ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR JEDRO KOBERTO EM DEVO7/2005 CONLART COMISSÃO JULGADORA PELA many DRIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si.

Autor: Pedro Roberto Goulart Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

07/2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si.

Autor: Pedro Roberto Goulart Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Curso: Engenharia Mecânica Área de Concentração: Materiais e Processos

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2005 S.P – Brasil

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

G729v	Goulart, Pedro Roberto Variáveis térmicas de solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas hipoeutéticas Al-Si / Pedro Roberto GoulartCampinas, SP: [s.n.], 2005.
	Orientador: Amauri Garcia Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Metais – Propriedades mecânicas. 4. Ligas (Metalurgia). 5. Ligas de alumínio. I. Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Titulo em Inglês: Solidification thermal variables, microstructure and mechanical properties of hypoeutetic Al-Si alloys. Palavras-chave em Inglês: Solidification, Microstructure, Metals mechanical properties, Metallic alloys, Aluminum alloys Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica Banca examinadora: Carlos de Moura Neto, Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia Data da defesa: 06/07/2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si.

Autor: Pedro Roberto Goulart Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

licany paris

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

eet 10/110

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

10-

Profa. Dra. Cecília Amélia C. Zavaglia (Instituição: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, 06 de Julho de 2005

Agradecimentos

Ao Prof. Misael Victor Nicoluci, pelo incentivo inicial a empreender esta jornada;

à UNICAMP e à FAPESP, pelo apoio aos projetos de pesquisa realizados sob coordenação do Prof. Dr. Amauri Garcia;

ao Prof. Dr. Amauri Garcia, pela forma, dedicada e competente com que orientou este trabalho;

à Prof. Dra. Maria Clara F. Ierardi, pelo incentivo;

ao Prof. Dr. **Wislei Riuper Ramos Osório**, pelo suporte na realização de todas as fases deste trabalho;

ao Prof. Dr. José Eduardo Spinelli e ao Prof. Dr. Manoel Dinis Peres, pela ajuda incondicional;

ao MC. Leonardo Taborda Sandor, amigo de longa data, pela troca de idéias e apoio;

à Robert Bosch do Brasil pela usinagem dos corpos de prova;

aos colegas do Grupo de Pesquisa em Solidificação (GPS): Dr. Noé Cheung, Dr. Ivaldo Leão Ferreira, MC. Daniel Monteiro Rosa e MC. Kleber Agustín Sabat, pelas proveitosas discussões;

ao companheiro de trabalho de laboratório, Givanildo Alves dos Santos;

à Maria de Lourdes Soldera Marchi, pelo apoio na redação;

aos Técnicos dos Laboratórios de Metalografia e Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA;

e a todos os inúmeros anônimos que direta ou indiretamente contribuiram para esta minha conquista.

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha esposa Sheila, companheira de jornada e

aos meus pais, Elisa e Roberto, meus primeiros mestres.

Resumo

GOULART, Pedro Roberto; Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2005 (Dissertação de Mestrado).

No presente trabalho, é realizada uma seqüência de experimentos com ligas hipoeutéticas de Al-Si para analisar a solidificação unidirecional horizontal em condições transitórias de fluxo de calor. Abordagens teóricas e experimentais são desenvolvidas para a determinação quantitativa de variáveis térmicas de solidificação, tais como: coeficientes transitórios de transferência de calor metal/molde; velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus*; taxas de resfriamento à frente das isotermas *liquidus* e tempos locais de solidificação. O trabalho analisa também a dependência dos espaçamentos interdendríticos em relação às variáveis térmicas de solidificação e ao teor de soluto da liga. Esses parâmetros dendríticos experimentais, referentes à solidificação das ligas Al 5 e 9 % Si, são comparados com os principais modelos teóricos de crescimento dendrítico da literatura. Os resultados experimentais obtidos através de ensaios mecânicos são correlacionados com a microestrutura dendrítica, estabelecendo-se leis experimentais.

Palavras Chave: Solidificação Unidirecional Transitória, Variáveis Térmicas de Solidificação, Espaçamentos Dendríticos, Propriedades Mecânicas e Ligas Hipoeutéticas Al-Si.

Abstract

GOULART, Pedro Roberto; Solidification Thermal Variables, Microstructure and Mechanical Properties of Hypoeutetic Al-Si Alloys. Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Brazil, 2005 (Master Degree Thesis).

Experiments were conducted to analyze the horizontal unsteady state directional solidification of hypoeutectic Al-Si alloys. A combined theoretical and experimental approach was developed to quantitatively determine solidification thermal variables such as: transient metal/mold heat transfer coefficients, tip growth rates, thermal gradients, tip cooling rates and local solidification time. The work also focused on the dependence of dendrite arm spacings on the solidification thermal variables and on alloy solute content. The experimental data concerning the solidification of Al 5 and 9 wt % Si alloys were compared to the main predictive dendritic models in the literature. Experimental laws were set correlating experimental data obtained from mechanical tests and the dendritic microstructure.

Keywords: Unsteady-state Directional Solidification, Solidification Thermal Variables, Dendrite Arm Spacings, Mechanical Properties, Hypoeutectic Al-Si Alloys.

Índice

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	viii
Nomenclatura	ix
CAPÍTULO 1	1
1- Introdução	1
1.1 - Considerações Iniciais	1
1.2 - Objetivos	4

6

2 - Revisão Bibliográfica	6
2.1 - Variáveis Térmicas de Solidificação	6
2.2 - Tipos de Dispositivos para Solidificação Unidirecional Transitória	9
2.2.1 - Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente	9
2.2.2 - Solidificação Unidirecional Vertical Descendente	10
2.2.3 - Solidificação Unidirecional Horizontal	12
2.3 - Macroestrutura	13
2.3.1 - Zona Coquilhada	14
2.3.2 - Zona Colunar	15
2.3.3 - Zona Equiaxial Central	15
2.3.4 - A Transição Colunar - Equiaxial (TCE)	15
2.4 - Microestruturas	17

2.5 - Leis de Crescimento Dendrítico	19
2.5.1 - Espaçamentos Dendríticos Primários	23
2.5.2 - Espaçamentos Dendríticos Secundários	26
2.6 - Correntes Convectivas e Estrutura Dendrítica	28

30

3 - Materiais e Métodos	30	
3.1 - Análise Experimental	30	
3.2 - Aparato Experimental de Uso Comum	32	
3.2.1 - Acessórios e Equipamentos para Obtenção das Ligas	32	
3.2.2 - Acessórios e Equipamentos para Controle das Temperaturas	34	
3.2.3 - Utensílios Operacionais	35	
3.3 - Elaboração das Ligas em Estudo	36	
3.3.1 - Confirmação da Concentração de Silício nas Ligas Hipoeutéticas Al – Si, pelo Método de Perfil Térmico	38	
3.4 - Procedimento Experimental para a Obtenção dos Tempos de Passagem das		
Isotermas por Posições Específicas	40	
3.5 - Procedimentos Experimentais para Caracterização das Estruturas de Solidificação	44	
3.5.1 - Análise Macrográfica	44	
3.5.2 - Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Dendríticos	45	
3.6 - Procedimentos para Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor (h_i)	49	
3.7 - Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação	51	
3.7.1 - Tempos de Passagem da Isoterma <i>Liquidus</i> (t _L)	51	
3.7.2 - Velocidade de Deslocamento da Isoterma Liquidus (VL)	51	
3.7.3 - Taxas de Resfriamento (T)	51	
3.7.4 - Gradientes Térmicos	52	
3.7.5 - Determinação do Limite de Resistência à Tração e do Limite de Escoamento	53	

CAPÍTULO 4

4 - Resultados e Discussões	57
4.1 - Curvas de Resfriamento das Ligas	57
4.2 - Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h _i)	58
4.3 - Tempo de Passagem das Isotermas por Posições Específicas	61
4.4 - Velocidade da Isoterma <i>Liquidus</i>	64
4.5 - Determinação das Taxas de Resfriamento	66
4.6 - Estruturas de Solidificação - Macroestruturas	67
4.7 - Estruturas de Solidificação - Microestruturas	68
4.7.1 - Espaçamentos Dendríticos Primários (λ_1)	68
4.7.2 - Espaçamentos Dendríticos Secundários (λ ₂)	75
4.8 - Correlação entre Espaçamentos Dendríticos e o Limite de Resistência à Tração	82
CAPÍTULO 5	88
5 - Conclusões e Sugestões para Próximos trabalhos	88
5.1 - Conclusões	88
5.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros	90

Referências Bibliográficas

91

57

Lista de Figuras

CAPÍTULOS 1 e 2

Figura 1.1 - Estrutura tipicamente dendrítica.	3	
Figura 2.1 - Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal.	6	
(Garcia, 2001).	0	
Figura 2.2 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.	8	
Figura 2.3 - Dispositivo de solidificação vertical ascendente.	10	
Figura 2.4 - Dispositivo de solidificação vertical descendente.	11	
Figura 2.5 - Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.	13	
Figura 2.6 – Representação esquemática de macroestruturas de solidificação.	14	
Figura 2.7 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na	10	
formação das estruturas de solidificação.	18	
Figura 2.8 - Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ_1)	10	
e secundárias (λ_2).	19	
Figura 2.9 - Representação esquemática de microestrutura de fundidos.	21	

Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.	31
Figura 3.2 - (a) Balança digital, utilizada para pesagem dos materiais para obtenção	
das ligas, (b) Cadinho de carbeto de silício e (c) Forno elétrico utilizado na fusão das	32
ligas.	
Figura 3.3 - (a)vista da cavidade de vazamento, sem a tampa de isolação superior e (b)	22
com a tampa de isolação.	22
Figura 3.4 - Desenho esquemático da cavidade de vazamento.	33
Figura 3.5 - (a) Equipamento de aquisição de dados e (b) Tela representativa do	24
software Almemo utilizado no registro das temperaturas envolvidas nos experimentos.	54
Figura 3.6 - Conjunto de equipamentos utilizados para solidificação unidirecional das	
ligas metálicas do sistema binário Al-Si.	33
Figura 3.7 - Vista do forno.	37
Figura 3.8 – Cadinho.	37
Figura 3.9 - Diagrama de fases do sistema Al–Si [Metals Handbook nº8 – 8 ª edição].	38
Figura 3.10 - Detalhe do diagrama de fases, apresentando a seqüência esquemática	20
para confirmação da liga [Peres, 2001].	39
Figura 3.11 - Curvas experimentais de resfriamento das ligas Al-Si analisadas.	40
Figura 3.12 - Ilustração esquemática das isotermas solidus e liquidus em	41
deslocamento.	41
Figura 3.13 - Vista de topo do aparato experimental mostrando o posicionamento dos	40
termopares na cavidade de vazamento.	42
Figura 3.14 - Lingotes de Al-Si.	43
Figura 3.15 - Lingote cortado em camadas.	44
Figura 3.16 - Ilustração esquemática da retirada das amostras para análise	15
metalográfica.	43
Figura 3.17 - Fotos: (a) retirada da amostra para micrografia e (b) amostra retalhada	15
para embutimento e observação por técnica de microscopia óptica.	45
Figura 3.18 - Representação esquemática da retirada das amostras da região central	10
adotada para análise.	40

Figura 3.19 - Microscópio óptico Neophot – 32.	47	
Figura 3.20 - (a) Representação para medidas dos espaçamentos dendríticos primários		
utilizando-se o método do triângulo [Gündüz 2002]; (b) Medidas dos espaçamentos	48	
dendríticos secundários.		
Figura 3.21 - Esquemas representativos para determinação de V _L e $\stackrel{\cdot}{T}$.	52	
Figura 3.22 - (a) Esquema ilustrativo do posicionamento para retirada dos corpos de	52	
prova para ensaio de tração; (b) Máquina para ensaio de tração MTS – Test Star II.	53	
Figura 3.23 - Desenho ilustrativo dos corpos de prova conforme ASTM E 8M e		
ABNT- NBR 6152-1980.	22	
Figura 3.24 - Corpos de prova fraturados.	55	
Figura 3.25 - Curvas de tensão - deformação e estruturas de solidificação.	56	

Figura 4.1 - (a) – Curva experimental de resfriamento da liga Al 5%Si e aquecimento	57
do molde.	57
Figura 4.1 - (b) – Curva experimental de resfriamento da liga Al 9%Si e aquecimento	58
do molde.	50
Figura 4.2 - (a) – Curvas experimentais e simuladas de resfriamento da liga e	50
aquecimento do molde para a liga Al 5%Si.	39
Figura 4.2 - (b) – Curvas experimentais e simuladas do resfriamento da liga e	50
aquecimento do molde, para a liga Al 9%Si.	39
Figura 4.3 - Evolução dos coeficientes de transferência de calor metal/molde.	60
Figura 4.4 - Deslocamento das isotermas <i>liquidus</i> (a) e (b) e <i>solidus</i> (c) e (d).	62
Figura 4.5 - Tempo de passagem da isoterma liquidus por uma posição (P) da	62
interface metal/molde em função do tempo (t) para as ligas Al 5%Si e Al 9%Si.	05
Figura 4.6 Representação dos tempos locais de solidificação.	64
Figura 4.7 - Velocidade da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição para as ligas Al-Si.	65
ura 4.8 - Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface	
metal/molde.	00

Figura 4.9 - Macroestruturas de lingotes das ligas Al Si: (a) Al 5%Si e (b) Al 9% Si.	67	
Figura 4.10 - Microestruturas dendríticas – secção transversal: na interface, 5, 10 e 20	(0	
mm a partir da interface metal/molde.	09	
Figura 4.11 - Microestruturas dendríticas – secção longitudinal: a 30, 40, 50 e 60mm a	70	
partir da interface metal/molde.	70	
Figura 4.12 - Espaçamentos dendríticos primários a partir da interface metal/molde.	71	
Figura 4.13 - Variação do EDP (λ_1) em função da taxa de resfriamento (T).	72	
Figura 4.14 - Comparação entre os EDP experimentais e teóricos em função da taxa	74	
de resfriamento para as ligas Al-5%Si (a) e Al-9%Si (b), respectivamente.	74	
Figura 4.15 - Comparação entre os EDS experimentais em função da posição a partir	75	
da interface metal/molde.	75	
Figura 4.16 - EDS na interface a 5, 10 e 20 mm a partir da interface metal/molde.	76	
Figura 4.17 - EDS a 30, 40, 50 e 60 mm a partir da interface metal/molde.	77	
Figura 4.18 - EDS em função da velocidade da isoterma <i>liquidus</i> .	78	
Figura 4.19 - EDS experimental e calculado, segundo Bouchard-Kirkaldy [1997].	79	
Figura 4.20 - EDS experimental em função do tempo local de solidificação.	80	
Figura 4.21 - Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários,		
experimentais e modelos teóricos em função do tempo local de solidificação para as	81	
ligas Al 5%Si (a) e Al 9%Si (b), respectivamente.		
Figura 4.22 - LRT em relação à posição dos corpos de prova nos lingotes.	82	
Figura 4.23 - Curvas tensão - deformação para as ligas Al 5%Si (a) e Al 9%Si (b),		
obtidas de corpos de prova retirados das posições identificadas e associadas à	83	
microestrutura.		
Figura 4.24 - Comparação do LRT para corpos de prova obtidos na posição 1.	84	
Figura 4.25 - Correlação entre LRT com EDP (a) e LRT com EDS (b) para a liga	05	
Al 5%Si.	63	
Figura 4.26 - Correlação entre LRT com EDP (a) e LRT com EDS (b) para a liga	86	
Al 9%Si.	00	

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Análise química por fluorescência de raios X dos materiais utilizados na	36	
preparação das ligas Al-Si.	50	
Tabela 3.2 - Temperaturas <i>solidus</i> , <i>liquidus</i> , temperatura de vazamento e intervalo de	43	
solidificação das ligas estudadas.		
Tabela 3.3 - Propriedades físicas, termofísicas e fatores de calibração, utilizados nos	49	
modelos teóricos aplicados as ligas do sistema binário Al-Si.		
Tabela 3.4 - Propriedades termofísicas utilizadas para os ensaios [Griffiths, 2000;	50	
Gandin, 2000; Moujekwu, 1995].	50	
Tabela 3.5 - Relação entre o posicionamento dos corpos de prova e a distância relativa	51	
à interface metal/molde.	54	

Nomenclatura

Letras latinas

a, A, C = constantes

a_1 , a_2 = fatores de calibração utilizados para corrigir os modelos de	2
crescimento dendrítico de Bouchard-Kirkaldy	
$c_S = calor específico do sólido$	$[J. kg^{-1}.K^{-1}]$
$c_L = calor específico do líquido$	[J. kg ⁻¹ .K ⁻¹]
C_E = concentração eutética	[%]
C_0 = concentração nominal da liga (soluto)	[%]
D_L = difusividade do soluto no líquido	$[m^2.s^{-1}]$
EDP = espaçamento dendrítico primário	[µm]
EDS = espaçamento dendrítico secundário	[µm]
G = gradiente térmico	[K.m ⁻¹]
$G_{o}\epsilon$ = parâmetro característico Bouchard-Kirkaldy	$[K.cm^{-1}]$
G_L = gradiente de temperatura no líquido	$[K.m^{-1}]$
h _{amb} = coeficiente de transferência de calor molde/ambiente	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
h_i = coeficiente de transferência de calor metal/molde	[W.m ⁻² .K ⁻¹]
k_0 = coeficiente de partição de soluto	[adimensional]
K_L = condutividade térmica do líquido	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$

K_s = condutividade térmica do sólido	$[W.m^{-1}.K^{-1}]$
L = calor latente do material	[J.kg ⁻¹]
L_V = calor latente do material na base volumétrica	[J.m ⁻³]
m _L = inclinação da linha <i>liquidus</i>	[K/%]
P = posição a partir da interface metal/molde	[mm]
SRC = super-resfriamento constitucional	
t = tempo	[s]
$t_{\rm S}$ = tempo de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[s]
t_L = tempo de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[s]
t _{SL} = tempo local de solidificação	[s]
T_E = temperatura eutética	[K]
T_F = temperatura de fusão	[K]
T_L = temperatura <i>liquidus</i>	[K]
T_S = temperatura <i>solidus</i> em condições de equilíbrio	[K]
T_V = temperatura de vazamento	[K]
\dot{T} = taxa de resfriamento	$[K.s^{-1}]$
V = velocidade	[m.s ⁻¹]
V_L = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	$[m.s^{-1}]$

Letras Gregas

$\varepsilon = deformação$	[%]
Γ = coeficiente de Gibbs-Thomson	[K.m]
ρ_L = massa específica do metal líquido	[kg.m ⁻³]
$\rho_{\rm S}$ = massa específica do metal sólido	[kg.m ⁻³]
$\Delta T = T_L - T_S$ = intervalo de solidificação em condições de equilíbrio	[K]
$\Delta T = T_V - T_L$ = superaquecimento	[K]
$\lambda =$ espaçamentos intercelulares e interdendríticos	[µm]

$\lambda_{\rm C}$ = espaçamentos celulares	[µm]
$\lambda_1 = espaçamentos dendríticos primários$	[µm]
$\lambda_2 = espaçamentos dendríticos secundários$	[µm]
σ_{SL} = tensão superficial na interface sólido/líquido	[J.m ⁻²]
$\sigma = tensão$	[MPa]
$\sigma_{máx.}$ = limite de resistência à tração	[MPa]
σ_e = limite de escoamento	[MPa]
σ_{SL} = tensão superficial na interface sólido/líquido	[J.m ⁻²]
$\frac{\partial T}{\partial t}$ = taxa de resfriamento	$[K.s^{-1}]$
$\frac{\partial T}{\partial x}$ = gradiente de temperatura	[K.m ⁻¹]

Capítulo 1

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações Iniciais

A fusão de metais e conseqüente solidificação são etapas importantes na obtenção dos mais variados bens usados no nosso dia-a-dia. O estudo da solidificação de metais e ligas em sistemas metal/molde tem como objetivo encontrar meios de aliar as melhores características desejadas e, ao mesmo tempo, prevenir a ocorrência de defeitos durante o processo de solidificação.

A solidificação inicia-se quando o material no estado líquido atinge, durante o resfriamento, as condições termodinâmicas necessárias à transformação de fase líquida para a 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. Industrialmente, a produção de componentes e produtos semi-acabados via solidificação dá-se principalmente pelos processos de lingotamento estático, lingotamento contínuo e fundição.

As ligas Al-Si correspondem a aproximadamente 90% de todos os produtos fundidos de alumínio. A razão para a ampla utilização desta série deve-se à atrativa combinação de propriedades mecânicas, resistência à corrosão e excelente fundibilidade. As propriedades das ligas alumínio-silício são fortemente dependentes do processo de fundição usado, das eventuais adições químicas para modificação do eutético, da estrutura granulométrica, da morfologia do silício primário e do tratamento do metal líquido (para remoção de hidrogênio e para remover inclusões). Para processos de fundição sob baixas taxas de resfriamento (moldes de areia, gesso), a faixa de composições usuais vai de 5 a 7% em peso de Si, para moldes permanentes de 7 a 9% Si e para fundição sob pressão de 8 a 12%. Um dos principais atributos desta classe de ligas é sua

fluidez, ou seja, a habilidade para preencher uma cavidade de molde. Fluidez é uma característica complexa que é influenciada pela tensão superficial, viscosidade, faixa de solidificação da liga, superaquecimento do líquido antes do vazamento, etc. O sistema Al-Si forma um eutético simples, no qual as fases em equilíbrio são Al- α e Si, na forma de lâminas ou partículas finamente dispersas (Peres, 2004).

Graças a trabalhos e estudos já realizados, sabe-se que o controle das variáveis térmicas de solidificação definirá as características do produto final através da microestrutura obtida no material. O ponto de partida do processo de solidificação é a temperatura de início de vazamento e, subseqüentemente, as formas de transporte e dissipação da energia térmica a partir daquele instante. O molde, além de conferir forma à peça, atua na absorção e transferência de calor proveniente do metal para o ambiente, garantindo a mudança de estado de agregação. Se as condições operacionais de transferência de calor durante o processo se alterarem, as variáveis térmicas de solidificação variarão numa função direta. Essas variáveis térmicas são determinantes da estabilidade da interface sólido/líquido, e condicionam o arranjo microestrutural.

Estudos têm mostrado que as variáveis significativas para o controle da solidificação são: velocidade da solidificação (V_L), gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido (G_L), taxa de resfriamento (T) e a concentração e redistribuição de soluto (C_o), que se interconectam através do super-resfriamento constitucional (Garcia, 2001). Essas variáveis podem ser correlacionadas com a microestrutura obtida com o uso de técnicas de metalografia.

A Figura 1.1 mostra uma representação de uma microestrutura dendrítica, forma microestrutural típica de ligas metálicas, sendo que os espaçamentos entre ramificações adjacentes permitem a caracterização quantitativa dessas estruturas (espaçamentos interdendríticos)



Figura 1.1 Estrutura tipicamente dendrítica

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, a conformação plástica dos lingotes não necessariamente elimina os eventuais defeitos provindos do processo de solidificação. Essas peças, portanto, apresentam características mecânicas que dependem de aspectos inerentes à sua solidificação, como tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, heterogeneidades de composição química, de tamanho, forma e distribuição das inclusões e porosidade.

As microestruturas com menores espaçamentos interdendríticos permitem uma distribuição mais homogênea de produtos segregados, de inclusões e de poros, que não puderam ser completamente eliminados antes da solidificação. Rooy (1988), em experiências com uma liga Al-Si (A356), Quaresma (2000) com ligas Al-Cu, e Osório (2002, 2003) com ligas Zn-Al, demonstraram que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos e que aumentam com a diminuição destes parâmetros estruturais.

A literatura mostra que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento (Hunt, 1979; Hunt e Lu 1996; Bouchard – Kirkaldy, 1997). Portanto, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições devem em princípio contribuir para a obtenção de produtos de melhor resistência mecânica.

Constata-se na literatura uma escassez de trabalhos científicos que enfatizem a solidificação em condições transitórias de extração de calor, correlacionadas a parâmetros das estruturas celulares e dendríticas. Nesse sentido, o Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, estabeleceu um programa de pesquisas teóricas e experimentais, no qual se insere o presente trabalho, com o objetivo de contribuir para a compreensão das interações entre as variáveis térmicas da solidificação transitória, os espaçamentos microestruturais gerados e propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

1.2 - Objetivos

Esse trabalho objetiva desenvolver análises qualitativas e quantitativas da evolução da solidificação de ligas hipoeutéticas Al-Si, estabelecendo correlações entre as variáveis térmicas do processo, características da microestrutura de solidificação e propriedades mecânicas resultantes. Dentro da composição do plano de trabalho, as metas estabelecidas para se atingir os objetivos planejados são:

1 - Revisão da literatura quanto às técnicas de solidificação unidirecional desenvolvidas para regime transitório de fluxo de calor, quanto à formação da microestrutura, aos modelos de crescimento dendrítico primário e secundário e à influência das estruturas de solidificação nas propriedades mecânicas.

2 - Realização de experimentos de solidificação unidirecional horizontal em condições transitórias de extração de calor, com ligas hipoeutéticas do sistema binário Al-Si com teores de soluto de 5% e 9% de Si.

3 - Caracterização experimental das microestruturas resultantes e quantificação dos parâmetros microestruturais: espaçamentos dendríticos primários e secundários, por meio de técnicas metalográficas.

4 - Determinação das variáveis térmicas da solidificação (coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde: h_i , velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*: V_L e taxa de resfrimento junto à isoterma *liquidus*: (T), a partir dos registros térmicos experimentais e comparação dessas variáveis com as previsões teóricas de um modelo numérico que analisa a evolução da solidificação unidirecional em regime transitório de extração de calor.

5 - Correlação dos parâmetros microestruturais experimentais (espaçamentos dendríticos primários e secundários) com as variáveis térmicas de solidificação ($V_L e T$), e determinação de equações experimentais de crescimento dendrítico.

6 - Análise da influência do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos primários e secundários para as ligas Al-Si, solidificadas em regime transitório de extração de calor.

7 - Confronto dos modelos teóricos de crescimento dendrítico primário e secundário, da literatura, para regime transitório, com os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

8 - Análise da influência dos espaçamentos dendríticos nos valores do limite resistência à tração e do limite de escoamento, estabelecendo leis experimentais de correlação entre estas propriedades e os espaçamentos dendríticos.

Capítulo 2

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Variáveis Térmicas de Solidificação

O fluxograma da Figura 2.1 apresenta uma seqüência dos principais fatores e eventos que interagem durante a solidificação de um metal, desde o líquido até o produto solidificado.



Figura 2.1 - Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (Garcia, 2001).

As características do material e o processo de solidificação influem significativamente na formação da macroestrutura, da microestrutura e na formação de defeitos. No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. No primeiro caso, o gradiente de temperatura, G_L, e a velocidade de crescimento, V_L, são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger. Esta é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, já que permite analisar a influência de cada variável de forma independente.

No caso da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor, tanto o gradiente de temperatura quanto a velocidade de solidificação variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação, é de fundamental importância a avaliação teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para os diversos sistemas metálicos binários. Para tanto, diferentes aparatos experimentais são utilizados, de maneira que permitam mapear termicamente a solidificação, visando-se correlacionar as variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura obtida.

No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde; porém, à medida que o processo avança, forma-se um espaço físico *(gap)* separando o metal e o molde, o que cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i). A determinação deste coeficiente pode ser realizada por diversos métodos: *i*. cinética de solidificação unidirecional controlada; *ii*. confronto de perfís térmicos teóricos/experimentais; *iii*. medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados; e *iv*. medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação (Garcia, 2001).



Figura 2.2 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.

A Figura 2.2 apresenta todos os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação: condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana na interface metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o ambiente.

Nas operações de fundição ou lingotamento, dependendo do tipo de molde utilizado, alguns desses modos de transferência de calor podem ser desprezados na análise da energia térmica transferida. Como exemplo, tem-se os moldes refrigerados, onde a sua temperatura externa é mantida constante pela ação do fluido de refrigeração e, no outro extremo, os moldes refratários, como os moldes de areia, que permitem a fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, mas que não são bons absorvedores de calor.

A partir da caracterização dos perfis transitórios de h_i ao longo da solidificação, é possível a determinação das velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus* e *solidus*, dos gradientes térmicos e das taxas de resfriamento ao longo do processo. Para tanto, além da determinação experimental, pode-se lançar mão de modelos analíticos e numéricos de solidificação,

adequando-se a utilização de cada tipo à complexidade do sistema metal/molde e à precisão exigida nos cálculos.

2.2 - Tipos de Dispositivos para Solidificação Unidirecional Transitória

2.2.1 - Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

Na Figura 2.3, apresenta-se um esquema do dispositivo de solidificação vertical ascendente, em que o metal é fundido e, quando a temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, inicia-se a solidificação através do acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde.

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

Um aspecto típico desse dispositivo experimental é que, durante o processo de solidificação, o soluto é rejeitado na frente de solidificação. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o restante do volume global de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista de movimentação do líquido. Como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, e não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura e nem por diferenças de concentração. Isso permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos deste complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica unidimensional (Osório, 2003; Siqueira, 2002; Rocha, 2003C).



Figura 2.3 - Dispositivo de solidificação vertical ascendente.

2.2.2 - Solidificação Unidirecional Vertical Descendente

Na figura 2.4, apresenta-se um dispositivo experimental de solidificação vertical descendente, que é bastante similar ao descrito na seção anterior, tendo porém a câmara refrigerada a água localizada no topo do lingote. Nessas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força da gravidade, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada. Isto proporciona, mais precocemente no processo,

uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente.



Figura 2.4 - Dispositivo de solidificação vertical descendente: 1 - Aquisição via computador; 2 - Material refratário isolante; 3 - Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4 - Lingoteira bipartida;
5 - Termosensores; 6 - Registrador de dados térmicos; 7 - Câmara de refrigeração; 8 - Rotâmetro; 9 - Metal líquido; 10 - Controle de potência do forno.

Outra diferença essencial com o processo de solidificação citado anteriormente consiste na presença de algum movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote, que é isolada termicamente, o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Naturalmente que, se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior massa específica do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo provocado por diferenças de concentração.

Esse tipo de dispositivo experimental é importante exatamente para análises comparativas com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas sobre a estrutura de solidificação, mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição.

2.2.3 - Solidificação Unidirecional Horizontal

Na Figura 2.5, apresenta-se um dispositivo de solidificação horizontal, no qual o processo de solidificação pode ser conduzido de duas maneiras distintas: na primeira, a partir do vazamento de metal líquido dentro de molde isolado termicamente, sendo o calor extraído somente por uma das paredes constituída de um bloco maciço metálico ou de uma câmara de refrigeração. Nesse caso, a turbulência do vazamento induz correntes de convecção forçada que levam algum tempo para se dissipar e agem com intensidades diferentes ao longo da secção do lingote.

Num segundo caso, o processo é conduzido por um sistema semelhante ao primeiro, porém que permita fundir o metal em seu interior até que uma temperatura seja alcançada, a partir da qual inicia-se a solidificação por refrigeração. Nessa situação garante-se, com a fusão do metal dentro do molde, uma maior estabilidade em relação ao movimento de metal líquido. Entretanto, é importante ressaltar que não se podem garantir as mesmas variáveis térmicas de solidificação ao longo de diferentes secções horizontais da base ao topo do lingote, já que instabilidades térmicas e diferenças de massa específica no líquido irão induzir correntes convectivas, que serão diferentes ao longo dessas secções.

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



Figura 2.5 - Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.

2.3 - Macroestrutura

A solidificação se processa a partir da formação no líquido, de núcleos sólidos, que em condições termodinâmicas favoráveis crescem dando origem aos grãos cristalinos que definirão a macroestrutura da peça. A macroestrutura de um metal solidificado será então caracterizada pelos seus grãos cristalinos, ou seja, suas dimensões, orientação, forma e distribuição.

De maneira geral, podem-se identificar três regiões macroestruturais distintas, conforme apresenta a Figura 2.6.



Figura 2.6 - Representação esquemática de macroestruturas de solidificação.

2.3.1 - Zona Coquilhada

A zona coquilhada é constituída por uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias, normalmente de pequenas dimensões, localizados junto às paredes do molde, resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio no vazamento. As altas taxas de resfriamento obtidas irão provocar uma rápida diminuição local da temperatura e favorecer uma nucleação intensa de grãos. Esse decréscimo de temperatura ocasionará um super-resfriamento térmico; com isso, os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver de forma e tamanho pequenos, quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada de grãos de crescimento aleatório junto às paredes do molde. Diversos autores apresentam teorias para explicar detalhes e mecanismos de formação da zona coquilhada: Bower e Flemings (Bower, 1967), Chalmers (Chalmers, 1968), Biloni e Morando (Biloni, 1968) e Ohno (Ohno, 1976).

2.3.2 - Zona Colunar

A zona colunar é constituída por grãos cristalinos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor. Inicia-se a constituição da zona colunar pelo crescimento de grãos formados a partir dos núcleos oriundos do rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação, e que apresentam direção cristalográfica favorável ao crescimento na direção da extração de calor. Esses núcleos tendem a crescer mais rapidamente que os outros, bloqueando o crescimento dos demais grãos coquilhados. Os grãos assim formados possuem dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas. Diversos autores apresentam teorias para explicar mais detalhadamente o mecanismo de formação da zona colunar: Walton e Chalmers (Walton, 1959), Chalmers (Chalmers, 1968) e Biloni (Biloni, 1968).

2.3.3 - Zona Equiaxial Central

A terceira zona é constituída por uma região central de grãos cristalinos sem orientações preferenciais, denominados equiaxiais, e de dimensões relativamente grandes quando comparados com os grãos da zona coquilhada. Diferente do crescimento da zona colunar, a zona equiaxial central é caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias. Diversos autores desenvolvem estudos de mecanismos de formação da zona equiaxial: Chalmers e Winegard (Chalmers, 1954), Chalmers (Chalmers, 1968), Jackson et al (Jackson, 1966), Southin (Southin, 1968), Ohno (Ohno, 1976), Flood et al (Flood 1987, A e B).

2.3.4 - A Transição Colunar - Equiaxial (TCE)

Peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Entretanto, uma estrutura mais complexa, e que geralmente

ocorre na solidificação em moldes metálicos, apresenta os dois tipos de estrutura, cuja fronteira é chamada de zona de transição colunar-equiaxial.

Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar, de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar.

A determinação do ponto em que ocorre a transição colunar/equiaxial é importante para o planejamento do processo e para que se possa projetar as propriedades mecânicas do produto. A literatura apresenta uma série de trabalhos teóricos e experimentais que revelam alguns dos principais fatores que influenciam na transição colunar equiaxial e que são:

- Superaquecimentos crescentes: quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar/equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. O aquecimento do molde pode provocar efeito semelhante;
- A capacidade de extração de calor na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor metal/molde h_i, influi retardando a transição para valores de h_i mais elevados;
- Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar;
- O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de antecipar a transição, à medida que é aumentado até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar; porém, podem ocorrer exceções, como é o caso do teor de carbono nos aços;

• Um parâmetro do sistema binário ligado à composição da liga, e conhecido como parâmetro do super-resfriamento constitucional (PSC) por estar contido na equação que estabelece as condições para as quais pode ocorrer super-resfriamento constitucional, e definido por:

$$PSC = -\frac{m_{L} C_{0}(1-k_{o})}{k_{o}} \qquad (2.1)$$

Valores de PSC mais altos provocam uma transição colunar/equiaxial mais rápida;

- Fluxo de fluido natural ou forçado: à medida que tem sua intensidade aumentada favorece a diminuição da zona colunar; e
- Tamanho do molde: à medida em que se aumenta a secção transversal favorece-se a formação da zona equiaxial, já que o efeito do super-aquecimento é diminuído.

Diversos autores apresentam trabalhos visando explicar a transição colunar-equiaxial, podendo-se citar: Flood (Flood, 1987 A) e Hunt (Hunt, 1984) ,Fredriksson e Olsson (Fredriksson et al, 1986), Suri et al (Suri, 1991) ,Gandin (Gandin, 2000) , Ziv e Weinberg (Ziv et al, 1989), Mahapatra e Weinberg (Mahaprata et al, 1987), Ares e Schvezov (Ares et al, 2000), (Siqueira et al. 2003)

2.4 - Microestruturas

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação.

Pode-se passar da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas em decorrência de alterações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde, durante a solidificação. O soluto ou o solvente é segregado nesta interface sólido-líquido, o que provoca
uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade, conhecido como super-resfriamento constitucional. Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 2.7.



Figura 2.7 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SRC – grau de super-resfriamento; G_L – gradiente térmico à frente da interface; V_L – velocidade da interface; e C₀ – concentração de soluto.

Quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isso é possível devido a esse super-resfriamento ser suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em

qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma instável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia 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.

Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional, ocorrem instabilidades de maior ordem e a estrutura celular de forma circular passa para dendrítica, na forma de cruz de malta; com os ramos cristalográficos primários em direções cristalográficas próximas ao fluxo de calor e com a rejeição de soluto, aparecem os braços secundários em direções cristalográficas perpendiculares aos ramos primários (Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz e Fisher, 1984/1992; Garcia 2001; Ding e Tewari, 2002). As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresenta a Figura 2.8.



Figura 2.8. Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias (λ₁) e secundárias (λ₂).

2.5 - Leis de Crescimento Dendrítico

Os materiais, de um modo geral, contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação, são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento. A termodinâmica do processo impõe uma rejeição de soluto ou de solvente que

dependerá da posição relativa da liga em seu respectivo diagrama de fases, e que terá como conseqüência um movimento de espécies associado à transferência de calor que acompanha a transformação líquido/sólido. A redistribuição de soluto ocorre a partir de uma fronteira de solidificação, que pode ser considerada macroscopicamente plana quando se tratar de ligas diluídas ou de um material com pequeno grau de impurezas, ou constituída por uma região confinada entre as isotermas *solidus* e *liquidus* quando se trata da solidificação de ligas mais concentradas. Em ambos os casos, a forma através da qual o soluto e/ou impurezas são distribuídos é fundamental para as propriedades finais da estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2001).

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

Para avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação, faz-se uma varredura com uso de microsonda entre dois braços dendríticos primários adjacentes, passando por toda a região interdendrítica, ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada (Garcia, 2001). A evolução do perfil de soluto durante a solidificação na interface sólido/líquido é comumente abordada por modelos existentes na literatura como, por exemplo, a equação de Scheil.

A literatura mostra que esses modelos de não-equilíbrio conseguem fazer uma previsão bastante razoável do perfil de soluto para taxas moderadas de resfriamento. Por outro lado, têm sido observados alguns desvios para outras condições de solidificação (Su, 1998).

Peças formadas com estruturas completamente dendríticas apresentam parâmetros estruturais denominados espaçamentos interdendríticos primários e secundários que, juntamente com produtos segregados, porosidade e contornos de grão, conforme representação esquemática da Figura 2.9, caracterizam um arranjo estrutural responsável pelas características mecânicas resultantes.



Figura 2.9 - Representação esquemática de microestrutura de fundidos.

Os espaçamentos dendríticos dependem das condições térmicas durante o processo de solidificação, daí a importância de se poder contar com uma forma quantitativa que permita expressar essa interdependência. A taxa de resfriamento pode ser correlacionada com as variáveis térmicas da solidificação, como velocidades de deslocamento de isotermas características (V_L) e gradientes térmicos (G_L), que, por sua vez, estão relacionados com parâmetros operacionais como temperatura de vazamento (T_v) e coeficientes de transferência de calor nas interfaces metal/molde (h_i) e molde/ambiente (h_{amb}).

A literatura mostra que os espaçamentos dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento. Dessa forma, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem na obtenção de produtos de melhor resistência mecânica, e é por esse motivo que pesquisadores procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura. Como exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores apresentam uma distribuição mais uniforme da segregação entre as ramificações celulares ou dendríticas, enquanto espaçamentos maiores podem exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização em tratamentos térmicos é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes, que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta das condições que controlam o desenvolvimento desses espaçamentos durante a solidificação.

Uma forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é através da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos, fundamentados nesses sistemas de solidificação (Okamoto-Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz-Fisher, 1981 /1984 /1986 /1989 /1992; Trivedi, 1984; Hunt-Lu, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997), desenvolvidos para examinar a influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Para espaçamentos interdendríticos primários, 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 estabelecem relações entre parâmetros estruturais e as variáveis térmicas de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.1):

$$(\lambda_{\rm C}, \lambda_1, \lambda_2) = \mathcal{C}(\mathcal{G}_{\rm L}, \mathcal{V}_{\rm L}, \overset{\bullet}{\mathcal{T}})^{-a} , \qquad (2.1)$$

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; Spitle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Billia *et al*, 1981; Tunca e Smith, 1988; Kirkaldy, Liu e Kroupa, 1995; Ding *et al*, 1996; Bouchard-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; Rocha *et al*, 2002 e 2003C; Feng *et al*, 1999; Çardili e Gündüz, 2000; Gündüz e Çardili, 2002; Drevet *et al*, 2000; Quaresma at al, 2000; Hengzhi *et al*, 2001; Osório e Garcia, 2002), $\lambda_{\rm C}$, 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 T é a taxa de resfriamento.A seguir são descritos alguns dos principais modelos teóricos para crescimento dendrítico.

2.5.1 - Espaçamentos Dendríticos Primários

É de se esperar que os espaçamentos primários dependam de variáveis térmicas de solidificação: $G_L e V_L$, ou do produto do gradiente pela velocidade de crescimento, ou seja da taxa de resfriamento (T = dT/dt). De fato, os inúmeros trabalhos na literatura apontam para este sentido, com λ_1 sendo correlacionado com estas variáveis tanto para situações de solidificação em condições transitórias quanto estacionárias de fluxo de calor.

As investigações experimentais com compostos orgânicos (Tewari e Chopra, 1992; Bouchard-Kirkaldy, 1996; Kirkaldy *et al*, 1995; Gandin *et al*, 1996; Ding *et al*, 1997; Kauerauf *et al*, 2001; Çardili *et al*, 2000; Trivedi, 2001; Ding e Tewari, 2002) demonstram que a força motriz para o ajuste dos espaçamentos dendríticos 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 a crescer como primário, exatamente para reduzir os espaçamentos de primeira ordem.

Os modelos teóricos desenvolvidos para condições de fluxo de calor transitório são:

a) Modelo de Hunt-Lu

Hunt e Lu (1996) desenvolveram um modelo numérico para predizer os espaçamentos dendríticos primários e a transição entre as estruturas em regime estacionário e transitório de extração de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade são levadas em consideração, tais como: a transferência de calor é assumida em um campo de

temperatura linear móvel; a energia de superfície na interface sólido/líquido foi incluída no sistema e; os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo que a difusão no sólido é desprezada.

O presente modelo é apresentado por intermédio de duas equações analíticas simplificadas, que são os resultados de um ajuste do modelo numérico e representam o raio da ponta da dendrita. Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados com resultados experimentais de espaçamentos primários, eles precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, cujos fatores representam os mínimos e máximos de uma faixa de valores. As expressões do modelo teórico de Hunt-Lu para espaçamentos dendríticos primários encontram-se apresentadas nas Equações de (2.2) a (2.4).

$$\lambda'_1 = 0.07798 \text{ V}'(a-0.75) (\text{V}' - \text{G}')0.75 \text{ G}' - 0.6028 ,$$
 (2.2)

em que,

$$a = -1,131 - 0.1555 \log 10 (G') - 0,007589 (\log 10 (G'))2, \qquad (2.3)$$

$$\lambda'_{1} = \frac{\lambda_{1} \Delta T}{\Gamma k_{0}}, G' = \frac{G_{L} \Gamma k_{0}}{\Delta T^{2}} e V' = \frac{V_{L} \Gamma k_{0}}{D_{L} \Delta T}.$$
(2.4)

Vários estudos experimentais descritos na literatura comparam seus resultados com o presente modelo sob condições de crescimento em regime estacionário de extração de calor para ligas de diferentes sistemas: Pb-Sb (Yu *et al*, 1999; O'Dell *et al*, 1999), Succinonitrila-acetona (Wan *et al*, 1997; Ding, *et al*, 1997), Al-Zn (Lin *et al*, 1999; Feng *et al*, 1999), Al-Cu (Gündüz e Çardili, 2002; Trivedi *et al*, 2001; Quaresma *et al*, 2000); Cu-Sn (Tiedje, 1996), Al-Si-Cu (Rios e Caram, 1997). Boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos têm sido obtidas. Entretanto, Gündüz e Çardili (2002) verificaram que, para ligas Al-Cu, esta boa concordância é restrita a valores intermediários, sendo que abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades o modelo não representa bem os resultados.

Rocha (2003B) mostra que o modelo de crescimento dendrítico de Hunt e Lu não apresenta boa concordância com os resultados experimentais observados para espaçamentos dendríticos primários, em estudo desenvolvido para o caso da solidificação vertical ascendente de ligas do sistema Sn-Pb. No entanto, boa concordância pôde ser observada no caso da liga Sn1,5%Pb, em que a solução proposta por Hunt e Lu, no seu limite superior, representa satisfatoriamente as medições experimentais.Em contrapartida, esse mesmo autor (Rocha, 2003C) observa que, para ligas Al-Cu, os resultados experimentais ficam entre os limites mínimo e máximo propostos por Hunt e Lu.

b) Modelo de Bouchard-Kirkaldy

Bouchard e Kirkaldy (1997) desenvolveram um modelo que denominaram de semiempírico, e que correlaciona o espaçamento dendrítico primário com as variáveis térmicas da solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, mas que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O modelo é apresentado pela equação (2.5):

$$\lambda_{1} = a_{1} \left(\frac{16C_{0}^{1/2}G_{0}\epsilon\Gamma D_{L}}{(1-k_{0})m_{L}G_{L}V_{L}} \right)^{1/2}$$
(2.5)

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

Este modelo foi comprovado experimentalmente em trabalho recente para ligas Al-Cu (Rocha, 2003C) solidificadas em regime transitório de extração de calor; porém, apresenta a tendência de superestimar os dados experimentais, quando utilizado o mesmo valor de a₁ sugerido por Bouchard-Kirkaldy.

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

Equação (2.1), isto é, quanto maior os valores desses parâmetros térmicos, menores serão os espaçamentos entre as ramificações dendríticas.

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores de λ_1 , existem controvérsias na literatura. Edvardsson (1976), Spittle e Lloyd (1979), por exemplo, afirmam que λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto, enquanto outros afirmam justamente o contrário. É o caso de Flemings (1974), Young e Kirkwood (1975), Okamoto e Kishitake (1975), Bouchard-Kirkaldy (1997). Rocha (Rocha,2003C) mostra que, para ligas hipoeutéticas Al-Cu, λ_1 pode ser considerado independentemente da concentração de soluto.

2.5.2 - Espaçamentos Dendríticos Secundários

Os espaçamentos secundários são normalmente correlacionados com o tempo local de solidificação t_{SL} (diferença entre o tempo de passagem da isoterma *liquidus* e o tempo de passagem da isoterma *solidus* por uma determinada posição), ou com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* V_L.

Da mesma forma como foi verificado para os espaçamentos dendríticos primários, os espaçamentos secundários são também influenciados fortemente pelas condições térmicas e constitucionais. A literatura mostra que os mesmos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento (\dot{T}) e aumentam com o aumento do tempo local de solidificação (t_{SL}). Ao contrário do espaçamento primário, onde existem controvérsias, todos os relatos da literatura apontam o espaçamento secundário diminuindo com o aumento do teor de soluto. De maneira geral, podese quantificar o espaçamento dendrítico secundário pela Equação (2.1) e pela seguinte expressão:

$$\lambda_2 = \mathcal{C}(t_{\rm SL})^{\rm a}.\tag{2.6}$$

Alguns modelos para crescimento dendrítico, aplicáveis tanto para solidificação em condições de regime transitório quanto estacionário, destacam-se na literatura:

a) Kirkwood

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

$$\lambda_2 = 5.0 (Mt_{SL})^{1/3} , \qquad (2.7)$$

em que,

$$M = -\frac{\Gamma D}{(1 - k_o)m_L(C_E - C_o)} ln\left(\frac{C_E}{C_o}\right).$$
(2.8)

b) Bouchard-Kirkaldy

Bouchard e Kirkaldy estabelecem uma expressão, dada por:

$$\lambda_{2} = 2\pi a_{2} \left[\frac{4\sigma_{SI}}{C_{0}(1-k_{0})^{2}L_{V}} \left(\frac{D_{L}}{V_{L}} \right)^{2} \right]^{1/3} , \qquad (2.9)$$

em que 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, não previstos na formulação desse modelo, podendo variar de 4 até 11, conforme o sistema binário analisado.

Esse modelo faz uma abordagem teórica 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 .

2.6 - Correntes Convectivas e Estrutura Dendrítica

A convecção do metal líquido atua principalmente quando o metal é vazado no interior do molde, ocorrendo a dissipação desse movimento forçado ainda antes do progresso significativo da solidificação. Essa agitação do líquido pode ter conseqüências, tais como aprisionamento de gases, formação de óxidos, erosão do molde e pode ter influência significativa sobre a estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2001).

Conceitualmente, podem ser definidos dois tipos de fluxos convectivos: *i.*) Fluxo térmico – um elemento do fluido perto da região quente irá aumentar seu volume e, por conseguinte, diminuir sua massa específica. Da mesma forma, um elemento na região fria terá seu volume diminuído e sua massa específica aumentada; e *ii.*) Fluxo constitucional – fluxos similares aos térmicos são causados por diferenças na composição do fluido. A massa específica de um líquido depende da quantidade de material que é nele dissolvido. As diferentes massas específicas dentro de um líquido resultarão em forças que produzirão um fluxo convectivo constitucional.

Existem estudos que analisam os efeitos da convecção interdendrítica, bem como a influência da direção de crescimento nos espaçamentos dendríticos (Hui, 2002; Burden, 1976; Dupouy, 1989; Li e Beckermann, 1999). Para investigar os efeitos do fluxo de soluto e da direção de solidificação no crescimento dos espaçamentos dendríticos primários, Burden (1976) conduziu experimentos com um sistema de cloreto de amônia (solvente) e água (soluto). No caso do crescimento descendente, o líquido, mais leve e rico em água, tende a fluir ascendentemente e preencher os espaços interdendríticos. Já no caso de crescimento ascendente, o líquido interdendrítico tende a fluir para a região líquida da amostra.

Os espaçamentos primários para o crescimento descendente apresentaram valores maiores que aqueles observados no caso do crescimento ascendente. Hui (2002), por sua vez, relata um decréscimo da média dos espaçamentos dendríticos primários, bem como um maior desarranjo da estrutura dendrítica final, justificado pela convecção interdendrítica durante a solidificação direcional de ligas de Pb-Sb (Hui, 2002). Nesses trabalhos, a solidificação foi conduzida em condições estacionárias de fluxo de calor.

Dupouy (1993) obteve resultados experimentais para ligas de Al-Cu, solidificadas em condições de ausência de gravidade, ou seja, as amostras foram solidificadas no espaço em ambiente livre de convecção. Os espaçamentos primários obtidos foram de 2 a 5 vezes maiores que aqueles observados em amostras solidificadas na terra, na presença de convecção natural.

Cahoon (1998) também avalia as modificações microestruturais durante a solidificação da liga Al 4%Cu em ambiente de microgravidade. Em concordância com os demais trabalhos existentes, os lingotes solidificados no espaço apresentaram espaçamentos dendríticos primários 40% maiores que aqueles solidificados sob a ação da gravidade.

Diversos estudos foram realizados por meio da utilização de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente para a solidificação de ligas Al-Cu, Al-Si e Sn-Pb (Spinelli, 2004A; Spinelli, 2004B; Spinelli, 2005). Nessa condição de solidificação ocorrem correntes convectivas, tanto por diferenças de temperatura no líquido quanto por diferenças de concentração no líquido interdendrítico. Após a determinação das equações experimentais de crescimento para a solidificação descendente, realizou-se uma análise comparativa dos resultados com aqueles obtidos para solidificação vertical ascendente de ligas de mesma composição. A comparação das condições opostas mostra que o efeito convectivo é o responsável por uma sensível redução dos espaçamentos dendríticos primários, da ordem de 2 a 3 vezes.

Capítulo 3

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Análise Experimental

Na sequência, descrevem-se as etapas da análise experimental deste trabalho:

- 1. Obtenção das ligas do sistema binário Al-Si;
- 2. Obtenção de lingotes solidificados unidirecionalmente;
- 3. Registro das curvas de resfriamento das ligas;
- 4. Determinação do tempo de passagem das isotermas *solidus* e *liquidus* por posições específicas;
- 5. Análise da macroestrutura;
- 6. Análise da microestrutura e medição dos espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e secundários (λ_2);
- 7. Determinação das equações experimentais de (λ_1) e (λ_2) = f (posição);
- 8. Determinação das equações experimentais de $(\lambda_1) e (\lambda_2) = f$ (tempo local de solidificação);
- 9. Determinação do coeficiente de transferência de calor h_i;
- 10. Ensaio de tração para determinação relação entre limite de resistência à tração ($\sigma_{máx}$), limite de escoamento (σ_e) e espaçamentos dendríticos;
- 11. Determinação dos espaçamentos dendríticos; e
- 12. Determinação das variáveis térmicas experimentais de solidificação, como: gradientes térmicos, taxas de resfriamento, velocidade das isotermas, para cada liga.

O fluxograma representativo destas etapas é apresentado na Figura 3.1.



Figura 3.1 - Fluxograma dos procedimentos experimentais.

3.2 – Aparato Experimental de Uso Comum.

3.2.1 - Acessórios e Equipamentos para Obtenção das Ligas



Figura 3.2 - (a) Balança digital, utilizada para pesagem dos materiais para obtenção das ligas; (b) Cadinho de carbeto de silício; e (c) Forno elétrico utilizado na fusão das ligas.

Balança Digital [Figura 3.2] (a) modelo AS 5000, carga máxima 5000g e carga mínima 0,25 g, utilizada para a pesagem dos materiais usados na fabricação das ligas.

Cadinho de Carbeto de Silício [Figura 3.2] (b) modelo AS 6 da Carbosil, revestido internamente com camada de suspensão à base de alumina, na especificação Carborundum modelo QF – 320, para evitar contaminação do banho de metal líquido.

Forno Tipo Mufla [Figura 3.2] (c) marca Brasimet, temperatura máxima 1300 °C, com interior revestido de placas refratárias e controle processado de temperatura.



Figura 3.3 - (a)vista da cavidade de vazamento, sem a tampa de isolação superior e (b) com a tampa de isolação.

Cavidade de Vazamento [Figuras 3.3 e 3.4], montada com placas de material cerâmico isolante e um bloco em aço. O bloco em aço, denominado molde, foi obtido por fresamento de peça de aço SAE 1010, seguido de lixamento até lixa 400 mesh, sendo que a face de contato com o metal foi lixada até lixa 600 mesh. No conjunto, a função do bloco em aço é atuar como elemento de absorção e dispersão da carga térmica liberada pelo metal líquido



Figura 3.4 - Desenho esquemático da cavidade de vazamento.

3.2.2 - Acessórios e Equipamentos Para Controle das Temperaturas



Figura 3.5 - (a) Equipamento de aquisição de dados; e (b) Tela representativa do software Almemo utilizado no registro das temperaturas envolvidas nos experimentos.

(b)

Termopares: os tipos de termopares usados são identificados por letras segundo a I.S.A (Instrument Society of América) e adotado como padrão americano na ANSI C96 – 1964. As temperaturas foram registradas com o auxílio de termopares tipo K de diâmetro 1,0 mm posicionado no molde e 1,5 mm no metal.

Tipo K: Chromel (+) – Alumel (-) Faixa de utilização: (0 a 1260) $^{\circ}$ C = (0,000 a 50,990) mV Potência termoelétrica: (4,04 mV / 100 $^{\circ}$ C)

(a)

Equipamento de Aquisição de Dados [Figura 3.5] (a) marca ALMEMO, modelo 2390-8 E, com possibilidade de programação de leitura simultânea em até nove (9) canais de entrada.

AMR-Software [Figura 3.5] (b) ALMEMO Data-Control, utilizado para acompanhar, registrar e armazenar os dados obtidos pelos termopares durante o processo de solidificação, além de possibilitar uma monitoração *on-line* dos dados medidos.

3.2.3 - Utensílios Operacionais

Conjunto de Equipamentos Operacionais [Figura 3.6] utilizados no processo de solidificação das ligas.



Figura 3.6 - Conjunto de equipamentos utilizados para solidificação unidirecional das ligas metálicas do sistema binário Al-Si: (a) Registrador de dados ALMEMO; (b) microcomputador para registro das temperaturas, e (c) corte longitudinal da cavidade de vazamento, com indicação da localização e profundidade dos termopares.

Haste em aço inoxidável SAE 310, revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização do banho por agitação.

Espátula em aço inoxidável SAE 310, revestida com suspensão à base de alumina para retirada, antes do vazamento, da camada de óxido formada na superfície livre do banho.

Garra metálica, utilizada para introduzir e/ou retirar os cadinhos de dentro do forno durante as operações de fusão e vazamento do metal.

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

3.3 - Elaboração das Ligas em Estudo

Para a elaboração das ligas de Al 5%Si e Al 9%Si, foram utilizadas matérias-primas consideradas comercialmente puras, sendo os resultados das análises químicas do alumínio e do silício apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Análise química por fluorescência de raios X dos materiais utilizados na	preparação das ligas
Al-Si realizada na Unicamp.	

Metal	Composição Química [% em peso]							
	Al	Fe	Ni	Si	Р	Ca	Ti	Zn
Al	resto	0,136	0,007	0,103	-	0,016	-	0,008
Si	0,109	0,316	0,010	resto	0,010	0,021	0,045	-

A seguir, são descritas as etapas seqüenciais para a obtenção das ligas:

• pesagem dos materiais (Al e Si) para a composição das ligas;

- revestimento dos cadinhos de carbeto de silício com uma suspensão à base de alumina;
- fusão da massa de alumínio em forno mufla de resistência, [Figura 3.7];



Figura 3.7 - Vista do forno.



Figura 3.8 - Cadinho.

- adição do silício em pequenos pedaços, com diâmetros médios entre 5 e 15mm, agitando o banho até sua completa dissolução;
- retirada da escória da superfície do banho;
- verificação da composição química por análise térmica; e
- homogeneização do metal líquido e obtenção de amostra [Figura 3.8] para análise química.

3.3.1 - Confirmação da Concentração de Si nas Ligas Hipoeutéticas Al – Si, pelo Método de Perfil Térmico

Para a confirmação da concentração do teor de silício nas ligas, torna-se necessária a verificação das temperaturas *liquidus* e *solidus* (T_L e T_S , respectivamente). A metodologia adotada para a confirmação das ligas foi a da comparação com o diagrama de fases do sistema Al – Si (Metals Handbook N^o8 – 8 ^a edição), [Figura 3.9]. A Figura 3.10 apresenta uma ampliação do diagrama de fases para melhor caracterização das temperaturas *liquidus*.



Figura 3.9 - Diagrama de fases do sistema Al–Si [Metals Handbook Nº8 – 8 ª edição].



Figura 3.10 – Detalhe do diagrama de fases, apresentando a seqüência esquemática para confirmação da liga [Peres, 2001]

Para obtenção dos perfis térmicos das ligas Al 5%Si e Al 9%Si, após elaboração e homogeneização, elas são levadas a uma temperatura superior à temperatura *liquidus*. O material contido nos cadinhos é retirado do forno. Coloca-se uma vedação no topo do cadinho, feita de material isolante à base de sílica, no intuito de se evitar ao máximo a fuga de calor para o ambiente, e com isso permitir uma solidificação mais lenta, para que se tenha uma condição mais próxima possível da condição de equilibrio. Mergulha-se um termopar, previamente aferido, através de um orifício feito na vedação colocada no topo do cadinho, para possibilitar a monitoração e registro das transformações térmicas de cada liga. Os dados obtidos pelo equipamento de aquisição são então armazenados, possibilitando uma posterior construção gráfica das curvas de resfriamento de cada liga. A partir das temperaturas de transformação *liquidus* e *solidus*, obtidas dos gráficos, confirma-se o teor de soluto da liga elaborada.

Na Figura 3.11 apresentam-se as curvas de resfriamento, obtidas através dos dados do registrador ALMEMO, para as ligas Al 5%Si e Al 9%Si.



Figura 3.11 - Curvas experimentais de resfriamento das ligas Al-Si analisadas.

Para confirmação da composição química foram retiradas amostras das ligas Al 5%Si e Al 9%Si que, na análise por espectrometria de RX, apresentaram valores de 4,45% e 9,37% em peso de Si, respectivamente.

3.4 - Procedimento Experimental para a Obtenção dos Tempos de Passagem das Isotermas por Posições Específicas

Nessa etapa, objetiva-se determinar o tempo de passagem das isotermas *solidus* e *liquidus* pelas posições específicas do sistema experimental construído. A isoterma *liquidus* corresponde ao conjunto de pontos onde se localizam, num determinado instante, as pontas da dendritas formadas no metal líquido, devido à instabilidade criada na interface sólido/líquido. A isoterma *solidus*, por sua vez, irá caracterizar o conjunto de pontos que delimita as raízes das dendritas, como pode ser visto na Figura 3.12.





A determinação das variáveis térmicas de solidificação é baseada no mapeamento térmico dos lingotes obtidos no aparato experimental de solidificação, descrito anteriormente. Para ambas as ligas, foram monitoradas temperaturas no metal em seis posições, respectivamente a 3, 13, 23, 33, 43 e 53 mm a partir da interface metal/molde, possibilitando o levantamento das curvas de resfriamento. Os procedimentos operacionais são descritos a seguir:

- revestimento do cadinho de carbeto de silício com massa refratária (QF-180 Carborundum) à base de alumina;
- montagem do sistema experimental e posicionamento dos termopares, sendo importante mencionar que, antes de todos os experimentos, devido à presença de uma fina camada de oxidação, as superfícies do bloco sempre foram lixadas para garantir a mesma emissividade e, pela mesma razão, sempre foi limpo o furo para posicionamento do termopar no bloco em aço. É importante ressaltar que os termopares colocados no metal foram posicionados de maneira que não ficassem colineares [Figura 3.13], com o objetivo de influir o menos possível na direção do fluxo de calor;



Figura 3.13 - Vista de topo do aparato experimental mostrando o posicionamento dos termopares na cavidade de vazamento.

• as ligas anteriormente obtidas, conforme seção 3.3 deste capítulo, com as composições químicas confirmadas, foram levadas ao forno e mantidas a uma temperatura superior às respectivas temperaturas *liquidus*;

- os cadinhos foram retirados do forno e as ligas foram agitadas com a haste de aço inoxidável, para homogeneização;
- injetou-se argônio, com uma vazão de 2 L/min., por um período mínimo de 5 minutos, com a finalidade de remoção dos gases contidos na liga;
- a injeção de argônio foi interrompida quando a temperatura da liga atingiu aproximadamente 5 °C acima da temperatura prevista para vazamento;
- com a espátula em aço inoxidável revestida em alumina, retirou-se a camada de escória formada na superfície do banho;

• momentos antes do vazamento ligou-se o equipamento de aquisição de dados para o registro dos fenômenos térmicos. Na tabela 3.2 são mostradas as temperaturas de vazamento das ligas;

Tabela 3.2 - Temperaturas <i>solidus , liquidus ,</i> temperatura de vazamento e intervalo de solidificação das li _s	gas
estudadas.	

Ligas	Τ _L (°C)	Ts (°C)	Tv (°C)	T _L -Ts (°C)
Al 5%Si	632	577	695	55
Al 9%Si	604	577	665	27

• ao atingir uma temperatura 10% acima da temperatura *liquidus*, as ligas foram vertidas na cavidade de vazamento, obtendo-se lingotes conforme mostrado na Figura 3.14; e



Figura 3.14 - Lingotes de Al-Si.

• a partir dos registros de dados, obtiveram-se as curvas de resfriamento de cada liga, como as apresentadas na Figura 3.11.

3.5 - Procedimentos Experimentais para Caracterização das Estruturas de Solidificação

3.5.1 - Análise Macrográfica

A partir dos lingotes solidificados, procedeu-se à preparação para a caracterização macroestrutural, que é descrita na seqüência:

- para verificação da existência e quantificação da extensão da região colunar induzida pelas condições de solidificação, realizaram-se macrografias, conforme procedimento descrito a seguir, nas laterais de todos os lingotes, obtendo-se aproximadamente a mesma extensão da zona colunar; e
- os lingotes foram seccionados em camadas, conforme pode observar-se na Figura 3.15, lixados com lixas de granulação 100 a 400 mesh. O ataque químico é composto de uma solução 5 ml HF, 30 ml HNO₃, 60 ml HCl e 5 ml H₂O.



Figura 3.15 - Lingote cortado em camadas.

3.5.2 - Análise Micrográfica - Determinação dos Espaçamentos Dendríticos

De lingotes obtidos conforme descrito anteriormente, um por liga estudada, foram extraídas amostras da parte central, para análise microestrutural, conforme ilustrado nas Figuras 3.16 e 3.17.



Medidas em mm

Figura 3.16 - Ilustração esquemática da retirada das amostras para análise metalográfica.







Figura 3.17 - Fotos: (a) retirada da amostra para micrografia; e (b) amostra retalhada para embutimento e observação por técnica de microscopia óptica.

As amostras foram mapeadas, devidamente identificadas conforme as posições dentro do lingote a partir da interface metal/molde, sendo a seguir retalhadas [Figura 3.18], embutidas, lixadas com lixas de granulação de 100 a 1200 mesh, aplicado polimento com pasta de diamante de 6 μ m e 1 μ m e posterior ataque químico para revelar a microestrutura com solução de 5% de HF.



Figura 3.18 - Representação esquemática da retirada das amostras da região central adotada para análise (a) seccionamento longitudinal para quantificação de EDS; e (b) seccionamento transversal para quantificação de EDP.

As medidas dos espaçamentos dendríticos primários (EDP ou λ_1) e secundários (EDS ou λ_2) foram realizadas utilizando-se o software Leica Quantimet Q500 MC (Leica Imaging Systems Ltd. Cambridge, Inglaterra), interconectado ao microscópio óptico Neophot -32. [Figura 3.19] (Carl Zeiss, Esslingen, Alemanha).



Figura 3.19 - Microscópio óptico Neophot - 32.

Os valores de λ_1 foram medidos sobre a secção transversal (perpendicular ao fluxo de calor) do corpo de prova. O método utilizado para quantificar os valores destes espaçamentos foi o método do triângulo, esquematizado na Figura 3.20 (a), utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das dendritas. (Gündüz, 2002). Foram executadas no mínimo 20 medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de dispersão.

Os valores de λ_2 foram medidos sobre a secção longitudinal à direção do fluxo de calor, conforme esquema da Figura 3.20 (b), medindo a extensão entre o centro de um braço determinado até outro centro alinhado com o primeiro.

O espaçamento expressa a razão entre essa dimensão total e o número de distâncias centro a centro percorridas.



Figura 3.20 - (a) Representação para medidas dos espaçamentos dendríticos primários utilizando-se o método do triângulo [Gündüz 2002]; (b) medidas dos espaçamentos dendríticos secundários.

Os valores de λ_1 e λ_2 obtidos foram correlacionados com as posições de leitura ao longo do lingote. No cálculo dos espaçamentos dendríticos conforme modelos da literatura, foram utilizadas as propriedades físicas, termofísicas e fatores de calibração, dados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Propriedades físicas, termofísicas e fatores de calibração, utilizados nos modelos teóricos aplicados as ligas do sistema binário Al-Si (Zhu M. F, et al 2001; Bouchard D. and Kirkaldy J. S., 1997; Moujekwu, 1995)

Propriedades	Simbologia	Unidade	Al 5%Si	Al 9%Si
Coeficiente Gibbs-Thomson	Г	mm.K	9 E -5	9 E -5
Parâmetros característicos	Go E	K.mm ⁻¹	360	360
Difusividade soluto no líquido	D	$mm^2.s^{-1}$	3 E -3	3 E -3
Inclinação da linha <i>liquidus</i>	m	K/%	-6	-6
Coef. partição do soluto	ko	-	0,13	0,13
Composição nominal da liga	Co	%	5	9
Superaquecimento	ΔΤ	°C	63	60
Fator de calibração para	a_1	-	250	250
$EDP(a_1) e EDS(a_2)$				
Bouchard-Kirkaldy	a ₂	-	9	9
Temperatura liquidus da liga	T_{L}	°C	632	604
Hunt-Lu máximo/mínimo	A	-	4 - 2	4 - 2

3.6 - Procedimentos para Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor (h_i)

O aparato para obtenção de dados para a determinação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h_i) foi o mesmo mostrado na Figura 3.6. Após o término da solidificação, os resultados térmicos obtidos foram utilizados para a determinação do coeficiente de transferência de calor h_i , pelo método do confronto de perfis térmicos simulados fornecidos por um modelo de diferenças finitas e os correspondentes perfis experimentais (Santos,1997). Para a simulação, são admitidas as seguintes condições:

- propriedades termofísicas variando com a temperatura dentro da região sólido/líquido;
- propriedades constantes para o metal sólido e metal líquido;
- unidirecionalidade de extração de calor; e
- ausência de convecção térmica no líquido.

Para as simulações numéricas necessárias à determinação do coeficiente de transferência de calor metal/molde h_i, são utilizadas as propriedades termofísicas apresentadas na Tabela 3.4.

Propriedades	Al	Si	Al 5%Si	Al 9%Si	Aço SAE1010
$K_{S} [W.m^{-1}.K^{-1}]$	222	141	109	81	46
$K_{L} [W.m^{-1}.K^{-1}]$	92	430	90	88	
C ₈ [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	1123		991	963	527
C _L [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	1086		1082	1078	
ρ ₈ [kg.m ⁻³]	2550	2330	2690	2670	7860
ρ _L [kg.m ⁻³]	2380	2530	2389	2399	
L (J. kg ⁻¹)	385000		393083	405548	
T _F [°C]	660	1414			
T _L [^o C]	-	-	632	604	
T _E [^o C]	-	-	577	577	
k ₀	-	-	0,13	0,13	

Tabela 3.4 - Propriedades termofísicas utilizadas para os ensaios (Griffiths, 2000; Gandin, 2000; Moujekwu, 1995).

3.7 - Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas do processo são determinadas após a obtenção dos perfis de temperaturas e de acordo com o seguinte procedimento:

3.7.1 - Tempos de Passagem da Isoterma Liquidus (t_L)

Os resultados dos pares ordenados, posição e tempo (P,t), obtidos a partir do procedimento experimental permitem, que sejam traçados gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* com o tempo. As funções P = f(t) são obtidas a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento de cada posição dos termopares (P), ou seja, a partir da T_L da liga analisada traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos, conforme apresentado na Figura 3.20. Através das intersecções dessa reta com as respectivas curvas de resfriamento, em cada uma das seis posições, obtêm-se os tempos correspondentes. Esses tempos definem-se como sendo os tempos de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição monitorada pelo termopar.

3.7.2 - Velocidade de Deslocamento da Isoterma Liquidus (VL)

As velocidades experimentais de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), para todas as ligas, são determinadas pela derivada da função P = f(t), isto é V_L = $\frac{dP}{dt}$.

3.7.3 - Taxas de Resfriamento (T)

As taxas de resfriamento (\dot{T}) , para cada posição dos termopares, são obtidas experimentalmente a partir da intersecção da reta de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t}$, procedimento utilizado por Okamoto - Kishitake (1975).

3.7.4 - Gradientes Térmicos

Os gradientes térmicos à frente da isoterma *liquidus* podem ser obtidos a partir dos valores experimentais da velocidade e da taxa de resfriamento, pela relação $\dot{T} = G_L V_L$.



Figura 3.21 - Esquemas representativos para determinação de $V_{\rm L}$ e $\,T$.

3.7.5 - Determinação do Limite de Resistência à Tração ($\sigma_{máx.}$) e do Limite de Escoamento (σ_e)

Para a obtenção das características mecânicas, de três lingotes por liga, obtidos conforme procedimento experimental já relatado, foram retirados corpos de prova para ensaio de tração em posições, conforme mostrado na Figura 3.22a.



(a)

(b)



Na Tabela 3.5 é exibida a relação entre o posicionamento dos corpos de prova e as distâncias relativas à interface metal/molde.
Tabela 3.5 - Relação entre o posicionamento dos corpos de prova e a distância relativa à interface

metal/molde

Posição do	Distância Relativa
Corpo de Prova*	à Interface Metal/Molde
1	6,5 mm
2	9,5mm
3	14,5mm
4	21,5mm
5	24,5mm
6	29,5mm
7	36,5mm
8	39,5mm
9	44,5mm
10	51,5mm
11	54,5mm
12	59,5mm
13	66,5mm
14	69,5mm
15	74,5mm
16	81,5mm
17	84,5mm

Por exemplo, a Posição 8 apresenta uma distância de 39,5mm a partir da interface metal/molde até o eixo do centro geométrico do corpo de prova. Depois das operações de usinagem, realizados em conformidade com a norma ASTM E8M, os corpos de prova tomaram a forma esquemática vista na Figura 3.23. Os ensaios de tração foram executados segundo norma NBR 6152 e ASTM E8M, utilizando-se a máquina de ensaios MTS – Test Star II (Figura 3.22b), com uma velocidade de ensaio em torno de 2 mm/s. Para cada uma das dezessete posições, foram utilizados três corpos de prova. Assim, os valores do limite de resistência à tração e limite de escoamento representam uma média dos valores obtidos.



Figura 3.23 - Desenho ilustrativo dos corpos de prova conforme ASTM E 8M e ABNT- NBR 6152-1980.



Figura 3.24 - Corpos de prova fraturados.

Os resultados das cargas aplicadas e respectivas deformações até o rompimento dos corpos de prova [Figura 3.24] foram obtidos por intermédio de software interconectado à máquina de ensaios.

Na Figura 3.25 são apresentadas as curvas resultantes de ensaio de tração realizado em corpos de prova retirados nas posições 1 e 5, bem como as correspondentes estruturas de solidificação.



Figura 3.25 - Curvas de tensão - deformação e estruturas de solidificação.

Capítulo 4

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Curvas de Resfriamento das Ligas

As Figuras 4.1.(a) e (b) apresentam as curvas de resfriamento das ligas Al 5%Si, Al 9%Si e aquecimento do molde, obtidas experimentalmente por intermédio do vazamento e registro da variação da temperatura em função do tempo, utilizando-se equipamentos, sistema experimental e procedimentos detalhados no capítulo 3. As curvas correspondem aos termopares posicionados no molde e em seis posições específicas na cavidade de vazamento.



Figura 4.1(a) – Curva experimental de resfriamento da liga Al 5%Si e aquecimento do molde.



Figura 4.1(b) – Curva experimental de resfriamento da liga Al 9%Si e aquecimento do molde.

4.2 – Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (hi)

Para a determinação do coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde (h_i), foi utilizado o método do confronto de perfis térmicos experimentais com as previsões teóricas fornecidas por um modelo de diferenças finitas, que simula as condições de solidificação, modelo desenvolvido por Spim e Garcia (2000 A e B). Foram utilizados os registros dos históricos térmicos experimentais de 2 termopares, um posicionado no molde a 3mm da interface metal/molde e outro no metal a 13mm dessa mesma interface. As Figuras 4.2.(a) e (b) apresentam as curvas de resfriamento do metal e aquecimento do molde, curvas essas experimentais e simuladas numericamente, com a respectiva expressão de correlação entre h_i e o tempo.



Figura 4.2(a) -Curvas experimentais e simuladas de resfriamento da liga e aquecimento do molde para a liga Al 5%Si.



Figura 4.2 (b) - Curvas experimentais e simuladas do resfriamento da liga e aquecimento do molde, para a liga Al 9%Si.

Na comparação dos perfis térmicos experimentais com os resultados, simulados via computador e obtidos pelo método numérico, nota-se que, nos instantes iniciais, existe um certo distanciamento teórico/experimental. Isso é devido ao método de vazamento, que produz um nível de turbulência térmica nos instantes iniciais da solidificação, o que pode ser detectado nos ensaios realizados. No perfil gerado pelo modelo numérico isso não ocorre, pois ele apenas considera o preenchimento instantâneo da cavidade do molde.

A Figura 4.3 apresenta as curvas de valores transitórios do coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) para as ligas analisadas. Nota-se que há um aumento no perfil de h_i com a diminuição do teor de silício da liga, o que concorda com a tendência observada por Muojekwu et al (Muojekwu, 1995) e Peres (Peres, 2004).



Figura 4.3 - Evolução dos coeficientes de transferência de calor metal/molde.

De maneira geral, o coeficiente h_i apresenta no início do processo de solidificação uma variação brusca na curva representativa de seu comportamento, resultando em valores elevados, devido ao melhor contato térmico metal líquido e molde. Com a evolução da solidificação e conseqüente formação do *gap*, os valores desse coeficiente vão rapidamente decrescendo.

Analisando-se pela Figura 4.3 o comportamento dos coeficientes h_i , infere-se, pelos maiores valores iniciais de h_i , que a liga Al 5%Si apresenta uma melhor molhabilidade do que a liga Al 9%Si.

4.3 - Tempo de Passagem das Isotermas por Posições Específicas

A partir dos registros das curvas de resfriamento apresentadas nas figuras da seção 4.1, é possível determinar perfis que correlacionam o tempo de passagem da ponta e raiz da dendrita, em relação às posições específicas em que se encontram posicionados os termopares.

Os tempos experimentais são obtidos a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) e *solidus* (T_S) com as curvas de resfriamento, para cada posição dos termopares. As Figuras 4.4 (a), (b), (c) e (d) apresentam os resultados experimentais do deslocamento da isoterma *liquidus* e *solidus* para cada uma das ligas



Figura 4.4 - Deslocamento das isotermas *liquidus* (a), (b) e solidus (c), (d).



Figura 4.5 - Tempo de passagem da isoterma *liquidus* por uma posição (P) da interface metal/molde em função do tempo (t) para as ligas Al 5%Si e Al 9%Si.

A Figura 4.5 apresenta, para ambas as ligas, os pontos experimentais da isoterma *liquidus* com o tempo [P = f(t)]. Observa-se nessa figura um aspecto particularmente interessante no que diz respeito à evolução das isotermas *liquidus* para as composições examinadas nesse trabalho. Apesar de os valores da difusividade térmica e a temperatura *liquidus* das ligas diminuirem com o aumento do teor de Si, parece haver uma compensação entre estes parâmetros térmicos e o coeficiente h_i, que acaba por conduzir a uma evolução semelhante da solidificação, fazendo com que uma única lei de deslocamento da isoterma *liquidus* possa representar as duas composições. Fato semelhante é observado por Peres (Peres, 2004).



Figura 4.6 - Representação dos tempos locais de solidificação.

Representam-se na Figura 4.6 os tempos locais de solidificação (t_{SL}), para as ligas estudadas, e verifica-se que, com o aumento do teor de soluto da liga, diminuem os valores de t_{SL} para uma mesma posição, parcialmente como reflexo da diminuição dos intervalos de solidificação. Cabe ressaltar a influência de h_i nos valores de t_{SL} , principalmente para as posições mais próximas da interface metal/molde.

4.4 - Velocidade da Isoterma Liquidus (VL)

As velocidades (V_L) experimentais são determinadas por meio da derivada da função P = f(t) obtida experimentalmente, isto é, $V_L = dP/dt$. Observa-se pelos gráficos das Figuras 4.7a e 4.7b a diminuição da velocidade da isoterma *liquidus* para as posições mais afastadas da interface metal/molde. Os resultados experimentais são comparados com as previsões teóricas de um modelo analítico de solidificação (Garcia, Clyne e Prates, 1979) evidenciando uma boa concordância [Figura 4.7c]. Como reflexo dos resultados observados na Figura 4.5, uma única lei de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* representa a cinética de solidificação de ambas as composições examinadas nesse trabalho.



Figura 4.7 - Velocidade da isoterma liquidus em função da posição para as ligas Al-Si.

4.5 - Determinação das Taxas de Resfriamento (T)

As taxas de resfriamento foram determinadas considerando-se os dados térmicos coletados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* por cada termopar. A Figura 4.8 apresenta a consolidação das curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Al-Si solidificadas conforme descrito anteriormente. Vê-se que uma única curva permite também representar a evolução da taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* durante a solidificação, para ambas as composições. Observa-se também a diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/molde.



Figura 4.8 - Taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde.

4.6 - Estruturas de Solidificação - Macroestruturas

As macroestruturas das ligas Al 5%Si e Al 9%Si são apresentadas na Figura 4.9. Essas ligas foram solidificadas unidirecionalmente na forma horizontal em molde descrito anteriormente, e vazadas com 10% de superaquecimento, apresentando perfís transitórios de coeficiente de transferência de calor metal/molde, dados respectivamente por $h_i = 5200 (t)^{-0.17}$ e $h_i = 2600 (t)^{-0.17}$. Observa-se a ocorrência de estruturas colunares e equiaxiais, com a transição colunar/ equiaxial (TCE) surgindo bruscamente sem a evidência de aparecimento de uma região gradual de transição, na Figura 4.9b (Al 9%Si). Já para a liga Al 5%Si (Figura 4.9a), a convecção forçada decorrente do vazamento, associada às correntes de convecção de origem constitucional (Dupouy, 1993, Spinelli 2004 (A e B), parecem ter afetado as condições de crescimento, tornando-o heterogêneo. Não se consegue distinguir com clareza uma linha horizontal que possa caracterizar a TCE, mas sim uma região compreendida entre as duas horizontais em que a transição estrutural ocorre. As taxas críticas de resfriamento na TCE são de mesma ordem de grandeza daquelas observadas por Peres para ligas Al-Si em trabalho prévio (Peres, 2004).



Figura 4.9 - Macroestruturas de lingotes das ligas Al Si: Al 5%Si (a) e Al 9% Si (b).

4.7 - Estruturas de Solidificação - Microestruturas

As microestruturas típicas, observadas ao longo das secções transversais e longitudinais das ligas hipoeutéticas do sistema binário Al-Si, são apresentadas nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente . As microestruturas foram obtidas nas posições 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60mm, a partir da interface metal/molde.

4.7.1 - Espaçamentos Dendríticos Primários (λ₁)

Na Figura 4.10, nas micrografias correspondentes à liga com menor teor de soluto, pode-se verificar que, com as taxas de resfriamento mais altas nas primeiras posições, os ramos dendríticos primários não são perceptíveis, enquanto que, para as posições mais afastadas da interface metal/molde, estes ramos estão mais visíveis, tendo em vista as condições relativamente mais intensas de segregação. Nas micrografias correspondentes à liga de maior teor de soluto, observa-se que os espaçamentos dendríticos são nítidos desde as primeiras posições, tornando-se cada vez maiores ao longo da solidificação.



Figura 4.10 - Microestruturas dendríticas – secção transversal: na interface, 5, 10 e 20 mm a partir da interface metal/molde.



Figura 4.11 - Microestruturas dendríticas – secção longitudinal: a 30, 40, 50 e 60mm a partir da interface metal/molde.

Utilizando-se de equipamentos e métodos descritos no Capítulo 3, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos primários em posições específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.12, podendo-se notar que, quanto maior o teor de soluto, maior o EDP, para uma mesma posição a partir da interface. Para cada valor de λ_1 , as dispersões observadas são características do tipo de vazamento e solidificação utilizados, onde é forte a influência das correntes convectivas.



Figura 4.12 - Espaçamentos dendríticos primários a partir da interface metal/molde.

A Figura 4.13 apresenta a correlação entre a taxa de resfriamento e os espaçamentos dendríticos primários para as duas ligas examinadas experimentalmente. Os pontos representam os valores experimentais médios para cada posição a partir da interface metal/molde, enquanto que a linha reta representa uma lei experimental que caracteriza o conjunto de pontos experimentais. Nota-se que, no início da solidificação, encontram-se valores elevados de taxas de resfriamento próximo à interface metal/molde, similares às de um molde refrigerado

(Peres 2004), seguido de um perfil decrescente à medida que se afasta dessa mesma interface. Isto se deve à crescente resistência térmica da camada solidificada, que ocorre à medida que a solidificação evolui. Observa-se que uma expressão $\lambda_1 = 500.\text{ T}^{-0.55}$ caracteriza a variação experimental dos espaçamentos primários em função da taxa de resfriamento. Este resultado concorda com aqueles obtidos em estudos recentes por Rocha (Rocha 2003A), Peres (Peres 2004), que propõem relações do tipo $\lambda_1 = A.(\text{T})^{-0.55}$ (A = constante) para representar a variação experimental dos espaçamentos dendríticos primários, com a taxa de resfriamento para ligas dos sistemas Sn-Pb, Al-Cu e Al-Si solidificadas unidirecionalmente.



Figura 4.13 - Variação do EDP (λ_1) em função da taxa de resfriamento (T).

Existem poucos trabalhos na literatura que investigam o efeito do teor de soluto da liga sobre a tendência dos valores dos espaçamentos dendríticos primários. Nesse trabalho, pode-se examinar a influência da composição inicial da liga C₀, nos valores de λ_1 , pela comparação das posições relativas dos pontos experimentais para cada composição na Figura 4.13.

Vê-se que C_o parece influenciar pouco os valores de λ_1 , a ponto de uma única lei experimental ser capaz de representar a evolução de λ_1 com (T). A literatura apresenta observações similares em trabalhos recentes, tanto para solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor (Gündüz, 2002), quanto para solidificação transitória (Rocha 2003A), (Peres 2004).

A Figura 4.14 apresenta comparações entre os resultados deste trabalho para espaçamento dendrítico primário e as previsões teóricas fornecidas pelos modelos teóricos que consideram a solidificação transitória, que são os modelos de Hunt-Lu e o de Bouchard-Kirkaldy, este último com um fator de calibração $a_1 = 250$, conforme sugerido pelos autores para as ligas Al-Si (Bouchard, 1997).

Vê-se na figura que, de um modo geral, o espalhamento experimental aproxima-se mais dos limites máximo e mínimo previstos pelo modelo de Hunt-Lu. Já o modelo de Bouchard-Kirkaldy, gera previsões teóricas geralmente um pouco abaixo dos pontos experimentais.



Figura 4.14 - Comparação entre os EDP experimentais e teóricos em função da taxa de resfriamento para as ligas Al 5%Si (a) e Al 9%Si (b), respectivamente.

4.7.2 - Espaçamentos Dendríticos Secundários (λ₂)

Utilizando-se de equipamentos e métodos descritos no Capítulo 3, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos secundários em posições específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.16, podendo-se notar que, quanto maior o teor de soluto, menor o EDS, para uma mesma posição a partir da interface.



Figura 4.15 - Comparação entre os EDS experimentais em função da posição a partir da interface metal/molde.

A Figura 4.15 apresenta as equações experimentais que correlacionam os espaçamentos dendríticos secundários e a posição relativa à interface metal/molde. Comparando-se essas equações ou os perfis resultantes das equações para as duas ligas, percebe-se que existe uma concordância com a literatura, isto é, ocorre um refino na estrutura dendrítica com o aumento no teor de soluto na liga. Essa diminuição dos espaçamentos dendríticos pode ser melhor observada por intermédio das imagens das microestruturas de solidificação obtidas, e apresentadas nas Figuras 4.16 e 4.17.



Figura 4.16 - EDS na interface a 5, 10 e 20 mm a partir da interface metal/molde.



Figura 4.17 - EDS a 30, 40, 50 e 60 mm a partir da interface metal/molde.

A Figura 4.18 apresenta correlação entre os espaçamentos dendríticos secundários e a velocidade da isoterma *liquidus* para as ligas estudadas. Observa-se que expressões do tipo $[\lambda_2 = A(V_L)^{-\frac{2}{3}}]$ caracterizam a variação experimental dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, e ainda que, aumentando-se o teor de soluto, os espaçamentos dendríticos secundários diminuem. Verifica-se porém que, neste caso, podemos representar o EDS por uma só relação com V_L.



Figura 4.18 - EDS em função da velocidade da isoterma *liquidus*.

A Figura 4.19 apresenta as comparações entre resultados experimentais de λ_2 em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e os resultados gerados pelo modelo teórico desenvolvido por Bouchard – Kirkaldy, com um fator de calibração $a_2 = 9$ para ligas do sistema Al-Si, conforme sugerido em trabalho dos referidos autores (Bouchard, 1997). Observase que não há concordância para qualquer composição examinada.



Figura 4.19 - EDS experimental e calculado segundo Bouchard-Kirkaldy.

A Figura 4.20 apresenta conjuntamente os espaçamentos dendríticos secundários obtidos neste trabalho em relação ao tempo local de solidificação. Pode-se verificar que uma única lei experimental representa a variação de EDS para ambas as ligas.



Figura 4.20 - EDS experimental em função do tempo local de solidificação.

Bamberger(1987) propõe uma equação experimental que relaciona especificamente os espaçamentos dendríticos secundários de ligas hipoeutéticas Al-Si com o tempo local de solidificação, dada por: $\lambda_2 = A_{Si}(t_{SL})^{0,43}$, em que $A_{Si} = 14$ e 11,5, respectivamente para 5,7 e 9,7 % de Si.

A Figura 4.21 apresenta a correlação de λ_2 com o tempo local de solidificação (t_{SL})experimental e os modelos de Kirkwood (Kirkwood, 1985) e Bamberger (Bamberger, 1987).





Figura 4.21 - Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários experimentais e modelos teóricos em função do tempo local de solidificação para as ligas Al-5%Si (a) e Al-9%Si (b), respectivamente.

Pode-se dizer que, analogamente ao modelo de Hunt-Lu para espaçamentos primários, que estabelece uma faixa de valores máximos e mínimos, aqui parece que os valores experimentais situam-se entre valores máximos determinados pelas equações experimentais de Bamberger e valores mínimos estabelecido pelo modelo de Kirkwood.

4.8 - Correlação entre Espaçamentos Dendríticos e o Limite de Resistência à Tração

Para a determinação da relação entre os espaçamentos dendríticos e o limite de resistência à tração (**LRT ou \sigma_{máx}**), primeiramente foi necessário conhecer o comportamento desses espaçamentos dendríticos ao longo das posições específicas, chegando-se aos perfis e equações que retratassem esse comportamento.

Determinada a correlação $\lambda_1 e \lambda_2 = \mathbf{f}$ (**posição**), foi providenciada a confecção de corpos de prova destinados ao ensaio de tração, correlacionadas com essas mesmas posições específicas. Tendo-se então os resultados do ensaio de tração para cada posição, representados pelo limite de resistência à tração e a deformação do material, e conhecendo-se também o arranjo microestrutural em cada uma dessas posições, foi possível correlacionar $\sigma_{máx.} = \mathbf{f}$ (λ_1 ou λ_2). A Figura 4.22 apresenta os resultados dos limites de escoamento (LE) e de resistência à tração (LRT) ao longo do lingote.



Figura 4.22 - LRT em relação à posição dos corpos de prova nos lingotes.

Nas Figuras 4.23 (a) e (b) são exibidas as curvas de tensão-deformação obtidas dos ensaios de tração a que foram submetidos os corpos de prova das ligas Al 5%Si e Al 9%Si, retirados nas posições 1 e 3, representando as distâncias de 6,5 mm e 24,5 mm, a partir da interface metal/molde até o centro dos corpos de prova de tração.



Figura 4.23 - Curvas tensão - deformação para as ligas Al 5%Si (a) e Al 9%Si (b), obtidas de corpos de prova retirados das posições identificadas e associadas à microestrutura.

Na Figura 4.24, apresenta-se uma comparação entre os resultados experimentais da tensão de tração versus deformação das ligas Al 5%Si e Al 9%Si, obtidos de corpos de prova representativos da posição 1. Nessa posição, são obtidos os maiores valores para o limite de resistência à tração, por estarem mais próximos à interface metal/molde, ou seja, mais próximos da parede do molde que absorve mais rapidamente a carga térmica liberada pelo metal líquido, forçando um arranjo refinado dos braços dendríticos. Ainda nesta figura, observa-se que a liga Al 9%Si é a que apresenta os maiores valores de tensão, ou seja, existe uma nítida tendência de crescimento da tensão com o aumento no teor de soluto.



Figura 4.24 - Comparação do LRT para corpos de prova obtidos na posição 1.

Apresentam-se nas Figuras 4.25 e 4.26 uma correlação entre os resultados experimentais do limite de resistência à tração ($\sigma_{máx}$) e os correspondentes valores médios de EDP e EDS para cada corpo de prova. Como mencionado anteriormente, existe nas duas composições analisadas uma nítida tendência de crescimento de $\sigma_{máx}$, devido à diminuição de EDP e EDS.



(a)



Figura 4.25 - Correlação entre LRT com EDP (a) e LRT com EDS (b) para a liga Al 5%Si.



(a)



Figura 4.26 - Correlação entre LRT com EDP (a) e LRT com EDS (b) para a liga Al 9%Si.

Analisando-se as equações experimentais de $\sigma_{máx.} = f(\lambda_1, \lambda_2)$, verifica se que σ_0 representa um valor mínimo de resistência mecânica, mesmo o material apresentando elevados valores para os espaçamentos dendríticos.

Alguns estudiosos utilizam-se de modelos analíticos para determinarem equações que expressam os parâmetros térmicos envolvidos no fenômeno de solidificação (Garcia,1984; Quaresma,1999). Também determinam analiticamente os espaçamentos dendríticos em função dos parâmetros térmicos (Tunca, 1988; Bouchard/Kirkaldy, 1997).

As expressões do limite de resistência à tração ($\sigma_{máx}$) em função de EDP e EDS, obtidas experimentalmente para as ligas Al 5%Si e Al 9%Si apresentadas anteriormente, se agregadas às equações analíticas anteriormente citadas permitem a determinação de parâmetros de controle do processo de solidificação para a programação das propriedades mecânicas desejadas.

Capítulo 5

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1 - Conclusões

A análise dos resultados experimentais obtidos e as correlações e comparações realizadas permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

5.1.1 - Os perfis transitórios de transferência de calor metal/molde (h_i) podem ser expressos por uma função do tipo $h_i = a.t^{-n}$, e aumentam na medida em que se aumenta o teor de silício da liga.

5.1.2 - O modelo numérico de solidificação utilizado na determinação das variáveis térmicas de relevância do processo fica validado no confronto teórico/experimental, no que diz respeito à evolução da isoterma *liquidus* e das taxas de resfriamento junto a essa isoterma, para as condições experimentais examinadas.

5.1.3 - Sob as condições de solidificação transitória examinadas neste trabalho, os espaçamentos dendríticos primários e secundários diminuem com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento.

5.1.4 - Parece haver uma compensação entre os parâmetros térmicos das ligas hipoeutéticas examinadas que conduzem a um comportamento térmico atípico e único da solidificação para as ligas estudadas. São observadas leis experimentais comuns para as taxas de resfriamento e as velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus* em função do tempo, para qualquer composição hipoeutética examinada.

5.1.5 - Os espaçamentos dendríticos primários apresentam-se praticamente independentes da concentração de soluto na liga, podendo ser expressos em função da taxa de resfriamento por uma única lei experimental:

$$\lambda_1 = 500 \cdot (\mathbf{T})^{-0.55} \ . \tag{5.1}$$

5.1.6 - Os espaçamentos dendríticos secundários diminuem ligeiramente com o aumento do teor de silício, mas podem ser expressos por uma única lei experimental:

$$\lambda_2 = 45 \cdot (V_L)^{-\frac{2}{3}} . (5.2)$$

5.1.7 - Para as condições de solidificação em regime transitório examinadas, o modelo teórico de Hunt-Lu apresenta boa concordância com os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos primários, que se situam entre as faixas de valores máximos e mínimos previstos. Entretanto, o modelo de Bouchard-Kirkaldy está ligeiramente abaixo dos valores experimentais.

5.1.8 - Os valores de λ_2 experimentais situam-se entre valores máximos determinados pelas equações experimentais de Bamberger e valores mínimos estabelecidos pelo modelo de Kirkwood, sendo que modelo de Bouchard-Kirkaldy subestima os resultados obtidos.

5.1.9 - A correlação do limite de escoamento com os espaçamentos dendríticos secundários evidencia que esta propriedade independe dessa variável microestrutural, permanecendo essencialmente constante à medida que λ_2 cresce.

5.1.10 - O limite de resistência à tração aumenta com a diminuição dos espaçamentos dendríticos primários e secundários. São estabelecidas relações experimentais entre $\sigma_{máx.}$ e λ_1 e λ_2 , dadas pelas equações 5.3 e 5.5 para a liga Al 5%Si e pelas equações 5.4 e 5.6 para a liga Al 9%Si.
$$\sigma_{max} = 102,5 + 176\lambda_1^{-0.5} , \qquad (5.3)$$

$$\sigma_{max} = 124,6 + 182\lambda_1^{-0.5} , \qquad (5.4)$$

$$\sigma_{max} = 93 + 45\lambda_2^{-0.5} , e$$
 (5.5)

$$\sigma_{max} = 111 + 146\lambda_2^{-0.5} . \tag{5.6}$$

5.2 - Sugestões para trabalhos futuros

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

5.2.1 - Desenvolver uma análise comparativa entre as propriedades mecânicas obtidas com estruturas de ligas Al-Si refinadas sob condições de altas taxas de resfriamento na solidificação e estruturas obtidas após tratamentos de modificação.

5.2.2 - Analisar a influência da microestrutura dendrítica de solidificação das principais ligas Al-Si utilizadas em fundição, em termos da resistência à corrosão.

5.2.3 - Analisar a influência da microestrutura dendrítica de solidificação das principais ligas Al-Si utilizadas em fundição, em termos da resistência ao desgaste.

Referências Bibliográficas

Artigos Técnicos / Científicos

Ares, A. E.; Schvezov, C. E.; Solidification parameters during the columnar-to-equiaxed transition in lead-tin alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A.*, v. 31A, pp. 1611-1625, 2000.

Bamberger M.; Weiss B. Z.; Stupel M. M.; Heat flow and dendritic arm spacing in chill-cast Al-Si alloys, *Materials Science and Tecnology*, v 3, pp. 49-56, 1987.

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

Biloni, H.; Morando, R.; On the nature of the chill zone in ingot solidification. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 242, p. 1121. 1968.

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

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

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

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

Cahoon, J. R.; Chaturvedi, M. C.; Tandon, K. N.; The unidirectional solidification of Al-4 wt pct Cu ingots in microgravity. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29, pp.1101-1110, 1998.

Çardili E.; Marasli N.; Bayender B.; Gündüz M.; Dependence of the microstructure parameters on the solidification for camphene, *Materials Research Bulletin*, v. 35, pp. 985-995, 2000.

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

Chalmers, B.; Winegard, W. C. Supercooling and dendritic freezing in alloys. *Transactions of the ASM*, v. 46, pp.1214, 1954.

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

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

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

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

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

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

Dons, A. L.; Pedersen, L., Arnberg, L.; The origin of 'anomalous' microsegregation in Al-Si foundry alloys - modelling and experimental verification. *Materials Science and Engineering A*, v. 271, pp. 91-94, 1999.

Drevet B.; Nguyen Thi, H.; Ccamel D.;Billia B.; Dupouy M. D.; Solidification of aluminumlithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection, *Journal of Crystal Growth*, v. 218, pp. 419-433, 2000. Dupouy, M. D.; Camel, D.; Favier, J. J.; Natural convection in directional dendritic solidification of metallic alloys—I. Macroscopic effects. *Acta Metallurgical*. v.37, pp. 1143-1157, 1989.

Dupouy, M. D.; Camel, D.; Favier, J. J.; Natural convective effects in directional dendritic solidification of binary metallic alloys - Dendritic array morphology. *Journal of Crystal Growth*, 126 (2-3), pp. 480-492, 1993.

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

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

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

Flood, S. C.; Hunt, J. D.; Columnar and equiaxed growth I. A model of a columnar front with a temperature dependent velocity. *Journal of Crystal Growth*, v. 82, pp. 543-551, 1987A.

Flood, S. C.; Hunt, J. D.; Columnar and equiaxed growth II. Equiaxed growth ahead of a columnar front. *Journal of Crystal Growth*, v. 82, pp. 552-560, 1987B.

Fredriksson, H. and Olsson, A.; Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots. *Materials Science and Technology*, vol. 2, pp. 508-516, 1986.

Gandin Ch.–A.; From constrained to unconstrained growth during directional solidification, *Acta Materialia*, v. 48, pp. 2483-2501, 2000.

Gandin Ch. –A.; Eshelman M; Trivedi R.; Orientation dependence of primary dendrite spacing, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 2727-2739, 1996.

Garcia, A.; Prates, M.; Mathematical model for the unidirectional solidification of metals I: Cooled molds. *Metallugical Transactions*, v. 98, pp. 449-453, 1978.

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

Garcia, A. Clyne, T.W. & Prates, M.; Mathematical Model for the Unidiretional Solidification of Metals II: Massive Molds, *Metallurgical Transactions*, v.108, pp.85-92, 1979.

Griffiths W. D.; A model of the interfacial heat-transfer coefficient during unidirectional solidification of an aluminum alloy, *Metallurgical and Materials Transactions B*,v. 31 B, pp 285-295, 2000.

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

Hengzhi, F.; Kingguo G.; High rate directional solidification and its application in single crystal super alloys. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, pp. 197-204, 2001.

Horwath J. A.; Mondolfo L. F.; Dendrite growth, Acta Metallurgica, v. 10, pp.1037-1042. 1962.

Hui, J.; Tiwari, R.; Wu, X.; Tewari, S. N.; Trivedi, R.; Primary dendrite distribution and disorder during directional solidification of Pb-Sb alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.33A, pp. 3499-3510, 2002.

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

Hunt J. D.; Cellular and primary dendrite spacings, *International Conference on Solidification* and Casting of Metals, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979.

Hunt J. D.; Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutetic, *Materials Science and Engineering*, v. 65, p. 75-83, 1984.

Jackson, K. A.; Hunt, J. D.; Uhlmann, D. R. et al.; On origin of equiaxed zone in castings, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* v. 236 (2): 149-&, 1966.

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, pp. 277-284, 2001.

Kirkaldy J. S.; Liu L. X; Kroupa A.; Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites-i. Experiments, *Acta Metallurgica Materialia*, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.

Kirkwood, D. H.; A Simple model for dendrite arm coarsening during solidification. *Materials Science and Engineering*, v.73, L1 – L4, 1985.

Kurz W.; Fisher D. J.; Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing, *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 11-20, 1981.

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

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

Lee S. M.; O'Reilly K. A. Q.; Cantor B.; Hong C. P.; Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting, *Materials Science and Engineering A*, v. 249, pp.233-240, 1998.

Li J.; Yang G.; Zhou Y.; Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts, *Materials Research Bulletin*, v. 33, n. 1, pp. 141-148, 1998.

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

Li Q.; Beckermann C.; Evolution of the side branch structure in free dendritic growth, *Acta Materialia*, v. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.

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

Lin X.; Huang W.; Feng J.; Li T.; Zhou Y. H.. History-dependent selection primary cellular/dendritic spacing during unidirectional solidification in aluminum alloys, *Acta Materialia*, v. 47, n. 11, pp. 3271-3280, 1999.

Mahapatra R. B.; Weinberg F.; The columnar to equiaxed transition in tin-lead alloys, *Metallurgical Transactions B*, v. 18B, pp. 425-432, 1987.

Martorano, M. A.; Capocchi, J. D. T.; Mathematical modelling of microsegregation in eutectic and peritectic binary alloys. *Materials Science and Technology*, v.16, pp. 483-490, 2000A.

Martorano, M. A.; Capocchi, J. D. T.; Effects of processing variables on the microsegregation of directionally cast samples. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.31A, pp. 3137-3147, 2000B.

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

Muojekwu C. A.; Samarasekera I. V.; Brimacombe J. K.; Heat transfer and microstructure during the early stages of metal solidification, *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 26B, pp 361-382, 1995.

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

Ohno, A.; Formation mechanism of the equiaxed chill zone in ingots. *Transactions of the Iron* and Steel Institute of Japan, v. 10, p. 459, 1976.

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

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

Osório W. R. R.; Garcia A.; Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification conditions, *Materials Science and Engineering A*, v. 325, pp. 103-111, 2002.

Osório, W. R. R.; Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia, A.; Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. *Journal of Materials Processing Technology*, v.143/44, n.C, pp.703 - 709, 2003.

Peres, M. D.; Siqueira, C. A.; Garcia, A.; Macrostructural and microstructural development in Al–Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, p.168, 2004.

Pratt R. A.; Grugel R. N.; Microestructural response to controlled accelerations during the directional solidification of Al-6 wt.% Si alloys, *Materials Characterization* v.31, n.4, pp 225-231, 1993.

Quaresma, J. M. V.; Santos, C. A.; Tosetti, J. P. V.; Spim Júnior, J. A.; Garcia, A.; Correlação entre microestrutura e parâmetros térmicos no lingotamento contínuo de tiras finas de aços.
54 Congresso Anual da ABM, São Paulo. *Proceedings*. São Paulo: ABM, 1999.

Quaresma J. M. V.; Santos C. A.; Garcia A.; Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties, *Metallurgical and Materials Transactions*, v. 31 A, pp. 3167-3178, 2000.

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

Rocha O. F. L.; Siqueira C. A.; Garcia A.; Thermal parameters affecting spacing and cellular/dendritic transition during unsteady-state solidification Sn-Pb alloys, *In: VI Encuentro de Ingenieria de Materiales (CD-Rom), Havana-Cuba*, 2002.

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

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

Rooy E. L.; Aluminum and aluminum alloys, *ASM Casting - Metals Handbook*, v. 15, pp. 743-770, 1988.

Santos, C. A.; Influências das taxas direcionais de resfriamento na evolução da solidificação em sistemas metal/molde. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1997, Dissertação de Mestrado.

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

Siqueira C. A.; Cheung N.; Garcia A.; The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn-Pb alloys, *Journal Alloys and Compounds*, v. 351, pp. 126-134, 2003.

Southin, R. T.; Discussion of – Influence of mechanical stirring on columnar to equiaxed transition in aluminum-copper alloys, *Transactions of the Metallurgical of Society AIME*, vol 242 (10), pp. 2240-&, 1968.

Spim J. A.; Garcia A.; A modified network approach for modeling solidification of complexshaped domains, *Numerical Heat Transfer – B*, v. 38, pp. 75-92, 2000A.

Spim J. A.; Garcia A.; Numerical analysis of solidification of complex bodies: coupling of mesh elements of different geometries, *Materials Science and Engineering A*, v. 277, pp. 198-205, 2000B.

Spinelli J. E; Ferreira I. L.; Garcia A.; Influence of melt convection on the columnar to equiaxed transition and microstructure of downward unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, v 384, pp 217-226, 2004A.

Spinelli, J. E., Rosa, D. M., Ferreira, I.L., Garcia,; A. Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al-Cu alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 383/2, pp. 271-282, 2004B.

Spinelli, J. E., Peres, M. D., Garcia, A.; Thermosolutal convective effects on dendritic array spacings in downward transient directional solidification of Al-Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, in press, 2005.

Spittle J. A.; Lloyd D. M.; Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions, *Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals*, pp. 15-20, 1979.

Su, R. J.; Overfelt, R. A.; Jemian, W. A.; Microstructural and compositional transients during accelerated directional solidification of Al-4.5 wt pct Cu. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.29A, pp. 2375-2381, 1998.

Suri, V. K.; El-Kaddah, N.; Berry, J. T.; Control of macroestructure in aluminum casting, Part i: determination of columnar/equiaxed transition for Al-4,5%Cu alloy. *AFS Transactions*, v. 99, pp. 187-191, 1991.

Tewari S. N. Chopra M. A.; Break-down of a planar liquid-solid interface during directional solidification; influence of convection, *Journal of Crystal Growth*, v. 118, pp. 183-192, 1992.

Tiedje N.; Hansen P. N.; Pedersen A. S.; Modeling of primary and secondary dendrites in a Cu-6 wt pct Sn alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 4084-4093, 1996.

Trivedi R.; Interdendritic spacings. A comparison of theory and experiment, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.

Trivedi R.; Liu S.; Mazumber P.; Simsek E.; Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0 wt% Cu alloy system, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, pp. 309-320, 2001.

Tunca N.; Smith R. W.; Variation of dendrite arm spacing in Al-rich Zn-Al off-eutectic alloys, *Journal of Materials Science*, v. 23, pp. 111-120, 1988.

Walton, D.; Chalmers, B.; The origin of the preferred orientation in the columnar zone of ingots. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, v. 215, p. 447, 1959.

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

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

Yu L.; Ding G. L.; Reye J.; Ojha S. N.; Tewari S. N.; Cellular/dendritic array morphology during directional solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30A, pp. 2463-2471, 1999.

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

Zhu M. F.; Kim J. M.; Hong C. P.; Modeling of globular and dendritic structure evolution in solidification of an Al-7mass%Si alloy, *ISIJ International*, v 41, n. 9, pp.992-998, 2001.