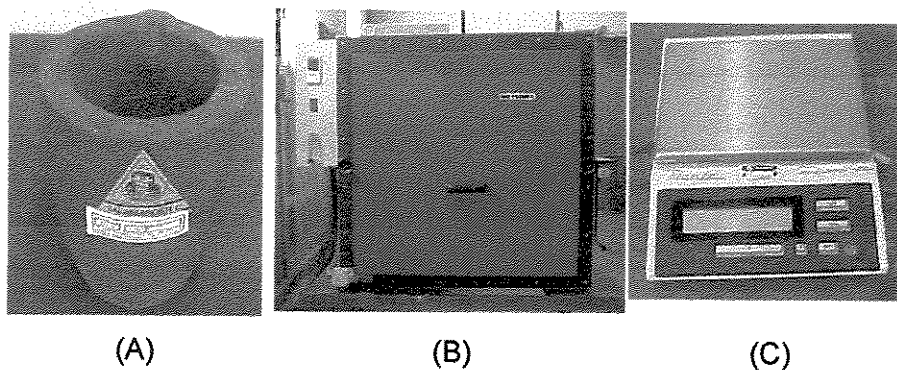


Figura 4.2. (A) Cadinho de grafite, (B) Forno elétrico tipo mufla e (C) Balança eletrônica

5. Termopares: especificados para solidificação de ligas metálicas devem resistir a determinadas faixas de temperaturas, sendo identificados por letras segundo I.S.A. (Instrument Society of America) e adotado como padrão americano na ANSI C96 – 1994. Neste trabalho foram utilizados termopares do tipo K (diâmetro da bainha de aço inoxidável igual a 1,5 mm), constituído das seguintes características: tipo K: Chromel (+) – Alumel (-); faixa de utilização: (0 a 1260) °C = (0,000 a 50,990) mV; potência termoelétrica: (4,04 mV / 100°C) (Figura 4.3 A).

A escolha desse tipo de termopar deveu-se ao fato da grande faixa de utilização de temperaturas (0 a 1260°), o que permitiu que o mesmo fosse utilizado para os dois sistemas de ligas investigadas.

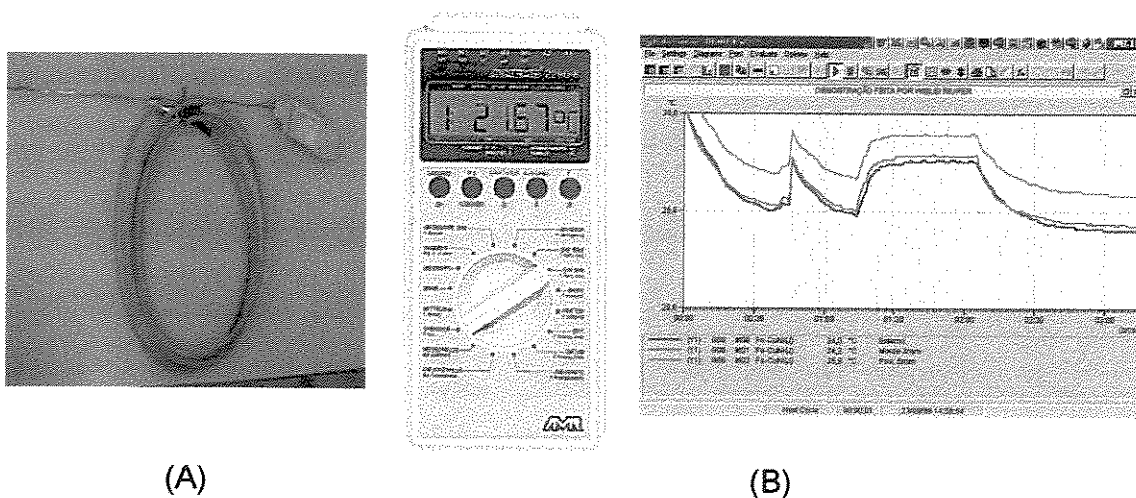


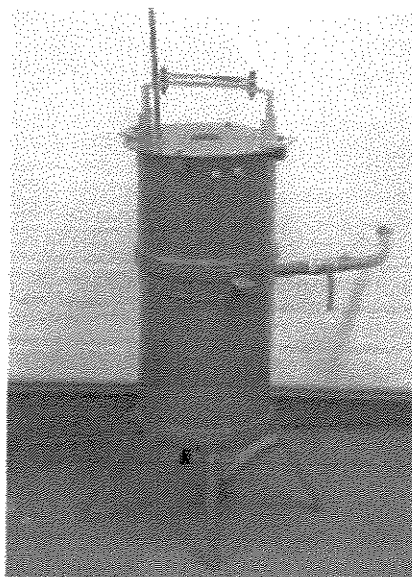
Figura 4.3. (A) Termopar tipo K (B) Sistema de aquisição de dados ALMEMO.

6. O Sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos, marca ALMEMO, modelo 2290-8, apresenta uma configuração que permite a leitura e aquisição direta de temperatura em até cinco canais de entrada e dois canais de saída, fato de elevada relevância quando existe necessidade de monitorizar temperaturas em diferentes posições no metal, figura 4.3 b.

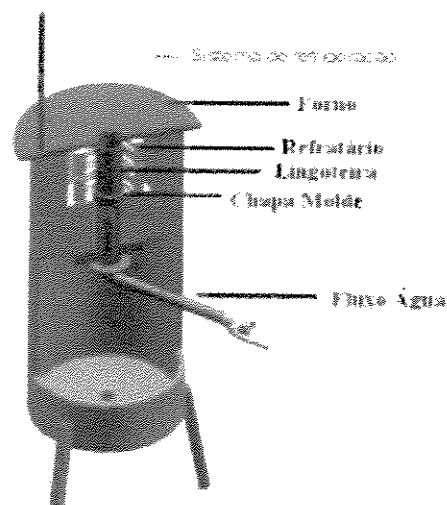
7. O AMR-Software, marca ALMEMO Data-Control, foi o Software utilizado para acompanhar, registrar e armazenar os dados obtidos pelos termopares durante o processo de solidificação, além de possibilitar uma monitorização “on-line” dos dados medidos.

8. Lingoteira –fabricada de aço inoxidável com diâmetro interno de 50 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 5 mm e uma chapa molde de aço 1010 com espessura de 3 mm, introduzidas no interior do forno vertical [Figura 4.4 (A) e (B)] para receber o metal líquido e permitir a solidificação no seu interior. A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira através da chapa molde [Figura 4.4. C].

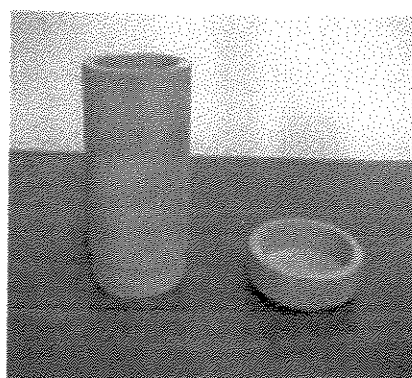
9. Forno Vertical – Figura 4.4 (A) e (B), para solidificação unidirecional ascendente, constituído de resistências elétricas com potência controlada, permite obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido, sendo utilizado para obtenção dos perfis térmicos e do lingote resultante. Esse dispositivo deve apresentar um bom isolamento térmico para evitar perdas de calor pelas laterais da lingoteira e impedir a possibilidade de nucleação de cristais nessas paredes e à frente da interface de crescimento.



(A)



(B)



(C)

Figura 4.4. (A) Forno vertical; (B) detalhes do sistema de refrigeração do forno e posicionamento da lingoteira e do molde; (C) Molde de aço inoxidável e chapa molde de aço 1010.

Outros equipamentos foram utilizados como *auxiliares* no processo de solidificação, que são: *haste de aço inoxidável*, pintada com suspensão à base de alumina e utilizada para homogeneização, por agitação, do metal líquido; espátula de aço inoxidável, revestida com suspensão à base de alumina para retirada da camada de óxido formada na superfície livre do

banho; *garra metálica*, utilizada para introduzir e retirar os cadinhos do forno tipo mufla durante as operações de vazamentos.

No que se refere aos equipamentos utilizados na etapa de metalografia, foi utilizado um conjunto de equipamentos típicos para técnicas metalográficas, como: *cut-off*, utilizado para obtenção do corte de corpos de prova de dimensões menores; embutidora a quente, utilizada para embutir os corpos de prova de pequenas dimensões, para ligas de alumínio; formas de polietileno, para embutir a frio os corpos de prova de ligas de estanho; lixadora rotativa, utilizada para preparar as superfícies dos mesmos corpos de prova para o lixamento; politriz rotativa, utilizada para polir os corpos de provas e, finalmente, um sistema de processamento de imagem Neophot 32 (Carl Zeiss, Esslingen, Alemanha) e sistema de análise de imagens Leica Quantimet 500 MC (Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, Inglaterra), que foi utilizado para caracterizar e quantificar os espaçamentos dendríticos.

4.2. Materiais

As composições químicas dos metais Cu, Al, Sn e Pb, que foram utilizados para a preparação das ligas investigadas estão indicadas na tabela 4.1 com a análise química de entrada, para confirmar suas composições.

Tabela 4.1. Análise semi-quantitativa de raios X- Laboratório de Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais da FEM-UNICAMP.

Composição (% em massa)												
Metais	Zn	P	S	Fe	Ca	Si	Ga	Ni	Cu	Al	Sn	Pb
Cobre		0,054	0,0194	0,0142	0,0027				99,9098			
Alumínio	0,0069	0,0037	0,0042	0,0916	0,0079	0,1805	0,0168	0,0091		99,6739		
Estanho				0,0413		0,0356					99,9346	
Chumbo				0,0511		0,3234						99,6255

4.2.1. Ligas utilizadas nos experimentos

Foram utilizadas ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu, cujos diagramas de equilíbrio são apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

A escolha de ligas do sistema Sn-Pb deve-se ao fato deste sistema apresentar um eutético simples, temperaturas *liquidus* relativamente baixas, fato que facilita bastante as operações de fusão e posterior vazamento, apresenta intervalos de solidificação variáveis e, o mais importante, as propriedades termofísicas das ligas hipoeutéticas são conhecidas. Contudo, essas ligas apresentam um grande inconveniente durante a caracterização da estrutura, por se recrystalizarem próximo à temperatura ambiente, criando uma camada resistente à revelação da microestrutura. No sentido de minimizar os efeitos deste fenômeno cuidados especiais como embutimento a frio com resina poliéster, bem como nas operações de lixamento e polimento são indispensáveis para diminuir de retrabalho dessas operações. Já o sistema Al-Cu, apesar das temperaturas de trabalho mais elevadas, apresenta vantagens na revelação da microestrutura e também possui propriedades termofísicas bem conhecidas.

Utilizaram-se ligas de Sn com 15, 20, 25 e 30% de Pb. Para os procedimentos metalográficos das ligas Sn-Pb, o reagente utilizado é o indicado por Rocha [2003].

Para ligas de Sn com composição maiores que 4% de Pb, deve-se utilizar Nital a 5%, em temperatura ambiente, e um tempo inicial de 30 segundos ou maior, até a completa revelação.

Foram utilizadas ligas de Al com 5, 8, 10 e 15% de Cu. Elas apresentam melhores condições para revelação microestutural, devido à maior facilidade das operações de embutimento do corpo de prova, utilizando-se resina a quente, assim como facilidades nas operações de lixamento, polimento e ataque químico. Para a revelação da micrografia dessas ligas utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) a 5%) com o tempo de exposição variando entre 15 e 60 segundos.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as propriedades termo-físicas das ligas utilizadas.

Tabela 4.2. Materiais utilizados nos experimentos e propriedades termofísicas correspondentes
[Rocha,2003,A].

Propriedade	Símbolo /Unidades	Sn- 15%Pb	Sn- 20%Pb	Sn- 25%Pb	Sn- 30%Pb	Al-5 %Cu	Al- 8%Cu	Al- 10%Cu	Al- 15%Cu
Condutividade térmica	K_s [W/m.K] (sólido)	62,5	60,5	58,9	57,4	192	188,4	185,7	179,1
	K_L [W/m.K] (líquido)	32,5	32,3	32,3	32	88,8	86,9	85,6	82,5
Calor Específico	c_s [J/kg.K] (sólido)	208	202,8	198,2	194	1090	1087,7	1086,2	1082,5
	c_L [J/kg.K] (líquido)	241	234,8	228,8	223	1056,7	1039,3	1027,8	999
Massa Específica	ρ_s [kg/m ³] (sólido)	7867	8108	8310	8495,2	2667	2745,6	2798	2929
	ρ_L [kg/m ³] (líquido)	7552	7735,6	7919,5	8085,4	2501	2580	2632,5	2763,8
Calor latente de fusão	L [J/kg]	55861	53809	52083,8	50499	381415	379264	377830	374245
Temperatura de fusão	T_F [°C] Solvente	232	232	232	232	660	660	660	660
Temperatura eutética	T_{sol} [°C]	183	183	183	183	548	548	548	548
Temperatura <i>liquidus</i>	T_{Liq} [°C]	213	206	200	193	643	633	626	609
Constantes de solidificação	Φ_1	0,43	0,44	0,45	0,47	0,59	0,6	0,56	0,63
	Φ_2	2,13	2,33	2,43	3,0	1,99	2,0	1,79	2,29

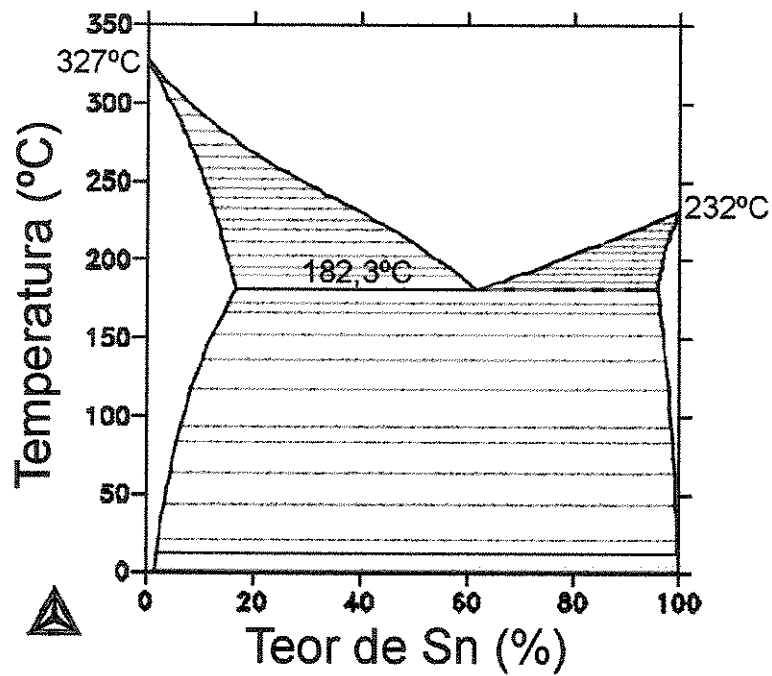


Figura 4.5. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Sn-Pb fornecida pelo Thermo-Calc.

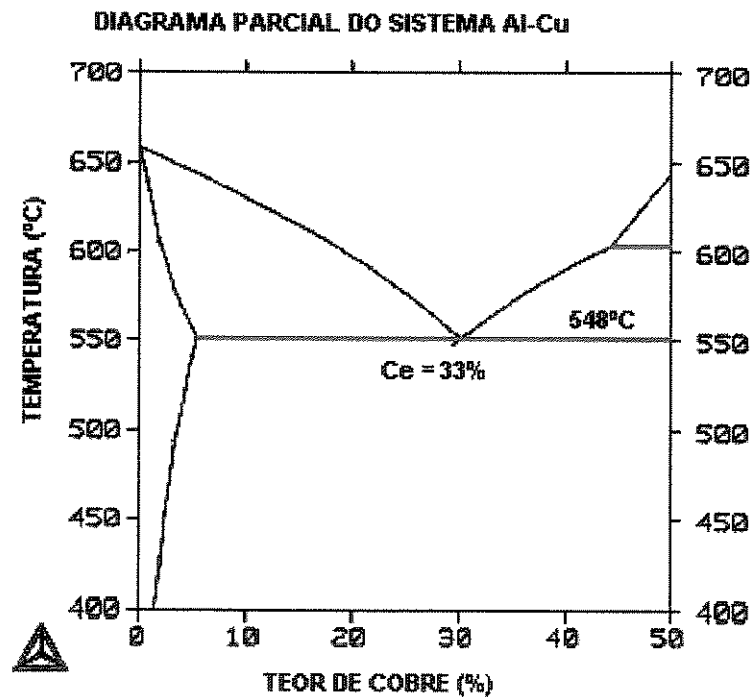


Figura 4.6. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Cu fornecida pelo Thermo-Calc.

4.3. Procedimento Experimental para Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

Adotou-se, para todas as ligas, superaquecimento de 10% acima da temperatura *liquidus* das mesmas, exceto para liga de 10% de Cu, onde se adotou 20% acima da linha *liquidus*, para possibilitar o aparecimento das ramificações dendríticas terciárias.

O aparato de solidificação foi projetado de tal modo que a extração de calor seja realizada somente pela parte inferior refrigerada a água, promovendo uma solidificação direcional vertical ascendente. O uso desta configuração experimental permite minimizar a convecção natural decorrente de diferenças de temperatura, bem como aquelas correntes convectivas provenientes por rejeição de soluto, já que, nos casos examinados os solutos rejeitados durante a solidificação induzem uma massa específica ao líquido interdendrítico maior do que a do volume global do metal líquido.

As ligas foram fundidas *in situ* e as resistências elétricas laterais do forno vertical tiveram potência controlada a fim de permitir a obtenção de níveis de superaquecimentos desejados. Para começar a solidificação, as resistências elétricas foram desligadas e, ao mesmo tempo, foi iniciado o fluxo de água. As temperaturas no metal foram monitoradas durante a solidificação através de cinco (5) termopares localizados no metal nas seguintes posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 10 mm, 15 mm, 30 mm e 50 mm (figura 4.7), todos conectados por um cabo coaxial a um registrador de dados interfaceado com um computador, e os dados de temperaturas foram adquiridos automaticamente.

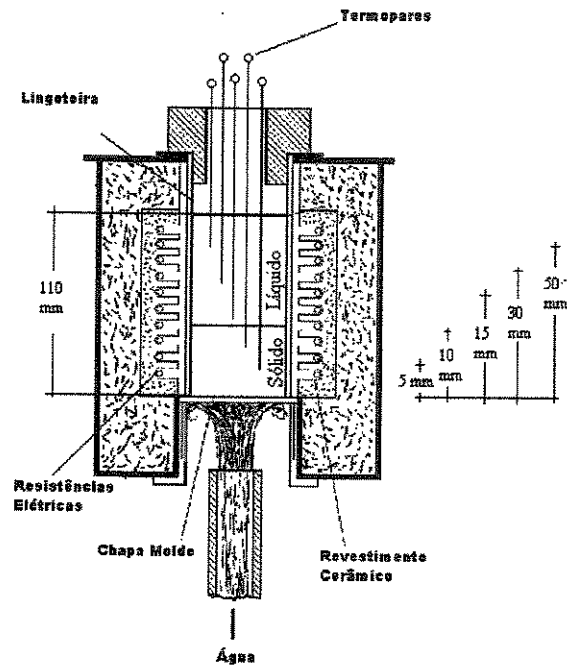


Figura 4.7. Posições dos termopares no interior do metal em relação à chapa molde refrigerada.

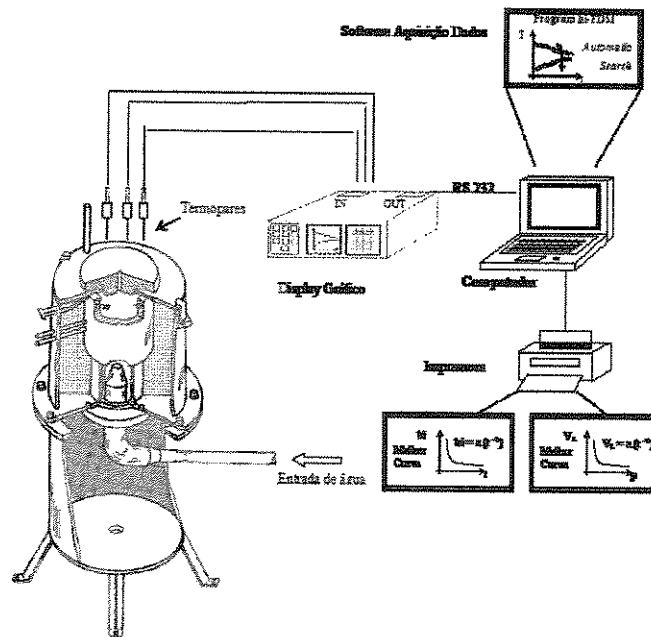


Figura 4.8. Esquema do sistema de solidificação ascendente unidirecional vertical refrigerado com aquisição de dados em tempo real.

As variáveis térmicas de solidificação são determinadas a partir dos resultados experimentais dos perfis de temperatura de acordo com os seguintes procedimentos:

1. Através do método de confronto dos perfis térmicos/experimentais, já descrito anteriormente, são determinados os coeficientes de transferência de calor metal/molde retirados dos dados contidos na monitorização experimental das temperaturas versus tempo, e inseridos no programa de diferenças finitas para obtenção de h_i [Spim e Garcia, 2000]. Os dados experimentais são comparados com os simulados numericamente, usando o coeficiente h_i , que fornece o melhor ajuste de curva, conforme analisado em artigo já publicado [Santos et al, 2001].
2. As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* foram calculados admitindo-se que a velocidade da ponta da dendrita v seja igual a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* v_L . Estas são calculadas pela derivação das funções $P = f(t)$ (posição da isoterma em função do tempo), onde $dP/dt = v_L$. Para o cálculo das funções $P = f(t)$ tomam-se valores experimentais obtidos pela interseção de cada temperatura *liquidus* (T_L) com os perfis térmicos de cada posição (5 posições), obtendo-se o tempo correspondente. Estes resultados de pares ordenados P e t , obtidos a partir deste procedimento, permite que sejam traçados os gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. A figura 4.9 ilustra o procedimento.
3. A taxa de resfriamento ($\dot{T}$) para cada posição dos termopares são obtidas experimentalmente a partir das interseções das temperaturas *liquidus* (T_L) com os perfis térmicos em cada posição dos termopares, pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas antes e depois da (T_L), e dos tempos correspondentes, procedimento semelhante ao utilizado por Okamoto & Kishitake (1975).

A Figura 4.9 apresenta de forma esquemática o procedimento aplicado para determinar V_L e $\dot{T}$.

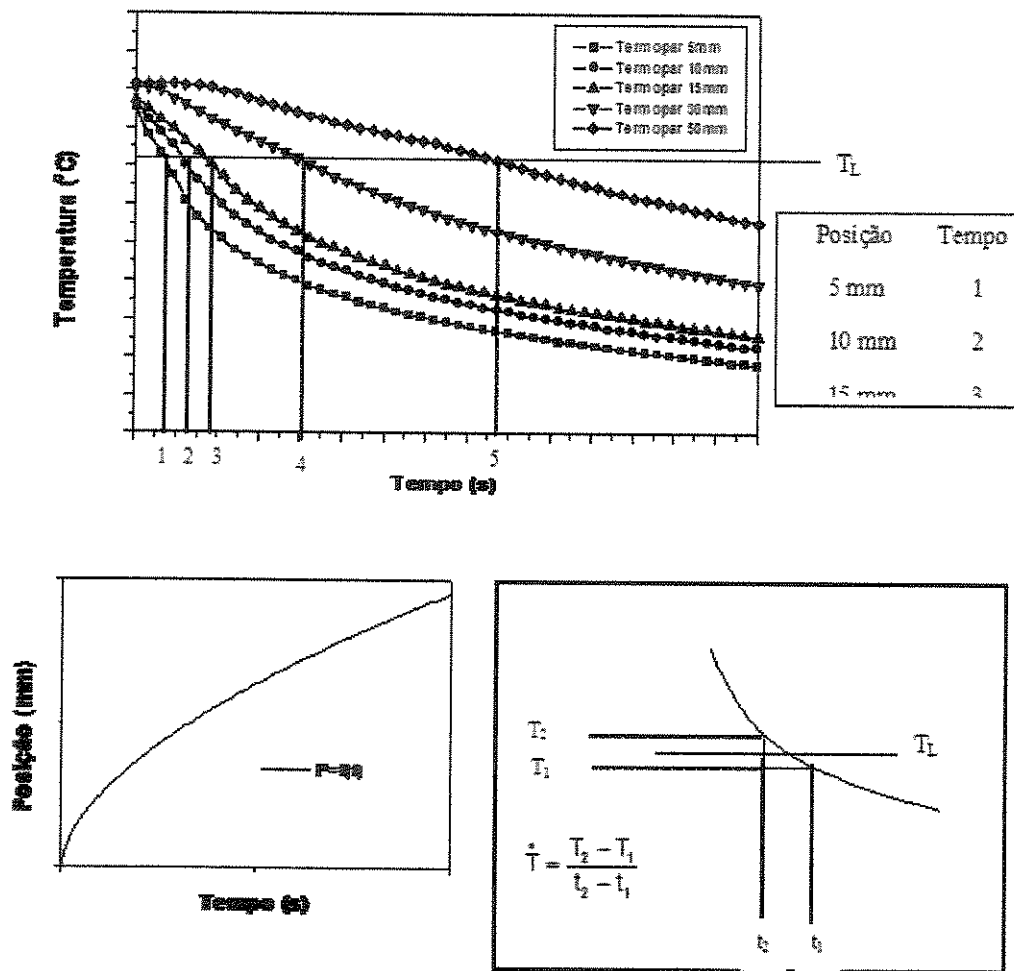


Figura 4.9. Esquema representativo para determinação de V_L e $\dot{T}$.

4.4. Procedimento Experimental para Caracterização Microestrutural: investigação da ocorrência e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3)

Os lingotes obtidos foram bipartidos longitudinalmente, utilizando-se uma parte para inicialmente caracterizar a macroestrutura de solidificação, confirmando a solidificação unidirecional e outra, subdividida em nove corpos de prova, para quantificar as estruturas dendríticas terciárias (Figura 4.10).

Os nove corpos de provas corresponderam às posições 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm e 70 mm em relação a interface metal/molde, foram efetuados mais

dois cortes (transversal e longitudinal) para atingir o tamanho adequado ao embutimento, escolhendo-se a parte central do lingote que melhor descreve o fenômeno de solidificação direcional. A seguir os 18 corpos de prova foram lixados, polidos e atacados com soluções ácidas adequadas, descritas anteriormente, e utilizados para a revelação microestrutural. As análises metalográficas foram feitas nestas seções transversais e longitudinais, para medição dos espaçamentos dendríticos terciários. A Figura 4.10 apresenta de forma esquemática a localização de retirada dos dezoito corpos do lingote resultante.

O sistema de processamento de imagem Neophot 32 e Leica Q-500 MC foi utilizado para caracterizar e quantificar os espaçamentos dendríticos. Os métodos empregados para medir os respectivos parâmetros microestruturais encontram-se esquematizados nas Figuras 4.11 e 4.12, e que foram também utilizados recentemente por Cardili e Gündüz [2000, 2002] e Li et al [1999].

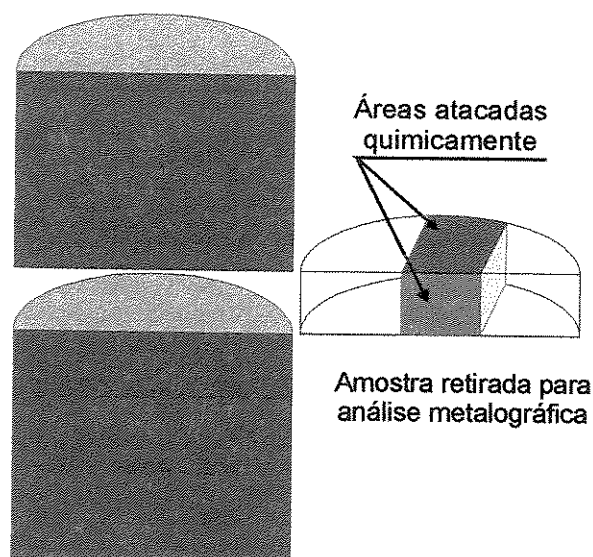


Figura 4.10. Representação esquemática ilustrando a localização de retirada dos corpos de provas do lingote para análise metalográfica (longitudinal e transversal).

4.1. Quantificação de espaçamentos dendríticos terciários - λ_3

Os valores de λ_3 são quantificados sobre a seção transversal (perpendicular ao fluxo de calor) do corpo de prova, tendo em vista maior clareza nos resultados do que se fossem medidos na seção longitudinal (paralelo ao fluxo de calor), (procedimento semelhante ao utilizado por McCartney e Hunt, [1981] para medir λ_1), e medidos de acordo com esquema apresentado na

Figura 4.11 Este método baseia-se no cálculo do valor de λ_3 pela média das distâncias entres os braços adjacentes sobre a seção transversal e aproximadamente no mesmo sentido da ramificação dendrítica primária, sendo n o número de braços terciários.

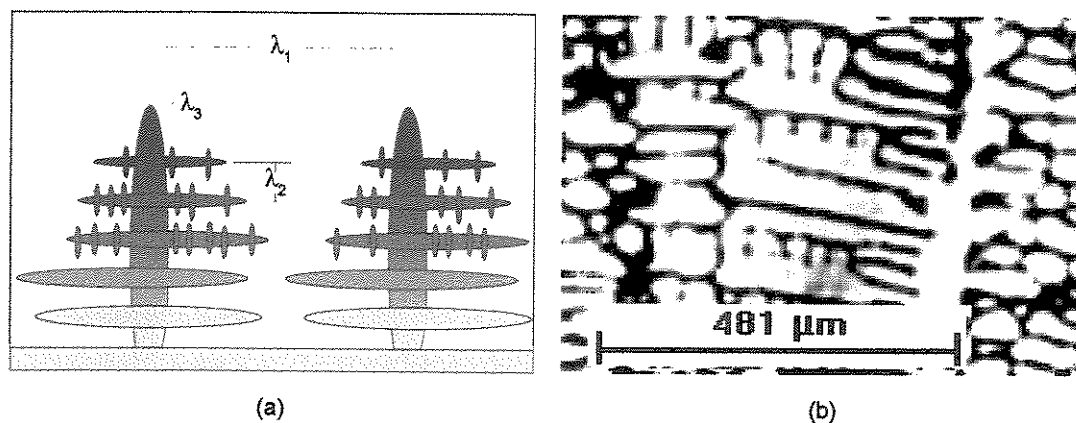


Figura 4.11. Visualização dos espaçamentos dendríticos terciários: a) esquema representativo; b) micrografia.

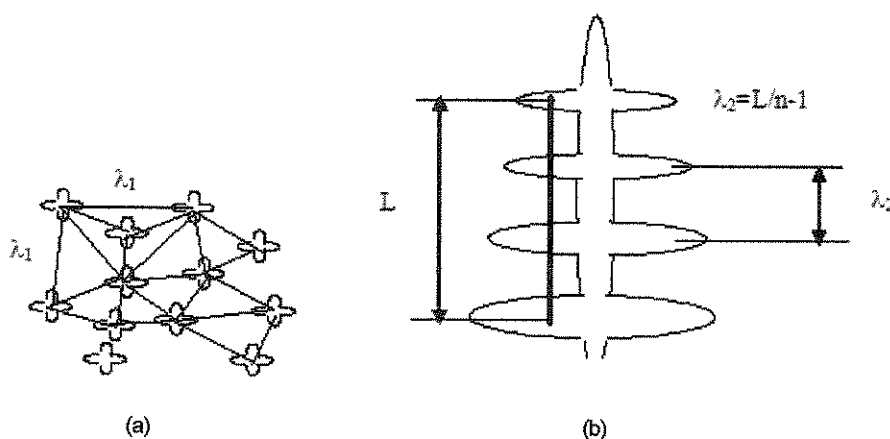


Figura 4.12. Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos intercelulares e interdendríticos: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_1 e (b) seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 .

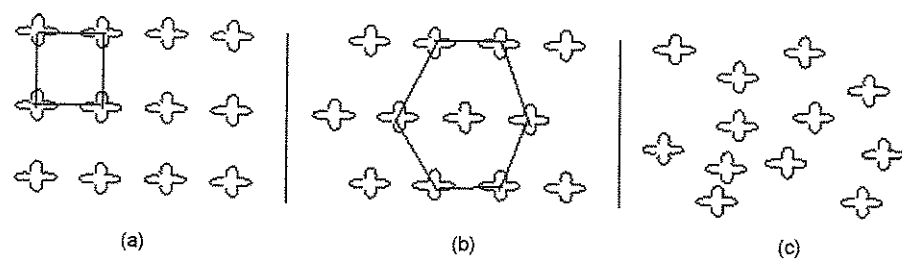


Figura 4.13. Representação esquemática das três diferentes formas de distribuição dos espaçamentos dendríticos primários: (a) forma quadrada, (b) forma hexagonal e (c) ao acaso.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Considerações Iniciais

Os experimentos desenvolveram-se, como já foi colocado anteriormente, utilizando-se ligas Sn-Pb (15, 20, 25 e 30% de Pb) e ligas Al-Cu (5, 8, 10 e 15% de Cu), tendo-se feito uma análise dos resultados segundo o planejamento mostrado pelo fluxograma apresentado na Figura 5.1.

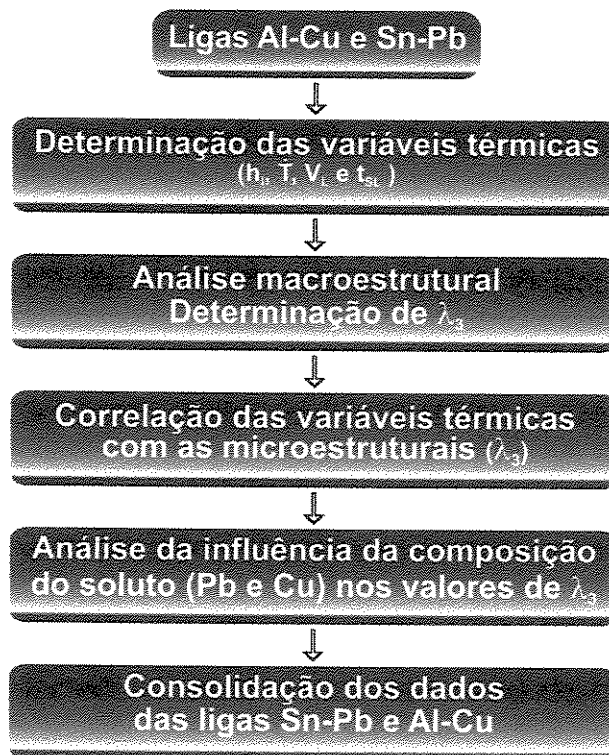
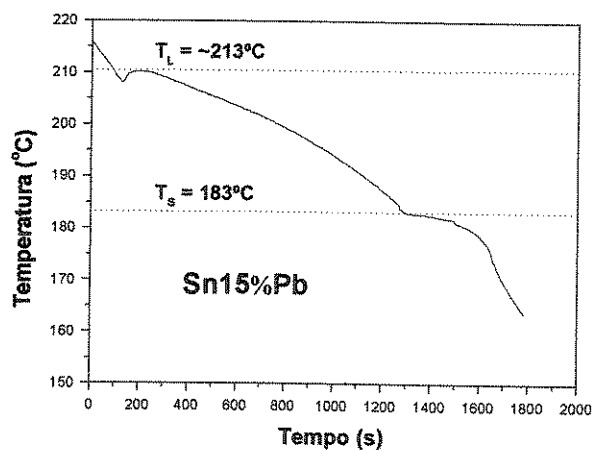


Figura 5.1. Fluxograma representativo de análises dos resultados.

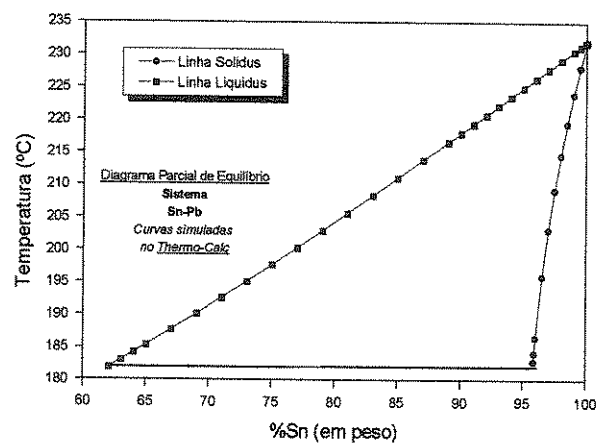
5.2. Determinação das Variáveis Térmicas

5.2.1. Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h_i)

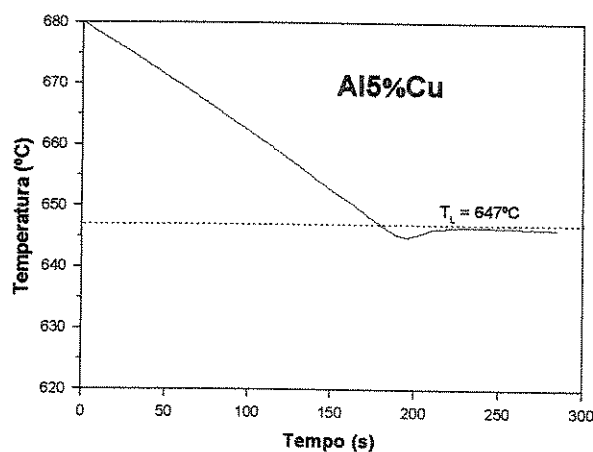
Para confirmação das composições utilizaram-se as curvas de resfriamento de cada uma das ligas, comparando-as com os dados térmicos obtidos do diagrama de fases, extraído do programa Thermo-Calc. Exemplos típicos são apresentados nas Figuras 5.2 a, b, c e d.



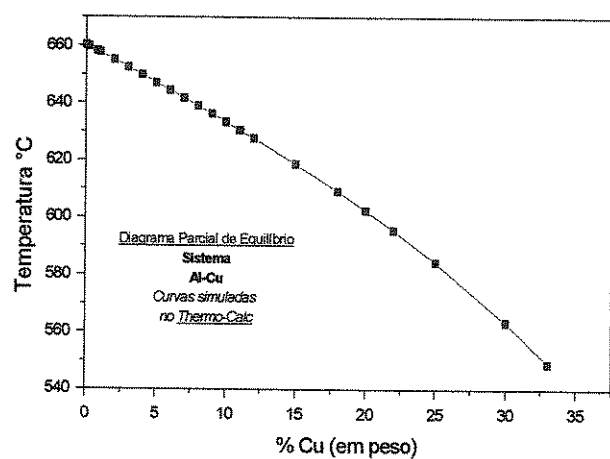
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.2. (a) Curva de solidificação para confirmação da liga Sn15%Pb; (b) Diagrama parcial de equilíbrio do sistema Sn-Pb obtido via *Thermo-Calc*; (c) Curva de solidificação para confirmação da liga Al15%Cu; (d) Diagrama parcial de equilíbrio do sistema Al-Cu obtido via *Thermo-Calc*.

Para cada liga foram obtidos corpos de prova onde se acompanhou a evolução das temperaturas em tempo real para as cinco diferentes posições de termopares posicionados no interior do metal a partir da interface metal/molde. Foram utilizados os perfis térmicos para os três primeiros termopares mais próximos à base refrigerada, para efeito de determinação dos valores de h_i , posições para as quais tanto asseguram a unidirecionalidade do fluxo de calor, como minimizam as eventuais perdas de calor pelas paredes laterais da lingoteira.

Exemplos de curvas de resfriamento experimentais são mostrados nas Figuras. 5.3 (a) e (b), para cinco termopares inseridos no molde durante a solidificação das ligas de Sn 15% Pb e Al 5% Cu, respectivamente.

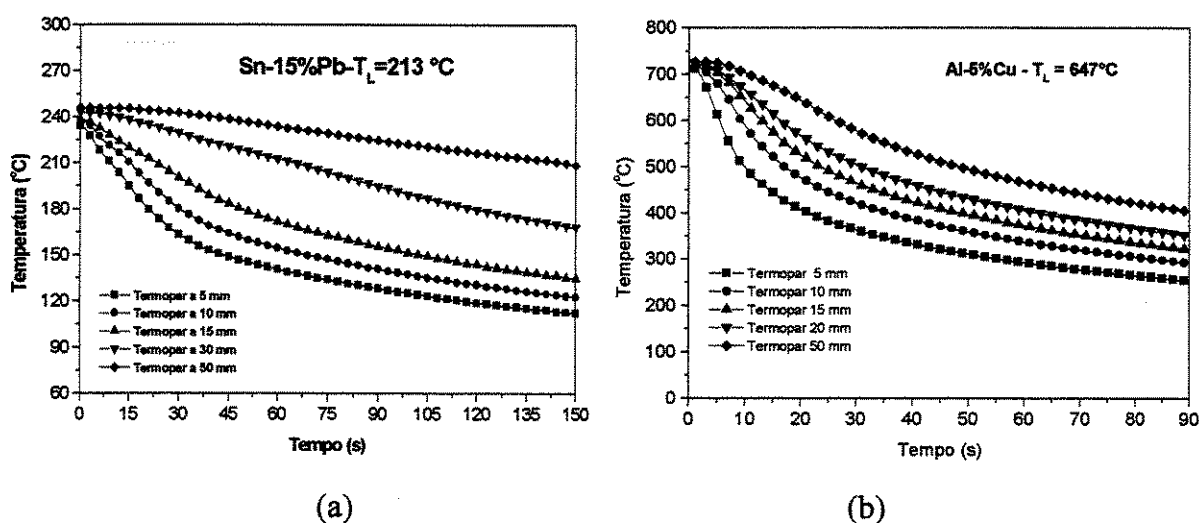


Figura 5.3. Curvas de resfriamento obtidas de cinco termopares inseridos no corpo de prova fundido. Para as ligas Sn15%Pb (a) e Al5%Cu (b).

Os resultados das análises térmicas experimentais dos corpos de prova fundidos são comparados com os de simulações numéricas de um programa computacional de solidificação, utilizando diferenças finitas. Uma pesquisa automática selecionou a melhor concordância teórico/experimental, a partir de um conjunto de coeficientes de transferência de calor metal/molde, como é descrito em artigo anterior [Santos et al, 2000]. O método é descrito no Capítulo 2.

a. Ligas Sn-Pb

As Figuras 5.4 a 5.7 apresentam para as ligas Sn-Pb solidificadas em moldes de aço polido, os resultados de curvas de resfriamento experimentais e de curvas simuladas, via computador,

pelo modelo numérico [Spim e Garcia 2000]. Observam-se os perfis transitórios de h_i encontrados para o caso do molde polido refrigerado para as ligas Sn-Pb (15, 20, 25 e 30% de Pb).

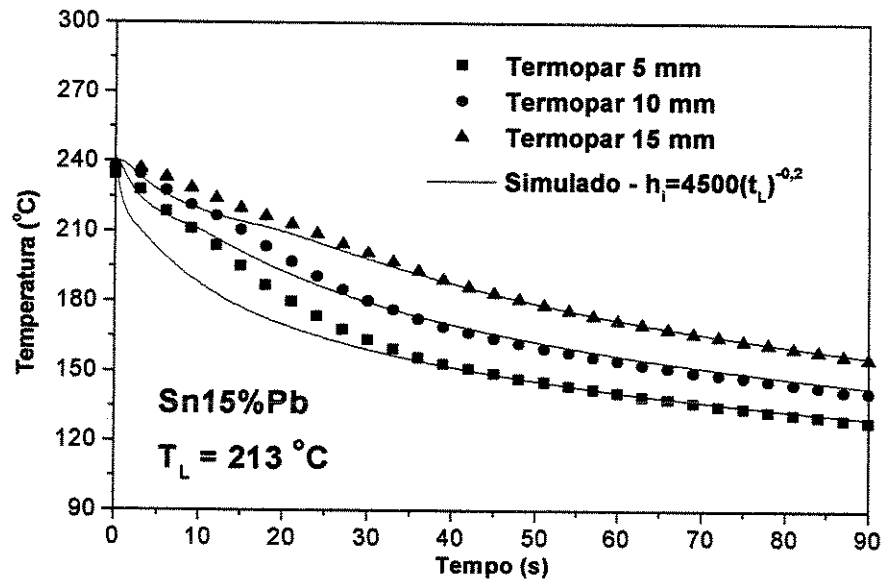


Figura 5.4. Curvas de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn15%Pb para 3 posições de termopares.

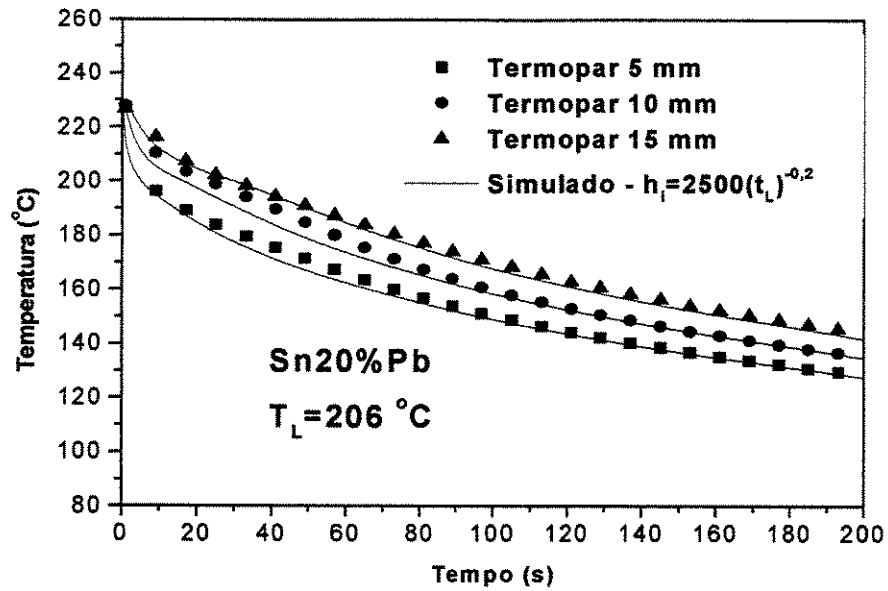


Figura 5.5. Curva de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn20%Pb para 3 posições de termopares.

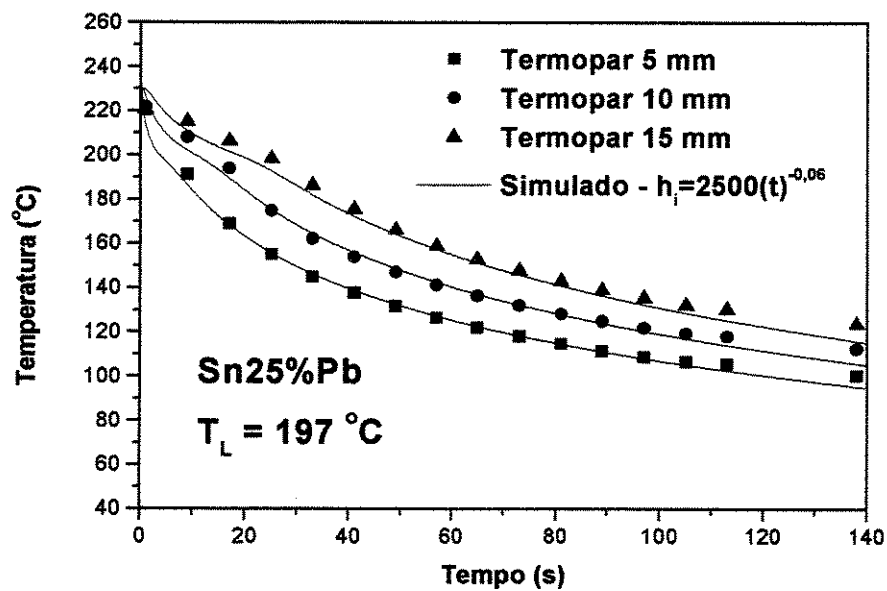


Figura 5.6. Curva de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn25%Pb para 3 posições de termopares.

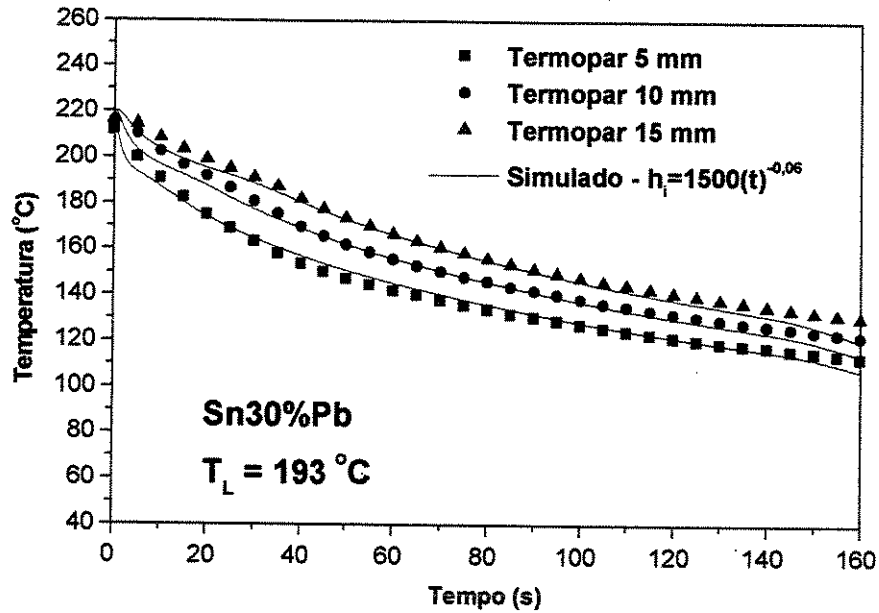


Figura 5.7. Curva de resfriamento para determinação do h_i para a liga Sn30%Pb para 3 posições de termopares.

Constata-se pela Figura 5.8, que a liga Sn-15%Pb apresenta uma queda acentuada dos valores de h_i nos instantes iniciais da solidificação, principalmente nos primeiros 30 segundos, tempo que representa aproximadamente 13% do tempo total de solidificação. A Tabela 5.1 apresenta a evolução dos valores calculados para $t=30s$. Pode-se notar que esta tendência de queda inicial de valores de h_i torna-se mais suavizada para as ligas Sn-20 e 30%Pb, o que indica uma tendência na diminuição da molhabilidade das ligas Sn-Pb com o aumento do teor de soluto, já que os valores iniciais de h_i são fortemente dependentes desta característica. A partir de uma pequena variação inicial, h_i permanece praticamente constante com a evolução do processo.

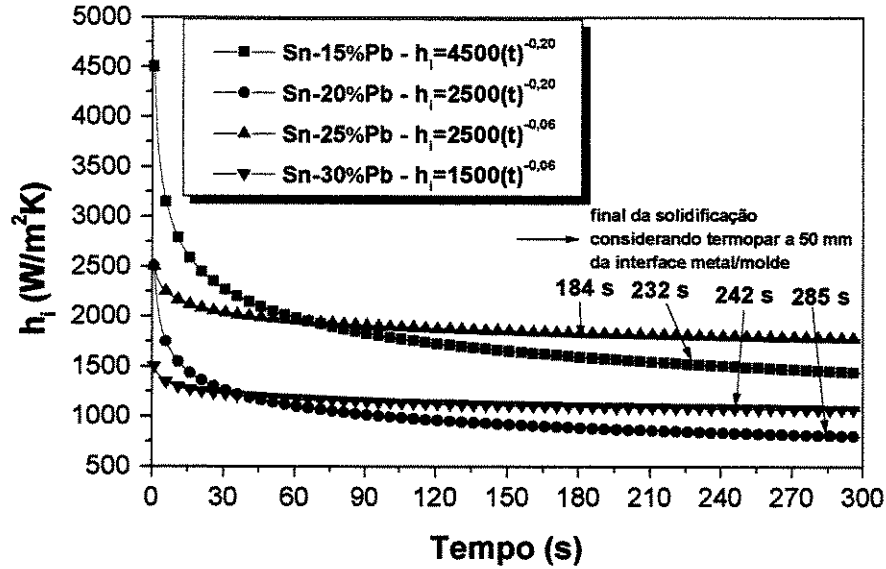


Figura 5.8. Evolução do coeficiente de calor metal/molde (h_i) em função do tempo para as ligas Sn-Pb solidificadas com superaquecimento $\Delta T = 0,1 \times T_{Liq}$ para molde polido.

Tabela 5.1. Valores de h_i para o tempo de 30 segundos após o início da refrigeração, com variação do teor de Pb em ligas do sistema Sn-Pb.

Teor de Soluto (%Pb)	Tempo (s)	h_i (W/m ² K)
15	30	2279
20	30	1267
30	30	1223

b. Ligas Al-Cu

O mapeamento de temperaturas experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para as quatro ligas de Al-Cu investigadas se encontram apresentadas nas Figuras 5.9 a 5.12.

Devido ao fato de não ocorrer o aparecimento de λ_3 nas microestruturas nas condições impostas (10% de superaquecimento acima da T_L), para liga de Al 10%Cu, Figura 5.11, houve necessidade de se adotar um maior superaquecimento. Dessa forma, tornou-se necessária a utilização de uma nova metodologia com o emprego de um perfil de temperaturas, ou seja, a

utilização do superaquecimento variável, conforme proposto por Ferreira [2004], o que propicia melhores condições térmicas e correções para o surgimento de λ_3 .

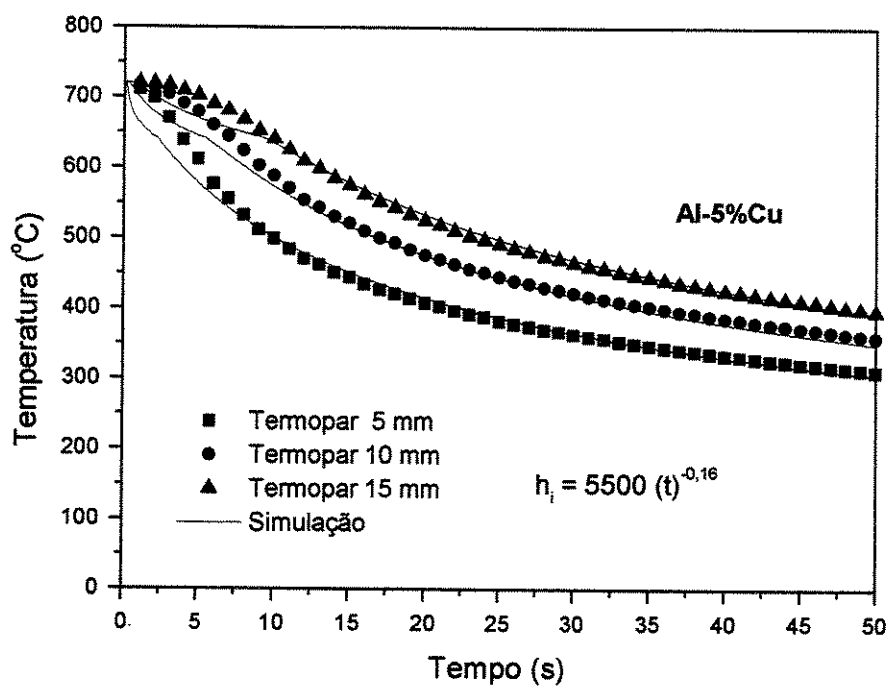


Figura 5.9. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 5%Cu.

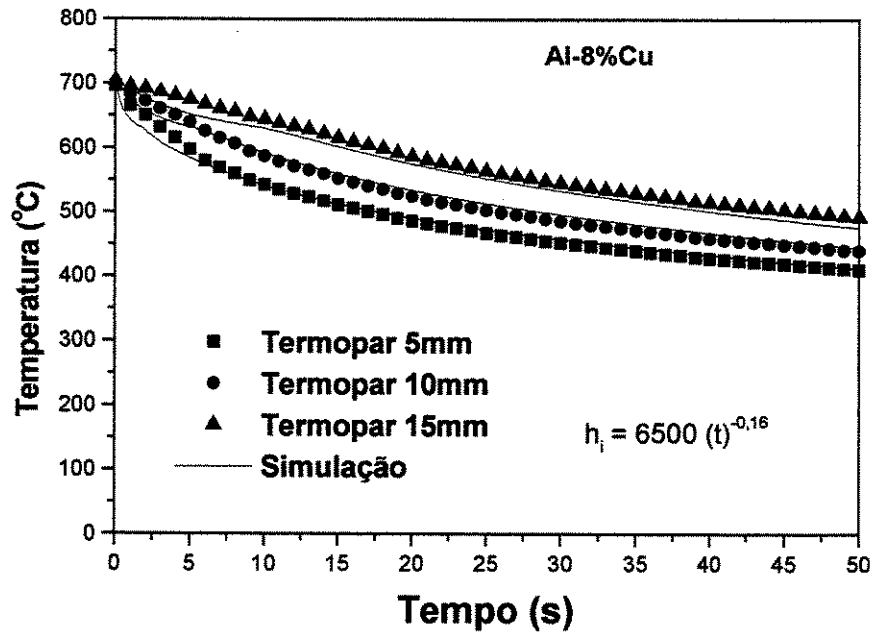


Figura 5.10. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 8%Cu.

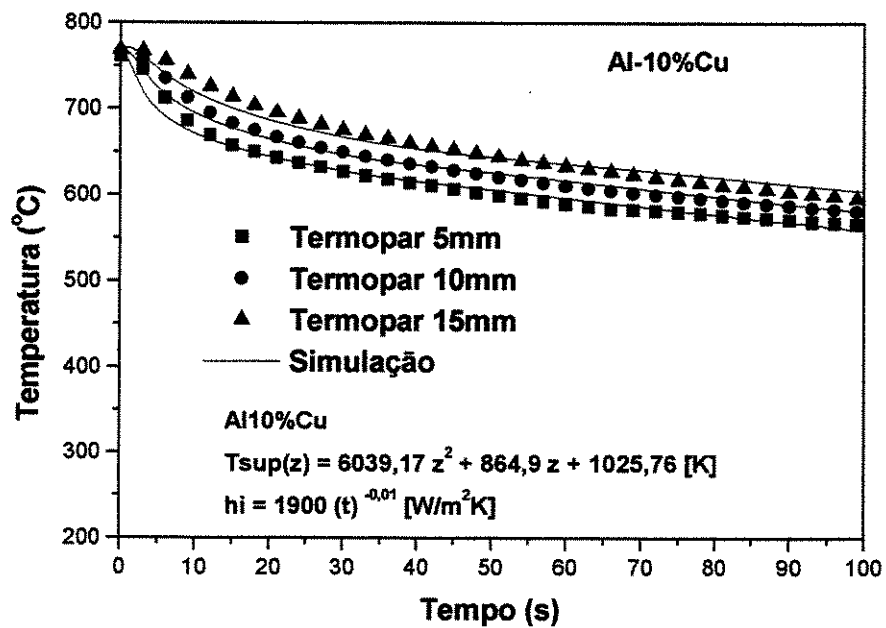


Figura 5.11. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 10%Cu.

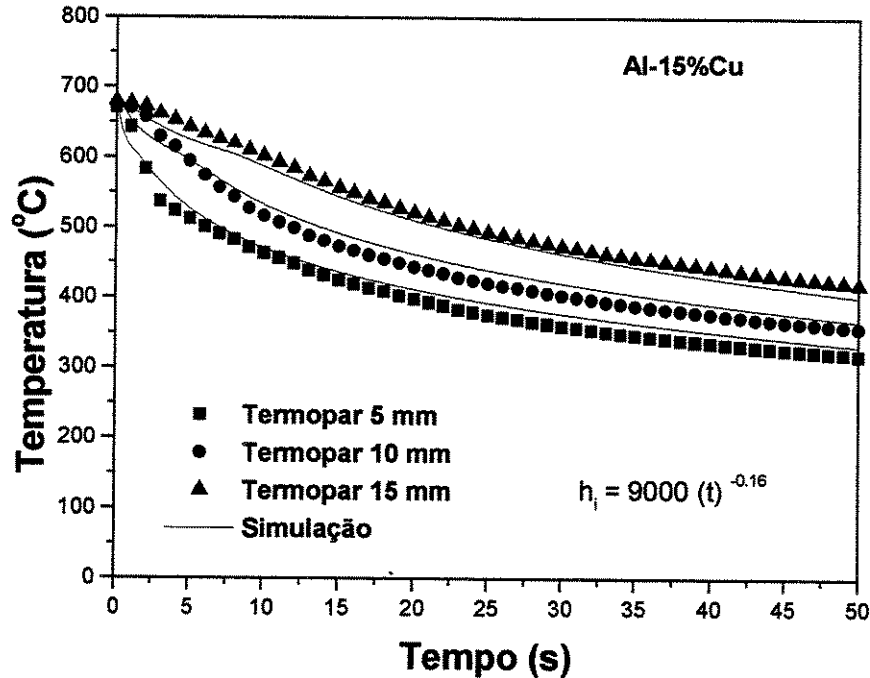


Figura 5.12. Curvas de resfriamento experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para a liga Al 15%Cu.

Nas ligas Al-Cu os perfis resultantes de h_i mostram que os valores aumentam nitidamente com o aumento do teor de soluto, conforme o comportamento apresentado pela Figura 5.13, observando-se, portanto, um comportamento contrário daquele constatado para as ligas Sn-Pb examinadas no presente trabalho. Apesar dessas ligas apresentarem maiores contrações volumétricas que as ligas Sn-Pb, elas caracterizam-se por apresentarem o fenômeno da segregação inversa [Ferreira et al, 2003 e 2004]. Esse fenômeno provoca a formação de um perfil de concentração de soluto com concentrações iniciais maiores do que a concentração nominal da liga, e que diminui gradativamente e reverte a tendência a partir de um certo ponto, levando a concentrações menores do que a nominal no final da peça, influenciando de modo significativo os valores do coeficiente de transferência de calor. Indicam-se, na tabela 5.2, as variações de h_i para o tempo de 30 segundos.

Os fenômenos provocados pela contração volumétrica ($\beta = (\rho_s - \rho_L) / \rho_s$) e pelo fluxo interdendrítico de soluto melhoram o contato térmico metal/molde, o que é demonstrado pelos valores iniciais de h_i indicados na Figura 5.13.

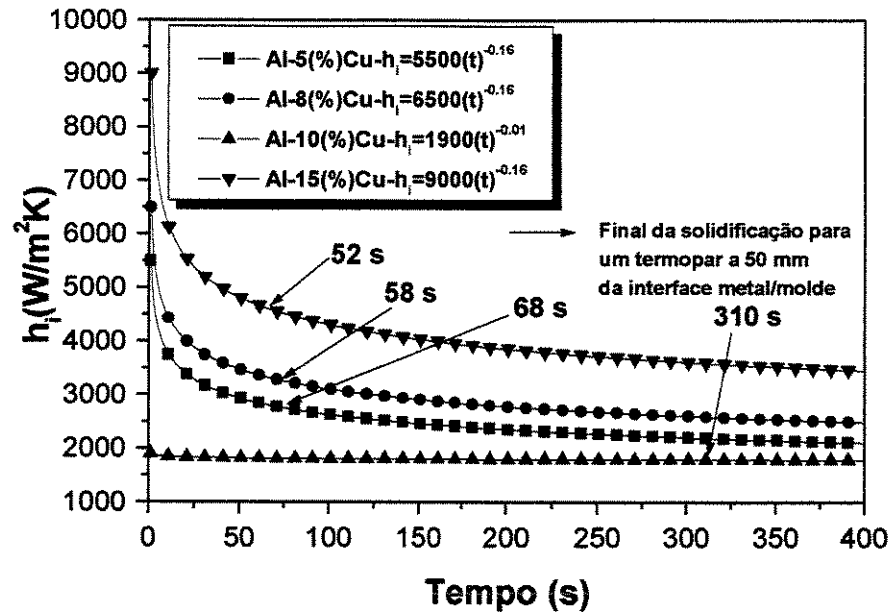


Figura 5.13. Evolução do coeficiente de calor metal/molde (h_i) em função do tempo para ligas Al-Cu: solidificadas com superaquecimento $\Delta T = 0,1 \times T_{Liq}$ (exceto Al 10% Cu: $\Delta T = 0,2 \times T_{Liq}$), e tendo a extração do calor feita através de molde polido.

Tabela 5.2. Valores de h_i para o tempo de 30 segundos após o início da refrigeração, variando com o teor de cobre para ligas do sistema Al-Cu.

Teor de soluto(%Cu)	Tempo (s)	h_i (W/m ² K)
5	30	3192
8	30	3772
15	30	5223

5.2.2. Determinação de Variáveis Térmicas (V_L , $\dot{T}$ e t_{SL})

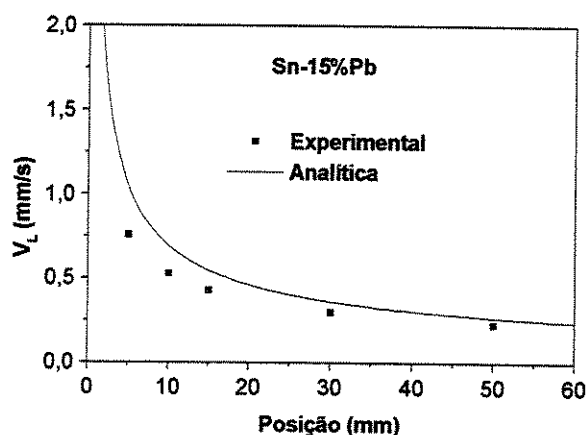
Para a determinação das variáveis térmicas V_L , $\dot{T}$ e t_{SL} , utiliza-se a metodologia detalhada no Capítulo 4 deste trabalho.

No sentido de verificar-se a aplicabilidade do modelo analítico, apresentado no Capítulo 2, às condições experimentais deste trabalho, as velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (V_L), as taxas de resfriamentos obtidas ($\dot{T}$) e os tempos locais de solidificação (t_{SL}), para cada liga são comparados com as velocidades, taxas de resfriamento e tempos locais de solidificação analíticos (Equações 2.15; 2.21 e 2.23). Os valores de h_i calculados e apresentados anteriormente para as ligas Sn-Pb e Al-Cu são utilizados na formulação matemática de V_L (Equação 2.22).

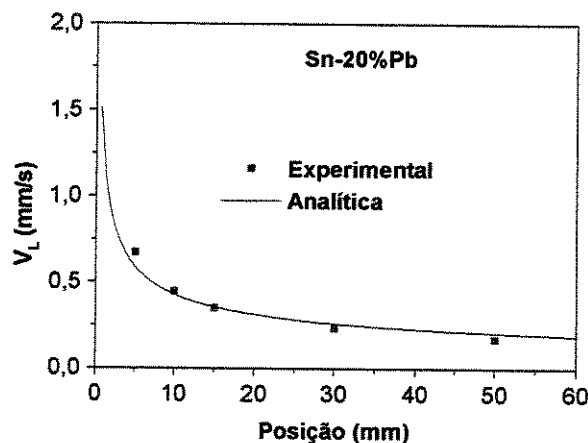
a) Ligas Sn-Pb

i) Velocidades versus posição.

As Figuras 5.14 (a), (b), (c) e (d) mostram, respectivamente, para todas as composições de Pb, o comportamento experimental da velocidade da isoterma *liquidus* com a posição a partir da interface metal/molde [$V_L=f(P)$]. Conforme a metodologia aplicada, os gráficos apresentados são obtidos a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento em cada posição dos termopares. Observa-se para todas as composições uma razoável aproximação das curvas experimentais com o modelo analítico em questão.



(a)



(b)

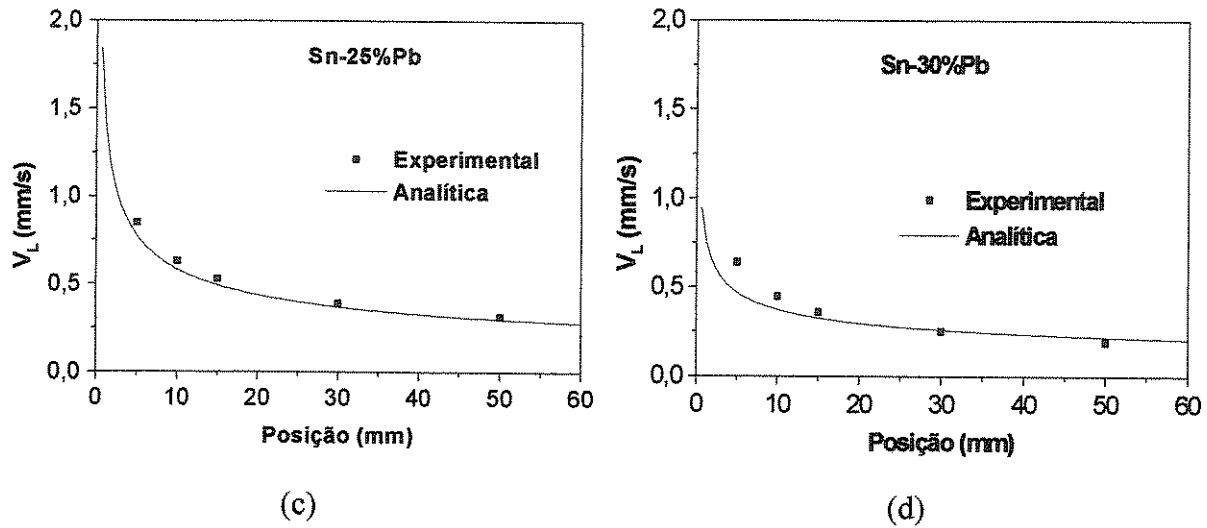


Figura 5.14. Correlação entre a velocidade V_L versus posição da interface metal/molde para as curvas experimentais e analíticas das ligas Sn15, 20, 25 e 30%Pb: (a), (b), (c) e (d).

A comparação entre as curvas experimentais $V_L=f(P)$, obtidas para as ligas Sn-Pb, é apresentada na Figura 5.15.

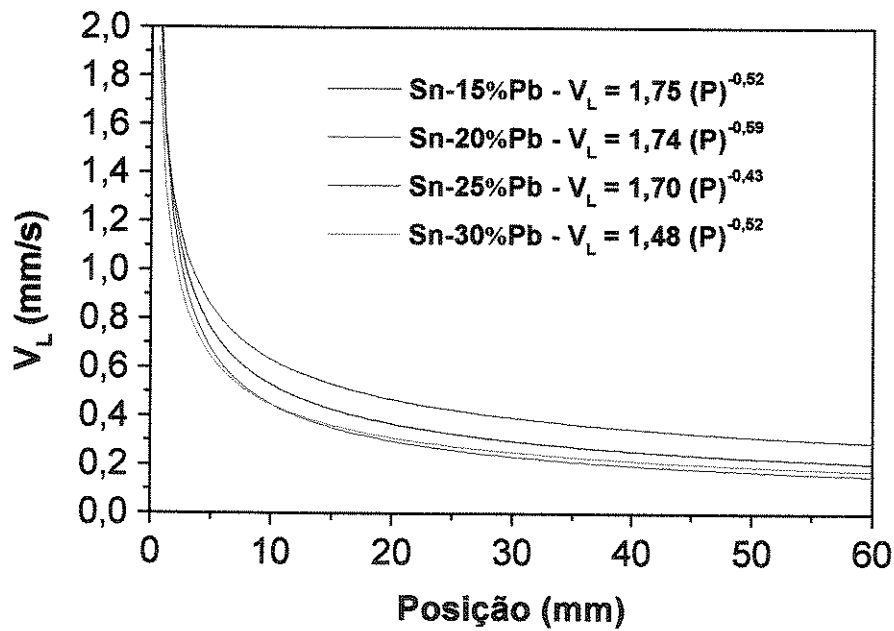
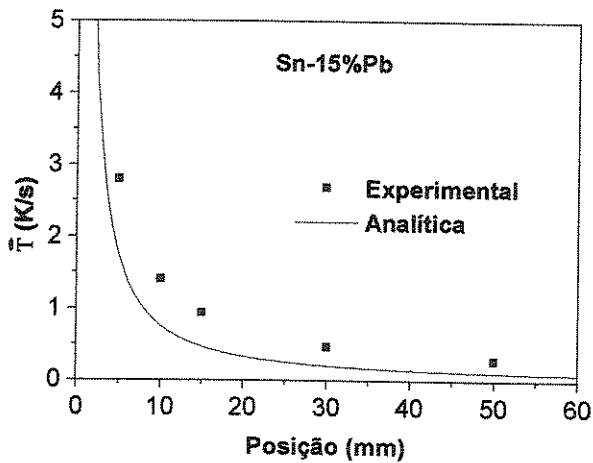


Figura 5.15. Correlação entre as curvas experimentais da velocidade da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde.

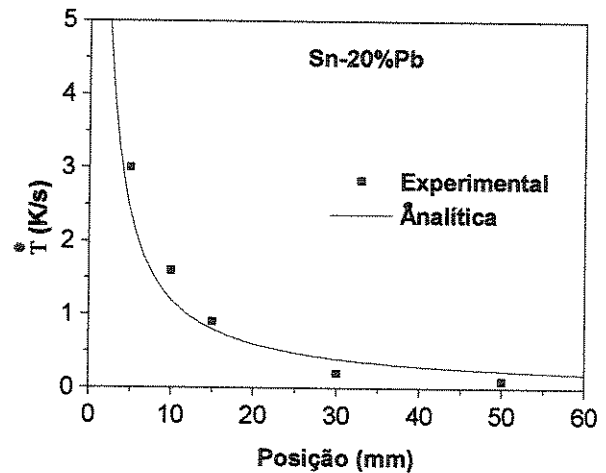
As velocidades V_L experimentais, para todos os casos analisados, são determinadas pelas derivadas das funções $P=f(t_L)$ obtidas experimentalmente, isto é, $V_L=dP/dt$. Nota-se, portanto, pelos gráficos das Figuras 5.15, onde a variação da velocidade da isoterma *liquidus*, tanto para teores mais baixos de Pb (10%) como para os mais altos (30%), apresentam pouca dispersão. Isso deve-se principalmente à pequena variação de suas propriedades termofísicas.

ii) Taxa de resfriamento em relação à posição da interface metal/molde.

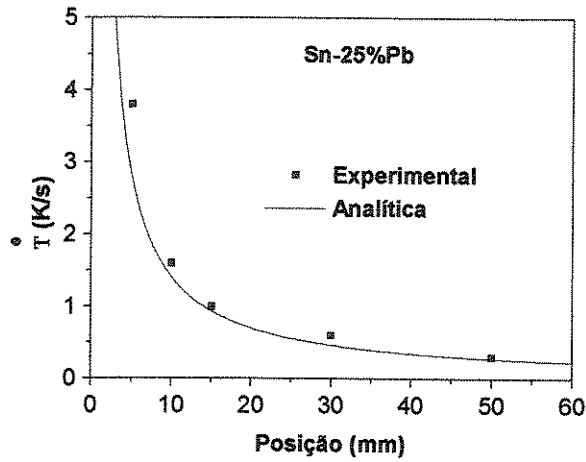
As Figuras 5.16 (a, b, c, e d) apresentam os gráficos do comportamento da taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde, tanto experimentais como analíticas, para cada liga estudada do sistema Sn-Pb. Pode-se notar que é boa a concordância entre resultados experimentais e analíticos em todas as situações examinadas. Faz-se a consolidação das curvas experimentais na Figura 5.17.



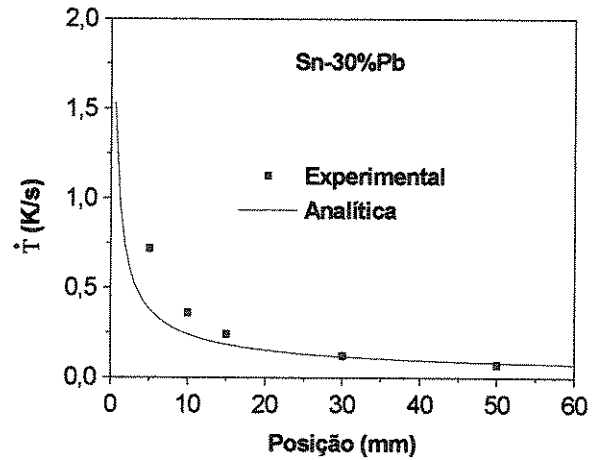
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.16. Gráficos experimentais e analíticos da taxa de resfriamento em relação à posição a partir da interface metal/molde para as ligas Sn-Pb estudadas.

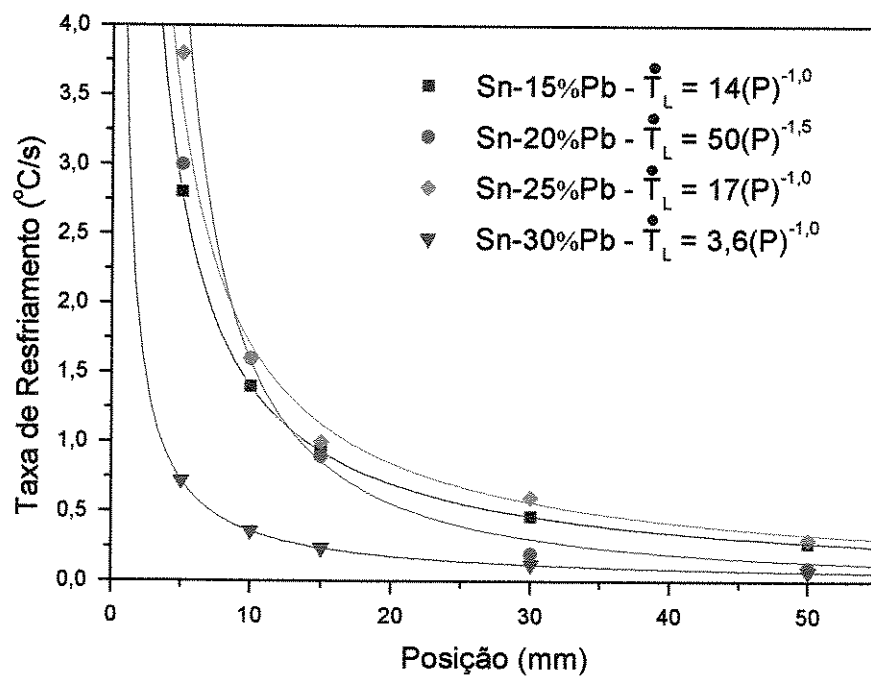
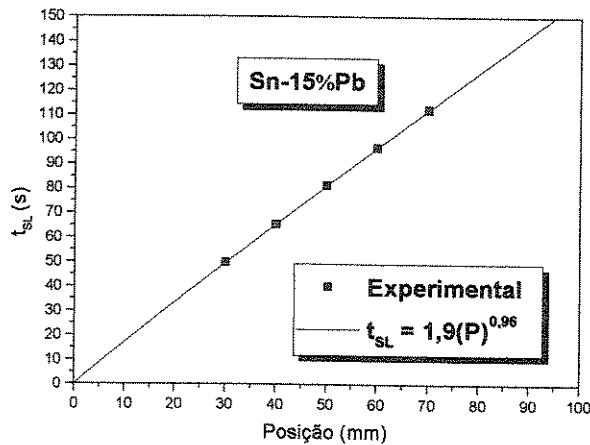


Figura 5.17. Correlação entre taxa de resfriamento experimental e posição a partir da interface metal/molde.

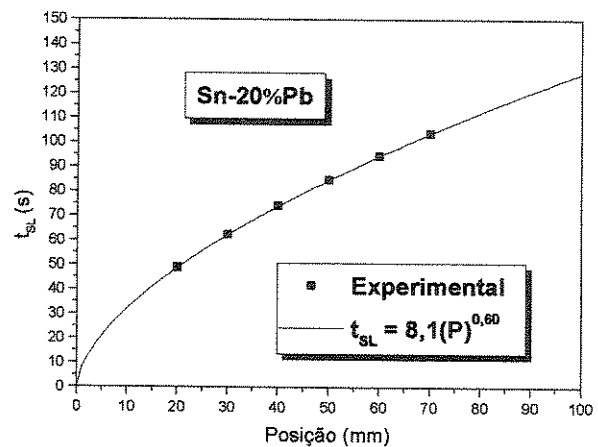
Aqui, pode-se observar que há um maior distanciamento da curva relativa à liga de 30% Pb em relação às demais, mostrando que a taxa de resfriamento parece sofrer mais influência de h_i do que a velocidade da isoterma *liquidus*.

iii) Tempo local de solidificação t_{SL} versus posição.

Pode-se observar, nas Figuras 5.18 a, b, c e d, e na Figura 5.19, as correlações entre tempo local de solidificação (t_{SL}) e posição (P) a partir da interface metal/molde. Na figura 5.19 é mostrada a consolidação, considerando os teores estudados da liga Sn-Pb, observando-se que as ligas Sn-15 e 20% Pb ($t_{SL} = 5,4P^{0,70}$) podem ser representadas por uma descrição matemática diferenciada das ligas Sn-25 e 30% Pb ($t_{SL} = 1,2P^{0,80}$), o que parece indicar uma influência da posição no tempo local de solidificação para aquelas ligas mais próximas ao eutético.



(a)



(b)

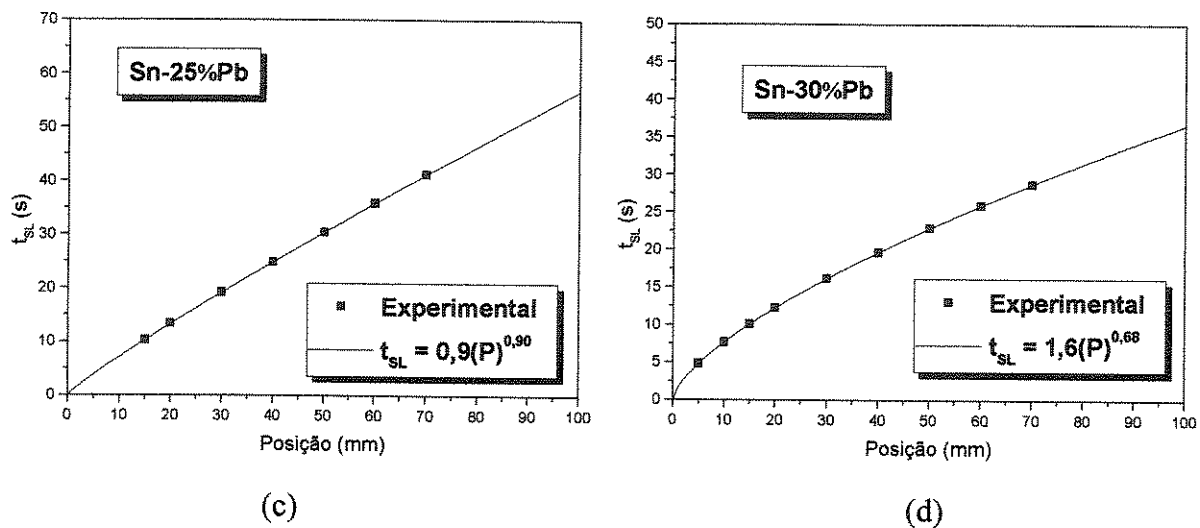


Figura 5.18. Variação do tempo local de solidificação em função das posições da interface metal/molde: ligas Sn-Pb.

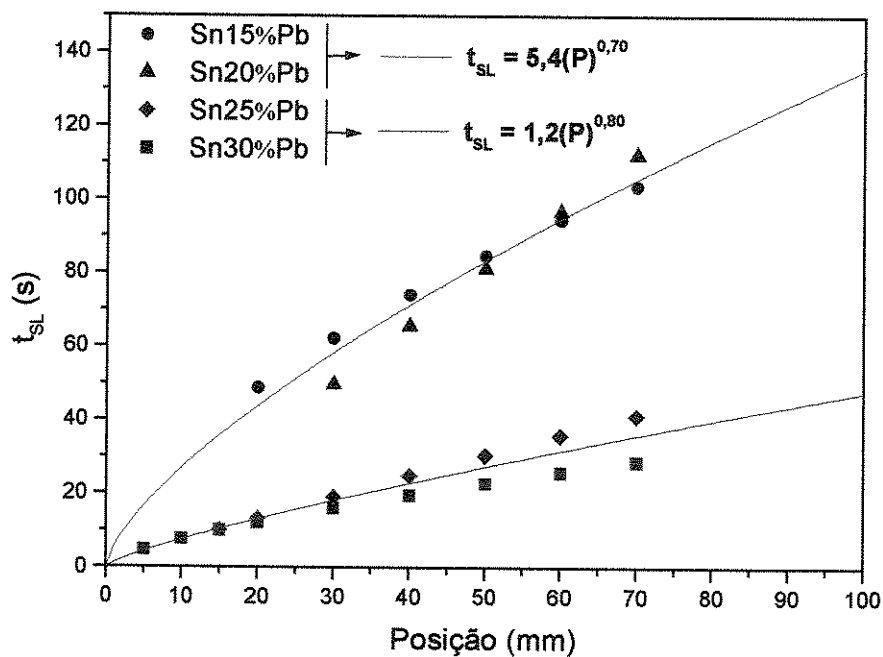


Figura 5.19. Consolidação das tendências experimentais da variação de t_{SL} em função da posição a partir da interface metal/molde ligas Sn-Pb.

b) Ligas Al-Cu

i) Velocidades versus posição.

As Figuras 5.20 a, b, c e d apresentam, respectivamente, para todas as composições de Cu, o comportamento experimental da velocidade da isoterma *liquidus* com a posição [$V_L=f(P)$]. Conforme a metodologia aplicada, os gráficos apresentados podem ser obtidos a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento em cada posição dos termopares. Pode-se notar que a concordância entre resultados experimentais e aqueles calculados analiticamente é de razoável (10 e 15 % Cu) a boa (5 e 8 % Cu).

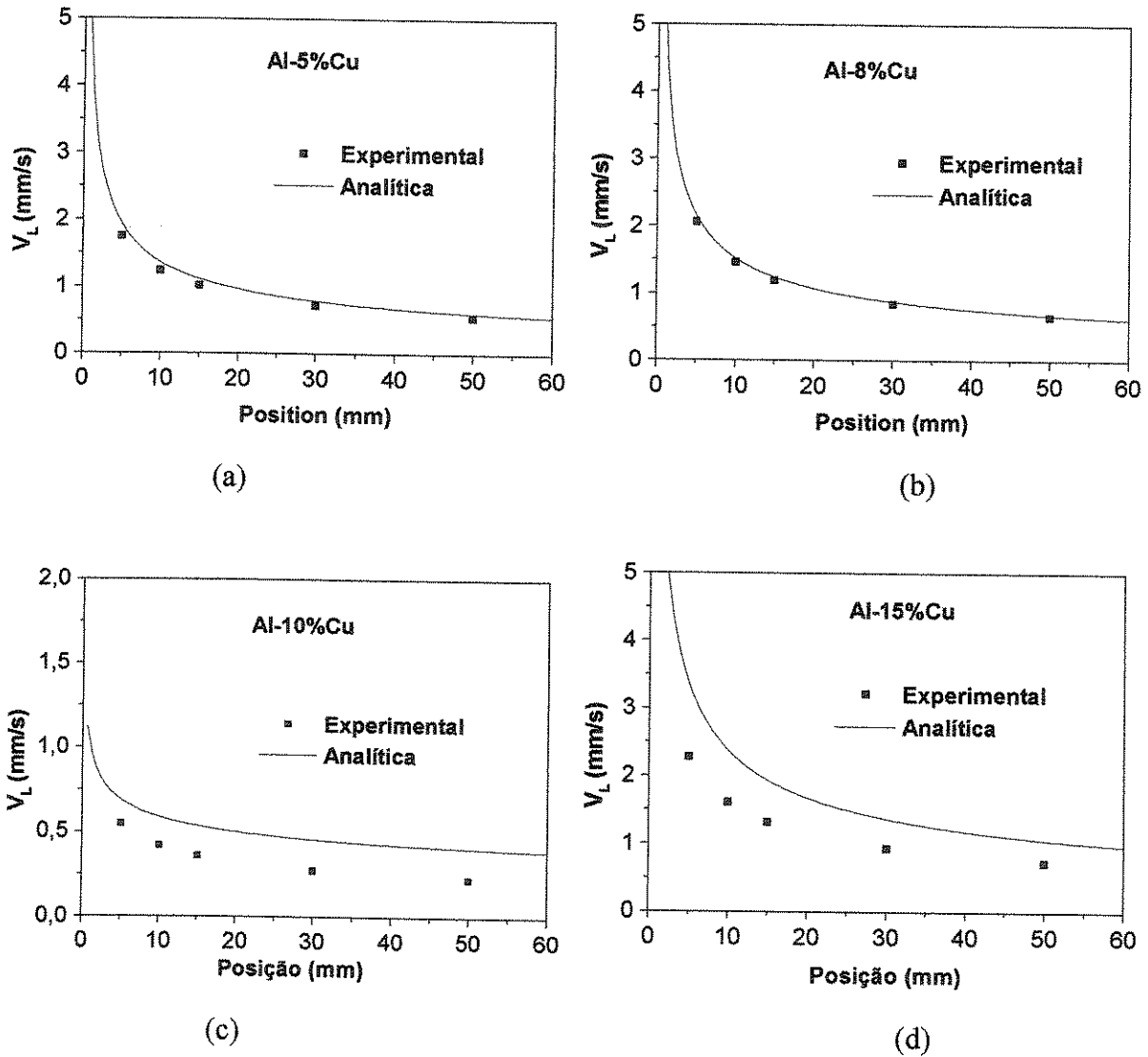


Figura 5.20. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/molde para ligas Al 5, 8, 10 e 15% de Cu.

ii) Taxa de Resfriamento versus posição da interface metal/molde.

Para as ligas Al 5, 8, 10, e 15% Cu a taxa de resfriamento com a posição, apresenta uma aproximação de razoável a boa entre as curvas teóricas as curvas que descrevem os pontos experimentais, conforme pode ser observado na Figura 5.21 (a, b, c e d).

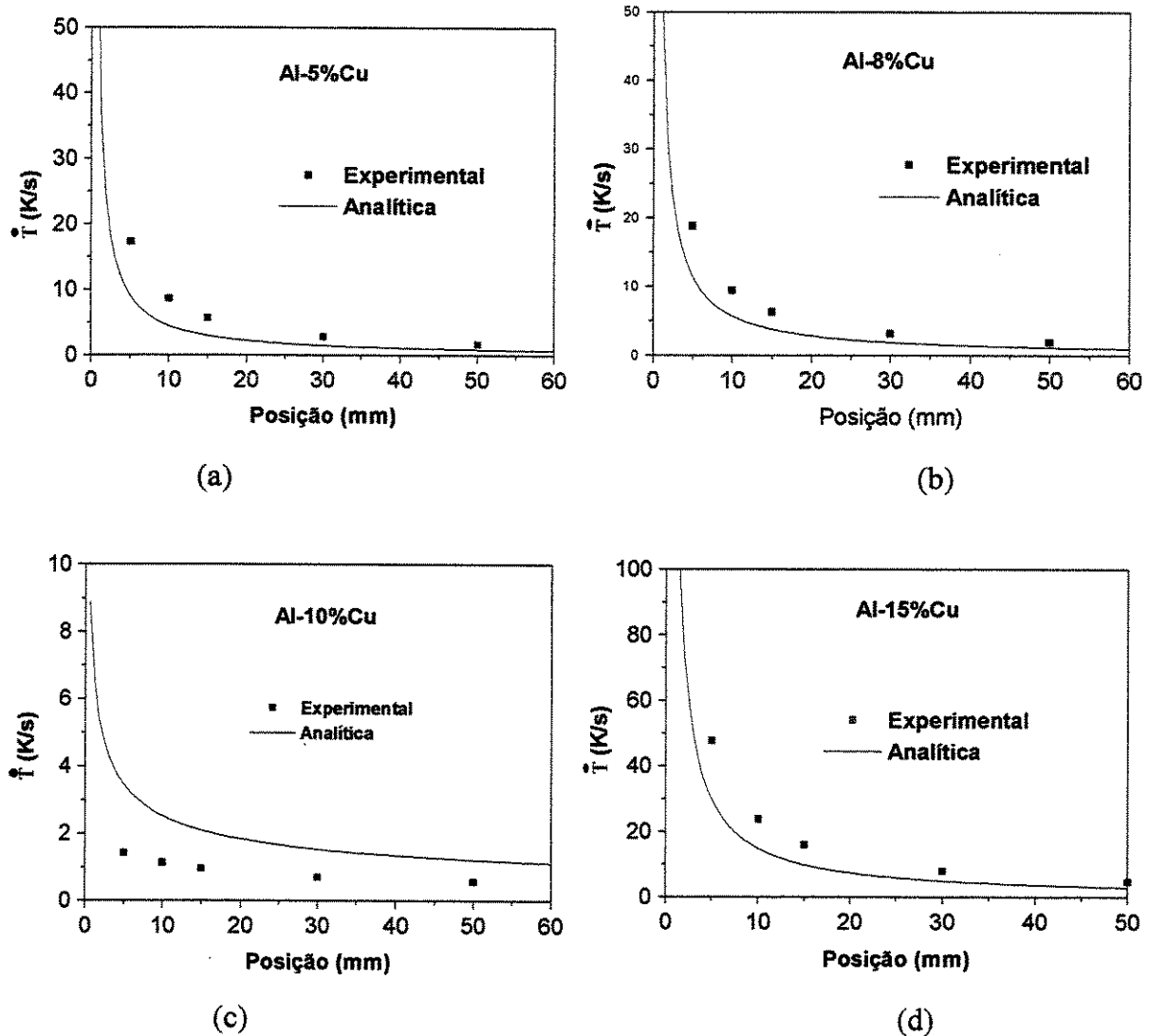


Figura 5.21. Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para ligas Al 5, 8, 10 e 15% Cu.

iii) Tempo local de solidificação (t_{SL}) em relação à posição(P).

As Figuras 5.22 a, b, c e d apresentam as correlações entre tempo local de solidificação (t_{SL}) e posição (P) a partir da interface metal/molde. Pela descrição de suas curvas, observa-se que apresentam um mesmo expoente, com coeficientes multiplicadores diferenciados e

decrecentes com o teor de soluto, o que indica um decréscimo do valor do tempo local de solidificação com o aumento do teor de soluto para as ligas estudadas.

A curva representativa da liga do sistema Al 10% Cu apresenta um comportamento característico que não segue a tendência das ligas estudadas, uma vez que foi tratada de modo especial.

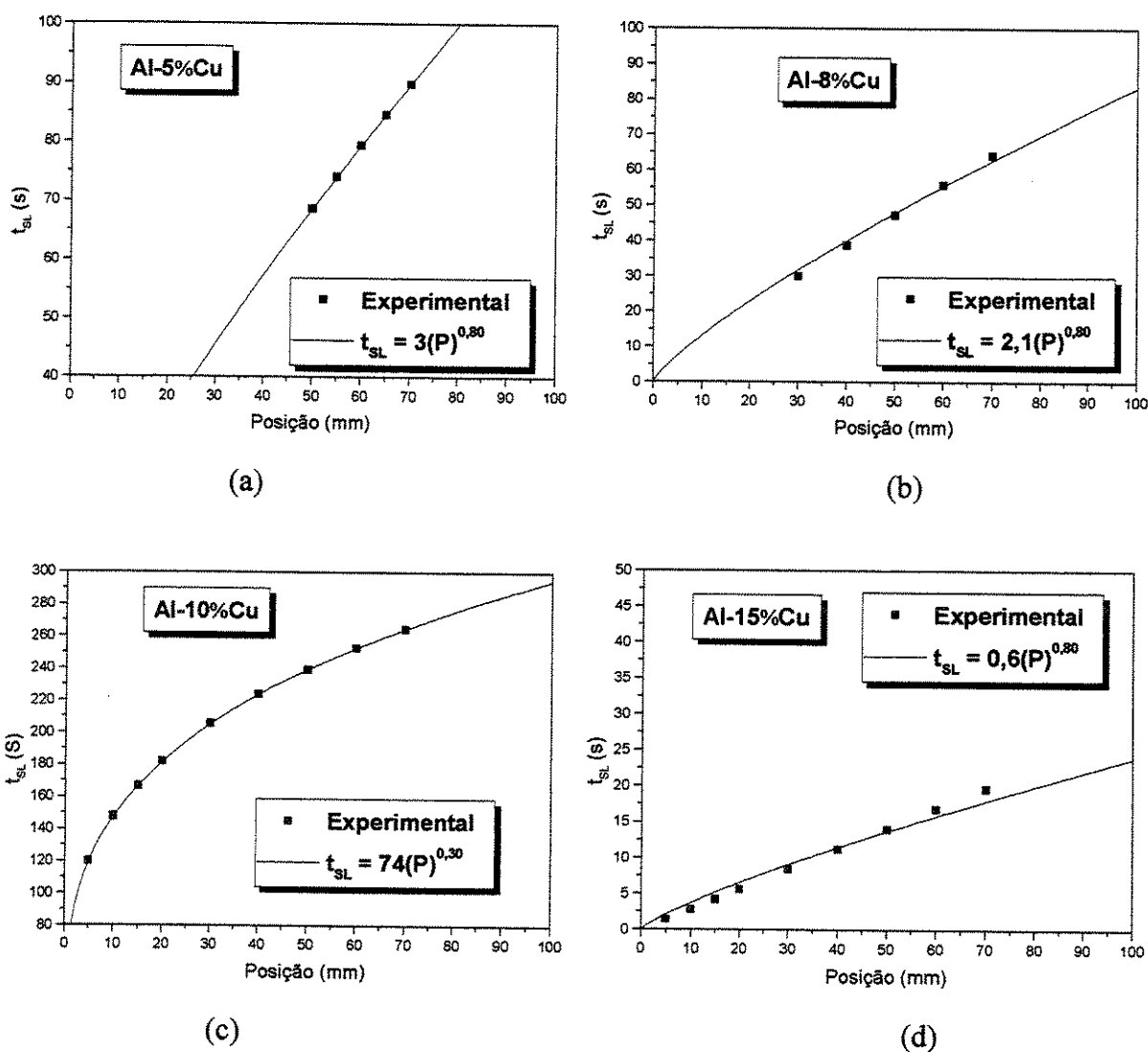


Figura 5.22. Variação do tempo local de solidificação em função das posições a partir da interface metal/molde: ligas Al-Cu.

5.3. Análise das Microestruturas

Foram analisadas as microestruturas para cada posição distantes a 5, 10, 15 20, 30, 50, 60, 70 ,80 e 90 mm da chapa molde, ou seja de baixo para cima no sentido da solidificação. Entretanto, só foi possível executar medições dos espaçamentos interdendríticos terciários (segundo técnicas indicadas no capítulo 4) em posições mais elevadas nos lingotes analisados, o que se repetiu para todos os valores de C_0 de soluto estudados, conforme exemplos mostrados na Figura 5.23, para as ligas Sn-Pb e para as ligas Al-Cu, indicando a existência de um ponto onde as dendritas terciárias se iniciam a partir dos braços secundários. Além dos espaçamentos interdendríticos terciários (λ_3), são parametrizadas: a posição em relação à interface metal/molde(P), a velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) naquela posição e a taxa de resfriamento ($\dot{T}$) naquela posição.

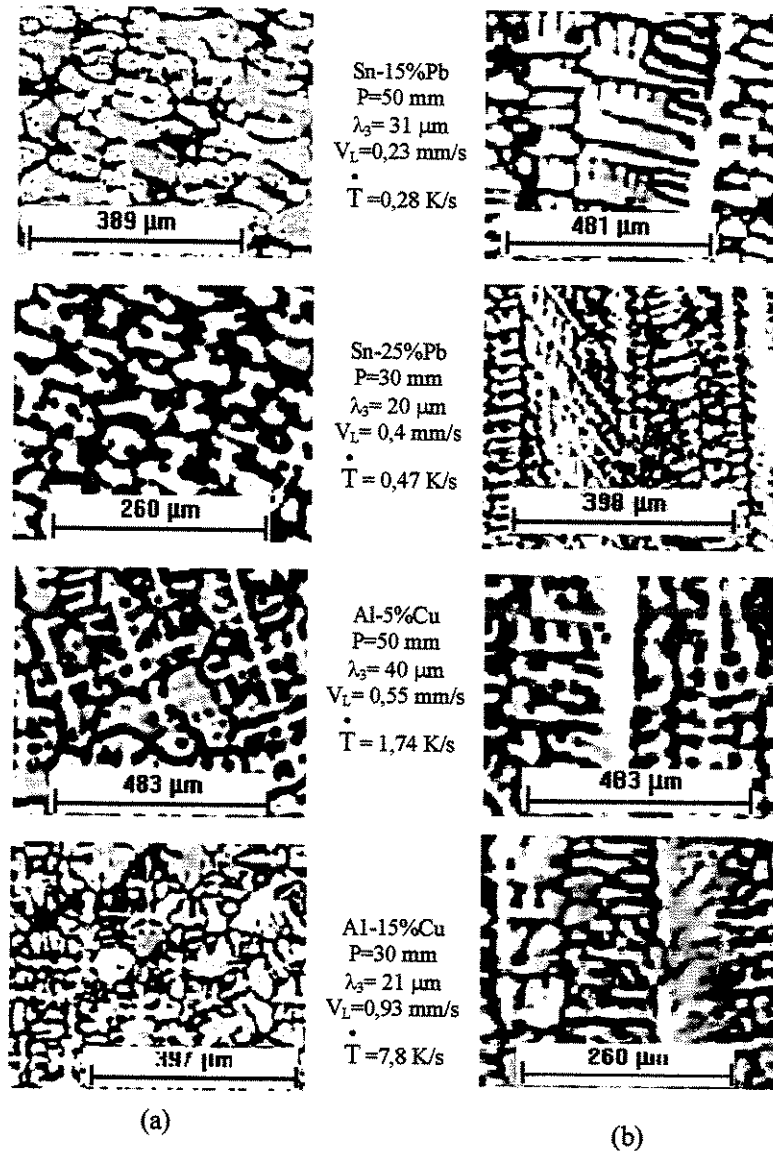


Figura 5.23. Microestruturas de solidificação a 50 e 30 mm da chapa molde, para ligas Sn-Pb e Al-Cu: (a) seções transversais; e (b) seções longitudinais.

5.4. Correlação das variáveis térmicas com as variáveis de microestrutura

5.4.1. Gráficos das correlações

As Figuras 5.24 e 5.25 apresentam as medidas experimentais dos espaçamentos interdendríticos terciários ao longo dos lingotes obtidos, tanto para as ligas Sn-Pb (Figura 5.24)

quanto para as ligas Al-Cu (Figura 5.25). São apresentadas: as médias e os desvios padrões dos espaçamentos nestas figuras, bem como, a curva experimental representativa do conjunto de pontos experimentais relacionados à posição.

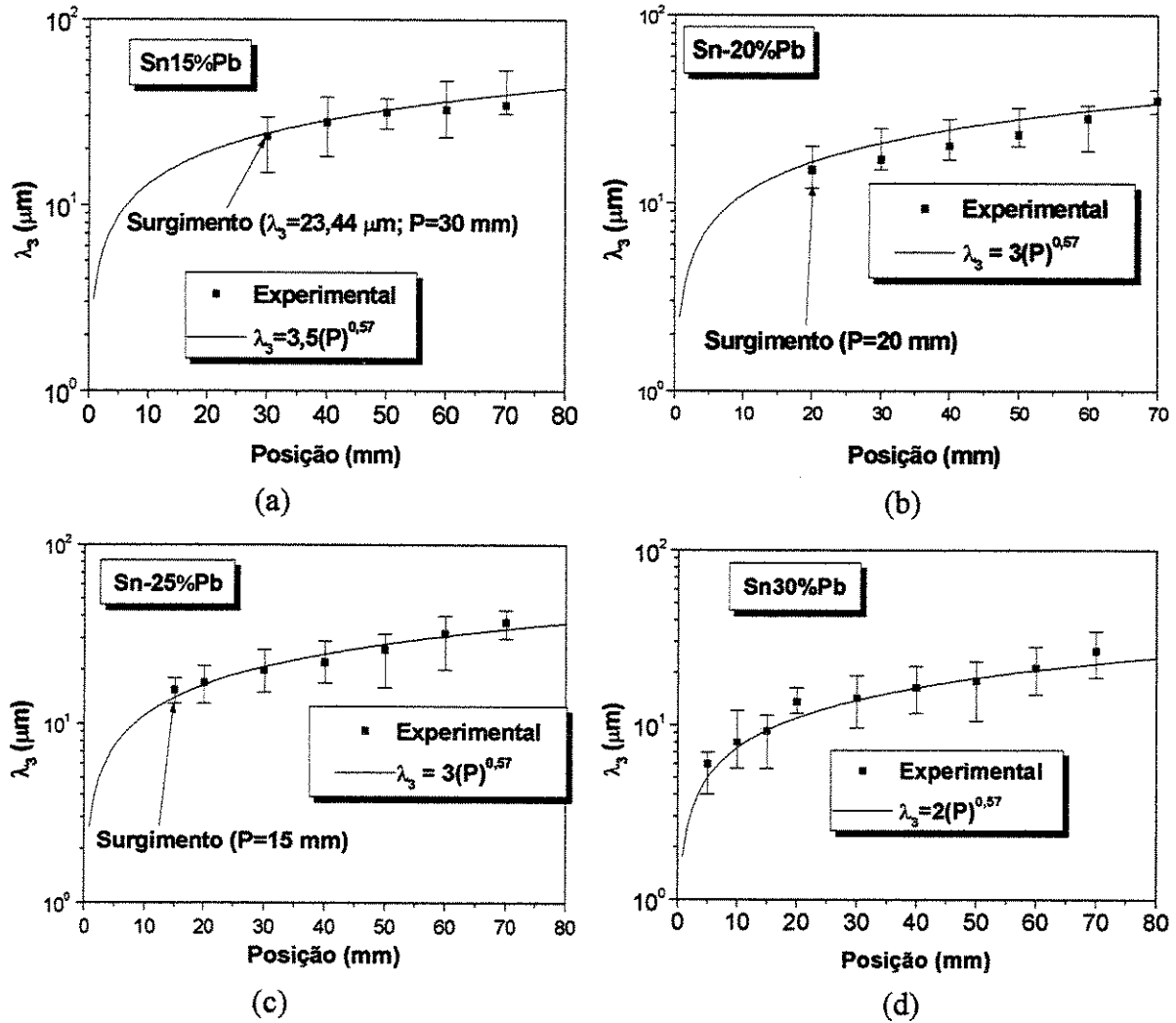


Figura 5.24. Pontos experimentais EDT x Posição para ligas Sn-Pb.

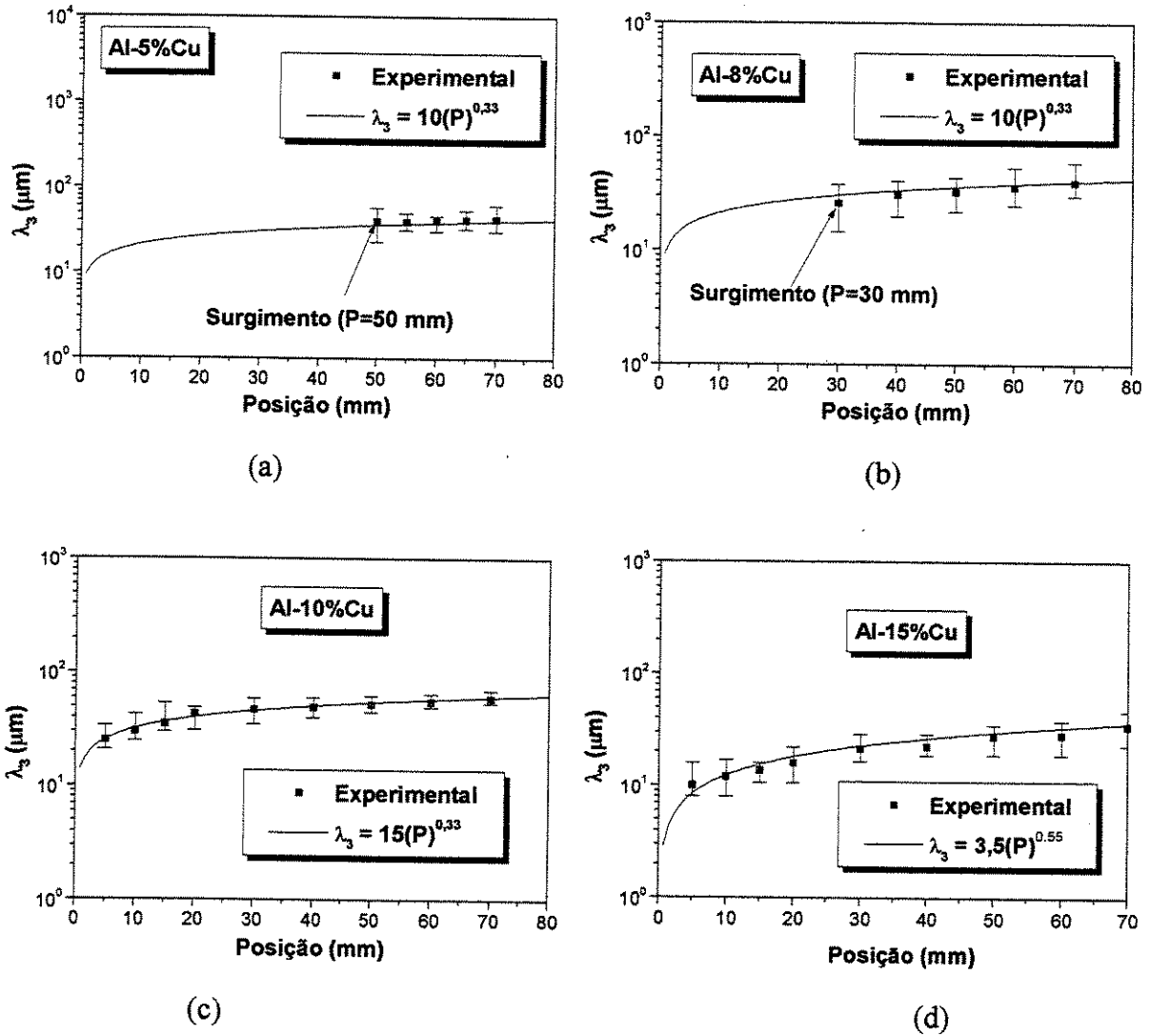


Figura 5.25. Pontos experimentais EDT x Posição para ligas Al-Cu.

As figuras 5.26 a 5.29 apresentam a correlação entre as variáveis térmicas taxa de resfriamento, dada em K/s, tempo local de solidificação, em segundos, com o espaçamento interdendrítico terciário (EDT), medidos em μm , para as ligas Sn-Pb. As Figuras 5.30 a 5.33 apresentam a mesma correlação para as ligas Al-Cu.

Observa-se que o expoente $-0,55$ caracteriza a lei dos EDT com a taxa de resfriamento; $0,55$ indica do mesmo modo, os espaçamentos terciários com o tempo local de solidificação, para as todas as ligas Sn-Pb e Al-Cu examinadas experimentalmente. Esta constatação entra em contradição com o expoente encontrado por Grugel [1993] para ligas de Al-Si, que faz a

correlação de espaçamentos dendríticos terciários (λ_3) e tempo local de solidificação (t_{SL}), que sugere:

$$\lambda_3 = 10(t_{SL})^{1/3}, \quad (5.1)$$

sendo que o tempo local de solidificação pode ser calculado por:

$$t_{SL} = \frac{\Delta T_{SL}}{\dot{T}}. \quad (5.2)$$

A inserção da equação (5.2) na equação (5.1) demonstra que, segundo Grugel, λ_3 possui uma função dependente de $\dot{T}$ caracterizada pelo expoente $-1/3$.

O expoente -0,55, determinado no presente trabalho, é o mesmo encontrado recentemente para espaçamentos celulares de ligas Sn-Pb [Rocha, 2003(a)], bem como para espaçamentos dendríticos primários de ligas Al-Cu e Sn-Pb [Rocha, 2003(b)], solidificadas em condições de fluxo de calor transitório. Este aspecto fenomenológico da ramificação dendrítica terciária parece indicar que, embora surgindo dos braços secundários, λ_3 tem um crescimento com características semelhantes ao das células e das ramificações dendríticas primárias.

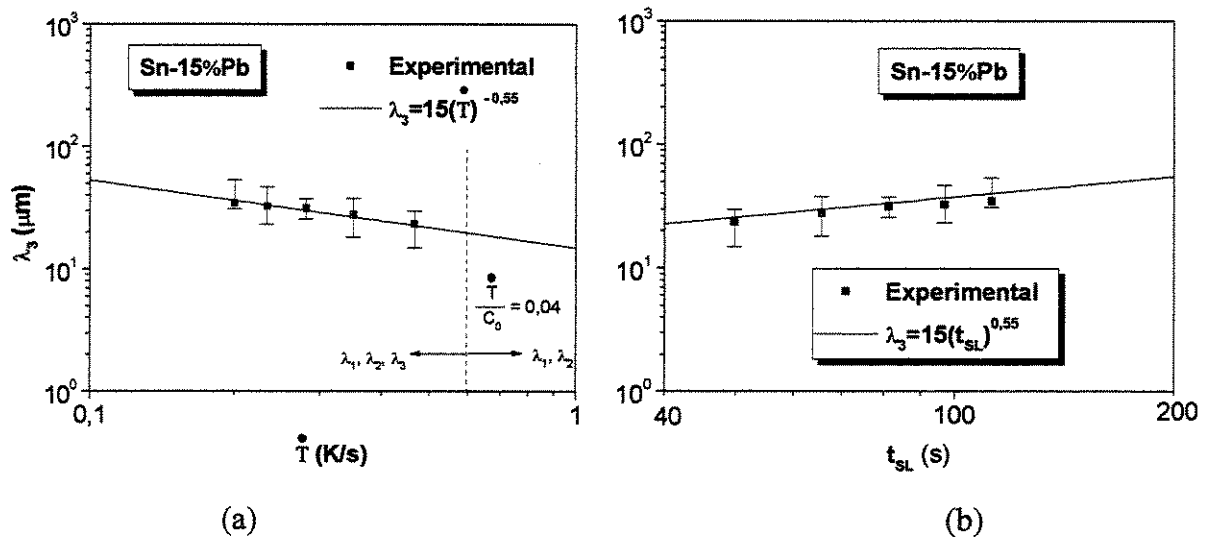


Figura 5.26. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn15%Pb.

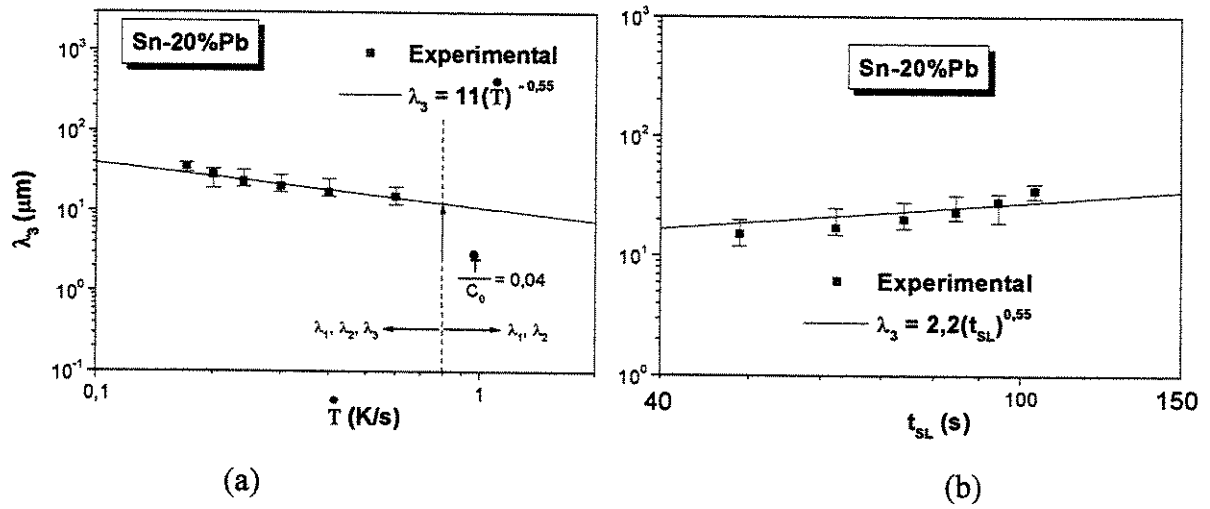


Figura 5.27. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn20%Pb.

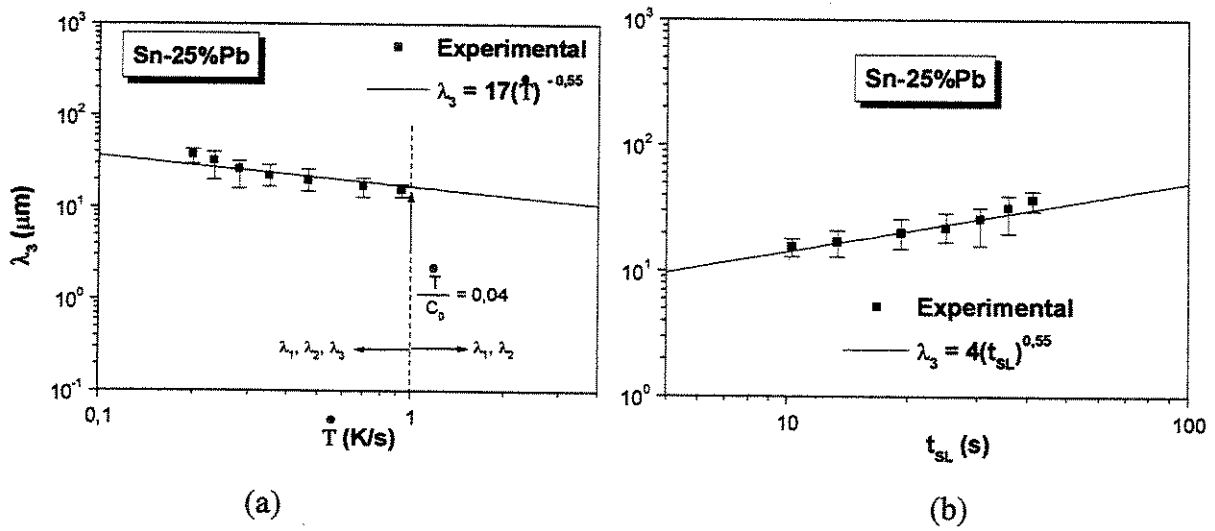


Figura 5.28. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn25%Pb.

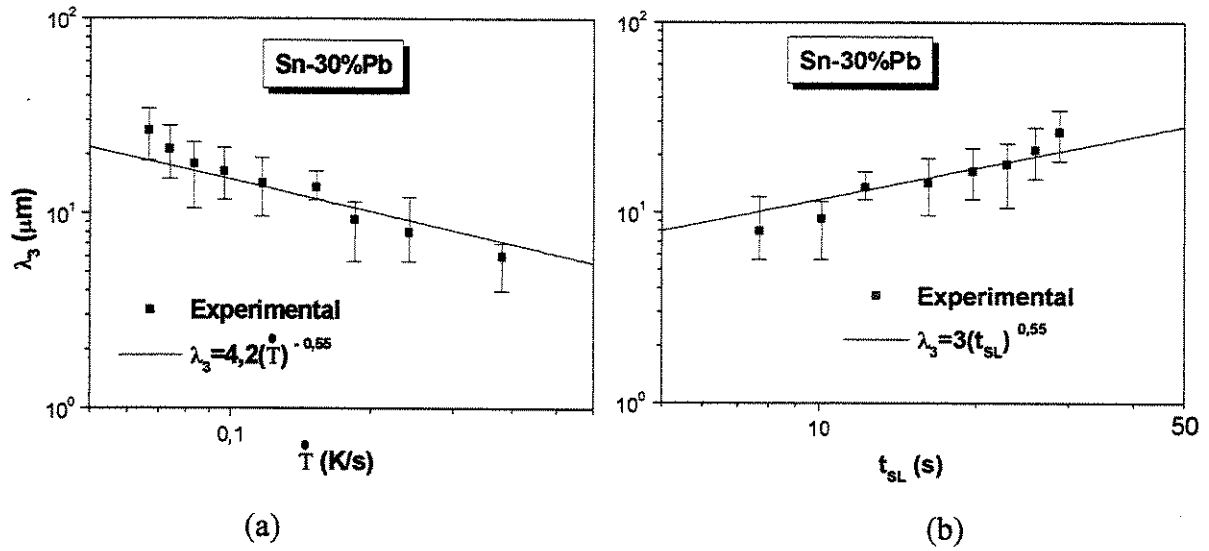


Figura 5.29. (a) Espaçamento terciário versus taxa de resfriamento e (b) versus tempo local de solidificação, para a liga Sn30%Pb.

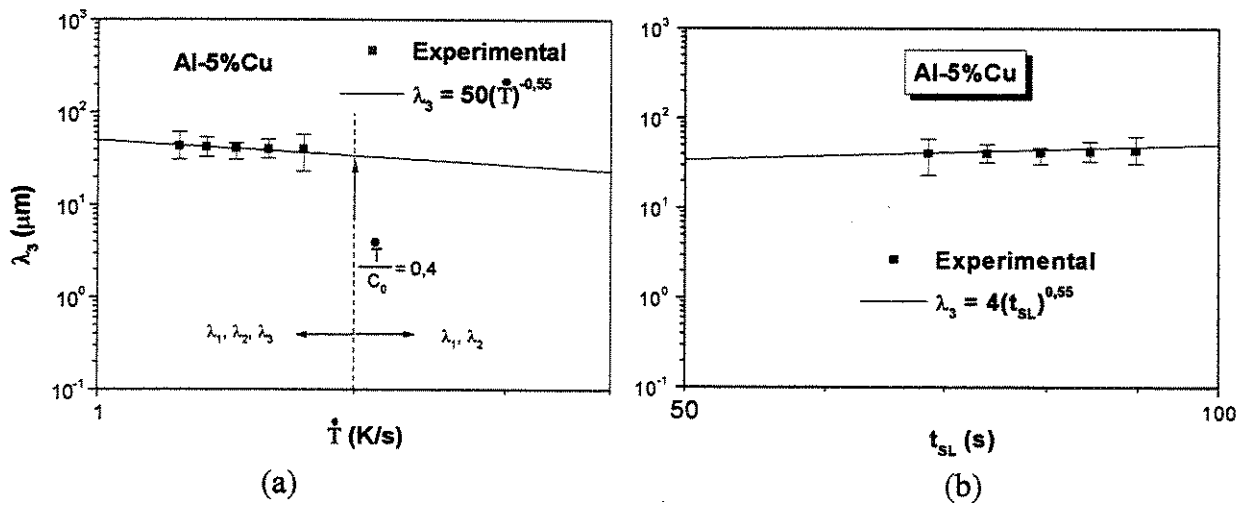


Figura 5.30. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al5%Cu.

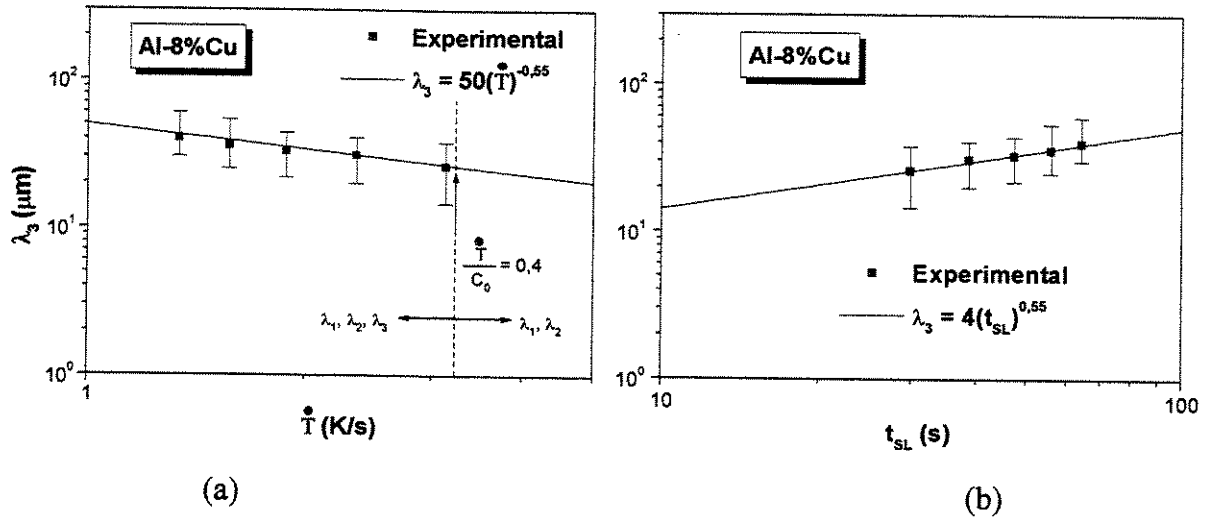


Figura 5.31. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al8%Cu.

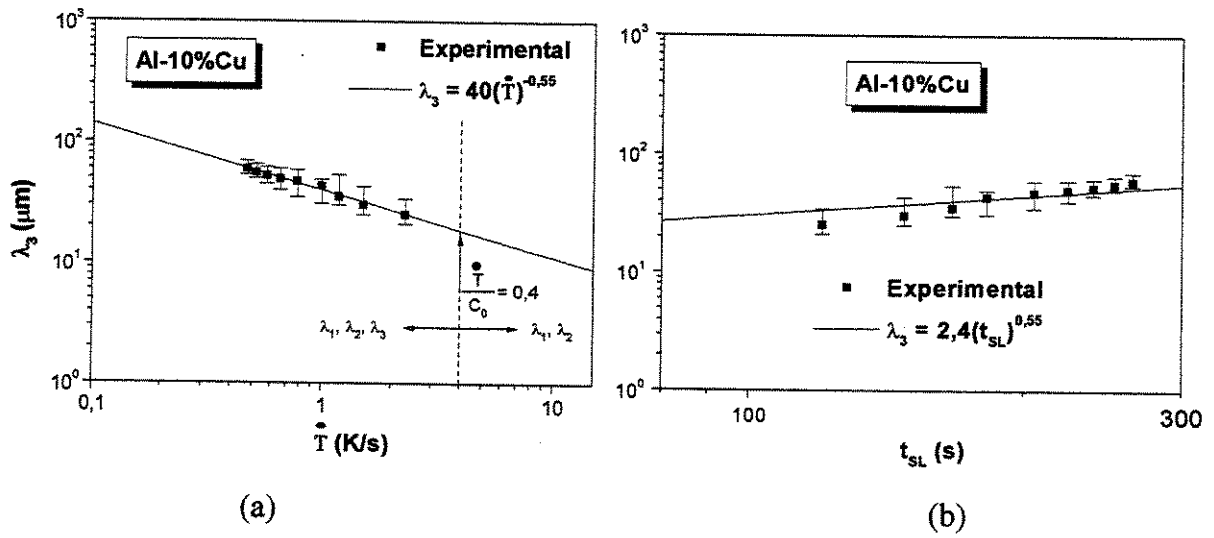


Figura 5.32. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al10%Cu.

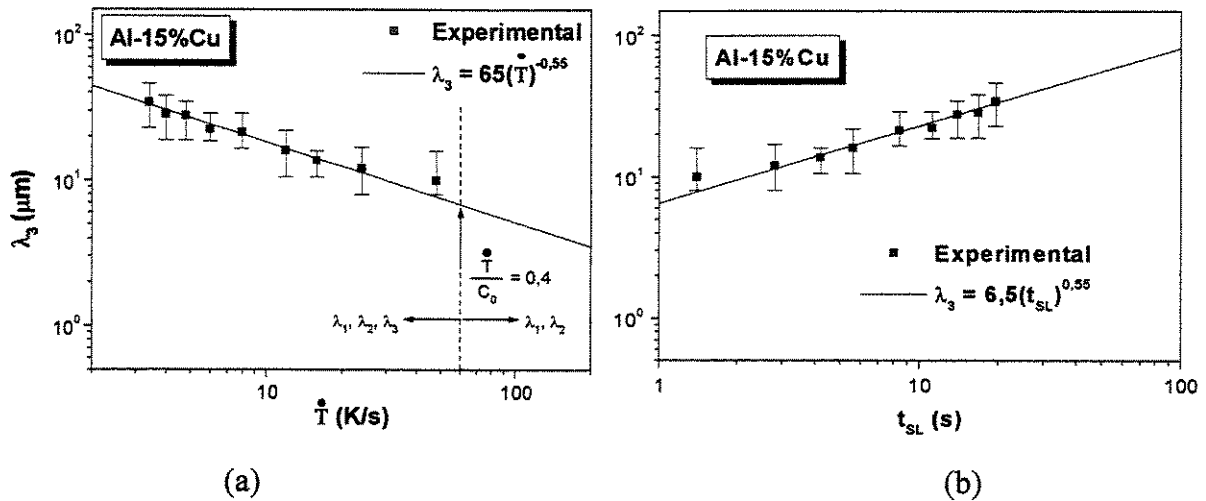


Figura 5.33. Espaçamentos dendríticos terciários em função da taxa de resfriamento (a) e do tempo local de solidificação (b): liga Al15%Cu.

5.4.2. Análise da influência de fatores térmicos e constitucionais no surgimento das ramificações terciárias

Pela observação das microestruturas estudadas ao longo dos corpos de prova, no sentido da solidificação, constata-se que as ramificações dendríticas terciárias parecem iniciar-se a partir dos braços secundários, somente quando se atinge um certo valor de um fator paramétrico, aqui designado por δ , fator este que relaciona taxa de resfriamento com teor de soluto da liga ($\delta = \dot{T}/C_0$).

Observa-se nas Figuras 5.26, 5. 27 e 5.28 que para ligas Sn-Pb λ_3 somente pode ser observado quando $\delta < 0,04$ (para $\delta > 0,04$ apenas braços dendríticos primários e secundários foram observados). De modo semelhante, como é indicado nas Figuras 5.30 a 5.33, para ligas Al-Cu , o valor do parâmetro encontrado foi de $\delta < 0,4$, que caracteriza as condições de crescimento dos braços dendríticos terciários.

5.4.3. Consolidação dos dados das ligas Sn-Pb e Al-Cu

A influência da composição inicial da liga (C_0) sobre os espaçamentos interdendríticos terciários pode ser examinada pela comparação das posições relativas dos pontos médios experimentais em função de $\dot{T}$, apresentada nas Figuras 5.34 e 5.35, para as ligas de Sn-Pb e Al-

Cu, respectivamente. Pode se observar na Figura 5.34 que C_0 exerce pouca influência sobre λ_3 , podendo-se considerar uma mesma lei experimental da variação dos espaçamentos com a taxa de resfriamento para as ligas de Sn 15, 20 e 25 % Pb. A liga Sn 30% Pb é uma exceção com valores de λ_3 significativamente menores, conforme apresenta a Figura 5.34. No caso do sistema Al-Cu, verifica-se que o espaçamento terciário não sofre influência da variação do teor de soluto nas ligas estudadas (Figura 5.35).

De maneira a permitir uma comparação entre magnitudes de espaçamentos dendríticos primários e terciários, estes últimos foram comparados com as leis experimentais para espaçamentos primários das ligas Sn-Pb e Al-Cu [Rocha, 2003] apresentadas nas Figuras 5.34 e 5.35, respectivamente. Pode-se observar que para a mesma taxa de resfriamento os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) são cinco vezes maiores que os espaçamentos terciários para ligas de Al-Cu ($\lambda_1/\lambda_3=5$). Para ligas Sn 15% e 30% Pb, $\lambda_1/\lambda_3 = 3,4$ e 6, respectivamente.

A Equação (2.23) pode ser incorporada aos resultados das Figuras 5.34 e 5.35, de modo a se estabelecer uma fórmula empírica para calcular os espaçamentos terciários em função de parâmetros de solidificação em condições de fluxo de calor transitório, tais como, temperatura inicial de solidificação, tipo de molde e coeficiente de transferência de calor metal/molde, resultando em:

$$\lambda_3 = A \left\{ \left[\frac{m(T_V - T_L)}{\sqrt{\pi} \cdot \alpha_{SL} \phi_2 [1 - \text{erf}(m\phi_2)] \exp(m\phi_2)^2} \right] \left[\frac{\frac{2\alpha_{SL}\phi_2^2}{2K_S\phi_2(T_S - T_0)}}{\frac{n\sqrt{\pi}(T_L - T_0)\exp(\phi_1^2)[M + \text{erf}(\phi_1)]h_i}{+ S_L}} \right]^2 \right\}^{-0,55} \quad (5.3)$$

em que $A=50$, para ligas hipoeutéticas Al-Cu; $A=13$, para ligas de Sn 15, 20 e 25 % Pb e $A=4,4$ para a liga Sn 30 % Pb.

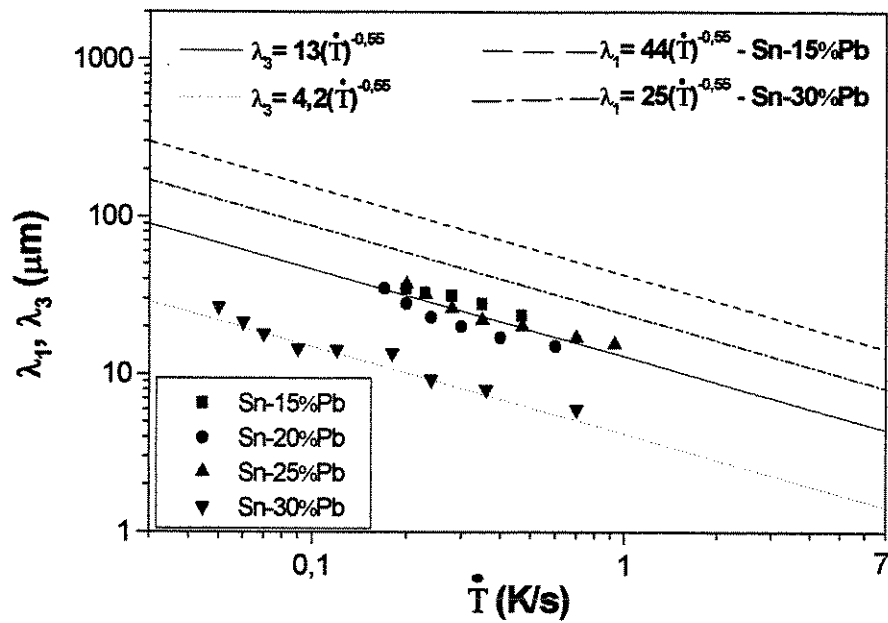


Figura 5.34. Influência do teor de soluto da liga sobre os espaçamentos dendríticos terciários para as ligas Sn-Pb e comparação com espaçamentos dendríticos primários com terciários.

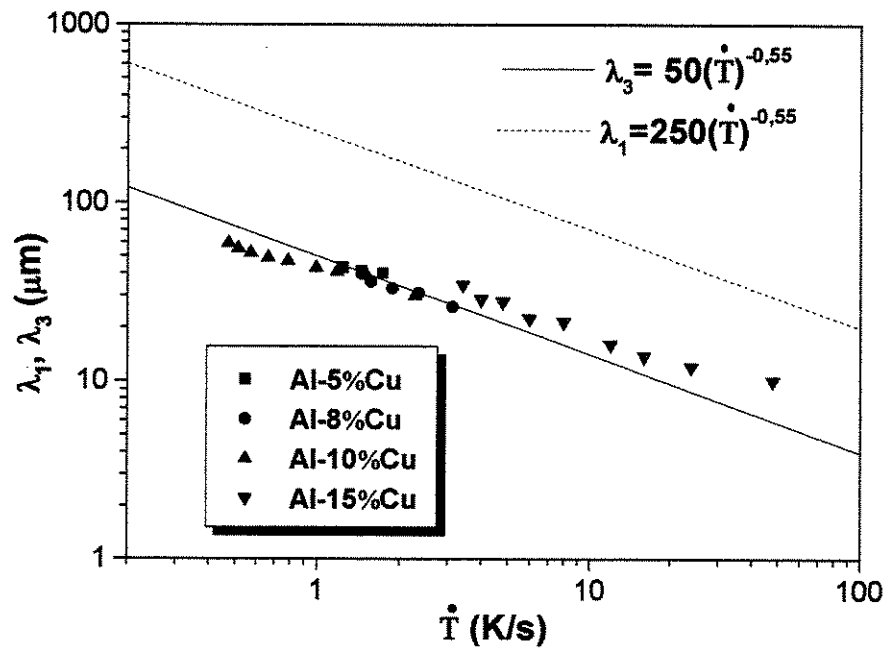


Figura 5.35. Influência do teor de soluto da liga sobre os espaçamentos dendríticos terciários e comparação de espaçamentos dendríticos primários com terciários para as ligas Al-Cu.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

As análises teórica e experimental desenvolvidas neste trabalho para a solidificação de ligas hipoeutéticas Sn-Pb e Al-Cu em condições unidirecionais e transitórias de fluxo de calor, permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

6.1.1 - Os perfis transitórios de coeficientes de transferência de calor metal/molde (h_i) são observados em cada experimento pelo método de confronto de perfis térmicos simulados numericamente, e determinados experimentalmente, todos relacionados com o tempo, t , na forma $h_i = a \cdot t^n$, conforme sintetizados na Tabela 6.1. Para as ligas Al-Cu, as curvas resultantes de h_i mostram que os valores aumentam com o aumento do teor de soluto da liga, ao contrário do observado para as ligas Sn-Pb, onde não ocorre uma nítida influência do teor de soluto para as composições examinadas experimentalmente.

Tabela 6.1.

Ligas	Sn15%Pb	Sn20%Pb	Sn25%Pb	Sn30%Pb	Al5%Cu	Al8%Cu	Al10%Cu	Al15%Cu
h_i (W/m ² .K)	4500.(t) ^{-0,20}	2500.(t) ^{-0,20}	2500.(t) ^{-0,06}	1500.(t) ^{-0,06}	5500.(t) ^{-0,16}	6500.(t) ^{-0,16}	1900.(t) ^{-0,01}	9000.(t) ^{-0,16}

6.1.2 – Os valores das variáveis térmicas de solidificação em cada experimento (velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, taxas de resfriamento e tempos locais de solidificação) para o regime transitório de transferência de calor, são comparados com as expectativas teóricas de um modelo analítico de solidificação devidamente instrumentado com os perfis de h_i determinado experimentalmente. Verifica-se que, para todas as ligas estudadas, tanto Sn-Pb como

Al-Cu uma boa concordância teórico-experimental, é observada indicando a aplicabilidade do modelo analítico às condições de solidificação analisadas.

6.1.3 – Ao ser executada a caracterização metalográfica e quantificação dos espaçamentos dendríticos ao longo das amostras solidificadas unidirecionalmente; e ao correlacionar-se a taxa de resfriamento com teor de soluto da liga, constata-se que: os braços dendríticos terciários parecem iniciar-se a partir dos braços secundários somente quando um certo valor do um fator paramétrico δ (T/C_0) atinge um determinado valor. Para ligas Sn-Pb, os braços dendríticos terciários só ocorrem quando $\delta < 0,04$ e para ligas Al-Cu quando $\delta < 0,4$.

6.1.4 – São determinadas leis experimentais caracterizadas por um expoente constante – 0,55, como representativas da variação dos espaçamentos dendríticos terciários com a taxa de resfriamento, para qualquer liga hipoeutética dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu. Para as ligas Al-Cu examinadas experimentalmente, λ_3 mostra-se independente da concentração de soluto da liga. Esta mesma observação aplica-se também para as ligas Sn 15, 20 e 25% de Pb. Entretanto, para a liga Sn 30% Pb, os valores de λ_3 são significativamente mais baixos que aqueles valores obtidos para ligas de menor teor de Pb.

6.1.5. De maneira a permitir uma comparação entre magnitudes de espaçamentos dendríticos primários e terciários, estes últimos são comparados com as leis experimentais para espaçamentos primários das ligas Sn-Pb e Al-Cu. Pode-se observar que, para a mesma taxa de resfriamento, os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) são cinco vezes maiores que os espaçamentos terciários para ligas de Al-Cu ($\lambda_1/\lambda_3=5$), enquanto que, para ligas de Sn 15% e 30% Pb, $\lambda_1/\lambda_3 = 3,4$ e 6, respectivamente.

6.1.6. Incorporando-se expressões analíticas para taxas de resfriamento nas observações experimentais, pode-se estabelecer uma equação empírica que relaciona espaçamentos dendríticos terciários com parâmetros de solidificação transitória, tais como, temperatura de início de solidificação, tipo de molde e coeficiente variável metal/molde, dada pela equação 5.3.

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base no presente trabalho, sugerem-se as seguintes linhas de pesquisa a serem desenvolvidas como trabalhos futuros:

1. Investigar a influência do teor de soluto no surgimento das dendritas terciárias para outros sistemas de ligas binárias, por exemplo, para ligas Al-Si, em condições de solidificação transitória.
2. Analisar a influência da presença de convecção térmica e constitucional durante a solidificação sobre o surgimento de ramificações dendríticas terciárias.
3. Investigar a influência do surgimento das ramificações terciárias sobre as propriedades mecânicas da rede dendrítica em condições de tração, trabalhando-se com amostras de ligas Al-Cu, situadas nos dois lados de definição do parâmetro δ , em presença apenas de ramificações dendríticas primárias e secundárias, e em presença também de ramificações terciárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Billia, B.; Jamgotchian, H.; Capella L. *Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys*, Acta Metallurgica, v. 29, 1981, pp. 1785-1789.
- Bouchard, d.; Kirkaldy, J. S. *Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification*, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 27B, 1996, pp.101-113.
- Bouchard, D; Kirkaldy, J. S. *Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steady-state heat flow of unidirectionally solidified binary alloys*, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 28B, 1997, pp.651-663.
- Bower, T. F., Brody H. D. Flemings M. C. *Measurements of solute redistribution in dendritic solidification*, Transactions of the Metallurgical Society on AIME, v. 236, 1966, 624-634.
- Burden M. H. and Hunt D. *Cellular and dendritic Growth. I*, Journal of Crystal Growth, v. 22, 1974, pp. 99-108.
- Cahn, J. W. *Obtaining inferences about relative stability met stable phase sequences from phases diagrams*, Bulletin of Alloys Phase Diagrams, v. 1, n. 2, 1980, pp. 27-32.
- Caram, R, Garcia, A.; *The use of dendritic microstructure growth to evaluate the matal-mold heat transfer coefficient in the foundry process*; 1 Match Conference Transactions, The Institute of Mechanical Engineers, London, v. 2, 1995, pp. 555-559.
- Çardili, E.; Gündüz, M. *The Directional Solidification of Pb-Sn Alloys*, Journal of Materials Science , v. 35, 2000, pp. 3837-3848.
- Çardili, E.; Marasli, N.; Bayender B.; Gündüz M. *Dependency of the microstructure parameters on the solidification for camphene*. Materials Research Bulletin, v. 35, 2000, pp. 985-995.
- Castro B. W.; Maia L. M.; Kiminami S. C.; Bolfarini C. *Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys*, Materials Science Engineering A, v. 304-306, 2001, pp. 255-261.
- Chen M; Kattamis T. Z. *Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys*, Materials Science Engineering A, v. 247, 1998, pp. 239-247.

- Couthard J. O. and Elliott R. *The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions*, Journal of the Institute of Metals, v. 95, 1967, pp. 21-23.
- Chalmers. B. Principles of Solidification, McGraw-Hill, New York, 1964.
- Ding, G. L.; Tewari, S. N. *Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic*, Journal of Crystal Growth, v. 236, 2002, pp.420-428.
- Ding, G.; Huang W. D.; Huang, X.; lin, X. and Zhou, Y. *On primary dendritic spacing during unidirectional solidification*, Acta Materials, v. 44, n.9, 1996, pp. 3705-3709.
- Ding, G.; Huang W.; lin, X.; Zhou, Y. *Prediction of average spacing for constrained cellular/dendritic growth*, Journal of Crystal Growth, v. 177, 1997, pp. 281-288.
- Drevet B.; Nguyen Thi, H.; Camel D.; Billia B.; Dupouy M. D. *Solidification of aluminum-lithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection*, Journal of Crystal Growth, v. 218, 2000, pp. 419-433.
- DeHoff, R. T. Engineering of microstructures, Materials Research, v.2, No3, 1999, pp. 111-126.
- Edvardson T. Fredriksson H., and Svensson I. *A study of the solidification process in low-carbon manganese steels*: Metal Science, 1976, pp. 298-306.
- Eshelman, M. A.; Seetharaman, V. & Trivedi, J. W. *Cellular spacings I: Steady-State growth*, Acta Metallurgica, v. 36, n.4, 1988, pp. 1165-1174.
- Feng, J.; Huang, W. D.; Lin, X.; Pan, Q. Y.; Li, T.; Zhou Y.H. *Primary cellular/dendritic spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification*, Journal of Crystal Growth, v.197, 1999, pp.393-395.
- Feurer, U. *Influence of alloy composition and solidification conditions on dendrite arm feeding and hot tearing properties of aluminum alloys*. In: Proceeding of the Symposium on quality control of engineering alloys, Delft, 1977, pp. 131-145.
- Ferreira, I. L.; Santos, C. A.; Voller, V. R.; Garcia, A. *Analytical, numerical and experimental analysis of inverse macro segregation during upward unidirectional solidification of Al-Cu alloys*. Metallurgical and Materials Transactions B, v.35B, n.April, pp.285 - 297, 2004.
- Ferreira, I. L.; Siqueira, C.; Santos, C. A.; Garcia, A. *Theoretical and experimental analysis of inverse segregation during unidirectional solidification of an Al6.2wt%Cu alloy*. Scripta Materialia, v.49, p.339 - 344, 2003.
- Flemings, M. C. *Solidifications Processing*, McGraw-Hill, New York, 1974

- Fornaro O.; Palacio, H. A. *Planar to cellular transition during directional solidification of Al-0.5 wt% Cu*, Scripta Materialia, v. 36, n. 4, 1997, pp. 439-445.
- Gandin, Ch.-A. *From constrained to unconstrained growth during directional solidification*, Acta Materials, v. 48, 2000, pp. 2483-2501.
- Gandin, Ch.-A.; Rapaz M.; Rappaz D.; West D. and Adams B. L. *Grain Texture Evolution during the columnar growth of dendrite alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, v.26A, 1995, pp. 1543-1551.
- Gandin, Ch-A.; Eshelman, M. and Trivedi, R. *Orientation dependence of primary dendrite spacing*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 2727-2739.
- Garcia, A. Solidificação: Fundamentos e Aplicações, editora da Unicamp, São Paulo, Brasil, 2001.
- Garcia, A.; Clyne, T. W. *A versatile technique for characterization of metals mold heat transfer and correlation with thermal and structural effects*. In: Solidification Technology in the Foundry and Casthouse, The Metals Society, 1983, pp.33-39.
- Garcia, A; Prates, M., *Mathematical heat transfer model for the analysis of binary alloys*. In: Mult-Phase Flow and Heat Transfer III-Part B: Applications, Elsevier Science Publishers, 1984, pp.541-603.
- Garcia, A; Prates M. *Mathematical model for the unidirectional solidification of metals II: cooled molds*, Metallurgical Transactions, v. 98, 1978, pp.449-453.
- Grugel, R. N. *Secondary and ternary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys*, Journal of Materials Science, v. 28, 1993, pp. 677-683.
- Gündüz M.; Çardili, E. *Directional of aluminium-copper alloys*, Materials Science and Engineering A, v. 327, 2002, pp. 167-185.
- Han, Q.; Hunt, J. D. *Numerical modelling of the growth of a cellular/dendritic array in multi-component alloys*, Materials Science & Engineering A, v. 238, 1997, pp. 192-195.
- Hengzhi, F.; Kingguo G Gündüz M.; Çardili, E. *Directional of aluminium-copper alloys*, Materials Science and Engineering A, v. 327, 2002, pp. 167-185.
- Han, Q.; Hunt, J. D. *Numerical modelling of the growth of a cellular/dendritic array in multi-component alloys*, Materials Science &Engineering A, v. 238, 1997, pp. 192-195.
- Hengzhi, F.; Kingguo G. *High rate directional solidification and its application in single crystal superalloys*, Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, 2001, pp. 197-204.

- Horwath J. A. and Mondolfo L. F. *Dendrite growth*, Acta Metallurgica, v. 10, 1962, pp. 1037-1042.
- Hunt, J. D. & Lu, S. Z. *Numerical Modeling of Cellular Array Growth: Spacing and Structure Predictions*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 611-623.
- Hunt, J. D., Keynote Address: *Cellular and primary dendrite spacings*, International conference on solidification and casting of metals. London, Metals Society, 1979, pp.3-9.
- Jacobi, H. & Pitsch, W. *Investigation of the crystallization sequence during solidification of low alloy steel*, Archive Eisenhüttenwes, v.46, 1975, pp. 417.
- Jacobi, H. & Schwerdtfeger, K. *Dendrite morphology of steady-state unidirectional solidified steel*, Metallurgical Transaction A, v.7, 1976, pp. 811-820.
- Jong, S. H. & Hwang, W. S. *Study of functional relationship of fraction of solid with temperature in mushy range for A356 Al alloys*, AFS Transactions, v.100, 1992, pp. 1067-1077.
- Jorge, M.; Garbow, B. and Hillstrom K. *User guide for MINPACK-1*, Argonne national Labs Report ANL-80-74. Argonne, Illinois, 1980.
- Karakaia, I and Thompson W. T. *The Pb-Sn (Lead-Tin) system*, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, v. 9, n. 2, 1988, pp. 144-152.
- Kauerauf B.; Zimmermann G.; Rex S.; Billia B.; Jamgotchian H.; Hunt J. D. *Directional cellular growth of succinonitrile-0.075wt% acetone bulk samples Part 2: Analysis of cellular pattern*, Journal of Crystal Growth 223, 2001, pp. 277-284.
- Kirkaldy, J. S. and Venugopalan D. *Pattern selection relations for deep-rooted binary alloy cells*, Scripta Metallurgica, v. 23, n. 9, 1989, pp. 1603-1608.
- Kirkaldy, J. S.; Liu, L. X. and Kroupa A. *Thin film forced velocity cells and cellular dendrites-i. experiments*, Acta Metallurgical Materials, v. 43. n.8, 1995, pp. 2891-2904.
- Kirkwood, D. H. A. *Simple model for dendrite arm coarsening during solidification*. Material, Science and Engineering, v.73, LI, 1985.
- Koseki, T. and Flemings M. C. *Effect of external heat extraction on dendritic growth into undercooled melts*, ISIJ International, v. 35, n. 6, 1995, pp. 611-617.
- Kurz W. and Fisher J. *Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing*, Acta Metallurgica, v. 29, 1981, pp. 11-20.
- Kurz, W. & Fisher, D. J. *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Switzerland, 1984/86/89/92.

- Lapin J.; Klimová, A.; Velisek R. and Kursá M. *Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy*, Scripta Materialia, v. 37, n. 1, 1997, pp. 85-91.
- Laxmanan, V. *Dendritic solidification-I. Analysis of current theories and models*, Acta Metallurgica, v. 33, n. 6, 1985, pp. 1035-1023.
- Laxmanan, V. *Cellular and dendritic growth in a binary Alloy melt: A marginal stability approach*, Journal of Crystal Growth, v. 75, 1986, pp. 573-590.
- Laxmanan, V. *Cellular and primary dendritic spacings in directionally alloys*, Scripta Materialia, v. 38, n. 8, 1998, pp. 1289-1297.
- Laxmanan, V. *Comments on undercooling effects in microsegregation modeling*, Scripta Materialia, v. 36, n. 6, 1997, pp. 687-692.
- Laxmanan, V. *The Gibbs-Thomson effect during cellular and dendritic solidification*, Scripta Materialia, v. 37, n. 7, 1997, pp. 955-962.
- Lee, S. M.; O'Reilly, K. A. Q.; Cantor B.; Hong C. P. *Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting*, Materials Science & Engineering A, v. 249, 1998, pp. 233-240.
- Li, J.; Yang G. and Zhou Y. *Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts*, Materials Research Bulletin, v. 33, n. 1, 1998, pp. 141-148.
- Li, M.; Mori T.; Iwasaki, H. *Effect of solute convection on the primary arm spacings of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification*, Materials Science & Engineering A, v. 265, 1999, pp. 217-223.
- Li, Q. and Beckermann, C. *Evolution of the sidebranch structure in free dendritic growth*, Acta Materials, v. 47, n. 8, 1999, pp. 2345-2356.
- Lima M. S. F.; Goldenstein H. *Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy*, Journal of Crystal Growth, v. 208, 2000, pp. 709-716.
- Lin, X.; Huang, W.; Feng, J.; Li, T.; Zhou Y.H. *History-Dependent Selection Primary Cellular/Dendritic Spacing During Unidirectional Solidification In Aluminum Alloys*, Acta Materialia, v. 47, n. 11, 1999, pp. 3271-3280.
- Makkonen L. *Spacing in solidification of dendritic arrays*, Journal of Crystal Growth, v. 208, 2000, pp. 772-778.
- McCartney D. G. and Hunt J. D. *Measurements of cell and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys*, Acta Metallurgica, v. 29, 1981, pp. 1851-1863.

- Mortensen, A. *On the rate of dendrite arm coarsening*, Metallurgical Transaction A, v. 22, 1991, pp. 569-674.
- Mullins, W. W. & Sekerka, R. F. *A Stability function for explicit evaluation of the Mullins-Sekerka interface stability criterion*, Journal Applied Physics, v. 36, n.1, 1965, pp. 264-268.
- Mullins, W. W. & Sekerka, R. F. *Stability of planar interface during solidification of dilute binary alloys*, Journal Applied Physics, v. 35, n.2, 1964, pp. 444-451.
- O'Dell, S. P.; Ding G. I. and Tewari, S. N. *Cell/Dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 30A, 1999, pp. 2159-2165
- Okamoto, T.; and Kishitake, K. *Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys*. Journal of Crystal Growth, v. 29, 1975, pp. 137-146.
- Osório W. R.; Garcia A. *Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition*, Materials Science & Engineering A, v. 325, 2002, pp. 103-111.
- Osório W. R.; Santos, C.A., Quaresma, J.M.V., Garcia A. *Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructures of Zn-Al alloys casting*. Journal of Materials Processing Technology, v. 143-144, 2003, pp. 703-709.
- Osório, W. R. R. *Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al*. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas, 2000.
- Osorio, W. R. R.; Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia, A. *Determinação de propriedades mecânicas como função do espaçamento dendrítico secundário em ligas Zn-Al solidificadas unidirecionalmente*. In: 55 Congresso Anual da Associação. Brasileira. Metalurgia. e Materiais, ABM, Rio de Janeiro. *Proceedings...* São Paulo: ABM, 2000. v.CD ROM. p.1110 – 1118.
- 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, in press 2004
- Quaresma, J. M. V. *Correlação entre condições de solidificação, microestrutura e resistência mecânica*. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 1999.

- Quaresma, J. M. V.; Santos, C. A.; Garcia, A. *Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties*. Metallurgical and Materials Transactions, v. 31A, 2000, pp. 3167-3178.
- 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* In: 54 Congresso Anual da ABM, São Paulo. *Proceedings...* São Paulo: ABM, 1999.
- Rocha, O L., Siqueira C. A, Garcia, A. *Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys*, Metallurgical and Materials Transactions. A, 34A (2003) 995-1006.
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. *Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys*, Materials Science & Engineering A, v 361, 2003, pp. 111-118.
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. *Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectionally solidification of Sn-Pb alloys*, Materials Science & Engineering A, v 347, 2003, pp. 59-69.
- Santos, Breno Augusto dos. *Amazônia : potência mineral e perspectivas de desenvolvimento*, São Paulo: T. A Queiros Ed. Da Universidade de S.Paulo, 1981.
- Santos, C. A. *Influências das taxas direcionais de resfriamento na evolução da solidificação em sistemas metal/molde*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, Dissertação de Mestrado.
- Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia, A. *Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings*, Journal of Alloys and Compounds, v. 319, 2001 pp.174-186.
- Somboonsuk, J.K., R. Trivedi R. *Pattern-formation During the Directional Solidification of Binary-Systems* Acta Metallurgica, v. 33 (1985) , pp.1051-1068
- Tewari, S. N. and Chopra M. A. *Break-down of a planar liquid-solid interface during directional solidification; influence of convection*, Journal of Crystal, v. 118, 1992, pp. 183-192.
- Tiedje, N.; Hansen P. N. And Pedersen A. S. *Modeling of primary and secondary dendrites in a Cu-6 wt pct Sn alloy*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 4084-4093.

- Tiller, W. A. *The redistribution of solute during the solidification of metals*, Acta Metallurgica, v.6, 1953, pp.428-437.
- Trivedi, R. *Interdendritic Spacings . A Comparison of theory and experiment*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 15A, n. 6, 1984, pp. 977-982.
- Trivedi, R. and Kurz W. *Dendritic growth*, International Materials Reviews, v.39, n.2, 1994, pp. 49-74.
- Trivedi, R.; Liu S.; Mazumder P.; Simsek, E. *Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0 wt% Cu alloy system*, Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, 2001, pp. 309-320.
- Wan, X.; Han Q. And Hunt J. D. *Different growth regimes during directional dendritic growth*, Acta Materials, v.45, n.10, 1997, pp. 3975-3979.
- Wang, C. Y. and Beckermann C. *Equiaxed dendritic solidification with convection: Part I. multiscale/multiphase modeling*, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 2754-2794.
- Warren, J. A. and Langer J. S. *Prediction of dendritic spacings in a directional-solidification experiment*, Physical Review A, v. 47, n. 4, 1993, pp. 2702-2712.
- Warren, J. A. and Langer J. S. *Stability of dendritic arrays*, Physical Review A, v. 42, n. 6, 1990, pp. 3518-3525
- Winegard, W. A. & Chalmers, B. *Supercooling and dendritic freezing in: Solidification and casting of metals*, The Metals Society, 1954, pp.1214-1224.
- Yang S.; Huang W.; Lin, X.; Su, Y. and Zhou Y. *On cellular spacing selection of Cu-Mn alloy under ultra-high temperature gradient and rapid solidification condition*, Scripta Materialia, v.42, 2000, pp. 543-548.
- Young, K. P. & Kukood, D. H. *The dendrite arm spacing of aluminium-copper alloys solidified under steady-state conditions*, Metallurgical Transaction, v. 98, 1975, pp. 871-878.
- Yu, L.; Ding, G. L.; Reye, J.; Ojha, S. N.; Tewari, S. N. *Cellular/Dendritic Array Morphology During Directional Solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb Alloy*, Metallurgical and Materials Transaction A, v. 30A, 1999, pp.2463-2471.

ARTIGOS GERADOS DESTA TESE:

- Sá, F. A. de; Rocha, O. L.; Siqueira, C. A. Garcia, A. *The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-state Directional Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys*. Materials Science and Engineering A, 2004, pp. 131-138.
- Rocha, O. L.; Sá, F. A. de; Siqueira, C. A.; Garcia, A. *Espaçamentos Celulares e Dendríticos Primários, Secundários e Terciários na Solidificação Unidirecional de Ligas Sn-Pb*. V Seminário de Fundição da ABM, Salvador/BA, 2004, pp. 629-637.
- Sá, F. A. de; Rocha, O. L.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. *Espaçamentos Dendríticos Terciários na Solidificação em Condições de Fluxo de Calor Transitório*. X Seminário de Metais Não-ferrosos da ABM, São Paulo/SP, 2002, pp. 207-216.