

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA  
TESE DEFENDIDA POR MANUEL VENCESLAU CANTÉ  
..... E APROVADA  
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28 / 07 / 2009

Amari Garcia  
.....  
ORIENTADOR

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

# **Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni**

Autor: Manuel Venceslau Canté  
Orientador: Prof. Dr. Amari Garcia

110/2009

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

# **Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni**

Autor: Manuel Venceslau Canté  
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

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

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

Campinas, 2009  
SP – Brasil

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

C167s Canté, Manuel Venceslau  
Solidificação transitória, microestrutura e  
propriedades de ligas Al-Ni / Manuel Venceslau Canté.  
--Campinas, SP: [s.n.], 2009.

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

1. Solidificação. 2. Metais - Processos de  
solidificação rápida. 3. Microestrutura. 4. Metais -  
Propriedades mecânicas. 5. Fundição. I. Garcia,  
Amauri. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Transient solidification, microstructure and properties of Al-Ni  
alloys

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Metal rapid solidification processing,  
Microstructure, Mechanical properties of metals, Founding

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Amauri Garcia, Maria Clara Filippini Ierardi, Cecília Amélia  
de Carvalho Zavaglia, Carlos de Moura Neto

Data da defesa: 28/07/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

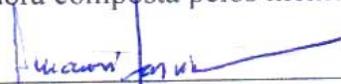
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA  
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

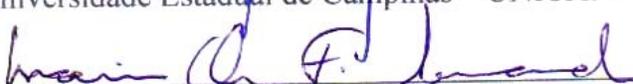
**TESE DE DOUTORADO**

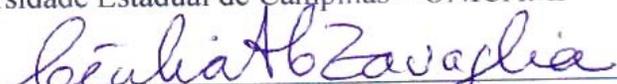
**Solidificação Transitória, Microestrutura e  
Propriedades de Ligas Al-Ni**

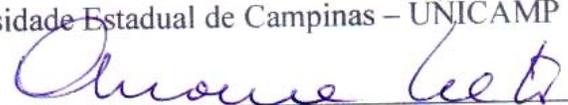
Autor: **Manuel Venceslau Canté**  
Orientador: **Prof. Dr. Amauri Garcia**

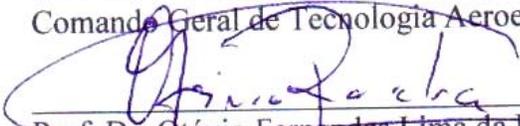
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

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

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Clara Filippini Terardi  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia  
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos de Moura Neto  
Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – CTA/ITA

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

Campinas, 28 de Julho de 2009.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus filhos,

**Tomaz Soares Canté e Tiago Soares Canté,**

às minhas filhas,

**Lorena Soares Contesini e Luara Soares Contesini,**

e à minha esposa,

**Maura Soares Barbosa**

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente às funções Protetoras do Universo que sempre se manifestaram na forma dos meus companheiros de jornada conspirando para o sucesso deste trabalho.

Ao meu mestre Dr. Daisaku Ikeda a quem eu devo toda minha disposição de viver, pois foi através dele que conheci a filosofia e a religião que norteia minhas ações como ser humano, o budismo de Nitiren Daishonin.

Ao professor Dr. Amauri Garcia, pela confiança, pelos incentivos e, sobretudo, por me conceder a oportunidade e o privilegio de realizar este trabalho na qualidade de seu orientando.

Aos colegas e amigos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Pesquisa em Solidificação Dr. Alexandre Pitol Boeira, Meng. Antônio Dias, Dr. Daniel Rosa, Dr. Ivaldo Leão Ferreira, Dr. Moisés Pariona, Dr. Noé Cheung, Dr. Wislei Riuper Ramos Osório, Mc. Elisângela dos Santos Meza, Me Pedro Roberto Goulart, Me Maria Adrina Silva, Me Leonardo Riccheli Garcia, Meng. Leandro Peixoto, pela troca de idéias, conhecimentos, momentos de descontração, sugestões e observações valiosas.

Ao Dr. José Eduardo Spinelli pelo companheirismo, pelo profissionalismo, pelas lições sobre solidificação, enfim por toda irrestrita colaboração que enriqueceram e muito este trabalho.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Clara Filippini Ierardi, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica;

Ao apoio dos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, em especial, Claudinete Vieira Leal, Rita Buso Jacon e Geraldo Salustiano

Agradeço também aos meus companheiros membros da Soka-Gakai que estão sempre participando do meu crescimento profissional e humano.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Conselho Nacional de Apoio à Pesquisa - CNPq, pelo suporte financeiro, que permitiu o desenvolvimento deste trabalho, e a todos que, de alguma forma, me apoiaram, torceram por mim e viabilizaram este trabalho.

Muito obrigado!

“Estudar é Luz, não estudar é treva. Quem continua estudando em qualquer idade mantém a beleza e a refrescante disposição em sua vida e consegue viver de forma mais profícua.  
*(Daisaku Ikeda)*

## RESUMO

Canté, Manuel Venceslau, Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2009. 178 p. Tese (Doutorado).

O desenvolvimento de microestruturas otimizadas durante o processo de solidificação são de fundamental importância nas propriedades e desempenho de produtos acabados baseados em ligas metálicas. Neste estudo é analisada a cinética envolvida no processo de solidificação, seus efeitos nos parâmetros macro e microestruturais e a sua consequente influência nas propriedades mecânicas. Com esse intuito, ligas hipoeutéticas do sistema binário são estudadas Al-Ni por meio de experimentos de solidificação vertical ascendente sob regime transitório de condução de calor. Os espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) e secundários ( $\lambda_2$ ) foram medidos ao longo de todos os lingotes para cada uma das ligas analisadas e correlacionados com as variáveis térmicas de solidificação. Uma abordagem teórico-experimental é utilizada na determinação quantitativa de tais variáveis térmicas: coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde, velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, gradientes térmicos, taxa de resfriamento e tempo local de solidificação. Os dados experimentais referentes à solidificação das ligas são confrontados com os principais modelos teóricos de crescimento dendrítico da literatura. Este estudo aborda, também, a influência do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos para as ligas estudadas. Do ponto de vista macroestrutural, verifica-se que a transição colunar/equiaxial (TCE) ocorre para ligas hipoeutéticas Al-Ni para uma taxa crítica de resfriamento de 0,16 K/s. Por ensaios de tração as propriedades mecânicas das ligas do sistema Al-Ni são correlacionadas com parâmetros da micro-estrutura dendrítica resultante do processo de solidificação. Verifica-se que os limites de escoamento e de resistência à tração crescem com o aumento da concentração de soluto e decrescem com o aumento dos espaçamentos dendríticos,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ . O alongamento específico, por outro lado, mostra-se independente da composição e do arranjo dendrítico. Para a liga Al-5%Ni foi também realizado um estudo de solidificação rápida por refusão da superfície a laser para análise das variações microestruturais e de dureza entre as áreas não tratadas e tratadas superficialmente.

Palavras-Chave:

Solidificação Unidirecional Transitória; Ligas hipoeutéticas Al-Ni; Propriedades mecânicas; Refusão a Laser; Espaçamentos dendríticos.

## ABSTRACT

Canté, Manuel Venceslau, Transient Solidification, Microstructure and Properties of Al–Ni Alloys, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, University of Campinas, Brazil, 2009. 178 p. PhD Thesis (Doctorate).

The development of optimized microstructures during the solidification stage of processing is of fundamental importance to the mechanical properties and to the performance of finished products of metallic alloys. In this study the kinetics of solidification and its effects on macro and microstructural parameters, as well as the consequent influence on the final mechanical properties are analyzed. Hypoeutectic Al-Ni alloys are studied by upward unidirectional solidification experiments under transient heat flow conditions. Primary ( $\lambda_1$ ) and secondary ( $\lambda_2$ ) dendrite arm spacings are measured along the castings for all alloys analyzed and correlated with transient solidification thermal variables. A combined theoretical/ experimental approach is used to quantitatively determine such thermal variables, i.e., transient metal/mold heat transfer coefficients, tip growth rates, thermal gradients, tip cooling rates and local solidification time. The experimental data concerning the Al-Ni alloys solidification are compared to the main predictive dendritic models from the literature and the dependence of dendrite arm spacing on the alloy solute content is also analyzed. From the macrostructural point of view, it is found that the CET occurs for a critical value of cooling rate of about 0.16 K/s for hypoeutectic Al-Ni alloys. With a view to correlate mechanical properties to dendrite arm spacings, tensile testings were carried out. It is found that the ultimate tensile strength and the yield strength increase with increasing alloy solute content and with decreasing primary and secondary dendrite arm spacings. In contrast, the elongation is found to be independent of both alloy composition and dendritic arrangement. For the Al 5%Ni alloy a rapid solidification study is carried out by using laser surface remelting in order to permit microstructural and microhardness variations throughout the resulting treated and untreated zones, to be analysed.

### Keywords

Transient Directional Solidification; Al–Ni Hypoeutectic Alloys; Mechanical Properties; Laser Surface Remelting; Dendritic Spacings.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS -----	XIII
LISTA DE TABELAS -----	XXIII
NOMENCLATURA-----	XXIV

### CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO -----	1
1.1 – Considerações iniciais -----	1
1.2 – Objetivos do trabalho -----	5

### CAPÍTULO 2

VARIÁVEIS TÉRMICAS, ESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS -----	7
2.1 – Variáveis térmicas -----	7
2.1.1 – Análise experimental da solidificação unidirecional em condições transitórias	9
2.1.2 – Determinação analítica da velocidade de avanço da frente de solidificação e do tempo local de solidificação -----	12

2.2 – Micro-estruturas de solidificação -----	13
2.2.1 – Crescimento dendrítico -----	16
2.2.2 – Leis de crescimento celular e dendrítico -----	21
2.2.3 – Modelos de crescimento celular e dendrítico primário -----	22
2.2.4 – Modelos de crescimento dendrítico secundário -----	32
2.2.5 – Modelos de crescimento dendrítico terciário -----	35
2.3 – Macroestruturas de solidificação -----	36
2.3.1 – Transição Colunar-Equiaxial (TCE) -----	38
2.4 – Micro-estruturas na solidificação rápida -----	46
2.5 – Macro-estruturas e propriedades mecânicas -----	47

### **CAPÍTULO 3**

MATERIAIS E MÉTODOS -----	49
3.1 – Equipamentos e materiais utilizados -----	51
3.2 – Descrição do dispositivo de solidificação ascendente -----	60
3.3 – Ensaio realizados -----	64
3.3.1 – Determinação experimental das variáveis térmicas de solidificação -----	65
3.3.2 – Descrição do Ensaio de Refusão a laser -----	66
3.3.3 – Ensaio de tração -----	68

3.4 – Caracterizações macro e micro-estruturais-----	72
3.4.1 – Procedimentos metalográficos para as macro-estruturas -----	73
3.4.2 – Procedimentos metalográficos para as micro-estruturas -----	73

## **CAPÍTULO 4**

RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	77
4.1 – Determinação de propriedades termofísicas -----	77
4.2 – Determinação dos coeficientes globais de transferência de calor -----	82
4.3 – Variáveis térmicas de solidificação e confronto com resultados numéricos -----	89
4.4 – Macro-estruturas e Transição Colunar-Equiaxial -----	99
4.5 – Espaçamentos dendríticos primários e secundários -----	104
4.5.1 – Caracterização do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) -----	104
4.5.2 – Caracterização do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) -----	111
4.5.3 – Caracterização e morfologia da estrutura eutética -----	117
4.6 – Correlação dos resultados de espaçamentos dendríticos com as leis de crescimento dendrítico-----	120
4.6.1 – Correlação dos valores medidos para o espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) com as leis de crescimento-----	120
4.6.2 – Correlação dos valores medidos para o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) com as leis de crescimento-----	126

4.7 – Propriedades mecânicas das ligas Al-Ni-----131

4.8 – Refusão superficial a laser das ligas Al-Ni-----152

## **CAPÍTULO 5**

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ----- 159

5.1 – Conclusões ----- 159

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros ----- 161

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ----- 163

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 02

- Figura 2.1 – Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal [Garcia, 2001]-----8
- Figura 2.2 – Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde----- 11
- Figura 2.3 – Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação. ----- 14
- Figura 2.4 – Esquema Representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ) ----- 15
- Figura 2.5 – Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (A) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L e (B) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente a região super-resfriada constitucionalmente [Garcia, 2001] ----- 16
- Figura 2.6 – Configuração do desenvolvimento de uma interface celular [Garcia, 2001] - 18
- Figura 2.7 – Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular/dendrítica; (d) crescimento dendrítico com início de formação de instabilidade laterais. [Flemings, 1974, Garcia, 2001] ----- 19
- Figura 2.8 – Esquema representativo de uma estrutura celular – dendrítica e micrografia da estrutura celular/dendrítica [Rosa 2007]----- 19

Figura 2.9 – Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2001] -----	20
Figura 2.10 – Representação esquemática dos parâmetros microestruturais: (A) Espaçamento celular; (B) Espaçamento dendrítico primário; (C) Espaçamento dendrítico secundário -----	20
Figura 2.11 – Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt, [Hunt, 1979] -----	24
Figura 2.12 – Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético da ponta da dendrita assumido por Hunt, [Hunt, 1979]-----	24
Figura 2.13 – Condições assumidas por Kurz – Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários [Kurz colaboradores, 1984/1986/1989/1992] -----	26
Figura 2.14 – (A) Lingote com transição macroestrutural, (B) Representação esquemática das zonas macroestruturais-----	37
Figura 2.15 – Representação esquemática da formação da zona colunar [Garcia, 2001]---	38

### **CAPÍTULO 03**

Figura 3.1 – Fluxograma do procedimento experimental -----	50
Figura 3.2 – (A) Balança digital, (B) Cadinho de carboneto de silício e (C) Forno elétrico tipo mufla -----	52
Figura 3.3 – Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos. -----	53
Figura 3.4 – Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni (Thermo-Calc) -----	54
Figura 3.5 – Diagrama parcial de equilíbrio do sistema Al-Ni (Thermo-Calc) -----	54
Figura 3.6 – Curva de resfriamento para a liga Al-1%Ni -----	55
Figura 3.7 – Curva de resfriamento para a liga Al-2,5%Ni -----	56

Figura 3.8 – Curva de resfriamento para a liga Al-4,7%Ni -----	56
Figura 3.9 – Ficha de resultados da liga Al-1%Ni – espectrometria por fluorescência de raiosX -----	57
Figura 3.10 – Ficha de resultados da liga Al-1,9%Ni – espectrometria por fluorescência de raiosX -----	57
Figura 3.11 – Espectrômetro de fluorescência de raiosX, modelo Rigaku RIX 3100 -----	58
Figura 3.12 – Dispositivos de solidificação vertical ascendente refrigerados a água: (A) Dispositivo de solidificação unidirecional e o controlador da potência; (B) Parte interna do dispositivo -----	60
Figura 3.13 – Lingoteira de aço inoxidável 310 com dimensões de 60 mm de diâmetro interno e comprimento de 160 mm -----	61
Figura 3.14 – Lingoteira de aço inoxidável 310 com dimensões de 50 mm de diâmetro interno e comprimento de 110 mm -----	61
Figura 3.15 – Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente -----	63
Figura 3.16 – Procedimento experimental para determinar as variáveis térmicas -----	66
Figura 3.17 – Vista geral da máquina laser Mazak laser Path Turbo – X36 -----	67
Figura 3.18 – Sistema de cabeçote por onde o feixe laser é emitido -----	67
Figura 3.19 – Cabeçote com feixe laser acionado, sistema funcionando -----	68
Figura 3.20 – Corpos-de-prova utilizados nos ensaios de tração -----	69
Figura 3.21 – Posições relativas dos corpos em relação à interface metal/molde -----	70
Figura 3.22 – Ensaio de tração (A) corpo de prova devidamente montado na máquina de tração antes da aplicação da força de tração; (B) corpo de prova sob ação da força de tração; (C) momento em que ocorre a ruptura do corpo de prova.-----	71

Figura 3.23 – Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura da liga Al3%Ni solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais; e (d) cortes transversais. ----- 72

Figura 3.24 – Microscópio óptico Neophot-32 ----- 74

Figura 3.25 – Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) Seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_1$ ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para quantificação de  $\lambda_2$ . ----- 75

## **CAPÍTULO 04**

Figura 4.1 – Evolução do coeficiente Gibbs-Thomson (a), energia superficial (b), temperatura *liquidus* (c) e calor latente de fusão (d) em função da concentração de Ni em ligas Al-Ni ----- 81

Figura 4.2 – Histórico térmico para as liga Al-1,0%Ni, chapa molde em aço inoxidável --- 85

Figura 4.3 – Histórico térmico para as liga Al-2,5%Ni, chapa molde em aço inoxidável --- 85

Figura 4.4 – Histórico térmico para as liga Al-4,7%Ni, chapa molde em aço inoxidável --- 86

Figura 4.5 – Histórico térmico para as liga Al-1,0%Ni, chapa molde em aço carbono ----- 86

Figura 4.6 – Histórico térmico para as liga Al-3,0%Ni, chapa molde em aço carbono ----- 87

Figura 4.7 – Histórico térmico para as liga Al-5,0%Ni, chapa molde em aço carbono ----- 87

Figura 4.8 – Dependência temporal do coeficiente global de transferência de calor ( $h_g$ ) para ligas Al-Ni durante a solidificação vertical ascendente ----- 88

Figura 4.9 – Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-1,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável ----- 90

Figura 4.10 – Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-2,5%Ni durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável ----- 90

Figura 4.11 – Velocidade de avanço da isoterma liquidus para as ligas Al-4,7%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável. -----	91
Figura 4.12 – Comparação da velocidade da isoterma liquidus para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-2,5%Ni e Al-4,7%Ni) chapa/molde em aço-inoxidável -----	91
Figura 4.13 – Velocidade de avanço da isoterma liquidus para a liga Al-1,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono -----	92
Figura 4.14 – Velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Al-3,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono -----	92
Figura 4.15 – Velocidade de avanço da isoterma liquidus para a liga Al-5,0 % Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono -----	93
Figura 4.16 – Comparação da velocidade da isoterma liquidus para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-3,0%Ni e Al-5,0%Ni) chapa/molde em aço-carbono -----	93
Figura 4.17 – Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-1,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável -----	94
Figura 4.18 – Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-2,5%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável -----	94
Figura 4.19 – Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-4,7%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável -----	95
Figura 4.20 – Comparação da taxa de resfriamento da isoterma liquidus para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-2,5%Ni e Al-4,7%Ni) chapa/molde em aço-inoxidável ----	95
Figura 4.21 – Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-1,0%Ni; durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono -----	96
Figura 4.22 – Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-3,0%Ni; durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono -----	96

Figura 4.23 – Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-5,0%Ni; durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono -----	97
Figura 4.24 – Comparação da taxa de resfriamento da isoterma liquidus para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-3,0%Ni e Al-45,0%Ni) chapa/molde em aço-carbono -----	97
Figura 4.25 – Macro-estruturas das ligas Al-Ni-----	99
Figura 4.26 – Macroestruturas para as ligas Al-1,9%Ni e Al-4,7%Ni -----	100
Figura 4.27 – Posição da isoterma liquidus a partir da interface metal/molde: Al-1,9%Ni e Al-4,7%Ni-----	101
Figura 4.28 – (a) velocidade da isoterma liquidus e (b) taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Al-1,9%Ni e Al-4,7%Ni-----	102
Figura 4.29 – Espaçamento dendrítico primário em função da posição, para a liga Al-1,0%Ni (a) chapa/molde em aço-inoxidável; (b) chapa/molde em aço carbono-----	106
Figura 4.30 – Espaçamento dendrítico primário em função da posição, para as ligas (a) Al-2,5%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-3,0%Ni chapa/molde em aço carbono----	107
Figura 4.31 – Espaçamento dendrítico primário em função da posição, para as ligas (a) Al-4,7%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-5,0%Ni chapa/molde em aço carbono----	108
Figura 4.32 – Micro-estruturas transversais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço inoxidável -----	109
Figura 4.33 – Micro-estruturas transversais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço-carbono 1020 -----	110
Figura 4.34 – Espaçamento dendrítico secundário em função da posição, para as ligas (a) Al-1,0%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-1,0%Ni chapa/molde em aço carbono -----	112

Figura 4.35 – Espaçamento dendrítico secundário em função da posição, para as ligas (a) Al-2,5%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-3,0%Ni chapa/molde em aço carbono -----	113
Figura 4.36 – Espaçamento dendrítico secundário em função da posição, para as ligas (a) Al-4,7%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-5,0%Ni chapa/molde em aço carbono -----	114
Figura 4.37 – Microestruturas longitudinais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço inoxidável -----	115
Figura 4.38 – Microestruturas longitudinais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço-carbono 1020 -----	116
Figura 4.39 – Micro-estrutura de seção transversal do eutético Al-Al <sub>3</sub> Ni, solidificado unidirecionalmente sob diferentes velocidades: (a) 1,5 μm/s(b); 2,8 μm/s; (c) 5,6μm/s e (d) 10 μm/s [Zhuang, 2001]-----	117
Figura 4.40 – Mapeamento estrutural obtido mediante microscopia eletrônica de varredura para um corte transversal à direção de extração de calor para a liga Al-4,7% Ni-----	118
Figura 4.41 – Micro-estrutura do eutético Al-Al <sub>3</sub> Ni. A parte mais escura é a fase-α rica em alumínio e a mais clara corresponde às nanofibras do intermetálico Al <sub>3</sub> Ni -----	119
Figura 4.42 – Espaçamento dendrítico primário em função da taxa local de resfriamento para ligas Al-Ni-----	122
Figura 4.43 – Comparação entre resultados experimentais e os modelos teóricos para $\lambda_1$ em função da taxa local de resfriamento para a liga Al-1,0%Ni -----	123
Figura 4.44 – Comparação entre resultados experimentais e os modelos teóricos para $\lambda_1$ em função da taxa local de resfriamento para a liga Al-2,5%Ni -----	124
Figura 4.45 – Comparação entre resultados experimentais e os modelos teóricos para $\lambda_1$ em função da taxa local de resfriamento para a liga Al-4,7%Ni -----	124

Figura 4.46 – Comparação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos para crescimento dendrítico em regime de transferência de calor estacionário para a liga Al-1%Ni-----	125
Figura 4.47 – Comparação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos para crescimento dendrítico em regime de transferência de calor estacionário para a liga Al-2,5%Ni-----	125
Figura 4.48 – Comparação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos para crescimento dendrítico em regime de transferência de calor estacionário para a liga Al-4,7%Ni-----	126
Figura 4.49 – Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> para as ligas Al-Ni-----	127
Figura 4.50 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Al-1%Ni-----	128
Figura 4.51 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Al-2,5%Ni-----	128
Figura 4.52 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i> para a liga Al-4,7%Ni.-----	129
Figura 4.53 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Al-1,0%Ni-----	130
Figura 4.54 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Al-2,5%Ni-----	130

Figura 4.55 – Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Al-4,7%Ni-----	131
Figura 4.56 – Distribuição esquemática dos braços dendríticos atuando juntamente com a mistura eutética como barreira à ação das forças de tração. -----	133
Figura 4.57 – Limite de resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ) em função de $\lambda_1$ e $\lambda_2$ , para a liga Al-1,0%Ni-----	135
Figura 4.58 – Limite de resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ) em função de $\lambda_1$ e $\lambda_2$ , para a liga Al-3,0%Ni-----	136
Figura 4.59 – Limite máximo de resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ) em função de $\lambda_1$ e $\lambda_2$ , para a liga Al-5,0%Ni -----	137
Figura 4.60 – Limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) como função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ e $\lambda_2$ ) para a liga Al-1,0%Ni -----	138
Figura 4.61 – Limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) como função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ e $\lambda_2$ ) para a liga Al-3,0%Ni -----	139
Figura 4.62 – Limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) como função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ e $\lambda_2$ ), para a liga Al-5,0%Ni -----	140
Figura 4.63 – Alongamento específico ( $\delta$ ) como uma função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$ e $\lambda_2$ ) para as ligas (a) Al-1,0%Ni, (b) Al-3,0%Ni e (c) Al-5,0%Ni -----	141
Figura 4.64 – Microscopia (MEV) Al-1,0%Ni, corte transversal (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm -----	143
Figura 4.65 – Microscopia (MEV) Al-3,0%Ni, corte transversal (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm -----	144

Figura 4.66 – Microscopia (MEV) Al-5,0%Ni, corte transversal (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm -----	145
Figura 4.67 – Microscopia (MEV) Al-1,0%Ni, corte longitudinal (a) P = 5mm (b) P = 20 mm -----	146
Figura 4.68 – Microscopia (MEV) Al-3,0%Ni, corte longitudinal (a) P = 5mm (b) P = 20 mm -----	147
Figura 4.69 – Microscopia (MEV) Al-5,0%Ni, corte longitudinal (a) P = 5mm (b) P = 20 mm -----	148
Figura 4.70 – Microscopia (MEV) Al-1,0%Ni, superfície de fratura (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm -----	149
Figura 4.71 – Microscopia (MEV) Al-3,0%Ni, superfície de fratura (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm -----	150
Figura 4.72 – Microscopia (MEV) Al-5,0%Ni, superfície de fratura (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm -----	151
Figura 4.73 – Ajuste numérico do perfil da calota resultante do processo de refusão a laser e micrografia (MEV) evidenciando o contraste entre as micro-estruras pertencentes às duas regiões (uma refundida e a outra que não foi refundida a laser). (a) Amostra 1: P= 1kW; Vb = 800 mm/min; (b) amostra 2: P= 1kW; Vb = 1000 mm/min-----	154
Figura 4.74 – Isotermas calculadas na refusão a laser sob velocidade do feixe Vb = 800 mm/min, no momento em que o laser deixa a superfície do material -----	155
Figura 4.75 – Influência do keff nas dimensões da calota de material refundido-----	155
Figura 4.76 – Transição micro-estrutural na área refundida P= 1kW; Vb = 800 mm/min -	157
Figura 4.77 – Orientação do crescimento da microestrutura do material resolidificado----	158

## Lista de Tabelas

### CAPÍTULO 02

Tabela 2.1 – Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Garcia, 2001]. -----	33
Tabela 2.2 – Modelos teóricos de crescimento dendrítico secundários (EDS).. -----	33
Tabela 2.3 – Parâmetros térmicos da solidificação associados à posição da transição (TCE) relativos aos resultados experimentais [Siqueira 2003] – (P) e os resultados de Mahapatra e Weinberg – (MW) [Mahapatra et al., 1987] -----	45

### CAPÍTULO 03

Tabela 3.1 – Temperaturas de transformação para as ligas Al-1%Ni, Al-2,5%Ni e Al-4,7%Ni -----	55
Tabela 3.2 – Propriedades termofísicas das ligas do sistema Al-Ni usadas nas análises experimentais -----	59
Tabela 3.3 – Resumo dos ensaios realizados ( $T_L$ – temperatura <i>liquidus</i> no equilíbrio, $T_i$ – temperatura de início do experimento) -----	64

### CAPÍTULO 04

Tabela 4.1 – Propriedades Termofísicas de ligas do sistema Al-Ni -----	82
Tabela 4.2 – Posição da TCE e os correspondentes valores das variáveis térmicas de solidificação-----	103

## Nomenclatura

### LETRAS LATINAS

$a_1$ = fator de calibração – modelo de crescimento espaçamento primário (Bouchard-Kirkaldy)	[adimensional]
$a_2$ = fator de calibração – modelo de crescimento espaçamento secundário(Bouchard -Kirkaldy)	[adimensional]
$A$ = área	[m <sup>2</sup> ]
$c_s$ = calor específico do sólido	[J. kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$c_L$ = calor específico do líquido	[J. kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$C_0$ = concentração nominal da liga (soluto)	[ % ]
$D$ = diâmetro da calota (ensaio desgaste)	[ mm ]
$D_L$ =difusividade no líquido	[m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
EDS = espaçamento dendrítico secundário	[μm]
EDP = espaçamento dendrítico primário	[μm]
$f_s$ = fração de sólido em peso- Equação de Scheil	[adimensional]
$G_L$ = gradiente de temperatura no líquido	[K.m <sup>-1</sup> ]
$h_i$ = coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde	[ W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$h_g$ = coeficiente global de transferência de calor na interface metal/molde	[ W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$k_0$ = coeficiente de partição de soluto	[adimensional]

$K_L$ = condutividade térmica do líquido	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$K_S$ = condutividade térmica do sólido	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$L$ = calor latente	[ J.Kg <sup>-1</sup> ]
$L_V$ = calor latente na base volumétrica	[ J.m <sup>-3</sup> ]
$m_L$ = inclinação da linha <i>liquidus</i>	[ K/% ]
$P_L$ = posição a partir da interface metal/molde	[ mm ]
$t$ = tempo	[ s ]
$t_{SL}$ = tempo local de solidificação	[ s ]
$T$ = temperatura	[ K ]
$T^*$ = temperatura na ponta da dendrita (Kurz-Fisher)	[ K ]
$T'_S$ = temperatura na raiz da dendrita (Kurz-Fisher)	[ K ]
$T_S$ = temperatura solidus	[ K ]
$T_E$ = temperatura eutética	[ K ]
$T_F$ = temperatura de fusão	[ K ]
$T_L$ = temperatura <i>liquidus</i>	[ K ]
$T_V$ = temperatura de vazamento	[ K ]
$\dot{T}$ = taxa de resfriamento	[ K.s <sup>-1</sup> ]
$V_L$ = velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[ m.s <sup>-1</sup> ]
$V_S$ = velocidade de deslocamento da isoterma <i>solidus</i>	[ m.s <sup>-1</sup> ]

## Letras Gregas

$\Gamma$ = Coeficiente de Gibbs-Thomson	K.m
$\rho_L$ = massa específica do metal líquido	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_S$ = massa específica do metal sólido	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\lambda$ = espaçamento interfásico	[ $\mu$ m]
$\lambda_C$ = espaçamentos celulares	[ $\mu$ m]
$\lambda_1$ = espaçamentos dendríticos primários	[ $\mu$ m]
$\lambda_2$ = espaçamentos dendríticos secundários	[ $\mu$ m]
$\lambda_3$ = espaçamentos dendríticos terciários	[ $\mu$ m]
$\sigma$ = tensão	[ Pa ]
$\sigma_{max.}$ = limite de resistência à tração	[ Pa ]
$\sigma_e$ = limite de escoamento	[ Pa ]
$\delta$ = alongamento específico	[%]

### Subscritos

L	Líquido
E	Eutético
S	Sólido
V	Vazamento

### Abreviações

BK	Bouchard-Kirkaldy
SRC	Super-resfriamento constitucional
EDP	Espaçamento dendrítico primário
EDS	Espaçamento dendrítico secundário
HL	Hunt-Lu
KF	Kurz-Fisher
PSC	Parâmetro do Super-resfriamento Constitucional
LRT	Limite de Resistência à Tração
TCE	Transição Colunar-Equiaxial

# **CAPÍTULO 1**

## **Introdução**

### **1.1. Considerações Iniciais**

Embora o Brasil ocupe uma posição de destaque entre os maiores produtores de alumínio, sua indústria de transformação, em especial o setor de fundição, ainda é incipiente e se encontra tecnicamente muito dependente dos grandes polos mundiais de desenvolvimento tecnológico, uma vez que a correta utilização de componentes do alumínio ainda é considerada relativamente nova e com grande potencial de expansão. Nesse contexto, a investigação de ligas de alumínio assume um alto grau de importância, principalmente, quando é considerada a intensa procura pelas indústrias automobilística e aeroespacial, por produtos baseados em ligas leves, principalmente ligas de alto desempenho.

Uma análise dos processos atuais de manufatura mostra que, com exceção dos artigos produzidos via metalurgia do pó, os demais em algum momento passaram pelo processo de solidificação. O desempenho das peças, tanto daquelas de fundição que já se apresentam na sua forma definitiva como dos produtos que serão trabalhados para produção de chapas, fios e forjados, é significativamente influenciado pela estrutura que se forma imediatamente após a solidificação. É fato conhecido que a resistência mecânica, a dureza e a resistência à corrosão, são dependentes da morfologia macro e microestrutural, do grau de porosidade, de produtos segregados e outras fases.

Componentes à base de alumínio e suas ligas constituem bons exemplos para os quais o desenvolvimento de microestruturas otimizadas durante o processo de solidificação pode ser fundamental no desempenho das propriedades mecânicas. Dentre os estudos apresentados na literatura para ligas de alumínio, que correlacionam as variáveis de solidificação com as macro e microestruturas resultantes e as propriedades mecânicas, são raros os que utilizam como objeto de análise ligas Al-Ni com baixo teor de Ni, embora as ligas com alto teor de Ni sejam bastante utilizadas como superligas. Ainda assim esses poucos estudos existentes são baseados em solidificação unidirecional em regime estacionário de troca de calor que está bastante longe da realidade dos processos utilizados em escala industrial.

No caso particular de ligas Al-Ni, dentro da faixa de composições hipoeutéticas, a microestrutura de solidificação consiste de uma matriz dendrítica de fase  $\alpha$  rica em alumínio, com uma mistura eutética na região interdendrítica formada por  $\alpha$ , e o composto intermetálico  $Al_3Ni$ . Essa mistura eutética cresce de forma cooperativa durante a solidificação e permanece localizada entre os braços dendríticos. O arranjo interdendrítico das partículas duras  $Al_3Ni$ , que são estáveis em temperaturas abaixo de  $500^\circ C$ , proporciona um reforço para a matriz dendrítica, conferindo consequentemente uma maior resistência mecânica ao material. Na literatura encontram-se alguns trabalhos que analisam a formação microestrutural das ligas Al-Ni em regime estacionário de troca de calor [**Mertinger, 1996; Juarez-Hernandez, 1998; Zhuang, 2001; Jones, 2005**]. Mertinger e colaboradores, por exemplo, estudaram o efeito da convecção natural na macrossegregação de ligas eutéticas Al-Ni durante a solidificação unidirecional vertical e horizontal em regime estacionário de troca de calor em forno tipo Bridgman. Juarez-Hernandez e Jones analisaram a evolução das partículas de  $Al_3Ni$  e da mistura eutética em cinco diferentes ligas hipereutéticas do sistema  $\alpha Al-Al_3Ni$ , solidificadas unidirecionalmente também mediante técnica Bridgman.

Zhuang e colaboradores analisaram a formação da mistura eutética em condições estacionárias de fluxo de calor para ligas Al-Ni de composição próxima da eutética e verificaram a morfologia da mistura eutética presente entre os braços interdendríticos, formada por uma fase- $\alpha$  rica em alumínio com um entrelaçamento de barras do composto intermetálico  $Al_3Ni$ . É esse tipo de arranjo microestrutural que confere ao material uma melhor resistência mecânica,

principalmente no que diz respeito à resistência em condições de tração. Esses autores correlacionam o espaçamento entre essas barras de  $Al_3Ni$  com a velocidade de avanço da frente de solidificação.

A literatura apresenta também estudos utilizando ligas Al-Ni como uma liga de referência na observação dos fenômenos presentes no processo de solidificação. Com o objetivo de determinar o efeito da gravidade no processo de solidificação Nguyen-Thi [Nguyen-Thi, 2005A] e Luo [Luo, 2003] realizaram experimentos em condições de microgravidade com as ligas Al-1,5%Ni e Al-5,95%Ni, respectivamente. Reinhart [Reinhart, 2005] e Mangelinck-Nöel [Mangelinck-Nöel, 2005] utilizaram a liga Al-3,5%Ni na análise dos mecanismos presentes na transição colunar/equiaxial, enquanto Nguyen-Thi [Nguyen-Thi, 2005B] utilizou a liga Al-3,5%Ni para analisar o efeito da convecção natural e forçada na formação de estruturas dendríticas.

Sabe-se que, para a grande maioria das condições de solidificação a microestrutura dominante em ligas hipoeutéticas de alumínio corresponde à morfologia dendrítica e com mistura eutética nas regiões interdendríticas. As propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelos parâmetros característicos dessas microestruturas, por exemplo, os espaçamentos entre as ramificações dendríticas primárias e secundárias. Quanto menores os espaçamentos dendríticos mais refinada a microestrutura apresentada, melhorando o desempenho mecânico dos produtos fundidos [Quaresma, 2000; Osório, 2000]. Vários trabalhos da literatura têm se dedicado a definir os fatores que afetam o espaçamento dendrítico das microestruturas. Muitos estudos sobre solidificação relatam que a evolução das microestruturas caracterizadas pelo espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) e espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) depende das seguintes variáveis de solidificação: Concentração de soluto ( $C_0$ ), velocidade de avanço da frente de solidificação ( $V_L$ ) e gradiente térmico à frente da interface sólido/líquido ( $G_L$ ) [Peres, 2004, Rocha, 2003A, Hunt, 1979; Kurz e Fisher, 1981, 1992; Trivedi, 1984; Somboonsuk, 1984; Mortensen, 1991; Bouchard-Kirkaldy, 1996, 1997; Chen, 1998 e Gündüz, 2002].

Bouchard e Kirkaldy [Bouchard-Kirkaldy, 1997] elaboraram um conjunto de formulações que correlacionam os espaçamentos dendríticos, primário e secundário com as variáveis de

solidificação em regime transitório de transferência de calor. Hunt e Lu [**Hunt-Lu, 1996**] também propõem um conjunto de expressões analíticas, baseadas em simulações numéricas, que permitem analisar o crescimento celular e de ramificações dendríticas primárias em condições transitórias de solidificação. Recentemente investigações sobre a evolução desses espaçamentos para as ligas Sn-Pb [**Rocha, 2003B**], Al-Cu e Al-Si [**Peres, 2004**] solidificadas sob regime transitório de troca de calor aferiram o desempenho de tais modelos. A fim de estabelecer uma formulação empírica entre os espaçamentos dendríticos e as variáveis de solidificação em regime transitório de transferência de calor, Rocha e Peres propõem a inserção de uma expressão analítica envolvendo a velocidade de avanço da frente de solidificação e a taxa local de resfriamento que resultou em uma equação experimental que correlaciona a morfologia da microestruturas dendríticas com essas variáveis de solidificação. A expressão experimental proposta por Rocha e colaboradores [**Rocha, 2003**] é do tipo exponencial com expoente -0,55 caracterizando a evolução dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa local de resfriamento. Para o espaçamento dendrítico secundário é sugerida uma lei também exponencial, com expoente  $-2/3$  para caracterizar a evolução desse parâmetro microestrutural com a velocidade de avanço da frente de solidificação. Peres e colaboradores [**Peres, 2004**] relatam observações similares para ligas Al-Si.

Embora ligas do sistema metálico Al-Ni tenham sido objeto de alguns estudos mencionados anteriormente, são praticamente inexistentes na literatura investigações que correlacionem parâmetros macroestruturais e microestruturais com variáveis térmicas da solidificação transitória e com as propriedades mecânicas finais. Na literatura, o único estudo que desenvolve uma análise experimental do crescimento dendrítico em ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni solidificadas unidirecionalmente em regime transitório de troca de calor foi realizado por Okamoto e Kishitake [**Okamoto, 1975**]. Esses autores concluem que o espaçamento primário tem uma forte dependência com a taxa local de resfriamento. Nota-se também uma grande escassez de propriedades termofísicas de ligas hipoeutéticas desse sistema metálico.

## 1.2 – Objetivos

Considerando a importância da previsão das estruturas de solidificação de ligas de alumínio e sua influência no desenvolvimento de materiais com propriedades mecânicas otimizadas, além de uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no crescimento dendrítico, o presente trabalho planejado com o objetivo de realizar um estudo focado na solidificação transitória de ligas hipoeutéticas Al-Ni e que, analisando a evolução do crescimento de macroestruturas e microestruturas de solidificação, permitisse estabelecer correlações entre variáveis térmicas do processo, parâmetros da estrutura e resistência mecânica. São estabelecidas as seguintes metas para alcançar o objetivo planejado:

1 – Realizar uma revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito às teorias e trabalhos experimentais sobre estruturas de solidificação, propriedades de ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni;

2 - Realizar experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando um dispositivo refrigerado à água e ligas hipoeutéticas Al-Ni com diferentes teores de soluto;

3 – Determinar os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/molde para as ligas analisadas experimentalmente, através da aplicação do Método do Confronto de Perfis Térmicos Teóricos e Experimentais;

4 – Determinar os parâmetros térmicos da solidificação, tais como: velocidades de deslocamento da isoterma líquida ( $V_L$ ), gradientes térmicos ( $G_L$ ) e taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ );

5 – Correlacionar as variáveis de solidificação e a macroestrutura apresentada pelas ligas fundidas, principalmente no que se refere a transição colunar equiaxial.

6 - Caracterizar experimentalmente as microestruturas resultantes e quantificação dos espaçamentos interdendríticos primários e secundários, empregando-se técnicas metalográficas adequadas;

7 – Analisar morfológicamente a mistura eutética, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e confronto com os dados da literatura;

8 – Investigar a influência do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos primários e secundários para as ligas do sistema Al-Ni em regime transitório de extração de calor;

9 – Validar os modelos teóricos de crescimento dendrítico primário e secundário, previstos na literatura para regimes estacionário e transitório com os resultados experimentais;

10 – Realizar ensaios de tração caracterizando e correlacionando os limites de resistência à tração e de escoamento com os parâmetros característicos da microestrutura, espaçamentos dendríticos primários e secundários;

11 – Analisar a evolução microestrutural de uma liga Al-Ni em condições de solidificação rápida utilizando refusão a laser e verificação, por meio de ensaios de microdureza, a variação da dureza entre as áreas tratadas, afetadas pelo calor e substrato.

## CAPÍTULO 2

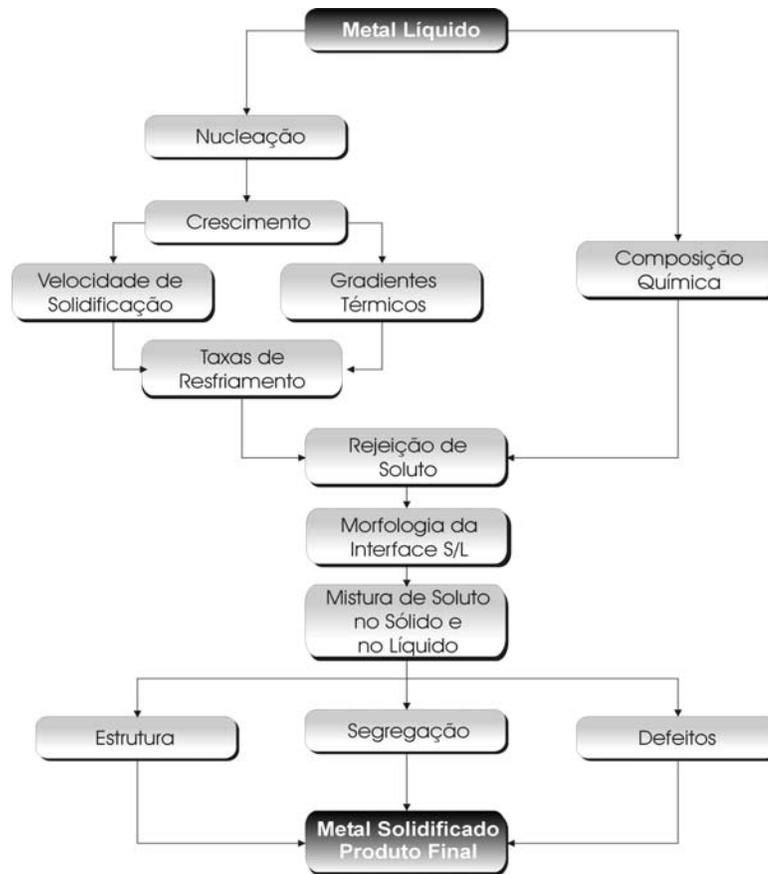
### Variáveis Térmicas, Estruturas de Solidificação e Propriedades Mecânicas

#### 2.1 – Variáveis térmicas

A descrição do processo de solidificação de materiais, que envolve análises de transferências de calor e massa, em conjunto com as técnicas de caracterização de macroestruturas e microestruturas, permite avaliar a influência das variáveis dos processos na qualidade dos produtos gerados e dessa forma a programação prévia da produção. A Figura 2.1 apresenta o encadeamento dos fenômenos ocorridos durante a solidificação de um metal. A análise do processo de solidificação compreende, basicamente, a determinação da distribuição de temperaturas no sistema metal/molde e a determinação da cinética envolvida na transformação de estado líquido/sólido [Garcia, 2001].

As variáveis térmicas, temperatura de vazamento ( $T_v$ ), gradientes de temperatura ( $G_L$ ), velocidades de evolução das isotermas de transformação *liquidus* e *solidus* ( $V_L$  e  $V_S$ ) e taxas resfriamento ( $\dot{T}$ ), são determinantes na análise das transferências de calor e massa ocorridas durante o processo de solidificação, assim como são de significativa importância na definição da morfologia apresentada pelas estruturas brutas de solidificação tanto em escala microestrutural como macroestrutural. As estruturas e suas morfologias resultantes do processo de transformação líquido/sólido influenciam as propriedades do produto final, tanto para peças de fundição como também para aqueles que posteriormente sofrem transformações mecânicas ou térmicas. O conhecimento da influência das variáveis térmicas sobre a formação das estruturas resultantes do

processo de solidificação é fundamental para o planejamento da produção, uma vez que essas estruturas determinam a qualidade dos produtos acabados.



**Figura 2.1** - Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal [Garcia, 2001].

A técnica de solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada no estudo experimental dos fenômenos da solidificação. Esses estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições **estacionárias** de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime **transitório**. No primeiro caso, o gradiente de temperatura  $G_L$  e a velocidade de crescimento de avanço da isoterma de transformação,  $V_L$ , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como ocorre nos experimentos que utilizam a técnica Bridgman/Stockbarger. O estudo em condições estacionárias de fluxo de calor é muito utilizado na determinação das relações quantitativas entre os aspectos micro-estruturais e as variáveis térmicas de solidificação, já que permite analisar a influência de

cada uma delas de forma independente, e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A maioria dos resultados experimentais, envolvendo aspectos macro e micro-estruturais resultantes do processo de solidificação, presentes na literatura, utilizam condições estacionárias de troca de calor.

Por outro lado, a maioria dos processos industriais ocorre em condições transitórias de fluxo de calor, o que justifica a importância do estudo da solidificação transitória [Rocha, 2003 A e B]. Neste caso tanto o gradiente de temperatura como a velocidade de avanço da isoterma de transformação variam livremente com o tempo e a posição no interior do metal. Na literatura são raros os modelos teóricos que correlacionam parâmetros microestruturais com as variáveis térmicas da solidificação transitória. Os poucos modelos apresentados na literatura, como os de Hunt-Lu [Hunt-Lu,1996] e Bouchard-Kirkaldy [Bouchard-Kirkaldy, 1997], ainda não são amplamente validados por resultados experimentais, ou comparados com resultados muito particularizados, o que torna de extrema importância a avaliação teórico-experimental do efeito das variáveis térmicas ( $T_v$ ,  $G$ ,  $v$  e  $\dot{T}$ ) sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura resultantes do processo de solidificação unidirecional, para diversos sistemas metálicos binários, e em uma ampla faixa de concentração de soluto.

### 2.1.1 – Análise experimental da solidificação unidirecional em condições transitórias

No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se junto à parede do molde. Porém, à medida que o processo avança, um espaço físico (*gap*) é formado separando o metal e o molde, que se desenvolve em consequência de mecanismos associados principalmente à interação físico-química do metal com o molde: contração do metal e expansão do molde. Essa separação física gradativa entre metal e molde resulta em uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ). A determinação do  $h_i$  pode ser alcançada por diversas abordagens do processo de solidificação: *i*. Cinética de solidificação unidirecional controlada; *ii*. Confronto de perfis térmicos teóricos/experimentais; *iii*. Medidas de temperaturas e vazão em moldes refrigerados; e *iv*. Medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação [Garcia, 2001].

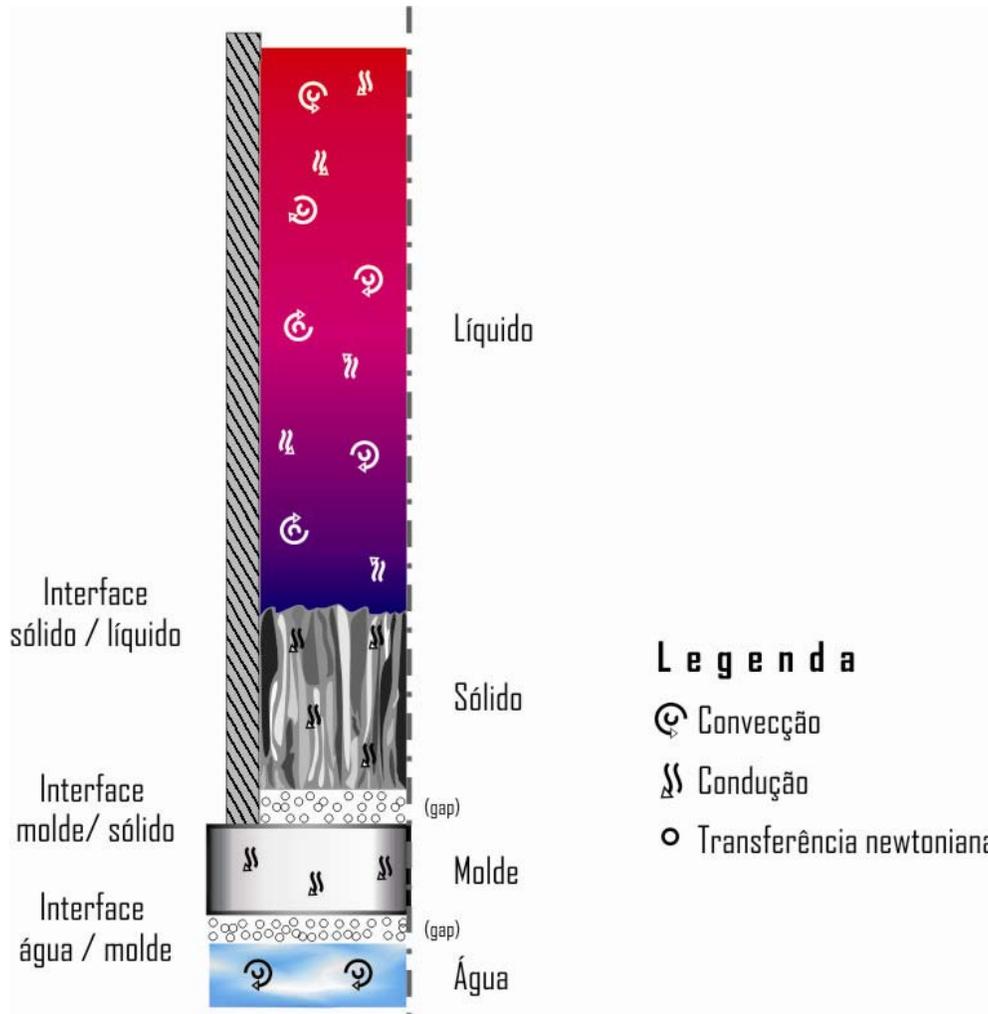
O fenômeno da solidificação pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de solidificação. A literatura apresenta trabalhos que avaliam a influência de fatores, como a convecção natural devido a fatores térmicos e composicionais, na formação e nos parâmetros quantificadores das estruturas de solidificação. Essas investigações têm permitido a obtenção de muitas informações relevantes sobre a evolução da cinética do processo de solidificação e sobre a redistribuição de soluto (macrosegregação e microsegregação) de ligas de sistemas metálicos [Cruz, 2008; Rosa, 2006; Spinelli, 2004; Osório, 2003; Siqueira, 2002; Rocha, 2003 A e B].

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

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

Spinelli e colaboradores.[Spinelli, 2005] estudaram a influência da convecção natural na formação estrutural de ligas do sistema Sn-Pb e constataram que as correntes convectivas influenciam nas variáveis térmicas e na formação da macroestrutura e da microestrutura.

A Figura 2.2 apresenta esquematicamente os modos de transferência de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional ascendente com o molde metálico refrigerado a água, tais como: convecção forçada na água, transferência newtoniana na interface água/molde, condução no molde, transferência newtoniana na interface molde/metal, condução no metal, convecção e condução térmica no metal líquido.



**Figura 2.2** - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde [Rosa 2007]

## 2.1.2 – Determinação analítica da velocidade de avanço da frente de solidificação e do tempo local de solidificação

Um modelo analítico que descreve a distribuição de temperatura no metal líquido, na zona pastosa, no sólido e no molde, assim como o deslocamento das isothermas solidus e liquidus durante a solidificação unidirecional de ligas binárias, é utilizado na determinação das expressões para velocidade de avanço da frente de solidificação e para o tempo local de solidificação como uma função do sistema metal/molde. [Quaresma, 2000]. Este modelo foi validado em trabalhos anteriores, mediante confronto com dados experimentais, para ligas dos sistemas: Al-Cu [Sá, 2004], Zn-Al [Osório, 2002], Al-Si [Goulart, 2006] e Sn-Pb [Rocha, 2003]. Pelo modelo a velocidade de avanço da frente de solidificação é dado por:

$$V_L = \frac{2 \alpha_{SL} \phi_2^2}{\left[ \frac{2 k_S \phi_2 (T_{Sol} - T_0)}{n \sqrt{\pi} (T_{Liq} - T_0) \exp(\phi_1^2) [M + \text{erf}(\phi_1)] h_i} \right] + S_L}, \quad (2.1)$$

Na equação 2.1:  $\alpha_{SL}$  é a difusividade térmica na zona pastosa,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são constantes de solidificação associadas ao deslocamento das isothermas *solidus* e *liquidus*,  $k_S$  é a condutividade térmica do sólido,  $T_{Liq}$  é a temperatura *liquidus*,  $T_{Sol}$  é a temperatura *solidus*,  $T_0$  é a temperatura ambiente,  $n$  é a raiz quadrada da razão entre a difusividade térmica no metal sólido e na zona pastosa,  $M$  é a razão entre as difusividades térmicas do metal sólido e do material do molde,  $h_i$  é o coeficiente de transferência de calor metal/molde e  $S_L$  é a posição da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde e o tempo local de solidificação é dado pela seguinte expressão:

$$t_{SL} = \left[ \frac{L}{4\alpha_S \phi_1^2} - \frac{L}{4\alpha_{SL} \phi_2^2} \right] X^2 + \left[ \frac{L}{2\alpha_S \phi_1^2} - \frac{L}{2\alpha_{SL} \phi_2^2} \right] L_0 X + \frac{L_0^2 - S_0^2}{4\alpha_S \phi_1^2}, \quad (2.2)$$

Na equação 2.2  $X$  é a posição no metal em solidificação a partir da interface metal/molde,  $\alpha_S$  é a difusividade térmica do sólido e  $S_0$ ,  $L_0$  podem ser expressos como um função do coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ), e são dados por:

$$S_0 = \frac{2 k_S \phi_1 (T_{Sol} - T_0)}{\sqrt{\pi} (T_{Liq} - T_0) \exp(\phi_1^2) [M + \operatorname{erf}(\phi_1)] h_i} \quad e \quad (2.3)$$

$$L_0 = \frac{\phi_2}{n \phi_1} S_0 \quad (2.4)$$

## 2.2 – Microestruturas de solidificação

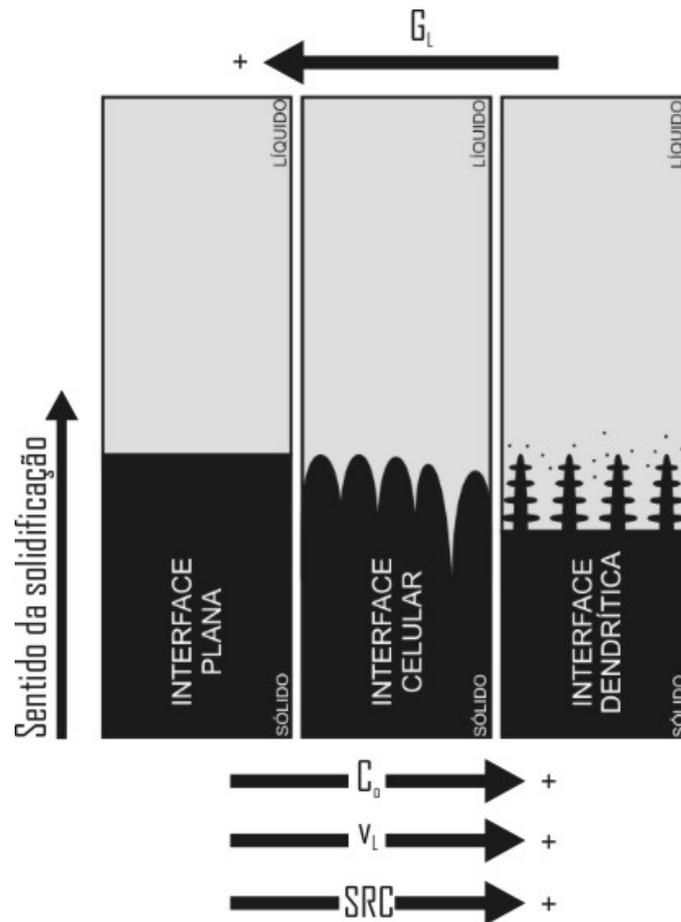
As microestruturas, que resultam do processo de solidificação, estão relacionadas com a forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L). Em condições ideais essa interface deveria permanecer plana, porém alterações nos parâmetros constitucionais e térmicos do sistema metal/molde que ocorrem durante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

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

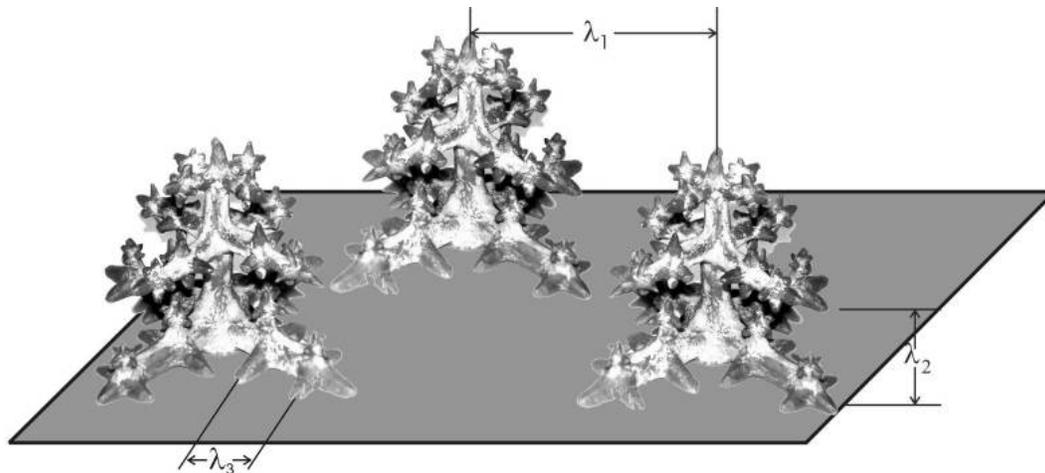
O tipo de instabilidade que ocorre na frente de solidificação depende do valor do SRC, essas instabilidades, por ordem crescente do SRC, são denominadas: planar, celular e dendrítica. A Figura 2.3 apresenta, de forma esquemática, a influência dos fatores: concentração de soluto ( $C_0$ ), velocidade de deslocamento da isoterma liquidus ( $v_L$ ), e o gradiente térmico ( $G_L$ ), para a instabilidade da interface S/L e, conseqüentemente, para a formação das microestruturas.

O aumento do grau de super-resfriamento constitucional favorece instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam as redes dendríticas. As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como

espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresentado na Figura 2.4.

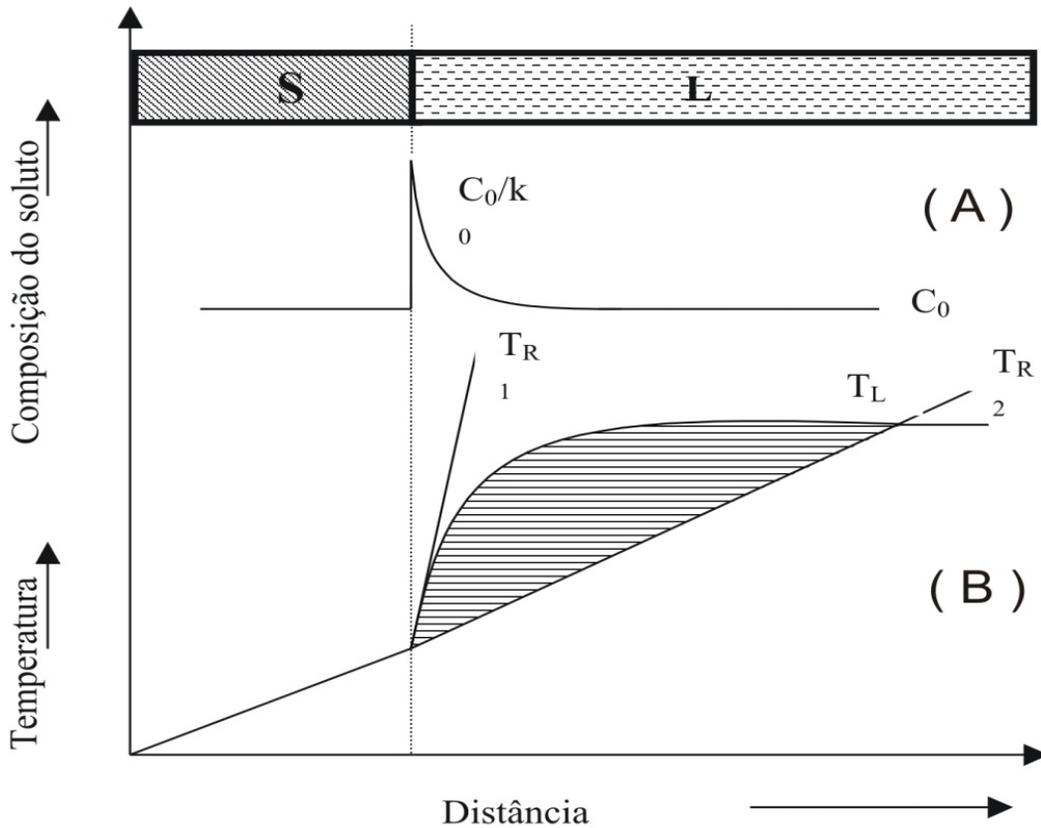


**Figura 2.3** - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação [Rosa 2007].



**Figura 2.4 .** Esquema representativo das ramificações interdendríticas primárias ( $\lambda_1$ ), secundárias ( $\lambda_2$ ) e terciárias ( $\lambda_3$ ) [Rosa 2007].

Ao perfil de acumulação de soluto no líquido corresponde um perfil inverso da temperatura *liquidus* ( $T_L$ ), já que a  $T_L$  diminui à medida que a concentração de soluto aumenta, conforme esquema mostrado na Figura 2.5, que apresenta uma região sombreada, onde o líquido à frente da interface encontra-se a temperaturas reais ( $T_{R2}$ ), abaixo do perfil de temperaturas *liquidus*; portanto, está super-resfriado pelo efeito constitucional. Para impedir esse super-resfriamento e manter a interface na forma planar, é necessário que o gradiente do perfil real de temperaturas no líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperatura *liquidus* junto a essa interface, isto é,  $T_{real} > T_{R1}$  na Figura 2.5 ( B ).



**Figura 2.5** - Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (A) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L; e (B) Perfil inverso de temperatura *liquidus* correspondente à região super-resfriada constitucionalmente [Garcia 2001]

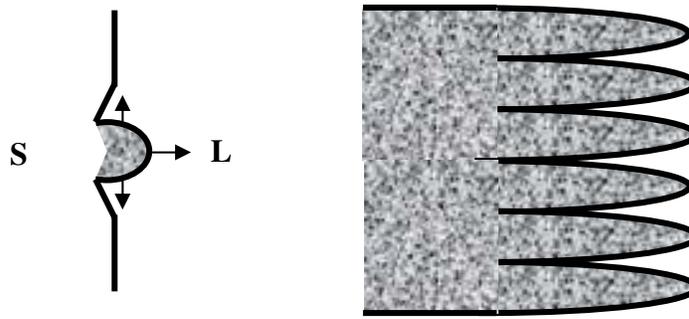
### 2.2.1 – Crescimento dendrítico

Anteriormente, foi abordada a influência do teor de soluto ou do solvente como fator de instabilidade da interface S/L. A rejeição dos mesmos dá origem ao super-resfriamento constitucional (SRC) pela formação de um gradiente térmico à frente dessa interface menor que o gradiente térmico do perfil de temperaturas *liquidus*. Essa instabilidade, dependendo do valor do SRC, dá origem a diferentes morfologias: planar, celular e dendrítica, conforme ilustrado na Figura 2.3. No entanto, a transição morfológica da interface planar a dendrítica não depende só do gradiente térmico  $G_L$ , ela está fortemente associada à diminuição da razão  $G_L/V_L$ , isto é, à medida que o valor dessa relação cair abaixo de um valor crítico a instabilidade da interface é inevitável e estruturas celulares e dendríticas serão formadas [Kurz & Fisher, 1992; Koseki e

**Flemings, 1995; Hunt – Lu, 1996; Trivedi, Liu e Simsek, 2001; Castro e colaboradores, 2001].**

Como ilustrado pela Figura 2.3, quando uma liga binária diluída é solidificada, para baixos valores de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isto ocorre devido ao valor do SRC ser apenas suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface, provocando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado até uma distância em que o super-resfriamento é apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Ao crescer, essa protuberância rejeita o soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. A protuberância, nessas condições, adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, que passa de uma forma plana para uma rede de protuberâncias, como ilustrado pela Figura 2.6, conhecida como estrutura celular. Portanto, o crescimento de células regulares ocorre em velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica.

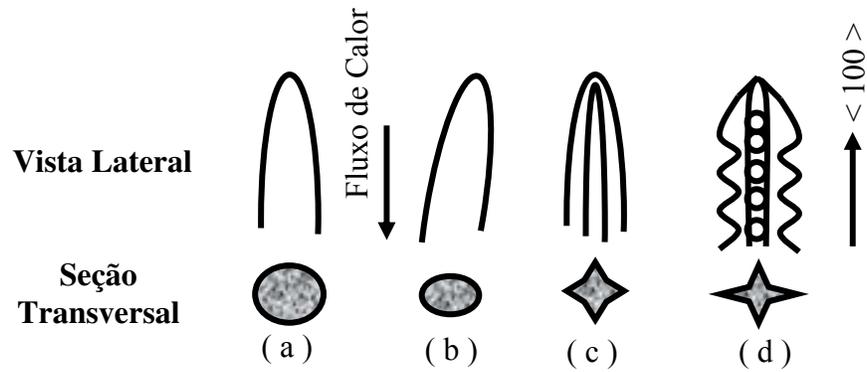
À medida que o valor de  $G_L/V_L$ , por exemplo, é reduzido devido à diminuição do gradiente de temperatura no líquido ou pela elevação da velocidade, a região super-resfriada constitucionalmente é estendida e o formato da célula começa a desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração denominada de cruz de malta, conforme ilustra a Figura 2.7. Nessas condições, os fatores cristalográficos exercem forte influência na formação das microestruturas que crescem segundo uma direção cristalográfica preferencial [**Chalmers, 1968; Flemings, 1974; Kurz/Fisher, 1984/1992; Garcia, 2001; Ding e Tewari, 2002**].



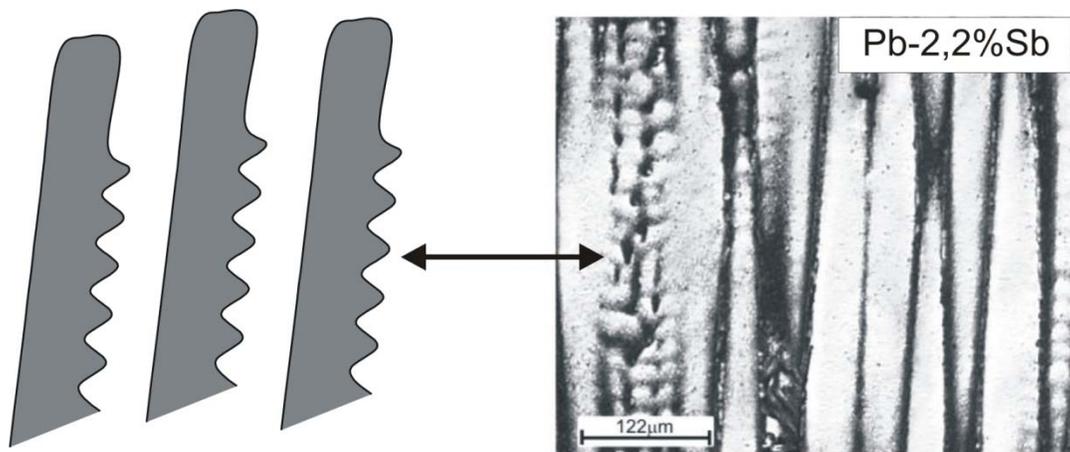
**Figura 2.6** - - Configuração do desenvolvimento de uma interface celular [Garcia, 2001]

A transição microestrutural de celular para dendrítica é relativamente difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando a direção preferencial de crescimento é atingida [ Ding e Tewari, 2002; Ding e colaboradores., 1996/1997; Yu e colaboradores., 1999 ] com os braços dendríticos secundários já perfeitamente definidos. Nessa faixa de transição, costuma definir-se a estrutura como celular/dendrítica embora essa situação só ocorra para estreitas faixas de valores de gradiente e de velocidade de deslocamento da interface. As Figuras 2.7 ( c ) e 2.8 apresentam, como exemplo da estrutura celular/dendrítica, o esquema representativo e um exemplo de microestrutura de uma liga Pb-Sb respectivamente. A estabilidade de uma interface plana, ou a passagem para condição de celular, celular/dendrítica e dendrítica, depende das variáveis que compõem o critério do super-resfriamento constitucional, na forma apresentada qualitativamente na Figura 2.9.

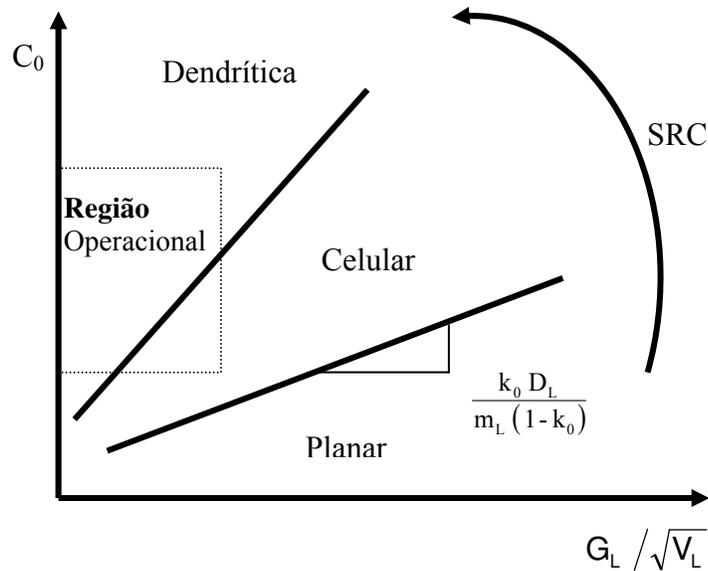
A Figura 2.9 apresenta a forma com que  $G_L/V_L$  influencia a instabilização da interface planar. Para uma liga de composição  $C_0$ , constituída por uma estrutura planar, por exemplo, a mudança de estrutura para celular ou dendrítica pode ser conseguida pela imposição de um aumento gradativo da velocidade de solidificação ocasionando, conseqüentemente, a diminuição da razão  $G_L/V_L$ .



**Figura 2.7** - Mudança morfológica na estrutura de crescimento à medida que a velocidade é aumentada: (a) crescimento celular regular em baixas velocidades; (b) crescimento celular com alteração na direção de crescimento; (c) transição celular/dendrítica; (d) crescimento dendrítico com início da formação de instabilidade laterais. [adaptado de **Flemings, 1974; Garcia, 2001** ]

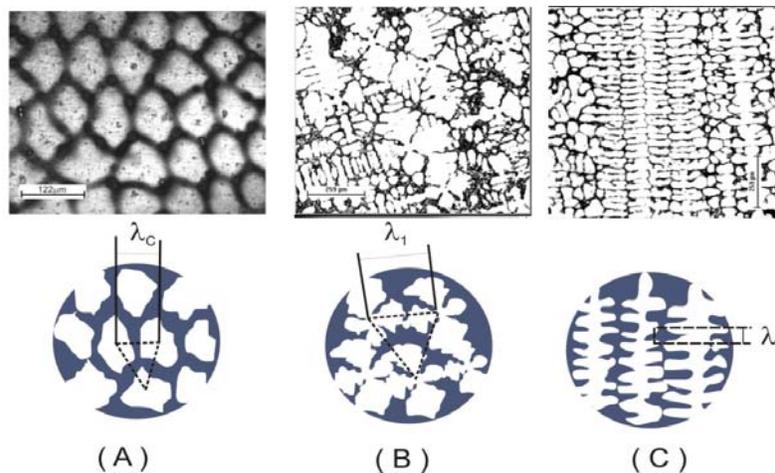


**Figura 2.8** - Esquema representativo de uma estrutura celular – dendrítica e micrografia da estrutura celular/dendrítica [**Rosa, 2007**]



**Figura 2.9** - Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2001].

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, como mostrado na Figura 2.10, e que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada.



**Figura 2. 10** - Representação esquemática dos parâmetros microestruturais (A) Espaçamento celular; (B) Espaçamento dendrítico primário; (C) Espaçamento dendrítico secundário [Cruz,2008]

### 2.2.2 - Leis de crescimento celular e dendrítico

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

Uma interessante forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas consiste na análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Modelos teóricos [Okamoto–Kishitake, 1975; Hunt, 1979; Kurz – Fisher, 1984/1986/1989/1992; Trivedi, 1984; Hunt – Lu, 1996; Bouchard – Kirkaldy, 1997], fundamentados nesses sistemas de solidificação, foram desenvolvidos para examinar a influência dos parâmetros térmicos da solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. Dentre os modelos propostos, somente os modelos de Hunt – Lu e Bouchard – Kirkaldy são elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor; os demais são para regime estacionário. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e parâmetros térmicos de solidificação na forma generalizada pela Equação (2.5).

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = C(G_L, V_L, \dot{T})^{-a} \quad (2.5)$$

em que: C é uma constante que depende da composição química da liga e “ a ” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para diversas ligas [Horwath e

Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliot, 1967; Spittle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Billia et al, 1981; Tunca e Smith, 1988; Kirkaldy, Liu e Kroupa, 1995; Ding et al, 1996; Bouchard – Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin et al, 1997; Lee e colaboradores, 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li e colaboradores, 1998; Li e Bechermann, 1999; O’Dell, Ding e Tewari, 1999; Li, Mori e Iwasaki, 1999; Feng e colaboradores, 1999; Lima e Goldenstein, 2000; Yang e colaboradores, 2000; Rocha e colaboradores, 2000/2002/2003; Çardili e Gunduz, 2000; Drevet e colaboradores, 2000; Quaresma e colaboradores, 2000; Osório e Garcia, 2002],  $\lambda_c, \lambda_1$  e  $\lambda_2$ , são respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários,  $G_L$  é o Gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus*,  $V_L$  é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e  $\dot{T}$  é a taxa de resfriamento. A seguir, são sintetizados os principais modelos teóricos.

### 2.2.3 – Modelos de crescimento celular e dendrítico primário

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

$$\lambda_1 = 2 \varepsilon \left[ \frac{-m_L D_L C_0 (1 - k_0)}{V_L G_L} \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

em que:

$\lambda_1$  é o espaçamento dendrítico primário;

$\varepsilon$  é uma constante utilizada para corrigir o modelo que é menor que a unidade;

$m_L$  é a inclinação da linha *liquidus*;

$D_L$  é a difusividade de soluto no líquido;

$C_0$  é a composição de soluto da liga;

$k_0$  é o coeficiente de partição de soluto

$V_L$  é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, e

$G_L$  é o gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus*.

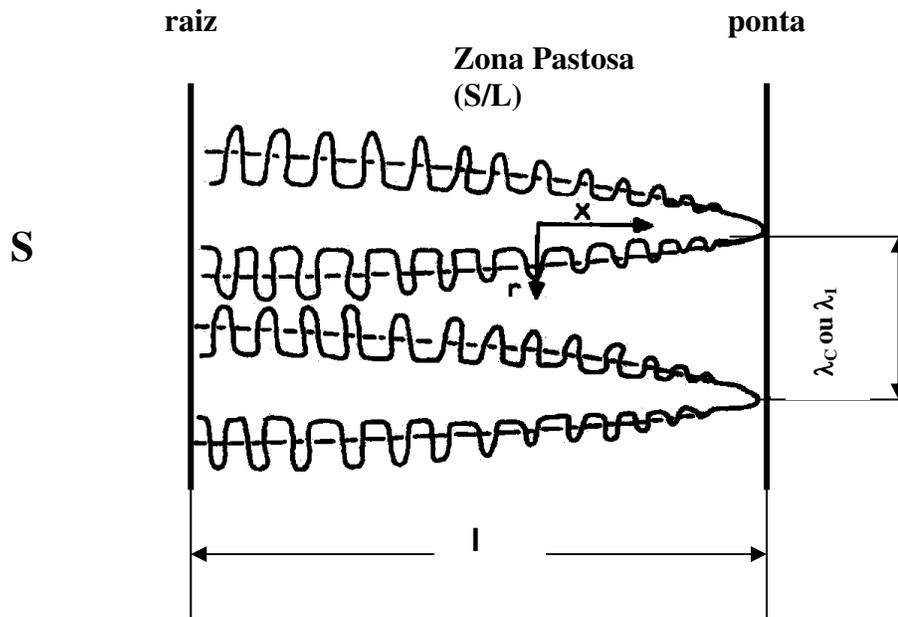
Baseados em resultados experimentais com ligas binárias de alumínio (Al-Si, Al-Cu, Al-Ni e Al-Ag ) estanho ( Sn-Sb e Sn-Pb ) e zinco ( Zn-Sn ), Okamoto e Kishitake fundamentaram uma correlação experimental entre os espaçamentos celulares e dendríticos primários com a taxa de resfriamento pela da seguinte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

$$\lambda_1 = \frac{A}{(V_L G_L)^{1/2}}, \quad (2.7)$$

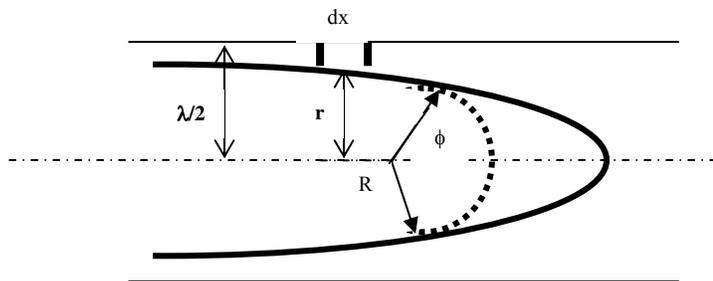
em que os valores de A são determinados, para todas as ligas investigadas, pelas inclinações das curvas experimentais obtidas pelos autores, variando linearmente com a raiz quadrada do teor de soluto, ou seja,  $A / C_0^{1/2} = \text{constante}$ . Nessas condições, Okamoto e Kishitake encontram valores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

$$A = 2 \varepsilon [-m_L D_L C_0 (1 - k_0)]^{1/2}. \quad (2.8)$$

**Modelo de Hunt (H)** - o modelo de Hunt [Hunt, 1979] foi o primeiro modelo desenvolvido para previsão teórica de espaçamentos celulares e dendríticos primários. Esse modelo descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da célula ou dendrita com a velocidade de crescimento ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ). Varias simplificações de natureza física e matemática, são levadas em consideração durante a elaboração do modelo: solidificação em regime de extração de calor estacionário; as dendritas crescem com a morfologia regular lisa no formato de uma elipse, assumida em trabalho anterior por Burden e Hunt [Burden, 1974], conforme apresenta a Figura 2.11, bem como considera a forma de crescimento das células ou dendritas conforme esquema mostrado pela Figura 2.12, onde sugere que, durante o seu crescimento, a composição no líquido é homogênea na direção  $\mathbf{r}$ , e a composição média no líquido é considerada a composição junto à interface sólido/líquido.



**Figura 2.11** - Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt. [Hunt, 1979].



**Figura 2.12** - Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético da ponta da dendrita assumido por Hunt, [Hunt, 1979].

Assim sendo, a expressão mostrada pela Equação (2.9) define o modelo teórico de Hunt, que correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos de solidificação, ou seja:

$$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 2,83 \left[ \Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L \right]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4}. \quad (2.9)$$

Este modelo foi objeto de expressiva comprovação experimental [**Lapin e colaboradores, 1997; Çardili e Gunduz, 2000; Gunduz e Çardili, 2002**] e apresenta, pela primeira vez que, ao contrário do que se admitia até então, os espaçamentos dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por  $G_L$  e  $V_L$ . A Equação (2.9) mostra que  $\lambda_1$  é mais sensível às mudanças no gradiente do que na velocidade ou composição.

**Modelo de Kurz – Fisher ( KF )** Kurz – Fisher [**Kurz e colaboradores, 1984/1986/1989/1992**] também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função dos parâmetros térmicos da solidificação. Para formular essa correlação, os autores, igualmente a Hunt, imaginam que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse, conforme o esquema apresentado pela Figura 2.12.

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

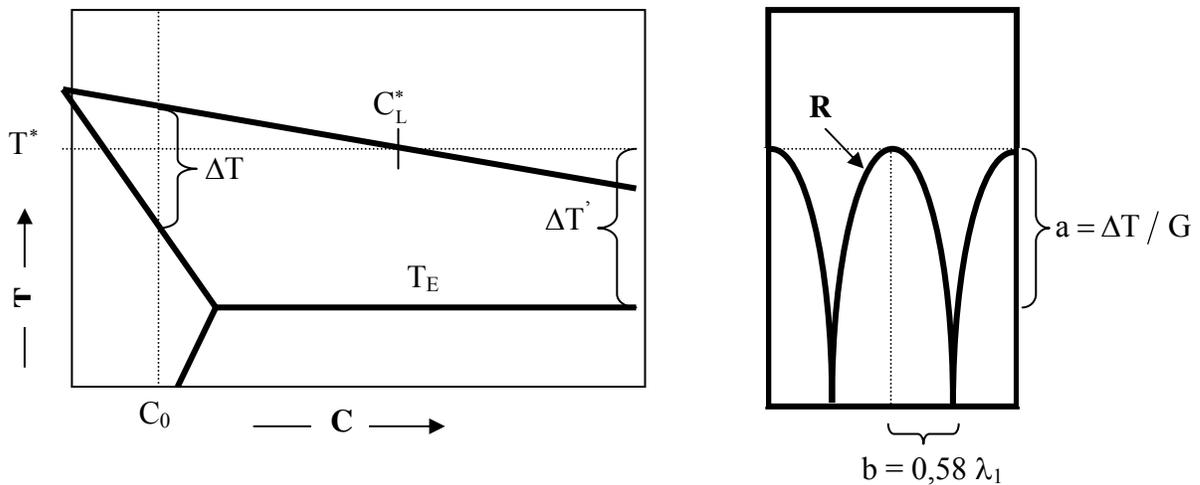
$$R = \frac{b^2}{a} \quad (2.10)$$

O semieixo b é proporcional ao espaçamento dendrítico ( $\lambda_1$ ), onde o fator 0,58 é uma constante de proporcionalidade determinada pela relação do formato hexagonal do tronco da dendrita, assumido pelos autores.

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

$$a = \frac{\Delta T'}{G_L} = \frac{T^* - T'_S}{G_L} \quad (2.11)$$

Devido a microsegregação,  $T'_S$  é sempre igual à temperatura do eutético ( $T_E$ ) representada na Figura 2.13.



**Figura 2.13** - Condições assumidas por Kurz – Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários [Kurz e colaboradores. 1984 / 1986 / 1989 / 1992].

Substituindo os valores de “a” e “b” na Equação (2.10), resulta:

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{3 \Delta T^* R}{G_L}} \quad (2.12)$$

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

$$R = 2 \pi \sqrt{\frac{D_L \Gamma}{\Delta T k_0 V_L}} \quad (2.13)$$

Os mesmos autores assumem que, na faixa de velocidades de transição planar-celular a dendrita-planar, o valor de  $\Delta T^*$  é igual a  $\Delta T$ . Assim, substituindo o valor de R, dado pela Equação (2.13), na Equação (2.12), resulta na expressão final do modelo teórico elaborado por Kurz – Fisher que, igualmente ao modelo de Hunt, correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos da solidificação com os mesmos expoentes para  $V_L$  e  $G_L$ , conforme apresentado na Equação (2.14).

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

O modelo em questão foi validado com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário para ligas Pb–Sn [Çardili, 2000] e Al–Cu [Gundüz, 2002] e os resultados experimentais obtidos superestimam e subestimam, respectivamente, os dados teóricos calculados a partir do referido modelo.

**Modelo de Trivedi (T)** - o modelo de Trivedi [Trivedi, 1984] foi desenvolvido baseado nas considerações assumidas por Hunt. Portanto, o resultado do modelo em questão é o modelo de Hunt modificado por uma constante L, que depende das perturbações harmônicas do sistema,

cujos valores, assumidos pelo autor, são iguais a 28. O modelo de Trivedi é formulado na Equação (2.15), ou seja:

$$\lambda_1 = 2 \sqrt{2} \left[ L \Gamma m_L C_0 (1 - k_0) D_L \right]^{1/4} G_L^{-1/2} V_L^{-1/4} \quad (2.15)$$

O referido modelo foi comprovado para condições de solidificação em regime estacionário [Çardili e Gunduz, 2000, para ligas Sn-Pb e Gunduz e Çardili, 2002, para ligas Al-Cu] nos quais os autores apontam boas aproximações entre os dados teóricos e experimentais.

Os modelos de Hunt, Kurz-Fisher têm sido aplicados também para correlacionar o raio (R) da ponta da dendrita com os parâmetros  $V_L$ ,  $G_L$  e  $C_0$ , conforme mostram as equações 2.16 e 2.17.

- **Modelo de Hunt:**

$$R = \left[ \frac{2 \Gamma D_L}{m_L (k_0 - 1)} \right]^{0,5} \cdot C_0^{-0,5} \cdot V_L^{-0,5}, \quad (2.16)$$

- **Modelo de Kurz-Fisher**

$$R = 2 \pi \left[ \frac{2 \Gamma D_L}{m_L (k_0 - 1)} \right]^{0,5} \cdot C_0^{-0,5} \cdot V_L^{-0,5}. \quad (2.17)$$

Substituindo o valor de  $\Delta T = m_L (k_0 - 1) \cdot \frac{C_0}{k_0}$  na Equação (2.13), resulta na Equação (2.17).

Como pode ser visto pelas Equações (2.12) e (2.13), os modelos teóricos de R são muito similares, diferenciando-se somente por uma constante. Gundüz e Çardili [Gundüz e Çardili, 2002], investigaram a influência dos parâmetros térmicos nos valores de R para ligas Al-Cu

solidificadas em regime estacionário de extração de calor. Os valores teóricos obtidos apresentam-se subestimados quando comparados aos dados experimentais.

**Modelo de Hunt-Lu (HL)** - Hunt e Lu [Hunt e Lu, 1996] desenvolveram um modelo numérico para prever os espaçamentos celulares e dendríticos primários para regimes estacionário e transitório de extração de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade são levadas em consideração: i - a transferência de calor é assumida em um campo de temperatura linear móvel; ii - a energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema e; iii - os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo desprezada a difusão no sólido.

O presente modelo é representado por equações analíticas simplificadas, que são os resultados de um ajuste do modelo numérico e representam o raio da ponta da célula ou dendrita. Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados com resultados experimentais, os mesmos precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, cujos fatores representam os mínimos e máximos de uma faixa de valores de espaçamentos. As expressões do modelo teórico de Hunt-Lu, para espaçamentos celulares e dendríticos primários, encontram-se apresentadas, respectivamente, nas Equações de (2.18) a (2.20).

$$\lambda_C = 4,09 k_0^{-0,745} \left( \frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} D_L^{0,59} \cdot V_L^{-0,59}, \quad (2.17)$$

para espaçamento celular;

$$\lambda_1' = 0,07798 V' (a^{-0,75}) \cdot (V' - G')^{0,75} \cdot G'^{-0,6028}, \quad (2.18)$$

para espaçamento dendrítico primário;

em que:

$$a = -1,131 - 0,1555 \log_{10} (G') - 0,007589 [\log_{10} (G')]^2, \quad (2.19)$$

e

$$\lambda_1' = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, \quad G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2}, \quad \text{e} \quad V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T}. \quad (2.20)$$

Vários estudos experimentais descritos na literatura comparam seus resultados com o presente modelo para ligas de diferentes sistemas metálicos: Pb–Sb [Yu e colaboradores, 1999; O’ Dell e colaboradores, 1999], Succinonitrile-acetona [Wan e colaboradores, 1997; Ding e colaboradores, 1997], Al-Zn [Lin e colaboradores, 1999; Feng e colaboradores, 1999], Al-Cu [Gundüz e Çardili, 2002; Trivedi e colaboradores, 2001; Quaresma et al. 2000], Cu-Sn [Tiedje, 1996], Al-Si-Cu [Rios e Caram, 1997] e com boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos. Entretanto, Gundüz e Çardili [Gundüz et al. 2002] verificam que, para ligas de Al-Cu, a concordância boa é restrita a valores intermediários de velocidade; abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades o modelo não representa bem os resultados experimentais. Rosa e colaboradores. [Rosa, 2006] analisam os espaçamentos celulares para ligas Pb-Sb e constataram que os resultados experimentais superestimam os valores previstos pelo modelo de Hunt-Lu. Em outro trabalho [Rocha, 2003A], constata que para ligas do sistema Sn-Pb, os valores experimentais para o espaçamento celular também superestimaram os valores previstos pelo referido modelo. Para o crescimento dendrítico primário, Rocha e colaboradores. [Rocha, 2003B] verificam, para ligas Sn-Pb, que os valores experimentais apresentam-se inferiores aos valores obtidos pelo modelo de Hunt-Lu; já para ligas hipoeutéticas Al-Si, verifica-se que os resultados experimentais mostram concordância com os valores previstos pelo modelo de Hunt-Lu, [Peres, 2004].

**Modelo de Bouchard – Kirkaldy (BK)** - Bouchard e Kirkaldy [Bouchard e colaboradores, 1997] desenvolveram um modelo que denominaram de semiempírico, correlacionando o espaçamento dendrítico primário com os parâmetros térmicos de solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, que incorpora a racionalidade e os

parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O respectivo modelo é apresentado pela seguinte expressão:

$$\lambda_1 = a_1 \left[ \frac{16 C_0^{1/2} G_0 \varepsilon \Gamma D_L}{(1 - k_0) m_L G_L V_L} \right]^{1/2}, \quad (2.21)$$

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

Este modelo foi comprovado experimentalmente para ligas Al–Cu [Quaresma et al. 2000], solidificadas em regime transitório de extração de calor. O respectivo modelo apresenta-se superestimado em relação aos dados experimentais quando utilizado o mesmo valor de  $a_1$  sugerido por Bouchard – Kirkaldy [Bouchard, 1997]. Peres e colaboradores [Peres, 2004] constatam que os valores experimentais de espaçamentos dendríticos primários, para ligas hipoeutéticas Al-Si solidificadas em condições estacionárias, estão abaixo dos previstos pelo modelo BK. Já para ligas do sistema Sn-Pb, os resultados experimentais apresentam uma boa concordância com o dado modelo, para os valores experimentais de espaçamento primário, nas condições transitórias de solidificação [Rocha, 2003B].

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores de  $\lambda_1$ , existem controvérsias na literatura que não vem acompanhada de propostas de mecanismos que expliquem o respectivo comportamento. Edvanderon [Edvanderon e colaboradores, 1976], Spittle e Lloyd [Spittle e colaboradores, 1979], por exemplo, afirmam que  $\lambda_1$  diminui com o aumento do teor de soluto. Outros afirmam justamente ao contrário, como é o caso de Flemings [Flemings, 1974], Young e Kirkwood [Young e colaboradores, 1975], Okamoto e Kishitake [Okamoto e colaboradores, 1975], Bouchard e Kirkaldy [Bouchard e colaboradores, 1997]. A maioria dos trabalhos para condições estacionárias de extração de calor afirma que o valor de  $\lambda_1$  aumenta quando  $C_0$  é aumentado. McCartney e Hunt [McCartney e colaboradores, 1981], por exemplo, encontraram experimentalmente uma equação de  $\lambda_1$  diretamente proporcional ao teor de silício, conforme mostra a Equação (2.22):

$$\lambda_1 = 272 (G_L)^{-0,55} \cdot (V_L)^{-0,28} \cdot (C_0)^{0,32} \quad (2.22)$$

Em que,  $C_0$  é o teor de Si na liga Al–Mg–Si.

#### 2.2.4 – Modelos de crescimento dendrítico secundário

Os espaçamentos secundários, assim como verificado para os espaçamentos celulares e dendríticos primários, são também fortemente influenciados pelas condições térmicas e constitucionais. Esses espaçamentos diminuem com o aumento da taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) e aumentam com o tempo local de solidificação ( $t_{SL}$ ). Ao contrário do que ocorre com o espaçamento primário, onde existem controvérsias a respeito do efeito da concentração de soluto no valor do espaçamento dendrítico, o espaçamento secundário diminui com o aumento do teor de soluto para ligas hipoeutéticas. De maneira geral pode-se representar o espaçamento dendrítico secundário pela Equação (2.23).

$$\lambda_2 = C (t_{SL})^a \quad (2.23)$$

A Tabela 2.1 apresenta algumas equações (experimentais) [(2.24) a (2.27)] que descrevem o crescimento de ramificações dendríticas secundárias, indicando inclusive o valor da constante C que é dependente da composição química da liga.

A respeito dos modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários, a literatura, conforme sintetizado na Tabela 2.2, destaca as equações (2.28) a (2.31) desses modelos. A maioria dos modelos apresentados pela tabela é para condições de extração de calor em regime estacionário, exceto o modelo mais recente proposto por Bouchard-Kirkaldy [**Bouchard e colaboradores, 1997**] que faz uma abordagem teórica envolvendo condições estacionárias e transitórias para a solidificação. Esse último modelo também é o único que não considera o fenômeno do engrossamento do braço secundário assim como independe do gradiente térmico, apresentando como única variável do controle do crescimento secundário a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, definida na equação do modelo por  $V_L$ .

**Tabela 2.1** - Equações **experimentais** dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Garcia, 2001].

<b>Ligas (% em peso)</b>	<b>Equações Experimentais <math>\lambda_2</math> [<math>\mu\text{m}</math>]; <math>t_{\text{SL}}</math> [s]; <math>\dot{T}</math> [K/s]</b>
Al- 4,5%Cu	$\lambda_2 = 7,5 (t_{\text{SL}})^{0,39}$ <b>(2.24)</b>
Al-Si	$\lambda_2 = C (t_{\text{SL}})^{0,43}$ (C = 11,5 a 15,3) <b>(2.25)</b>
Fe-0,62%C	$\lambda_2 = 15,8 (t_{\text{SL}})^{0,44}$ <b>(2.26)</b>
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	$\lambda_2 = 146(\dot{T})^{-0,3}$ <b>(2.27)</b>

**Tabela 2.2** - Modelos **teóricos** de crescimento dendrítico secundários (EDS).

<b>Autores</b>	<b>Modelo</b>
Kurz e Fisher [1984; 1992]	$\lambda_2 = 5,5(Mt_{\text{SL}})^{1/3}$ <b>(2.28)</b>
Feurer [1977]	$\lambda_2 = 4,36(Mt_{\text{SL}})^{1/3}$ <b>(2.29)</b>
Mortensen [1991]	$\lambda_2 = C_1(t_{\text{SL}})^{1/3}$ <b>(2.30)</b>
Bouchard-Kirkaldy [1997]	$\lambda_2 = 2\pi a_2 \left[ \frac{4\sigma_{\text{SL}}}{C_0(1-k_0)^2 L_V} \left( \frac{D_L}{V_L} \right)^2 \right]^{1/3}$ <b>(2.31)</b>

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

$$M[Kurz \& Fisher] = \frac{\Gamma D_L}{(1 - k_0) m_L (C_0 - C_{L \max})} \ln \left( \frac{C_{L \max}}{C_0} \right), \quad (2.32)$$

$$M[Feurer] = \frac{2\sigma D_L T_L}{L(1 - k_0) m_L (C_0 - C_{L \max})} \ln \left( \frac{C_{L \max}}{C_0} \right), \quad e \quad (2.33)$$

$$C_1 = \left[ \frac{27\Gamma D_L}{4C_L m_L (1 - k_0) f_S (1 - \sqrt{f_S})} \right]^{1/3}, \quad (2.34)$$

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

$$f_S = 1 - \left[ \frac{T_F - T}{T_F - T_L} \right]^{\left( \frac{1}{k_0 - 1} \right)}. \quad (2.35)$$

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

## 2.2.5 – Modelos de crescimento dendrítico terciário

Não existem modelos teóricos bem como são escassos na literatura estudos experimentais que visam a caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários ( $\lambda_3$ ); Da mesma forma que as ramificações primárias e secundárias as terciárias, que crescem segundo a mesma orientação das primárias, exercem uma forte influência nas propriedades dos materiais fundidos. Contudo, em trabalhos recentes [Sá e colaboradores., 2002; 2004] utilizando um sistema de solidificação unidirecional refrigerado à água em regime transitório de extração de calor, para ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu, são obtidas expressões experimentais para  $\lambda_3$  em função dos parâmetros térmicos de solidificação. Os resultados obtidos pelos autores permitiram concluir que pode existir uma correlação entre a composição química e os parâmetros térmicos ( $V_L$  e  $\dot{T}$ ) capaz de explicar o mecanismo de surgimento das ramificações terciárias em uma estrutura dendrítica. Grugel [Grugel, 1993], utilizando um sistema de solidificação Bridgman para regime estacionário de extração de calor, em ligas Al-Si, encontra uma expressão experimental de  $\lambda_3$  em função do tempo local de solidificação . As equações experimentais para os sistemas Sn-Pb e Al-Cu, encontradas por Sá e colaboradores, e as obtidas por Grugel para o sistema ligas hipoeutéticas do sistema Al- Si, são:

- Ligas hipoeutéticas Sn –Pb

$$\lambda_3 = 13 (\dot{T})^{-0,55} \text{ para } 15, 20 \text{ e } 25\% \text{ Pb} \quad (2.36)$$

$$\lambda_3 = 4,4 (\dot{T})^{-0,55} \text{ para } 30\% \text{ Pb} \quad (2.37)$$

- Ligas hipoeutéticas Al-Cu:

$$\lambda_3 = 13 (\dot{T})^{-0,55} \quad (2.38)$$

- Ligas hipoeutéticas Al-Si:

$$\lambda_3 = 10(t_{SL})^{1/3} \quad (2.39)$$

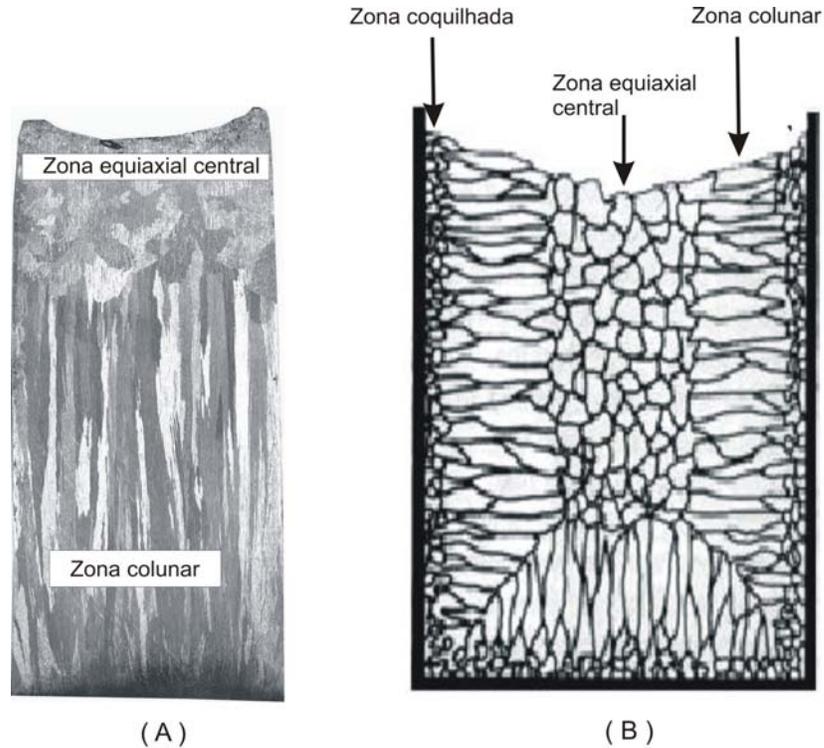
em que:  $\lambda_3$  [ $\mu\text{m}$ ];  $\dot{T}$  [K/s] e  $t_{SL}$  [s].

### 2.3 – Macroestruturas de solidificação

Compreender as relações existentes entre as variáveis de solidificação e as estruturas resultantes é essencial no desenvolvimento de produtos fundidos com qualidade otimizada. A solidificação de ligas envolve, troca de calor, fluxo do metal líquido e transporte de soluto o que influencia o desenvolvimento das macroestruturas. A previsão das diversas estruturas tais como coquilhadas, colunares e equiaxiais é de grande interesse na avaliação e projeto de materiais fundidos com qualidades mecânicas específicas.

As macroestruturas obtidas para lingotes de ligas em soluções sólidas diferem daquelas para lingotes formados a partir de metais puros. No caso de quase todos os materiais puros, a estrutura colunar tende a crescer estabilizada durante o resfriamento. Porém, quando são adicionadas determinadas quantidades de soluto, a macroestrutura pode ser caracterizada por regiões de cristalização equiaxial, com as estruturas dendríticas crescendo radialmente a partir de vários pontos no interior do lingote. O aspecto mais importante na formação da macroestrutura de um metal fundido está ligado à sua correlação com as propriedades mecânicas.

De maneira geral, nos materiais policristalinos, podem-se identificar três zonas macroestruturais distintas: *coquilhada, colunar e equiaxial central* [Garcia 2001]. Na Figura 2.14, tem-se a representação das zonas macroestruturais, as quais estão relacionadas com a morfologia dos grãos.

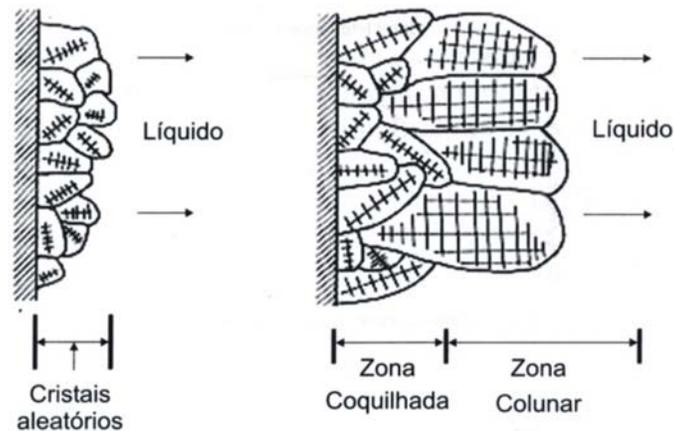


**Figura 2.14** - (A) Lingote com transição macroestrutural; (B) Representação esquemática das zonas macroestruturais [Cruz, 2008]

Os grãos **coquilhados** ocorrem junto às paredes do molde, resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio durante o vazamento. As altas taxas de resfriamento provocam uma rápida diminuição local da temperatura, o que favorece uma nucleação intensa de grãos. O decréscimo da temperatura ocasiona um super-resfriamento térmico e com isso os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver pequenos e quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada junto às paredes do molde. Alguns autores denominam essa região de Zona Equiaxial Periférica [Ohno, 1970].

Após a formação da região coquilhada, os grãos que se desenvolverão são aqueles que estão crescendo a partir das paredes do molde em direção à massa de metal líquido. O metal líquido, no centro da lingoteira, encontra-se em temperaturas acima da temperatura de transformação (temperatura de fusão ou temperatura *liquidus*), evitando a formação de grãos nessa região nos instantes iniciais. Portanto, os grãos que tiverem direções de crescimento mais coincidentes com a direção de extração de calor, ou seja, perpendicularmente à parede do molde,

crescerão mais rapidamente, pois a direção preferencial de crescimento dendrítico é próxima dessa direção. Ocorre uma espécie de seleção, na qual só continuam se desenvolvendo os grãos que crescem perpendiculares à parede do molde, conforme mostra a Figura 2.15, esta seleção dá origem à **zona colunar** [Garcia, 2001]



**Figura 2.15** - Representação esquemática da formação da zona colunar [Garcia,2001]

Diferente do crescimento da zona colunar, a **zona equiaxial central** é caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias e possuem dimensões bem maiores que os grãos da zona coquilhada.

### 2.3.1 – 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. Contudo, uma estrutura mais complexa, e que geralmente ocorre na solidificação em moldes metálicos, apresenta os dois tipos de macroestrutura. A Figura 2.14.A, apresenta a macrografia de um lingote, com a macroestrutura manifestando uma 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 frente colunar, de

tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos eles são adicionados a essa frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica, enquanto que se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais têm tempo suficiente para formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar.

Determinar o ponto de incidência da transição colunar/ equiaxial é importante para o planejamento do processo e para que se possa projetar as propriedades mecânicas do produto. Por isso é necessário entender os mecanismos que levam a essa transição, e mais importante ainda seria o desenvolvimento de modelos que permitam quantificar a proporção relativa de cada zona estrutural em função de seus parâmetros ou variáveis de influência. A literatura apresenta uma extensa série de trabalhos teóricos e experimentais [Doherty, 1977; Hunt, 1984], que revelam os principais fatores de influência e que podem ser sintetizados nos seguintes pontos:

- 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 resfriamento na interface metal/molde, traduzida pelo coeficiente de transferência de calor  $h_i$ , influi retardando a transição para valores de  $h_i$  mais elevados;
- Taxas de resfriamento mais elevadas favorecem o aumento da zona colunar. Isso explica o fato de serem observadas zonas colunares proporcionalmente maiores no lingotamento contínuo de ligas do que no lingotamento estático.
- O teor de soluto na composição química da liga atua no sentido de favorecer a transição à medida que é aumentado, até um limite em que impede completamente a presença de zona colunar. É preciso ressaltar que 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 [Flood, 1987]:

$$PSC = -\frac{m_L C_0 (1 - k_o)}{k_o}. \quad (2.40)$$

- 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 que se aumenta a seção transversal (a altura ou a largura) favorece-se a formação da zona equiaxial, já que o efeito do superaquecimento é diminuído.

Embora a tendência da transição colunar equiaxial possa ser antecipada pela observação qualitativa dos fatores de influência acima mencionados, prever quantitativamente essa transição exige a completa compreensão de todos os mecanismos físicos envolvidos. O campo térmico, por exemplo, é afetado significativamente pelo crescimento competitivo da solidificação colunar e equiaxial, uma vez que o crescimento colunar é condicionado pelo movimento das isoterms características *liquidus* e *solidus*, enquanto que o crescimento equiaxial à frente da interface colunar altera o campo de temperaturas pela liberação de calor latente. Complicações dessa natureza dificultam a modelagem matemática dessa transição, podendo-se destacar nesse particular o modelo de Flood [Flood, 1987] e Hunt [Hunt, 1984] que considera os crescimentos colunar e equiaxial estacionários, permitindo chegar-se a uma correlação entre composição da liga, parâmetros térmicos da solidificação, densidade de núcleos e a transição colunar/ equiaxial, que pode ocorrer progressivamente para uma dada liga, ou em função de alterações tanto do gradiente de temperatura como da velocidade da frente colunar. As expressões sínteses desse modelo são dadas por:

- Estrutura completamente colunar:

$$G_L > 0,617 (100 N_0)^{1/3} \left[ 1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c; \quad (2.41)$$

- Estrutura completamente equiaxial:

$$G_L < 0,617 (N_0)^{1/3} \left[ 1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c, \quad (2.42)$$

em que  $\Delta T_c$  é dado por:

$$\Delta T_c = \left[ -8 \Gamma m_L (1-k) \frac{C_0 v}{D} \right]^{1/2}, \quad (2.43)$$

sendo  $N_0$  o número de núcleos por unidade de volume,  $\Delta T_c$  o super-resfriamento na frente colunar,  $\Delta T_N$  o super-resfriamento efetivo nos pontos de nucleação,  $v$  a velocidade da frente colunar e  $\Gamma$  o coeficiente de Gibbs-Thomson definido por  $\Gamma = \sigma/\Delta S$ , na qual  $\sigma$  é a tensão superficial da interface sólido/líquido e  $\Delta S = L/T_f$  é a entropia de fusão por unidade de volume [Garcia, 2001].

Fredriksson e Olsson [Fredriksson e colaboradores, 1986] propõem que um critério mais aceitável para a definição da transição colunar/equiaxial deveria ser baseado na temperatura mínima do volume de líquido à frente da interface colunar. Consideram que cristais livres são formados nesse líquido assim que a temperatura *liquidus* é atingida. Inicialmente, esses cristais não têm grande influência sobre a temperatura do líquido por serem ainda pequenos e não terem, como consequência, liberado uma parcela significativa de calor latente. A velocidade inicial de crescimento desses cristais também é baixa; mas, a medida que o super-resfriamento aumenta, devido à diminuição da temperatura do líquido, a velocidade de crescimento aumenta assim como

a área total desses cristais. Como resultado, é liberada uma maior quantidade de calor latente e a temperatura do líquido passa a aumentar novamente, e com esse aumento de temperatura a velocidade de crescimento dos cristais diminui. Nesse ponto, o volume de cristais livres que solidificam por unidade de tempo já é apreciável mesmo com essa diminuição na velocidade de crescimento. Os autores consideram que a transição ocorre nesses instantes em que o líquido que vinha se resfriando passa a se aquecer novamente, quando o aumento da convecção provocado por esse aumento da temperatura, forçaria o transporte desses cristais para a região à frente dos grãos colunares, bloqueando-os.

Suri e colaboradores [Suri, 1991] estudaram ligas Al-4,5%Cu com vários superaquecimentos e taxas de resfriamento. Segundo os autores, os resultados obtidos indicam que a região colunar aumenta progressivamente com o aumento do super-aquecimento de 50 para 100°C. Para o super-aquecimento de 100°C, a estrutura é completamente colunar. O comprimento da zona colunar observado manteve-se constante ao longo da largura do lingote, sendo que para o caso da coquilha de aço inoxidável o comprimento da zona colunar foi menor. Para cada posição da transição medida, os parâmetros térmicos foram determinados por um modelo de simulação computacional de solidificação. Os valores correspondentes de  $G_L$  e  $V_L$ , são usados para obter o ponto da transição colunar/equiaxial que, segundo os autores, deve ocorrer para  $G_L < 0,74 \cdot V_L^{0,64}$ .

Gandin [Gandin, 2000] conduziu experimentos de solidificação direcional em um molde cilíndrico constituído de paredes laterais e parte superior feitas com materiais cerâmicos com alta capacidade de isolamento térmica, e a parte inferior do molde, onde a extração de calor é imposta, é fechada com um disco fino de nitreto de alumínio, conhecido por ter alta condutividade térmica. As dimensões e construção para a montagem do aparato experimental foram, segundo o autor, projetadas para minimizar as perdas de calor pelas paredes laterais do molde cilíndrico durante o resfriamento do metal, bem como pelo topo do lingote. O molde e o metal líquido foram mantidos em dois fornos separados por várias horas na temperatura desejada. O metal após o vazamento foi mantido no forno por pelo menos uma hora para que se pudesse alcançar a uniformidade de temperatura no metal líquido. O molde foi levado a manter contato com uma chapa molde de cobre refrigerada a água através do disco de nitreto de alumínio, e assim iniciou-se a solidificação direcional. Termopares foram posicionados a cada 20 mm da linha central do

molde cilíndrico e os experimentos foram desenvolvidos com ligas de alumínio-silício com 3,7 e 11% de silício. A partir dos resultados obtidos, constatou-se que a velocidade na ponta da dendrita colunar primeiro aumenta, e depois diminui como resultado da interação do crescimento da interface com o fluxo de calor. Gandin propõe então que a posição correspondente à máxima da velocidade da interface deve coincidir com a transição colunar/equiaxial, o que se localizaria a cerca de dois-terços do comprimento do lingote.

Ziv e Weinberg [**Ziv e colaboradores, 1989**] desenvolveram trabalhos experimentais com a liga Al-3%Cu, solidificada verticalmente, a partir do contato com bloco de cobre refrigerado a água. Para reduzir a velocidade de solidificação, discos de aço inoxidável de espessura de 0,95 mm foram colocados entre a lingoteira e o bloco de metal, reduzindo assim a transferência de calor. Medidas da temperatura foram feitas durante a solidificação com quatro termopares de cromel/alumel de 3 mm posicionados a 2, 4, 6 e 8 cm da base do lingote. Observou-se que a TCE ocorreu bruscamente em um plano horizontal e quando o gradiente de temperatura ( $G_L$ ) na região de líquido, à frente dos grãos colunares, caía para cerca de 0,6 K/mm.

Mahapatra e Weinberg [**Mahapatra e colaboradores, 1987**] realizaram experimentos com ligas Sn-Pb em um aparato experimental que consiste em um molde de cobre cilíndrico com diâmetro interno de 35 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 3,2 mm. Verificou-se que, o gradiente térmico manteve-se elevado próximo à chapa molde, decrescendo progressivamente com a distância da face resfriada, observando-se valores menores no topo do lingote. A velocidade da interface acompanhou os resultados do gradiente, com altas velocidades junto à chapa molde e baixas velocidades na parte superior do metal. A TCE ocorreu próxima de um gradiente de temperatura crítico no metal de 0,101 K/mm para Sn-5%Pb; 0,108 K/mm para Sn-10%Pb e 0,126 K/mm para Sn-15%Pb. Baseado nestes resultados, os autores propõem que a TCE deve ocorrer quando um gradiente de temperatura crítico é alcançado na ponta da dendrita. É importante notar que os experimentos foram realizados em condições de coeficientes de transferência de calor ( $h_i$ ) na interface metal/molde muito baixos, da ordem de 100 W/m<sup>2</sup>K, e assumidos constantes ao longo da solidificação.

Ares e Schvezov [**Ares e colaboradores, 2000**] desenvolveram trabalhos experimentais com ligas de chumbo-estanho, solidificadas unidirecionalmente. Os autores concluem que a

velocidade na ponta da dendrita colunar aumenta gradualmente e que a transição colunar/equiaxial (TCE) ocorre ao longo de uma zona, e não de forma abrupta, e quando o gradiente de temperatura no líquido decresce para valores que variam em torno de  $0,8^{\circ}\text{C}/\text{mm}$  a  $1^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ . O comprimento da zona colunar aumenta com a taxa de resfriamento e a composição das ligas. Após a transição, os autores relatam um aumento da velocidade da frente *liquidus* muito mais rápido do que a velocidade da frente *solidus*.

Siqueira e colaboradores [Siqueira, 2002] desenvolveram trabalhos experimentais com ligas de alumínio-cobre e estanho-chumbo, solidificadas unidirecionalmente com o propósito de analisar-se a TCE. O aparato de solidificação foi projetado de tal modo que a extração de calor é realizada somente pela parte inferior refrigerada a água, promovendo solidificação direcional vertical no sentido ascendente. Os experimentos foram realizados com ligas Al-Cu (2,0; 5,0; 8,0; e 10,0% em peso de Cu e Sn-Pb 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0%Pb) com vários super-aquecimentos. A TCE, quando ocorreu, foi medida a partir da base do lingote. Os arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas foram usados para a determinação dos coeficientes transitórios de transferência de calor metal/molde,  $h_i$ , pelo método do confronto teórico/experimental com simulações numéricas obtidas por um método de diferenças finitas de diferenças finitas, conforme detalhado em artigos prévios [Spim et al. 2000-A; Santos et al. 2001]. Os resultados da análise térmica no metal foram usados na determinação experimental da velocidade da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ). Um modelo analítico de solidificação e um método numérico de diferenças finitas foram utilizados na determinação dos demais parâmetros térmicos de solidificação, gradientes térmicos ( $G_L$ ) e taxas de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) junto à isoterma *liquidus*, utilizando-se os valores de  $h_i$  determinados experimentalmente. A análise dos resultados experimentais obtidos, para ambos os sistemas metálicos (Al-Cu e Sn-Pb), mostram que nenhum critério baseado isoladamente ou na velocidade da isoterma *liquidus* ou no gradiente de temperaturas à frente desta isoterma poderia justificar a ocorrência da transição colunar/equiaxial. Foi então proposto um critério de TCE [Siqueira, 2001, 2003; Garcia, 2001] envolvendo tanto a velocidade de crescimento quanto o gradiente térmico, através da taxa de resfriamento da isoterma *liquidus*. O crescimento colunar prevaleceria ao longo do lingote para taxas de resfriamento maiores do que um valor crítico que só depende do sistema binário. Nessa

investigação a taxa de resfriamento crítica foi de aproximadamente 0,2 K/s para ligas Al-Cu, enquanto que, para ligas Sn-Pb, essa taxa foi de 0,014 K/s.

A proposta de uma taxa crítica de resfriamento, como condicionante da TCE, foi aplicada também aos resultados de um trabalho da literatura [Mahapatra, 1987], que apresenta os valores de velocidade e gradiente térmico na transição colunar/equiaxial de ligas Sn-Pb. Esses resultados, mostrados na Tabela 2.3, são devidamente comparados com aqueles obtidos por Siqueira e colaboradores [Siqueira, 2003] para ligas Sn-Pb.

**Tabela 2.3** - Parâmetros térmicos da solidificação associados à posição da transição (TCE) relativos aos resultados experimentais [Siqueira 2003] - (S) e os resultados de Mahapatra e Weinberg - (MW) [Mahapatra e colaboradores, 1987]

Liga	V <sub>L</sub> (S) mm/s	V <sub>L</sub> (MW) mm/s	G <sub>L</sub> (S) K/mm	G <sub>L</sub> (MW) K/mm	$\dot{T}$ (S) K/s	$\dot{T}$ (MW) K/s
Sn 5%Pb	0,275	0,114	0,033	0,101	0,009	0,012
Sn 10%Pb	0,283	0,101	0,052	0,108	0,015	0,011
Sn15%Pb	-	0,117	-	0,126	-	0,015
Sn 20%Pb	0,323	-	0,047	-	0,015	-
Sn 30%Pb	0,224	-	0,070	-	0,016	-
Valores médios	<b>0,276</b>	<b>0,110</b>	<b>0,050</b>	<b>0,112</b>	<b>0,014</b>	<b>0,013</b>

Vê-se de forma clara na Tabela 2.3 que os dois trabalhos experimentais foram conduzidos sob condições térmicas diversas. Observando-se os valores médios de velocidade vê-se que não há como estabelecer um valor crítico padrão para caracterizar a TCE. A mesma conclusão pode ser feita pela observação dos gradientes térmicos. O único parâmetro térmico comum aos trabalhos nas posições correspondentes à transição estrutural é exatamente a taxa de resfriamento, conforme se pode observar pelos valores apresentados na Tabela 2.3, notadamente os valores médios resultantes. Este confronto demonstra também que um critério baseado em uma taxa de resfriamento crítica, e que depende apenas do sistema binário, independentemente, portanto, da concentração de soluto da liga, parece ser mais adequado para caracterizar a transição.

## 2.4 – Microestruturas na Solidificação Rápida

A crescente demanda por materiais de alto desempenho para utilização em aplicações altamente especializadas impulsiona o desenvolvimento de novos materiais. O rápido progresso, tanto do “hardware” como do “software” utilizados em aplicações laser, resultou numa intensa utilização de lasers no processamento de materiais em vários campos da indústria. Atualmente, mesmo em atividades dominadas pela tecnologia tradicional, tais como cortes e furações, a moderna tecnologia laser está cada vez mais presente substituindo os métodos clássicos, isso se deve às altas precisões e ação térmica altamente localizada que a utilização de lasers proporciona **[Ion, 1992; Monson, 1990]**

Quando utilizado em intensidades superiores àquelas destinadas ao endurecimento de materiais, o feixe laser pode ser aplicado para induzir a fusão de uma fina camada da superfície dos metais. A fusão da superfície a laser permite o aquecimento e a fusão seletiva da superfície, modificando assim as propriedades da superfície do material devido à fusão rápida seguida da solidificação, também rápida. O perfeito contato entre o metal fundido e substrato causa uma extração de calor muito eficiente, resultando em uma alta taxa de resfriamento durante o processo de solidificação da ordem de  $10^5$ - $10^8$  K/s **[Kurz 1992]**. As altas taxas de resfriamento a que as camadas da superfície são submetidas originam a formação de microestruturas diferentes daquelas presentes na superfície antes da fusão a laser melhorando as propriedades do material e conferindo maior dureza e melhores resistências ao desgaste e à corrosão **[Damborenea,1998; Watkins, 1997; Cheung, 2000; Conde, 2000; Tomida, 2003; Colaço, 2005; Grum, 2005; Tian, 2005]**. As microestruturas dos materiais obtidos via solidificação rápida tendem a apresentar as vantagens das microestruturas refinadas, microsegregação reduzida, solubilidade sólida extensiva e formação de fases metaestáveis **[Munitz, 1985, Zimmerman, 1989]**.

## 2.5 – Microestrutura e propriedades mecânicas

Após o processo de solidificação as ligas metálicas geralmente são utilizadas em uma das quatro condições: como produto final, após tratadas termicamente, mecanicamente trabalhadas (usinados, forjados etc) e trabalhadas mecanicamente seguido de tratamento térmico. Em todos os casos o processo de solidificação tem significativa influência sobre as propriedades mecânicas apresentadas pelo produto final baseado em ligas metálicas.

As propriedades mecânicas são influenciadas por vários fatores: porosidade, presença de uma segunda fase, tamanho de grão e espaçamentos celulares e dendríticos. Há um consenso que o desempenho mecânico dos materiais metálicos melhora com a redução do tamanho de grão. A conhecida equação de Hall-Petch [**Hall, 1951; Petch, 1953**] mostra que resistência mecânica é proporcional ao inverso da raiz quadrada do diâmetro do grão. Para metais fundidos nem sempre a redução do diâmetro dos grãos implica em uma melhora das propriedades mecânicas; isso somente ocorre se a produção de grãos pequenos não for acompanhada de um aumento da porosidade, do volume percentual da segunda fase e do espaçamento dendrítico. Um significativo número de estudos tem apontado a influência da microestrutura em particular do espaçamento dendrítico no desempenho mecânico dos produtos baseados em ligas metálicas, sendo que esses espaçamentos podem ser mais determinantes na previsão das propriedades mecânicas do que o próprio tamanho de grão [**Donelan, 2000**].

A especificação dos materiais fundidos para uso geral requer que as propriedades microestruturais e mecânicas satisfaçam certas características mínimas em função da aplicação desejada. Na literatura há trabalhos que examinam como as condições de solidificação influenciam na resistência à tração de ligas de diferentes sistemas binários. [**Quaresma, 2000, Osório, 2002, Osório, 2006**].

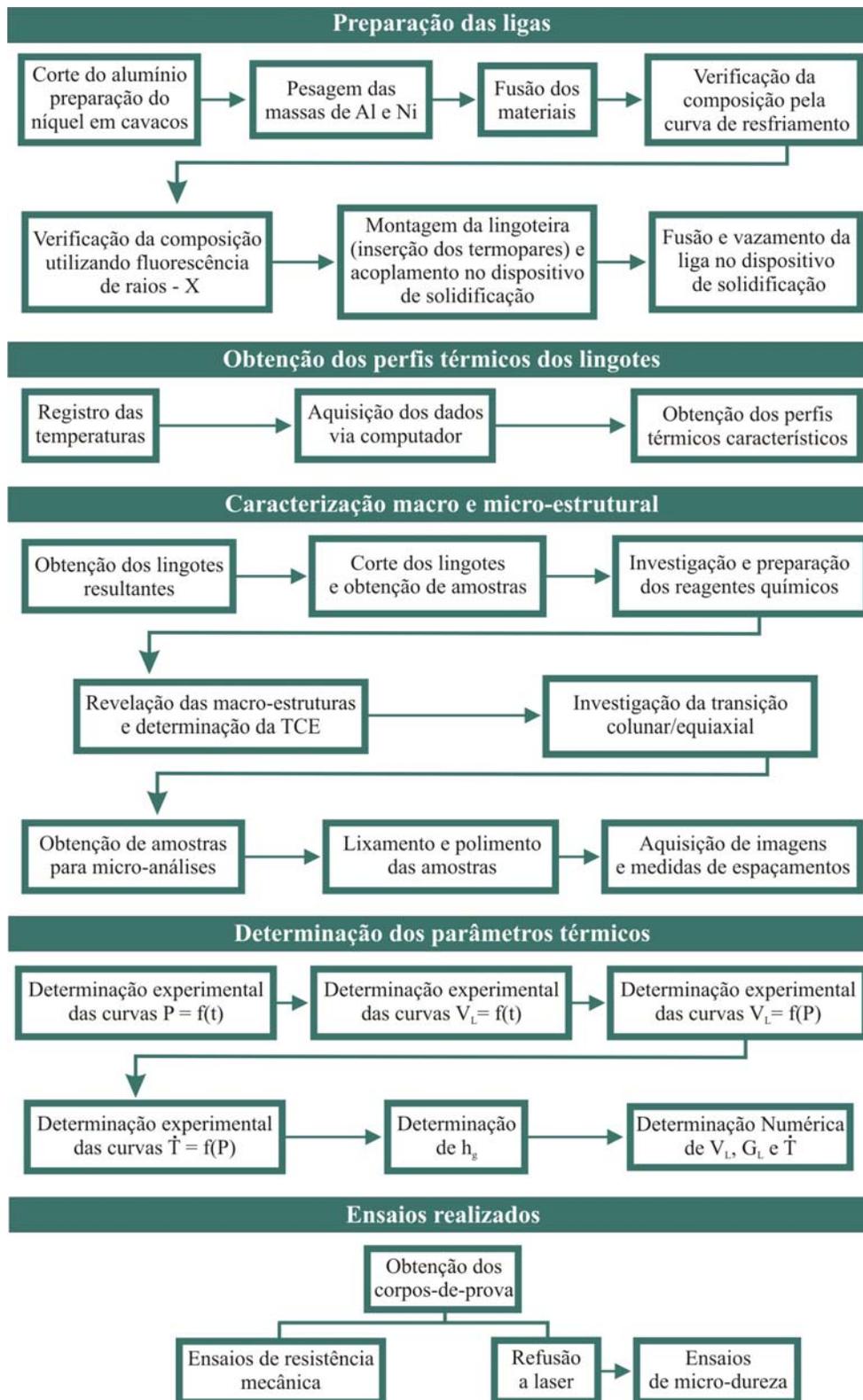


## **CAPÍTULO 3**

### **Materiais e Métodos**

A metodologia usada no estudo experimental efetuado neste trabalho envolveu, basicamente, as seguintes etapas: i) Cálculo estequiométrico, corte e pesagem dos materiais; ii) Fusão, homogeneização e aferição da liga obtida; iii) Montagem da lingoteira com termopares posicionados em pontos estratégicos; iv) Vazamento da liga fundida na lingoteira já posicionada no dispositivo de solidificação ascendente; v) Refusão e estabilização do metal líquido; vi) Início do experimento mediante o acionamento da refrigeração da chapa molde; vii) Cortes do lingote solidificado nos sentidos transversal e longitudinal destinados ao preparo de amostras para análise metalográfica, microscopia óptica e eletrônica de varredura; viii) Corte dos lingotes para preparo de corpos-de-prova para ensaio de tração; ix) Preparo de amostras para tratamento superficial a laser; x) Análise e tabulação dos resultados experimentais para posterior interpretação.

O diagrama da figura 3.1 ilustra as etapas envolvidas na metodologia adotada no decorrer do estudo experimental efetuado neste trabalho.



**Figura 3. 1** - Fluxograma do procedimento experimental.

### 3.1. Equipamentos e materiais utilizados

As ligas utilizadas foram obtidas a partir de alumínio com nível de pureza comercial (99,8%) e níquel com 99,99% de pureza. O preparo das ligas ocorreu da seguinte maneira:

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

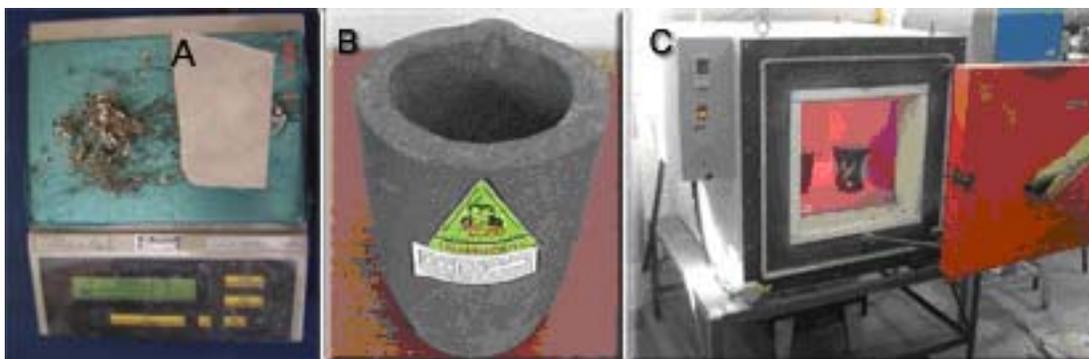
b) o níquel foi preparado em forma de cavacos, retirado de uma barra cilíndrica em um torno convencional;

c) seguindo o cálculo estequiométrico para liga alvo, os elementos de liga foram pesados, em uma balança eletrônica semianalítica com precisão de 0,01g;

d) o alumínio foi colocado em um cadinho de carboneto de silício, modelo AS-08 da linha Blackstar, fornecidos pela Morganite do Brasil Ltda., e em seguida foi levado a um forno tipo mufla, da marca Brasimet com temperatura máxima de trabalho de 1 300 °C, interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura. Os cadinhos de carboneto de silício foram previamente revestidos com uma camada de material refratário (alumina), para aumentar sua durabilidade e evitar a contaminação das ligas;

e) devido às temperaturas de fusão dos componentes da liga serem muito diferentes, aproximadamente 660°C para o Al e aproximadamente 1453 °C para o Ni, a liga é obtida mediante o mecanismo de difusão do soluto na matriz líquida do solvente, o que ocorreu da seguinte forma: Após a total fusão do alumínio o cadinho foi retirado do forno e o níquel na forma de cavacos foi adicionado ao metal líquido. A mistura foi agitada com uma vareta de aço revestida com alumina, com o objetivo de facilitar a incorporação do níquel na matriz do alumínio.

Para garantir a total difusão do soluto na matriz do solvente, a mistura metálica é retornada ao forno e retirada para ser novamente agitada. Esse procedimento repetiu-se até a total dissolução dos cavacos de níquel. A Figura 3.2 apresenta os equipamentos e materiais utilizados no preparo da liga.



**Figura 3.2** - (A) Balança digital, (B) cadinho de carboneto de silício e (C) forno elétrico tipo mufla.

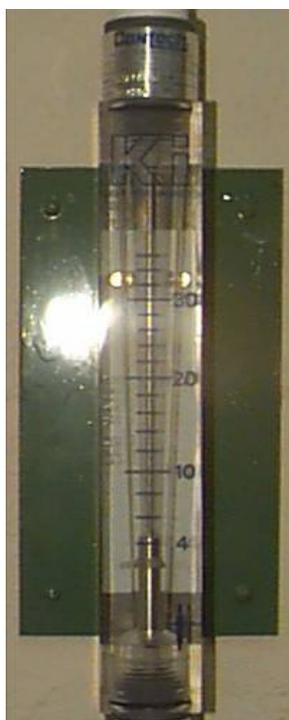
Após as etapas descritas o cadinho foi retirado do forno e a seguir levantou-se a curva de resfriamento característica do material. Em seguida, o cadinho retornou ao forno para uma nova fusão. Nesse estágio o metal líquido foi vertido em uma lingoteira, que se encontrava acoplada ao dispositivo de solidificação, ocorrendo a solidificação espontânea do metal. Com o intuito de refundir o material, foi acionado o sistema de aquecimento do dispositivo. Para garantir a total fusão da liga e a estabilização do líquido aplicou-se um superaquecimento de 25% acima da temperatura *liquidus*,  $T_L$ . A partir dessa temperatura o sistema de aquecimento do dispositivo foi desligado iniciando-se o resfriamento do metal. No instante em que a temperatura do metal líquido alcançava a estipulada para o início do experimento ( $T_i = T_L + 10\%T_L$ ) era acionada a refrigeração forçada a água na chapa molde. Essa condição de resfriamento permaneceu até a total solidificação. O monitoramento e os registros térmicos foram feitos através de termopares posicionados no interior da lingoteira, conectados a um sistema de aquisição de dados.

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

No registro dos perfis térmicos foram utilizados dois sistemas de aquisição de dados, devidamente acoplados a um computador: um marca ALMEMO, modelo 3290 com resolução de leitura de um ponto por segundo e outro, com resolução de leitura de 10 pontos por segundo. Os registros das temperaturas foram efetuados mediante o uso de softwares fornecidos pelos

fabricantes dos registradores, que digitalizam as medidas dos termopares feitas em tempo real pelos sistemas de aquisição de dados.

Um rotâmetro de acrílico, com quilha flutuante de aço inoxidável 303 e com faixa de medição de 3 a 36 l/min, fabricado pela Key Instruments, foi utilizado para o controle do fluxo de água que escoa através da câmara de refrigeração controlando a vazão para todos os experimentos. O equipamento, mostrado na Figura 3.3, apresenta exatidão de  $\pm 2\%$  em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas limites da ordem de  $70^{\circ}\text{C}$ .



**Figura** Erro! Nenhum texto com o estilo especificado foi encontrado no documento. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos.

As ligas pertencentes ao sistema Al-Ni, escolhidas como objeto de estudo, apresentaram as seguintes concentrações em massa de Ni: 1,0%, 1,9%, 2,5 %, 3,0 %, 4,7% e 5,0%. As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam os diagramas de equilíbrio de fases do sistema binário Al-Ni, completo e parcial respectivamente.

THERMO-CALC (2008.06.29:16.45) :AL NI  
DATABASE:PBIN

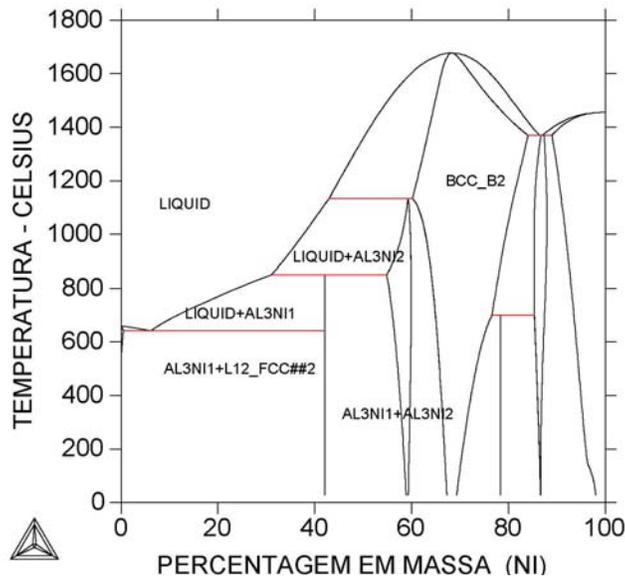


Figura 3.4 - Diagrama de equilíbrio do sistema Al-Ni (Thermo-Calc).

THERMO-CALC (2008.06.29:16.43) :AL NI  
DATABASE:PBIN

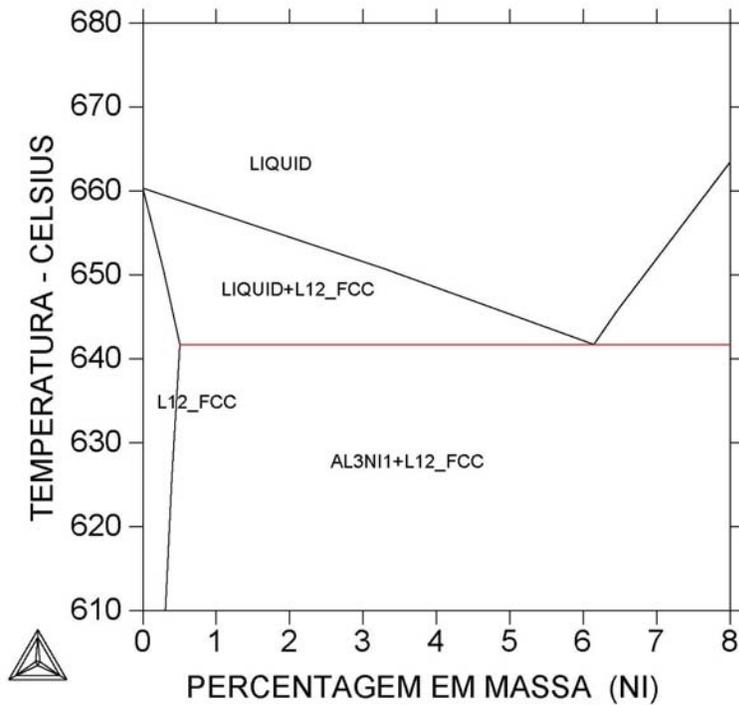
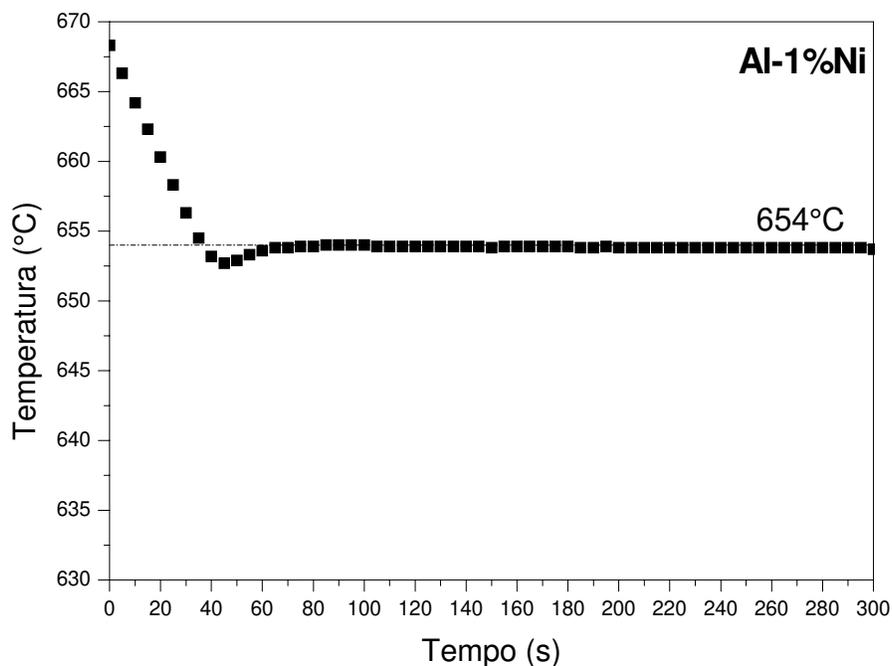


Figura 3.5 - Diagrama parcial de equilíbrio do sistema Al-Ni (Thermo-Calc)

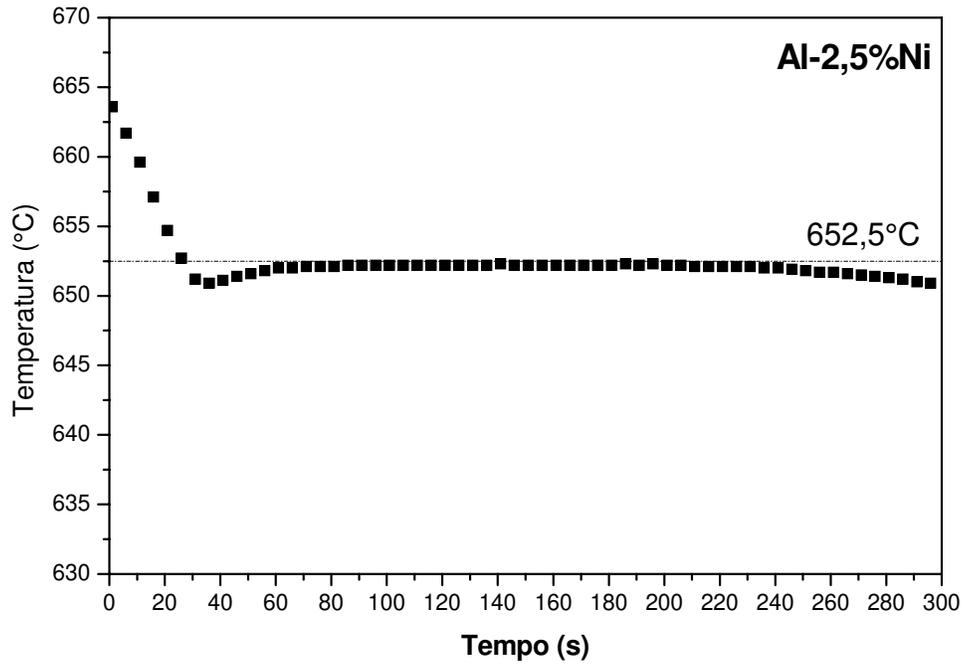
Todas as ligas produzidas em laboratório passaram por dois critérios de aferição da composição: uma análise térmica e uma análise química. O primeiro diz respeito à verificação do teor de soluto obtido tomando como referência a linha de transformação *liquidus* fornecida pelos diagramas de equilíbrio do sistema binário Al-Ni, já apresentados nas Figuras 3.4 e 3.5. A Tabela 3.1 apresenta, por exemplo, as temperaturas de transformação obtidas por análise térmica das ligas Al-1,0, 2,5 e 4,7%Ni, confrontadas com os valores de temperatura extraídos do diagrama de fases. Considerando o erro relativo dos termos sensores utilizados, que é da ordem de 1,0%, considera-se que a estequiometria das ligas é válida. Análises térmicas típicas das ligas Al-1,0%, 2,5% e 4,7%Ni são apresentadas nas Figuras 3.6 a 3.8. Para as demais composições também foi feito o mesmo tipo de confronto entre as temperaturas de transformação.

**Tabela 3.1** - Temperaturas de transformação para as ligas Al-1%Ni, Al-2,5%Ni e Al-4,7%Ni

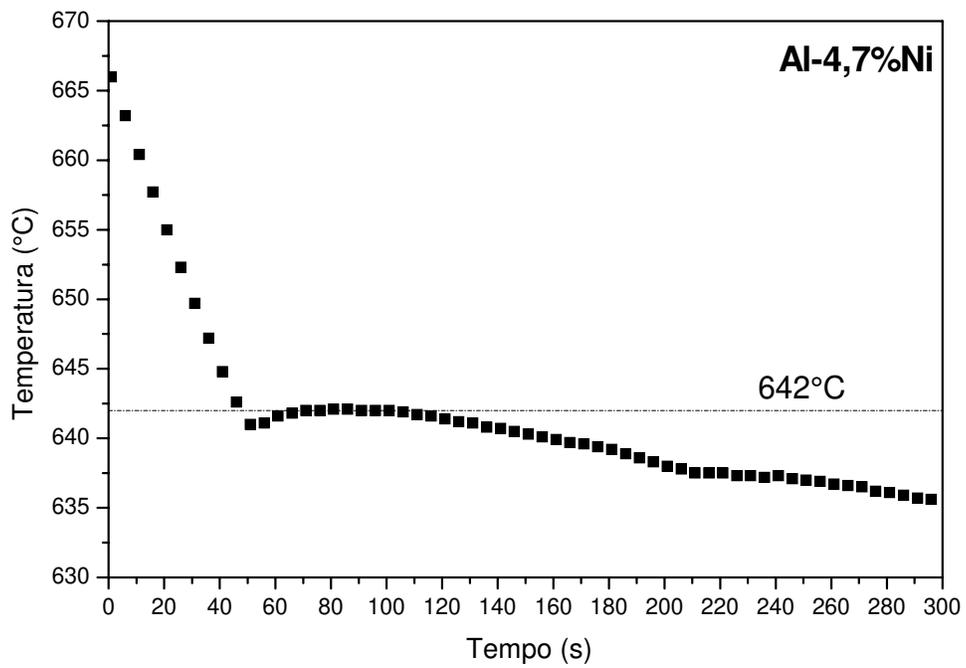
Liga Al-Ni % (Ni)	Temperatura de transformação (° C) (curva de resfriamento)	Temperatura de transformação (°C) (Diagrama de fase)
1,0	654,0 ± 1,0%	657
2,5	652,5 ± 1,0%	653
4,7	642,0 ± 1,0%	646



**Figura 3.6** - Curva de resfriamento para a liga Al-1%Ni.



**Figura 3.7** - Curva de resfriamento para a liga Al-2,5%Ni.



**Figura 3.8** - Curva de resfriamento para a liga Al-4,7%Ni.

Para a análise química foi retirada uma amostra de cada liga produzida experimentalmente e utilizada a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, o que permitiu uma aferição adicional da composição final das ligas produzidas. As Figuras 3.9 e 3.10 apresentam as fichas fornecidas pelo espectrômetro de fluorescência de raios X para as ligas Al-1,0%Ni e Al-1,9%Ni. Essas análises apresentaram valores próximos dos previstos pelo cálculo estequiométrico ( $C_0$ ) o que possibilita admitir os teores originais como válidos.

```

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***    06-03-29 12:06
P#  JOB  CODE  SAMPLE NAME  FILE  File
  2  8:SCN AlNi  Liga AlNi  FILE  AlNi-3

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

Comp.  Meas. C.  Spectrum  Intensity  ResultsUnnormalized
      (kcps)    (mass%)  (mass%)
Al      Al01    Al-KA     254.2607  99.0628  67.8520
Ni      Ni00    Ni-KA     65.3049   0.9372   0.6419
  
```

**Figura 3.9** - Ficha de resultados da liga Al-1%Ni - espectrometria por fluorescência de raios X.

```

*** Results of Semi-Quantitative Analysis ***    06-03-21 16:57
P#  JOB  CODE  SAMPLE NAME  FILE  File
  2  8:SCN AlNi  AlNi-Amostra 1  FILE  AlNi-1

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

Comp.  Meas. C.  Spectrum  Intensity  ResultsUnnormalized
      (kcps)    (mass%)  (mass%)
Al      Al01    Al-KA     244.0421  98.1256  67.4514
Ni      Ni00    Ni-KA     129.6764   1.8744   1.2885
  
```

**Figura 3.10** - Ficha de resultados da liga Al-1,9%Ni - espectrometria por fluorescência de raios X.

As amostras utilizadas nas análises de Raios X foram lixadas sequencialmente por lixas com granulometria de 100, 220, 320 e 300 respectivamente. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Fluorescência, modelo Rigaku RIX3100 (Figura 3.11).



**Figura 3.11** - Espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Rigaku RIX 3100.

O conhecimento prévio de propriedades termofísicas é de fundamental importância para qualquer tipo de estudo que envolva transferência de calor e massa. Devido à escassez de estudos sobre as ligas do sistema Al-Ni na faixa de concentração hipoeutética, algumas poucas propriedades termofísicas disponíveis para as ligas utilizadas neste trabalho foram obtidas da literatura [Li, 2005; Zhou, 2008], outras fornecidas pelo software Thermo-Calc e outras estimadas mediante a formulação de Scheil para solidificação fora de equilíbrio, as que se encontram listadas na Tabela 3.2.

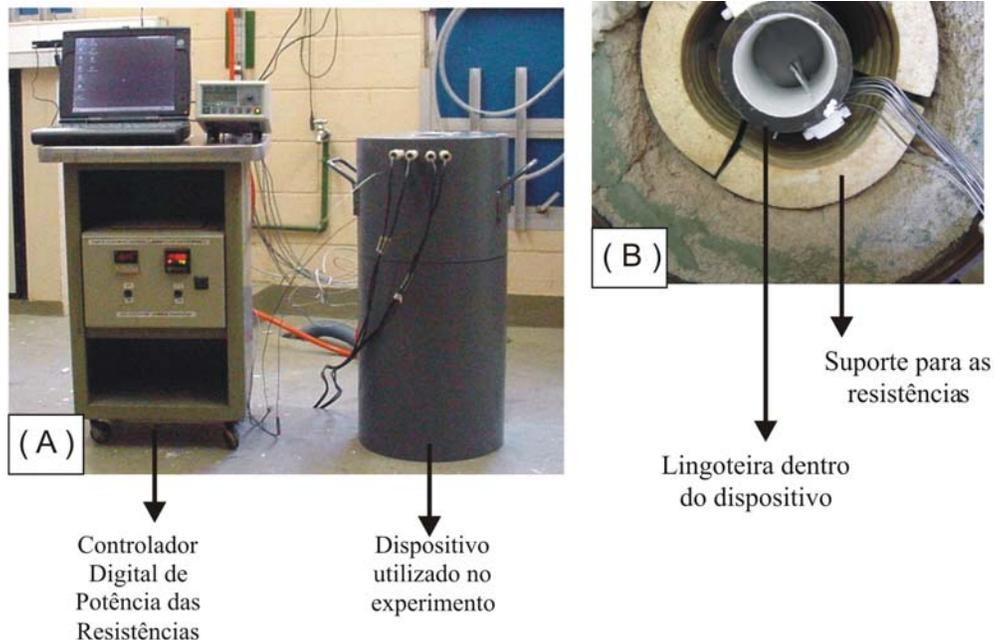
Tabela 3.2 - Propriedades termofísicas das ligas do sistema Al-Ni usadas nas análises experimentais

Propriedades	Símbolo	Al-1%Ni	Al-1,9%Ni	Al-2,5%Ni	Al-3%Ni	Al-4,7%Ni	Al-5,0%Ni
Condutividade térmica ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$K_S$	202	32,9	167	153	111	103
	$K_L$	87	29,6	78	75	65	63
Massa específica ( $kg \cdot m^{-3}$ )	$\rho_S$	2762	11 300	2 855	2 886	2 991	3 009
	$\rho_L$	2330	10 632	2 523	2 551	2 633	2 661
Calor específico ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	$c_S$	1369	130,5	1 357	1 350	1 336	1 328
	$c_L$	1 172	139,0	1 163	1 158	1 137	1 133
Calor latente de fusão ( $J \cdot kg^{-1}$ )	$\Delta H$	333 000	27 368	333 000	338 000	372 000	383 000
Temperatura <i>liquidus</i> ( $^{\circ}C$ )	$T_{Liq}$	656	655	653	652	637	636
Temperatura <i>solidus</i> – Eutético ( $^{\circ}C$ )	$T_{Sol}$	642	642	642	642	642	642
Coeficiente de Gibbs-Thomson ( $m \cdot K$ )	$\Gamma$	$8,99 \cdot 10^{-3}$	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$8,89 \cdot 10^{-3}$	$8,79 \cdot 10^{-8}$	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$
Difusividade do soluto ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$D$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Coeficiente de partição (adimensional)	$k_0$	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
Inclinação <i>liquidus</i> ( $^{\circ}C / \% \text{ massa}$ )	$m_L$	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5

### 3.2. Descrição do dispositivo de solidificação ascendente

Foram utilizados dois sistemas de solidificação ascendente, como mostrado nas Figuras 3.12. A estrutura dos fornos desses sistemas consiste em um tubo mecânico de aço carbono sem costura. Na base encontra-se o sistema de refrigeração, que utiliza água como fluido de refrigeração, e de acoplamento das lingoteiras. A diferença básica entre eles é a dimensão da lingoteira usada em cada um deles. No primeiro caso, utiliza-se uma lingoteira de 50 mm de diâmetro por 110 mm de altura e no outro sistema uma de diâmetro de 60 mm e altura de 160 mm.

Os fornos utilizados nos dispositivos de solidificação são constituídos de resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica, com potência controlada, o que permitiu obter diferentes níveis de superaquecimento para o metal líquido. Para garantir um bom isolamento térmico a peça refratária que dá suporte às resistências elétricas encontra-se isolada do meio ambiente por uma camada de cimento refratário, o que impediu a nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento durante o processo de solidificação.



**Figura 3.12** - Dispositivos de solidificação vertical ascendente refrigerados a água: (A) Dispositivo de solidificação unidirecional e o controlador da potência; (B) Parte interna do dispositivo.

Nos experimentos de solidificação foram utilizadas duas lingoteiras de dimensões diferentes (produzidas em aço inoxidável AISI-310), como mostrado nas Figuras 3.13 e 3.14.



**Figura 3 13** - Lingoteira de aço inoxidável 310 com dimensões de 60 mm de diâmetro interno e comprimento de 160 mm.



**Figura3.14** - Lingoteira de aço inoxidável 310 com dimensões de 50 mm de diâmetro interno e comprimento de 110 mm

A escolha da lingoteira baseou-se nos tipos de ensaios para os quais seriam destinados os lingotes solidificados. Lingotes de maiores dimensões eram desejáveis para a extração de corpos-de-prova de tração. A base das lingoteiras é constituída por uma chapa molde intercambiável que fica em contato com o líquido de refrigeração (água). No presente trabalho utilizou-se dois tipos de chapa molde, uma, em aço inoxidável AISI 310, e outra, em aço carbono 1020, ambas com 3 mm de espessura. A opção por chapas em aço carbono ocorreu em função deste tipo de material proporcionar taxas de transferências de calor superiores àquelas atingidas com chapas em aço inoxidável, visto que a condutividade térmica do aço carbono 1020 é aproximadamente três (3) vezes maior que a dos aços inoxidáveis. Isto permite o alcance de uma maior amplitude de variação de espaçamentos interdendríticos ao longo dos lingotes. Como consequência, espera-se também um reflexo dessa maior variação nas propriedades mecânicas obtidas.

As lingoteiras possuem furos de 1,5 mm de diâmetro em suas laterais para a passagem de termopares que registram a evolução das temperaturas do metal, 6 para a de menor dimensão (posição dos termopares: 5, 10, 19, 33, 53, 73 mm) e 8 para a outra (posição dos termopares: 3, 8, 12, 17, 22, 37, 52 e 88 mm). Após a montagem das lingoteiras com os termopares e as chapas moldes elas são devidamente acopladas no interior do dispositivo vertical ascendente de solidificação para receber o metal líquido permitindo a solidificação no seu interior. A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água. Muitos trabalhos foram desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, ao longo dos últimos anos utilizando esta metodologia [Spinelli, 2005; Rosa, 2006; Rocha, 2003A, 2003B; Ferreira, 2003A; Osório, 2003].

O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente neste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 3.15.

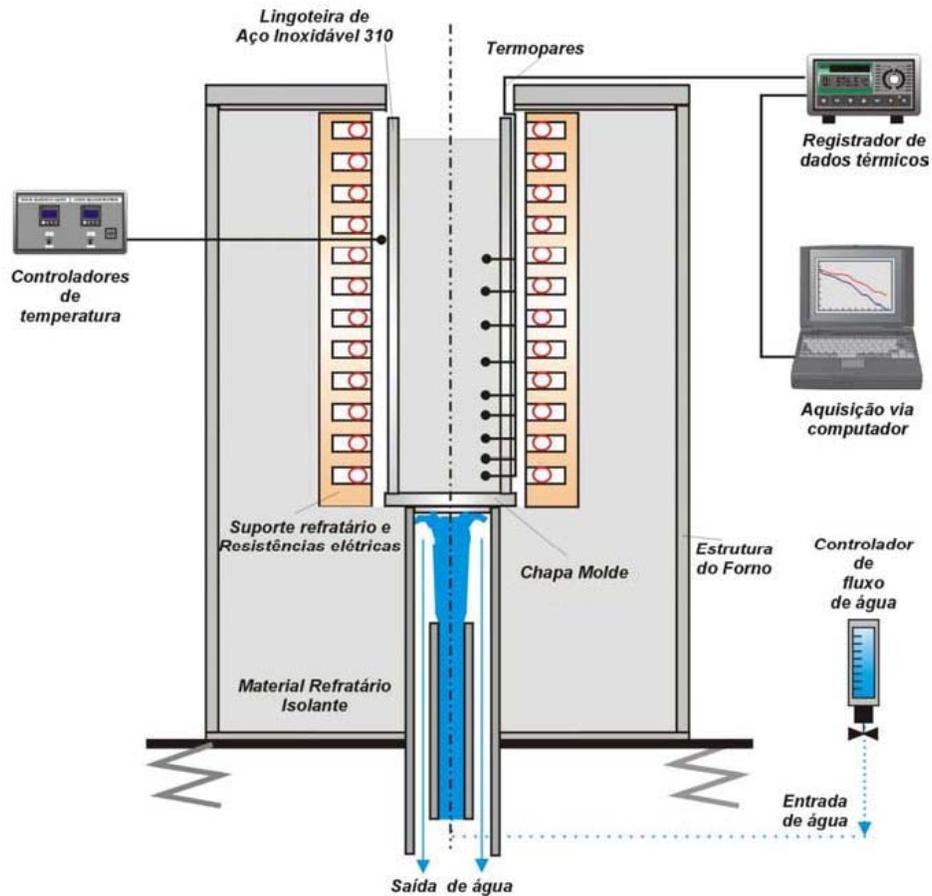


Figura 3.15 - Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente.

### 3.3. Ensaaios realizados

A Tabela 3.3 apresenta um resumo dos ensaios realizados e os respectivos estudos aos quais os lingotes obtidos mediante o processo de solidificação foram submetidos.

Tabela 3.3 - Resumo dos ensaios realizados ( $T_L$  - temperatura *liquidus* no equilíbrio,  $T_i$  – temperatura de início do experimento).

Liga	$T_L$ (°C)	$T_i$ (°C) $\approx$ ( $T_L + 10\%$ )	Chapa Molde	Estudos
Al1%Ni	657	721	Aço Inoxidável	Micro-estruturas / $h_g$
Al2,5%Ni	653	718		Micro-estruturas / $h_g$
Al4,7%Ni	646	711		Micro-estruturas / $h_g$ Refusão a laser / T.C.E
Al1,9%Ni	655	720		T.C.E
Al1%Ni	657	721	Aço Carbono	Micro-estruturas / $h_g$ Ensaio mecânico
Al3%Ni	652	717		Micro-estruturas / $h_g$ Ensaio mecânico
Al5%Ni	646	710		Micro-estruturas / $h_g$ Ensaio mecânico

\*TCE: Transição Colunar-Equiaxial

Inicialmente foram realizados experimentos com chapas-molde de aço inoxidável. Com o avanço do trabalho, três motivos principais determinaram a utilização de um sistema com chapas-molde de aço carbono 1020: i) no caso dos ensaios de tração, o maior espectro de espaçamentos interdendríticos obtido com o uso da base de aço 1020 pode gerar uma maior variação dos resultados típicos do ensaio de tração; ii) os coeficientes transitórios de extração de calor metal/molde,  $h_g$ , podem ser aferidos em condições distintas, ou seja, para diferentes severidades de extração de calor; e iii) a complementaridade no que diz respeito às faixas de espaçamentos interdendríticos e de taxas de resfriamento obtidas para ambas as situações, validando leis experimentais numa faixa total mais ampla.

### 3.3.1. Determinação experimental das variáveis térmicas de solidificação

As variáveis térmicas de solidificação ( $h_g$ ,  $v_L$  e  $\dot{T}$ ) foram determinadas experimentalmente pelas curvas de perfil térmico, obtidas a partir do registro das temperaturas medidas pelos termopares durante a evolução do processo de solidificação:

- Apoiado no método de diferenças finitas, foram feitas simulações numéricas, e mediante o confronto das curvas de perfil térmico experimental com aquelas simuladas numericamente foi possível extrair os coeficientes transitórios de transferência de calor metal/fluido de refrigeração ( $h_g$ ) a partir dos melhores ajustes entre as curvas experimentais e simuladas.

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

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

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

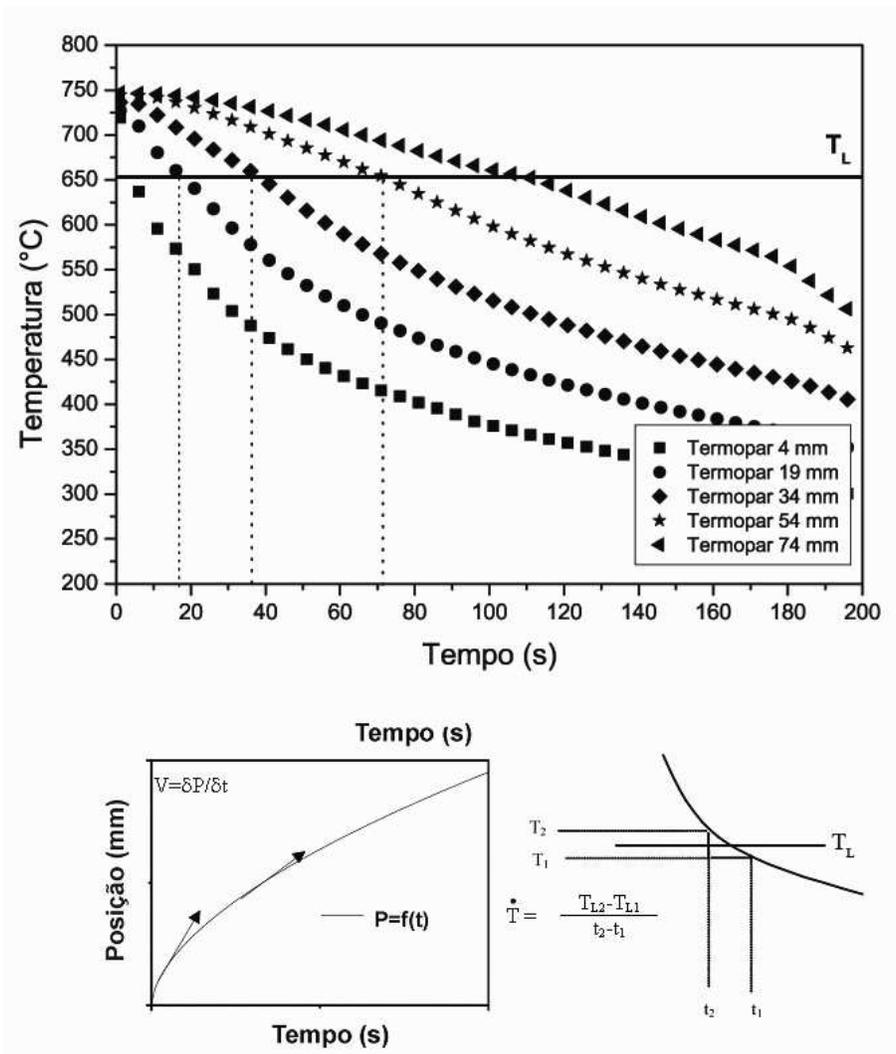


Figura 3.16 - Procedimento experimental para determinar as variáveis térmicas.

### 3.3.2. Descrição do ensaio de refusão a laser

O laser utilizado nos ensaios de tratamento superficial é o do modelo Mazak Laser Path Turbo-X36 (Figura 3.17) instalado no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron). A Figura (3.18) apresenta o sistema do cabeçote de onde sai o feixe laser e a Figura (3.19) mostra o cabeçote com o feixe laser irradiando sobre uma chapa de aço. O equipamento laser a gás  $CO_2$

pode operar com potência mínima de 100 W e máxima de 1000 W, em modos de operação pulsado ou contínuo. Todos os ensaios realizados neste trabalho foram realizados com o modo de trabalho contínuo do feixe.



**Figura 3.17** - Vista geral da máquina laser Mazak Laser Path Turbo-X36



**Figura 3.18** -. Sistema do cabeçote por onde o feixe laser é emitido



**Figura 3.19** - Cabeçote com o feixe laser acionado.

Foram utilizadas duas amostras obtidas a partir da liga Al-5Ni% neste tipo de ensaio. Após a retirada das amostras dos lingotes, para assegurar um acabamento superficial uniforme, elas foram lixadas com lixas de SiC de granulometria 1200. Após esse preparo, as amostras foram submetidas ao tratamento superficial com o laser operado nas seguintes condições: potência de 1,0 kW, raio focal de 0,15 mm e velocidade de varredura do feixe de 800 mm/s para uma das amostras e 1000 mm/s para a outra. Com o intuito de investigar o efeito do tratamento a laser no refino das microestruturas, as amostras foram seccionadas em uma direção transversal à direção de varredura do laser e preparadas pelas técnicas convencionais de metalografia. As seções transversais foram tratadas quimicamente com o reagente 0,5 % HF em água destilada por 30 segundos e em seguida analisadas via microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para documentar o efeito do tratamento superficial a laser na evolução da dureza do material, foram realizados testes de microdureza Vickers com cargas de 10 g para as regiões tratadas e 25 g para as sem tratamento.

### **3.3.3 Ensaio de tração**

Com o objetivo de estabelecer-se correlações entre as variáveis de solidificação e as propriedades mecânicas das ligas do sistema Al-Ni foram efetuados ensaios para determinar os limites de escoamento e de resistência à tração. Para esse propósito três lingotes para cada uma das seguintes concentrações de níquel: 1, 3 e 5 % foram seccionados transversalmente à direção

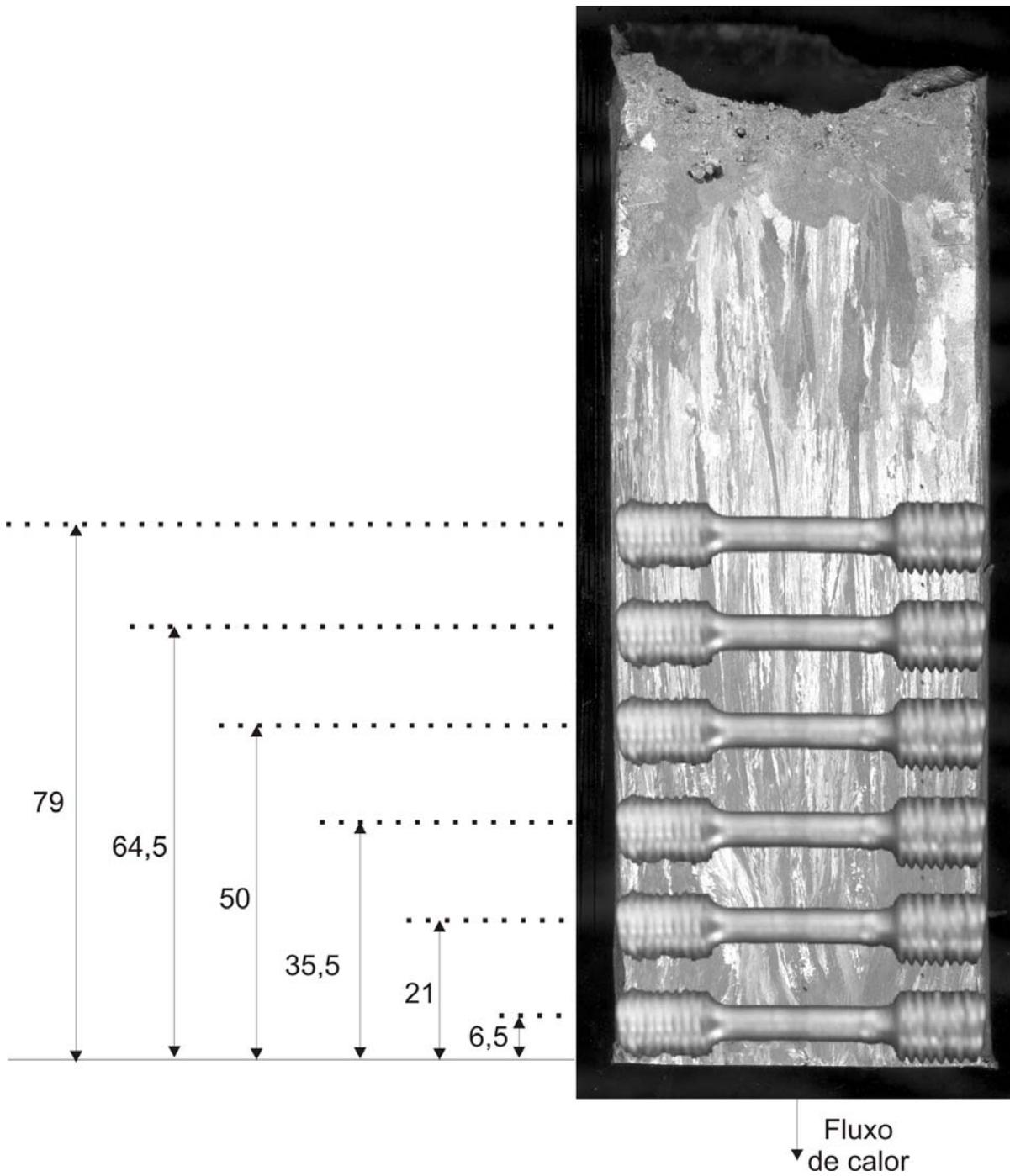
de solidificação. Essas seções foram posteriormente usinadas originando os corpos de provas utilizados nos ensaios de tração como ilustrado na Figura 3.20.

Cada lingote originou seis corpos de provas distribuídos ao longo do eixo longitudinal, totalizando cinquenta e quatro corpos de provas para todas as três ligas investigadas, sendo três lingotes por liga investigada. A posição relativa de extração dos corpos-de-prova em relação à interface metal/molde se encontra ilustrada na Figura 3.21.

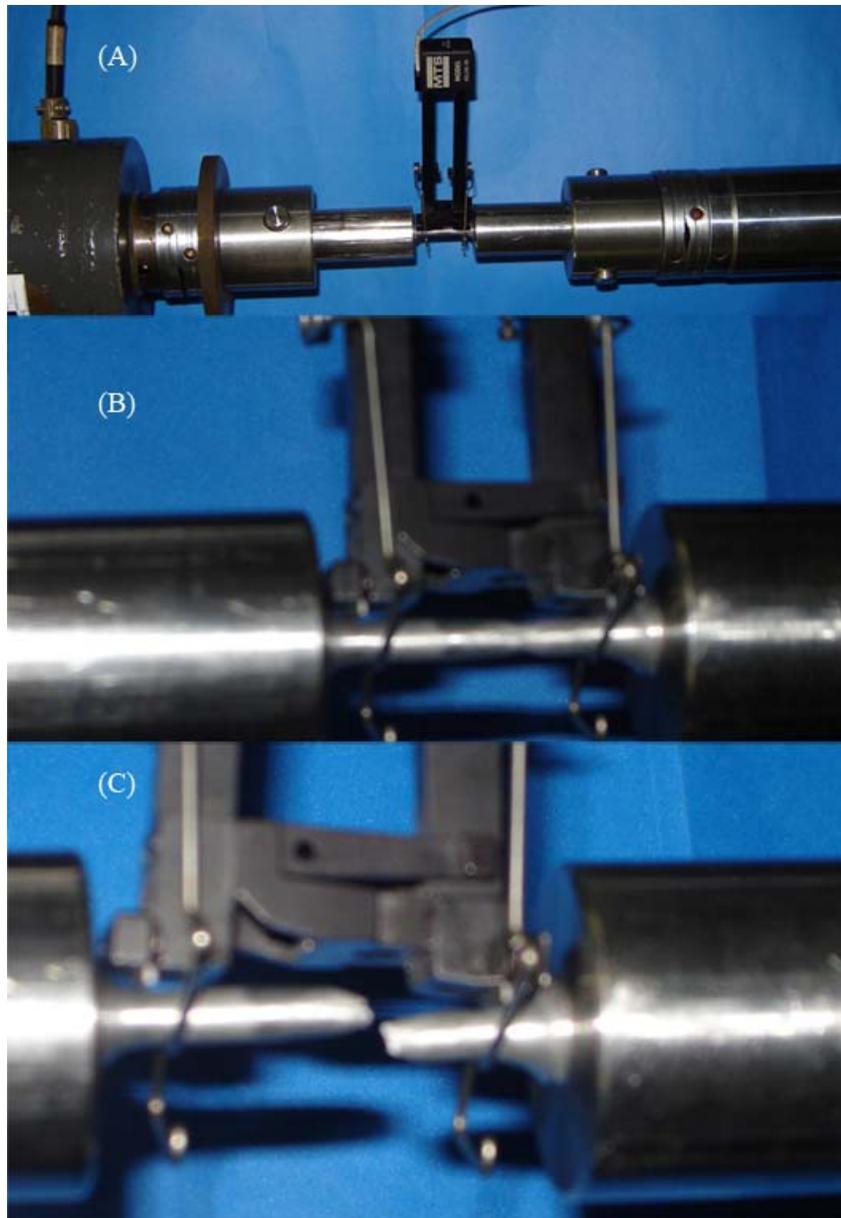
Após a usinagem dos corpos de prova em conformidade com a norma ASTM E8M, eles foram submetidos aos ensaios de tração, efetuados segundo a norma NBR 6152 e ASTM E8M. O equipamento utilizado foi a máquina de ensaios MTS – Test Star II (Figura 3.22), com uma velocidade de ensaio em torno de 2 mm/s.



**Figura 3.20** – Corpos-de-provas utilizados nos ensaios de tração



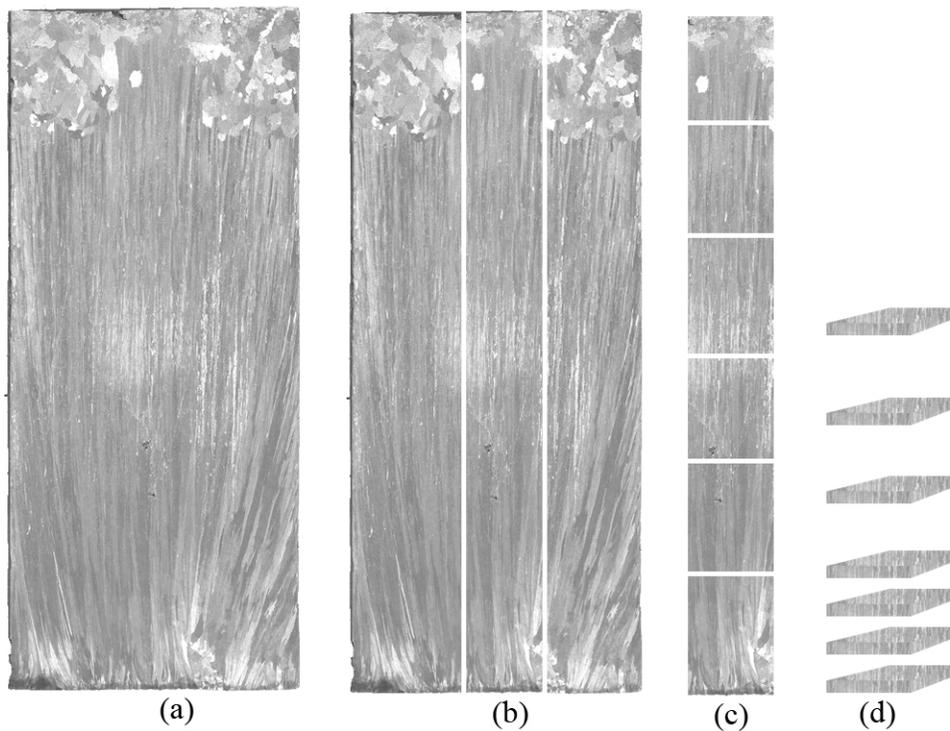
**Figura 3.21** - Posições relativas dos corpos de prova em relação à interface metal / molde



**Figura 3.22** - Ensaio de tração (A) corpo de prova devidamente montado na máquina de tração antes da aplicação da força de tração; (B) corpo de prova sob ação da força de tração; (C) momento em que ocorre a ruptura do corpo de prova.

### 3.4. Caracterizações macro e microestruturais

Por meio das macroestruturas pode-se aferir a precisão dos experimentos de solidificação quanto à direcionalidade em que o processo ocorreu. Em contrapartida, as microestruturas permitem investigar a influência das variáveis de solidificação na constituição estrutural das ligas metálicas. A Figura 3.23 apresenta um lingote cilíndrico seccionado ao meio com macroestrutura tipicamente colunar, e a seqüência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas. Os cortes das amostras para as microestruturas foram localizados no centro do lingote.



**Figura 3.23** - Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura da liga Al3%Ni solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais; e (d) cortes transversais.

### **3.4.1. Procedimentos metalográficos para as macro-estruturas**

Após a obtenção dos perfis térmicos, os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente ao meio, sendo uma das metades utilizada para caracterização macroestrutural. Para isso as amostras foram lixadas com lixas de granulometria variando de 100 até 600. Em seguida a superfície polida recebeu um ataque químico através de uma solução aquosa com a seguinte composição: 5 ml HF, 30 ml HNO<sub>3</sub>, 60 ml HCl e 5 ml H<sub>2</sub>O. O resultado do ataque químico é a revelação da macroestrutura, que é utilizada para aferir a direcionalidade da solidificação, a morfologia estrutural e também a verificação da transição colunar/equiaxial.

### **3.4.2. Procedimentos metalográficos para as micro-estruturas**

Após os cortes, as amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas para posterior análise metalográfica. As ligas foram embutidas em resina acrílica com baixa temperatura de cura (temperatura ambiente). As amostras embutidas foram lixadas seqüencialmente por lixas de granulometria 100, 220, 320, 300, 600 e 1200 em lixadeiras rotativas com a limpeza das amostras em ultrassom. Na troca de lixa, o sentido de lixamento foi rotacionado em 90<sup>0</sup> em relação aos riscos deixados pela lixa anterior.

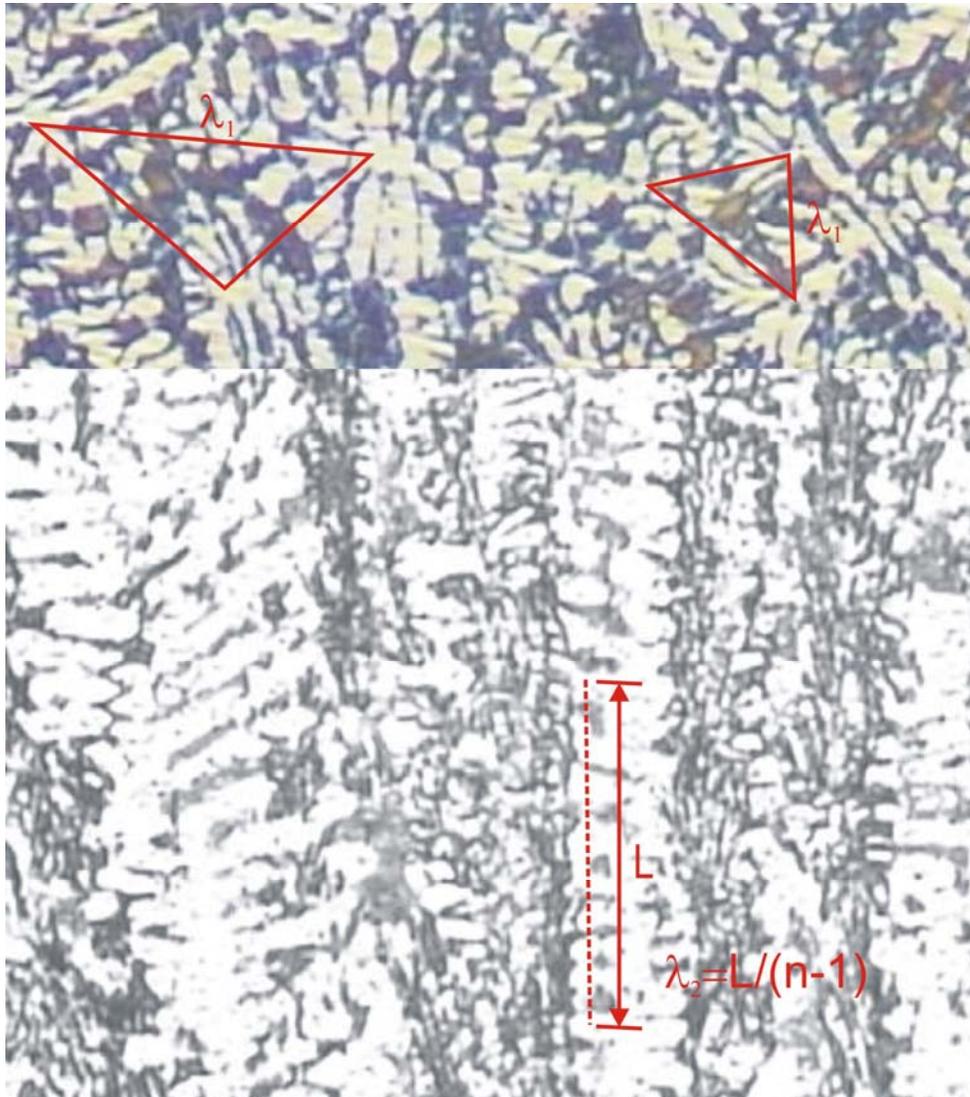
Com as amostras lixadas e limpas, novamente no ultrassom, elas foram polidas com abrasivo (pasta de diamante) de 6 µm e de 1 µm. O polimento também foi realizado com o auxílio de politrizes rotativas tornando assim a superfície a ser analisada pronta para o ataque químico. A revelação das microestruturas ocorreu mediante imersão das amostras em uma solução aquosa de 0,5% HF (ácido fluorídrico) por um tempo entre 10 a 20 segundos.

Em seguida, foram realizadas análises microscópicas com auxílio do sistema de processamento de imagens Neophot 32 (Carl Zeiss, Esslingen, Germany) e Leica Quantimet 500 MC (Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, England), Figura 3.24



**Figura 3. 24** - Microscópio óptico Neophot – 32

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem um crescimento bastante irregular das dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo, foi utilizado o método do triângulo [Gündüz, 2002] para medidas diretas dos espaçamentos dendríticos primários,  $\lambda_1$ , medidos sobre a secção transversal (perpendicular à direção de extração de calor) como ilustrado na Figura 3.25(a), utilizando-se o critério de vizinhança, que considera o valor do espaçamento primário igual à distância média entre o centro geométrico das ramificações dendríticas. Foram executadas em média 40 medidas para cada posição selecionada, sendo que, ao final, obteve-se a média dos valores e o intervalo de dispersão. Os espaçamentos dendríticos secundários,  $\lambda_2$ , foram medidos sobre a secção longitudinal (paralela à direção de extração de calor), conforme esquema da Figura 3.25 (b). O procedimento utilizado foi o proposto por McCartney e Hunt (1981), que se baseia em calcular o valor de  $\lambda_2$  pela média das distâncias entres os braços secundários adjacentes. Foram também realizadas em média 40 medidas para cada posição considerada.



**Figura 3.25** - Esquema representativo das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos dendríticos: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para medição de  $\lambda_1$ ; (b) Seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para quantificação de  $\lambda_2$ .



## CAPÍTULO 4

### Resultados e Discussões

#### 4.1. Determinação de propriedades termofísicas

A confiabilidade dos resultados apresentados pelos modelos de crescimento dendríticos assim como a computação numérica das variáveis térmicas de solidificação é muito dependente dos valores das propriedades termofísicas adotadas nos procedimentos de cálculo. A literatura apresenta significativa escassez dessas propriedades para ligas Al-Ni. Neste trabalho o calor específico, o calor latente de fusão, a temperatura *liquidus* e a inclinação da curva de temperaturas *liquidus* foram calculados utilizando o Thermo-Calc. Para a difusividade do soluto e para o coeficiente de partição foram utilizados os valores propostos por Bouchard-Kirkaldy [Bouchard e Kirkaldy, 1997]. Os espaçamentos dendríticos são proporcionais ao coeficiente de Gibbs Thomson ( $\Gamma$ ) que é diretamente proporcional à tensão superficial ( $\sigma$ ) e inversamente proporcional ao calor latente de fusão ( $L$ ):

$$\Gamma = \frac{\sigma}{L} T_f. \quad (4.1)$$

Na equação, 4.1  $T_f$  é a temperatura de fusão dos componentes que solidificam congruentemente (o coeficiente de Gibbs-Thomson, geralmente, é definido para um elemento puro). Para ligas que solidificam em um determinado intervalo de temperaturas, é adotada a temperatura *liquidus*.

Alguns artigos na literatura apresentam formulações para o cálculo da tensão superficial de ligas que utilizam o método proposto por Butler [Butler, 1932]. A equação 4.2 descreve, para as ligas, a dependência da tensão superficial com a composição e para o líquido das ligas Al-Ni ela pode ser rearranjada como segue:

$$\sigma = \sigma_{Al} + \frac{RT}{A_{Al}} \ln \left[ \frac{1 - X_{Ni}^S}{1 - X_{Ni}^B} \right] + \frac{1}{A_{Al}} \left[ \bar{G}_{Al}^{E,S}(T, X_{Ni}^S) - \bar{G}_{Al}^{E,B}(T, X_{Ni}^B) \right] \quad e \quad (4.2a)$$

e

$$\sigma = \sigma_{Ni} + \frac{RT}{A_{Ni}} \ln \left[ \frac{X_{Ni}^S}{X_{Ni}^B} \right] + \frac{1}{A_{Ni}} \left[ \bar{G}_{Ni}^{E,S}(T, X_{Ni}^S) - \bar{G}_{Ni}^{E,B}(T, X_{Ni}^B) \right] \quad (4.2b)$$

As equações 4.2a e 4.2b correlacionam a tensão superficial de uma determinada solução metálica com as propriedades do metal puro, assim como com a área da superfície da monocamada metálica e a atividade termodinâmica dos componentes na superfície e no interior das fases. Nessas equações R é a constante universal dos gases [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ],  $\sigma_{Al}$  e  $\sigma_{Ni}$  [ $N \cdot m^{-1}$ ] são as tensões superficiais para o alumínio puro e níquel puro, respectivamente. Os coeficientes  $A_{Al}$  e  $A_{Ni}$  são as áreas da superfície molar da monocamada do metal líquido puro [ $m^2$ ], e  $X_{Al}$  e  $X_{Ni}$  são as frações molares de Al e Ni na superfície e no interior das fases. As áreas molares  $A_{Al}$  e  $A_{Ni}$  são calculadas a partir das equações 4.3a e 4.3b como segue:

$$A_{Al} = L_0 N^{1/3} V_{Al}^{2/3}, \quad (4.3a)$$

$$A_{Ni} = L_0 N^{1/3} V_{Ni}^{2/3}. \quad (4.3b)$$

Nas equações 4.3a e 4.3b  $N$  é o número de Avogrado,  $V$  é o volume molar [ $\text{m}^3$ ] e  $L_0$  usualmente assume o valor de 1.091 para metal líquido com estrutura compacta (Hoar, 1957).  $\bar{G}^{E,S}(T, X_{Ni}^S)$  e  $\bar{G}^{E,B}(T, X_{Ni}^S)$  são os excessos parciais da energia de Gibbs para o Al na superfície e no interior das fases. Os excessos da energia de Gibbs são funções de T e da fração molar do Al [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]

A relação entre o excesso da energia de Gibbs do Al, por exemplo, no interior e na superfície das fases, como proposto por Gaisor et al. [Gaisor, 2002], é dada por:

$$\bar{G}_{Al}^{E,S}(T, X_{Ni}^S) = \beta \bar{G}_{Al}^{E,B}(T, X_{Ni}^S) \quad (4.4)$$

O excesso da energia de Gibbs  $\bar{G}_{Al}^{E,B}(T, X_{Ni}^S)$  pode ser obtido diretamente de banco de dados termodinâmicos, e  $\beta$  é o parâmetro correspondente à razão entre o número  $Z$  de coordenação da superfície e do interior da fase  $Z^S/Z^E$  e é atribuído 0,83 para metais líquidos [Tanaka, 1994, 1996, 1999; Gaisor, 2002].

A tensão superficial  $\sigma$  de ligas líquidas pode ser calculada pelas seguintes etapas:

- i. Especificar a temperatura T e a composição  $N_{Ni}^B$  de uma liga;
- ii. Inserir nas equações 4.2a e 4.2b os valores das tensões  $\sigma_{Ni}$  e  $\sigma_{Al}$ ; e o volume molar  $V_{Ni}$  e  $V_{Al}$  para o metal líquido puro na temperatura escolhida;
- iii. Determinar os excessos da energia de Gibbs no interior das fases na temperatura e composição escolhidas e substitua nas equações 4.2a e 4.2b;

iv. Então, no lado direito das equações 4.2a e 4.2b,  $N_{Ni}^S$  é desconhecido. Essas equações podem ser resolvidas para  $N_{Ni}^S$ , e o valor de  $N_{Ni}^S$  é substituído, por exemplo, na equação 4.2a, para calcular a tensão superficial  $\sigma$  da liga líquida.

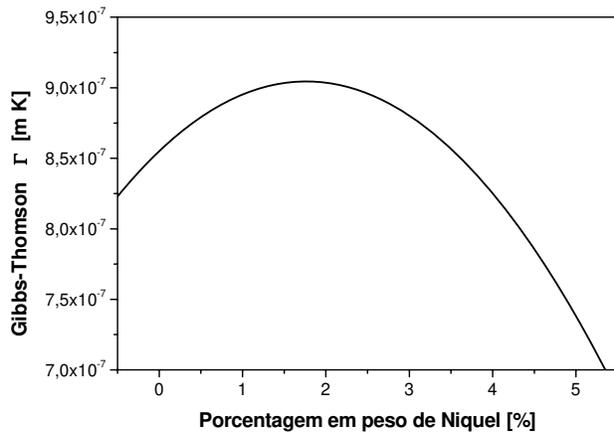
Os excessos parciais da energia de Gibbs  $\bar{G}_{Al}^{E,B}(T, N_{Ni}^B)$  e  $\bar{G}_{Ni}^{E,B}(T, N_{Ni}^B)$  podem ser obtidos pelas seguintes relações termodinâmicas [Tanaka, 1999], onde  $G^E$  é obtido do Themo-Calc, base de dados TCNI 1:

$$\bar{G}_{Al}^{E,B}(T, N_{Ni}^B) = G^E(T, N_{Ni}^B) - N_{Ni}^B \frac{\partial G^E(T, N_{Ni}^B)}{\partial N_{Ni}^B}, \quad (4.5a)$$

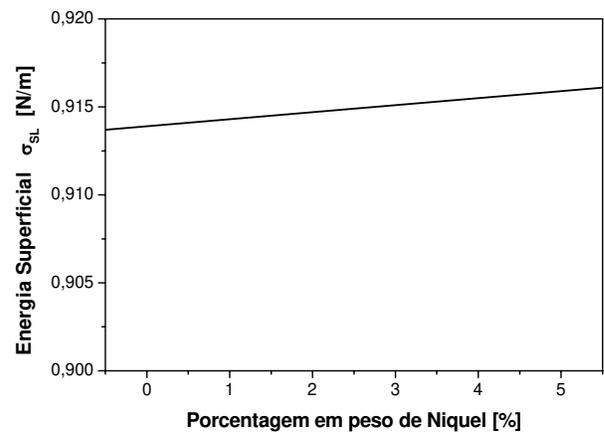
e

$$\bar{G}_{Ni}^{E,B}(T, N_{Ni}^B) = G^E(T, N_{Ni}^B) - (1 - N_{Ni}^B) \frac{\partial G^E(T, N_{Ni}^B)}{\partial N_{Ni}^B}. \quad (4.5b)$$

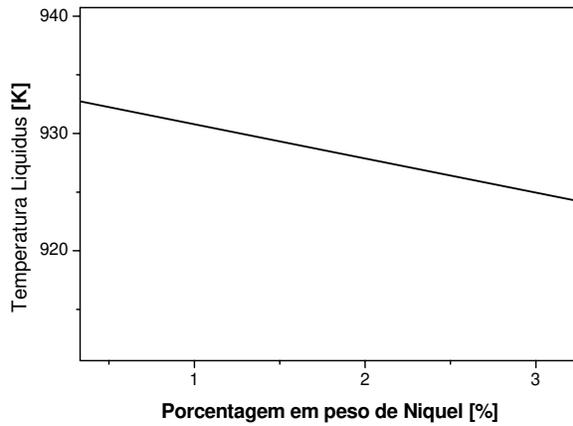
A Figura 4.1 apresenta o resultado dos cálculos para os parâmetros: coeficiente de Gibbs Thomson, tensão superficial e calor latente de fusão ( $\Gamma, \sigma, T_{Liq}$  e  $L$ ), respectivamente. As propriedades termofísicas estão resumidas na tabela 4.1



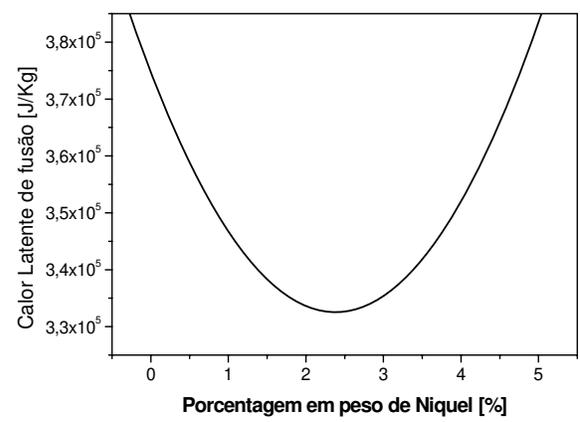
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 4.1** – Evolução do coeficiente Gibbs-Thomson (a), energia superficial (b), temperatura *liquidus* (c) e calor latente de fusão (d) em função da concentração de Ni em ligas Al-Ni.

Tabela 4.1 Propriedades Termofísicas de ligas do sistema Al-Ni

<i>Propriedade</i>	<i>Símbolo/ unidade</i>	<i>Al-1%Ni</i>	<i>Al-2,5%Ni</i>	<i>Al-4,7%Ni</i>
Condutividade Térmica (sólido)	$K_S [W.m^{-1}K^{-1}]$	202	167	111
Condutividade Térmica (Líquido)	$K_L [W.m^{-1}K^{-1}]$	87	78	65
Massa Específica (sólido)	$\rho_S [kg.m^{-3}]$	2762	2855	2991
Massa Específica (líquido)	$\rho_L [kg.m^{-3}]$	2440	2523	2644
Calor Específico (sólido)	$c_S [J.kg^{-1}K^{-1}]$	1369	1357	1336
Calor Específico (líquido)	$c_L [J.kg^{-1}K^{-1}]$	1172	1163	1147
Calor Latente de Fusão	$L [J.kg^{-1}]$	343000	334000	372000
Temperatura <i>Liquidus</i>	$T_{liq} [^{\circ}C]$	656	653	646
Temperatura <i>Solidus</i> (Eutético)	$T_{Sol} [^{\circ}C]$	641	641	641
Coefficiente de Gibbs-Thomson	$\Gamma [K.mm]$	$8,99 \cdot 10^{-4}$	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$7,60 \cdot 10^{-4}$
Difusividade do Solute	$D_L [mm^2.s^{-1}]$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Coefficiente de Partição	$K_0$	0,007	0,007	0,007
Inclinação da <i>Liquidus</i>	$m_L [K.\%^{-1}]$	3,5	3,5	3,5

#### 4.2. Determinação dos coeficientes globais de transferência de calor

Para cada liga investigada foram obtidas curvas de resfriamento a partir da aquisição das temperaturas medidas durante a solidificação através de termopares posicionados ao longo do lingote.

Os resultados da análise térmica experimental foram comparados com aqueles resultantes de simulação numérica realizada por um programa computacional desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa e que utiliza o método das diferenças finitas no cálculo dos perfis térmicos. O coeficiente global de transferência de calor,  $h_g$ , foi determinado pelo melhor ajuste obtido entre as curvas experimentais e as simuladas como realizado em trabalhos anteriores [Santos, 2001 e Ferreira, 2006].

As Figura 4.2 a 4.7 apresentam os históricos térmicos de cada uma das ligas estudadas. A Figura 4.8 apresenta a dependência temporal do coeficiente global de transferência de calor para as ligas alumínio com teor de 1,0; 2,5 e 4,7% em massa de Ni, para chapa molde de aço inoxidável, e para as ligas Al: 1,0; 3,0 e 5,0% em massa de Ni, para chapa molde de aço carbono 1020. Pela análise da Figura 4.8 podem ser elaboradas as seguintes observações:

a) Ocorreu um significativo aumento no perfil de  $h_g$  nos experimentos realizados com chapas molde de aço carbono 1020 quando comparado com aqueles feitos com chapas molde em aço inoxidável. O coeficiente global de transferência de calor metal/fluido de refrigeração é dado por:

$$\frac{1}{h_g} = \frac{1}{h_{m/m}} + \frac{e_s}{K_s} + \frac{1}{h_w} \quad (4.6)$$

Na equação 4.6,  $h_g$  é o coeficiente global de transferência de calor entre o metal e o líquido refrigerante,  $h_{m/m}$  é o coeficiente de transferência entre o metal e a chapa molde,  $e_s$  é a espessura da chapa molde que separa o metal do líquido refrigerante,  $K_s$  é a condutividade térmica da chapa molde e  $h_w$  o coeficiente de transferência entre o molde e o líquido refrigerante.

Pode-se notar que os maiores valores de  $h_g$  encontrados para a chapa-molde de aço carbono 1020 com relação o aço inoxidável decorrem essencialmente em função do maior valor de condutividade térmica do aço carbono ( $K_s$ ).

b) Independente da chapa molde utilizada ocorreu uma variação similar de  $h_g$  em função de da concentração de Ni, com diferença apenas na magnitude do multiplicador da equação experimental associado à molhabilidade do metal líquido em relação à chapa molde. Os maiores valores observados de  $h_g$  foram para as ligas Al-2,5%Ni e Al-3,0%Ni com chapas molde em aço inoxidável e aço carbono, respectivamente. Isto aponta para uma associação com a variação do calor latente apresentada para o sistema Al-Ni, como mostrado na Figura 4.1(d). Os valores de

calor latente para as concentrações 2,5% e 3,0% estão muito próximos do valor mínimo de calor latente apresentado para as ligas Al-Ni hipoeutéticas. Por outro lado, as ligas examinadas no presente trabalho com maiores valores de calor latente (4,7%Ni e 5,0 %Ni), tiveram os menores perfis experimentais de  $h_g$ .

c) Outro ponto a ser considerado neste estudo é o acentuado decréscimo do perfil de  $h_g$  com o aumento da concentração de Ni, a partir da concentração de 2,5% de Ni para as ligas analisadas. Esse efeito na liga Al-5%Ni foi tão acentuado que os valores obtidos para  $h_g$ , utilizando chapa molde em aço carbono, atingiram a faixa de valores típicos do sistema metal/molde com chapas molde em aço inoxidável.

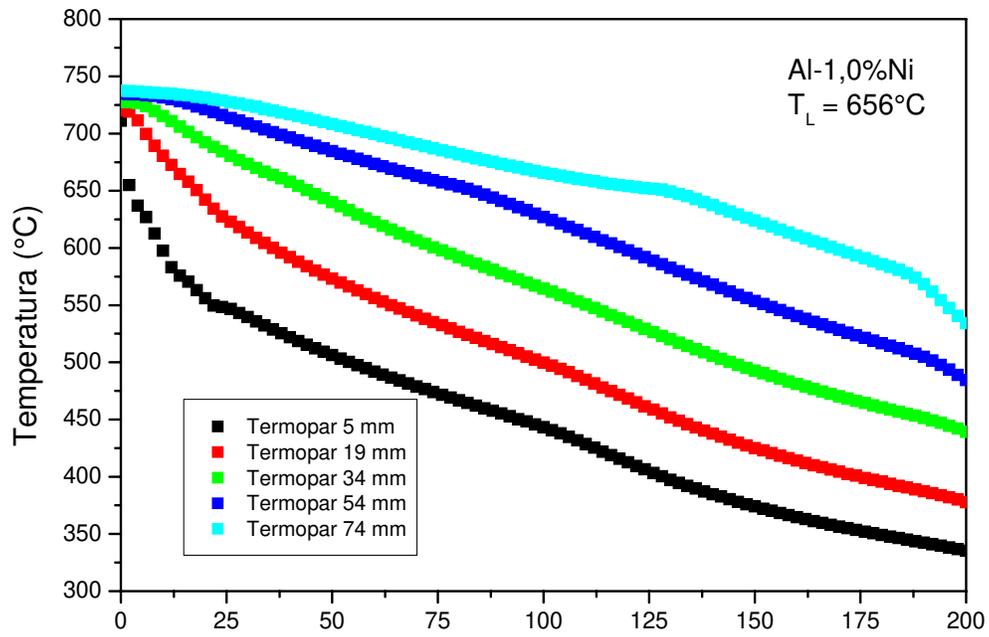


Figura 4.2 – Histórico térmico para as liga Al-1,0%Ni, chapa molde em aço inoxidável

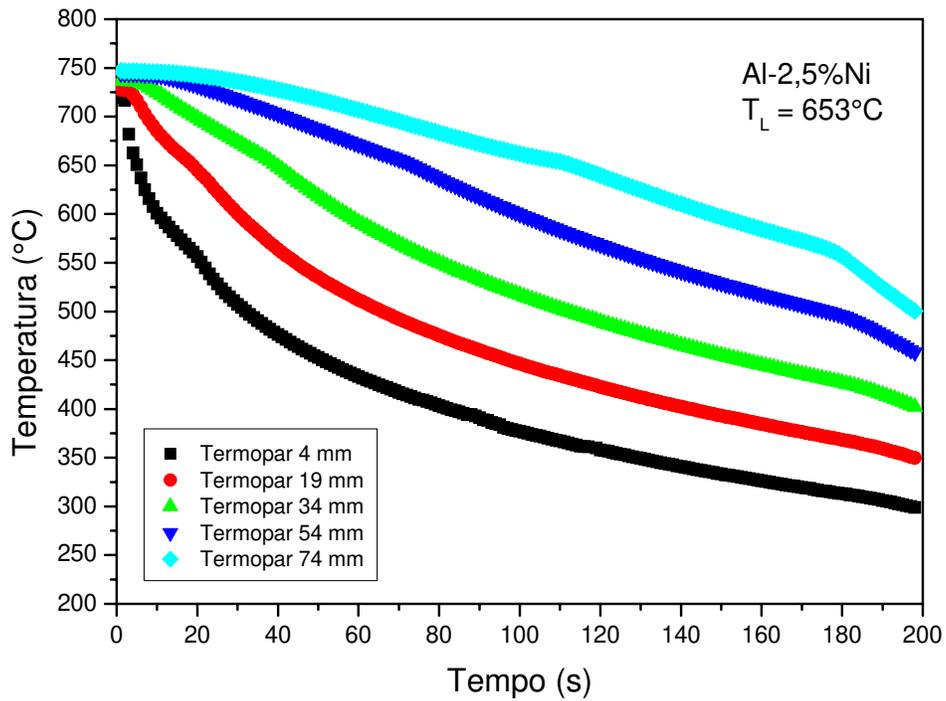


Figura 4.3 – Histórico térmico para as liga Al-2,5%Ni, chapa molde em aço inoxidável

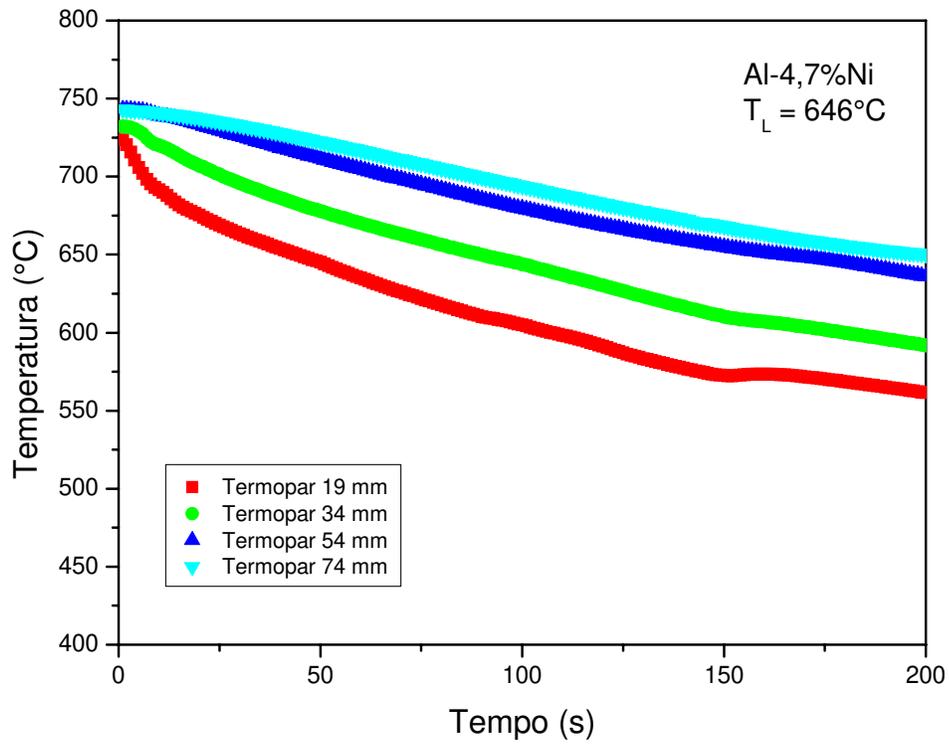


Figura 4.4 – Histórico térmico para as liga Al-4,7%Ni, chapa molde em aço inoxidável

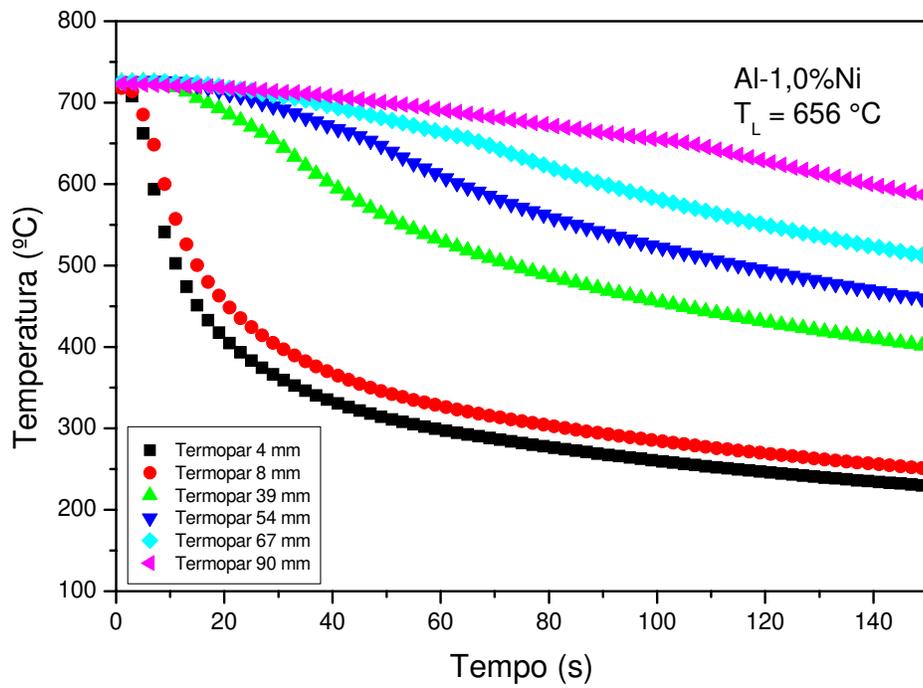


Figura 4.5 – Histórico térmico para as liga Al-1,0%Ni, chapa molde em aço carbono

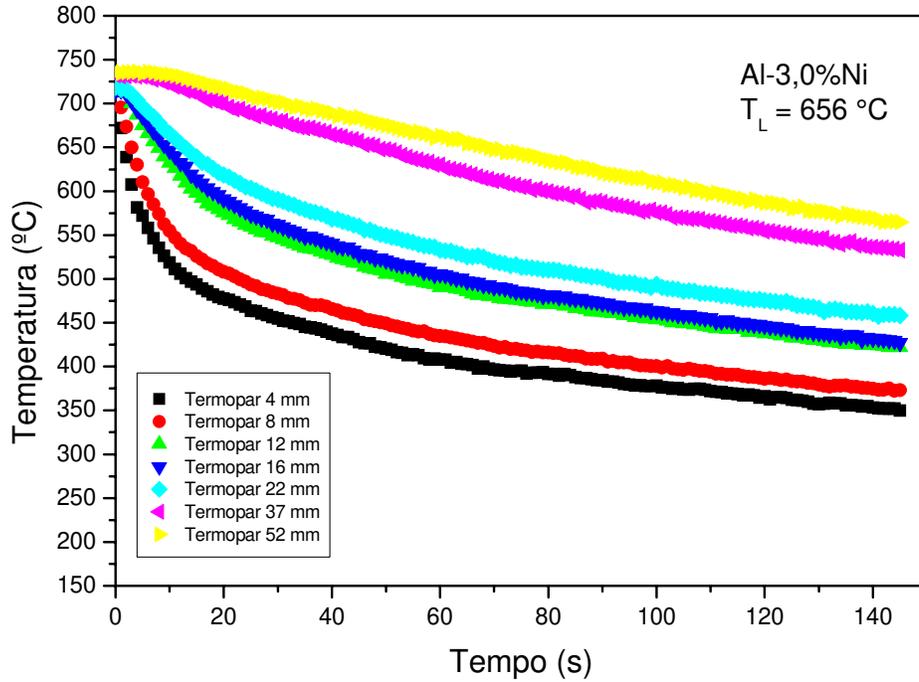


Figura 4.6 – Histórico térmico para as liga Al-3,0%Ni, chapa molde em aço carbono

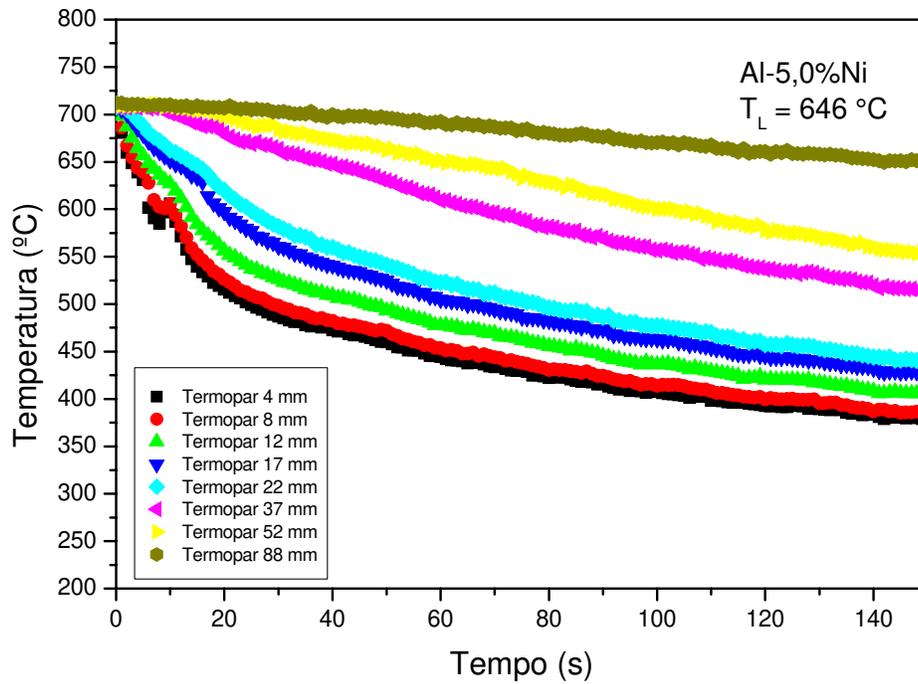
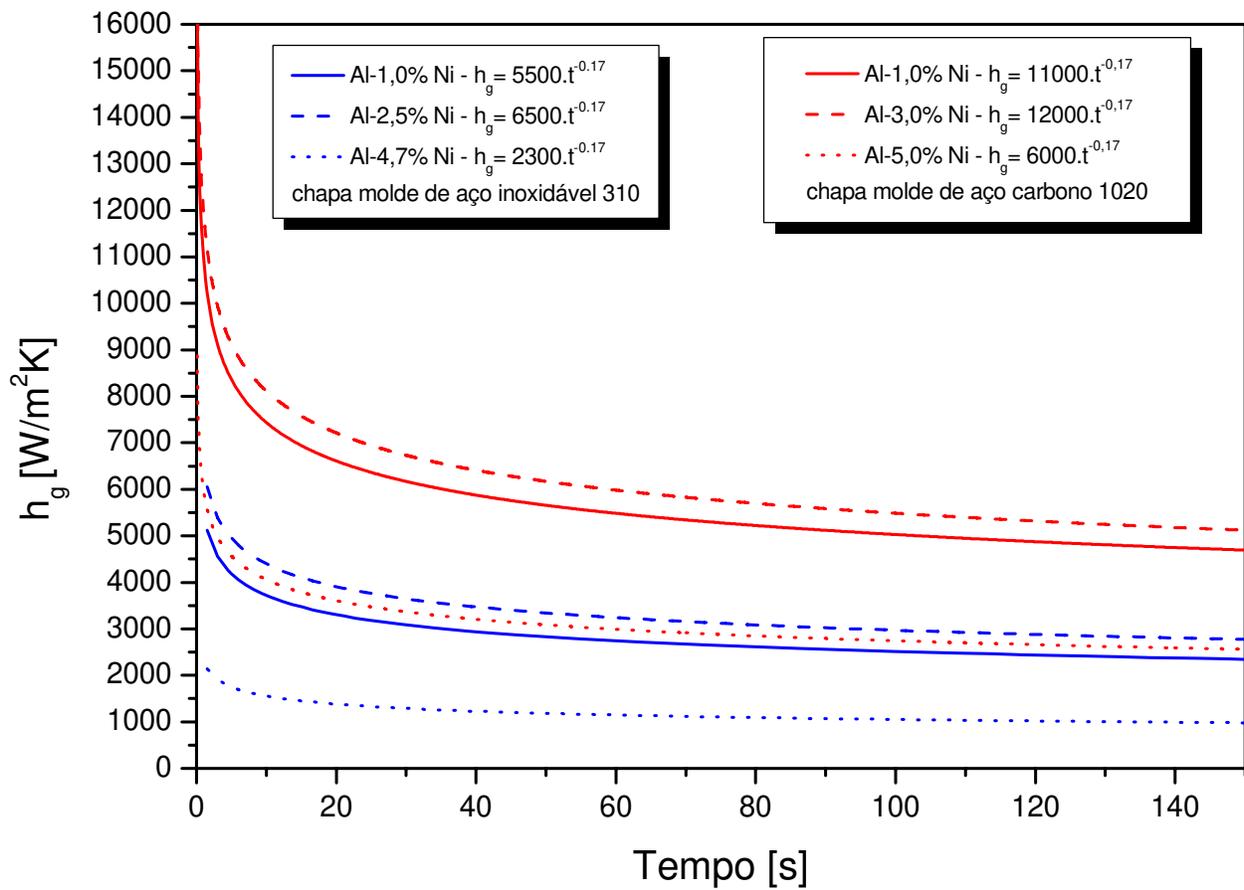


Figura 4.7 – Histórico térmico para as liga Al-5,0%Ni, chapa molde em aço carbono



**Figura 4.8** - Dependência temporal do coeficiente global de transferência de calor ( $h_g$ ) para ligas Al-Ni durante a solidificação vertical ascendente.

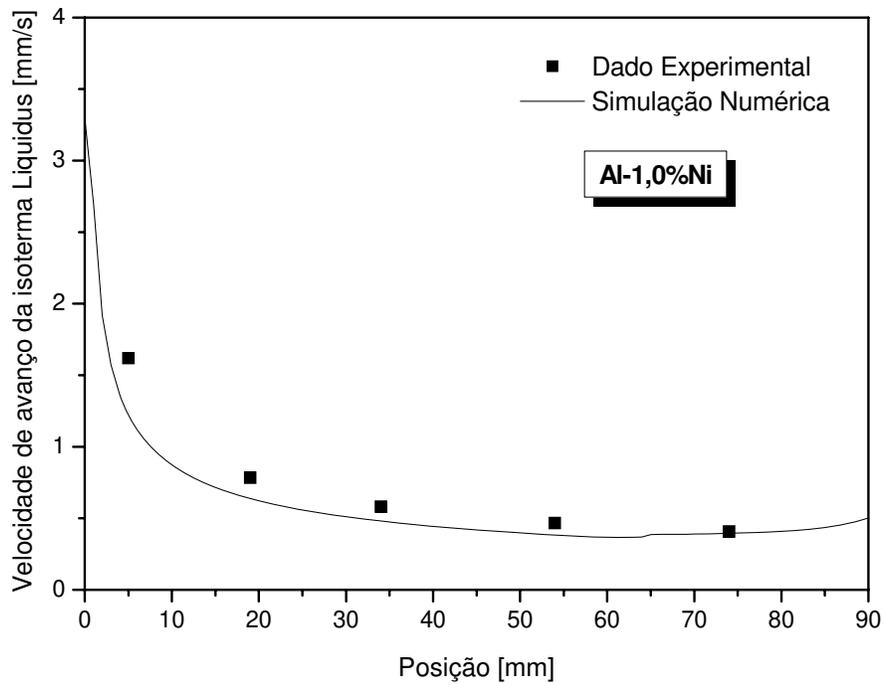
### 4.3. Variáveis térmicas de solidificação e confronto com resultados numéricos

- A determinação experimental dos parâmetros térmicos de solidificação, velocidade de avanço da isoterma *liquidus*  $V_L$  e da taxa de resfriamento,  $\dot{T}_L$  foi realizada da seguinte maneira:

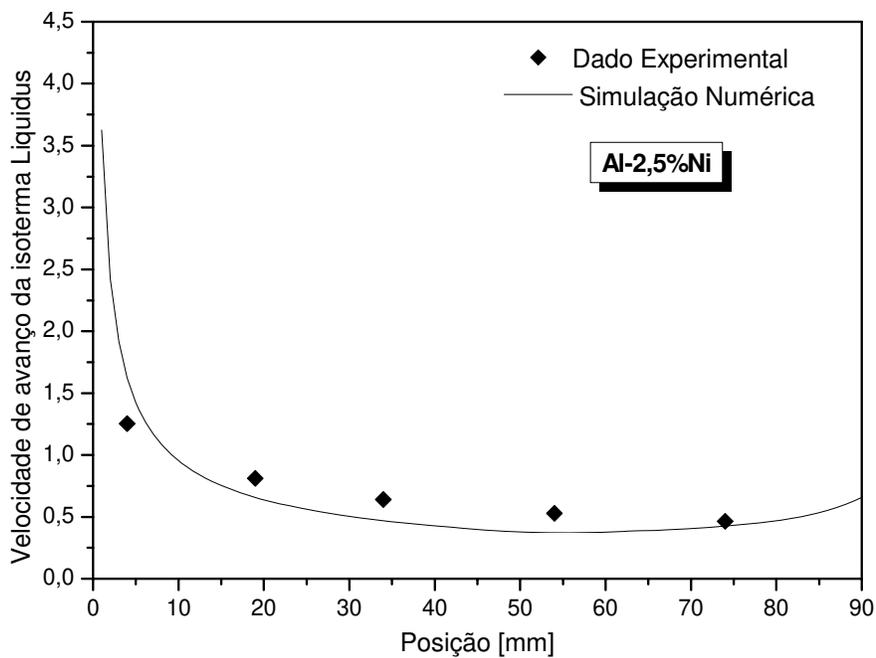
- A partir das leituras dos termopares foi gerado um gráfico da posição a partir da interface metal/molde em função do tempo, correspondente à passagem da isoterma *liquidus* em cada um dos termopares. O ajuste desses pontos experimentais (*fitting*) gerou uma função exponencial da posição em função do tempo. A derivada dessa função em relação ao tempo resultou nos valores da velocidade de avanço da isoterma *liquidus*.

- O sistema de aquisição de dados, no qual a leitura das temperaturas é feita com uma frequência superior a 2 Hz, permitiu determinar com precisão a inclinação das curvas experimentais de resfriamento. As taxas de resfriamento foram determinadas considerando os dados térmicos lidos imediatamente depois da passagem da curva *liquidus* em cada termopar.

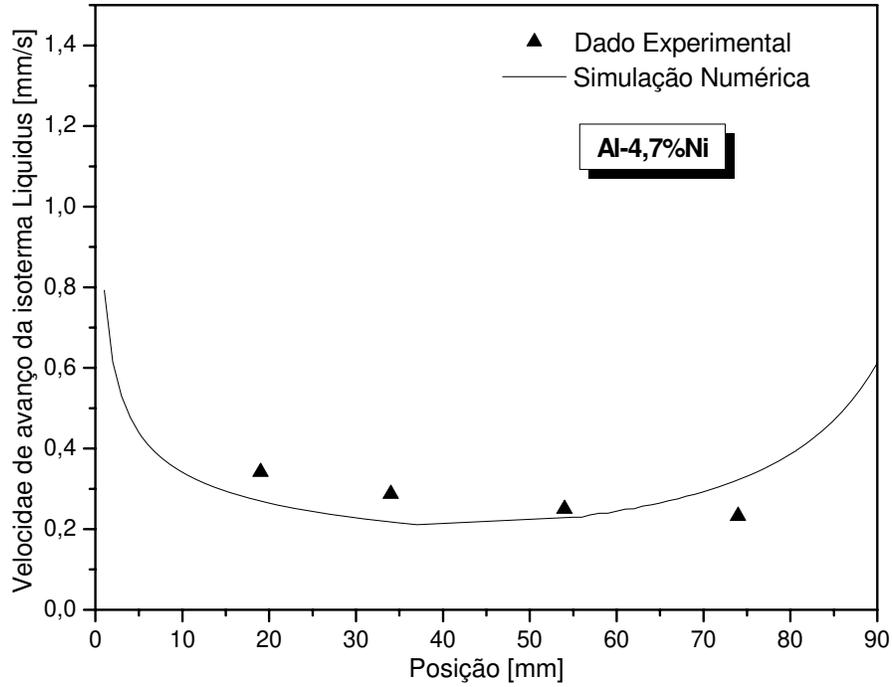
- De maneira similar ao que foi feito para o coeficiente global de transferência de calor, os dados obtidos a partir dos perfis térmicos experimentais foram confrontados com aqueles gerados mediante os resultados da simulação numérica efetuada. As Figuras 4.9 a 4.24 apresentam os confrontos para as variáveis térmicas de solidificação entre as previsões feitas pelo modelo numérico e aqueles obtidos experimentalmente.



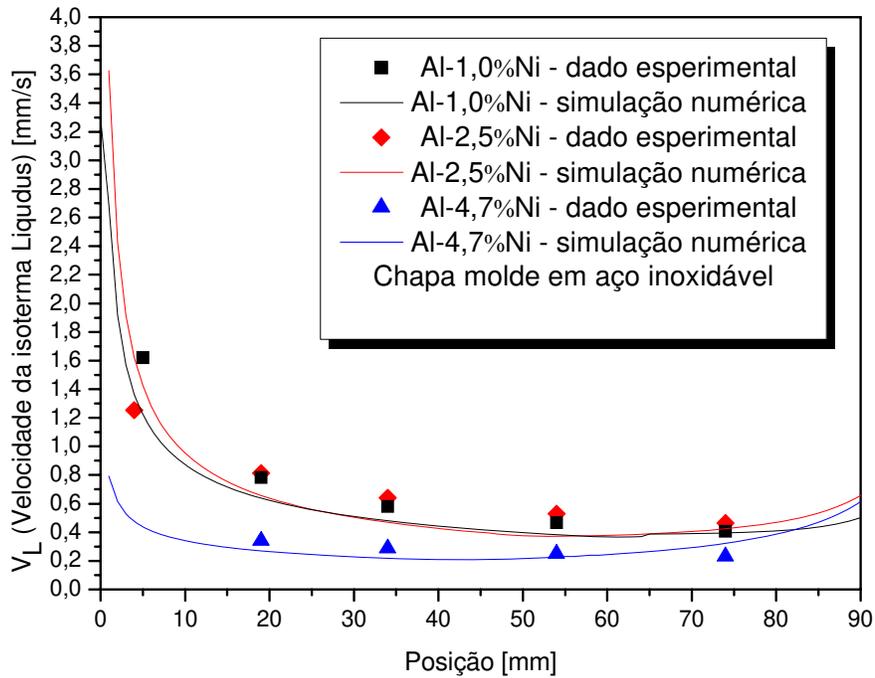
**Figura. 4.9** - Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-1,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável.



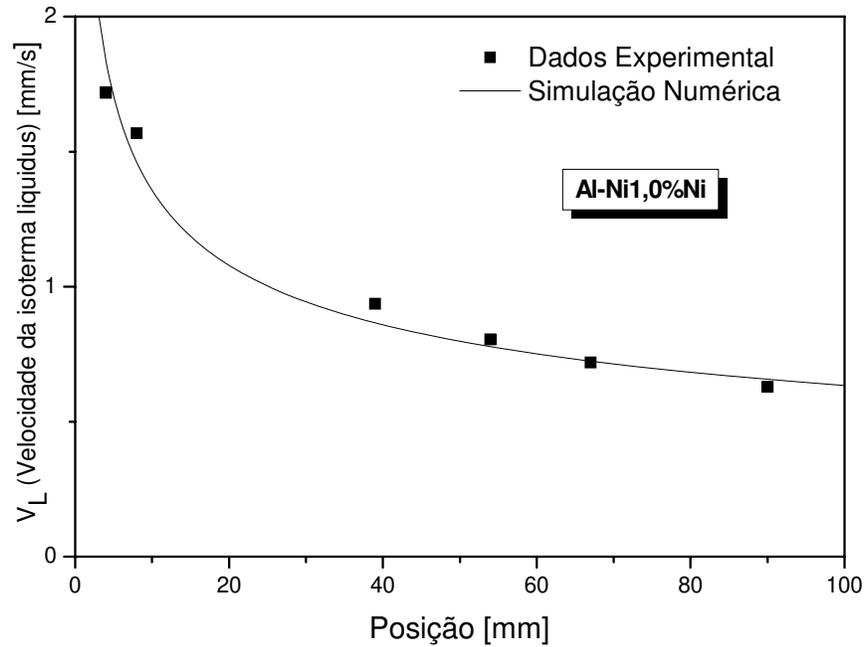
**Figura. 4.10** - Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-2,5%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável.



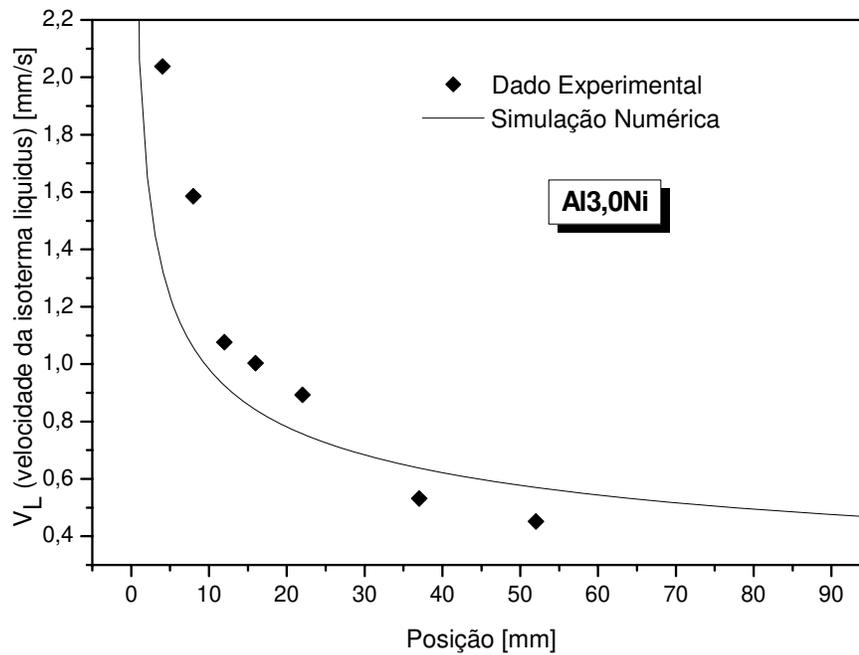
**Figura. 4.11** - Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para as ligas Al-4,7%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável.



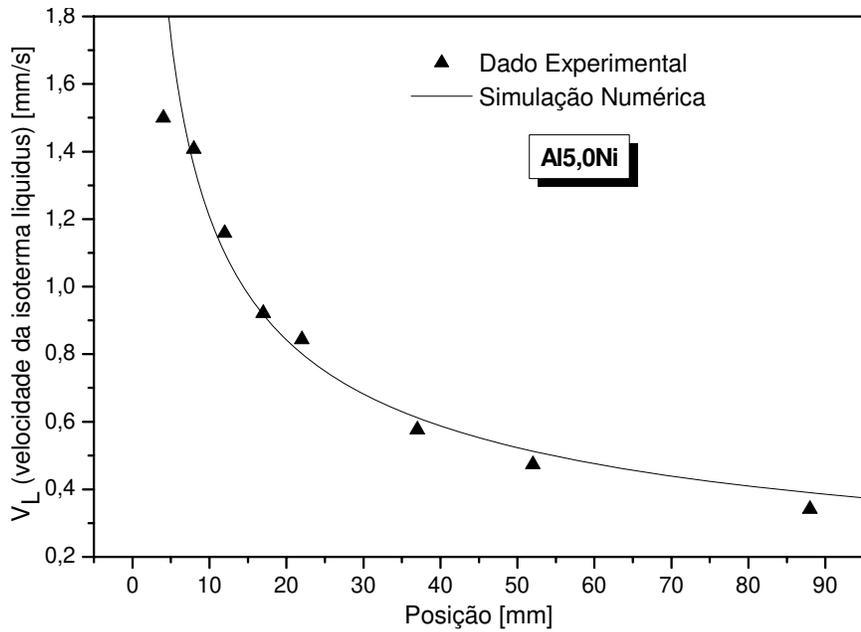
**Figura. 4.12** - Comparação da velocidade da isoterma *liquidus* para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-2,5%Ni e Al-4,7%Ni) chapa/molde em aço-inoxidável



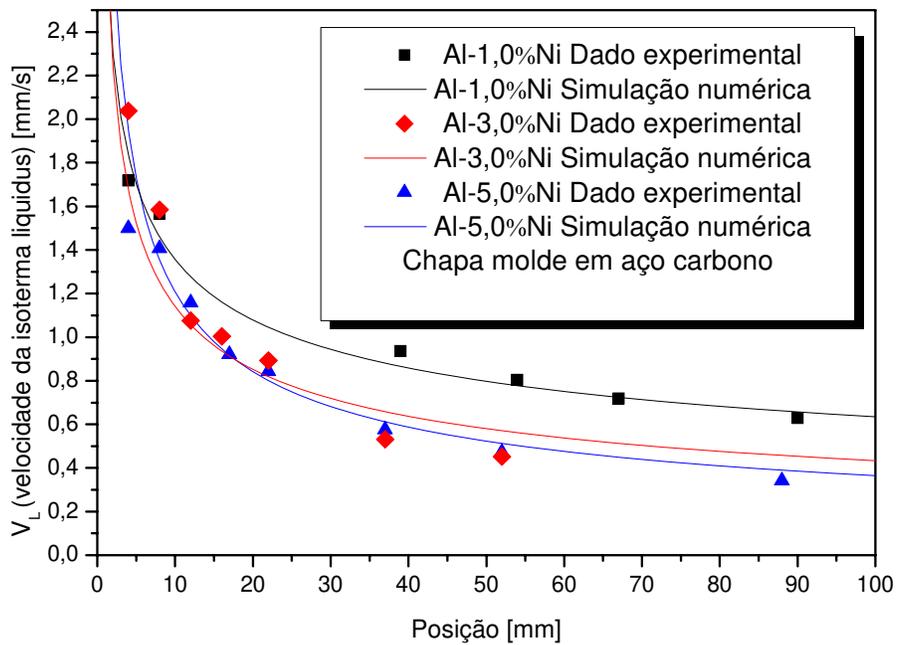
**Figura. 4.13.** - Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-1,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono.



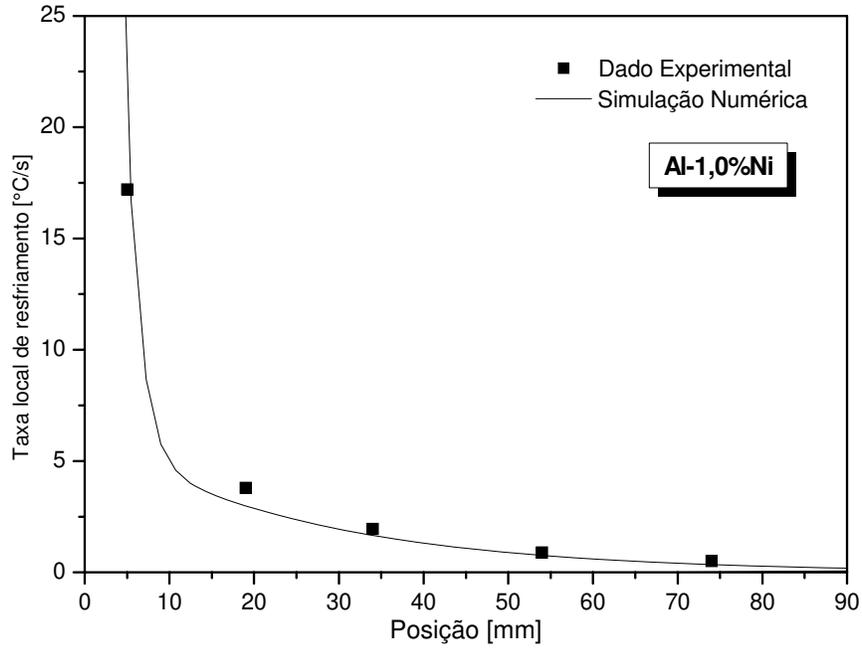
**Figura. 4.14.** - Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-3,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono.



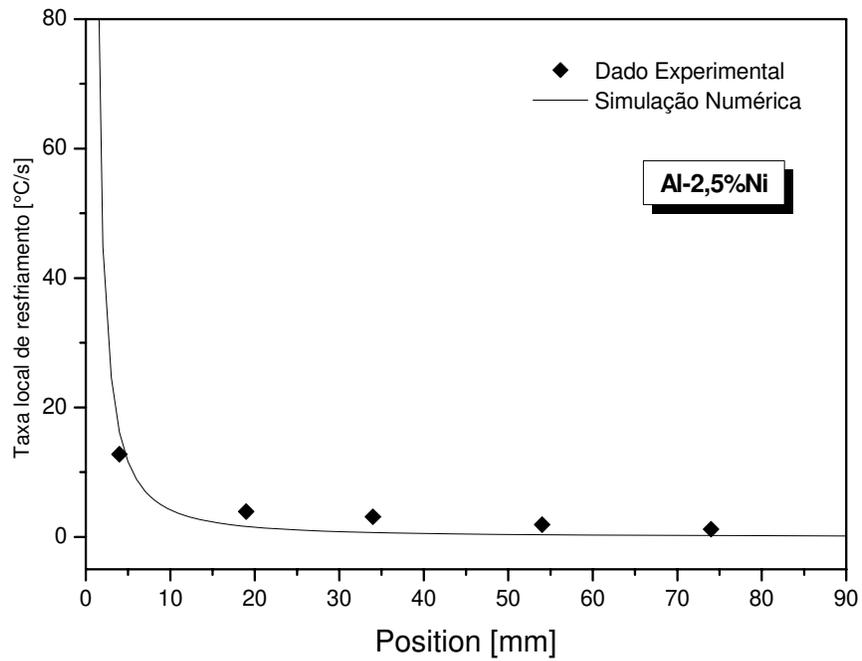
**Figura. 4.15.** - Velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-5,0 % Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono.



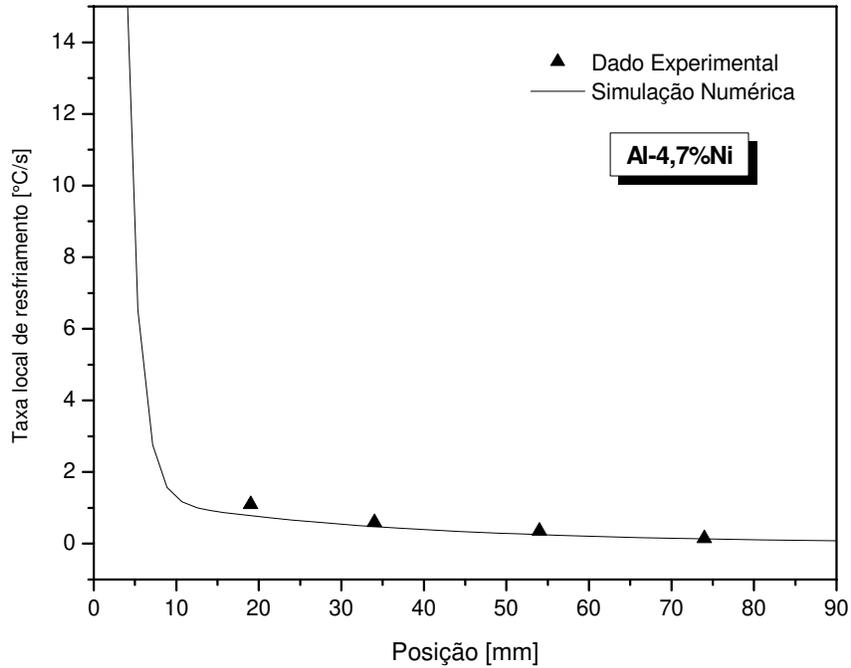
**Figura. 4.16.** - Comparação da velocidade da isoterma *liquidus* para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-3,0%Ni e Al-5,0%Ni) chapa/molde em aço-carbono



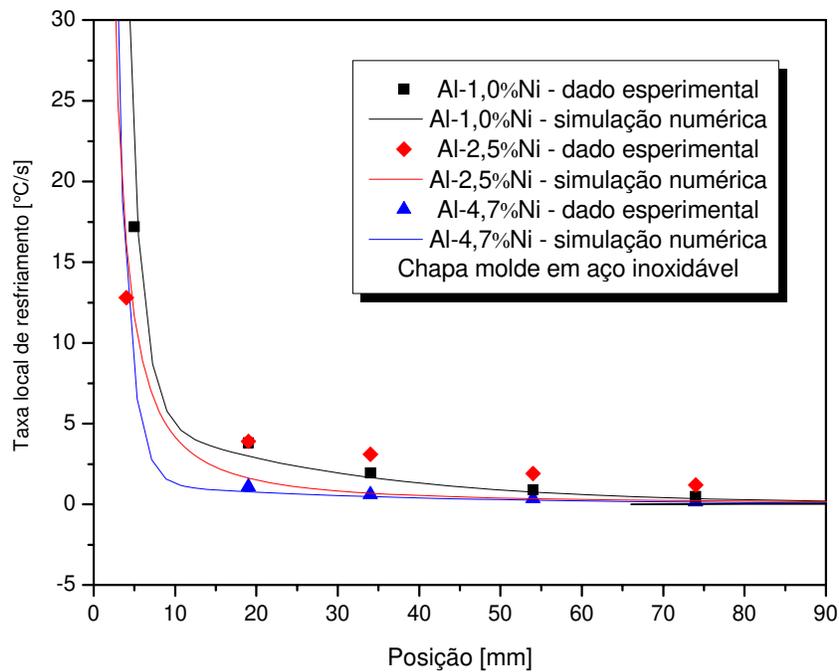
**Figura. 4.17.** Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-1,0%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável;



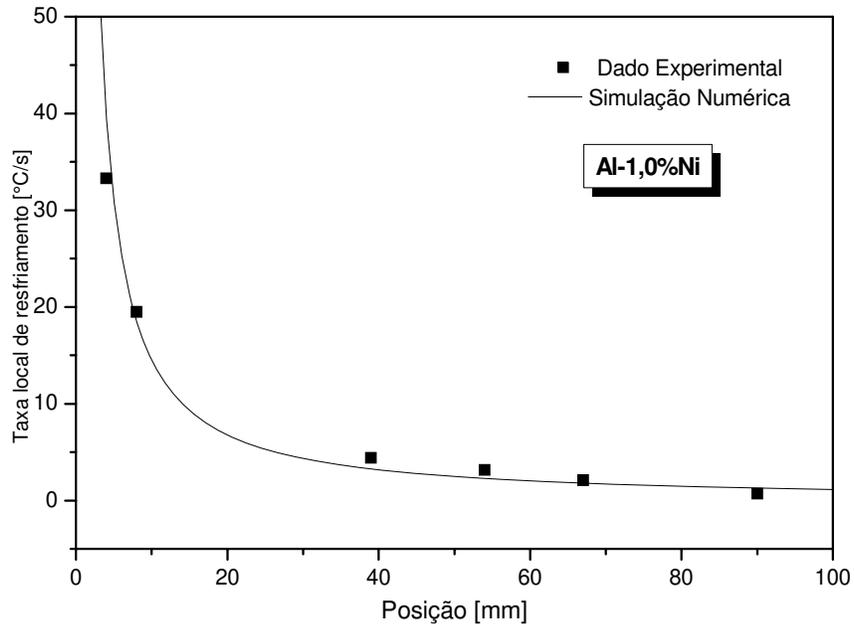
**Figura. 4.18.** Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-2,5%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável;



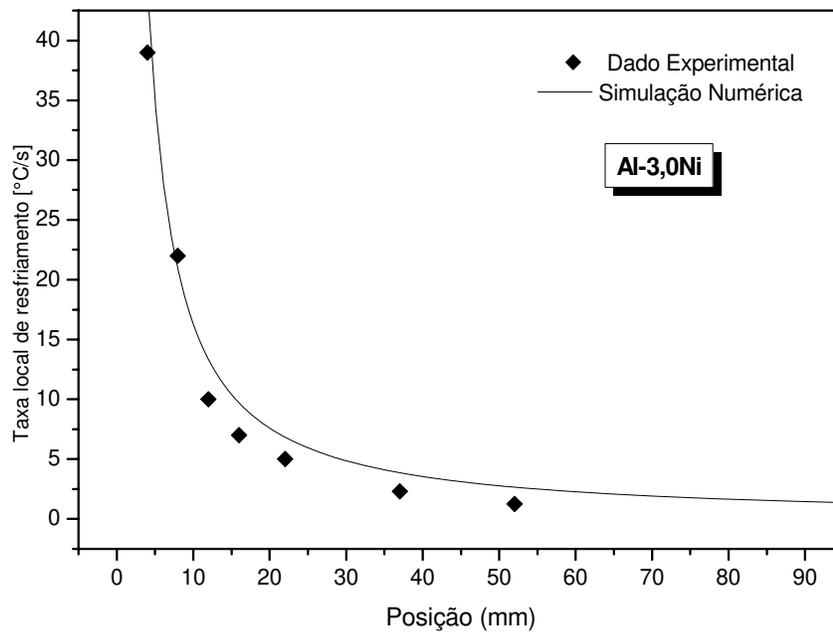
**Figura. 4.19.** Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-4,7%Ni, durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-inoxidável;



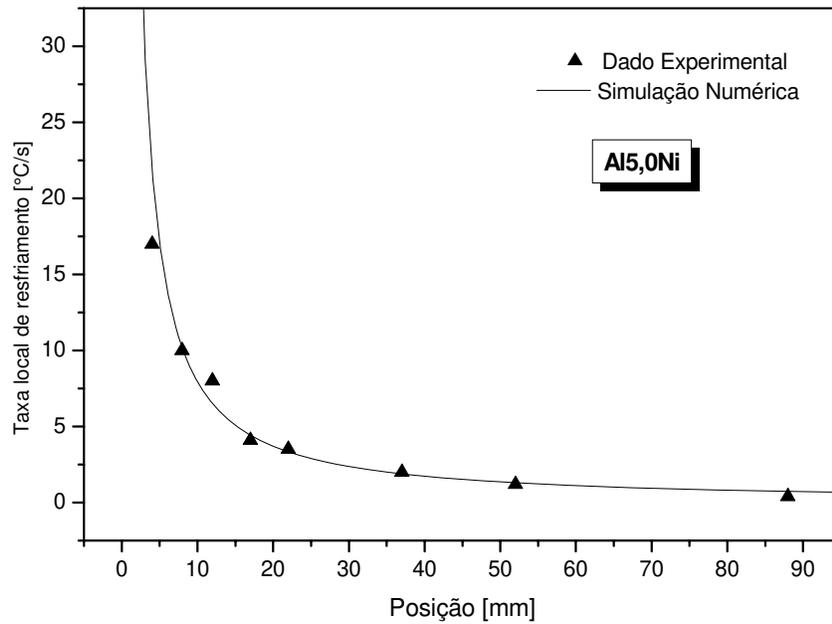
**Figura. 4.20.** - Comparação da taxa de resfriamento da isoterma *liquidus* para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-2,5%Ni e Al-4,7%Ni) chapa/molde em aço-inoxidável



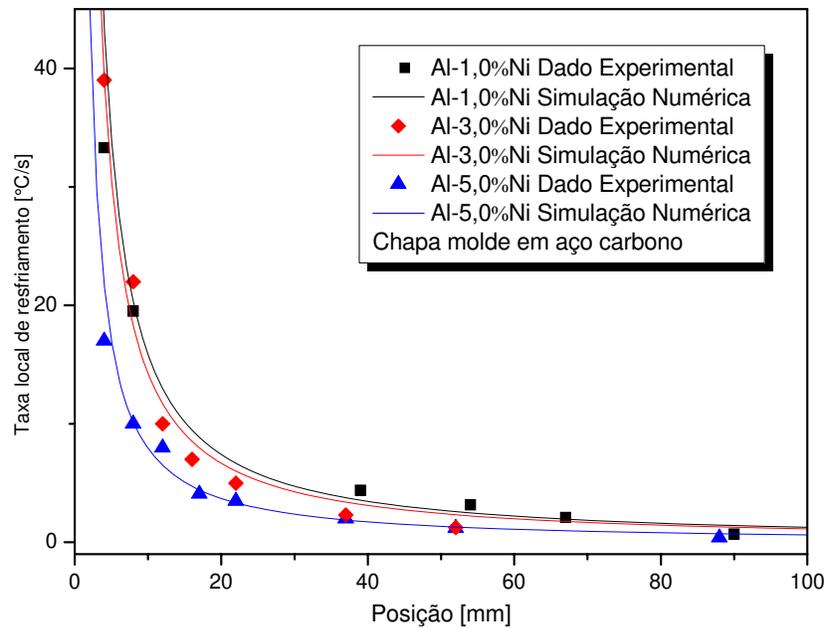
**Figura. 4.21** - Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-1,0%Ni; durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono.



**Figura. 4.22** - Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-3,0%Ni; durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono.



**Figura. 4.23** - Taxa de resfriamento em função da posição para a liga Al-5,0%Ni; durante a solidificação vertical ascendente com chapa/molde em aço-carbono.



**Figura. 4.24** - Comparação da taxa de resfriamento da isoterma *liquidus* para as três concentrações (Al-1,0%Ni, Al-3,0%Ni e Al-5,0%Ni) chapa/molde em aço-carbono

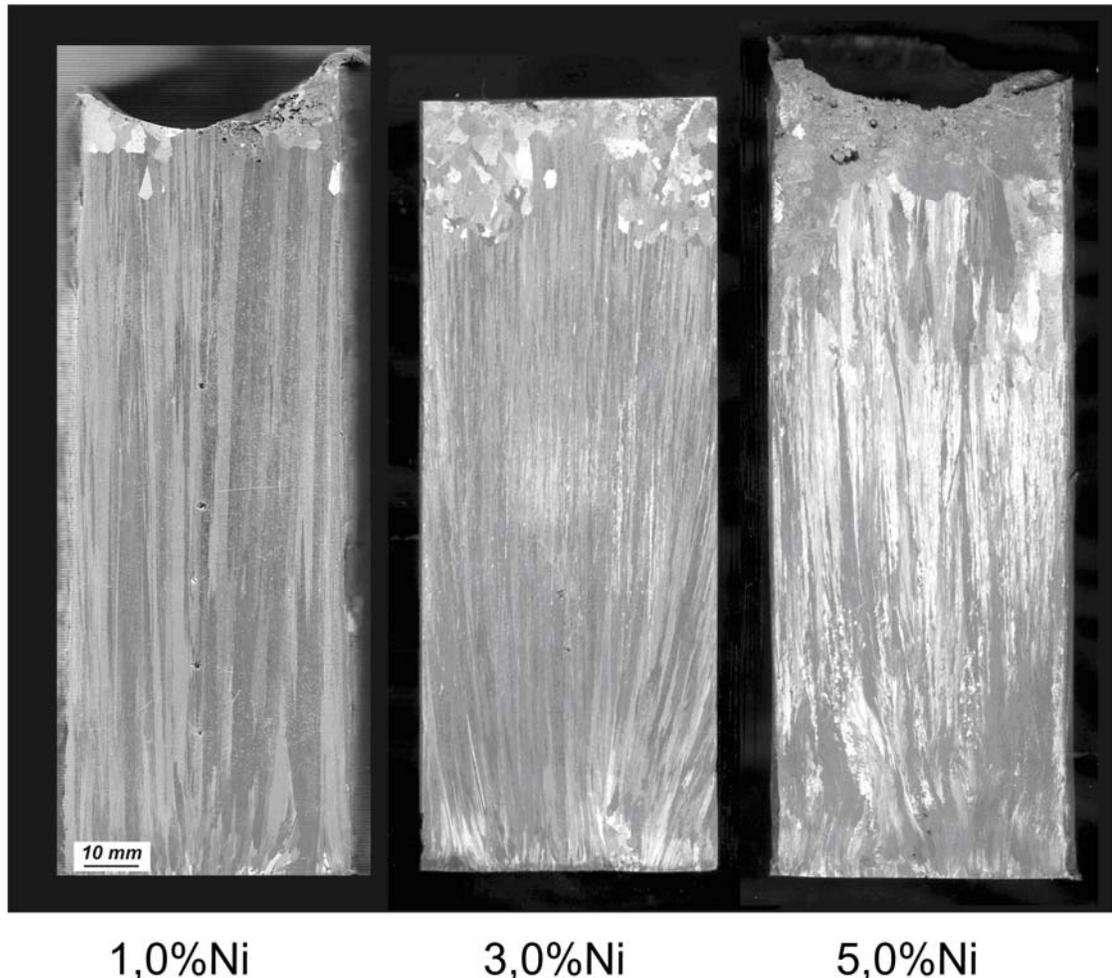
Pela análise dos gráficos apresentados nas Figuras 4.9 a 4.24 podem-se fazer as seguintes observações:

a) De acordo com os dados observados nas Figuras 4.9 a 4.24, as duas variáveis térmicas  $V_L$  (velocidade da isoterma *liquidus*) e  $\dot{T}_L$  (taxa de resfriamento) diminuem com o aumento da concentração de soluto (Ni). Contudo, os valores experimentais medidos nos primeiros momentos da solidificação para as concentrações de 1,0% e 2,5 % em massa de níquel para o sistema com chapa molde em aço inoxidável e 1,0% e 3,0% em massa de níquel para o sistema com chapa molde em aço carbono estão muito próximos, o que está de acordo com os valores calculados de  $h_g$  para essas ligas e as respectivas chapas molde utilizadas.

b) Como podem ser observados nas Figuras 4.9 e 4.11 os valores das velocidades da isoterma *liquidus* para os experimentos realizados com chapa/molde em aço carbono apresentaram um ligeiro aumento em relação àqueles realizados com chapa molde em aço inoxidável. Já no caso da taxa de resfriamento o aumento dos valores medidos de um sistema em relação o outro é bem evidente. Isso reflete a maior eficiência do aço carbono em relação ao aço inoxidável quanto à troca de calor.

#### 4.4. Macroestruturas e transição colunar-equiaxial

Para todas as ligas objetos de estudo neste trabalho, solidificadas verticalmente e ascendente foram feitas análises macro-estruturais. A Figura 4.25 apresenta as macro-estruturas das ligas solidificadas em chapa-molde de aço carbono.



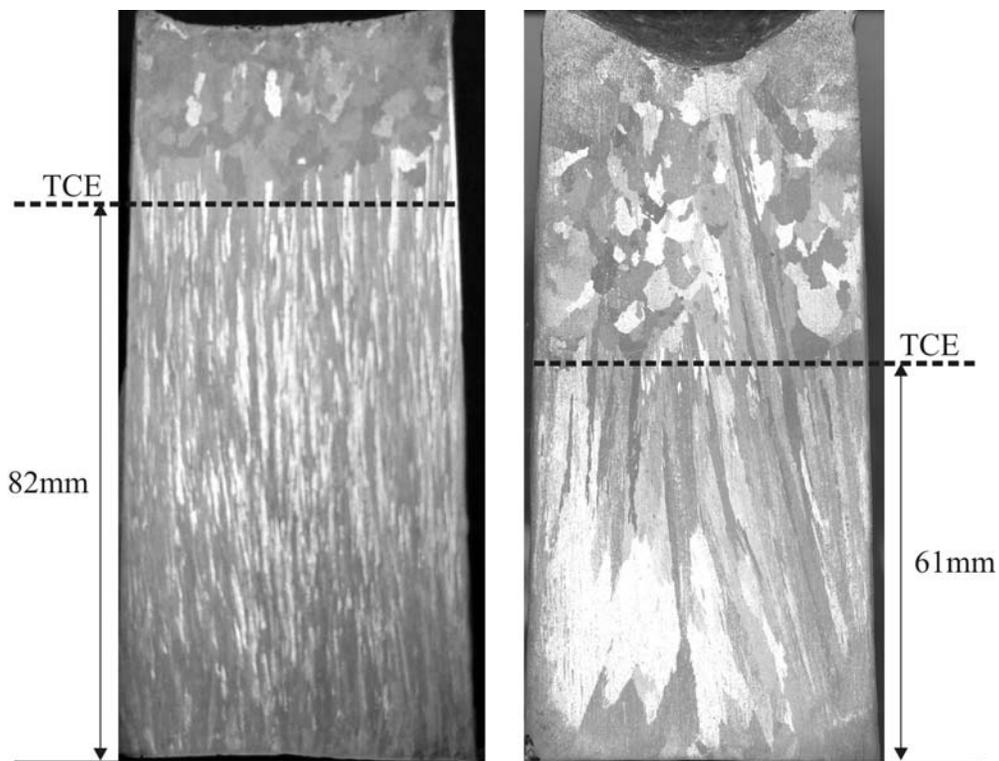
**Figura. 4.25** – Macro-estruturas das ligas Al-Ni.

A morfologia das macro-estruturas observada para as ligas utilizadas neste trabalho foi, em quase todos os casos examinados, predominantemente colunar e vertical, comprovando assim a direcionalidade em que o processo de solidificação ocorreu. Apesar de a literatura afirmar que o aumento do teor de soluto inibe a zona colunar [Dorethy, 1977], isso não foi observado neste

trabalho, o que pode ser um reflexo das altas taxas de resfriamento típicas do processo de solidificação em moldes refrigerados.

Alguns grãos equiaxiais são observados na parte superior dos lingotes, mas não se pode afirmar que ocorreu a transição colunar/equiaxial (TCE), pois a parte superior do lingote não tem uma isolamento térmica perfeita, o que resulta numa superfície livre de metal líquido super-resfriada, favorecendo a nucleação de pequenos cristais que, posteriormente, crescem formando grãos na parte superior dos lingotes [Garcia, 2000].

Em alguns experimentos com ligas de Al-Ni nas concentrações de 1,9 e 4,7% em massa de Ni, e em condições de taxas de resfriamento mais baixas (com chapas-molde de aço inoxidável), pode-se observar claramente a transição colunar equiaxial (TCE). A Figura 4.26 apresenta as macroestruturas para essas ligas com a TCE nas posições 61 mm e 82 mm respectivamente.

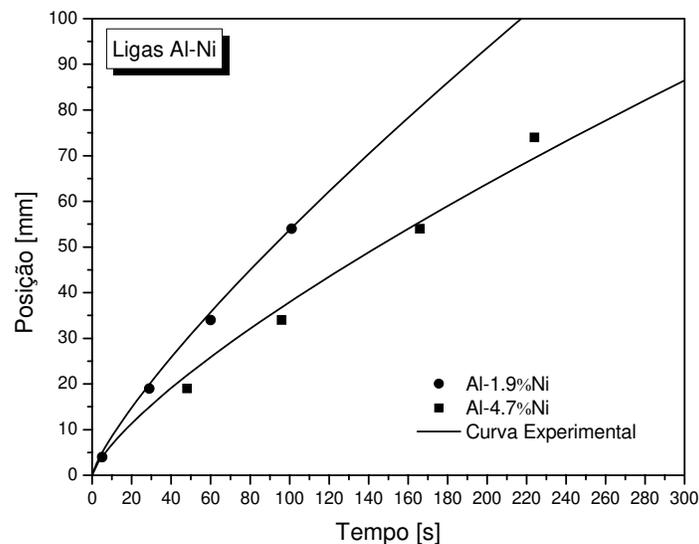


**Figura. 4.26.** Macroestruturas para as ligas Al-1,9%Ni e Al-4,7%Ni.

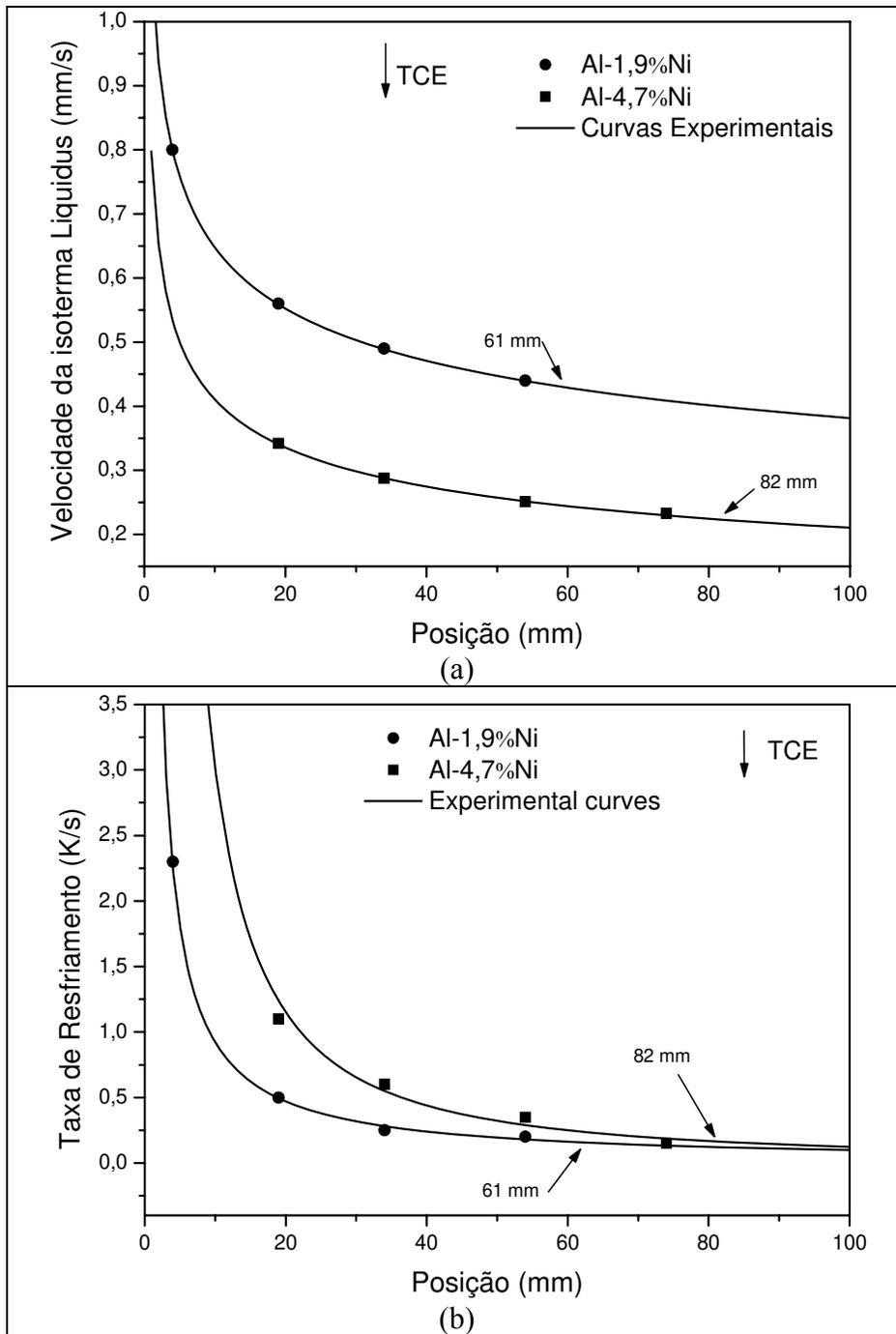
As variáveis térmicas de solidificação que influenciam a TCE são: a velocidade de avanço da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), o gradiente de temperatura imediatamente à frente da interface de solidificação ( $G_L$ ) e a taxa local de resfriamento, ( $\dot{T}_L$ ).

A partir dos perfis térmicos foi possível mapear a passagem da isoterma *liquidus* em cada um dos termopares e isso permite relacionar a posição dessa isoterma com tempo. A representação gráfica desse mapeamento para as ligas Al-Ni investigadas encontra-se na Figura 4.27. Por meio da aplicação de técnicas matemáticas de ajustes de curvas aos pontos experimentais é possível representar a dependência funcional da isoterma *liquidus* com o tempo por meio de uma função potência. A derivada dessa função com relação ao tempo resulta na velocidade de avanço da isoterma que se encontra representada na Figura 4.28 (a).

A aquisição de dados feita com uma frequência de 0,5 s permitiu obter com precisão, para as ligas estudadas, a taxa local de resfriamento e esses valores são mostrados na Figura 4.28 (b). Já o gradiente térmico foi determinado a partir da seguinte relação  $\dot{T}_L = G_L \cdot V_L$ .



**Figura. 4.27.** - Posição da isoterma *liquidus* a partir da interface metal/molde: Al-1,9%Ni e Al-4,7%Ni



**Figura. 4.28** - (a) velocidade da isoterma *liquidus* e (b) taxa de resfriamento em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas Al-1,9%Ni e Al-4,7%Ni

A Tabela 4.2 apresenta um resumo dos valores obtidos para as variáveis térmicas de solidificação na posição em que ocorreu a transição macro-estrutural durante o processo de solidificação vertical ascendente das ligas estudadas.

Tabela 4.2 - Posição da TCE e os valores correspondentes das variáveis térmicas de solidificação.

Liga	CET (mm)	$V_L$ (mm/s)	$G_L$ (K/mm)	$\dot{T}_L$ (K/s)
Al-1,9%Ni	61	0,42	0,38	0,16
Al-4,7%Ni	82	0,22	0,73	0,16

Por meio da análise das Figuras 4.28 e da Tabela 4.2, pode-se observar que na posição em que foi verificado a TCE, tanto  $V_L$  como  $G_L$  apresentam variações significativas, enquanto que  $\dot{T}_L$  converge para um valor específico. Desta forma, não é possível estabelecer um critério para ocorrência da TCE baseado na variação dos valores de  $V_L$  e  $G_L$ . Porém, para ambas as ligas, a transição ocorreu para um mesmo valor da taxa de resfriamento, indicando que independentemente da concentração de soluto (Ni) há um valor crítico de  $\dot{T}_L$ , no qual ocorre a transição macro-estrutural.

O valor crítico da taxa de resfriamento determinado para ambas as ligas examinadas no presente trabalho, por volta de 0,16 K/s, está nas proximidades daqueles propostos por Siqueira e por Peres para ligas Al-Cu ( $\approx 0,2$  K/s), e Al-Si (0,17 K/s) respectivamente, e por Cruz para ligas Al-Sn (0,26 – 0,31 K/s) [Siqueira, 2003; Peres, 2004; Cruz, 2008]. Assim parece razoável assumir que há uma faixa de valores para a taxa de resfriamento, entre 0,15 e 0,30 K/s, que controla e define a TCE em ligas binárias de alumínio solidificadas em condições térmicas e composicionais estáveis.

## 4.5 Espaçamentos dendríticos primários e secundários

As micro-estruturas resultantes do processo de solidificação desenvolvido nesse trabalho para as ligas hipoeutécticas Al-Ni, apresentam morfologia dendrítica. A matriz dendrítica variou de refinada, próximo à base dos lingotes, para menos refinada à medida que a distância a essa extremidade aumentava. Isso comprova a influência das variáveis térmicas de solidificação na formação microestrutural. A caracterização das micro-estruturas foi feita tanto no sentido longitudinal como transversal à direção da extração de calor, permitindo investigar, pela medida dos espaçamentos dendríticos primários e secundários ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ), de que maneira as variáveis térmicas de solidificação influenciam na formação da matriz dendrítica.

### 4.5.1 – Caracterização do espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ )

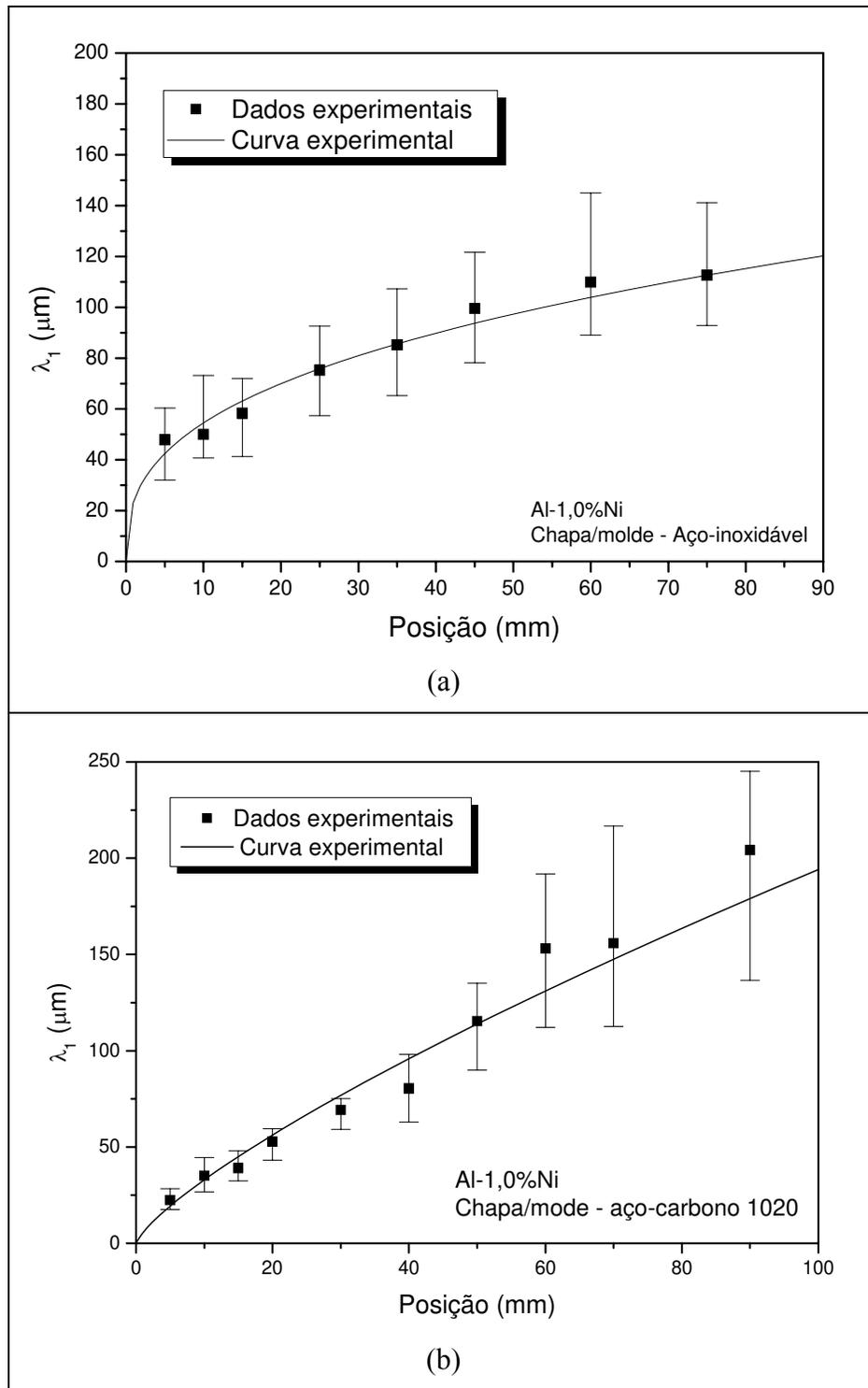
As micro-estruturas reveladas no plano transversal ao fluxo de calor, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3, permitem a caracterização da matriz dendrítica e a medição dos espaçamentos dendríticos primário (EDP -  $\lambda_1$ ). Neste estudo são avaliadas as ligas Al - 1%, 2,5% e 4,7% Ni (utilizando chapa-molde em aço-inoxidável) e as ligas Al- 1%, 3% e 5% (utilizando chapa-molde) em aço-carbono. Os espaçamentos primários foram medidos utilizando a técnica descrita no capítulo 3 e, posteriormente, foram correlacionados com as variáveis térmicas de solidificação ( $V_L$ ,  $\dot{T}_L$ , e  $G_L$ ). As Figuras 4.29 a 4.31 apresentam os espaçamentos dendríticos em função da posição medida a partir da base dos lingotes, nas Figuras 4.32 e 4.33 apresentam-se as microestruturas obtidas para as ligas Al-Ni nas concentrações avaliadas de soluto (Ni).

Pela da análise das Figuras 4.29 a 4.33, podem ser feitas as seguintes observações a respeito das micro-estruturas:

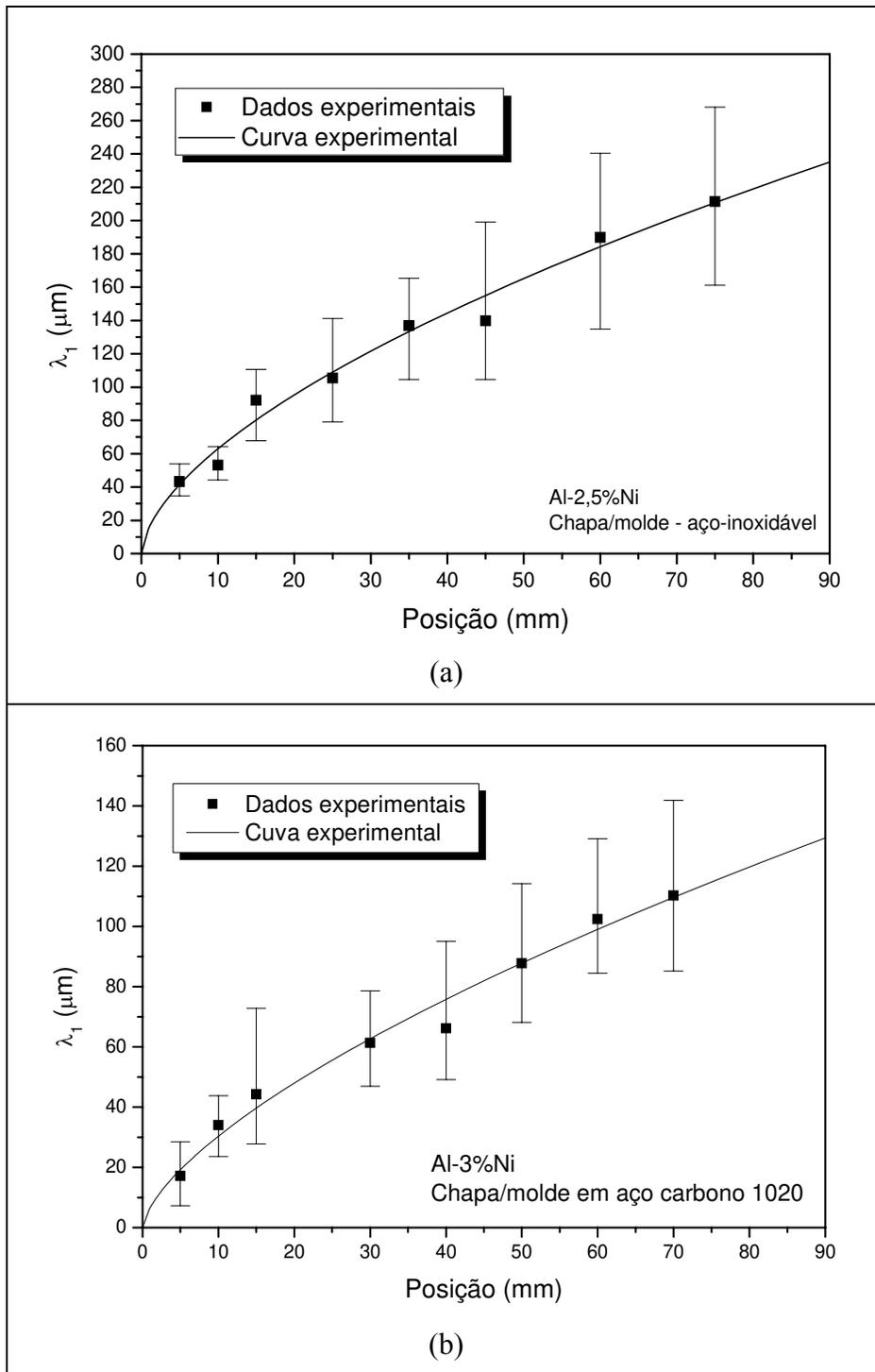
- a) As Figura 4.29 a4.31 apresentam a evolução em função da posição, em relação à base dos lingotes, do espaçamento dendrítica primário, ( $\lambda_1$ ), isto é quanto mais distante da fonte de extração de calor maior o valor de  $\lambda_1$ .

b) Na Figuras 4.32 e 4.33 - experimentos realizados com chapa-molde em aço-inoxidável e aço-carbono 1020, respectivamente - pode ser observado, visualmente, a microestrutura passando de uma forma refinada, para posições próximas à base do lingote, para outra menos refinada em posições mais distantes dessa extremidade.

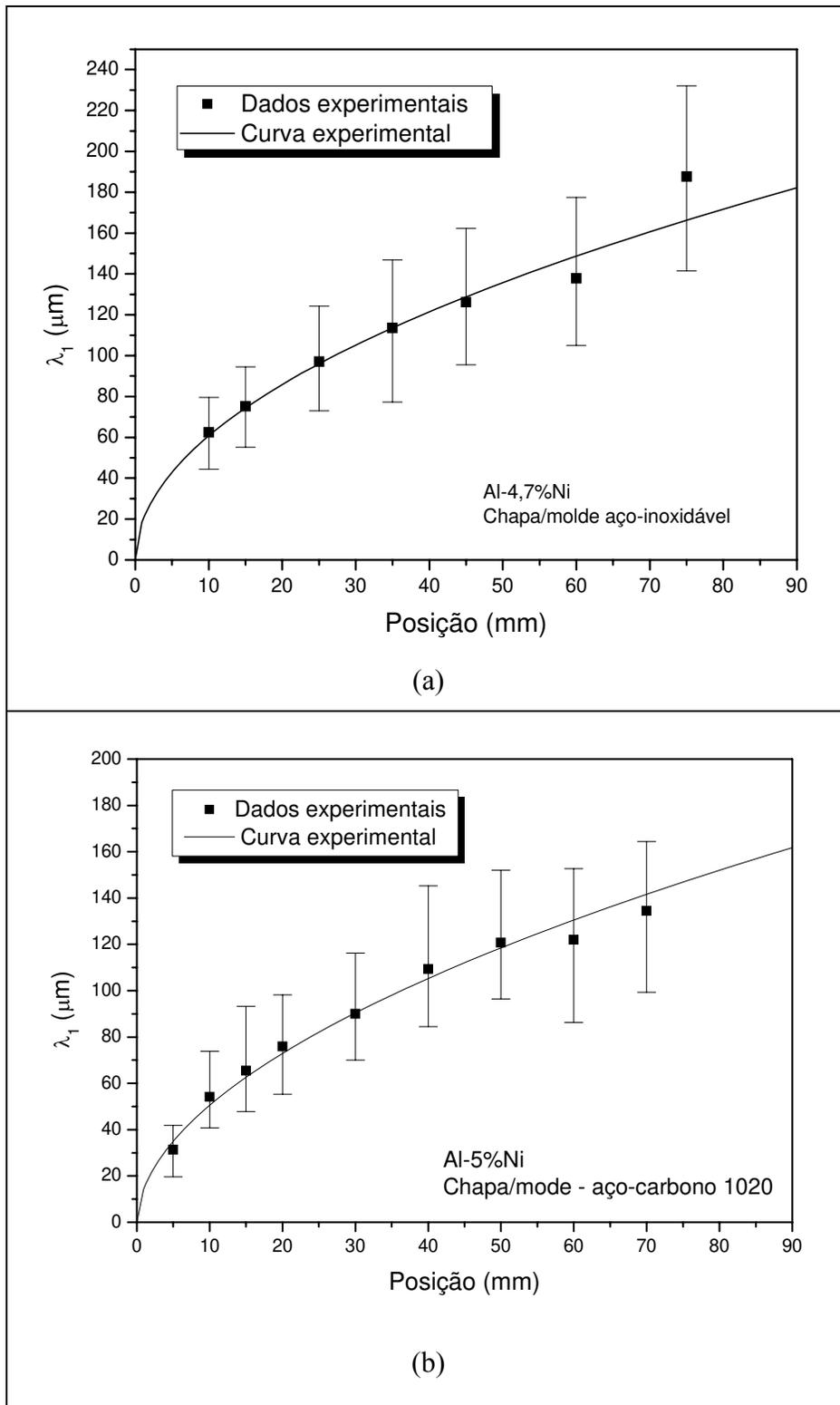
c) Comparando os resultados obtidos para  $\lambda_1$  entre os experimentos realizados com chapa-molde em aço inoxidável e aqueles que utilizaram chapa-molde em aço carbono é possível notar que no caso dos experimentos com chapa-molde em aço-carbono, os valores dos espaçamentos medidos são menores do que aqueles que utilizaram chapa-molde em aço-inoxidável, para intervalos similares da posição, o que está de acordo com a dependência esperada entre os espaçamentos dendríticos e a velocidade de solidificação.



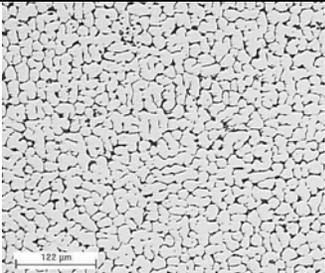
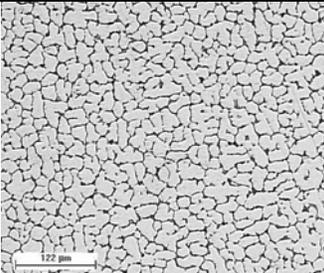
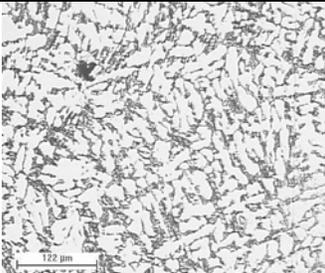
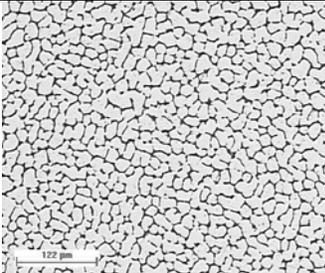
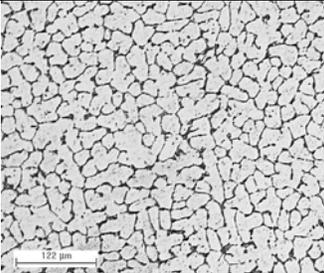
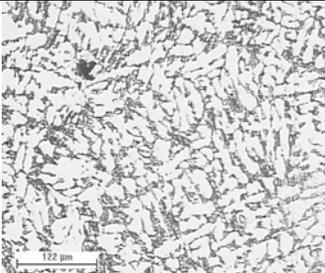
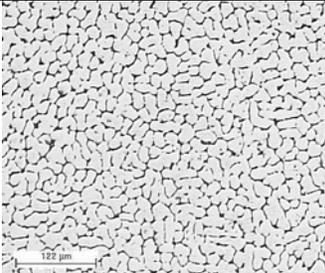
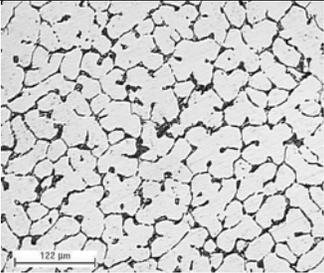
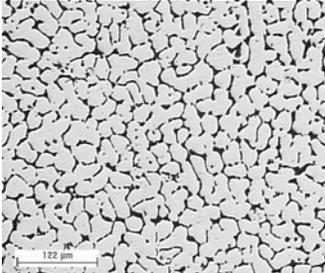
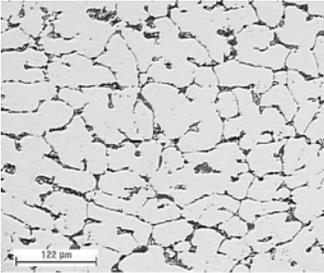
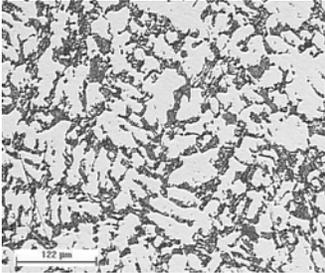
**Figura 4.29** - Espaçamento dendrítico primário em função da posição, para a liga Al-1,0%Ni (a) chapa/molde em aço-inoxidável; (b) chapa/molde em aço carbono.



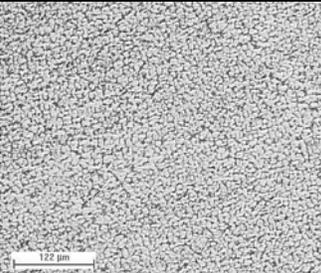
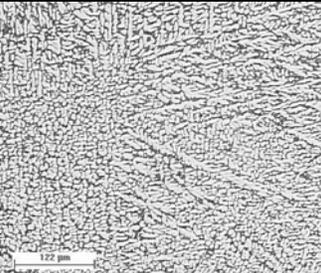
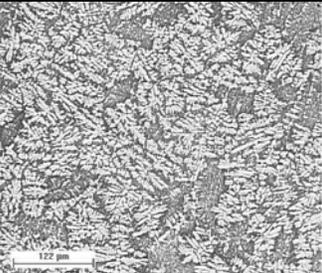
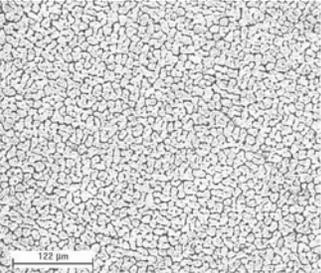
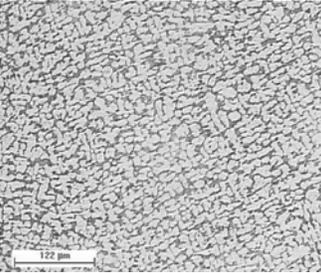
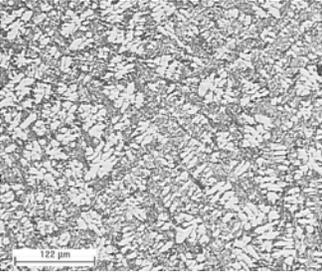
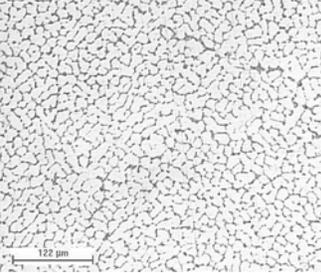
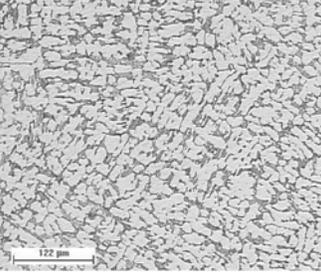
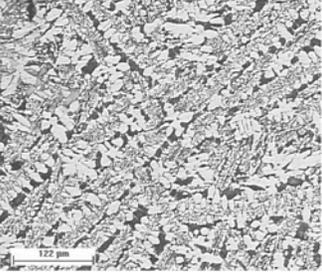
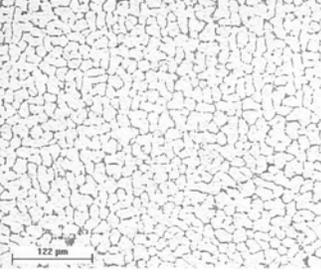
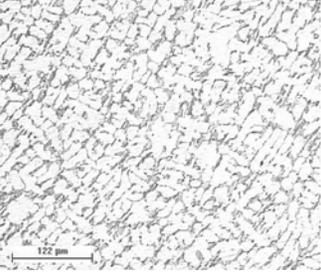
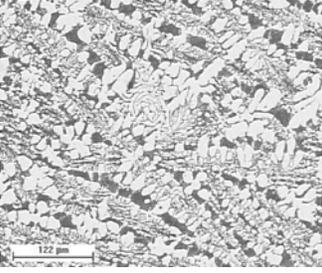
**Figura 4.30** - Espaçamento dendrítico primário em função da posição, para as ligas (a) Al-2,5%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-3,0%Ni chapa/molde em aço carbono.



**Figura 4.31** - Espaçamento dendrítico primário em função da posição, para as ligas (a) Al-4,7%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-5,0%Ni chapa/molde em aço carbono.

Al-1,0%Ni	Al-2,5%Ni	Al-4,7%Ni
 <p>P = 5 mm <math>\lambda_1 = 48\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_1 = 43\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_1 = 43\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 10 mm <math>\lambda_1 = 50\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_1 = 53\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_1 = 62\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 15 mm <math>\lambda_1 = 58\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 15 mm <math>\lambda_1 = 92\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 15 mm <math>\lambda_1 = 75\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 25 mm <math>\lambda_1 = 75\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 25 mm <math>\lambda_1 = 105\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 25 mm <math>\lambda_1 = 96\mu\text{m}</math></p>

**Figura 4.32** – Micro-estruturas transversais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço inoxidável.

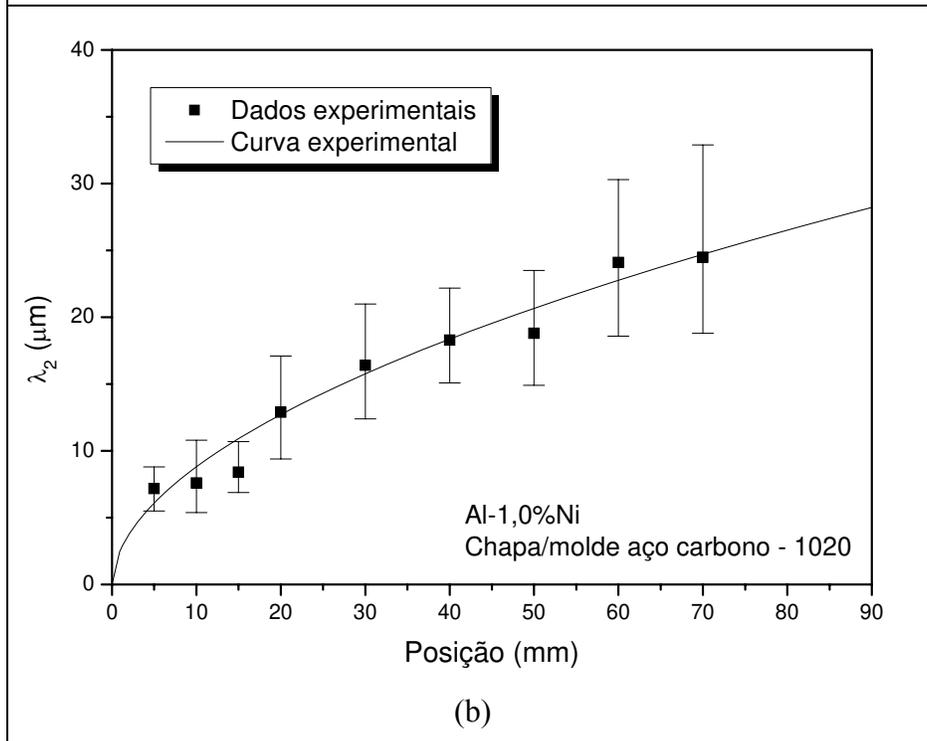
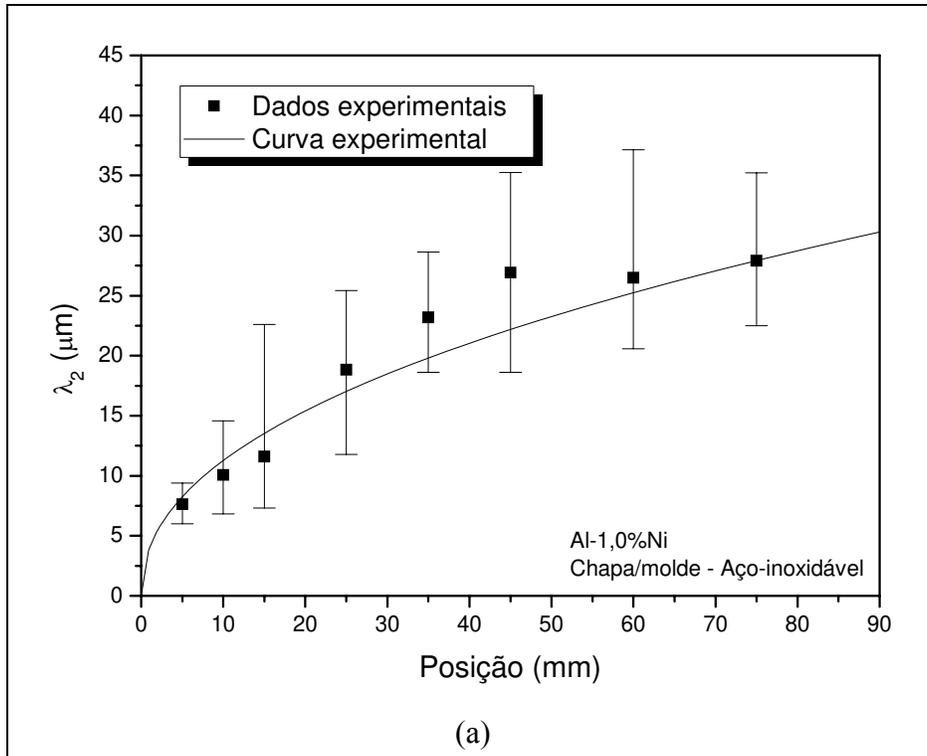
Al-1,0%Ni	Al-3,0%Ni	Al-5,0%Ni
 <p>P = 5 mm <math>\lambda_1 = 23\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_1 = 17\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_1 = 31\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 10 mm <math>\lambda_1 = 35\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_1 = 34\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_1 = 54\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 20 mm <math>\lambda_1 = 53\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 15 mm <math>\lambda_1 = 48\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 20 mm <math>\lambda_1 = 76\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 30 mm <math>\lambda_1 = 69\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 30 mm <math>\lambda_1 = 61\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 30 mm <math>\lambda_1 = 90\mu\text{m}</math></p>

**Figura 4.33** – Micro-estruturas transversais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço-carbono 1020.

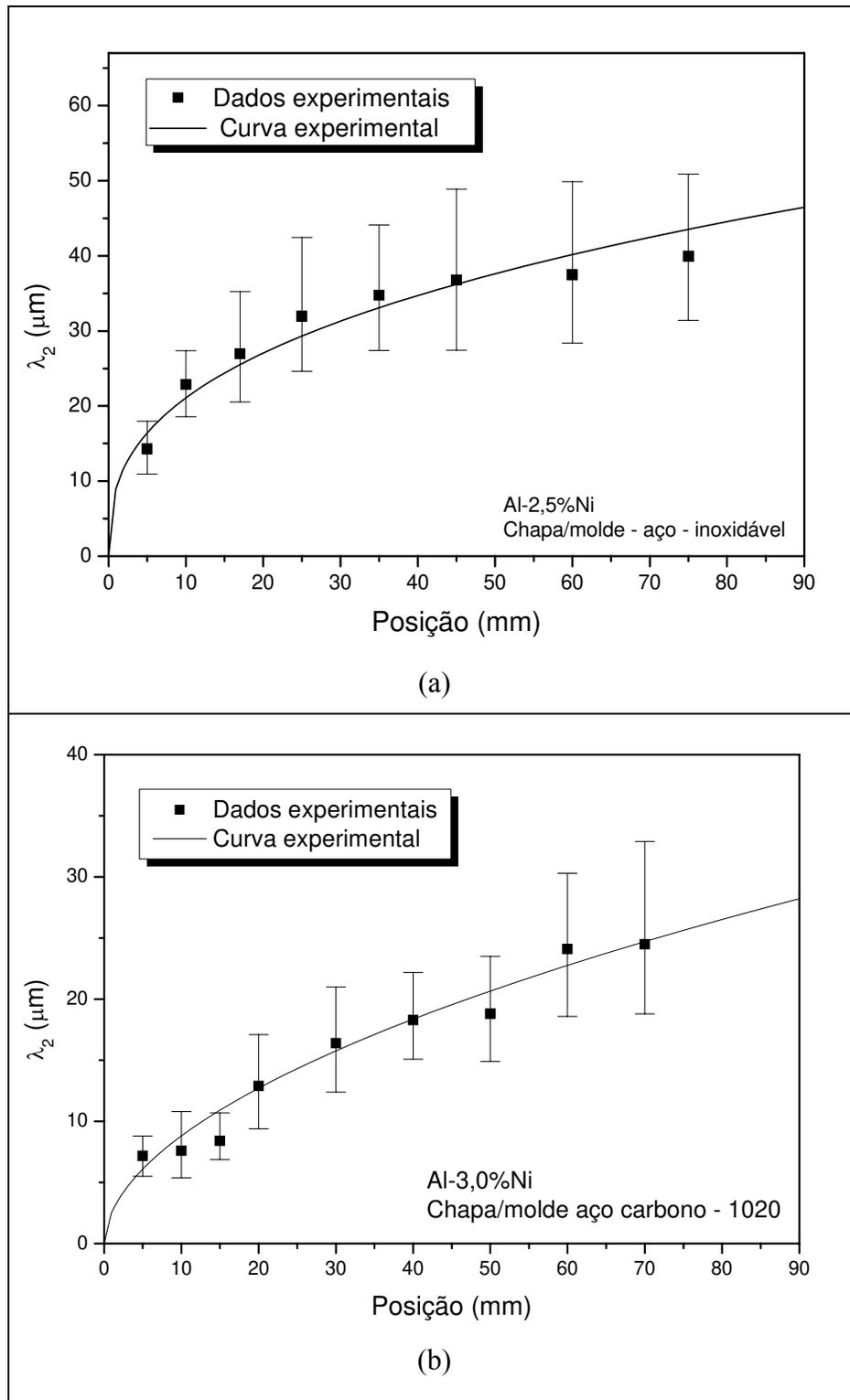
#### **4.5.2 – Caracterização do espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ )**

Com o intuito de caracterizar as micro-estruturas no plano longitudinal à direção de extração de calor e medir os espaçamentos entre as ramificações secundárias, as amostras retiradas do lingote, de acordo com essa orientação, passaram pelo processo de revelação química descrito no Capítulo 4.

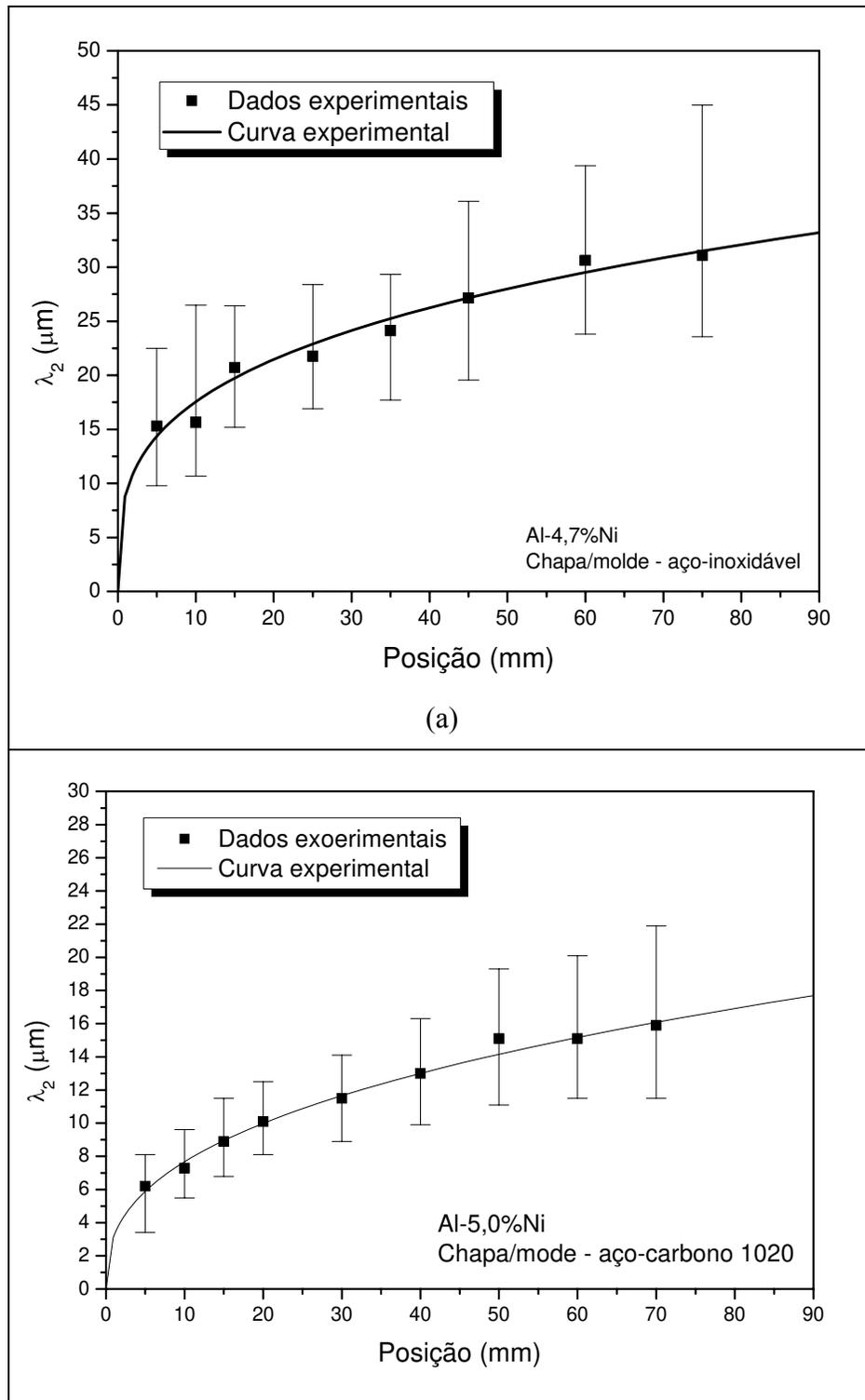
As Figuras 4.34 a 4.36 apresentam os resultados experimentais para ( $\lambda_2$ ) em função da posição, medida a partir da base dos lingotes, local da fonte extratora de calor. As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam as micro-estruturas para as ligas Al-Ni nas concentrações de soluto (Ni) utilizadas neste trabalho. O comportamento observado para as micro-estruturas longitudinais, como mostrado pelas Figuras 4.34 a 4.38, é o mesmo daquele verificado para as micro-estruturas transversais, porém com diferentes intensidades.



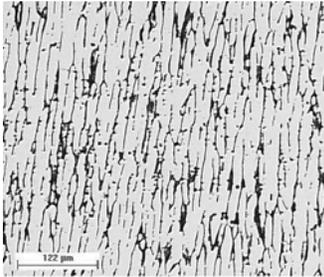
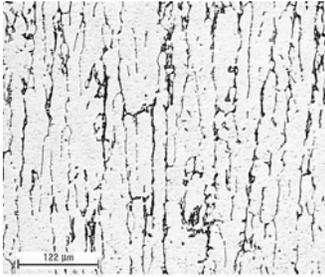
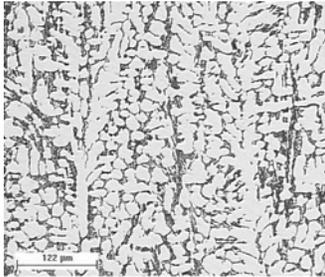
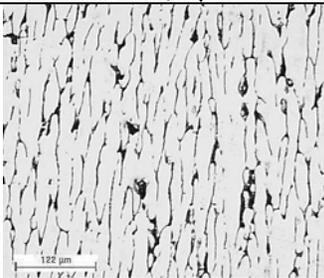
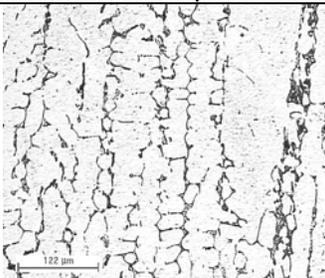
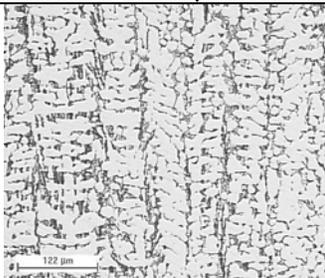
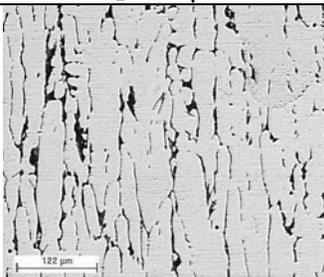
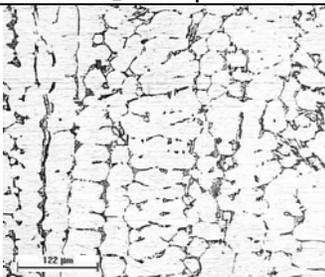
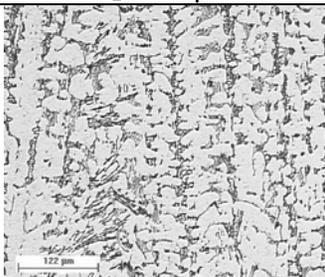
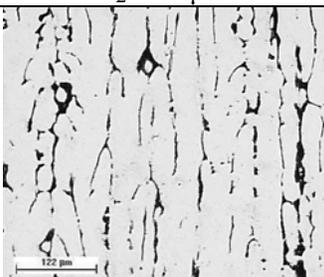
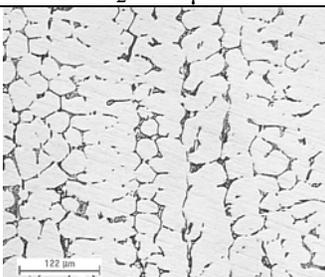
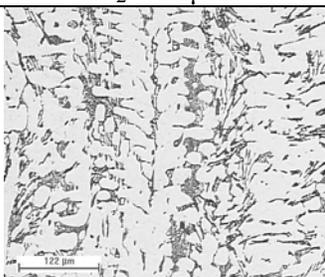
**Figura 4.34** - Espaçamento dendrítico secundário em função da posição, para as ligas (a) Al-1,0%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-1,0%Ni chapa/molde em aço carbono.



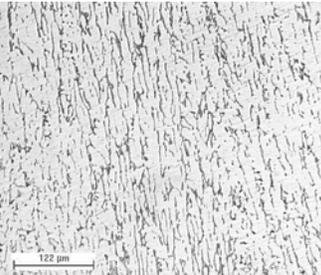
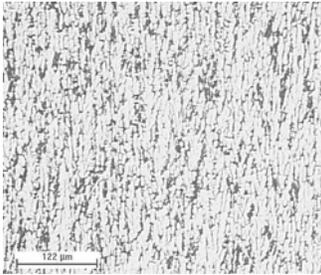
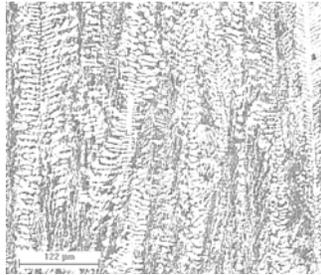
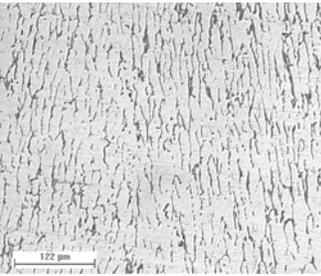
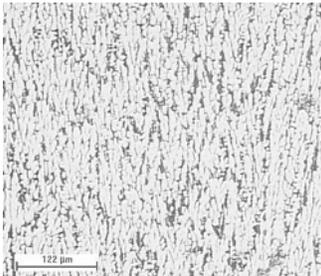
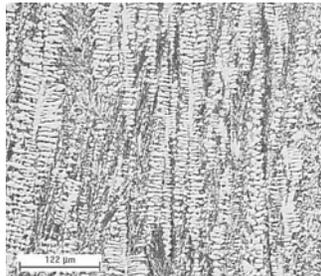
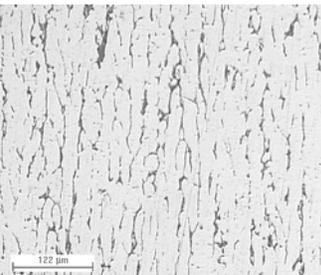
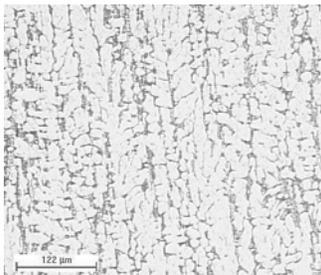
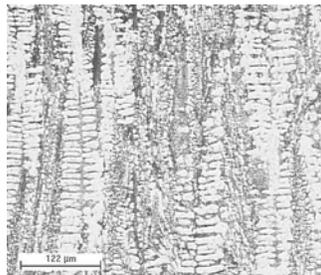
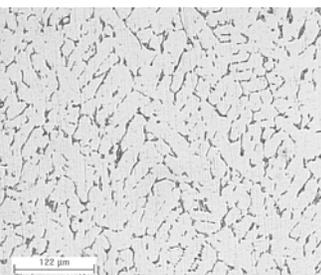
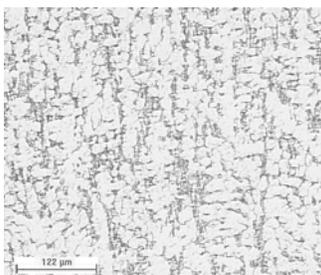
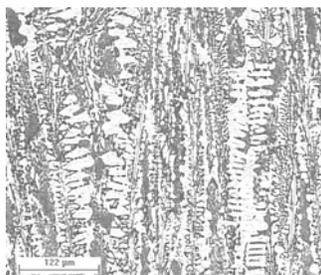
**Figura 4.35** - Espaçamento dendrítico secundário em função da posição, para as ligas (a) Al-2,5%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-3,0%Ni chapa/molde em aço carbono.



**Figura 4.36** - Espaçamento dendrítico secundário em função da posição, para as ligas (a) Al-4,7%Ni chapa/molde em aço-inoxidável; (b) Al-5,0%Ni chapa/molde em aço carbono.

Al-1,0%Ni	Al-2,5%Ni	Al-4,7%Ni
 <p>P = 5 mm <math>\lambda_2 = 7,6 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_2 = 14 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_2 = 15 \mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 10 mm <math>\lambda_2 = 10 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_2 = 22 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_2 = 16 \mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 25 mm <math>\lambda_2 = 19 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 25 mm <math>\lambda_2 = 32 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 25 mm <math>\lambda_2 = 22 \mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 35 mm <math>\lambda_2 = 23 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 35 mm <math>\lambda_2 = 35 \mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 35 mm <math>\lambda_2 = 24 \mu\text{m}</math></p>

**Figura 4.37** - Microestruturas longitudinais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço inoxidável.

Al-1,0%Ni	Al-3,0%Ni	Al-5,0%Ni
 <p>P = 5 mm <math>\lambda_2 = 9\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_2 = 7\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 5 mm <math>\lambda_2 = 6\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 10 mm <math>\lambda_2 = 10\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_2 = 8\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 10 mm <math>\lambda_2 = 7\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 30 mm <math>\lambda_2 = 17\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 30 mm <math>\lambda_2 = 16\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 30 mm <math>\lambda_2 = 11\mu\text{m}</math></p>
 <p>P = 40 mm <math>\lambda_2 = 20\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 40 mm <math>\lambda_2 = 18\mu\text{m}</math></p>	 <p>P = 25 mm <math>\lambda_2 = 13\mu\text{m}</math></p>

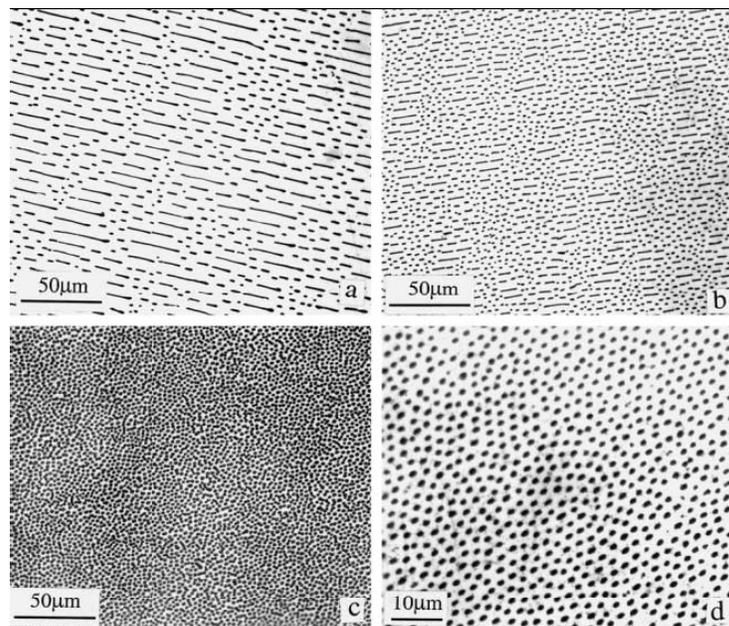
**Figura 4.38** - Microestruturas longitudinais para ligas hipoeutéticas Al-Ni: lingotes obtidos a partir de experimentos utilizando chapa-molde em aço carbono 1020.

### 4.5.3 – Caracterização e morfologia da estrutura eutética

As micro-estruturas resultantes do processo de solidificação, do tipo dendrítica, para ligas hipoeutéticas Al-Ni, são formadas por uma matriz rica em alumínio, fase- $\alpha$ , intercalada por regiões interdendríticas que contêm o eutético formado por uma mistura da fase- $\alpha$  com o composto intermetálico  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

Com o intuito de investigar, do ponto de vista morfológico, a composição eutética foram realizadas, mediante a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises das ligas Al-4,7%Ni e da liga Al-6,9%Ni. As amostras para esse tipo de estudo foram preparadas de acordo como o procedimento descrito no Capítulo 3 utilizado na revelação das micro-estruturas.

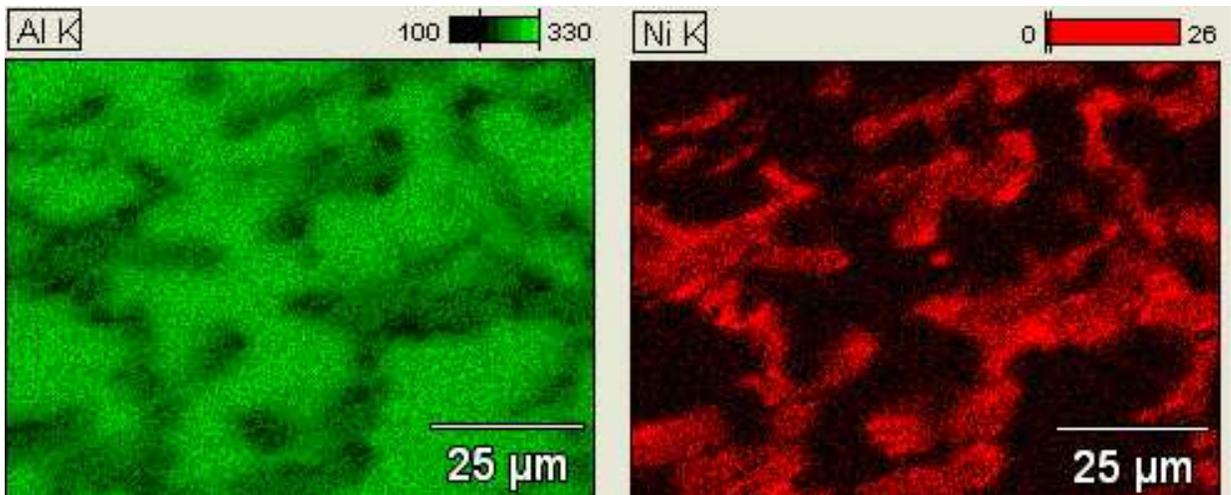
De acordo com a literatura [Zhuang, 2001], Figura 4.39, a morfologia do eutético está relacionada com a velocidade de solidificação passando de lamelar para uma morfologia formada por uma região rica em alumínio, fase- $\alpha$ , transpassada por nanofibras do composto intermetálico  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .



**Figura 4.39** – Micro-estrutura de seção transversal do eutético Al- $\text{Al}_3\text{Ni}$ , solidificado unidirecionalmente sob diferentes velocidades: (a) 1,5  $\mu\text{m/s}$ (b); 2,8  $\mu\text{m/s}$ ; (c) 5,6 $\mu\text{m/s}$  e (d) 10  $\mu\text{m/s}$  [Zhuang, 2001].

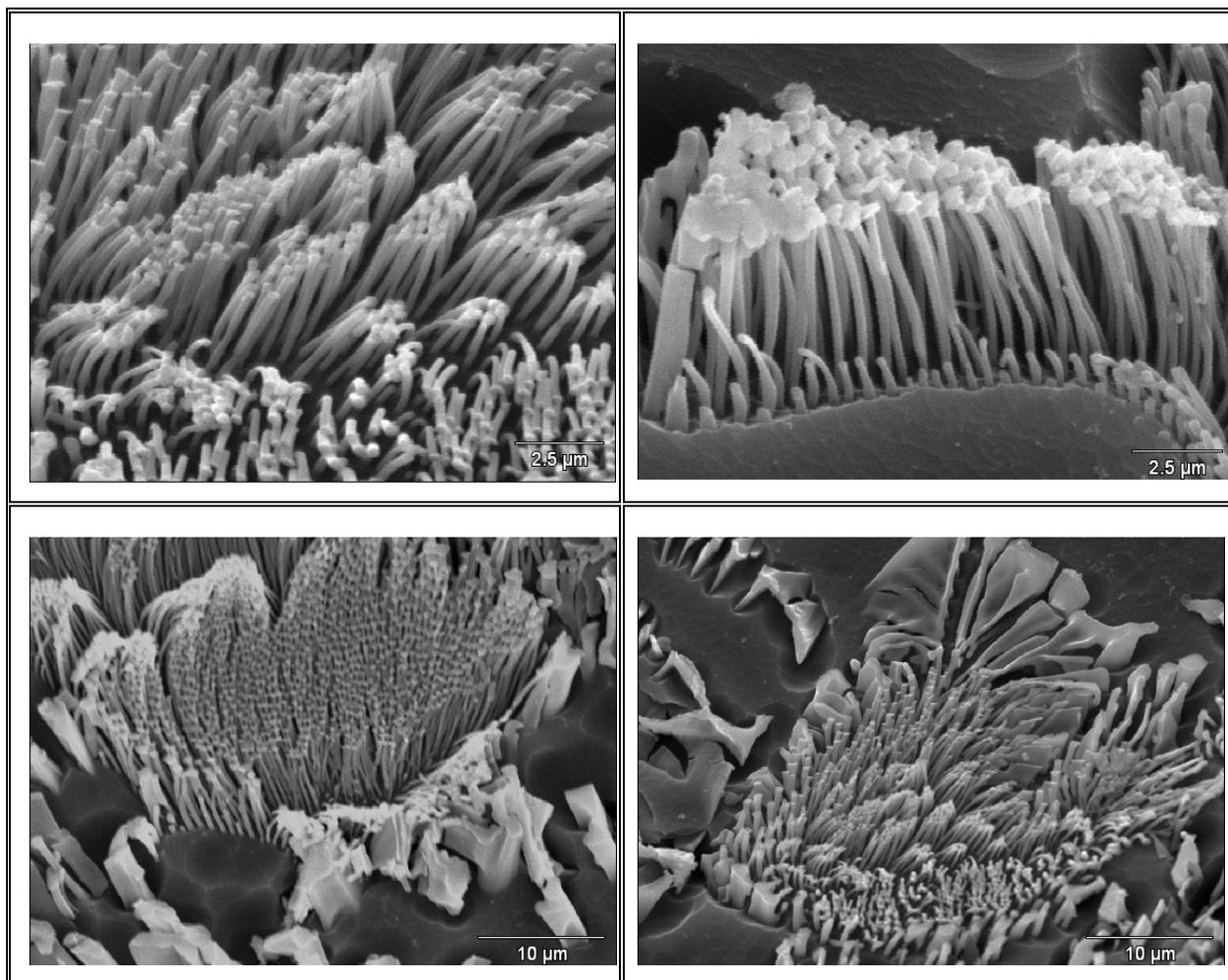
Neste trabalho, as velocidades em que as ligas foram solidificadas estão na faixa em que é favorecida a presença das nanofibras de  $\text{Al}_3\text{Ni}$ .

A partir de uma amostra extraída do plano transversal à direção da extração de calor para as ligas Al-4,7%Ni e Al-6,9%Ni, foi possível obter, utilizando MEV, as imagens mostradas nas Figuras 4.40 e 4.41. A formação da micro-estrutura pode ser observada na Figura 4.40, em que a área verde é a região rica em alumínio correspondente a fase- $\alpha$ , e a área vermelha é a região interdendrítica preenchida pelo composto eutético.



**Figura 4.40** - Mapeamento estrutural obtido mediante microscopia eletrônica de varredura para um corte transversal à direção de extração de calor para a liga Al-4,7% Ni.

A Figura 4.41 mostra imagens de MEV da liga Al-Ni de composição eutética, nas quais podem ser observadas as nanofibras que fazem parte do eutético. A uniformidade e periodicidade das fibras do intermetálico  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , como ilustrado na Figura 4.39, não são observadas. Isso se deve ao fato do processo solidificação, diferente do que foi realizado por [Zhuang, 2001], ter ocorrido em regime transitório de transferência de calor, condição prevalente em escala industrial.



**Figura. 4.41** – Micro-estrutura do eutético Al-Al<sub>3</sub>Ni. A parte mais escura é a fase- $\alpha$  rica em alumínio e a mais clara corresponde às nanofibras do intermetálico Al<sub>3</sub>Ni.

## 4.6 Correlação dos resultados de espaçamentos dendríticos com as leis de crescimento dendrítico

Pela correlação entre as médias dos espaçamentos dendríticos primários e secundários medidos e as variáveis térmicas envolvidas nos processo de solidificação das ligas Al-Ni foi possível obter leis experimentais de crescimento dendrítico.

Nos processos de solidificação unidirecional que utilizam moldes refrigerados à água, os parâmetros térmicos de solidificação, taxa local de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ) e velocidade de avanço da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), variam de altos valores, nas proximidades do molde, seguindo um perfil decrescente ao longo do lingote. Com a evolução da camada solidificada a resistência térmica aumenta com a distância relativa à superfície refrigerada. Este comportamento de  $\dot{T}_L$  e de  $V_L$  encontra-se refletido nos valores experimentais dos espaçamentos dendríticos primários e secundários.

As relações funcionais quantitativas que constituem as leis que regem o comportamento desses espaçamentos são de fundamental importância, uma vez que, por meio delas é possível programar, com base nas variáveis de solidificação tais como: taxa de resfriamento, gradientes térmicos e velocidades de solidificação, a estrutura do produto final.

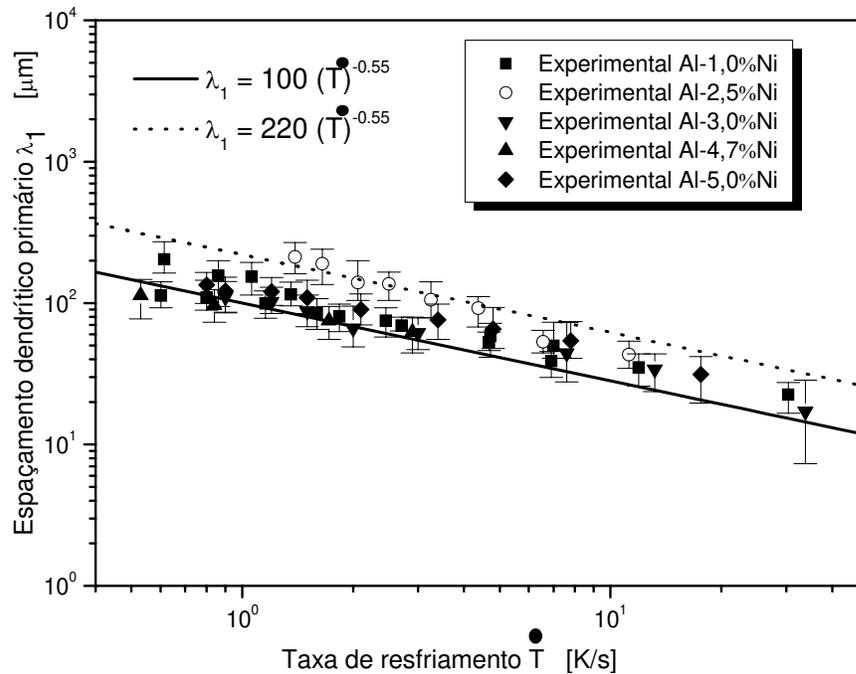
### 4.6.1 – Correlação dos valores medidos para o espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ) com as leis de crescimento.

A Figura 4.42 mostra o gráfico da média dos valores experimentais do espaçamento dendrítico primário, ( $\lambda_1$ ), como uma função da taxa local de resfriamento ( $\dot{T}_L$ ). Os pontos são os valores experimentais e as linhas representam as curvas empiricamente ajustadas a esses resultados.

Como pode ser observado na Figura 4.42, a variação experimental dos espaçamentos primários pode ser representada por uma lei com expoente -0,55. Isto está de acordo com estudos recentes encontrados na literatura [Rocha, 2003], que apresenta a relação

$\lambda_1 = constante(\dot{T})^{-0,55}$  como a que melhor retrata a variação do espaçamento dendrítico primário com a taxa local de resfriamento para as ligas Sn-Pb e Al-Cu solidificadas em regime transitório de transferência de calor. Peres, [Peres, 2004] também observa que  $\lambda_1$  é governado pelo mesmo tipo de lei para as ligas hipoeutéticas Al-Si solidificadas unidirecionalmente em regime de transferência de calor não estacionário. Mais recentemente Cruz [Cruz, 2008] analisando a solidificação de ligas hipoeutéticas Al-Sn chegou à conclusão semelhante.

Neste estudo, são estabelecidas duas leis: uma para as ligas Al-1%Ni, Al-3%Ni, Al-4,7%Ni e Al-5%Ni e outra exclusivamente para a liga Al-2,5%Ni, representada pela linha pontilhada da Figura 4.42. Este resultado contradiz a tendência prevista experimentalmente por Okamoto e Kishtake [Okamoto,1975] que indica um aumento de  $\lambda_1$  com o aumento da concentração de soluto para as ligas hipoeutéticas Al-Ni. As equações que descrevem o crescimento dos braços dendríticos primários, para solidificação tanto em regime estacionário como não estacionário, mostram que  $\lambda_1$  é diretamente proporcional ao coeficiente de Gibbs-Thomson ( $\Gamma$ ) e, conseqüentemente inversamente proporcional ao calor latente da liga [Kurz, 1992]. Por outro lado, a Figura 4.1 mostra que o calor latente das ligas hipoeutéticas Al-Ni decresce com o aumento da concentração de Ni, atingindo um mínimo por volta de 2,5% de Ni e aumentando a seguir com a concentração do soluto até atingir a concentração eutética. Isto se reflete no comportamento apresentado pelos valores de  $\lambda_1$ , como mostrado na Figura 4.42.



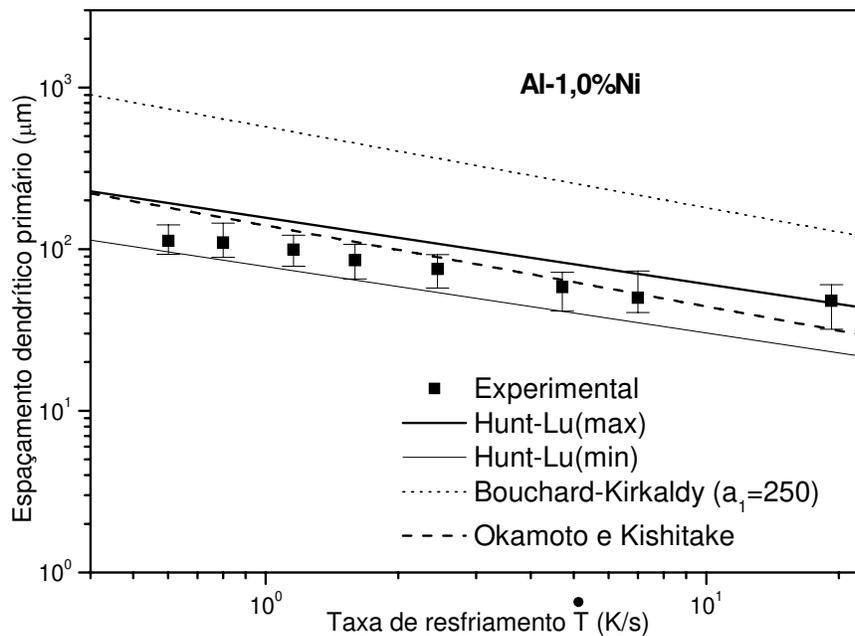
**Figura 4.42** - Espaçamento dendrítico primário em função da taxa local de resfriamento para ligas Al-Ni.

As Figuras 4.43 a 4.45 apresentam a comparação dos resultados experimentais deste trabalho, para os espaçamentos dendríticos primários, com aqueles previstos por modelos teóricos de crescimento dendrítico que contemplam a solidificação em regime não estacionário. Esses modelos são: Hunt-Lu (HL), representado pelas equações (2.17) e (2.18), e Bouchard-Kirkaldy (BK) descrito pela equação (2.18) com um fator de calibração  $a_1$  de 250, sugerido pelos autores [Bouchard e Kirkaldy, 1997] para as ligas Al-Ni.

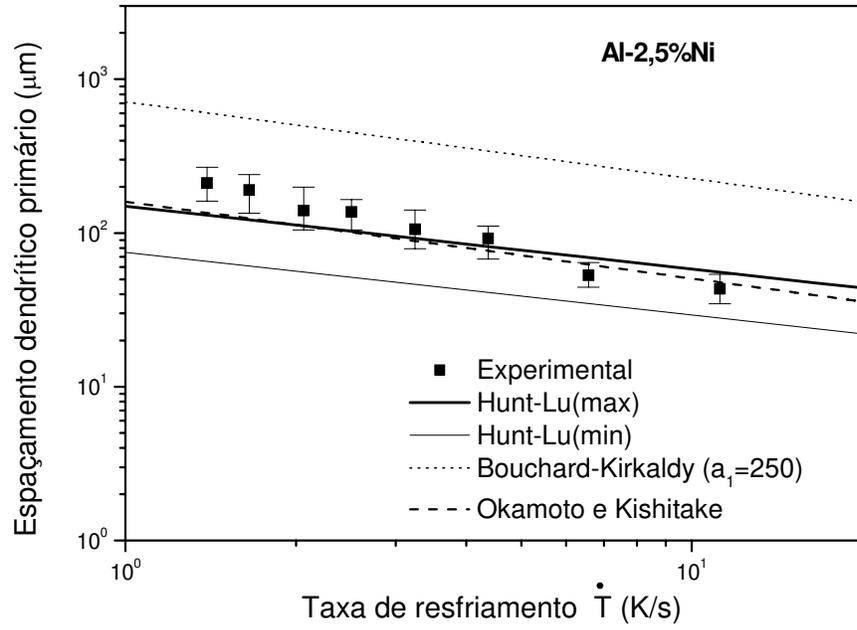
Pode-se notar que a curva do modelo teórico BK está localizada acima dos pontos experimentais, enquanto o modelo HL está em concordância com a distribuição dos pontos experimentais que se localizam entre os limites máximo e mínimo previstos por esse modelo. O modelo HL também é verificado para outros resultados oriundos de solidificação em regime não estacionário, como por exemplo, para as ligas Al-Cu e Al-Si [Rocha, 2003A e Peres, 2004] apresentando uma boa concordância com os valores experimentais. A lei experimental representada pela equação (2.6), que foi proposta por Okamoto e Kishitake, [Okamoto,1975], também, se encontra presente nessas figuras. Ainda que essa lei apresente uma boa concordância

para os resultados obtidos para as ligas Al- 1% e 2,5%Ni, ela não representa a tendência geral dos pontos experimentais com o aumento da concentração de Ni.

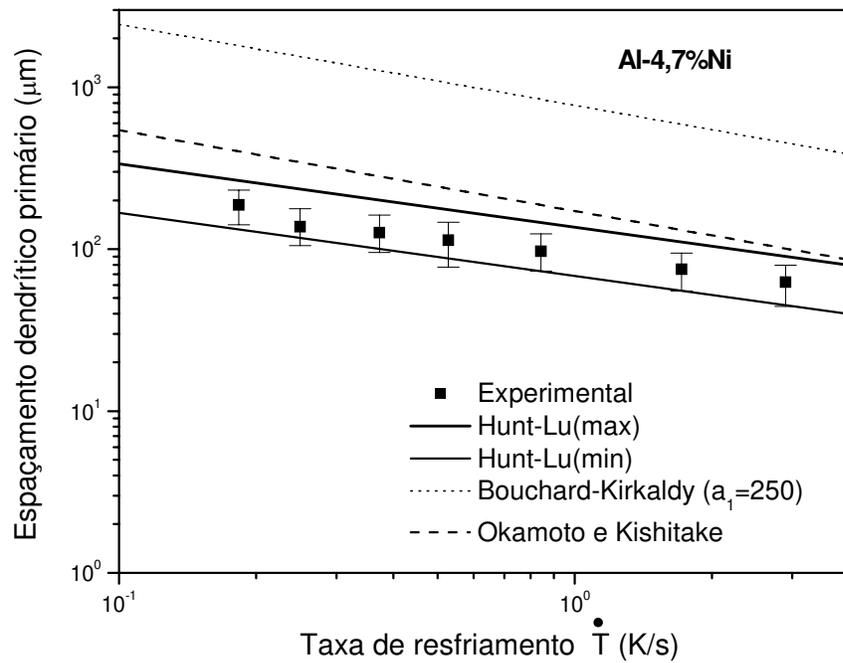
Com o objetivo de analisar o comportamento dos principais modelos teóricos para crescimento dendrítico em regime estacionário para casos em que o processo de solidificação ocorre em regime não estacionário, os resultados experimentais podem ser confrontados com esses modelos como mostram as Figuras 4.43 a 4.48. Pode ser observado que, independentemente da composição analisada, a distribuição dos pontos experimentais aproxima-se dos valores calculados pelo modelo de Trevedi, enquanto os modelos de Kurz-Fisher e Hunt superestimam e subestimam a tendência experimental, respectivamente.



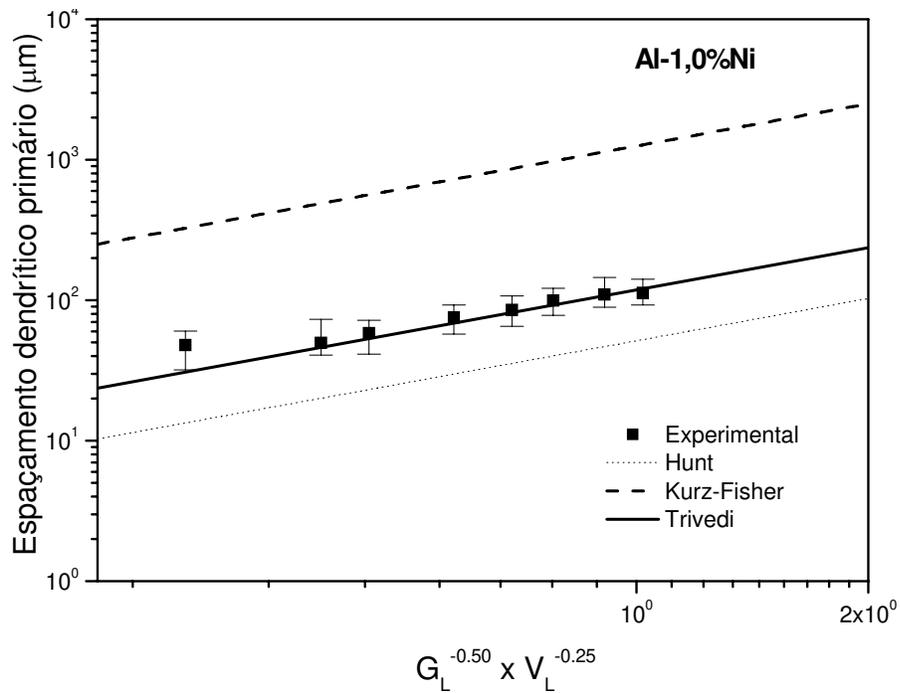
**Figura 4.43** - Comparação entre resultados experimentais e os modelos teóricos para  $\lambda_1$  em função da taxa local de resfriamento para a liga Al-1,0%Ni.



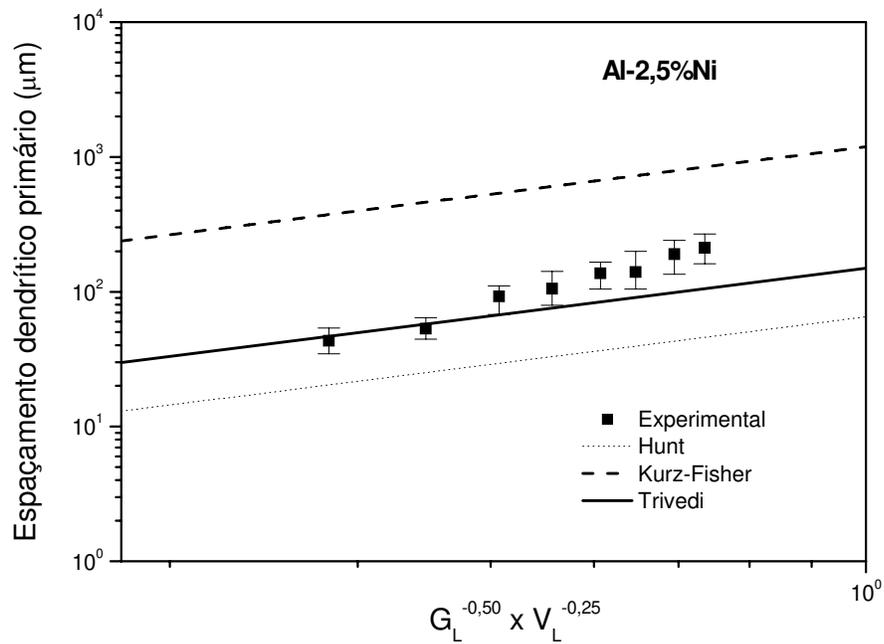
**Figura 4.44** - Comparação entre resultados experimentais e os modelos teóricos para  $\lambda_1$  em função da taxa local de resfriamento para a liga Al-2,5%Ni.



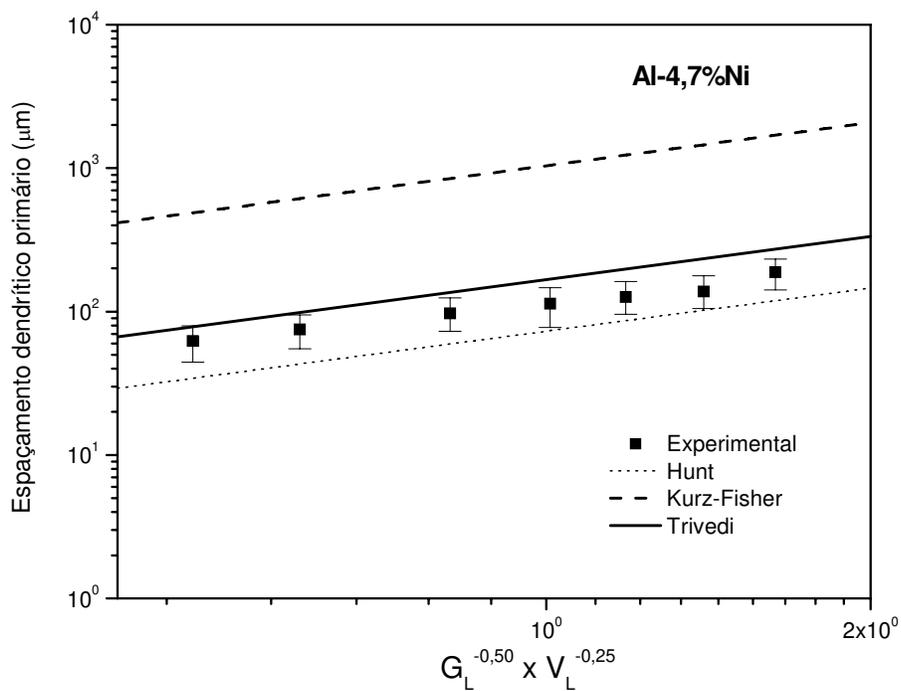
**Figura 4.45** - Comparação entre resultados experimentais e os modelos teóricos para  $\lambda_1$  em função da taxa local de resfriamento para a liga Al-4,7%Ni.



**Figura 4.46** - Comparação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos para crescimento dendrítico em regime de transferência de calor estacionário para a liga Al-1%Ni



**Figura 4.47** - Comparação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos para crescimento dendrítico em regime de transferência de calor estacionário para a liga Al-2,5%Ni



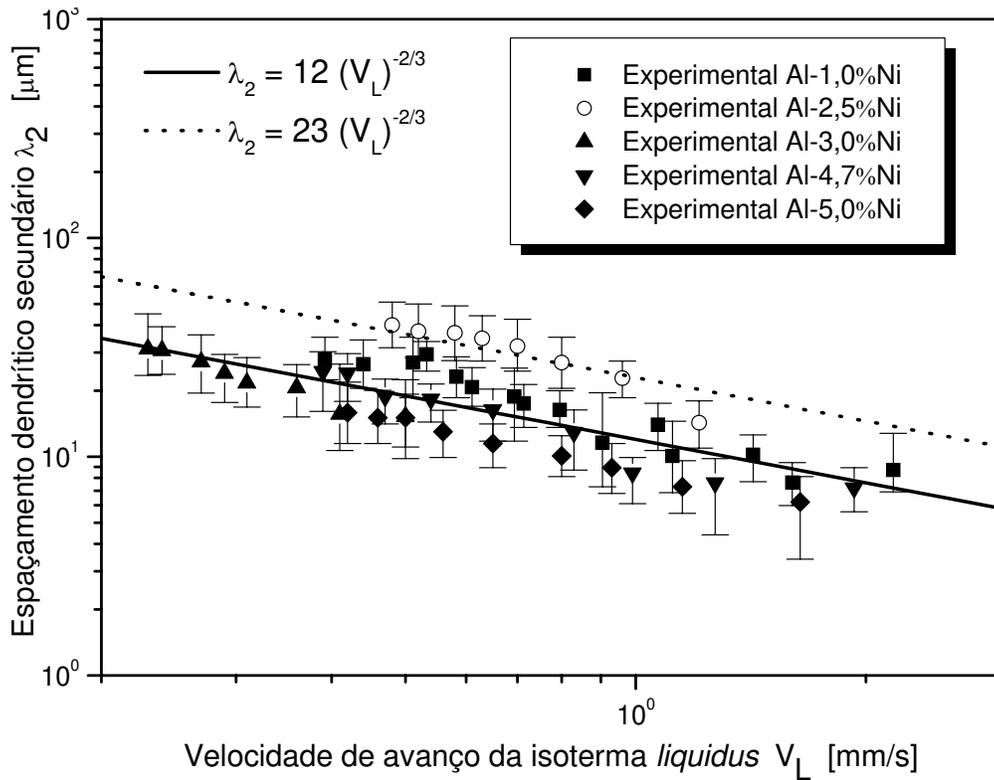
**Figura 4.48** - Comparação entre os resultados experimentais e os modelos teóricos para crescimento dendrítico em regime de transferência de calor estacionário para a liga Al-4,7%Ni

#### 4.6.2 – Correlação dos valores medidos para o espaçamento dendrítico secundário ( $\lambda_2$ ) com as leis de crescimento.

A Figura 4.49 mostra o gráfico da média dos valores experimentais do espaçamento dendrítico secundário, ( $\lambda_2$ ), como função da velocidade de avanço da isoterma *liquidus*,  $V_L$ , para as ligas do sistema Al-Ni investigadas neste trabalho. Os pontos são os valores experimentais e as linhas representam as curvas empiricamente ajustadas para estes resultados. A lei que governa o comportamento de  $\lambda_2$  é descrita por uma função exponencial com expoente -2/3.

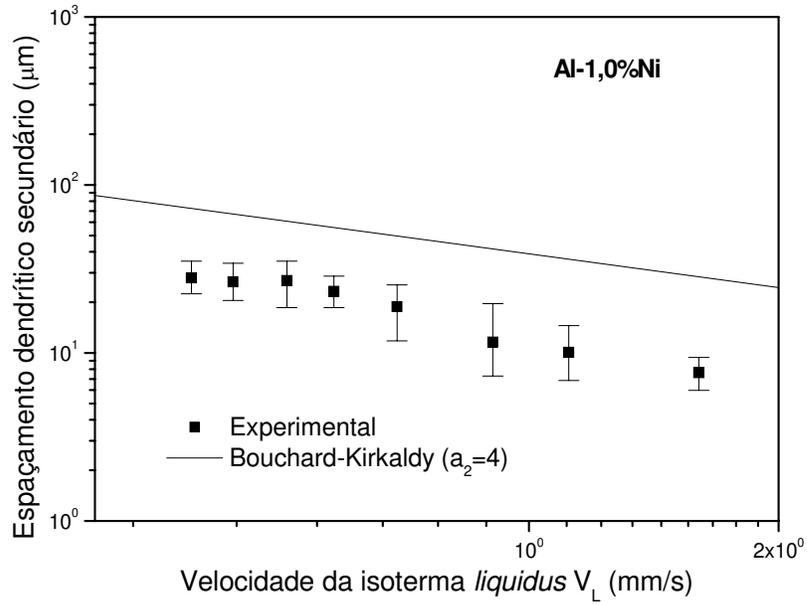
De maneira similar ao observado para  $\lambda_1$ , a variação do espaçamento dendrítico secundário em função de  $V_L$  para a liga Al-2,5%Ni, é governada por uma lei específica (linha pontilhada da Figura 4.49), enquanto a variação desse espaçamento para as outras ligas obedece à uma única lei. Estes resultados também estão em desacordo com a literatura que prevê o decréscimo de  $\lambda_2$  com o aumento da concentração de soluto para ligas hipoeutéticas [Kirkwood, 1985]. Pode-se

usar o mesmo raciocínio utilizado no caso do comportamento observado para  $\lambda_1$  para explicar o valor máximo obtido de  $\lambda_2$  para a liga Al-2,5%Ni, ou seja, isso se deve ao valor do calor latente para essa liga estar nas proximidades do valor mínimo calculado para as ligas hipoeutéticas Al-Ni como mostra a Figura 4. 1.

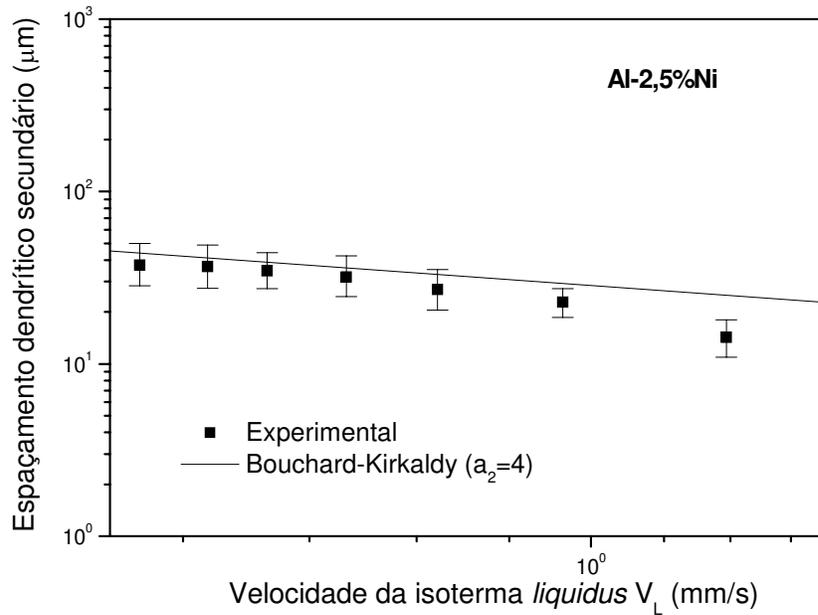


**Figura 4.49** - Espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para as ligas Al-Ni

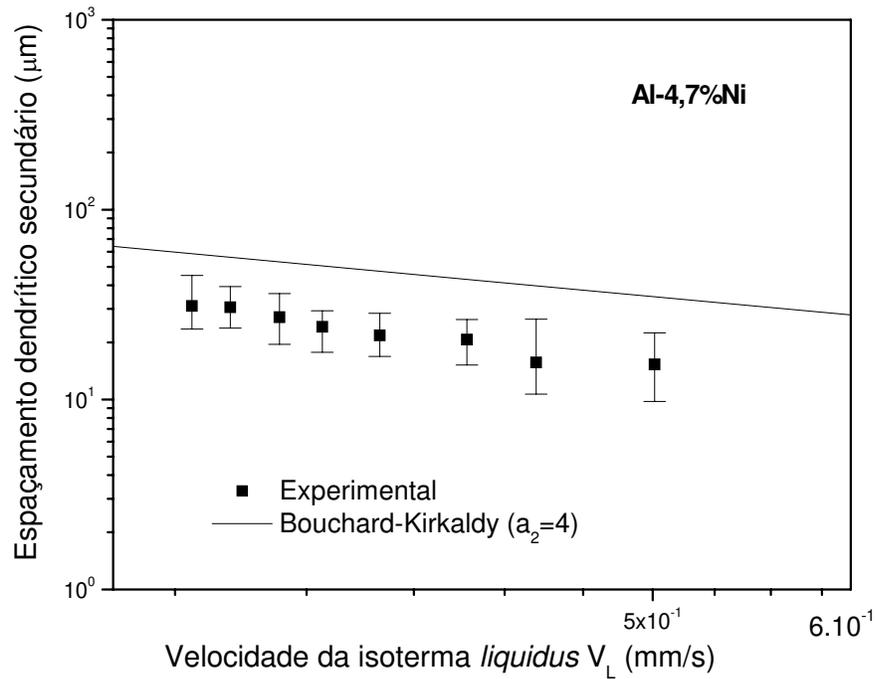
A comparação entre os resultados experimentais deste trabalho para o espaçamento dendrítico secundário e aqueles obtidos pela aplicação do modelo Bouchard-Kirkaldy, dado pela equação (2.31) com um fator de calibração  $a_2$  de valor 4, como sugerido por esses autores, [Bouchard, 1997] encontram-se nas Figuras 4.50 a 4.52. Como pode ser observado nessas figuras, o ajuste deste modelo à distribuição dos pontos experimentais ocorre de maneira satisfatória apenas para a liga Al-2,5%Ni, enquanto que para as outras concentrações estudadas superestima a tendência experimental.



**Figura 4.50** - Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-1%Ni.

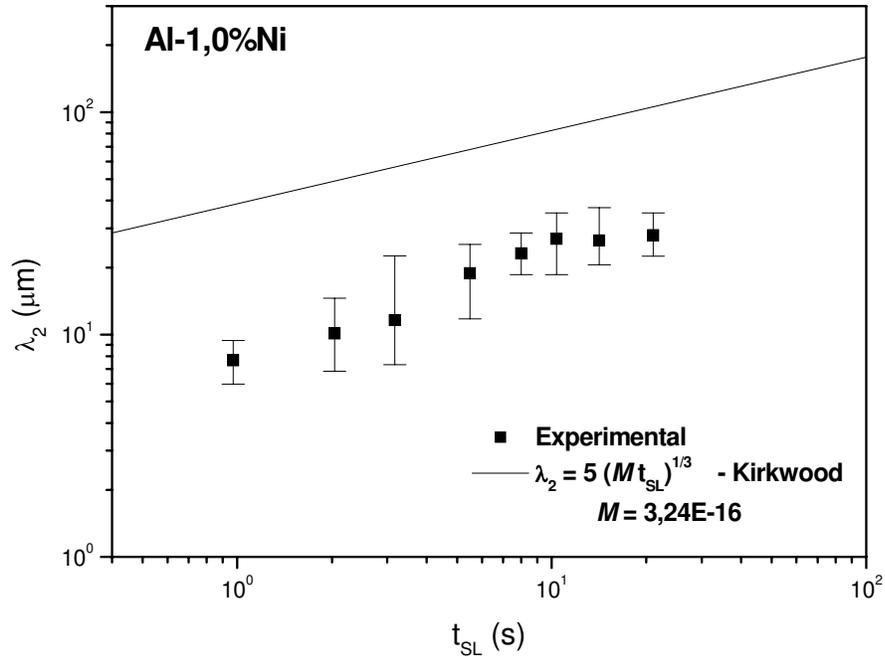


**Figura 4.51**- Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para a liga Al-2,5%Ni.

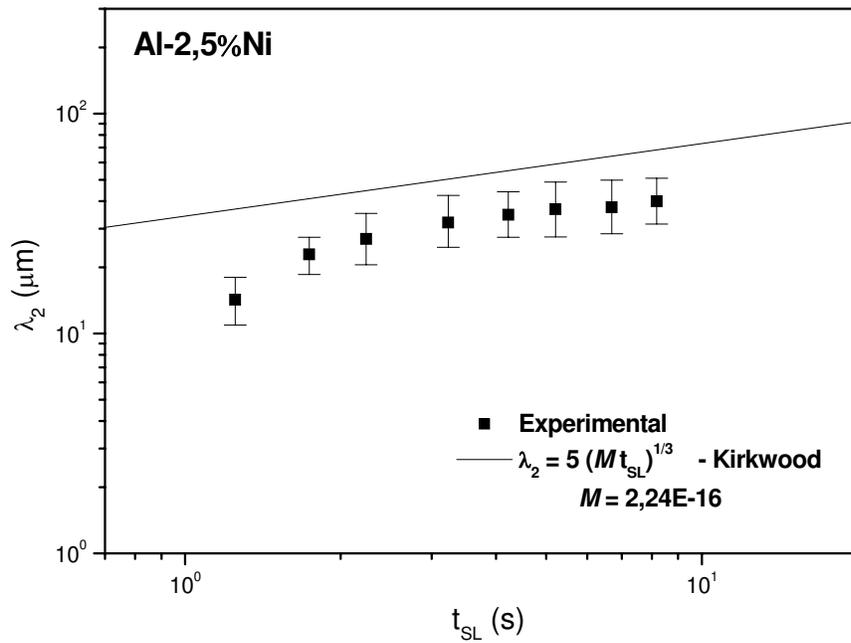


**Figura 4.52** - Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de avanço da isoterma *liquidus* para as liga Al-4,7%Ni.

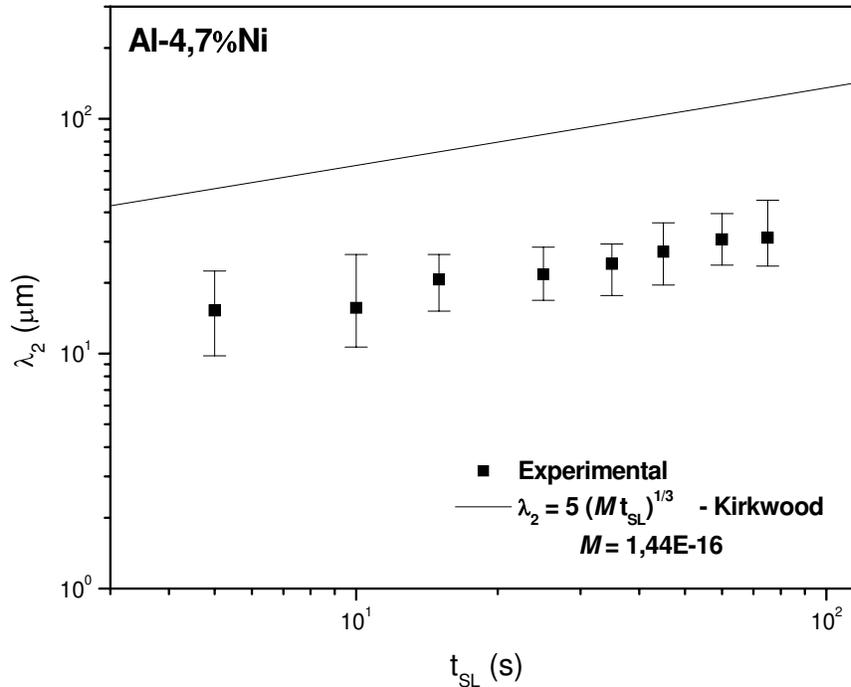
As Figuras 4.53 a 4.55 apresentam para  $\lambda_2$  a comparação entre os valores experimentais e aqueles obtidos mediante a aplicação do modelo de Kirkwood representado pela equação (2.28). Como pode ser observado pelo gráfico mostrado, esse modelo superestima os resultados experimentais para todas as ligas examinadas.



**Figura. 4.53** - Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Al-1,0%Ni.



**Figura. 4.54** - Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Al-2,5%Ni.



**Figura. 4.55** - Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários em função do tempo local de solidificação para a liga Al-4,7%Ni.

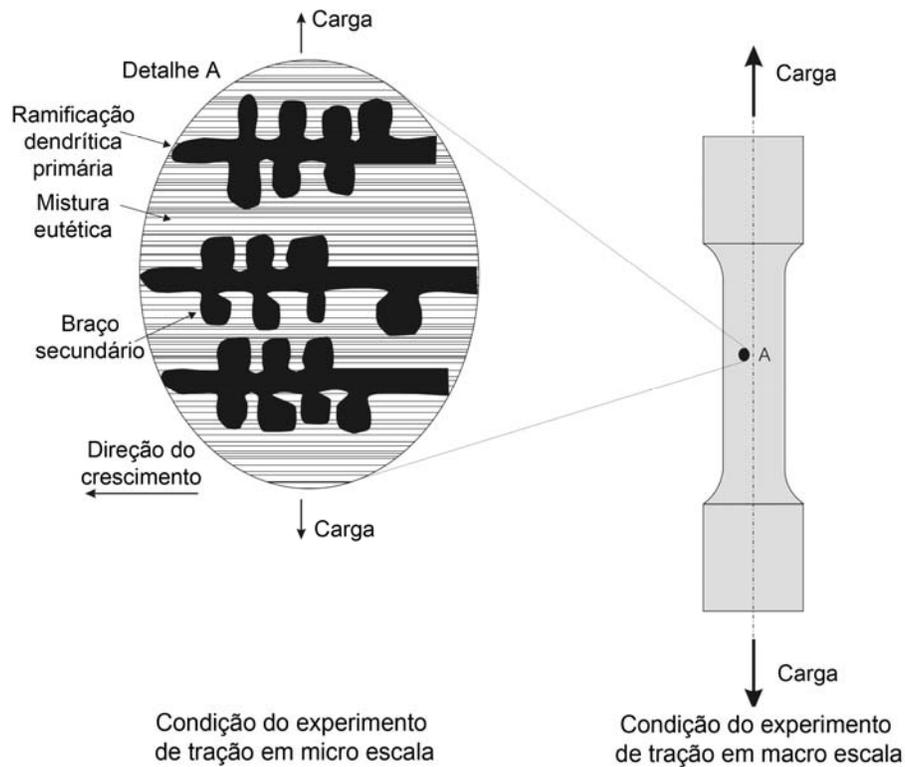
#### 4.7 Propriedades mecânicas das ligas Al-Ni

As propriedades finais e o desempenho de componentes à base de ligas de alumínio estão estreitamente ligados ao desenvolvimento otimizado das micro-estruturas durante o processo de solidificação. Para o caso de ligas hipoeutéticas Al-Ni, a principal estrutura observada consiste de uma matriz dendrítica rica em Al (fase –  $\alpha$ ) com uma mistura eutética na região interdendrítica formada pela fase-  $\alpha$  e pelo composto intermetálico  $\text{Al}_3\text{Ni}$ . A nucleação da mistura eutética ocorre de forma cooperativa durante a solidificação e permanece localizada entre os braços interdendríticos. As partículas duras de  $\text{Al}_3\text{Ni}$  podem atuar como reforço e aumentar significativamente a resistência mecânica dessas ligas. Esse fato pode ser utilizado para projetar componentes mecânicos à base de ligas Al-Ni com propriedades mecânicas otimizadas, na busca de um compromisso entre micro-estrutura e propriedades mecânicas. Nesse contexto, este

trabalho pretende contribuir fornecendo subsídios básicos para manipular os parâmetros de solidificação e as microestruturas de solidificação de ligas Al-Ni.

Como pode ser comprovado em vários trabalhos da literatura para alguns sistemas de ligas de alumínio [Quaresma, 2000; Osório, 2002; Goulart, 2006; Santos, 2007], a estrutura dendrítica exerce uma grande influência na resistência à tração dos materiais metálicos. Essa estrutura quando refinada melhora as propriedades mecânicas, ou seja, a distribuição mais uniforme dos produtos de segregação microscópica atua como obstáculos para o movimento de discordâncias [Garcia, 2001].

Quanto menores os espaçamentos dendríticos mais extensiva é a distribuição das partículas de  $Al_3Ni$  nas regiões interdendríticas, contribuindo, dessa forma, para o aumento da resistência mecânica. As partículas de  $Al_3Ni$  atuam como um reforço da matriz dúctil rica em alumínio, isto é, quanto menor a periodicidade com que essas estruturas mais duras se distribuem maior será a resistência mecânica resultante. No presente estudo verifica-se que tanto as ramificações primárias como as secundárias, por meio dos seus espaçamentos, exercem significativa influência nas propriedades mecânicas finais dos produtos solidificados. De acordo com a Figura 4.56 as ramificações primárias que cresceram no sentido perpendicular daquele em que foram aplicadas as cargas nos ensaios de tração em contato com a mistura eutética constituem a principal barreira à ação das forças aplicadas. Com o intuito de estudar a influência das ramificações, tanto primárias como secundárias, nas propriedades mecânicas das ligas Al-Ni os parâmetros mecânicos obtidos experimentalmente, a partir dos ensaios de resistência a tração, foram correlacionados com os espaçamentos dendríticos primários e secundários.



**Figura 4.56** - Distribuição esquemática dos braços dendríticos atuando juntamente com a mistura eutética como barreira à ação das forças de tração.

A correlação entre os resultados dos ensaios de resistência mecânica descritos pelo limite de resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ), limite de escoamento ( $\sigma_e$ ), alongamento específico ( $\delta$ ) e os espaçamentos dendríticos primários e secundários encontra-se resumida nas Figuras 4.57 a 4.63. Pode ser observado que o aumento dos valores de  $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_e$  é acompanhado pela redução dos espaçamentos dos braços dendríticos. Ambos os parâmetros também tendem a aumentar com o aumento da concentração de soluto, conforme mostrado nas figuras citadas.

Ainda que a liga Al-5%Ni tenha apresentado os maiores valores para  $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_e$ , a sua ductilidade mantém-se no mesmo nível apresentado para as outras ligas, ou seja, esta propriedade não sofreu influência da concentração de soluto, o que pode ser verificado pela análise da Figura 4.63. Como a fração de eutético nas regiões interdendríticas aumenta com o incremento da concentração de Ni, pode-se afirmar que quanto maior a presença de partículas  $Al_3Ni$  melhores as propriedades mecânicas apresentadas pelas ligas, ou seja, para as ligas Al-Ni a

otimização da resistência mecânica está estreitamente ligada à maior densidade, nos espaços interdendríticos, das fibras formadas pelo composto intermetálico Al<sub>3</sub>Ni.

Os resultados da presente análise experimental permite estabelecer equações experimentais, como indicado nas Figuras 4.57 a 4.59, que expressam a dependência de  $\sigma_{max}$  com o espaçamento interdendrítico secundário. Estas equações podem incorporar a lei experimental determinada para  $\lambda_2$  (Figura 4.49) e, adicionalmente, se as expressões analíticas que descrevem  $V_L$  e  $t_{SL}$ , Equações (2.1) e (2.2) forem também utilizadas nessas leis experimentais. Verifica-se que  $\sigma_{max}$  está correlacionado com as condições de solidificação da seguinte forma: utilizando-se as leis experimentais obtidas, como por exemplo,  $\lambda_2 = 12 V_L^{-2/3}$  (para as ligas Al – 1,0 – 3,0 e 5,0%),  $\sigma_{max} = 52,3 + 188,3 \lambda_2^{-0,5}$  (para a liga Al-1,0%Ni),  $\sigma_{max} = 57,5 + 221,7 \lambda_2^{-0,5}$  (para a liga Al-3,0%Ni) ou  $\sigma_{max} = 58,3 + 228,6 \lambda_2^{-0,5}$  (para a liga Al-5,0%Ni) e as expressões analíticas desenvolvidas no capítulo 2 Equações (2.1) para  $V_L$  obtem-se;

$$\sigma_{max} = A + B \left[ \frac{2 \alpha_{SL} \phi_2^2}{\left[ \frac{2 k_s \phi_2 (T_{sol} - T_0)}{n \sqrt{\pi} (T_{Liq} - T_0) \exp(\phi_1^2) [M + erf(\phi_1)] h_i} \right] + S_L} \right]^{1/3} \quad (4.7)$$

Al – 1,0%Ni: A = 52,3 ; B = 54.4

Al – 3,0%Ni: A = 57,5 ; B = 64

Al – 5,0%Ni: A = 58,3 ; B = 66

A Equação 4.7 mostra que as condições de solidificação impostas pelo sistema metal/molde estão inseridas por meio das diferentes variáveis que compõem esta equação, quais sejam: tipo do molde (M); coeficiente de transferência de calor transiente metal/molde ( $h_i$ ); temperatura inicial de fusão; constantes de solidificação ( $\Phi_1$  e  $\Phi_2$ ); propriedades termofísicas do molde, da liga no

estado sólido, na zona pastosa e no estado líquido. Essas condições podem ser correlacionadas com o limite de resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ) ao longo dos lingotes para cada uma das ligas analisadas.

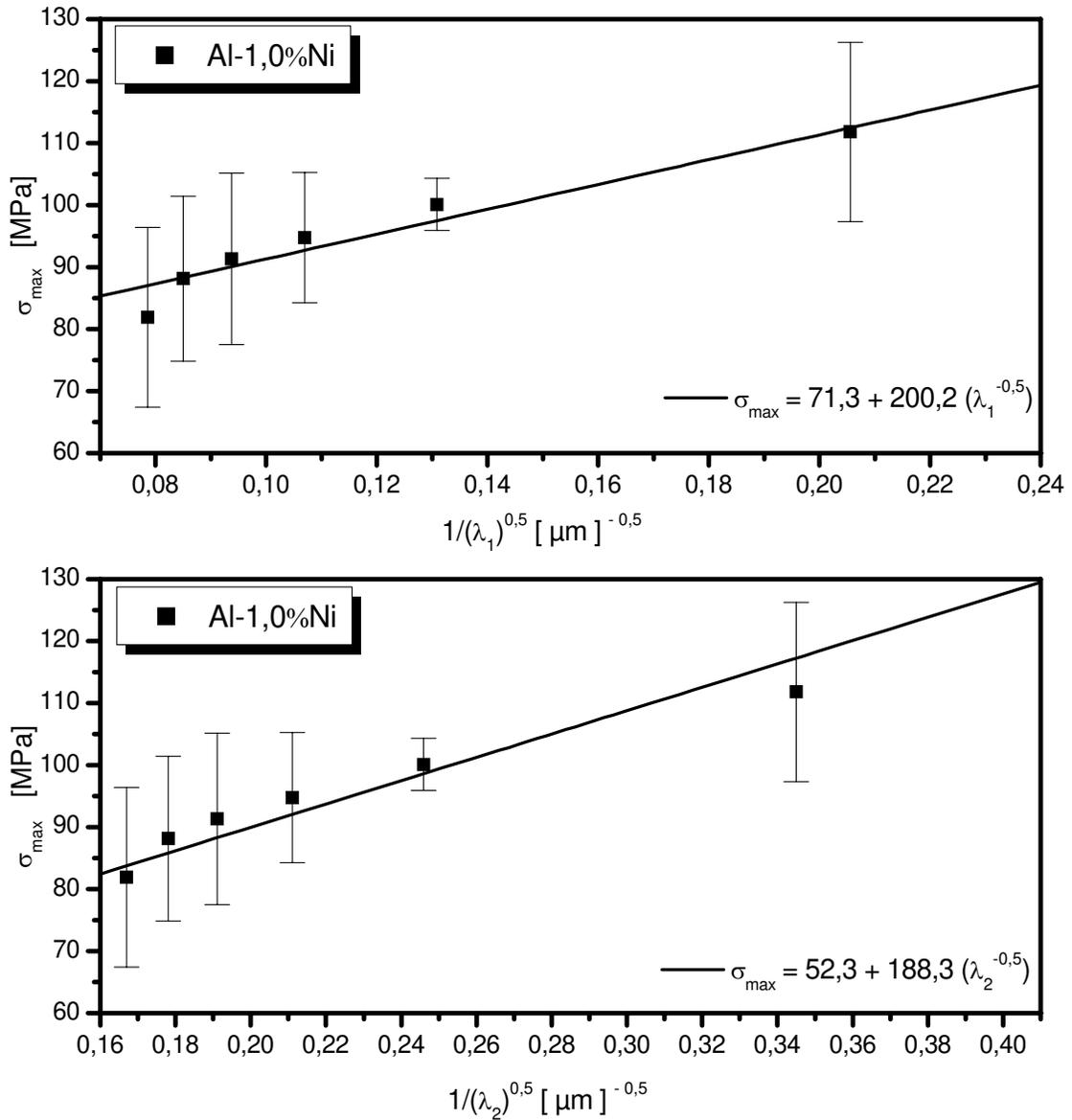


Figura 4.57 - Limite de resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ) em função de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , para a liga Al-1,0%Ni.

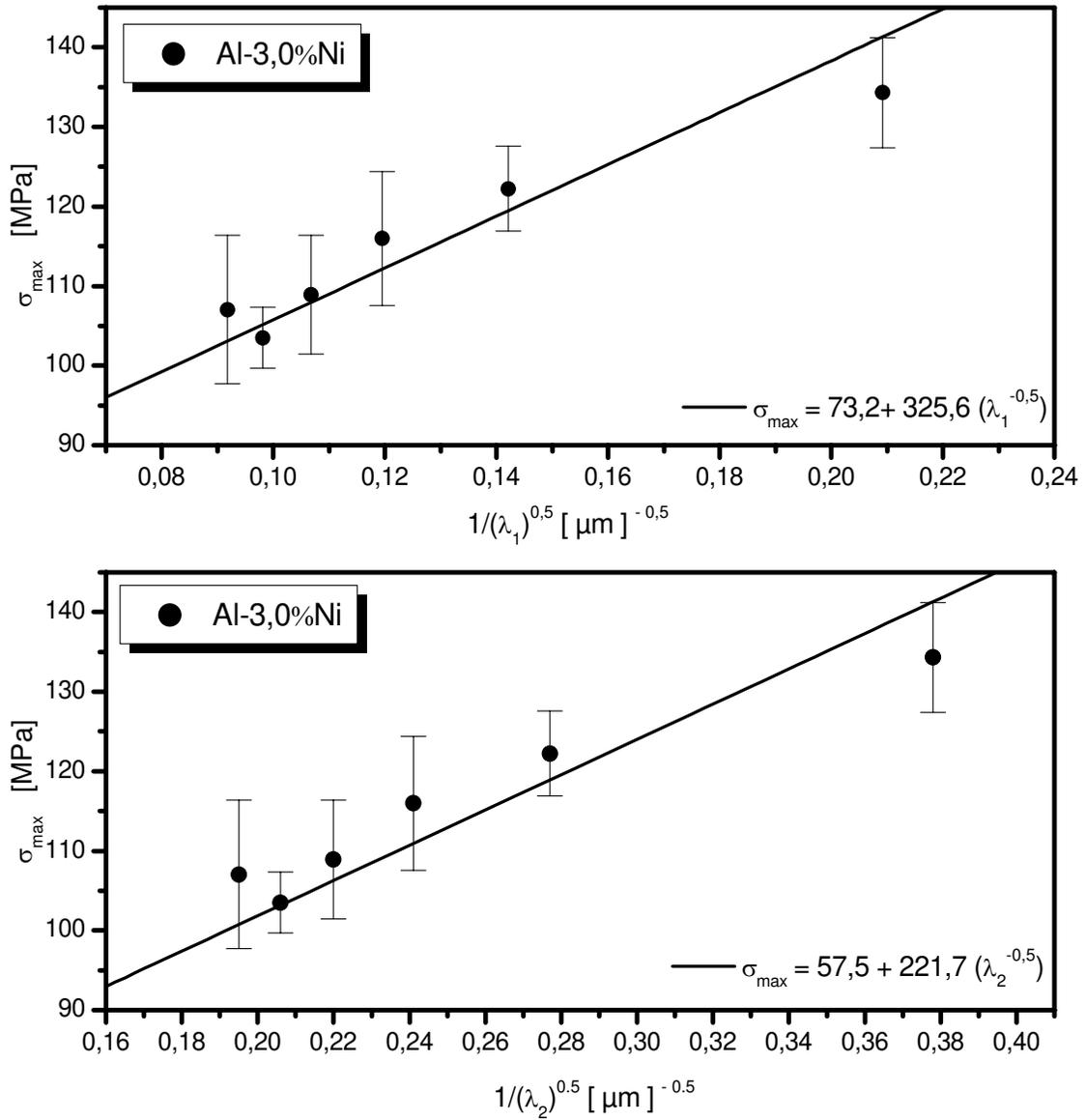
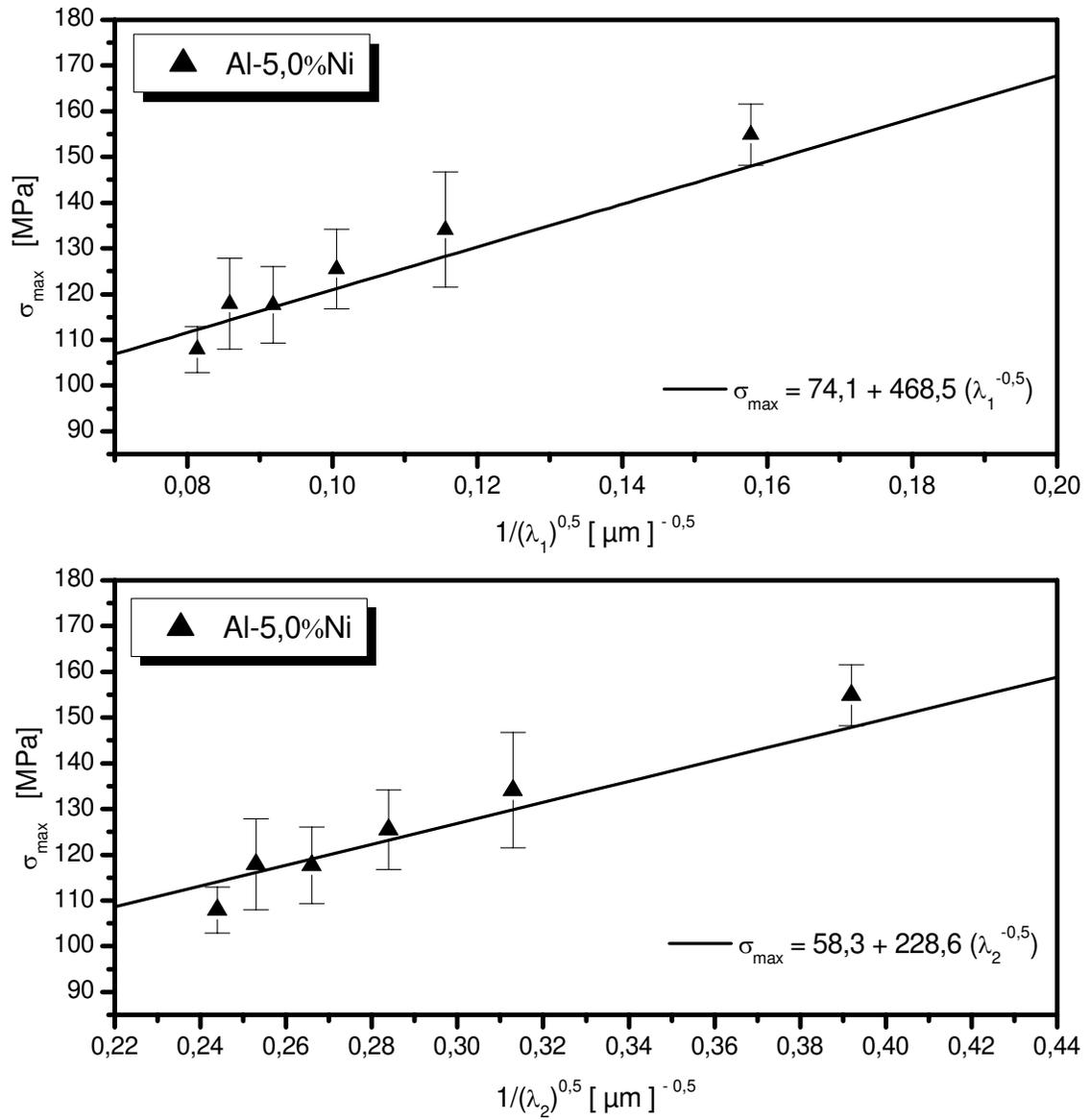
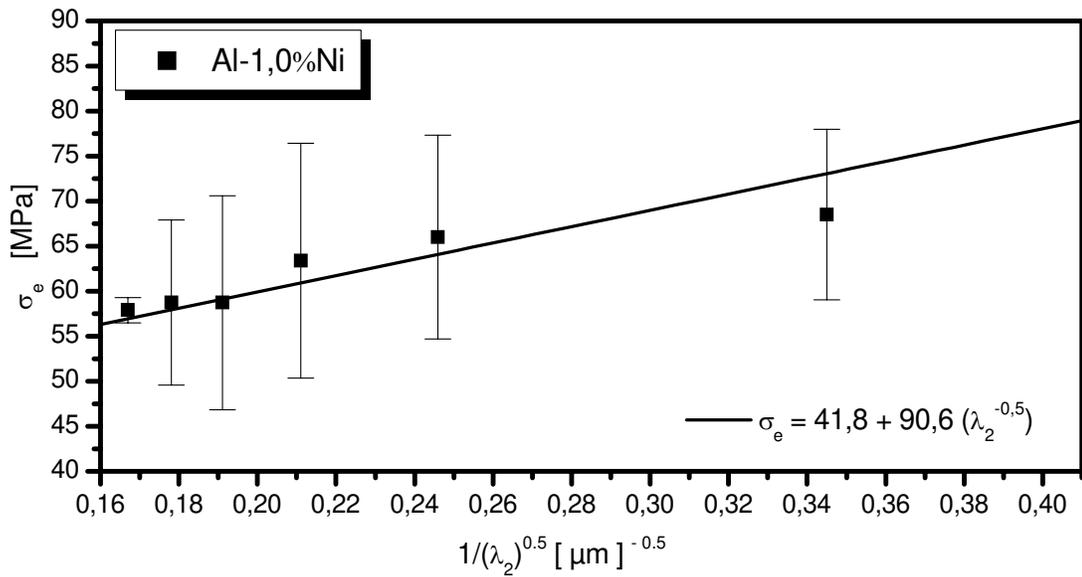
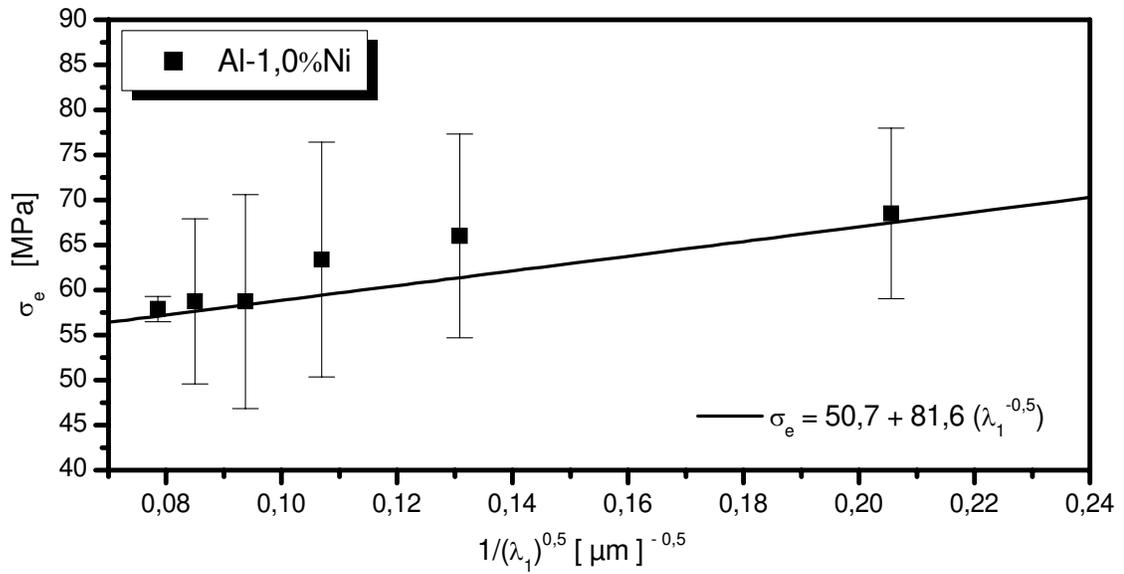


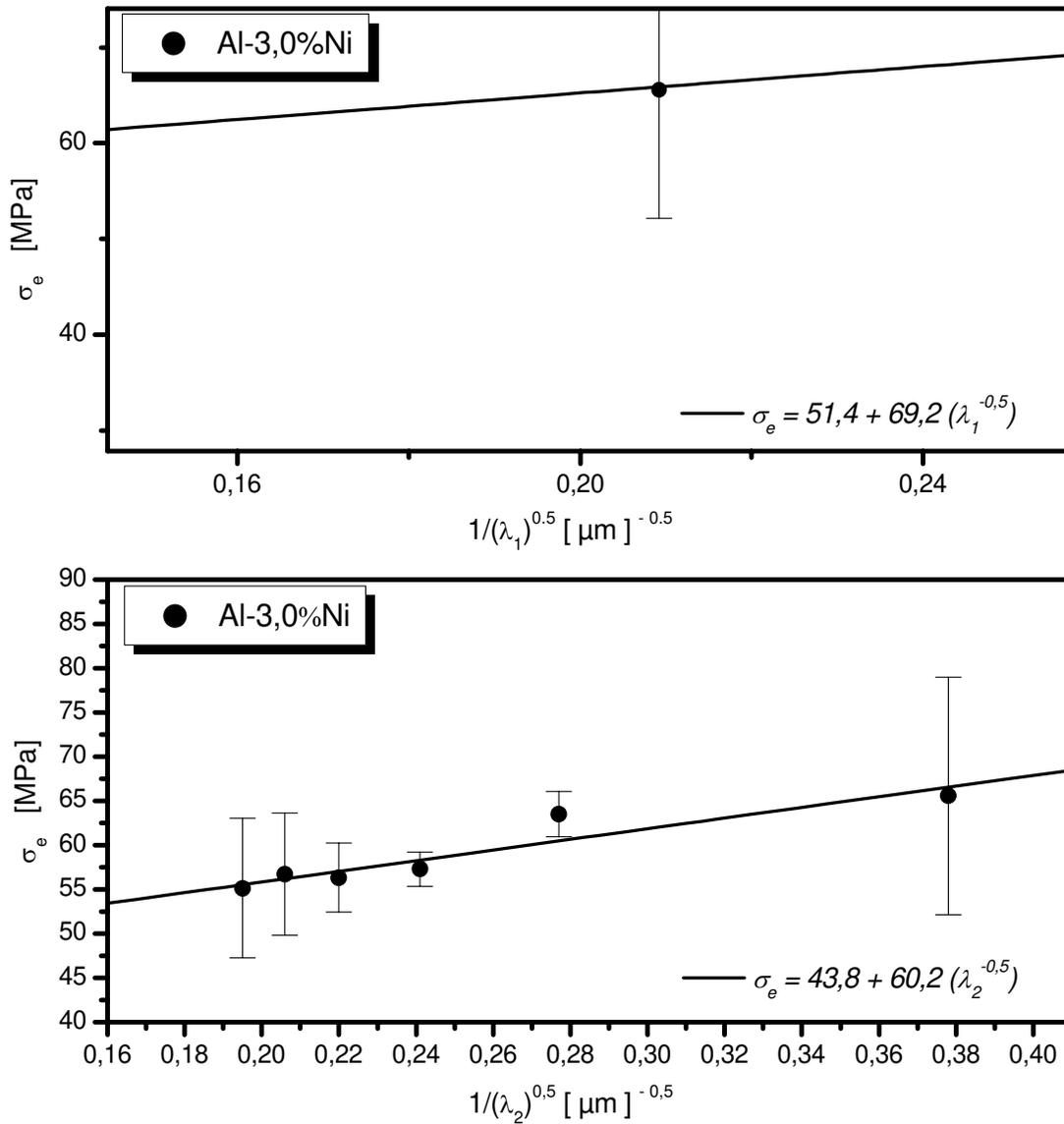
Figura. 4.58 - Limite de resistência à tração ( $\sigma_{max}$ ) em função de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , para a liga Al-3,0%Ni.



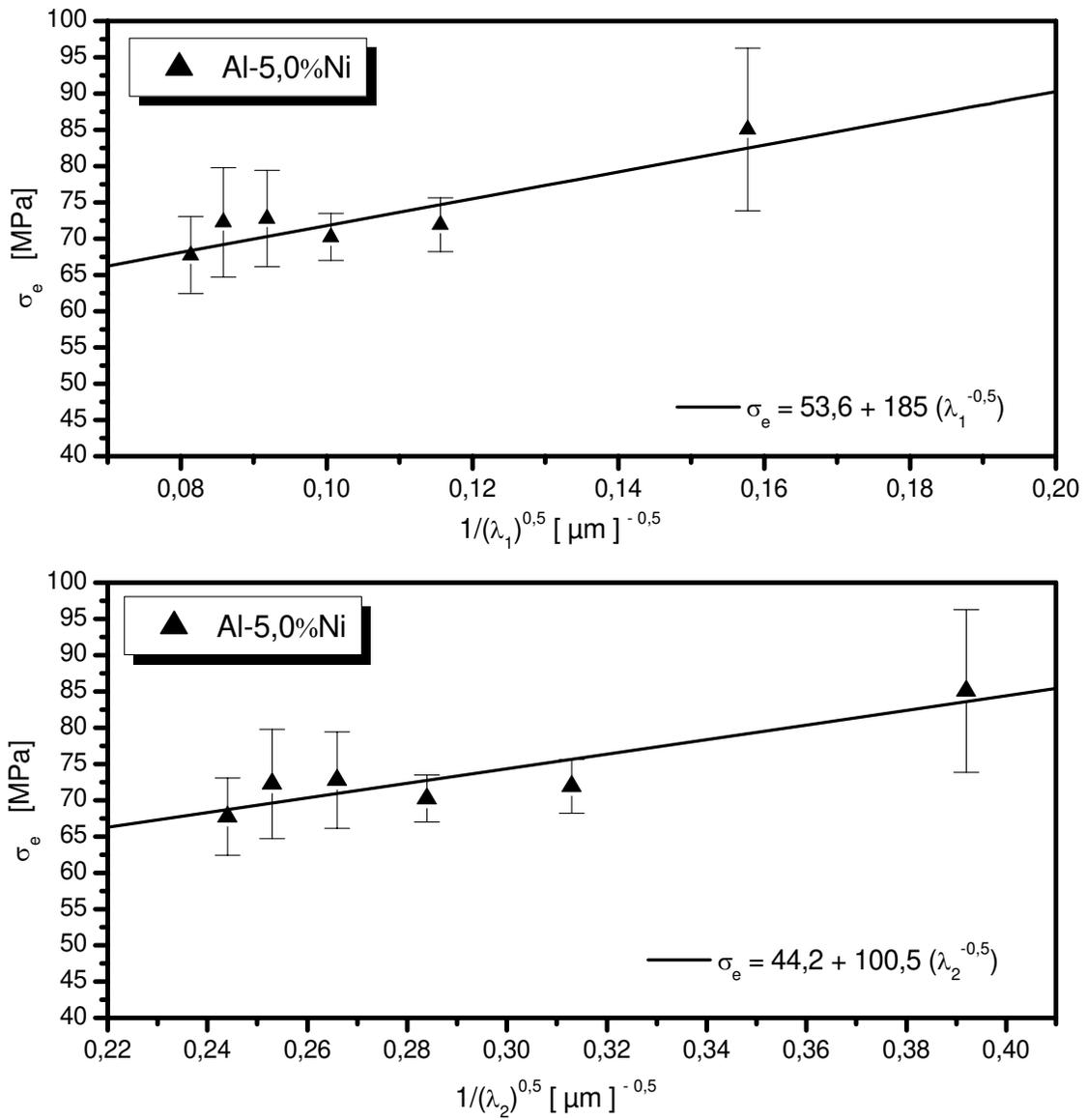
**Figura. 4.59** Limite máximo de resistência à tração ( $\sigma_{\max}$ ) em função de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  para a liga Al-5,0%Ni.



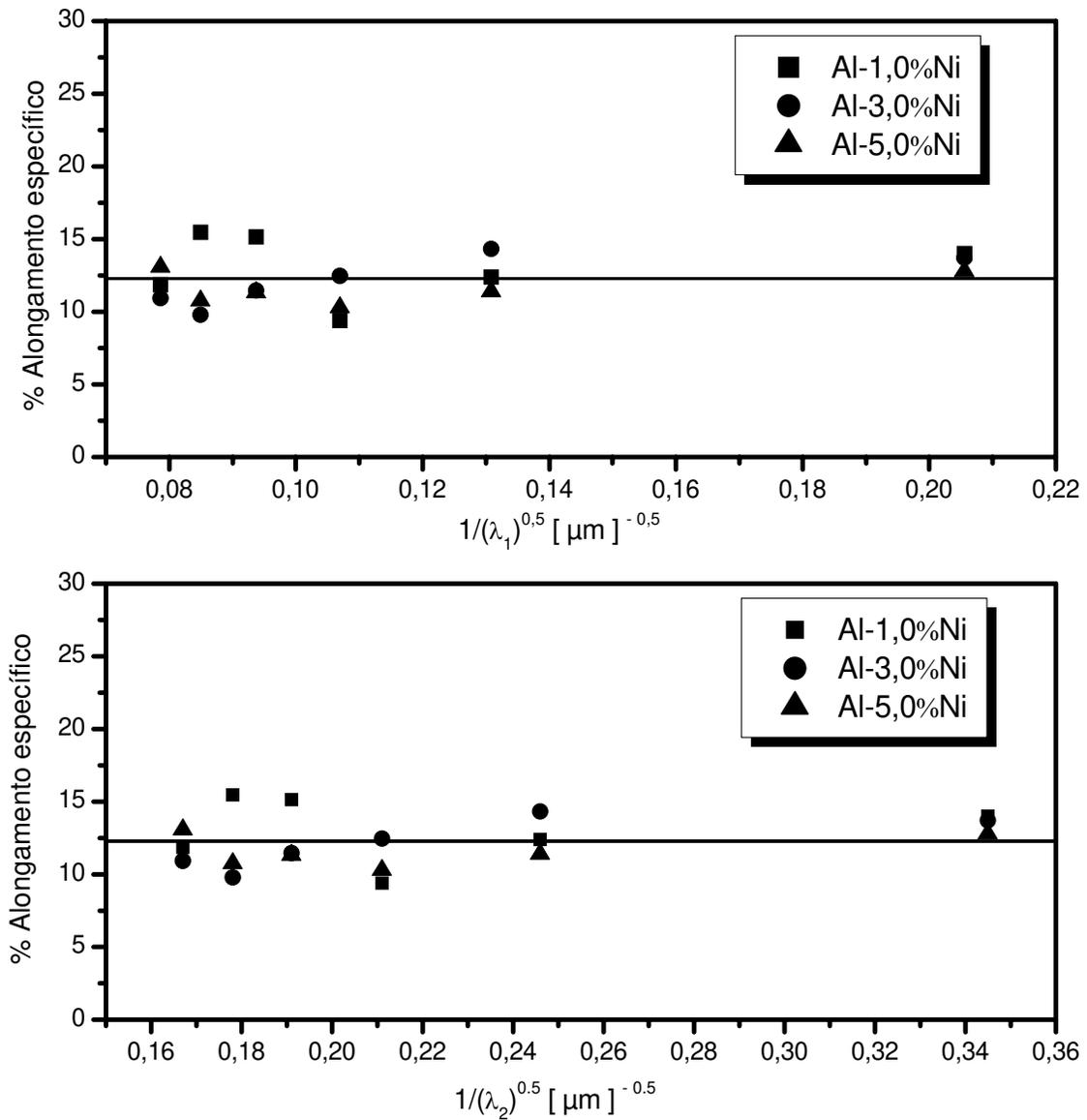
**Figura 4.60** - Limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) como função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) para a liga Al-1,0%Ni.



**Figura 4.61** - Limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) como função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) para a liga Al-3,0%Ni.



**Figura 4.62** - Limite de escoamento ( $\sigma_e$ ) como função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ), para a liga Al-5,0%Ni.

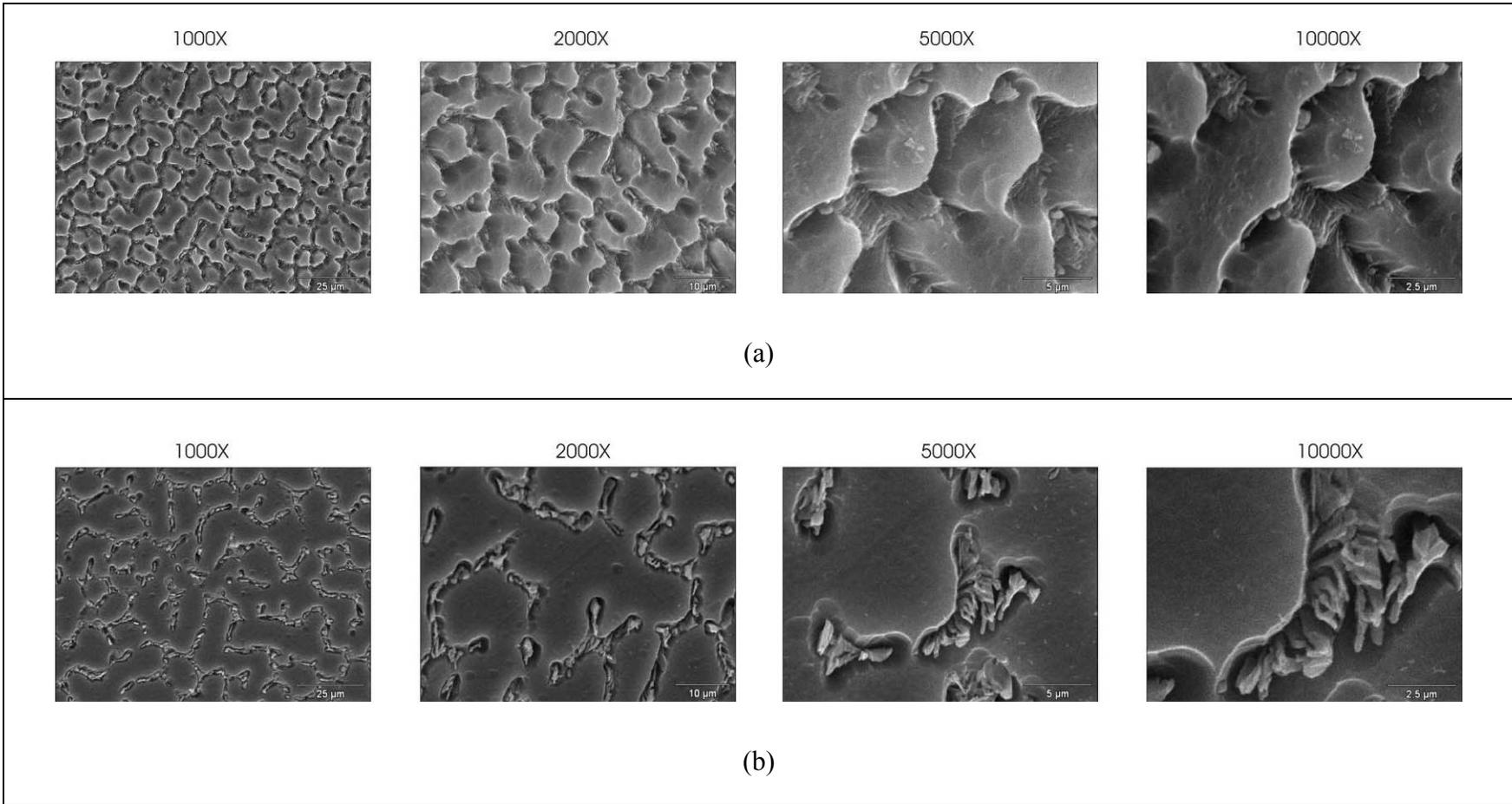


**Figura 4.63** - Alongamento específico ( $\delta$ ) como uma função dos espaçamentos dendríticos ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) para as ligas (a) Al-1,0%Ni, (b) Al-3,0%Ni e (c) Al-5,0%Ni.

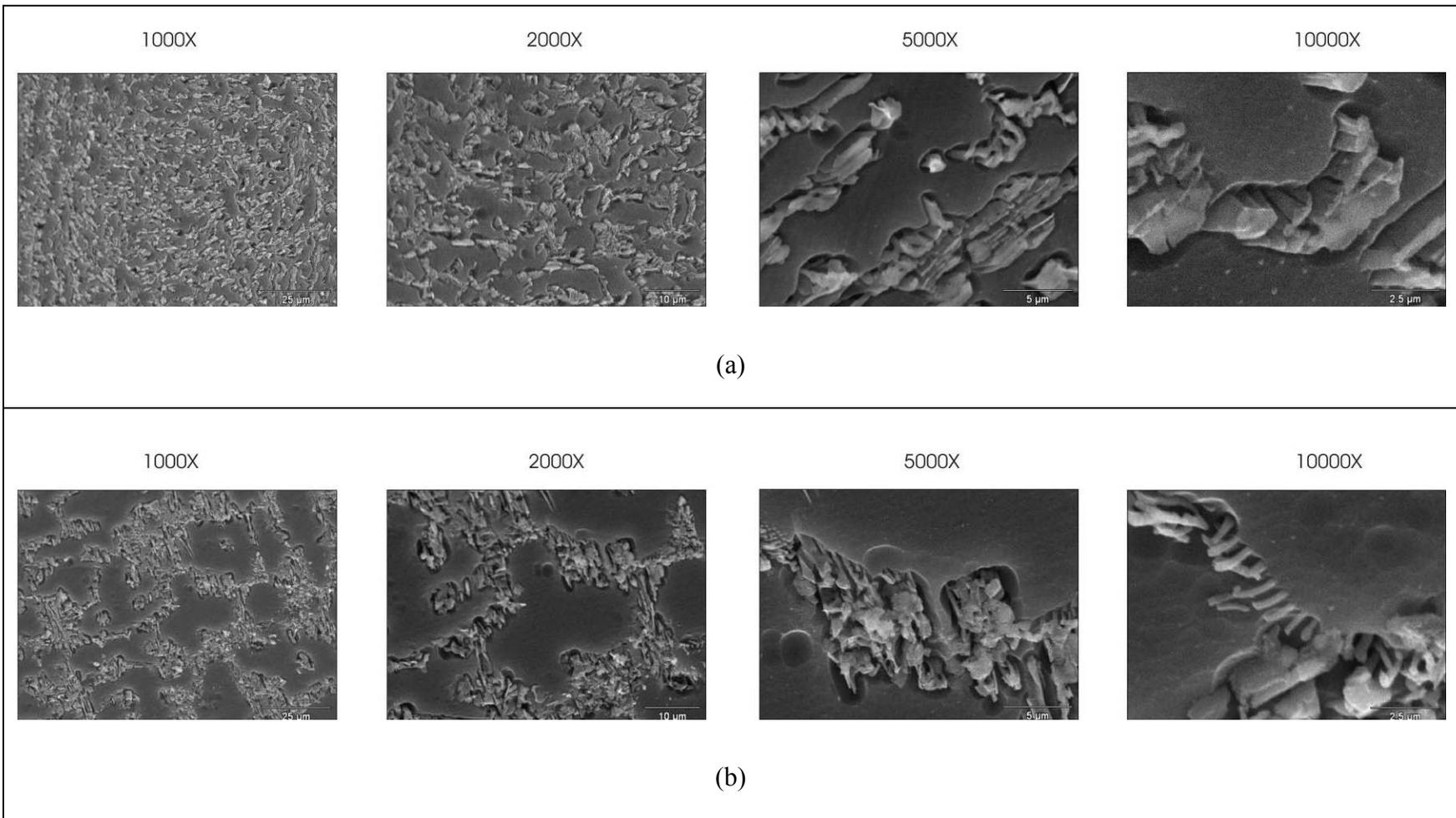
As Figuras 4.64 a 4.66, cortes transversais, e Figuras 4.67 a 4.69, cortes longitudinais, mostram imagens obtidas pela técnica MEV das regiões dos lingotes referentes às posições das quais foram retiradas as amostras que deram origem aos corpos-de-prova utilizados nos ensaios de tração. Netas figuras pode-se observar o aumento da densidade de fibras ( $\text{Al}_3\text{Ni}$ ) acompanhado

do aumento da concentração do soluto, assim como o refinamento das microestruturas para posições mais próximas à fonte de extração de calor, ou seja, para altos valores de  $V_L$ , confirmam-se as influências que o refino das micro-estruturas e o teor de soluto têm nas propriedades mecânicas das ligas analisadas.

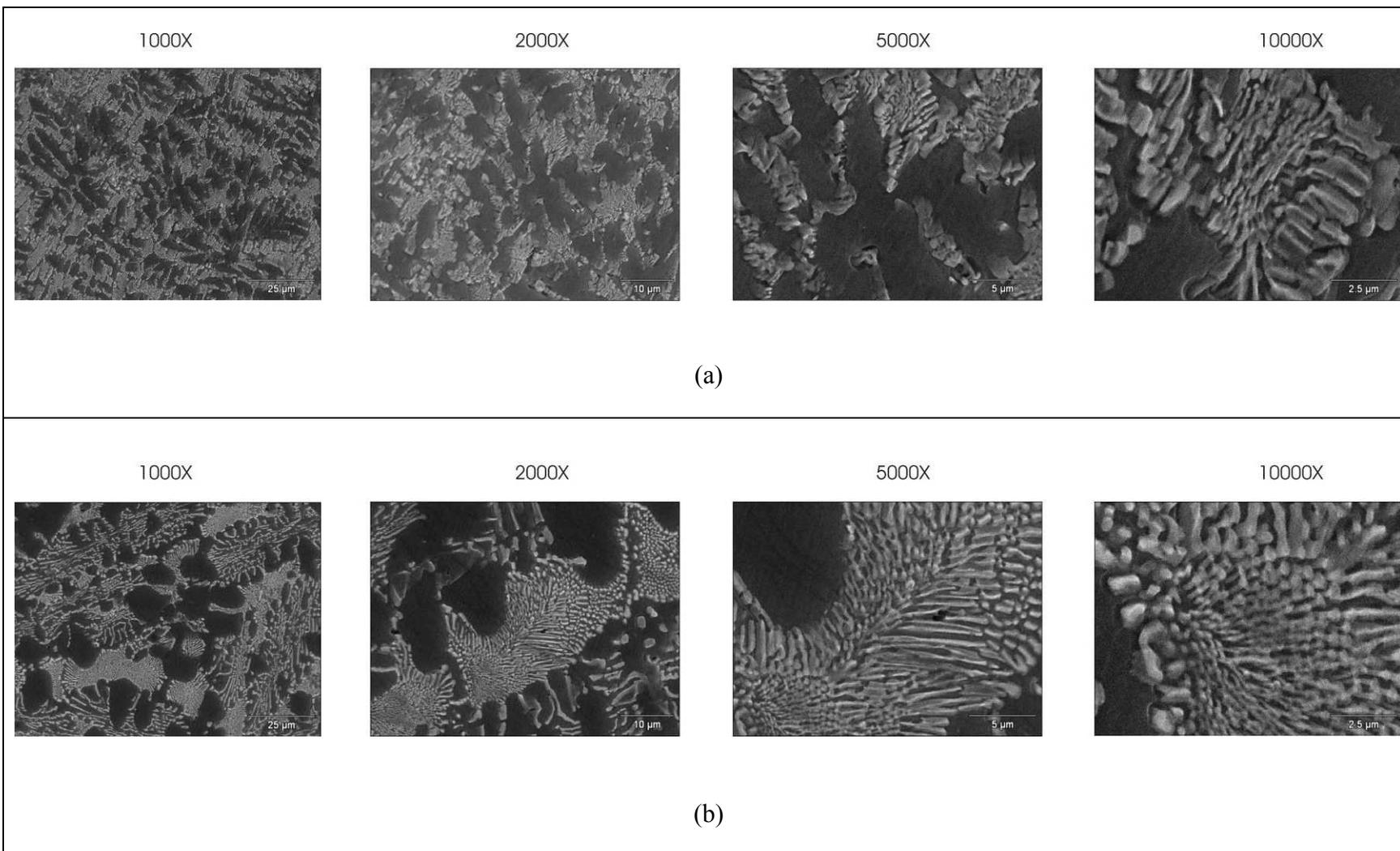
As Figuras 4.70 a 4.72 mostram imagens MEV da superfície de fratura. A partir da análise dessa figuras pode-se dizer que o mecanismo de fratura predominante foi do tipo alveolar (*dimples*) típico das ligas de alumínio assim como pode ser observado, também, a presença das fibras de  $Al_3Ni$ , as quais podem ser vistas através dos alvéolos, atuando como reforço da matriz dendrítica rica em alumínio.



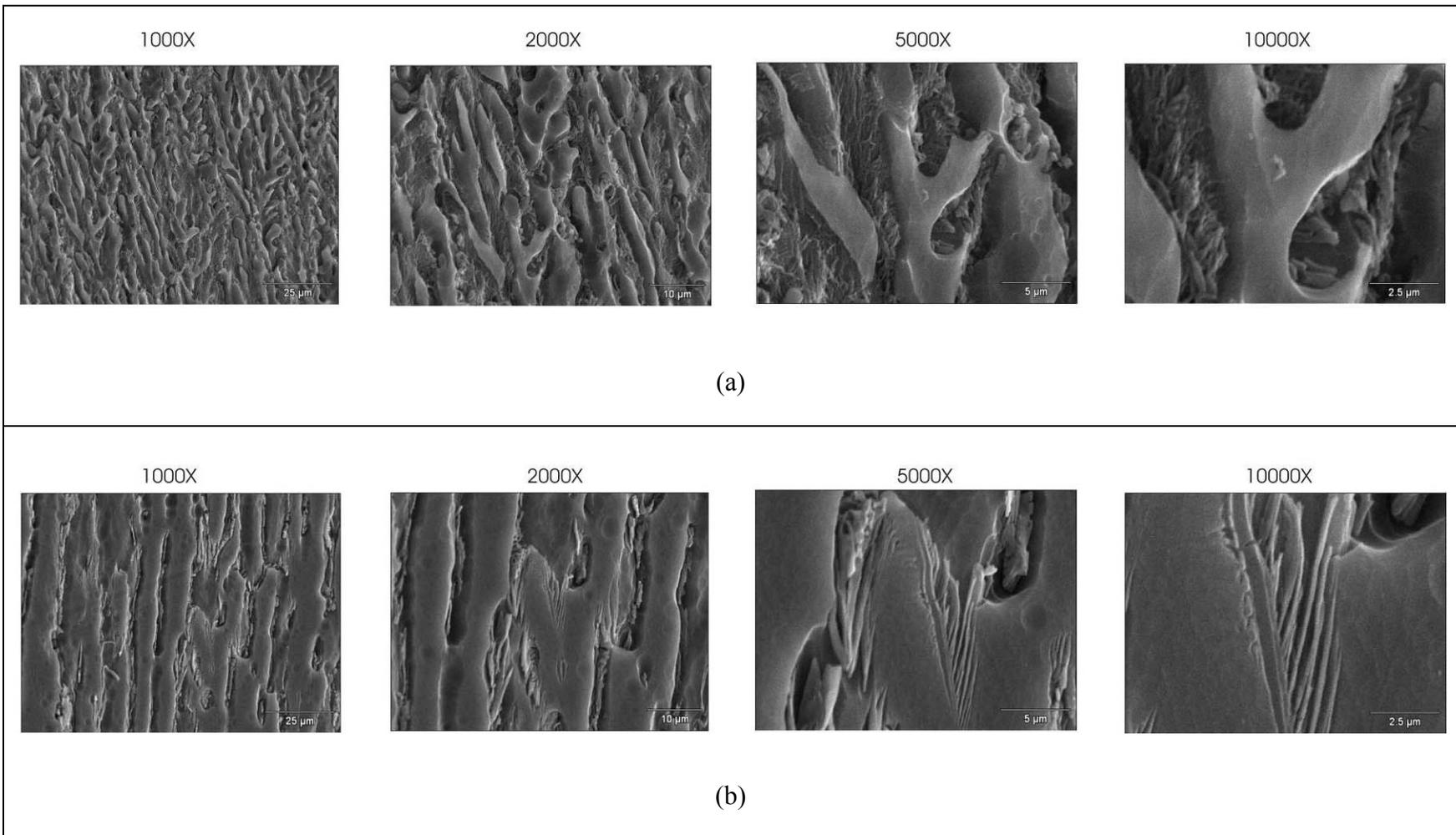
**Figura 4.64** - Microscopia (MEV) Al-1,0%Ni, corte transversal (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm.



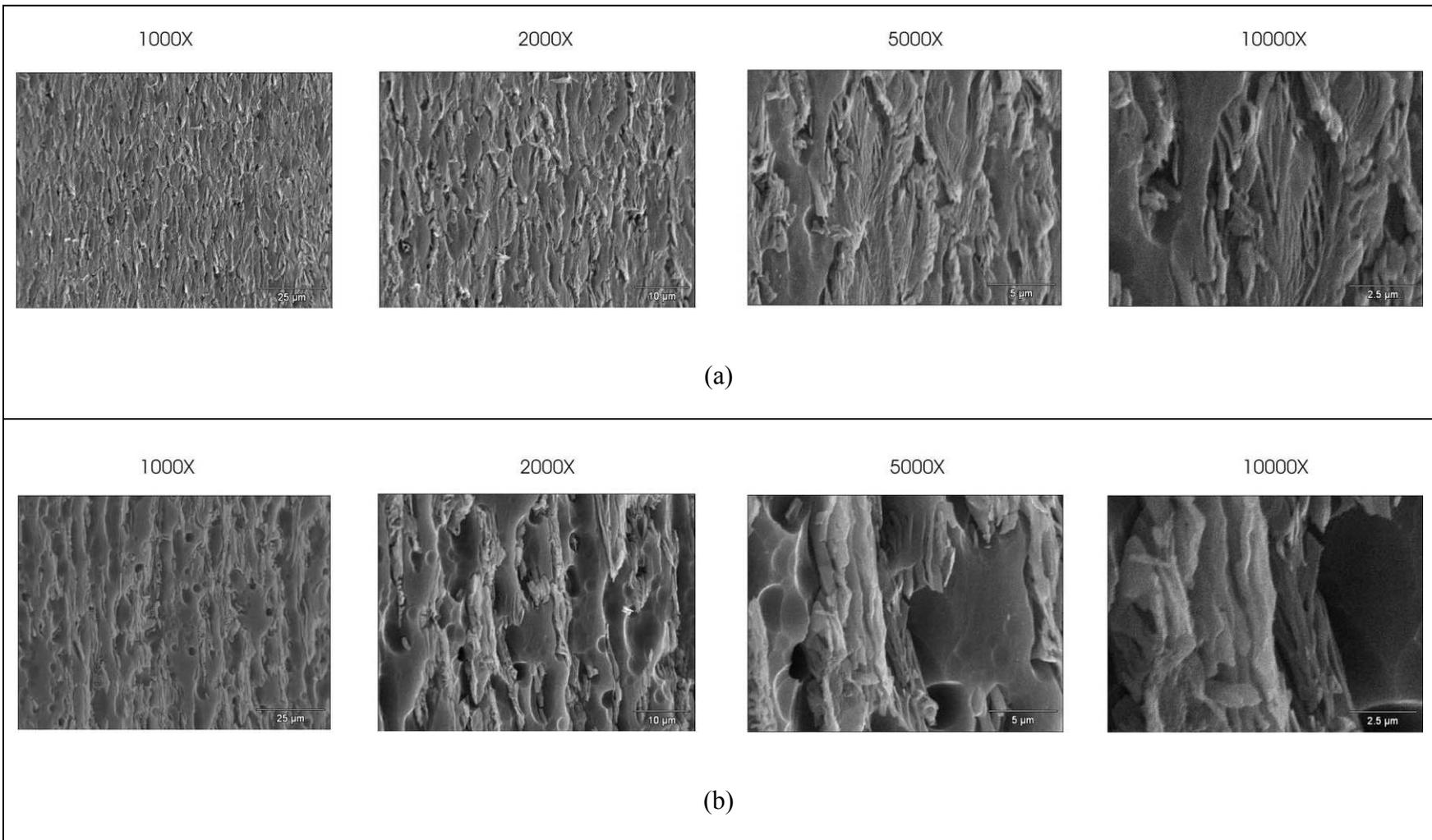
**Figura 4.65** - Microscopia (MEV) Al-3,0%Ni, corte transversal (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm.



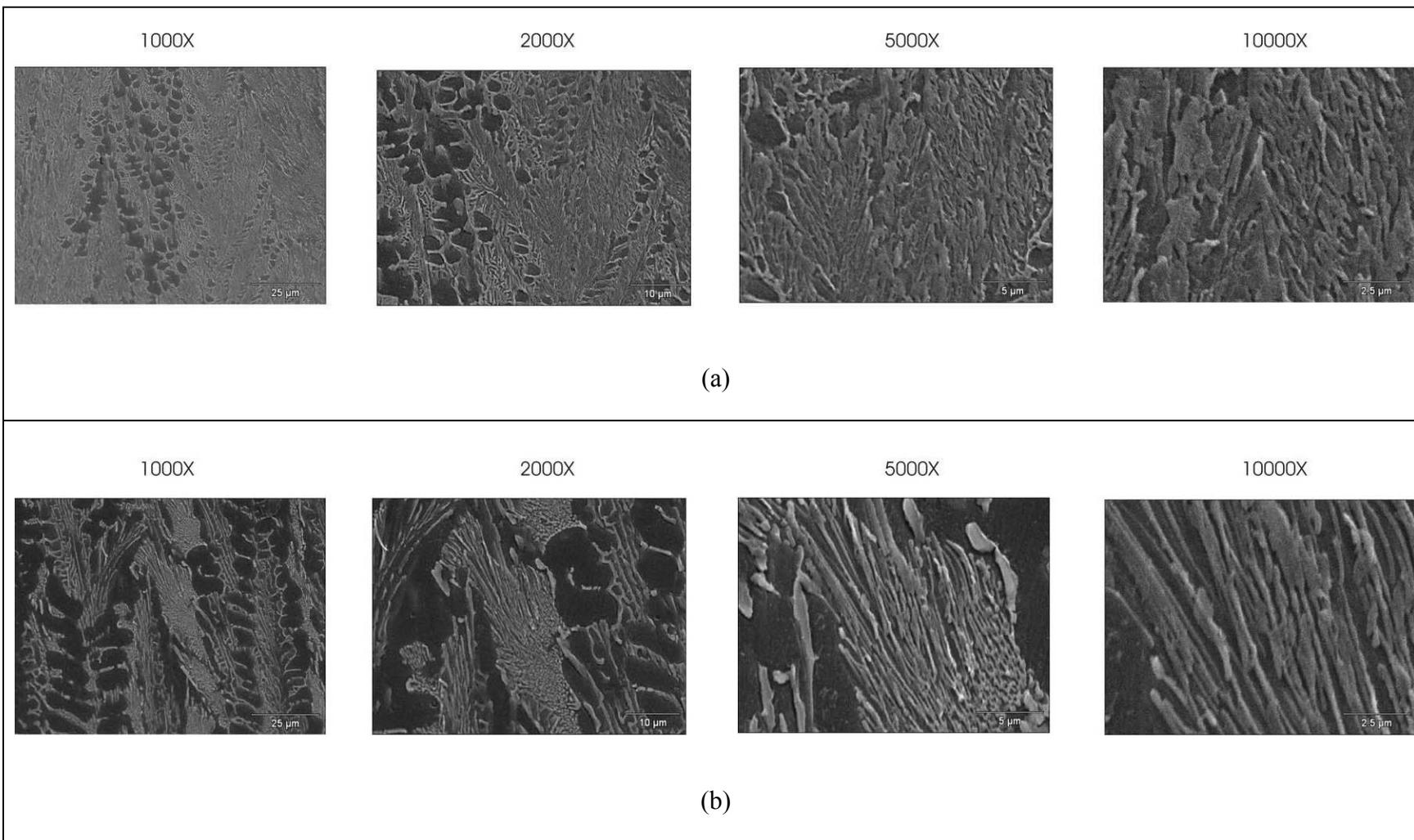
**Figura 4.66** - Microscopia (MEV) Al-5,0%Ni, corte transversal (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm.



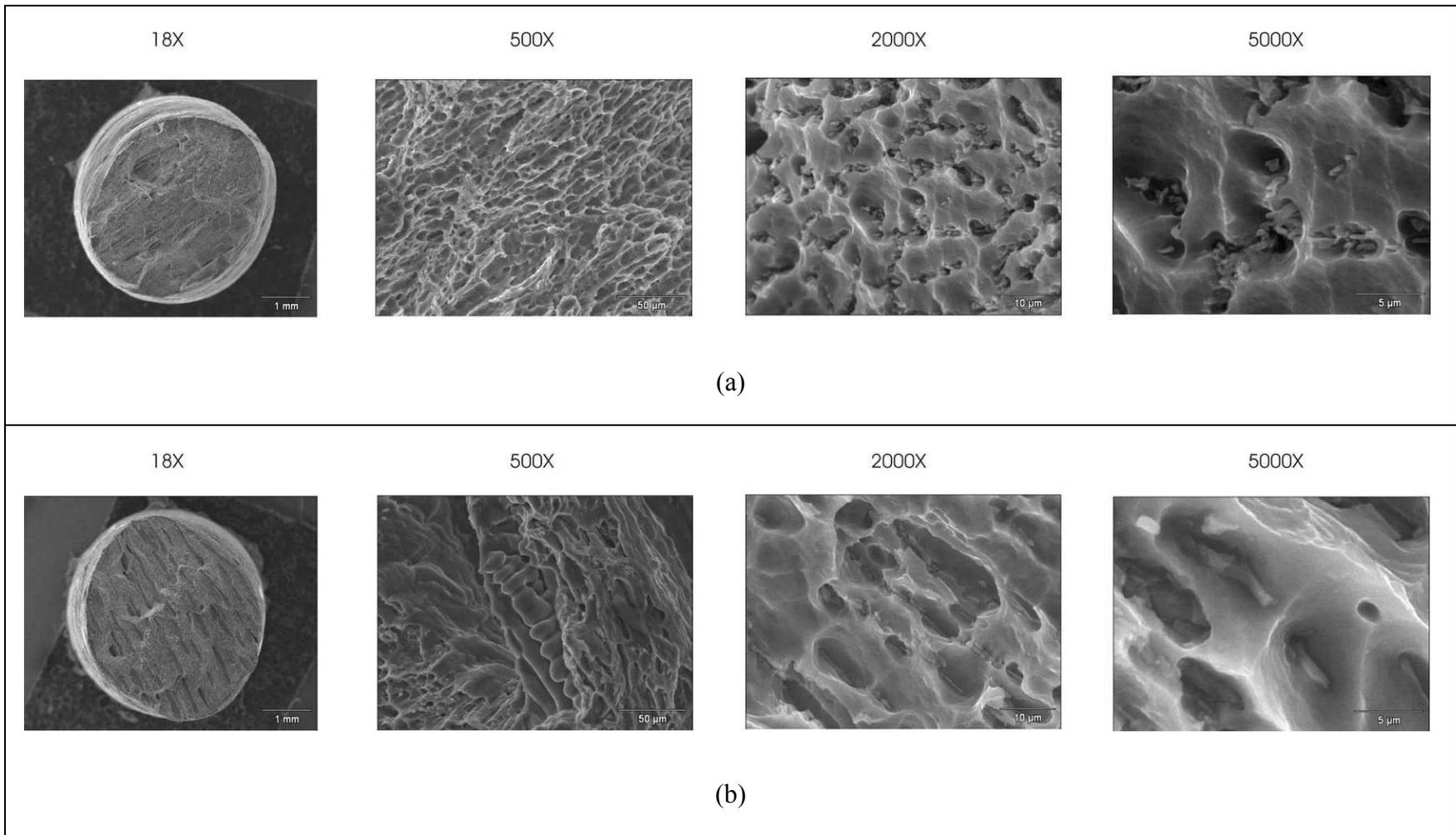
**Figura 4.67** - Microscopia (MEV) Al-1,0%Ni, corte longitudinal (a) P = 5mm (b) P = 20mm.



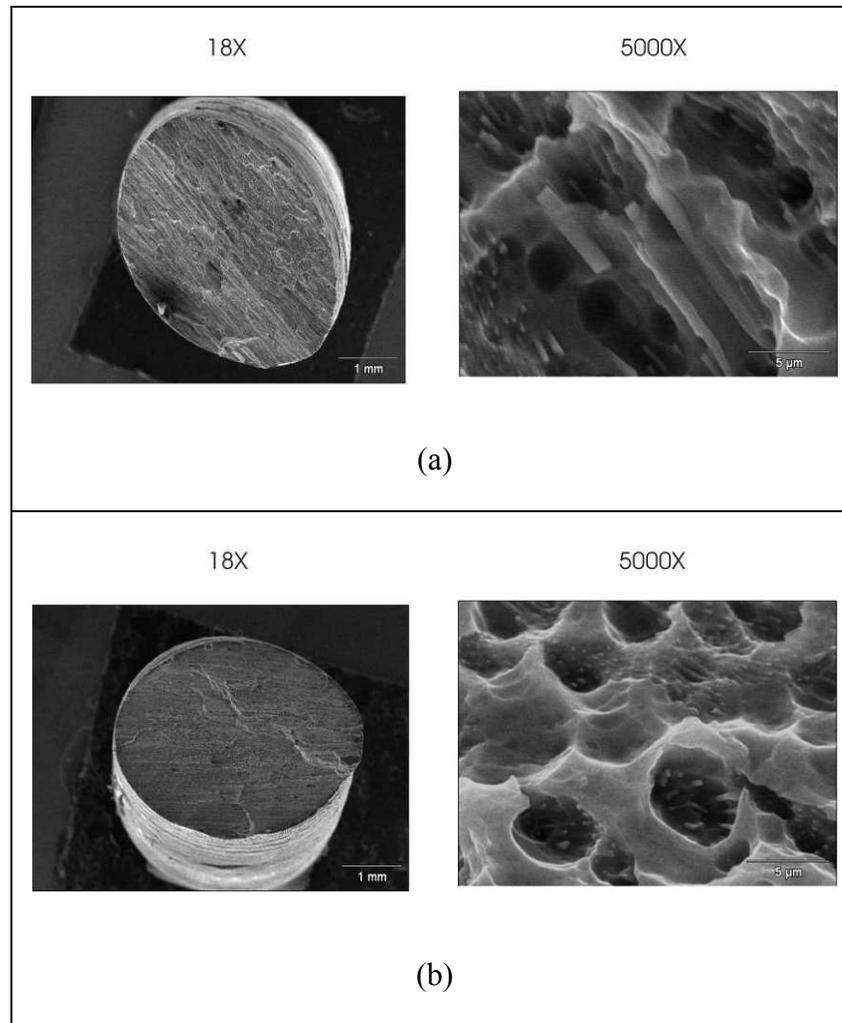
**Figura 4.68** - Microscopia (MEV) Al-3,0%Ni, corte longitudinal (a) P = 5mm (b) P = 20mm.



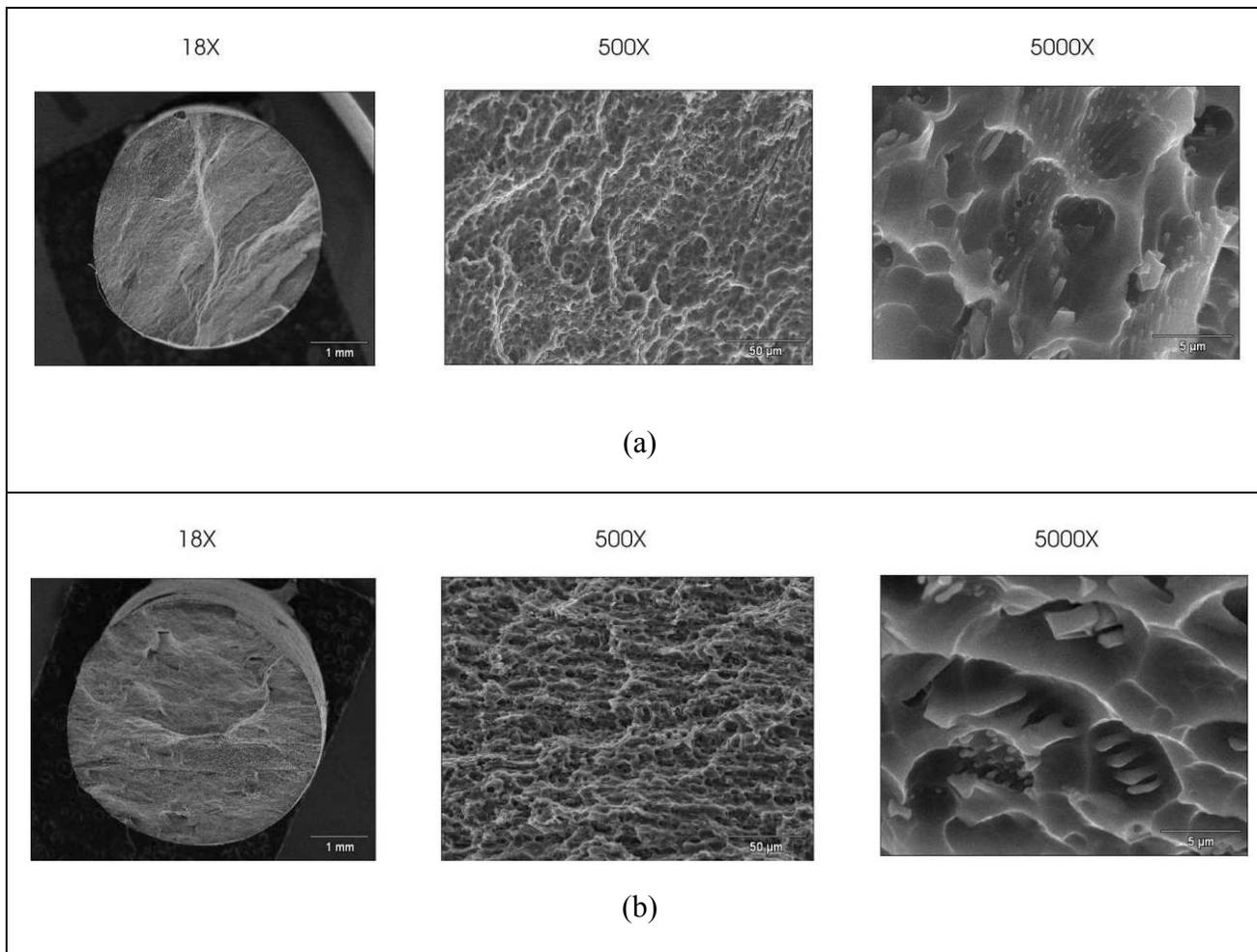
**Figura 4.69** - Microscopia (MEV) Al-5,0%Ni, corte longitudinal (a) P = 5mm (b) P = 20mm.



**Figura 4.70** - Microscopia (MEV) Al-1,0%Ni, superfície de fratura (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm.



**Figura 4.71-** Microscopia (MEV) Al-3,0%Ni, superficie de fratura (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm.



**Figura 4.72** - Microscopia (MEV) Al-5,0%Ni, superfície de fratura (a) P = 5 mm (b) P = 20 mm.

#### 4.8. Refusão da superfície a Laser de Ligas Al-Ni

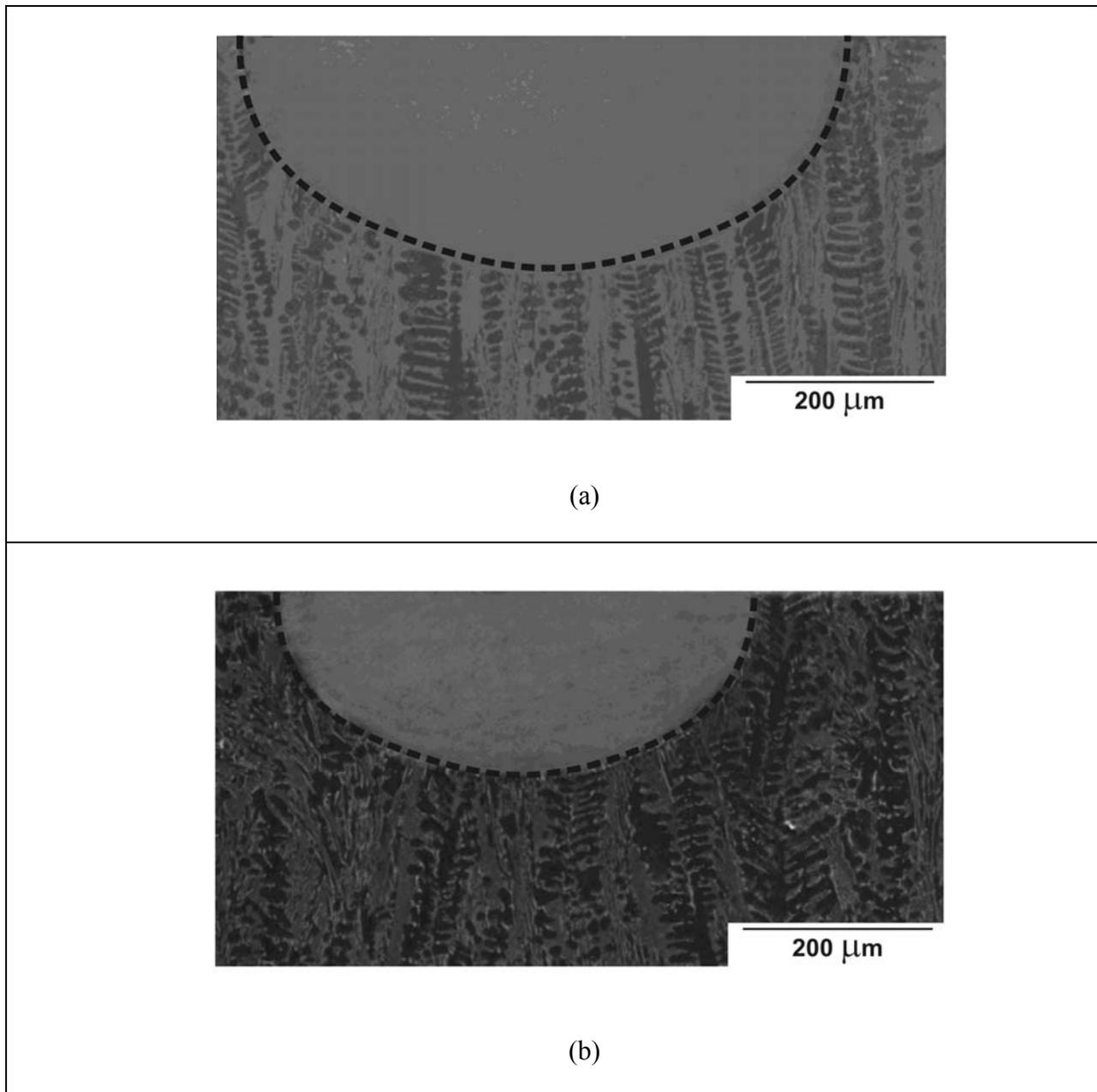
A refusão superficial a laser permite que o processo de solidificação ocorra sob taxas locais de resfriamento muito elevadas, da ordem de  $10^5 - 10^8$  K/s [Kurz, 1992]. Essas altas taxas de resfriamento na refusão a laser induzem a formação de microestruturas, nas regiões próximas da superfície, diferentes daquelas apresentadas no interior do metal, otimizando dessa forma as propriedades da superfície do material, como por exemplo, melhorando as resistências à corrosão e ao desgaste [Damborenea, 1998; Watkins, 1997; Cheung, 2000; Conde, 2000; Tomida, 2003; Colaço, 2005; Grum, 2005; Tian, 2005].

Neste trabalho, os efeitos da refusão a laser da superfície de ligas Al-Ni são também analisados. Atualmente, há um crescente interesse em ligas a base de alumínio, pois elas são muito utilizadas em peças como pistões, escapamentos, engrenagens, carter e chassis, componentes predominantemente produzidos a partir de ligas leves [Callister, 1994], utilizados pela indústria automobilística. Ainda que a massa específica desses materiais conduza a produtos mais leves, com a conseqüente redução no consumo de combustível, na maioria das vezes é necessário otimizar algumas propriedades da superfície em relação à parte interna do produto e isso pode ser alcançado através da refusão superficial a laser. No presente estudo é analisada a liga hipoeutética Al-5,0%Ni. Em 1997, Hunziker [Hunziker, 1997] investigou a alteração microestrutural apresentada por ligas Ni-Al refundidas através de tratamento superficial a laser; contudo, até o presente momento a literatura não menciona o mesmo tipo de estudo para ligas hipoeutéticas Al-Ni.

O intuito deste estudo consiste em aferir o modelo matemático, descrito anteriormente, baseado no método de diferenças finitas que simula o processo de refusão a laser/ resolidificação da superfície da liga de alumínio Al-5,0%Ni, bem como correlacionar os parâmetros microestruturais, mediante técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de microdureza, entre as áreas não afetadas e afetadas pelo calor e aquelas que tiveram a superfície refundida a laser.

De acordo com o procedimento descrito no Capítulo 3, duas amostras extraídas do lingote da liga Al-5%Ni obtida através do processo de fusão unidirecional em regime não estacionário de transferência de calor, foram submetidas a ensaios de refusão a laser. A Figura 4.73 (a) e (b) apresenta a seção transversal das regiões que sofreram refusão (perpendicular à direção da varredura do feixe laser) para as seguintes velocidades de varredura,  $V_b = 800$  mm/min e  $V_b = 1000$  mm/min, respectivamente, e potência do feixe laser (P) de 1kW. A linha pontilhada é a curva simulada pelo modelo numérico. A estrutura dendrítica do substrato (mais grosseira) que não sofreu refusão pôde ser claramente observada, enquanto a microestrutura refinada da região resolidificada não pode ser observada devido à ampliação utilizada. A calota gerada pela refusão superficial a laser ocupa uma área maior na Figura 4.73(a) do que aquela mostrada na Figura 4.73(b), e isso é decorrente da utilização de diferentes velocidades de varredura, ou seja, para a velocidade de 800 mm/min o tempo de interação entre o laser e o substrato é maior do que para a velocidade de 1000 mm/min.

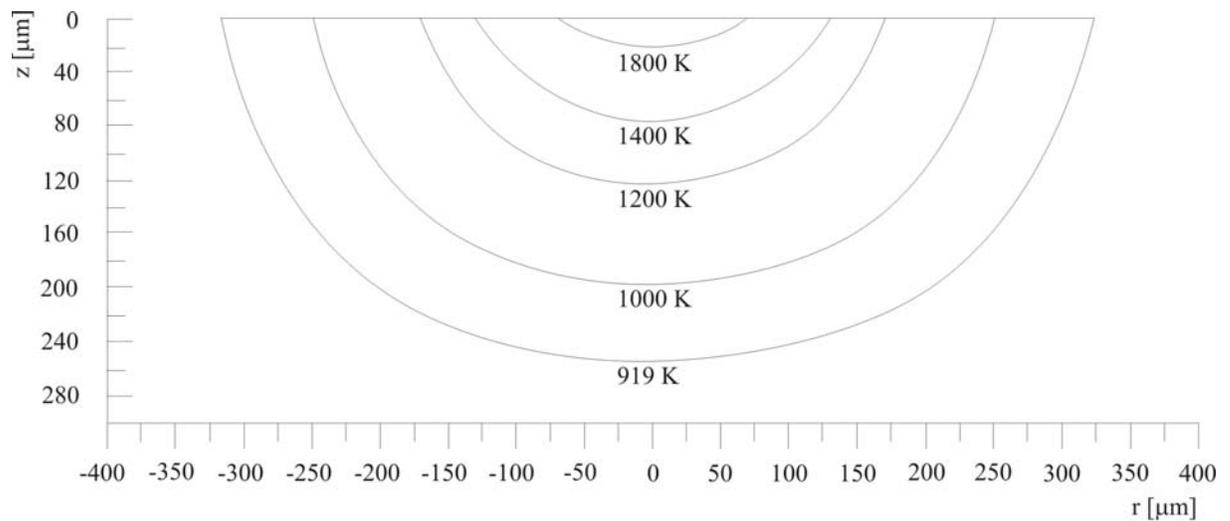
O modelo matemático utilizado para simular o perfil da calota de solidificação não considera a troca de calor através da convecção no metal líquido. Para contemplar o fenômeno da convecção o modelo adota, para temperaturas superiores à de fusão, uma condutividade térmica efetiva,  $k_{ef}$ , como descrito anteriormente. O ajuste dos perfis experimentais da região refundida com o perfil simulado pelo modelo (curva tracejada), como pode ser observado na Figura 4.73, é obtido pela variação da condutividade térmica efetiva. Os cálculos resultam nos seguintes valores:  $k_{ef} = 2,2 \cdot k_L$  ( $k_L$  = condutividade térmica do metal líquido) e  $k_{ef} = 2,7 \cdot k_L$  para as amostras (2) e (1), respectivamente.



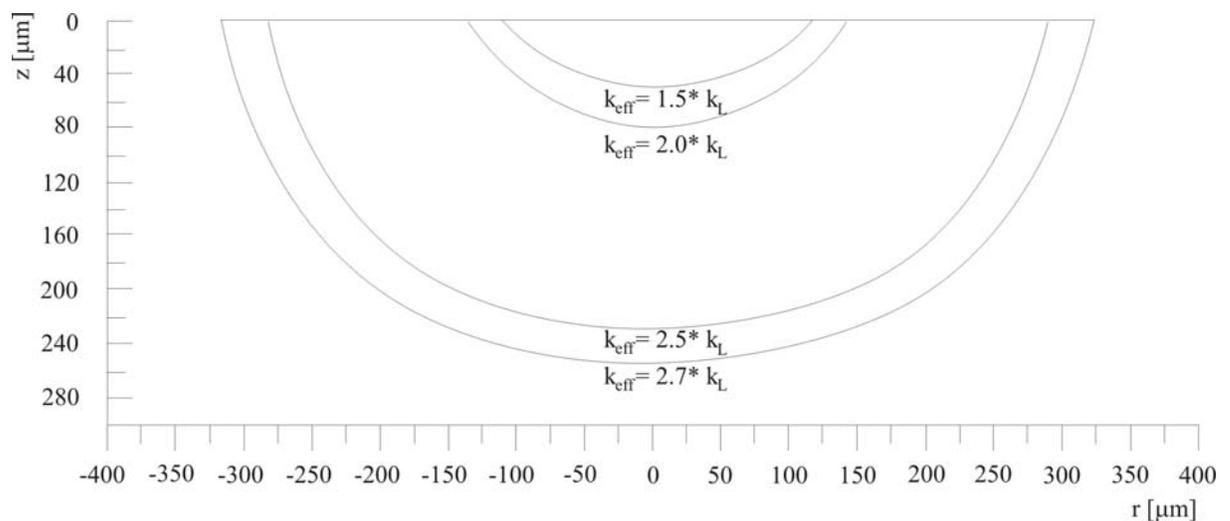
**Figura 4.73** – Ajuste numérico do perfil da calota resultante do processo de refusão a laser e micrografia (MEV) evidenciando o contraste entre as micro-estruras pertencentes às duas regiões (uma refundida e a outra que não foi refundida a laser). (a) Amostra 1:  $P=1\text{ kW}$ ;  $V_b = 800\text{ mm/min}$ ; (b) amostra 2:  $P=1\text{ kW}$ ;  $V_b = 1000\text{ mm/min}$ .

Na Figura 4.74 podem ser observadas algumas isoterma simuladas considerando os parâmetros operacionais utilizados no ensaio. A Figura 4.75 ilustra o efeito da condutividade térmica efetiva no formato e dimensão da calota formada pelo material refundido

para  $V_b = 800$  mm/min. Um aumento de  $k_{ef}$  favorece a distribuição da energia térmica proveniente do feixe laser no metal líquido, resultando num aumento tanto da profundidade como da largura da região refundida.



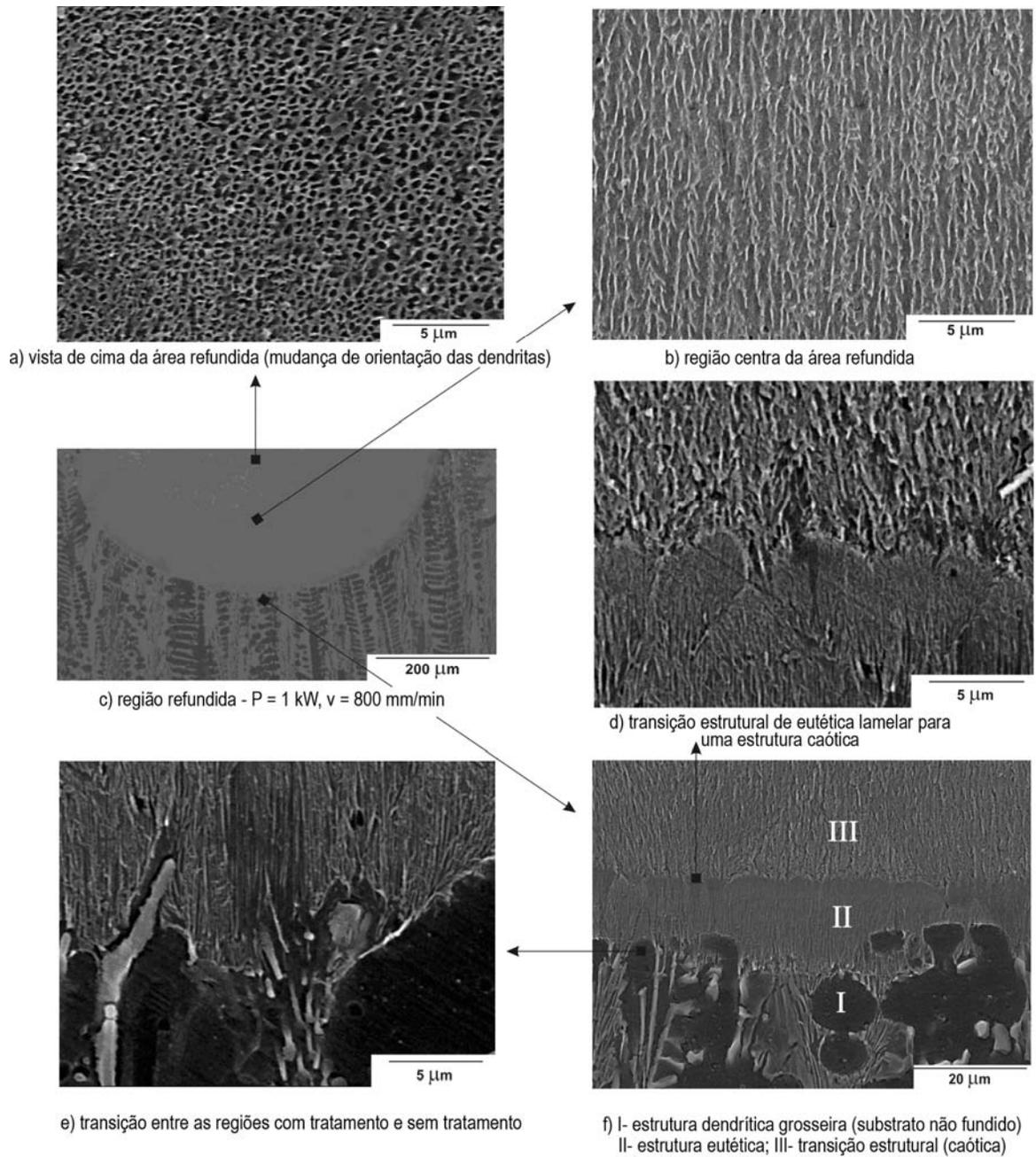
**Figura 4.74** – Isotermas calculadas na refusão a laser sob velocidade do feixe  $V_b = 800$  mm/min, no momento em que o laser deixa a superfície do material.



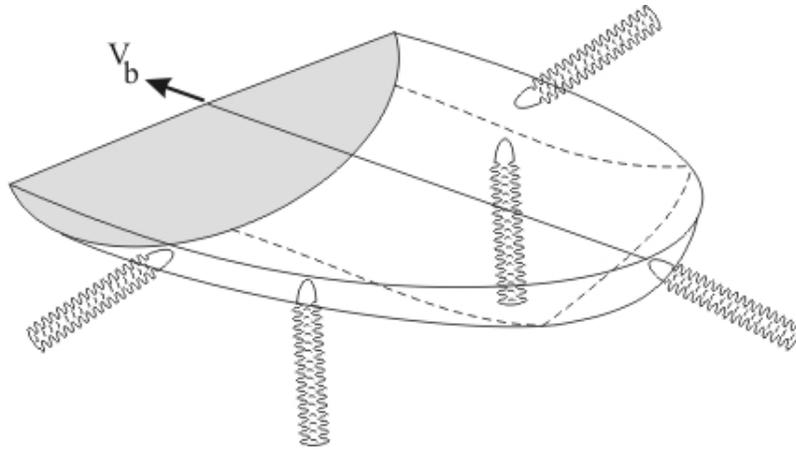
**Figura 4.75**– Influência do  $k_{ef}$  nas dimensões da calota de material refundido.

A fim de investigar transições morfológicas ao longo da região resolidificada foram analisadas diversas áreas dessa região via microscopia eletrônica de varredura, MEV. A Figura 4.76 apresenta o resultado dessa análise. Na base da trilha gerada pela passagem do feixe laser [Figuras 4.76 (e) e 4.76(f)], local em que a velocidade de solidificação é menor, o eutético cresce diretamente a partir do material adjacente não fundido e uma frente de solidificação plana evolui o que resulta em uma estrutura eutética lamelar paralela a direção da extração de calor. Como observado por Zimmerman [Zimmerman, 1989], com o repentino aumento da velocidade de solidificação a presença de eutético de morfologia regular deixa de ser observada (região II, Figura 4.76f), e a estrutura experimenta uma transição morfológica caótica (região III, Figura 4.76f) até a clara definição de uma estrutura do tipo dendrítica, Figura 4.76b.

O crescimento dendrítico é contínuo e ascendente com uma gradual troca de orientação na direção de crescimento. Tal mudança micro-estrutural de orientação, esquematizada na Figura 4.76, é também observada por Gill [Gill, 1992]. Na base da região refundida, a direção do crescimento da microestrutura é perpendicular à direção da varredura do raio laser ( $V_b$ ) e gradualmente segue trocando de direção até tornar-se paralela a  $V_b$  na superfície do material refundido, como ilustrado na Figura 4.77. Como o aumento da velocidade de solidificação é muito intenso após a transição eutética/dendrítica, as dendritas gradualmente perdem as ramificações secundárias e a microestrutura passa a apresentar cada vez mais aspecto celular.



**Figura 4.76** - Transição micro-estrutural na área refundida P= 1kW;  $V_b = 800$  mm/min.



**Figura 4.77** - Orientação do crescimento da microestrutura do material resolidificado.

As amostras refundidas a laser também foram submetidas a ensaios de microdureza Vickers. As regiões analisadas foram: área não resolidificada e as regiões em que se encontram presentes a estrutura eutética e a dendrítica, respectivamente. As cargas de teste foram as seguintes: 25gf (para a região não refundida) e 10 gf (para a outra região resolidificada). A dureza média aumenta de 40 HV, para a área não refundida, para 90HV, nos locais em que está presente a estrutura dendrítica. O maior valor médio é de 183 HV na região em que o arranjo morfológico típico da mistura eutética é observado, comprovando que as partículas do intermetálico  $Al_3Ni$  desempenham papel fundamental na resposta mecânica das ligas hipoeutéticas Al-Ni.

## CAPÍTULO 5

### Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

#### 5.1. Conclusões

As análises teóricas e experimentais desenvolvidas neste trabalho, os resultados experimentais obtidos e os resultados de simulação numérica em condições de solidificação transitória de ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni, permitem que sejam extraídas as seguintes conclusões:

1. O coeficiente global de transferência de calor metal/ fluido de refrigeração,  $h_g$ , pode ser representado por uma função exponencial com o tempo, e apresenta um comportamento decrescente em relação ao aumento do teor de Ni, nas ligas analisadas. Contudo, esta não é uma tendência geral, uma vez que o maior valor de  $h_g$  obtido ocorre para a liga Al-2,5%Ni. Isto parece estar associado com o calor latente dessa liga, que está próximo do valor mínimo para ligas hipoeutéticas do sistema Al-Ni.
2. A transição colunar/equiaxial ocorre segundo um plano horizontal em lingotes resultantes da solidificação unidirecional vertical e ascendente, e para um valor médio crítico da taxa local de resfriamento (em torno de 0,16 K/s) para ligas hipoeutéticas Al-Ni.
3. A variação do espaçamento dendrítico primário em função da taxa local de resfriamento é caracterizada em uma lei descrita por uma função exponencial, com expoente -0,55. O espaçamento dendrítico secundário apresenta sua variação em função da velocidade de avanço da frente de solidificação regida por uma lei exponencial com expoente -2/3, a

exemplo de outros trabalhos da literatura relativos à solidificação transitória de outros sistemas metálicos;

4. O espaçamento dendrítico primário,  $\lambda_1$ , não aumenta com o aumento do teor de soluto, da liga como previsto por alguns modelos teóricos e pela equação experimental proposta por Okamoto e Kishitake. Na realidade são estabelecidas duas leis experimentais: uma para a liga Al-2,5%Ni e outra para as outras concentrações hipoeutéticas. Isso também parece estar associado com o comportamento particular do calor latente (L) para ligas hipoeutéticas Al-Ni, que apresenta um valor mínimo para concentrações próximas 2,5% de Ni. Os modelos teóricos de crescimento dendrítico respaldam esta observação, já que estabelecem que  $\lambda_1$  é inversamente proporcional a L.

5. O comportamento observado para  $\lambda_2$  é similar ao verificado para  $\lambda_1$ , ou seja, a liga Al-2,5% Ni é regida por uma lei específica, em função da velocidade de avanço da frente de solidificação.

6. A presente análise evidencia que os resultados previstos pelo modelo teórico de Bouchard-Kirkaldy para crescimento de ramificações dendríticas primárias são acima da tendência medida experimentalmente. Entretanto, os resultados experimentais ficam na faixa de valores máximos e mínimos prevista pelo modelo de Hunt-Lu. A equação experimental proposta por Okamoto e Kishitake não se ajusta à tendência apresentada pelos resultados experimentais com o aumento da concentração de Ni da liga.

7. Uma comparação entre os resultados experimentais para o espaçamento dendrítico secundário com as previsões do modelo de Bouchard-Kirkaldy apresenta uma boa concordância para a liga Al-2,5%Ni, enquanto que superestima os valores medidos para as outras ligas analisadas. As previsões do modelo de Kirkwood também não apresentam uma boa concordância com os espaçamentos secundários medidos para as ligas hipoeutéticas Al-Ni investigadas.

8. Os resultados experimentais referentes aos ensaios de tração mostram que os limites de escoamento e de resistência à tração sofrem influência significativa dos espaçamentos

dendríticos. Contudo, a ductilidade descrita pelo alongamento específico independe de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  e se mantém essencialmente constante.

9. A análise experimental das superfícies tratadas a laser para a liga Al-5%Ni revela diferentes zonas com microestruturas mais refinadas e com aumento na dureza de aproximadamente 2x (estrutura dendrítica) e 4,5x (eutético), se comparadas com o substrato não tratado, confirmando o tratamento por refusão a laser com um método efetivo para melhorar as propriedades mecânicas de superfície dos materiais metálicos.

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Em face aos resultados obtidos e as conclusões formuladas, o autor sugere as seguintes linhas de pesquisa para dar continuidade ao presente trabalho:

1. Determinar o perfil de valores do calor latente para outras ligas de alumínio e assim verificar se o comportamento apresentado pelas ligas Al-Ni é também evidenciado por outras ligas de alumínio, ou se é uma peculiaridade de ligas hipoeutéticas Al-Ni.
2. Analisar, mediante ensaios de desgaste ligas, Al-Ni tratadas a laser verificando assim a eficiência desse tipo de tratamento para melhorar o desempenho das propriedades mecânicas da superfície dos materiais metálicos.
3. Realizar ensaios de corrosão para caracterizar as ligas Al-Ni quanto a sua utilização em ambiente hostil, assim como correlacionar a influência dos parâmetros microestruturais com a resistência à corrosão.

## Referências Bibliográficas

### Artigos Técnicos

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.

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

Bouchard, D.; Kirkaldy, J. S. **Scaling of intragranular dendritic microstructure 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.

Burden M. H.; Hunt J. D.. **Cellular and dendritic growth. I.** *Journal of Crystal Growth*, v. 22, pp. 99-108, 1974.

Butler, J. A. V. *Proc. Roy. Soc. A*, 1932, v. 135, pp. 348-75

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

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

- Chen 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
- Cheung, N., Ierardi, M. C. F., Garcia, A.; Vilar, R. **The Use of Artificial Intelligence for the Optimization of a Laser Transformation Hardening Process**, Lasers in Engineering, V. 10, pp. 275-291, 2000.
- Colaço, R., Vilar, R., **On the influence of retained austenite in the abrasive wear behaviour of a laser surface melted tool steel**, Wear, V. 258, No. 1-4, pp.225- 231, 2005.
- Conde, A., Colaço, R., Vilar, R., Damborenea, J. **Corrosion behaviour of steels after laser surface melting**, Materials & Design, V. 21, No. 5, pp. 441-445, 2000.
- Couthard J. O.; Elliot R., **The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions**, Journal of the Institute of Metals, v. 95, pp. 21-23, 1967.
- Çardili E.; Gündüz M.. **The directional solidification of Pb-Sn alloys**, Journal of Materials Science, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.
- Damborenea, J. **Surface modification of metals by high power lasers**, Surface and Coatings Technology, V. 100-101, pp. 377-382, 1998.
- Ding G. L.; Tewari S. N.. **Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic**, Journal of Crystal Growth, v. 236, pp. 420-428, 2002.
- 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.

- Doherty, R. D.; Cooper, P. D.; Bradbury, M. H.; Honey, F. J. **Columnar-to-equiaxed transition in small ingots.** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 8A, pp. 397-402, 1977.
- Donelan P., **Modelling microstructural and mechanical properties of ferritic ductile cast iron** Mater. Science and Technology, v. 16, pp. 261-269, 2000.
- Drevet B.; Nguyen Thi, H.; Ccamel D.; Billia B.; Dupouy M. D.. **Solidification of Aluminum-lithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection,** Journal of Crystal Growth, v. 218, pp. 419-433, 2000
- Edvander T.; Fredriksson H.; Svensson I.. **A study of the solidification process in low-carbon manganese steels,** Metals Science, pp. 298-306, 1976
- Ferreira, I. L., Siqueira, C. A., Santos, C. A., Garcia, A. **Influence of Metal/Mold Heat Transfer Coefficient on the Inverse Macrosegregation Profile of an Al6,2wt% Cu Alloy Unidirectionally Solidified.** Materials Science Forum. , v.455, pp.728 - 731, 2003A.
- Ferreira, I. L., Siqueira, Spinelli, J. E., Pires, J. C., Garcia, A. **The effect of melt temperature profile on the transient metal/mold heat transfer coefficient during solidification.** Materials Science and Engineering, A 408, pp. 317–325, 2005
- 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.
- Feurer, U.; Wunderlin, R. cited by W. Kurz and D.J. Fisher: Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications Ltd., Aedermannsdorf –Switzerland, Appendix 8: 214-216, 1986.
- 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, 1987.

- Fredriksson, H., Olsson, A. **Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots.** *Materials Science and Technology*, v. 2, pp. 508-516, 1986.
- Gandin Ch.–A.. **From constrained to unconstrained growth during directional solidification,** *Acta Materialia*, v. 48, pp. 2483-2501, 2000.
- Gasior, W., Pstruś, J., Moser, Z., Krzyżak, A., Fitzner, K., v. 24, pp. 40-9. **Interpretation and meaning of the diffusion coefficient in the solid Al-3.5Li alloy by measurement of the Li-solute redistribution** *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.*, v. 24, pp. 40-49, 2002
- Gill, S. C., Zimmermann, M., Kurz, W. **Laser resolidification of the Al-Al<sub>2</sub>Cu eutectic: the coupled zone,** *Acta Metallurgica et Materialia*, V. 40, No. 11, pp. 2895-2907, 1992.
- Goulart, P. R. , Spinelli, J E, Osório, W. R. , Garcia , A. **Mechanical Properties as a Function of microstructure and Solidification Thermal Variables of Al-Si Castings.** *Materials Science and Engineering A* , v. 421, pp. 245-253, 2006.
- Grugel R. N. **Secondary and tertiary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys,** *Journal of Materials Science*, v. 28, pp 677-683, 1993.
- Grum, J., Sturm, R. **Microstructure variations in the laser surface remelted layer of nodular iron,** *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, v. 1, No. 1, pp. 11-23, 2005.
- Gunduz, M; Çardili E. **Directional solidification of aluminium–copper alloys,** *Materials Science and Engineering A*, v. 327 (2), pp. 167–185, 2002.
- Hall, E. O., **The Deformation and Ageing of Mild Steel – Discussion of Results,** *Proceedings of the Physical Society of London Section B*, v 64, pp: 747-753, 1951

- Horwath J. A. and Mondolfo L. F. **Dendrite growth**. Acta Metallurgica, v. 10, pp. 1037-1042, 1962.
- Hunt J. D.; **Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic**. Materials Science and Engineering, v. 65, pp. 75-83, 1984.
- Hunt J. D.; Lu S. Z.. **Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, pp. 611-623, 1996.
- Hunt J. D.; Keynote address: **Cellular and primary dendrite spacings**, International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society, pp. 3-9, 1979
- Hunziker, O., Kurz, W. **Solidification microstructure maps in Ni-Al alloys**, Acta Materialia, v. 45, No. 12, pp. 4981-4992, 1997.
- Ion, J. C., Shercliff, H. R., Ashby, M. F. **Diagrams for laser materials processing**, Acta Metallurgica et Materialia, v. 40, No. 7, pp. 1539-1551, 1992.
- Jones H. **Some effects of solidification kinetics on microstructure formation in aluminium-base alloys**, Materials Science and Engineering A v. 413-414, pp.165-173, 2005
- Jong S. H.; Hwang W. S.. **Study of funtional relationship of fraction of solid with temperature in mushy range for A356 Al alloys**, AFS Transactions, v. 100, pp. 1067-1077, 1992
- Juarez-Hernandez, A. and Jones, H. **Growth temperature measurements and solidification microstructure selection of primary Al<sub>3</sub>Ni and eutectic in the  $\alpha$ Al- Al<sub>3</sub>Ni system**. Scripta Materialia, v.38, N5, pp. 729-734, 1998
- Kirkaldy J. S.; Liu L. X; Kroupa A.. **Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites**. Experiments, Acta Metallurgica Materialia, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.

- Koseki T.; Flemings M. C.. **Effect of external heat extraction on dendritic growth into undercooled melts**, ISIJ International, v. 35, n. 6, pp. 611-617, 1995.
- 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 Q.; Beckermann C.; **Evolution of the siderbranch structure in free dendritic growth**, Acta Materialia, v. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.
- Li M.; Mori T.; Iwasaki H.. **Effect of solute convection on the primary arm spacing of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification**, Materials Science Engineering A, v. 265, pp. 217-223, 1999.
- Lima M. S. F.; Goldenstein H.. **Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy**, Journal of Crystal Growth, v. 208, pp. 709-716, 2000.
- 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.
- Luo, X.H., Huang, Q., Liu, B.-D., Zhang, X.M. Li, Y.Y. **Al-Al<sub>3</sub>Ni Eutectic Alloy and Al/WC(Ni) Composite Directionally Solidified under Microgravity and Normal Gravity**. Advances in Space Research. v. 32 pp. 225-230, 2003

- Mahapatra R. B.; Weinberg F.. **The columnar to equiaxed transition in tin-lead alloys**, Metallurgical Transactions B, v. 18B, pp. 425-432, 1987
- Mangelinck-Nöel, N.; Nguyen-Thi, H.; Reinhart, G.; Schenk, T.; Cristiglio, V.; Dupouy, M. D.; Gastaldi, J.; Billia, B.; Härtwig, J.; Baruchel, J. **In situ analysis of equiaxed growth of aluminium–nickel alloys by x-ray radiography at ESRF**, Journal of Physics D: Applied Physics, v38, pp. A28–A32, 2005
- 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
- Monson, P. J. E., Steen., W. M. **Comparison of Laser Hardfacing with Conventional Processes**, Surface Engineering, v. 6, No. 3, pp.185-193, 1990.
- Mertinger V., Szabó G., Bárczy P., Kovács Á., Czél G., . **Gravity influenced convection in Al-Ni melt**, Materials Science Forum v.215-216, pp. 331-338, 1996
- Mortesen, A. **On the rate of dendrite arm coarsening**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 22A, pp. 569-574, 1991.
- Munitz, A., **Microstructure of rapidly solidified laser molten Al-4.5 Wt Pct Cu surfaces**, Metallurgical Transactions B, v.16, pp. 149-161, 1985.
- 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.
- Nguyen Thi, H.; Daboa, Y.; Drevet, B.; Dupouyb, M.D.; Camel, D.; Billia, B.; Hunt, J. D.; Chilton, A. **Directional solidification of Al–1.5wt% Ni alloys under diffusion transport in**

**space and fluid-flow localisation on earth**, Journal of Crystal Growth v281, pp. 654–668, 2005A

Nguyen Thi, H.; Reinhart, G.; Zhou, B.; Billia, B.; Liub, Q.; Lyubimovac, T. P.; Rouxd, B. **Tailoring of dendritic microstructure in solidification processing by crucible vibration**, Journal of Crystal Growth v275, pp. e1579-e1584, 2005B

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, pp. 459, 1970

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

Osório, W.R., Santos, C.A., Quaresma. J.M.V., Garcia, A. **Mechanical Properties as Function of Thermal Parameters and Microstructure of Zn-Al Castings**, Journal of Materials Processing Technology, v. 143, pp. 703-709, 2003

Petch, N. J., **The Cleavage Strength of Polycrystals**, Journal of the Iron and Steel Institute, v. 174, pp. 25-28, May 1953

Peres, M. D.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. **Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions**. Journal of Alloys and Compounds, v. 381, pp. 168-181, 2004

- Pilling J.; Hellawel A. **Mechanical deformation of dendrites by fluid flow**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 229-233, 1999.
- Poirier D.R.; Yeun K.; Maples A. C.. **A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminium-rich Al-Cu alloys**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 18, pp. 1979-1987, 1987.
- Quaresma, J.M.V., Santos, C.A., Garcia, A. **Correlation Between Unsteady-State Solidification Conditions, Dendrite Spacings and Mechanical Properties of Al-Cu Alloys**. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 31A, pp. 3167-3178. 2000
- Reinhart G. , Mangelinck-Nöel N., Nguyen-Thi H., Schenk T., Gastaldi J., Billia B., Pino P., Härtwig J., Baruchel J. **Investigation of Columnar–Equiaxed Transition and Equiaxed Growth of Aluminium Based Alloys by X-Ray Radiography**. Materials Science and Engineering A, v. 413-414, pp. 384-388. 2005
- 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.. **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 dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys**, Metallurgical and Materials Transactions A, v.34A, pp. 995-1006, 2003B
- Rocha O. F. L.; Siqueira C. A.; Garcia A. **Análise teórico-experimental dos espaçamentos celulares na solidificação unidirecional da liga Sn-1Pb**, Anais do CBECIMAT/2000 (CD-ROM), Águas de São Pedro-SP, pp. 31301-31312, 2000.

- Rocha O. F. L.; Siqueira C. A.; Garcia A.. **Theoretical-Experimental analysis of the cellular/dendrite transition during unidirectional solidification of Sn-Pb alloys**, Materials Research, v. 5, n. 3, pp. 391-397, 2002.
- Rosa, D. M.; Spinelli, J. E.; Osório, W. R.; Garcia, A. **Effects of cell size and macrosegregation on the corrosion behavior of a dilute Pb-Sb alloy**. Journal of Power Sources v.162, pp.696-705, 2006.
- Rosa, D.M., Spinelli, J. E., Ferreira, I.L., Garcia, A., **Cellular growth during transient directional solidification Pb-Sb Alloys**, Journal of Alloys and Compounds, v. 422, pp.227-238, 2006
- Sá F.; Rocha O. F. L.; Siqueira C. A.; Garcia A.. **Espaçamentos dendríticos terciários na solidificação em condições de fluxo de calor transitório**, Anais do 10º Seminário de Metais não Ferrosos da ABM, São Paulo-Sp, pp. 207-216, 2002.
- Sá F.; Rocha O. F. L.; Siqueira C. A.; Garcia A. **The effect of solidification variables on tertiary dendrite arm spacing in unsteady-state directional solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys**. Materials Science and Engineering A, v. 373, pp. 131-138, 2004.
- Santos, G. A., Neto, C. M., Osório, W. R., Garcia, A., **Design of mechanical properties of a Zn27Al alloy based on microstructure dendrítica array spacing**, Materials and Design, v. 28, pp. 2425-2430, 2007
- Santos C. A.; Quaresma J. M. V.; Garcia A.; **Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold casting**, Journal of Alloys and Compounds, v. 319, pp. 174-186, 2001.
- Siqueira, C. A., Garcia, A. **Solidification Thermal Parameter Affecting the Columnar-to-Equiaxed Transition**, Metallurgical Transactions, v. 33A, 2002, pp.107

- Siqueira C. A.; Cheung N.; Garcia A.; **Solidification Thermal Parameters Affecting the Columnar-to-Equiaxed Transition**, Metallurgical and Materials Transaction A, v. 33, pp. 2107-2118, 2001.
- 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
- Somboonsuk K., Mason J.T., Trivedi R.; **Interdendritic Spacing: Part I. Experimental Studies**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 15, pp. 967-975, 1984.
- Spim J. A.; Garcia A.; **A modified network approach for modeling solidification of complex-shaped domains**, Numerical Heat Transfer – B, v. 38, pp. 75-92, 2000A
- 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, 2004.
- 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
- Sproules, E.S. and Duquette, D. J., **The mechanism of material removal in fretting** , Wear, v. 49, pp. 339-352 1978
- Suri, V. K.; El-Kaddah, N.; Berry, J. T. **Control of macrostructure in aluminum casting, Part i: determination of columnar/equiaxed transition for Al-4,5%Cu alloy**. AFS Transactions, v. 99, pp. 187-191, 1991.
- Tanaka, Toshiniro, Lida, Takamichi , **Application of a thermodynamic database to the calculation of surface tension for iron-base liquid alloys**, Steel Research 65 (1), pp. 21-28, 1994

- Tanaka, T., Hack, K., Iida, T., Hara, S., **Application of thermodynamic databases to the evaluation of surface tensions of molten alloys, salt mixtures and oxide mixtures**, Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques 87 (5), pp. 380-389, 1996
- Tanaka, T., Hack, K., Hara, S. **Use of thermodynamic data to determine surface tension and viscosity of metallic alloys**, MRS Bulletin 24 (4), pp. 45-50, 1999
- Tian, Y. S., Chen, C. Z.; Li, S. T.; Huo, Q. H. **Research progress on laser surface modification of titanium alloys'**, Applied Surface Science, v. 242, No. 1-2, pp. 177-184, 2005.
- 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.
- Tiller W. A.; **The redistribution of solute during the solidification of metals**, Acta Metallurgica, v. 6, pp. 428-437, 1953.
- Tobar, M.J., Amado, J.M., Álvarez, C., García, A., Varela, A., Yañez, A., **Characteristics of Triboalloy T-800 and t-900 coatings on steel substrates by laser cladding**, Surface & coatings technology, v. 202, pp.2297-2301, 2008
- Tomida, S., Nakata, K., Shibata, S., Zenkouji, I., Saji, S. **Improvement in wear resistance of hyper-eutectic Al-Si cast alloy by laser surface remelting**, Surface and Coatings Technology, v. 169-170, pp. 468-471, 2003.
- Trivedi R.; Interdendritic spacings. **A comparison of theory and experiment**, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984.

- Trivedi R.; Liu S.; Mazumber P.; Simsek E.; **Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0wt% Cu alloy system**, Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, pp. 309-320, 2001.
- 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.
- Voller, V. R.; Swaminathan, C. R.; **General source-based method for solidification phase change**, Numerical Heat Transfer, v. 19, pp. 175-189, 1991.
- Wan X.; Han Q.; Hunt J. D.; **Different growth regimes during directional dendritic growth**, Acta Materialia, v. 45, n. 10, pp. 3975-3979, 1997.
- Watkins, K. G., McMahon, M. A., Steen, W. M. **Microstructure and corrosion properties of laser surface processed aluminium alloys: a review**, Materials Science and Engineering A, v. 231, pp. 55-61. 1997.
- Yang S.; Huang W.; Lin X.; Su Y.; Zhou Y.; **On cellular spacing selection of Cu-Mn alloy under ultra-high temperature gradient and rapid solidification condition**, Scripta Materialia, v. 42, pp. 543-548, 2000.
- Young K. P.; Kirkwood D. H.; **The dendrite arm spacing of aluminium-copper 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
- Zimmermann, M., Carrard, M., Kurz, W. **Rapid solidification of Al-Cu eutectic alloy by laser remelting**, Acta Metallurgica et Materialia, v. 37, No. 12, pp. 3305-3313, 1989.

Zhou,L., Liu,G., Han,Z.,Lu, K., **Grain size effect on wear resistance of a nanostructured AISI 52100 steel.** Scripta Materialia, v. 58, pp.445-448, 2008

Zhuang, Y.X., Zhang, X.M., Zhu, L.H., Hu, Z.Q. **Eutectic Spacing and Faults of Directionally Solidified Al-Al<sub>3</sub>Ni Eutectic.** Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, pp. 37-39, 2001.

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

### **Teses**

Colaço, R., Villar, R., Comportamento ao desgaste abrasivo de ligas Fe-Cr-C processadas e desenvolvidas por laser. Lisboa, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa,.Tese de Doutorado, Lisboa-Portugal, 2001

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

Osório, W. R. R. Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al, Dissertação de Mestrado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 2000.

Quaresma J. M. V. Correlação entre condições de solidificação, microestrutura e resistência mecânica, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 1999

Rosa, D. M. Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM\_DEMA, Campinas, SP, 2007

Santos C. A. Influência das taxas direcionais de resfriamento na evolução da solidificação em sistemas metal/molde, Dissertação de Mestrado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo. 1997.

Spinelli, J.E., Influência da Convecção no Líquido nas variáveis térmicas e estruturais na solidificação descendente de ligas Sn-Pb, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas, 2005

### **Livros**

Callister Jr, W. D. - Materials Science and Engineering – An Introduction, New York, John Wiley & Sons, 1994.

Chalmers, B. – Principles of Solidification, McGraw-Hill, new York, 1964

Flemings, M.C., Solidification processing, Nova York: McGraw Hill, 1974

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

Kurz W. & Fisher D. J.; Fundamentals of Solidification, Trans Tech Publications. Switzerland, 1984/86/89/92.

### **Artigos Gerados desta Tese**

Manuel V. Canté , José E. Spinelli,IVALDO L. FERREIRA, Noé Cheung, and Amauri Garcia,  
Microstructural Development in Al-Ni Alloys Directionally Solidified under Unsteady-State  
Conditions. Metallurgical and Materials Transactions A, v.39 pp 1712 – 1726, July 2008

Manuel V. Canté, Kleber S. Cruz, José E. Spinelli, Noé Cheung, and Amauri Garcia,  
Experimental analysis of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al–Ni  
and Al–Sn alloys. Materials Letters, 61 pp. 2135–2138, 2007

Noé Cheung, Kleber S. Cruz, Manuel V. Canté, José E. Spinelli, Maria Clara F. Ierardi, Amauri  
Garcia, Numerical and experimental analysis of rapidly solidified laser remelted Al 5wt pct  
Ni surfaces. International Journal of Microstructure and Materials Properties (aceito)

Manuel V. Canté, José E. Spinelli, Noé Cheung, and Amauri Garcia, The Correlation between  
dendritic microstructure and mechanical properties of directionally solidified hypoeutectic  
Al-Ni alloys. Metals and Materials International (aceito)

Manuel V. Canté, José E. Spinelli, Noé Cheung, Nathalie Mangelinck-Noël and Amauri Garcia,  
SEM characterization of Al<sub>3</sub>Ni intermetallics and its influence on mechanical properties of  
directionally solidified hypoeutectic Al-Ni alloys. Materials Science Forum (aceito)

Manuel V. Canté, José E. Spinelli, Kleber S. Cruz, and Amauri Garcia, Primary Dendrite Arm  
spacing During Transient Directional Solidification of Al Alloys with Low Redistribution  
Coefficients. Materials Letters (submetido)