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

Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de Fluxo de Calor Transitório

Autor: Otávio Fernandes Lima da Rocha Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

04/03

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

Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de Fluxo de Calor Transitório

Autor: Otávio Fernandes Lima da Rocha Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Curso: Engenharia Mecânica Área de Concentração: Materiais e Processos

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

Campinas, 2003 S.P. – Brasil

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

TESE DE DOUTORADO

Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica e da Evolução da Morfologia Dendrítica na Solidificação Unidirecional em Condições de Fluxo de Calor Transitório

Autor: Otávio Fernandes Lima da Rocha Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Prof. Dr. Amauri Garcia, Presidente. Instituição: Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos Instituição: Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Profa. Dra. Célia Marina de A. Freire Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Prof. Dr. Francisco Cristóvão Lourenço Melo Instituição: Instituto Tecnológico de Aeronáutica – CTA

Prof. Dr. Carlos de Moura Neto Instituição: Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA Campinas, 18 de fevereiro de 2003

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Deus pela minha saúde e determinação, à minha amada esposa e grande companheira Vanise Paixão Sousa da Rocha, pela sua força e paciência, aos meus queridos filhos Arthur Fernandes Sousa da Rocha e Fernando Sousa da Rocha, à memória do meu avô e meu eterno amigo Raimundo Rocha quem deixou um vazio enorme aos que conheceram, quem tinha tanta luz e bondade.....o meu amor eterno, e aos meus pais Olivar Fernandes da Rocha e Elzanira de Jesus Lima da Rochacom muito amor e carinho.

Agradecimentos

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

A Deus pela minha saúde e determinação.

À minha esposa e aos meus filhos pelo apoio e compreensão e, sobretudo, pelo amor a mim concedido durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Amauri Garcia pelos seus ensinamentos, pela sua orientação e, sobretudo, pela dedicação, competência e amizade demonstradas durante a realização deste trabalho.

A FAPESP, pelo apoio financeiro dado aos projetos de pesquisa coordenados pelo Prof. Dr. Amauri Garcia.

À Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade de participar do programa de doutorado e concluí-lo com sucesso.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Pará e aos professores do curso de Materiais e Metalurgia pela minha liberação.

A SECTAM, pela bolsa concedida.

Aos meus amigos João Lobo Peralta, Ivaldo Leão e Evaldo Júlio Ferreira Soares pelo apoio e, sobretudo, pela paciência durante os anos de convivência em Campinas.

Aos amigos do Grupo de Pesquisa de Solidificação (GPS): Fernando Sá, José Eduardo, José Carlos, Carlos Alexandre, Cláudio Siqueira, Eduardo Sousa, Manoel Peres Diniz, Wislei Riuper, Noé Cheung.

Aos funcionários do Laboratório de Caracterização da FEM, Rita, Serginho, Claudinete e Jiomar, pela dedicação nos seus trabalhos.

Toda resposta divina depende do esforço humano!

Se o homem não cumpre com sua parte, a lei divina se sente impedida de cumprir a sua.....É imperioso que o homem mereça! Ninguém chega a lugar nenhum se não caminhar; ninguém conclui uma tarefa se não começá-la; ninguém alcança a vitória se desiste da luta.....

Resumo

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

Este trabalho desenvolve experimentos para determinar os parâmetros térmicos de solidificação (V_L, G_L e T) que afetam a transição celular/dendrítica durante a solidificação direcional ascendente em regime transitório de extração de calor em ligas binárias Sn-Pb, assim como para acompanhar a evolução do crescimento dendrítico em ligas hipoeutéticas Sn-Pb e Al-Cu. Um sistema de solidificação unidirecional vertical refrigerado à água foi utilizado. Foi realizada uma comparação entre os modelos teóricos que predizem espaçamentos celulares e dendríticos e os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Foi observado que os espaçamentos dendríticos primários e secundários diminuem com o aumento do teor de soluto para ligas Sn-Pb. Para ligas Al-Cu os espaçamentos primários mostraram-se independentes da composição e os espaçamentos secundários diminuem quando o teor de soluto é aumentado. Os modelos teóricos existentes na literatura que predizem espaçamentos dendríticos primários em condições transitórias de solidificação não geraram uma boa aproximação com os resultados experimentais obtidos para as ligas Sn-Pb e Al-Cu examinadas neste trabalho. Os valores teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários calculados a partir da equação de Bouchard-Kirkaldy representaram adequadamente os valores experimentais para ambos os sistemas metálicos. Propõe-se a inserção de uma expressão analítica para a velocidade de crescimento da isoterma liquidus e taxa de resfriamento nas equações dos modelos teóricos de crescimento celular e dendríticos ou nas equações experimentais obtidas, para estabelecer fórmulas empíricas capazes de determinar os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários em função dos parâmetros de solidificação como: temperatura de vazamento, tipo de molde e coeficiente de transferência de calor metal/molde.

Palavras chaves: Solidificação Unidirecional Transitória, Parâmetros Térmicos da Solidificação, Transição Celular/Dendrítica, Espaçamentos Celulares e Dendríticos, Modelos de Crescimento Celular e Dendrítico.

Abstract

ROCHA, Otávio Fernandes Lima, *Theoretical-Experimental Analysis of Cellular/Dendritic Transition and Dendritic Growth During Unsteady State Unidirectional Solidification*, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2003. Doctorate Thesis.

Experiments are conducted to determine the thermal solidification parameters affecting the cellular/dendritic transition during the upward unsteady-state directional solidification of hypoeutectic Sn-Pb alloys as well as to analyze the dendritic growth evolution of hypoeutectic Sn-Pb and Al-Cu alloys. A vertical water-cooled unidirectional solidification system is used in the experiments. A comparison between theoretical models that predict cellular and primary dendritic spacings with the experimental results generated in the present study have been carried out. It is observed that both primary and secondary spacings decrease with increasing solute content for Sn-Pb alloys. For Al-Cu alloys the primary spacing is found to be independent of composition, and secondary spacings decrease as the solute content is increased. The predictive theoretical models for primary spacings existing in the literature did not generate the experimental observations concerning the Sn-Pb and Al-Cu alloys examined in the present study. The theoretical Bouchard-Kirkaldy's equation relating secondary spacings with tip growth rate has generated adequately the experimental results for both metallic systems. It is proposed the insertion of analytical expressions for tip growth rate and cooling rate into the predictive model, or into the resulting experimental equations in order to establish empirical formulas permitting primary and secondary dendritic spacings to be determined as functions of unsteady-state

solidification parameters like: melt superheat, type of mold and transient metal/mold heat transfer coefficient.

Key words: Unsteady-State Unidirectional Solidification, Solidification Thermal Parameters, Cellular/Dendritic Transition, Cellular and Dendritic Spacings, Cellular and Dendritic Growth Models.

Indice

LISTA DE FIGURAS	xvi
LISTA DE TABELAS	xxviii
NOMENCLATURA	xxx
Capítulo 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Iniciais	1
1.2. Objetivos	5
Capítulo 2	7
2. PARÂMETROS TÉRMICOS DA SOLIDIFICAÇÃO	7
2.1. Considerações Iniciais	7
2.2. Análise Matemática da Solidificação	9

2.3. Modelo Analítico para Ligas Binárias	11
2.3.1. Velocidade de crescimento da isoterma liquidus (V_L)	17
2.3.2. Gradiente de temperatura (G _L)	18
2.3.3. Taxa de resfriamento (T)	19
2.3.4. Tempo local de solidificação (t_{SL})	19
2.4. Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h _i)	20
2.4.1. Determinação de h _i através do confronto teórico-experimental térmicos	de perfis 22
Capítulo 3	24
3. MICROESTRUTURA DE SOLIDIFICAÇÃO	24
3.1. Critérios de Análise da Instabilidade da Interface S/L	26
3.1.1. Quantificação do super-resfriamento constitucional (SRC)	26
3.1.2. Análise da perturbação interfacial	30
3.2. Formação da Microestrutura	33
3.2.1. Estruturas celulares de dendríticas	33
3.3. Leis de Crescimento Celular e Dendrítico	39

3.3.1. Espaçamentos celulares e dendríticos primários	40
3.3.1.1. Modelo de Okamoto e Kishitake (OK)	40
3.3.1.2. Modelo de Hunt (H)	41
3.3.1.3. Modelo de Kurz-Fisher (KF)	44
3.3.1.4. Modelo de Trivedi (T)	46
3.3.1.5. Modelo de Hunt-Lu (HL)	47
3.3.1.6. Modelo de Bouchard-Kirkaldy (BK)	48
3.3.2. Espaçamentos dendríticos secundários	53
3.3.3. Espaçamentos dendríticos terciários	59
Capítulo 4	
4. MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1. Equipamentos Utilizados	60
4.2. Materiais Utilizados	67
4.3. Procedimento Experimental para Determinação dos Parâmetros Térmicos	71
4.4. Procedimento Experimental para Caracterização Microestrutural: investigação transição celular/dendrítica e quantificação dos parâmetros estruturais ($\lambda_1 e \lambda_2$)	da 76

4.4.1. Investigação da transição celular/dendrítica	77
4.4.2. Quantificação de λ_1	78
4.4.3. Quantificação de λ_2	78
Capítulo 5	80
1	
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1. Considerações Iniciais	80
5.2. Determinação dos Parâmetros Térmicos	81
5.2.1. Coeficiente de transferência de calor metal/molde (h _i)	81
5.2.2. Determinação de V_L , T e G_L	90
5.3. Determinação da Transição Celular/Dendrítica e Correlação com os Térmicos	Parâmetros 109
5.4. Correlação entre Parâmetros Térmicos e Microstruturais (λ_1, λ_2)	118
Capítulo 6	176
	140
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	146
6.1. Conclusões	146

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

APÊNDICE

Lista de Figuras

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Morfologias da Interface de Crescimento na Solidificação de Composto Orgânico – CBr₄: (a) Celular, (b) Transição Celular/ Dendrítica e (c) Dendrítica [Garcia, 2001].

Figura 1.2. Representação esquemática de microestrutura de fundidos.

- Figura 2.1. Elemento de referência representativo do sistema metal/molde.
- Figura 2.2. Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.
- Figura 2.3. Sistema temperatura-distância superposto ao elemento de volume da Figura 2.1.
- Figura 2.4. Correspondência entre sistemas real e virtual na solidificação de ligas binárias. (Perfil térmico proposto por Garcia [1978, 2001]).
- Figura 2.5. Deslocamento da isoterma liquidus e solidus nos sistemas real e virtual. [Garcia, 2001].

- Figura 2.6. Ilustração esquemática dos modos de transferência de calor atuantes na interface metal/molde e do modelo equivalente de Newton.
- Figura 2.7. Representação esquemática do método experimental de determinação de h_i através do confronto de perfis térmicos experimentais e simulados. [Garcia, 2001].

- Figura 3.1. Indicação da região com super-resfriamento constitucional: (a) Perfil de acumulação de soluto à frente da interface S/L e (b) Perfil inverso de temperatura liquidus correspondente a região super resfriada constitucionalmente quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em 2.
- Figura 3.2. Balanço de massa na interface sólido/líquido.
- Figura 3.3. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SC grau de super-resfriamento; G_L gradiente térmico à frente da interface; V_L velocidade da interface e C₀ concentração de soluto.
- Figura 3.4. Formato da perturbação na interface S/L com comprimento de onda λ_{MS} .
- Figura 3.5. Configuração do desenvolvimento de uma interface celular.
- Figura 3.6. Condições para ocorrência de solidificação com morfologia celular: Liga Pb-0,01%Sb [Garcia, 2001].

- Figura 3.7. 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 instabilidades laterais.
- Figura 3.8. Esquema representativo de uma estrutura celular-dendrítica.
- Figura 3.9. Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do super-resfriamento constitucional [Garcia, 2001].
- Figura 3.10. Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt.
- Figura 3.11. Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumido por Hunt.
- Figura 3.12. Condições assumidas por Kurz-Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários.
- Figura 3.13. Variação do parâmetro M para ligas de alumínio [Garcia 2001].

- Figura 4.1.Fluxograma representativo dos passos de atividades executados durante o procedimento experimental deste trabalho. P posição da isoterma liquidus; V_L velocidade de deslocamento da isoterma liquidus; G_L gradiente de temperatura frente a isoterma liquidus; $\stackrel{\bullet}{\mathsf{T}}$ taxa de resfriamento.
- Figura 4.2. (a) Balança eletrônica (b) Cadinho de grafite e (c) Forno elétrico Tipo mufla.

Figura 4.3. Forno vertical refrigerado a água utilizado no processo de solidificação.

- Figura 4.4. Lingoteira de aço inoxidável e a chapa molde de aço carbono utilizadas na solidificação e obtenção dos lingotes resultantes.
- Figura 4.5. (a) Termopar acoplado a um plug-conector, (b) Sistema de aquisição de dados e (c) Software para processamento das temperaturas e fornecimento dos perfis térmicos.

Figura 4.6. Esquema do sistema de solidificação unidirecional vertical refrigerado à água.

Figura 4.7 – Diagrama de equilíbrio do sistema Sn-Pb.

- Figura 4.8. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Cu
- Figura 4.9. Esquema representativo das posições dos termopares no interior do metal em relação à base refrigerada.
- Figura 4.10. Esquema representativo para determinação de V_L e T.
- Figura 4.11. Representação esquemática ilustrando a localização de retirada dos corpos de provas do lingote para análise metalográfica
- Figura 4.12. Esquema representativo da técnica utilizada para quantificar os espaçamentos intercelulares e interdendríticos: (a) seção transversal de uma estrutura dendrítica para quantificação de λ_1 e (b) seção longitudinal de uma estrutura dendrítica para medição de λ_2 .
- Figura 4.13. Representação esquemática das três diferentes formas de distribuição dos espaçamentos dendríticos primários: (a) forma quadrada, (b) forma hexagonal e (c) ao acaso.

CAPÍTULO 5

- Figura 5.1. Fluxograma representativo de análises e discussões dos resultados.
- Figura 5.2 . Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Sn-Pb. T_L é a temperatura liquidus e T_V é a temperatura de vazamento.

Figura 5.3. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Sn-Pb.

Figura 5.4. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Sn-Pb.

Figura 5.5. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Sn-Pb.

- Figura 5.6. Coeficientes transitórios de transferência de calor para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde aço polido.
- Figura 5.7. Coeficientes transitórios de transferência de calor para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.
- Figura 5.8. Correlação entre as curvas que representam o comportamento de h_i para a liga Sn-5%Pb, solidificadas em dois diferentes sistemas de solidificação.

Figura 5.9. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Al-Cu.

Figura 5.10. Coeficientes transitórios de transferência de calor para ligas Al-Cu.

- Figura 5.11. Comportamento experimental da posição da isoterma liquidus com o tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.12. Comportamento experimental da posição da isoterma liquidus com o tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.

- Figura 5.13. Representação das curvas da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.14. Representação das curvas da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.
- Figura 5.15. Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e analítica) em função da posição para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.16. Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e analítica) em função da posição para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.17. Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e analítica) em função da posição para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.
- Figura 5.18. Correlação entre as curvas experimentais que representam a velocidade da isoterma liquidus em função da posição para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.19. Correlação entre as curvas experimentais que representam a velocidade da isoterma liquidus em função da posição para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.
- Figura 5.20. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e analítica) em função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb solidificadas, em molde de aço polido.
- Figura 5.21. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e analítica) em função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.

- Figura 5.22. Comportamento experimental da taxa de resfriamento (experimental e analítica) como função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.23. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e analítica) como função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.
- Figura 5.24. Correlação entre as curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento como função da posição para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.25. Correlação entre as curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento como função da posição para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.
- Figura 5.26. Comportamento experimental da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.27. Representação das curvas experimentais da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Al-Cu, solidificadas em molde aço polido.
- Figura 5.28. Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e analítica) em função da posição para ligas Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.29. Comportamento experimental da taxa de resfriamento (experimental e analítica) em função da posição da isoterma liquidus para ligas Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.30. Correlação entre as curvas experimentais que representam a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição para as ligas Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.

- Figura 5.31. Correlação entre as curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento em função da posição para as ligas Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.32. Microestruturas celulares resultantes para a liga Sn-1%Pb (molde polido): (a) seções transversal e longitudinal: P = 10 mm, λ₁ = 38 μm, V_L = 1,47 mm/s, G_L = 6,0 K/mm e T = 8,8 K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 20 mm, λ₁ = 53 μm, V_L = 0,89 mm/s, G_L = 3,0 K/mm e T = 2,7 K/s; (c) seção transversal: P = 40 mm, λ₁ = 86 μm, V_L = 0,54 mm/s, G_L = 1,53 K/mm e T = 0,84 K/s.
- Figura 5.33. Microestruturas celulares resultantes para a liga Sn-1,5%Pb (molde polido): (a) seções transversal e longitudinal: P = 10 mm, λ₁ = 25 μm, V_L = 1,0 mm/s, G_L = 6,1 K/mm e T = 6,3 K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 20 mm, λ₁ = 39 μm, V_L = 0,7 mm/s, G_L = 3,9 K/mm e T = 2,7 K/s; (c) seção transversal: P = 40 mm, λ₁ = 86 μm, V_L = 0,48 mm/s, G_L = 2,5 K/mm e T = 1,0 K/s.
- Figura 5.34. Microestruturas celulares resultantes para a liga Sn-2%Pb (molde polido): (a) seções transversal e longitudinal: P = 10 mm, λ_1 = 30 µm, V_L = 0,88 mm/s, G_L = 3,4 K/mm e $\stackrel{\bullet}{T}$ = 3,6 K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 30 mm, λ_1 = 58 µm, V_L = 0,53 mm/s, G_L = 1,78 K/mm e $\stackrel{\bullet}{T}$ = 0,94 K/s; (c) seção transversal: P = 70 mm, λ_1 = 92 µm, V_L = 0,35 mm/s, G_L = 1,0 K/mm e $\stackrel{\bullet}{T}$ = 0,37 K/s.
- Figura 5.35. Microestruturas celulares resultantes para a liga Sn-2,5%Pb (molde polido): (a) seções transversal e longitudinal: P = 5 mm, λ₁ = 38,7 μm, V_L = 1,0 mm/s, G_L = 6,6 K/mm e T = 5,2 K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 20 mm, λ₁ = 101,4 μm, V_L = 0,58 mm/s, G_L = 2,5 K/mm e T = 1,48 K/s; (c) seção transversal e

longitudinal : P = 50 mm, λ_1 = 163 µm, V_L = 0,4 mm/s, G_L = 1,34 K/mm e $\stackrel{\bullet}{T}$ = 0,54 K/s.

- Figura 5.36. Microestruturas resultantes para a liga Sn-3%Pb solidificada em molde de aço polido: (a) seções transversal e longitudinal: P = 20 mm, λ₁ = 52,94 μm, V_L = 0,58 mm/s, G_L = 2,5 K/mm e T = 1,48 K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 70 mm, λ₁ = 138 μm, V_L = 0,35 mm/s, G_L = 1,0 K/mm e T = 0,37 K/s;
- Figura 5.37. Microestrutura dendrítica resultante para a liga Sn-4%Pb solidificada em molde de aço polido: seções transversal e longitudinal: P = 70 mm, λ_1 = 135 µm, V_L = 0,35 mm/s, G_L = 1,0 K/mm e T = 0,37 K/s
- Figura 5.38. Microestruturas dendríticas resultantes para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde aço polido: (a) Sn-5%Pb, seções transversal e longitudinal: $P = 40 \text{ mm}, \lambda_1 = 95 \mu\text{m}, \lambda_2 = 42,6 \mu\text{m}, V_L = 0,38 \text{ mm/s}, G_L = 1,86 \text{ K/mm e } \dot{T} = 0,7 \text{ K/s};$ (b) Sn-15%Pb, seções transversal e longitudinal: $P = 40 \text{ mm}, \lambda_1 = 80,6 \mu\text{m}, \lambda_2 = 29 \mu\text{m}, V_L = 0,26 \text{ mm/s}, G_L = 1,36 \text{ K/mm}$ e $\dot{T} = 0,35 \text{ K/s};$ (c) Sn-30%Pb, seção transversal e longitudinal : $P = 50 \text{ mm}, \lambda_1 = 111 \mu\text{m}, \lambda_2 = 19 \mu\text{m}, V_L = 0,19 \text{ mm/s}, G_L = 0,37 \text{ K/mm}$ e $\dot{T} = 0,07 \text{ K/s}.$

Figura 5.39. Fator paramétrico $\eta = \left(\frac{G_L}{V_L}\right) \frac{1}{C_0}$ como função do teor de soluto C_0 e a morfologia resultante.

Figura 5.40. Microestruturas de solidificação para as ligas Sn-Pb solidificadas em molde de aço recoberto: (a) Sn-5%Pb, seções transversal e longitudinal: P = 15 mm, λ₁ = 74,8 μm, λ₂ = 56,5 μm, V_L = 0,31 mm/s, G_L = 1,8 K/mm e T = 0,57 K/s; (b) Sn-15%Pb, seções transversal e longitudinal: P = 5 mm, λ₁ = 49,3 μm, λ₂ = 29,2 μm, V_L

= 0,35 mm/s, $G_L = 2,4$ K/mm e $\mathring{T} = 0,82$ K/s; (c) Sn-30%Pb, seção transversal e longitudinal: P = 60 mm, $\lambda_1 = 117,5 \ \mu m, \ \lambda_2 = 29,5 \ \mu m, \ V_L = 0,18 \ mm/s,$ $G_L = 0,55$ K/mm e $\mathring{T} = 0,1$ K/s.

- Figura 5.41. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da posição para ligas Sn-Pb: (a) molde polido e (b) molde recoberto.
- Figura 5.42. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da posição para ligas Al-Cu.
- Figura 5.43. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para ligas Sn-Pb e Al-Cu.
- Figura 5.44. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.45. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura 5.46. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Al-Cu.
- Figura 5.47. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para ligas Al-Cu.
- Figura 5.48. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb solidificadas em molde de aço polido.

- Figura 5.49. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Al-Cu.
- Figura 5.50. Espaçamentos dendríticos secundários como função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-Pb e Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.
- Figura. 5.51. Espaçamentos celulares em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a) e em função da taxa de resfriamento (b).
- Figura 5.52. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para ligas Al-Cu (a) e Sn-Pb (b).
- Figura 5.53. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para as ligas Al-Cu (a) e Sn-Pb (b).
- Figura 5.54. Constante A da lei experimental, $\lambda_1 = A(\dot{T})^{-0.55}$, em função da composição da liga. O fator paramétrico $\eta = \left(\frac{G_L}{V_L}\right) \frac{1}{C_0}$ caracteriza as diferentes regiões estruturais.
- Figura 5.55. Comparação entre valores experimentais e teóricos dos espaçamentos celulares como uma função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para as ligas Sn-Pb, solidificadas em regime transitório de extração de calor.
- Figura 5.56. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-Pb, solidificadas em regime transitório de fluxo de calor.
- Figura 5.57. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-Pb, solidificadas em regime transitório de fluxo de calor.

- Figura 5.58. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-Cu, solidificadas em regime transitório de fluxo de calor.
- Figura 5.59. Comparação dos espaçamentos celulares experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário) para as ligas Sn-Pb.
- Figura 5.60. Comparação dos espaçamentos dendriticos primários experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário) para as ligas Sn-Pb.
- Figura 5.61. Comparação dos espaçamentos dendriticos primários experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário) para as ligas Sn-Pb.
- Figura 5.62. Comparação dos espaçamentos dendriticos primários experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário) para as ligas Al-Cu.
- Figura 5.63. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para as ligas Sn-Pb.
- Figura 5.64. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários teóricos e experimentais em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para as ligas Al-Cu.
- Figura 5.65. Representação do efeito da taxa de resfriamento nos espaçamentos celulares (a) e interdendríticos primários (b).

Lista de Tabelas

- Tabela 3.1. Modelos teóricos de crescimento celular e dendrítico primário (EDP).
- Tabela 3.2. Fator exponencial da lei de crescimento celular $\lambda_{\rm C} = {\rm C}({\rm G.V})^{-a}$ para vários sistemas metálicos em condições de fluxo de calor estacionário [Bouchard-Kirkaldy, 1997].
- Tabela 3.3. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico primário λ₁ = C (GV)^{-a} para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor estacionário [Bouchard-Kirkaldy, 1997].
- Tabela 3.4. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico $\lambda_1 = C(GV)^{-a}$ para várias ligas na solidificação em condições de fluxo de calor transitório [Bouchard-Kirkaldy, 1997].
- Tabela 3.5. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante K para diversas ligas metálicas [Garcia, 2001].
- Tabela 3.6. Modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários .

- Tabela 3.7. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = K (GV)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor estacionário. [Bouchard-Kirkaldy, 1997].
- Tabela 3.8. Fatores exponenciais das leis de crescimento dendrítico secundário $\lambda_2 = C (GV)^{-a}$ para várias ligas metálicas solidificadas em condições de fluxo de calor transitório [Bouchard-Kirkaldy, 1997].

CAPÍTULO 4

- Tabela 4.1. Composição química dos metais usados para preparação das ligas Sn-Pb e Al-Cu.
- Tabela 4.2. Propriedades termofísicas admitidas para os materiais analisados [Cahn, 1980; Bouchard-Kirkaldy, 1997; Quaresma, 1999; Karakaia e Thompson, 1988; Siqueira et al, 2002 e Siqueira, 2002].
- Tabela 4.3. Características físicas do molde de aço 1010 analisado [Siqueira et al, 2002].

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1. Coeficientes transitórios de transferência de calor.

Nomenclatura

Letras latinas

a, A, , b, c, C, d, L = constantes;

 a_1 , a_2 = fatores de calibração utilizados para corrigir os modelos de crescimento dendrítico de Bouchard-Kirkaldy;

 $b_{\rm S}$ = difusividade de calor do sólido [Ws^{1/2}/m².K];

 b_M = difusividade de calor do molde [Ws^{1/2}/m².K];

c = calor específico [J/kg.K];

 $c_S = calor específico do sólido [J/kg.K];$

c_{SL} = calor específico da zona pastosa [J/kg.K];

 c_L = calor específico do líquido [J/kg.K];

 $c_M = calor específico do molde [J/kg.K];$

C_L = concentração de soluto no líquido [%];

 C_{Li} = concentração de soluto no líquido na interface S/L;

C_o = concentração nominal da liga (soluto) [%];

C_S = concentração de soluto no sólido [%];

 C_{Si} = concentração de soluto no sólido na interface S/L [%];

 D_L = difusividade do soluto no líquido [m²/s]

e = espessura;

E_o = camada virtual do molde [m];

EDP = espaçamento dendrítico primário;

EDS = espaçamento dendrítico secundário;

 $f_{\rm S} =$ fração de sólido [%];

G = gradientes térmicos [K/m];

G_C = gradiente de composição no líquido [K/m];

 G_L = gradiente de temperatura no líquido [K/m];

 G_{SL} = gradiente de temperatura na zona pastosa [K/m];

 G_S = gradiente de temperatura no sólido [K/m];

 h_i = coeficiente de transferência de calor metal/molde [W/m².K];

k_o = coeficiente de partição de soluto [adimensional];

K = condutividades térmicas [W/m.K];

 K_L = condutividade térmica do líquido [W/m.K];

K_g = condutividade térmica do gás [W/m.K];

K_{SL} = condutividade térmica da zona pastosa [W/m.K];

 K_S = condutividade térmica do sólido [W/m.K];

l = comprimento medido entre a raiz e a ponta da dendrita [m];

L = calor latente do material [J/kg];

 L_V = calor latente do material na base volumétrica [J/m³];

L_o = camada virtual do sólido e zona pastosa [m];

m = raiz quadrada da razão entre as difusividades térmicas da zona pastosa e líquido [adimensional];

 m_L = inclinação da linha liquidus [K/%];

M = razão das difusividades de calor do sólido e do material do molde [adimensional];

n = raiz quadrada da razão entre as difuvidades térmicas do sólido e zona pastosa [adimensional];

N = raiz quadrada da razão entre as difusividades térmicas do sólido e do material do molde [adimensional];

r = raio [m];

R = raio da ponta da célula ou dendrita [m];

S = espessura solidificada [m];

SC = super-resfriamento constitucional $[m^2.\%/s.K]$;

S/L = representação da interface sólido/líquido;

S_o = camada virtual do sólido [m];

 S_L = posição da isoterma liquidus [m];

 $S_S = posição da isoterma solidus [m];$

t = tempo [s];

 t_{SL} = tempo local de solidificação [s];

T – temperatura [K];

 T_E = temperatura eutética [K];

T_F = temperatura de fusão [K];

T_I = temperatura hipotética da interface metal/molde no sistema virtual [K];

T_L = temperatura liquidus [K];

T_{Im} = temperatura de superfície molde [K];

T_{IS} = temperatura de superfície do metal [K];

T_S = temperatura solidus em condições de equilíbrio[K];

T_{SOL} = temperatura solidus de não equilíbrio [K];

T_o = temperatura ambiente [K];

 T_V = temperatura de vazamento [K];

 \mathbf{T} = taxa de resfriamento [K/s];

V = velocidade [m/s];

V_a = velocidade absoluta [m/s];

V_C = velocidade de instabilização da interface planar [m/s];

 V_{CR} = velocidade crítica [m/s];

 V_L = velocidade de deslocamento da isoterma liquidus [m/s];

x' = posição à frente da interface S/L [m];

Letras Gregas

- α = difusividade térmica [m²/s];
- α_L = difusividade térmica do líquido [m²/s];
- α_{s} = difusividade térmica do sólido [m²/s];
- α_{SL} = difusividade térmica da zona pastosa [m²/s];
- β_L = parâmetro da cinética de solidificação da isoterma liquidus [s/m];

 β_{s} = parâmetro da cinética de solidificação da isoterma solidus [s/m];

 Γ = coefficiente de Gibbs-Thomson [K.m];

 δ = tempo de surgimento da isoterma liquidus [s];

 ρ = densidade [kg/m³];

 ρ_L = densidade do metal líquido [kg/m³];

 ρ_{SL} = densidade da zona pastosa [kg/m³];

 $\rho_{\rm S}$ = densidade do líquido [kg/m³];

 $\Delta T = T_L - T_S$ = intervalo de solidificação em condições de equilíbrio [K];

 $\Delta T_{SL} = T_L - T_{SOL}$ = intervalo de solidificação fora do equilíbrio [K];

 $\Delta T_V = T_V - T_L$ = superaquecimento [K];

 θ_L = parâmetro da cinética de solidificação da isoterma liquidus [s/m²];

 θ_{s} = parâmetro da cinética de solidificação da isoterma solidus [s/m²];

 λ = espaçamentos intercelulares e interdendríticos [µm];

 $\lambda_{\rm C}$ = espaçamentos celulares [µm];

 λ_1 = espaçamentos dendríticos primários[µm];

 λ_2 = espaçamentos dendríticos secundários [µm];

 λ_3 = espaçamentos dendríticos terciários [µm];

 σ_{SL} = tensão superficial na interface sólido/líquido [J/m²];

 ϕ = constante de solidificação [adimensional];

 ϕ_1 = constante de solidificação relacionada com a isoterma liquidus [adimensional];

φ₂= constante de solidificação relacionada com a isoterma solidus [adimensional];

 $\frac{\partial T}{\partial t}$ = taxa de resfriamento [K/s];

 $\frac{\partial T}{\partial x}$ = gradiente de temperatura [K/m]

 η = fator paramétrico que define as condições de surgimento das microestruturas celulares e dendríticas nas ligas Sn-Pb [s.K/m².%].

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a modificação da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação que pode passar da forma plana típica dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas. A segregação de soluto ou do solvente provoca aumento dos seus teores frente à interface de solidificação que pode implicar em uma distribuição não uniforme dos mesmos no líquido, o que favorece a instabilidade da interface plana. O acúmulo de teor de soluto à frente desta interface, juntamente com condições térmicas favoráveis, conduzem a um fenômeno responsável pela instabilização da interface planar, que é conhecido como super-resfriamento constitucional. Assim, a rejeição de soluto e o seu acúmulo junto à interface sólido/líquido, a velocidade de solidificação (V_L), o gradiente de temperaturas (G_L) no líquido e o teor de soluto da liga são extremamente importantes para as transições microestruturais que ocorrem a partir da interface de solidificação.

Na solidificação em regime estacionário, os valores de V_L e G_L são controlados independentemente e condições operacionais artificiais podem ser produzidas para instabilizar a

interface planar. Nessas condições, se o valor de G_L/V_L é reduzido devido à diminuição do gradiente de temperatura no líquido e pela elevação da velocidade, por exemplo, a região super resfriada constitucionalmente é estendida e a instabilidade da interface planar é inevitável, e estruturas em formato de células surgem inicialmente. À medida que a razão G_L/V_L é reduzida as células anteriormente formadas começam a se desviar da forma circular original, típica de sua seção transversal, passando a apresentar uma configuração denominada de cruz de malta. Neste momento começa a ocorrer a transição celular/dendrítica até que o grau de instabilidade possa provocar a formação de estruturas que possam ser caracterizadas completamente como dendríticas. A Figura 1.1 mostra um esquema desta evolução microestrutural, bem como dos espaçamentos típicos que caracterizam as estruturas celulares e dendríticas.



Figura 1.1. Morfologias da interface de crescimento na solidificação de composto orgânico – CBr₄: (a) Celular, (b) Transição Celular/ Dendrítica e (c) Dendrítica [Garcia, 2001].

Por outro lado, em condições transitórias de extração de calor, a velocidade de solidificação e o gradiente térmico são interdependentes, não podem ser controlados e variam continuamente ao longo do processo, o que dificulta a análise da evolução das alterações microestruturais na interface S/L. Entretanto, é exatamente este tipo de evolução microestrutural que ocorre na grande maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação. Para estas condições, não existem trabalhos na literatura que analisem a transição celular/dendrítica. No entanto, a previsão da transição celular/dendrítica bem como uma melhor compreensão do crescimento dendrítico que se segue, é fundamental para o entendimento da formação da microestrutura de solidificação em condições de fluxo de calor transitório. Peças formadas com estruturas completamente celulares ou dendríticas apresentam parâmetros estruturais denominados espaçamentos intercelulares, interdendríticos primários e secundários, que, juntamente com os produtos segregados, porosidades, contornos de grão, etc, conforme representação esquemática da Figura 1.2 irão caracterizar um arranjo estrutural que será responsável pelas características mecânicas resultantes.



Figura 1.2. Representação esquemática de microestrutura de fundidos [Quaresma, 1999; Garcia 2001].

Espaçamentos dendríticos menores permitem uma distribuição mais homogênea de produtos de segregação, inclusões e poros que não possam ser completamente eliminados antes da solidificação. Recentemente, em trabalhos com ligas Al-Cu [Quaresma, 1998] e com ligas Zn-Al [Osório, 2000], mostrou-se que os limites de escoamento e de resistência à tração podem ser correlacionados com os espaçamentos dendríticos secundários e que aumentam com a diminuição deste parâmetro estrutural.

A literatura [Hunt, 1979; Hunt e Lu 1996; Bouchrad-Kirkaldy, 1997] mostra que os espaçamentos celulares e dendríticos diminuem com o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento. Portanto, sistemas de solidificação que favoreçam essas condições contribuem na obtenção de produtos de melhor resistência mecânica. Há um consenso na literatura quanto à influência do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos secundários, e que
indica uma diminuição deste parâmetro estrutural com o aumento do teor de soluto. Entretanto, existem controvérsias a respeito do efeito do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos primários. As pesquisas desenvolvidas para regime estacionário, a maioria delas para materiais orgânicos, afirmam que os espaçamentos dendríticos primários aumentam quando o teor de soluto é aumentado. No entanto, Sharp e Hellawel [1969] investigaram o efeito do teor de soluto em ligas Al-Cu e os resultados obtidos pelos autores mostram que os espaçamentos dendríticos primários são independentes de C_0 . Resultados contrários foram obtidos por Spittle e Lloyd [1979], que investigaram a influência de C_0 em ligas hipoeutéticas Pb-Sb solidificadas direcionalmente em condições transitórias de extração de calor, cujos resultados apresentam menores valores dos espaçamentos dendríticos primários para maiores concentrações de soluto. Esses resultados contrariam as análises teóricas/experimentais de Okamoto e Kishitake [1975], nas quais o espaçamento primário aumenta quando o teor de soluto é aumentado.

A importância dos espaçamentos celulares e dendríticos para as características mecânicas do produto solidificado incentivou pesquisas no sentido do desenvolvimento de leis de crescimento dendrítico em função dos parâmetros térmicos de solidificação. Dos modelos descritos na literatura que predizem espaçamentos celulares e dendríticos primários [Okamoto e Kishitake, 1975, Hunt, 1979; Kurz e Fisher, 1980, 1981; Trivedi, 1984; Hunt-Lu, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997] e secundários [Kurz-Fisher, 1984, 1992; Feurer, 1977; Mortensen, 1991; Bouchard-Kirkaldy, 1997], somente os desenvolvidos por Hunt-Lu (espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários) são aplicáveis à condições de extração de calor em regime transitório, enquanto os demais são desenvolvidos para regime estacionário. Entretanto, o modelo de Hunt-Lu, embora comprovado em trabalhos experimentais de crescimento em regime estacionário, ainda não foi testado para condições transitórias de solidificação.

1.2. Objetivos

Considerando que a previsão da transição celular/dendrítica, bem como uma melhor compreensão do crescimento dendrítico que se segue, é fundamental para o entendimento da formação da microestrutura de solidificação em condições de fluxo de calor transitório, este trabalho é planejado no sentido de desenvolver uma análise teórico-experimental para a qual são estabelecidos os seguintes objetivos:

1. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando um dispositivo refrigerado à água e ligas dos sistemas binários Sn-Pb e Al-Cu com diferentes teores de soluto;

2. Determinação dos coeficientes transitórios de transferência de calor metal/molde para as ligas do sistema Sn-Pb e Al-Cu analisadas experimentalmente, através da aplicação do Método do Confronto de Perfis Térmicos Teóricos (simulados numericamente via computador) e Experimentais;

3. Determinação dos parâmetros térmicos da solidificação (V_L , G_L e T) a partir dos registros térmicos experimentais e comparação dos mesmos com as previsões teóricas de um modelo analítico exato que analisa a evolução da solidificação unidirecional em regime transitório de extração de calor;

4. Investigação da transição celular/dendrítica para ligas do sistema Sn-Pb e a sua correlação com os parâmetros térmicos da solidificação transitória, no sentido de determinar um fator paramétrico que possa caracterizar o campo de microestruturas celulares e dendríticas, assim como a faixa de transição;

5. Caracterização experimental das microestruturas resultantes e quantificação dos seguintes parâmetros microestruturais para ligas Sn-Pb e Al-Cu: espaçamentos intercelulares e interdendríticos primários e secundários, empregando-se técnicas metalográficas;

6. Correlação dos parâmetros microestruturais experimentais (espaçamentos celulares, dendríticos primários e secundários) com os parâmetros térmicos de solidificação, para as ligas Sn-Pb e Al-Cu, e determinação de equações experimentais de crescimento;

7. Investigação da influência do teor de soluto nos espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários para ligas Sn-Pb e Al-Cu em regime transitório de extração de calor;

8. Validação dos modelos teóricos de crescimento celulares e dendríticos primários e secundários, previstos na literatura para regimes estacionário e transitório com os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Proposição de inserção de expressões analíticas de parâmetros térmicos ou nos modelos teóricos validados ou nas equações experimentais, no sentido de gerar expressões que permitam correlacionar espaçamentos celulares e dendríticos em função de parâmetros térmicos da solidificação transitória como: superaquecimento do metal líquido; tipo do molde utilizado e coeficientes transitórios de transferência de calor metal/molde.

Capítulo 2

2. PARÂMETROS TÉRMICOS NA SOLIDIFICAÇÃO

2.1. Considerações Iniciais

A solidificação de materiais pode ser considerada fundamentalmente como um processo de transferência de calor em regime transitório. A transformação liquido/sólido é acompanhada por liberação de energia térmica, com uma fronteira móvel separando as duas fases de propriedades termofísicas distintas. A análise da transferência de calor na solidificação apresenta essencialmente dois objetivos: a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/molde e a determinação da cinética da solidificação. Para melhor compreender essa análise a Figura 2.1 apresenta um esquema ilustrativo de uma situação física de solidificação de um lingote mostrando um elemento de referência, conforme mostra a Figura 2.2.



Figura 2.1. Elemento de referência representativo do sistema metal/molde.

O elemento de referência indicado na Figura 2.1 está representado esquematicamente pela Figura 2.2, que mostra em detalhe os modos de transferência de calor presentes: condução térmica no metal e no molde; transferência newtoniana na interface metal/molde; convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o meio ambiente.



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

Nas operações de fundição ou lingotamento, a utilização de diferentes tipos de molde permite que alguns desses modos transitórios de transferência de calor possam ser desprezados no cômputo global da energia térmica transferida. Pode-se, por exemplo, dimensionar moldes metálicos ou coquilhas de tal forma que absorvam todo o calor transferido até o final da solidificação, ou que apenas eleve sua temperatura externa nos instantes finais do processo, tornando a troca de calor com o meio ambiente inexpressiva. Esses moldes são conhecidos como semi-infinitos, não evidentemente pelo aspecto dimensional, mas sim pelo fato de não necessitarem trocar calor com o ambiente para viabilizar completamente a solidificação. Esses moldes não são viáveis economicamente na industria de fundição, já que envolvem um volume grande de material na sua confecção, em relação ao volume da peça a ser produzida. Já os moldes refrigerados têm a sua temperatura externa mantida constante pela ação do fluido de refrigeração, que é introduzido no circuito de refrigeração em condições de fluxo contínuo durante o processo. No outro extremo, encontram-se os moldes refratários, como os moldes de areia, que permitem uma maior flexibilização na fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, mas não são bons absorvedores de calor, o que permite algumas simplificações na análise de fluxo de energia térmica.

2.2. Análise Matemática da Solidificação

A análise matemática de calor durante o processo de solidificação tem dois objetivos principais: as determinações da distribuição de temperaturas no sistema material/substrato (metal/molde) e da velocidade de transformação líquido/sólido representada pela taxa de deslocamento da fronteira de solidificação. Do ponto de vista matemático, o tratamento formal do problema apresenta complexidade considerável, causada principalmente pela contínua geração de calor latente na interface sólido/líquido e pelo movimento dessa fronteira que torna o problema não-linear. A abordagem de situações reais de fundição e lingotamento apresenta ainda uma complicação extra, que consiste em considerar transferência newtoniana entre o metal e o molde. Existem vários métodos que são utilizados na busca de soluções para o problema e que podem, de forma geral, ser sintetizados em: modelos analíticos; abordagens experimentais e métodos numéricos. Problemas unidimensionais de transferência de calor na solidificação podem ser resolvidos pelos três métodos mencionados, mas problemas de natureza multidimensional exigem uma solução por métodos numéricos.

A Figura 2.3 apresenta, como exemplo, um sistema de coordenadas de temperaturadistância que representa o elemento de volume do sistema metal/molde da Figura 2.1. Esse elemento esquematiza o comportamento do sistema como um todo. Embora simplificações matemáticas não sejam incorporadas, o desenvolvimento de soluções analíticas exatas exige a introdução de hipóteses simplificadoras de caráter físico. Garcia e Prates [1978] desenvolveram um modelo analítico exato para metais puros e ligas eutéticas, que se solidificam a uma única temperatura. Os autores consideram as seguintes simplificações durante o desenvolvimento do modelo:

- a) o fluxo do metal é unidimensional, com metal e molde considerados semi-infinitos;
- b) a resistência térmica da interface metal/molde é representada por um coeficiente de transferência de calor metal/molde;
- c) o metal solidifica-se com uma interface sólido/líquido macroscopicamente plana;
- d) o metal líquido encontra-se inicialmente a uma temperatura T_V, não muito acima da temperatura de fusão, como ocorre usualmente na prática, de modo que a convecção no líquido é desprezada sendo considerado apenas o fluxo por condução; e
- e) as propriedades termofísicas do metal sólido, metal líquido e do molde permanecem constantes durante o processo de solidificação.



Figura 2.3. Sistema temperatura-distância superposto ao elemento de volume da Figura 2.1.

A análise da Figura 2.3 e das hipóteses assumidas por Garcia e Prates [1978] mostra que a equação de Fourier para condição unidimensional de calor em regime transitório poderia ser utilizada de forma exata na solução do problema, caso a transferência newtoniana na interface

metal/molde não provocasse um descontinuidade abrupta no perfil de temperaturas (T_{iS} para T_{im}, conforme mostra a Figura 2.3). Somente a existência de um contato perfeito entre o metal e molde permitiria uma distribuição contínua de temperaturas no sistema em questão, o que não ocorre na grande maioria das condições reais de solidificação. Para contornar esse fenômeno Garcia e Prates [1978] admitiram, como hipótese adicional, a resistência de caráter newtoniano como equivalente a duas parcelas de resistências térmicas virtuais. O modelo matemático em questão encontra-se completamente detalhado em literatura recente [Garcia, 2001].

2.3. Modelo Analítico para Ligas Binárias

Um modelo de transferência de calor [Garcia, 1983/1984/2001], que descreve a distribuição da temperatura e as posições das isotermas liquidus e solidus com o tempo na solidificação unidirecional de ligas binárias será aplicado para determinar as expressões da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V_L), gradiente de temperatura frente a essa isoterma (G_l) e da taxa de resfriamento (T). O modelo em questão trata do movimento simultâneo de duas fronteiras, as isotermas liquidus e solidus, entre as quais o calor latente é gradativamente liberado, e é uma extensão de um outro modelo desenvolvido por Garcia e Prates [1978] para metais puros e ligas eutéticas, nos quais à frente de solidificação é caracterizada como plana. O presente modelo emprega uma técnica matemática que substitui a resistência Newtoniana na interface metal/molde por uma camada equivalente de material em um sistema virtual. Isso é assumido que essa resistência interfacial é representada por um coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i). Durante a solidificação unidirecional do lingote, as fronteiras na ponta e raiz da dendrita são consideradas simultaneamente (isotermas liquidus e solidus, respectivamente). A Figura 2.4 apresenta as camadas virtuais assumidas por Garcia e Prates [1978], quais sejam: camada virtual do molde (E_0), camada virtual de sólido (S_0) e camada virtual de sólido e zona pastosa (L₀). Isso permite considerar, portanto, como perfeito o contato entre metal a ser solidificado e o molde. Nessas condições, pode-se determinar por condução todo o calor retirado do sistema esquematizado pela Figura 2.4, o que permite analisar a solidificação pela Equação de Fourier para condução de calor em regime transitório, conforme mostra a Equação 2.1.



Figura 2.4. Correspondência entre sistemas real e virtual na solidificação de ligas binárias. (Perfil térmico proposto por Garcia [1978, 2001]).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$
(2.1)

onde $\alpha = K/c\rho$ é a difusividade térmica, K, c e ρ são respectivamente a condutividade térmica, o calor específico e a densidade do metal.

A mistura de sólido e líquido contida entre as isotermas solidus e liquidus dá nome a essa região de zona pastosa, e na qual, para efeito de cálculo, a condutividade térmica e a densidade

serão consideradas uma média aritmética dessas propriedades no metal sólido e metal líquido e a liberação do calor latente dentro desse intervalo de solidificação é realizada através de um ajuste no calor específico, ou seja [Garcia, 1984, 2001]:

- para T > T_L temos: K_L, ρ_L e c_L; (2.2)
- para $T_{SOL} < T < T_L$ temos: $K_{SL} = (K_S + K_L)/2$; (2.3)

$$\rho_{\rm SL} = (\rho_{\rm S} + \rho_{\rm L})/2;$$
 (2.4)

$$c_{SL} = c_L + L/(T_L - T_{Sol});$$
 (2.5)

• para T<T_{Sol}, tem-se: K_S, ρ_S e c_S (2.6)

onde K é a condutividade térmica, ρ é a densidade, c é o calor específico, T_{SOL} e T_L são, respectivamente, as temperaturas solidus de não equilíbrio e liquidus e, finalmente, o subíndice $_{SL}$ representa a zona pastosa compreendida entre o início da solidificação à temperatura liquidus e seu final à temperatura solidus.

A equação básica de Fourier (Equação 2.1) para análise de condução de calor aplicada à fluxo unidimensional é exatamente empregada no sistema virtual metal/molde, e a solução obtida nesse sistema pode ser transladada para o sistema real através de relações simples.

O modelo tem sido detalhado em artigos publicados recentemente e validado através de resultados experimentais obtidos por meio da solidificação unidirecional das ligas Al-Cu [Quaresma et al, 2000] e Zn-Al [Osório e Garcia, 2002] e Siqueira et al [2002] e Rocha et al [2003], ambos para ligas Sn-Pb e Al-Cu. A seguir a descrição do modelo em questão:

(a) Cinética de solidificação:

Deslocamento da isoterma solidus:

$$t = \frac{S_{s}^{2}}{4\alpha_{s}\phi_{1}^{2}} + \frac{L_{0}}{2\alpha_{s}\phi_{1}^{2}}S_{s} + \frac{\left(L_{0}^{2} - S_{0}^{2}\right)}{4\alpha_{s}\phi_{1}^{2}},$$
(2.7)

onde, t é o tempo, S_S é a posição da isoterma solidus em relação a interface metal/molde, α_S é difusividade térmica do sólido, ϕ_1 é a constante de solidificação vinculada ao deslocamento da isoterma em questão, S_0 é a camada virtual do sólido e L_0 é a camada virtual de sólido e zona pastosa.

Deslocamento da isoterma liquidus:

$$t = \frac{S_{L}^{2}}{4\alpha_{SL}\phi_{2}^{2}} + \frac{L_{0}S_{L}}{2\alpha_{SL}\phi_{2}^{2}},$$
(2.8)

onde S_L é a posição da isoterma liquidus em relação a interface metal/molde, α_{SL} é a difusividade térmica da zona pastosa e ϕ_2 é a constante de solidificação vinculada ao deslocamento da isoterma em questão.

Verifica-se, portanto, pelas equações (2.7) e (2.8) que as isotermas solidus e liquidus deslocam-se com velocidades diferentes. À medida que a solidificação progride as mesmas vão se afastando uma da outra, conforme mostrado na Figura 2.5.

Distribuição de temperaturas no molde (T_M) :

$$T_{M} = T_{0} + \frac{M(T_{SOL} - T_{0})}{M + erf(\phi_{1})} \left[1 + erf\left(N\phi_{1}\frac{x - E_{0}}{S_{s} + L_{0}}\right) \right],$$
(2.9)

onde, M é razão das difusividades de calor do sólido $[b_S=(K_Sc_S\rho_S)^{1/2}]$ e do material do molde $[b_M=(K_Mc_M\rho_M)^{1/2}]$, isto é, M= b_S/b_M , N é a raiz quadrada da razão entre as difusividades térmicas do sólido e do material do molde, isto é, N= $(\alpha_S/\alpha_M)^{1/2}$, E₀ é a camada do molde no sistema virtual, T₀ é temperatura ambiente e "x" é a posição no metal em relação a interface metal/molde.



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

Distribuição de temperaturas no sólido ($T_{Sólido}$):

$$T_{\text{Sólido}} = T_0 + \frac{\left(T_{\text{SOL}} - T_0\right)}{M + \operatorname{erf}(\phi_1)} \left[M + \operatorname{erf}\left(\phi_1 \frac{x + E_0}{S_s + L_0}\right) \right]$$
(2.10)

Distribuição de temperaturas na zona pastosa (T_{SL}) :

$$T_{SL} = T_L - \frac{\left(T_L - T_{SOL}\right)}{\operatorname{erf}(\phi_2) - \operatorname{erf}(n\phi_1)} \left[\operatorname{erf}(\phi_2) - \operatorname{erf}\left(\phi_2 \frac{x + L_0}{S_S + L_0}\right)\right] , \qquad (2.11)$$

onde n é a raiz quadrada da razão entre as difusividades térmicas do sólido e zona pastosa, isto é, $n=(\alpha_S/\alpha_{SL})^{1/2}$.

Distribuição de temperaturas no líquido ($T_{Líquido}$):

$$T_{Liquido} = T_{V} - \frac{\left(T_{V} - T_{L}\right)}{1 - \operatorname{erf}(m\phi_{2})} \left[1 - \operatorname{erf}\left(m\phi_{2}\frac{x + L_{0}}{S_{S} + L_{0}}\right) \right], \qquad (2.12)$$

onde m é raiz quadrada da razão entre as difusividades térmicas da zona pastosa e liquido, isto é, m= $(\alpha_{SL}/\alpha_L)^{1/2}$ e T_V é temperatura de vazamento.

Por meio das equações de (2.10) a (2.12) pode-se calcular a distribuição de temperaturas em qualquer posição no molde, no metal sólido, na zona pastosa e no líquido e em qualquer instante do processo de solidificação. Através do balanço térmico nas interfaces sólido/zona pastosa e zona pastosa/líquido, as constantes $\phi_1 e \phi_2$ que estão vinculadas nas formulações matemáticas, permite que as mesmas sejam calculadas pela solução simultânea das seguintes equações:

$$\frac{(T_{L} - T_{SOL})}{\operatorname{erf}(\phi_{2}) - \operatorname{erf}(n\phi_{1})} = \frac{K_{S} \exp[(n^{2} - 1)\phi_{1}^{2}]}{K_{SL}n[M + \operatorname{erf}(\phi_{1})]} (T_{SOL} - T_{0}); e$$
(2.13)

$$\frac{(T_{L} - T_{SOL})}{erf(\phi_{2}) - erf(n\phi_{1})} = \frac{K_{L}mexp[(1 - m^{2})\phi_{2}^{2}]}{K_{SL}[1 - erf(m\phi_{2})]}(T_{V} - T_{LIQ})$$
(2.14)

As camadas virtuais, S_0 , L_0 e E_0 , que se equivalem à resistência newtoniana do sistema real, podem ser expressas como uma função do coeficiente de transferência de calor e são, respectivamente, dadas pelas seguintes equações:

$$S_{0} = \frac{2K_{S}\phi_{1}(T_{SOL} - T_{0})}{\sqrt{\pi}\exp(\phi_{1}^{2})[M + erf(\phi_{1})](T_{L} - T_{0})h_{i}};$$
(2.15)

$$L_{0} = \frac{\phi_{2}}{n\phi_{1}}S_{0}; e$$
 (2.16)

$$E_0 = \frac{S_0}{N}$$
(2.17)

As equações de (2.7) a (2.17) definem completamente a solução, e podem ser utilizadas na análise da solidificação unidirecional de qualquer material que solidifique em um intervalo de temperaturas.

As equações (2.7) e (2.8) podem ser simplificadas para as seguintes formas, respectivamente:

$$t = \theta_{\rm S} S_{\rm S}^{\ 2} + \beta_{\rm S} S_{\rm S} + \delta, \tag{2.18}$$

onde δ é o tempo transcorrido até o surgimento da isoterma solidus no início do processo.

$$t = \theta_L S_L^2 + \beta_L S_L \tag{2.19}$$

2.3.1. Velocidade de crescimento da isoterma liquidus (VL)

A velocidade de crescimento da isoterma liquidus pode ser definida pelo inverso da derivada da equação (2.19), conforme mostra a equação (2.20).

$$V_{L} = \frac{1}{2\theta_{L}S_{L} + \beta_{L}} = \frac{2.\alpha_{SL}\phi_{2}^{2}}{S_{L} + L_{0}}$$
(2.20)

A introdução das equações (2.15) e (2.16) na equação (2.20) permite obter a seguinte expressão para a velocidade:

$$V_{L} = \frac{2\alpha_{SL}\phi_{2}^{2}}{\left[\frac{2K_{S}\phi_{2}(T_{SOL} - T_{0})}{n\sqrt{\pi}(T_{L} - T_{0})\exp(\phi_{1}^{2})[M + erf(\phi_{1})]h_{i}}\right] + S_{L}}$$
(2.21)

2.3.2. Gradiente de temperatura (G_L)

Os gradientes térmicos na zona pastosa e no líquido junto à isoterma liquidus podem, respectivamente, serem definidos pelas derivadas das equações (2.11) e (2.12), isto é:

$$G_{SL} = \left(\frac{\partial T_{SL}}{\partial x}\right) = \frac{2\phi_2(T_L - T_{SOL})}{\sqrt{\pi} \left[erf(\phi_2) - erf(n\phi_1) \right] exp(\phi_2)^2 (S_L + L_0)} , e$$
(2.22)

$$G_{L} = \left(\frac{\partial T_{L}}{\partial x}\right) = \frac{2m\phi_{2}(T_{V} - T_{L})}{\sqrt{\pi}\left[1 - \operatorname{erf}(m\phi_{2})\right]\exp(m\phi_{2})^{2}(S_{L} + L_{0})}$$
(2.23)

Pela introdução das equações (2.15) e (2.16) nas equações (2.22) e (2.23) tem-se, respectivamente:

$$G_{SL} = \left(\frac{\partial T_{SL}}{\partial x}\right) = \frac{4\alpha_L \phi_2 (T_L - T_{SOL})}{\sqrt{\pi} [erf(\phi_2) - erf(n\phi_1)] exp(\phi_2)^2} V_L, e$$
(2.24)

$$G_{L} = \left(\frac{\partial T_{L}}{\partial x}\right) = \frac{4\alpha_{L}m\phi_{2}(T_{V} - T_{L})}{\sqrt{\pi}\left[1 - \operatorname{erf}(m\phi_{2})\right]\exp(m\phi_{2})^{2}}V_{L}$$
(2.25)

2.3.3. Taxa de resfriamento (T)

A taxa de resfriamento (T) junto à isoterma liquidus é definida pela derivada da temperatura liquidus com o tempo, isto é:

$$\overset{\bullet}{\mathbf{T}} = \frac{\partial \mathbf{T}_{\mathrm{L}}}{\partial \mathbf{t}} = \left(\frac{\partial \mathbf{T}_{\mathrm{L}}}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=\mathbf{S}_{\mathrm{L}}} \left(\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{t}}\right)_{\mathbf{x}=\mathbf{S}_{\mathrm{L}}},$$
(2.26)

onde $\frac{\partial T_L}{\partial x}$ e $\frac{\partial x}{\partial t}$ são, respectivamente, o gradiente de temperatura junto a isoterma liquidus e a velocidade de crescimento desta isoterma. Logo:

$$\mathbf{\dot{T}} = \mathbf{G}_{\mathrm{L}} \mathbf{V}_{\mathrm{L}}$$
(2.27)

Substituindo o valor de G_{L_1} definido na equação (2.25) na Equação (2.27), obtém-se:

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

É definido como a diferença entre o tempo de passagem da isoterma solidus e o tempo de passagem da isoterma liquidus por um determinado ponto da peça em solidificação. Assim sendo, esse parâmetro é determinado pela diferença entre as Equações (2.18) e (2.19), conforme mostra a Equação (2.29). No caso de considerar que os parâmetros térmicos do processo de solidificação podem ser obtidos pela condição de frente plana de solidificação, caso dos metais puros, ligas eutéticas e ligas binárias, cujo intervalo de solidificação não seja significativamente amplo (abordagem simplificadora, Santos [1997]; Quaresma [1999]; Osório [2000]; Garcia [2001]), t_{SL} pode ser obtido por meio da forma aproximada mostrada pela Equação (2.30), isto é: $t_{SL}=(\alpha_S-\alpha_L)S_S^2+(\beta_S-\beta_L)S_S+\delta$, ou (2.29)

$$t_{\rm SL} = \frac{\Delta T_{\rm SL}}{\dot{T}}, \qquad (2.30)$$

onde $\Delta T_{SL}=T_L-T_{Sol}$ é o intervalo de solidificação para condições fora do equilíbrio e $\stackrel{\bullet}{T}$ é a taxa de resfriamento.

2.4. Determinação do Coeficiente de Transferência de Calor Metal/Molde (h_i)

O metal líquido ao ser vazado em um molde entra em contato com as suas paredes e, na interface metal/molde, surge uma resistência de contato conhecida como newtoniana, que é decorrente de vários fatores dentre os quais: a afinidade físico-química entre material do molde e material a ser solidificado não é perfeita e como conseqüência o molhamento da parede interna do molde pelo líquido não é completo; a rugosidade interna,conferida pela usinagem de acabamento, gera uma microgeometria que propicia o surgimento de poucos pontos de contato por regiões de separação física material/molde; o uso de lubrificante para facilitar a desmoldagem proporciona a formação de uma película de separação entre material e molde; finalmente, a contração de solidificação (para materiais que contraem ao solidificar-se), que provoca uma separação entre o molde e metal e solidificado. Nessas condições, a transferência de calor na interface metal/molde dá-se por condução pelos pontos de contato e através dos gases aprisionados pelos espaços criados, e também por convecção e radiação entre as duas superfícies separadas. A Figura 2.6. apresenta esquematicamente os efeitos da resistência newtoniana bem como os modos de transferência de calor existentes na interface metal/molde e o modelo equivalente de Newton.

O modelo equivalente de Newton admite que as superfícies de contato metal/molde são perfeitamente planas e separadas por uma distância "e", sendo esse espaço de separação preenchido por um determinado gás. Nessas condições, o fluxo de calor do material para o molde, nessa interface, é dado por:

$$q_{\rm N} = \frac{K_{\rm g}}{e} (T_{\rm iS} - T_{\rm im}), e$$
 (2.31)

$$q_{\rm N} = h_{\rm i}(T_{\rm iS} - T_{\rm im}),$$
 (2.32)

onde, T_{iS} e T_{im} são, respectivamente, as temperaturas de superfícies do metal solidificado e do molde, K_g é a condutividade térmica do gás, e h_i é o coeficiente de transferência de calor metal/molde. Esse coeficiente deve ser necessariamente determinado de forma experimental para cada sistema metal/molde.



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

Portanto, o coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) inserido na equação (2.21), é de fundamental importância na modelagem matemática do processo de solidificação. Logo, torna-se oportuno a análise das metodologias aplicadas para a sua determinação que segundo a literatura [Garcia e Prates, 1978; Garcia, Clyne e Prates, 1979; Garcia e Clyne, 1983; Caram e Garcia, 1995; Santos et al, 2001; Garcia, 2001] são quatro, quais sejam:

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

Neste trabalho será utilizada esta última técnica, que é sintetizada a seguir:

2.4.1. Determinação de hi através do confronto teórico-experimental de perfis térmicos

O método do confronto teórico experimental de perfis térmicos é uma forma indireta de determinação de h_i. Consiste em mapear experimentalmente as temperaturas em determinados pontos do molde e do metal ao longo da solidificação e, posteriormente, confrontar os perfis de temperatura ou curvas de resfriamento experimentais com as curvas teóricas simuladas através de um modelo numérico de solidificação, que tenha sido prévia e devidamente aferido. Um modelo numérico de solidificação, aplicando o método de diferenças finitas (MDF), desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa de Solidificação da Unicamp (GPS), é utilizado para obtenção da curvas teóricas. O respectivo modelo encontra-se detalhado no trabalho desenvolvido por Santos et al, [2001].

A Figura 2.7 ilustra uma seqüência deste procedimento, onde é mostrada a possibilidade da determinação tanto de valores médios de h_i quanto de valores variáveis com tempo. Esse método de determinação de h_i, em função da maior disponibilidade de ferramentas e de facilidades computacionais, é extremamente conveniente, principalmente quando se dispõe de um sistema de aquisição de dados para a monitorizarão experimental de temperaturas.



Figura 2.7. Representação esquemática do método experimental de determinação de h_i, através do confronto de perfis térmicos experimentais e simulados. [Garcia, 2001].

Capítulo 3

3. MICROESTRUTURAS DE SOLIDIFICAÇÃO

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a modificação da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação. Pode-se modificar da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas, em decorrência dos parâmetros térmicos do sistema metal/molde durante a solidificação. O soluto ou o solvente são segregados nesta interface, o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface e provocando sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido, promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade conhecido na literatura como super-resfriamento constitucional. Ao perfil de acumulação de soluto no líquido corresponderá a 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 3.1 (b), que apresenta uma região sombreada onde o líquido à frente da interface encontra-se a temperaturas reais (T_{R2}), abaixo do perfil de temperatura 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 3.1 (b).



Figura 3.1. 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, quando o perfil real de temperaturas no metal líquido for aquele indicado em 2.

3.1. Critérios de Análise da Estabilidade da Interface S/L.

3.1.1. Quantificação do super-resfriamento constitucional (SRC)

Esse critério foi introduzido inicialmente por Tiller [1953], e posteriormente por Winegard/Chalmers [1954]. Nessa teoria, os autores ignoram o efeito da energia interfacial na interface sólido/líquido (σ_{SL}) e sua aplicação é para velocidades de solidificação muito baixas. Segundo suas propostas a interface instabiliza-se toda vez que o gradiente térmico no líquido à frente da interface é menor que o gradiente da linha liquidus. Essa proposta pode ser melhor apoiada através de um desenvolvimento matemático à frente da interface S/L. Assim, nessa interface, admitindo-se regime estacionário e ausência de difusão no sólido, de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.2, pode-se escrever o seguinte balanço de massas:

$$-D_{L}\left(\frac{dC_{L}}{dx^{*}}\right) = V_{L}\left(C_{Li} - C_{Si}\right), \qquad (3.1)$$

onde:

$$\begin{split} D_L &- \text{difusividade do soluto no líquido;} \\ C_L &- \text{concentração de soluto no líquido;} \\ C_{Li} &- \text{concentração de soluto do líquido na interface S/L;} \\ C_{Si} &- \text{concentração de soluto no sólido na interface S/L;} \\ V_L &- \text{velocidade de deslocamento da interface S/L;} \end{split}$$

x' - posição à frente de interface S/L.

Por definição, $k_0 = C_{Si}/C_{Li}$ (coeficiente de partição de soluto) e, nessa condição, a Equação (3.1) pode ser escrita na forma:

$$\left(\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{L}}}{\mathrm{d}x^{\prime}}\right) = -\frac{V_{\mathrm{L}}C_{\mathrm{Si}}(1-k_{0})}{D_{\mathrm{L}}k_{0}}$$
(3.2)

Pode-se escrever a seguinte igualdade:





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

Substituindo a expressão $m_L = dT_L/dC_L$, definida na literatura [Garcia, 2001] como sendo a inclinação da linha liquidus, na Equação (3.3), tem-se:

$$\left(\frac{dT_{L}}{dx^{\prime}}\right)_{x^{\prime}=0} = m_{L} \left(\frac{dC_{L}}{dx^{\prime}}\right)_{x^{\prime}=0}$$
(3.4)

Combinando as Equações (3.4) e (3.2) resulta em:

$$\left(\frac{dT_{L}}{dx^{*}}\right)_{x^{*}=0} = -\frac{m_{L}V_{L}C_{Si}(1-k_{0})}{D_{L}k_{0}}$$
(3.5)

Outra forma de quantificar a inclinação da linha liquidus, considerando neste caso como retas as linhas liquidus e solidus do diagrama de fase, é por meio da seguinte expressão:

$$m_{\rm L} = -\frac{\Delta T k_0}{C_0 (1 - k_0)}, \qquad (3.6)$$

onde, ΔT é definido como sendo o intervalo solidificação em condições de equilíbrio e é dado por: $\Delta T = T_L - T_S$. T_L e T_S são, respectivamente, as temperaturas liquidus e solidus no diagrama de fase.

A substituição da Equação (3.6) na Equação (3.5) resulta em:

$$\left(\frac{\mathrm{dT}_{\mathrm{L}}}{\mathrm{dx}^{*}}\right)_{\mathrm{x}^{*}=0} = \frac{\mathrm{V}_{\mathrm{L}}\Delta\mathrm{T}}{\mathrm{D}_{\mathrm{L}}}\frac{\mathrm{C}_{\mathrm{Si}}}{\mathrm{C}_{0}}$$
(3.7)

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

$$G_{L} = \left(\frac{dT_{R}}{dx^{\prime}}\right)_{x^{\prime}=0} \ge \left(\frac{dT_{L}}{dx^{\prime}}\right)_{x^{\prime}=0},$$
(3.8)

Logo, correlacionando as expressões definidas pelas Equações (3.7) e (3.8), temos:

$$G_{L} \ge \frac{V_{L}\Delta T}{D_{L}} \frac{C_{Si}}{C_{0}}$$
(3.9)

ou

$$G_{L} \ge -\frac{m_{L}V_{L}C_{Si}(1-k_{0})}{D_{L}k_{0}}$$
(3.10)

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

$$G_{L} \ge \frac{V_{L} \Delta T}{D_{L}}, \qquad (3.11)$$

е,

$$G_{L} \ge -\frac{m_{L}V_{L}C_{0}(1-k_{0})}{D_{L}k_{0}}$$
(3.12)

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

- baixos valores de gradiente térmico no líquido junto à interface;
- altas velocidades de deslocamento da interface S/L;
- linhas liquidus bastante inclinadas;
- elevado teor de soluto;
- baixa difusividade do soluto no líquido; e
- valores muito baixos de coeficiente de distribuição de soluto ($k_0 < 1$), ou muito altos ($k_0 > 1$).

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



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

3.1.2. Análise da perturbação interfacial

É também conhecida na literatura como análise da estabilidade linear [Mullins & Sekerka (MS), 1964; 1965], é uma extensão da análise da teoria do SRC, pois os respectivos autores consideram os efeitos da energia interfacial, calor latente e condutividades térmicas no sólido e no líquido. A teoria de MS explica que a instabilização da interface ocorre quando a instabilidade causada pelo gradiente de composição no líquido (G_C) excede a estabilidade fornecida pelo gradiente térmico. Nessa teoria, a interface plana sofre uma perturbação infinitesimal na forma senoidal, conforme apresentada na Figura 3.4, e a mudança na amplitude (λ_{MS}) da perturbação é acompanhada em função do tempo.

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

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

onde $\Gamma = \frac{\sigma_{SL}}{L}T_F$, é o coeficiente de Gibbs-Thomson, onde σ_{SL} é a tensão superficial (energia interfacial) da interface, L o calor latente e T_F é a temperatura de fusão do metal puro. Na equação 3.13, V_C á dado por:

$$V_{\rm C} = \frac{2k_0 D_{\rm L}}{\left(K_{\rm S}/K_{\rm L}+1\right)m_{\rm L}(k_0-1)}\frac{G_{\rm L}}{C_0},$$
(3.14)

onde, K_S e K_L são, respectivamente, as condutividades térmicas do sólido e do líquido.



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

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

$$V_{a} = \frac{D_{L}\Delta T}{\Gamma k_{0}}$$
(3.15)

Em operações de fundição e lingotamento, a faixa de estabilidade que interessa é aquela dada por $V > V_{CR}$ e significativamente menores que V_a , e expressa por:

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

onde A=f(Γ , G, Δ T, k₀), como esse valor é menor que 10% [Garcia 2001] do valor do primeiro termo da equação (3.16), as condições para estabilidade da interface S/L podem ser aproximadas por:

$$V_{L} < \frac{GD_{L}}{\Delta T}, \qquad (3.17)$$

onde,

$$G = \frac{K_{L}G_{L} + K_{S}G_{S}}{K_{L} + K_{S}},$$
(3.18)

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

Comparando o critério representado pela Equação (3.17) com o critério do superresfriamento constitucional (Equação 3.11), pode-se observar que a diferença se encontra na definição do valor do gradiente de temperatura. No caso do primeiro critério, em análise, é definido por G, enquanto que, no segundo, o gradiente é G_L . Na maioria das condições reais de fundição e lingotamento contínuo os valores de G_L são menores que G_S , e, além disso, nos sistemas metálicos K_S é maior que K_L . Portanto, nessas condições, o critério da perturbação interfacial (MS) é mais apropriado para quantificar as condições de estabilidade morfológica da interface S/L durante a solidificação.

Investigações experimentais foram realizadas nas últimas décadas com objetivos específicos de comprovar as duas teorias analisadas. Billia et al, [1981], como exemplo, encontram, através do critério de MS, as condições de composição (C_o) de instabilização da interface sólido/líquido. Tewari e Chopra [1992] e Fornaro e Palácio [1997], têm investigado para ligas Pb-Sn e Succinonitrila-acetona, as condições de instabilidade da interface de solidificação, mas seus resultados não representam satisfatoriamente o critério de MS. Trivedi e colaboradores [2001] utilizam o critério de MS para ligas Al-Cu, e obteve, em seus resultados, uma boa representação do critério em questão, pela comparação da relação G/V teórica (MS) e experimental.

3.2. Formação da Microestrutura

Abordou-se anteriormente a influência do teor de soluto ou do solvente como fator de instabilidade da interface S/L. Assim, em resumo, a rejeição dos mesmos dá origem ao SRC pela formação de um gradiente térmico à frente dessa interface menor que o gradiente térmico do perfil de temperaturas liquidus. Dependendo do valor do SRC, a instabilidade dá origem a diferentes morfologias e que, por ordem crescente desse valor, são denominadas na literatura por: planar, celular e dendrítica, conforme esquema apresentado na Figura 3.3. 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 et al, 2001].

3.2.1. Estruturas celulares e dendríticas

Verificou-se pela Figura 3.3 que, quando uma liga binária diluída é solidificada na presença de uma pequena quantidade de super-resfriamento constitucional, a interface sólido/líquido

desenvolve, usualmente, uma morfologia celular. Isso é possível devido ao mesmo ser suficiente para iniciar o processo de instabilização da interface sólido/líquido, acarretando a formação de uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. Ao crescer, esta protuberância rejeita soluto e a sua concentração lateral é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma rede de protuberâncias, conforme mostra a Figura 3.5 e que é conhecida como interface ou estrutura celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica.

A Figura 3.6 mostra resultados experimentais relativos à transição de interface plana a celular para uma liga Pb-0,01Sn (% em peso) indicando que o valor crítico de G_L/V_L é proporcional à concentração nominal de soluto C_0 .

À medida que o valor de G_L/V_L , por exemplo, é reduzido devido à diminuição do gradiente de temperatura no líquido e pela elevação da velocidade, a região super resfriada constitucionalmente é estendida e a célula começa a se desviar da forma circular original passando a apresentar uma configuração denominada de cruz de malta, conforme mostra o esquema apresentado pela Figura 3.7. Nesse momento, as condições de solidificação são tais que a anisotropia de crescimento dos cristais passa a exercer elevada influência e o crescimento da estrutura passa a ser desviado para a direção preferencial de crescimento [Chalmers, 1964; Flemings, 1974; Kurz/Fisher, 1984/1992; Garcia, 2001; Ding e Tewari, 2002].



Figura 3.5. Configuração do desenvolvimento de uma interface celular [Garcia,



Figura 3.6. Condições para ocorrência de solidificação com morfologia celular: Liga Pb-0,01%Sb [Garcia, 2001].

A transição entre células e dendritas é relativamente difusa e ocorre a partir do início da influência do fator cristalográfico e termina quando a direção preferencial de crescimento é

atingida [Ding e Tewari, 2002; Ding et al, 1996/1997; Yu et al, 1999] e os braços dendríticos secundários já estejam 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 3.7 (c) e 3.8 mostram, como exemplo, esquemas representativos dessa estrutura. A estabilidade de uma interface plana, ou a passagem para condição de celular, celular/dendrítica e dendrítica, depende das variáveis que compõem o critério do super-resfriamento constitucional, na forma apresentada qualitativamente na Figura 3.9.

Observa-se na Figura 3.9 a elevada influência da razão GL/VL na instabilização da interface planar. Para uma liga de composição Co, 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, à diminuição da razão G_L/V_L. Portanto, estruturas celulares e dendríticas serão inevitáveis. Isso pode ser possível em condições estacionárias de extração de calor, onde a velocidade e o gradiente térmico podem ser controlados independentemente. Por outro lado, para regime transitório, VL e GL variam dependentemente e alterações microestruturais só serão possíveis variando também o teor de soluto da liga metálica. O crescimento das ramificações dendríticas é bastante difícil de ser explicado devido à sua elevada complexidade de formação, além do que o assunto a respeito desse fenômeno é bastante escasso na literatura. Nesse sentido, cabe destacar que a microestrutura de uma liga metálica pode constituir-se de uma única dendrita que pode ter sido originada a partir de um mesmo núcleo e apresentar aproximadamente a mesma orientação cristalográfica, ou de uma rede de dendritas que podem ter sido formadas a partir de vários núcleos crescendo em direções aleatórias devido, por exemplo, ao contato do líquido superresfriado com a parede de um molde.



Figura 3.7. 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 instabilidades laterais. [Flemings, 1974; Garcia, 2001]



Figura 3.8. Esquema representativo de uma estrutura celular-dendrítica.



Figura 3.9. Condições de transição planar/celular/dendrítica pelo efeito do superresfriamento constitucional [Garcia, 2001].

Várias pesquisas foram realizadas no sentido de se obter um melhor entendimento do efeito dos parâmetros operacionais de solidificação no espaçamento entre as células durante a instabilização da interface, nas quais foi observada a diminuição do mesmo, com o aumento da velocidade de solidificação (V_L), até o momento em que ocorre a transição morfológica de celular para dendrítica, e quando é verificado um pequeno aumento do espaçamento [Eshelman et al, 1988].

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

3.3. Leis de Crescimento Celular e Dendrítico

É fato comprovado que a microestrutura exerce elevada influência nas propriedades futuras de produtos fundidos e é por esse forte caráter aplicativo que vários pesquisadores no mundo procuram desenvolver modelos matemáticos que permitam prever a microestrutura desses produtos. Assim, por exemplo, espaçamentos intercelulares e interdendríticos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica pertinente entre as ramificações celulares ou dendríticas. Espaçamentos maiores poderiam exigir tratamentos térmicos específicos mais demorados e muito bem elaborados para a homogeneização da composição química. Como é fato conhecido que o tempo exigido à homogeneização é reduzido com a diminuição desses parâmetros microestruturais, é preferível a adoção de sistemas de solidificação com condições de resfriamento mais eficazes que permitem a obtenção de materiais com espaçamentos menores. Nesse sentido, é fundamental a determinação correta dessas condições que controlam esses espaçamentos durante a solidificação.

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

$$(\lambda_{\rm C}, \lambda_1, \lambda_2) = \mathcal{C}(\mathcal{G}_{\rm L}, \mathcal{V}_{\rm L}, \mathcal{G}_{\rm L}, \mathcal{V}_{\rm L})^{-a}$$
(3.19)

onde: C é uma constante que depende do tipo de liga e "a" é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para uma série de ligas [Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliott, 1967; Spitle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Bíllia et al, 1981;
Tunca e Smith, 1988; Kiskaldy, Liu e Kroupa, 1995; Ding et al, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin et al, 1997; Lee et al, 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li et al, 1998; Li e Beckermann, 1999, Lima e Goldenstein, 2000; O'Dell, Ding e Tewari, 1999; Li, Mori e Iwasaki, 1999; Yang et al, 2000; Rocha et al, 2000//2002/2003; Feng et al, 1999; Çardili e Gunduz, 2000; Gunduz e Çardili, 2002; Drevet et al, 2000; Quaresma at al, 2000; Hengzhi et al, 2001; Osório e Garcia, 2002], λ_C , λ_1 e λ_2 , são respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, G_L é o gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus, V_L é a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e o produto $G_L.V_L$ é a taxa de resfriamento (T).

A seguir, serão descritos os mecanismos adotados pelos autores durante o desenvolvimento dos principais modelos teóricos.

3.3.1. Espaçamentos celulares e dendríticos primários

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

3.3.1.1. Modelo de Okamoto e Kishitake (OK) [1975]

Esse modelo é um método simplificado que correlaciona os espaçamentos celulares dendríticos primários com os parâmetros térmicos de solidificação. Okamoto e Kishitake 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:

$$\lambda_{1} = 2\epsilon \left[\frac{-m_{L}D_{L}C_{0}(1-k_{0})}{V_{L}G_{L}} \right]^{1/2},$$
(3.20)

onde, ε é uma constante utilizada para corrigir o modelo que é menor que a unidade, m_L é a inclinação da linha liquidus, D_L é a difusividade de soluto no líquido, C₀ é a composição de soluto da liga, k₀ é o coeficiente de partição de soluto e V_L e G_L, são, respectivamente, a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e o gradiente de temperatura frente a essa isoterma.

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

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

onde os valores de A são determinados, para todas as ligas investigadas, pelas inclinações das curvas obtidas pelos autores, variando linearmente com a raiz quadrada do teor de soluto, ou seja, $A/C_0^{1/2}$ =Constante. Nessas condições, Okamoto e Kishitake encontram valores bem próximos entre as equações (3.20) e (3.21) e concluem que o valor de A experimental poderia ser expresso segundo a Equação (3.22):

$$A = 2\varepsilon \left[-m_{\rm L} D_{\rm L} C_0 (1-k_0)\right]^{1/2}$$
(3.22)

3.3.1.2. Modelo de Hunt (H) [1979]

O modelo de Hunt foi o primeiro modelo desenvolvido para predizer teoricamente 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 (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 morfologia regular lisa no formato de uma elipse, assumida em trabalho anterior por Burden e Hunt [1974], conforme mostra a Figura 3.10, bem como considera a forma de crescimento das células ou dendritas conforme esquema mostrado pela Figura 3.11, onde sugere que, durante o seu crescimento, a composição no líquido é homogênea na direção r, assim como a composição média no liquido é considerada igual à composição junto à interface sólido/liquido;

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

$$\lambda_{\rm c} ou \lambda_{\rm l} = 2,83 \left[\Gamma m_{\rm L} C_0 (1 - k_0) D_{\rm L} \right]^{1/4} G_{\rm L}^{-1/2} V_{\rm L}^{-1/4}$$
(3.23)

Este modelo foi objeto de expressiva comprovação experimental [Lapin et al, 1997; Çardili e Gunduz, 2000; Gunduz e Çardili, 2002] e mostra, pela primeira vez que, ao contrário do que se admitia até então, os espaçamentos dendríticos primários não são afetados na mesma proporção por G_L e V_L. A Equação (3.23) mostra que λ_1 é mais sensível às mudanças no gradiente do que na velocidade ou composição.

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



Figura 3.10. Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt. [Hunt, 1979].



Figura 3.11. Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumido por Hunt. [Hunt, 1979].

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

Kurz-Fisher também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função dos parâmetros térmicos da solidificação. Para formular essa correlação, os autores, igualmente a Hunt, imaginaram que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse e que o seu tronco é aproximadamente igual a um hexágono, conforme esquema apresentado pela Figura 3.12.

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

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

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

O comprimento do semi-eixo "a" é dado pela razão entre a diferença das temperaturas da ponta (T^*) e raiz (T_S) da dendrita pelo gradiente de temperatura frente à isoterma liquidus, ou seja:

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

onde, devido a microsegregação, $T_{s}^{'}$ é sempre igual à temperatura do eutético (T_{E}) representada na Figura 3.12.



Figura 3.12. Condições assumidas por Kurz-Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários. [Kurz-Fisher, 1984/86/89/92].

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

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

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

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

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

$$\lambda_{1} \text{ ou } \lambda_{C} = 4,3 \left(\frac{\Gamma \Delta T D_{L}}{K_{0}} \right)^{1/4} G_{L}^{-1/2} v_{L}^{-1/4}$$
(3.28)

O modelo em questão foi comparado recentemente com dados experimentais obtidos para condições de solidificação em regime estacionário para ligas Pb-Sn [Çardili e Gunduz, 2000] e Al-Cu [Gunduz e Çardili, 2002] e os resultados experimentais obtidos afastam-se dos dados teóricos calculados a partir do referido modelo.

3.3.1.4. Modelo de Trivedi (T) [1984]

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

$$\lambda_{1} = 2\sqrt{2} \left[L\Gamma m_{L}C_{0} (1 - k_{0}) D_{L} \right]^{1/4} G_{L}^{-1/2} V_{L}^{-1/4}$$
(3.29)

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

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

Modelo de Hunt:

$$R = [2\Gamma D_{L}/m_{L}(k_{0}-1)]^{0.5} C_{0}^{-0.5} V_{L}^{-0.5}$$
(3.30)

Modelo de Kurz-Fisher

$$R = 2\pi \left[\Gamma D_{L} / m_{L} (k_{0} - 1) \right]^{0.5} C_{0}^{-0.5} V_{L}^{-0.5}$$
(3.31)

Modelo de Trivedi

$$R = [2\Gamma k_0 D_L / m_L (k_0 - 1)]^{0.5} C_0^{-0.5} V_L^{-0.5}$$
(3.32)

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

Como pode ser visto pelas Equações (3.30 a 3.32), os modelos teóricos de R são muito similares, diferenciando-se somente por uma constante. Gündüz e Çardili [2002], investigam a influência dos parâmetros térmicos nos valores de R para ligas Al-Cu solidificadas em regime estacionário de extração de calor. Os valores teóricos obtidos apresentam-se subestimados quando comparados aos dados experimentais.

3.3.1.5. Modelo de Hunt-Lu (HL) [1996]

Hunt-Lu desenvolveram um modelo numérico para predizer os espaçamentos celulares e dendríticos primários e a transição entre as estruturas em regimes estacionário e transitório de extração de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próxima da realidade foram levadas em consideração como: a transferência de calor é assumida em um campo de temperatura linear móvel; a energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema e; os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo desprezada a difusão no sólido.

O presente modelo é apresentado por duas equações analíticas simplificadas as quais 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. As expressões do modelo teórico de Hunt-Lu, para espaçamentos celulares e dendríticos primários, encontram-se apresentadas, respectivamente, nas Equações de (3.33) a (3.36).

$$\lambda_1 = 4,09 k_0^{-0.745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T}\right)^{0.41} D_L^{0.59} V_L^{-0.59}$$
, para espaçamento celular; (3.33)

$$\lambda'_{1} = 0,07798 \text{ V}^{(a-0,75)} (\text{V}' - \text{G}')^{0,75} \text{ G}^{-0,6028}$$
, para espaçamento dendrítico; (3.34)

onde,

$$a = -1,131 - 0.1555 \log_{10}(G') - 0,007589 [\log_{10}(G')]^{2}; e$$
(3.35)

$$\lambda'_{1} = \frac{\lambda_{1} \Delta T}{\Gamma k_{0}}, \quad \mathbf{G}' = \frac{G_{L} \Gamma k_{0}}{\Delta T^{2}} \quad \mathbf{e} \quad \mathbf{V}' = \frac{\mathbf{V}_{L} \Gamma \mathbf{k}_{0}}{\mathbf{D}_{L} \Delta \mathbf{T}}$$
(3.36)

Vários estudos experimentais descritos na literatura comparam seus resultados com o presente modelo sob condições de crescimento em regime estacionário de extração de calor para ligas de diferentes sistemas: Pb-Sb [Yu et al, 1999; O'Dell et al, 1999], Succinonitrile-acetona [Wan et al, 1997; Ding, et al., 1997], Al-Zn [Lin et al, 1999; Feng et al, 1999], Al-Cu [Gunduz e Çardili, 2002; Trivedi et al, 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, Gunduz e Çardili [2002] verificam que, para ligas Al-Cu, a concordância boa é restrita a valores intermediários sendo que, abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades o modelo não representa bem os resultados.

3.3.1.6. Modelo de Bouchard-Kirkaldy (BK) [1997]

Bouchard-Kirkaldy desenvolveram um modelo que denominaram de semi-empírico, correlacionando o espaçamento dendrítico primário com os parâmetros térmicos da solidificação para condições de extração de calor em regime transitório, mas que incorpora a racionalidade e os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos para condições estacionárias de fluxo de calor. O respectivo modelo é apresentado pela seguinte expressão:

$$\lambda_{1} = a_{1} \left(\frac{16C_{0}^{1/2}G_{0}\epsilon\Gamma D_{L}}{(1-k_{0})m_{L}G_{L}V_{L}} \right)^{1/2},$$
(3.37)

onde, $G_{0\epsilon}$ é um parâmetro característico $\cong 600 \times 6 \text{ Kcm}^{-1}$, valor definido para compostos orgânicos [Bouchard-Kirkaldy, 1997] e a₁ é o fator de calibração utilizado para corrigir o modelo em questão.

O modelo em questão é 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 a₁ sugerido por Bouchard-Kirkaldy [1997].

Finalmente, outros trabalhos teóricos são reportados na literatura [Trivedi, 1970; Laxmanan, 1985/1986/1997/1998; Kirkaldy e Venugopalan, 1989; Warren e Langer, 1990/1993; Trivedi e Kurz, 1994; Koseki e Flemings, 1995; Gandin, Eshelman e Trivedi, 1996; Bouchard-Kirkaldy, 1996; Tiedje, Hansen e Pedersen, 1996; Wang e Beckermann, 1996; Han e Hunt, 1997; Ding et al, 1997; Li e Beckermann, 1999; Spencer e Huppert, 1997/1999; Nastac, 1999; Makkonem, 2000; Drevet et al, 2000; Gandin et al, 1995; Gandin, 2000], que, da mesma forma que os modelos descritos anteriormente, tentam explicar o forte relacionamento dos espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos da solidificação (G_L,

 V_L e T). Laxmanan [1997], por exemplo, realiza um estudo aproximado aos modelos de Hunt [1979] e Burden e Hunt [1974], mas considera a morfologia da dendrita como a de uma parábola, confirmada recentemente por Koseki e Flemings [1995] e Makkonem [2000]. Outro modelo teórico interessante encontrado na literatura foi desenvolvido recentemente por Gandin, Eshelman e Trivedi [1996], baseado nos fundamentos dos modelos clássicos analisados anteriormente, e sugerem condições através de mecanismos de ramificações, nas quais os braços terciários crescem a partir das ramificações secundárias e passam a ser considerados como braços dendríticos primários. A Tabela 3.1 apresenta de forma consolidada e resumida os modelos teóricos mais utilizados na literatura.

Assim sendo, fica clara a forte influência do gradiente térmico, da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e da taxa de resfriamento nos valores dos espaçamentos celulares e dendríticos primários, pois os modelos teóricos descritos anteriormente demonstram que $\lambda_{\rm C}$ e $\lambda_{\rm 1}$ se correlacionam de forma inversa com G_L, V_L e T, conforme apresentado na Equação (3.19), isto é, quanto maior os valores desses parâmetros térmicos menores serão os espaçamentos entre as ramificações celulares e dendríticas.

Quanto ao efeito do teor de soluto sobre os valores de λ_1 , existem controvérsias na literatura que não vem acompanhada de propostas de mecanismos que expliquem o respectivo comportamento. Edvanderson [1976], Spittle e Lloyd [1979], por exemplo, afirmam que λ_1 diminui com o aumento do teor de soluto. Outros afirmam justamente ao contrário, como é o caso de Flemings [1974], Yong e Kirkwood [1975], Okamoto e Kishitake [1975], Bouchard-Kirkaldy [1997]. A maioria dos trabalhos para condições estacionárias de extração de calor afirma que o valor de λ_1 aumenta quando C₀ é aumentado. McCartney e Hunt [1981], por exemplo, encontraram experimentalmente uma equação de λ_1 diretamente proporcional ao teor de silício, conforme mostra a Equação (3.38):

$$\lambda_1 = 272(G_L)^{-0.55}(V_L)^{-0.28}(C_0)^{0.32}, \qquad (3.38)$$

onde, C_0 é o teor de Si na liga Al-Mg-Si.

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

		Regime de
Autor	Modelo Matemático	Extração de
		Calor
Okamoto e Kishitake	$\sum_{n} \left[-m_{I}D_{I}C_{0}(1-k_{0}) \right]^{1/2}$	
(1975)	$\lambda_1 = 2\varepsilon \left[\frac{V_L G_L}{V_L G_L} \right]$	Estacionário
Hunt (H) (1979)	$\lambda_{\rm C} {\rm ou} \lambda_1 = 2,83 (\Gamma D_{\rm L} m_{\rm L} C_0 (1-k_0))^{1/4} G_{\rm L}^{-1/2} v_{\rm L}^{-1/4}$	Estacionário
Kurz e Fisher (KF)	$(\Gamma D_{I} \Delta T_{e})^{1/4} = -1/2 = -1/4$	
(1981)	$\lambda_{\rm c} {\rm ou} \lambda_{\rm l} = 4,3 \left(\frac{1}{k_0} \right) {\rm G}_{\rm L} {\rm V}_{\rm L}$	Estacionário
Trivedi (T) (1984)	$\lambda_{e} = 6 \left(\frac{\Gamma D_{L} \Delta T_{e}}{k_{0}} \right)^{1/4} G_{L}^{-1/2} v_{L}^{-1/4}$	Estacionário
Hunt & Lu (HL)	$-0.745 \left(\Gamma \right)^{0.41} - 0.59 - 0.59$	Estacionário
(1996)	$\lambda_{\rm C} = 4.09 k_0^{-0.745} \left(\frac{-1}{\Delta T}\right) D_{\rm L}^{-0.59} v_{\rm L}^{-0.59}$	e transitório
Hunt & Lu (HL) (1996)	$\lambda'_{1} = 0,07798 \text{ V}^{(a-0,75)} (\text{V}' - \text{G}')^{0,75} \text{ G}^{*-0,6028}$ a = -1,131 - 0.1555 log_{10} (\text{G}') - 0,007589 [log_{10}(\text{G}')]^{2}	Estacionário e transitório
	$\lambda'_1 = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0}, \mathbf{G}' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2} \mathbf{e} \mathbf{V}' = \frac{\mathbf{V}_L \Gamma \mathbf{k}_0}{\mathbf{D}_L \Delta \mathbf{T}}$	
Bouchard-Kirkaldy (1997)	$\lambda_{1} = a_{1} \left(\frac{16C_{0}^{-1/2}G_{0}\epsilon\Gamma D_{L}}{(1-k_{0})m_{L}G_{L}V_{L}} \right)^{1/2}$	Transitório

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

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

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

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

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

	4,0Cu	0,45
Al	5,0 a 5,5Cu	0,39
	0,6Si	0,55
	1,1Si	0,56
	1,7Pb	0,50
Sn	2,8Pb	0,49
	7,0Pb	0,59
Zn	2,0Sn	0,47
	4,0Sn	0,42

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

Soluto (% em peso)

ิล

3.3.2. Espaçamentos dendríticos secundários

Solvente

Da mesma forma como foi verificado para os espaçamentos celulares e dendríticos primários, os secundários são também influenciados fortemente pelas condições térmicas e constitucionais, isto é, da literatura todos são concordantes de que ocorre diminuição com o aumento da taxa de resfriamento (\dot{T}) e aumentam com o tempo local de solidificação (t_{SL}). Esse último parâmetro térmico foi definido no Capítulo 2 pelas Equações (2.29) e (2.30). Ao contrário do espaçamento primário, onde existem controvérsias a respeito do efeito da concentração de soluto no valor do espaçamento dendrítico primário, o secundário diminui com o aumento do teor de soluto. De maneira geral pode-se representar o espaçamento dendrítico secundário pela Equação (3.19) e pela seguinte expressão:

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

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

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

No que se refere aos modelos teóricos de crescimento dendríticos secundários a literatura destaca algumas Equações (3.44) a (3.47) desses modelos (Tabela 3.6). A maioria dos modelos apresentados pela Tabela 3.6 é para condições de extração de calor em regime estacionário, exceto o modelo mais recente proposto por Boucgard-Kirkaldy [1997], que faz uma abordagem teórica envolvendo condições estacionárias e transitórias para a solidificação. Esse último modelo é o único que não considera o fenômeno do engrossamento do braço secundário, assim como independe do gradiente térmico, apresentando como única variável do controle do crescimento secundário a velocidade de crescimento da ponta da dendrita, definida na equação do modelo por V_L .

Equações Experimentais									
Ligas (% em peso)	λ_2	[µ m];	; t _{sl} [s]	; Ť [K/s]					
Al- 4,5%Cu	λ_2	=	7,5	$(t_{SL})^{0,39}$	[Bow	rer	et	al,	1966]
	(3.40)								
Al-Si	λ_2	= C	$(t_{SL})^{0, \cdot}$	43 (C =	11,5 a	15,3)	[G	arcia,	2001]
	(3.41)								
Fé-0,62%C	λ_2	=	15,8	$(t_{SL})^{0,44}$	[Jacobi	et	al,	1975	/1976]
	(3.42)								
Fe-C (0,14 a 0,88%C)	λ_2		=	146(Ť)-0,3	[Ga	arcia,		2001]
	(3.43)								

Tabela 3.5. Equações experimentais dos espaçamentos dendríticos secundários (EDS) indicando o fator exponencial e o valor da constante C para diversas ligas metálicas [Garcia, 2001].

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

Autor	Modelo					
Kurz e Fisher [1984; 1992]	$\lambda_2 = 5.5(Mt_{sl})^{1/3}$	(3.44)				
Feurer [1977]	$\lambda_2 = 4,36(Mt_{sl})^{1/3}$	(3.45)				
Mortensen [1991]	$\lambda_2 = C_1 (t_{SL})^{1/3}$	(3.46)				
Bouchard-Kirkaldy [1997]	$\lambda_{2} = 2\pi a_{2} \left[\frac{4\sigma_{SI}}{C_{0}(1-k_{0})^{2}L_{V}} \right]$	$\left[\frac{\mathbf{D}_{\mathrm{L}}}{\mathbf{V}_{\mathrm{L}}}\right]^{2} \right]^{1/3}$				
	(3.47)					

Os valores de M e C₁, indicados nas equações citadas na Tabela 3.6, são determinados, respectivamente, para cada modelo, a partir das expressões:

$$M[\operatorname{Kurz} \& \operatorname{Fisher}] = \frac{\Gamma D_{L}}{(1 - k_{0})m_{L}(C_{0} - C_{L \max})} \ln\left(\frac{C_{L \max}}{C_{0}}\right);$$
(3.48)

$$M[Feurer] = \frac{2\sigma D_{L}T_{L}}{L(1-k_{0})m_{L}(C_{0}-C_{L max})} ln\left(\frac{C_{L max}}{C_{0}}\right);$$
(3.49)

$$C_{1} = \left[\frac{27\Gamma D_{L}}{4C_{L}m_{L}(1-k_{0})f_{S}(1-\sqrt{f_{S}})}\right]^{1/3},$$
(3.50)

onde, C_{Lmax} é a concentração máxima do líquido interdendrítico, que em muitos sistemas binários de interesse coincide com a concentração do eutético (C_E), σ_{SL} é a tensão superficial da interface S/L, α_L a difusividade térmica do líquido, f_S é a fração de sólido calculada a partir da equação de Sheil e L o calor latente de fusão. A equação de Sheil é definida pela seguinte expressão [Flemings, 1974; Poirier et al, 1987; Jong e Hwang, 1992; Voller e Swaminathan, 1991; Quaresma, 1999; Pilling e Hellawel, 1999; Osório, 2000; Santos, 1997]:

$$f_{s} = 1 - \left[\frac{T_{F} - T}{T_{F} - T_{L}}\right]^{\left(\frac{1}{k_{0} - 1}\right)}$$
(3.51)

A Figura 3.13 apresenta, para o caso do modelo proposto por Feurer, valores de M em função da porcentagem em peso do soluto presente na composição, para alguns sistemas binários tendo como elemento base o alumínio.

No caso do modelo proposto por Bouchard-Kirkaldy [1997], L_V é o calor latente na base volumétrica e a_2 é um fator de calibração que corrige as incertezas devido às simplificações da difusividade térmica e do engrossamento das ramificações secundárias, podendo variar de 1 até 10.

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



Figura 3.13. Variação do parâmetro M para ligas de alumínio [Garcia 2001].

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

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

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

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

3.3.3. Espaçamentos dendríticos terciários

Não existem modelos teóricos, bem como são escassos na literatura estudos experimentais que visam a caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos terciários (λ_3), que, igualmente aos primários e secundários, exercem uma forte influência nas propriedades dos materiais fundidos, tendo em vista sua importância sobre as suas propriedades finais. Contudo, em trabalho recente [Sá et al, 2002] utilizando um sistema de solidificação unidirecional refrigerado à água em regime transitório de extração de calor obtiveram para ligas do sistema Sn-Pb uma expressão experimental para λ_3 em função dos parâmetros térmicos semelhantes àquela mostrada pela Equação (3.19). Os resultados obtidos pelos respectivos autores permitiram-lhes 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 [1993], utilizando um sistema de solidificação Bridgman para regime

estacionário de extração de calor, em ligas Al-Si, encontrou uma expressão experimental de λ_3 em função do tempo local de solidificação semelhante a Equação (3.39) proposta para espaçamento dendrítico secundário. As equações experimentais encontradas, respectivamente, por Sá et al e Grugel são:

$$\lambda_3 = 3.2 (V_L)^{-1.1} e \lambda_3 = 8 (\mathring{T})^{-0.55}; e$$
 (3.54)

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

(3.55)

Capítulo 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental assumida neste trabalho encontra-se apresentada em quatro passos ou etapas de atividades: um que trata da preparação das ligas; um segundo que trata da obtenção dos perfis de temperatura; um terceiro que trata da determinação dos parâmetros térmicos da solidificação (h_i, V_L e $\stackrel{\bullet}{\mathsf{T}}$) e, finalmente, um quarto passo de atividades que trata da caracterização e quantificação dos parâmetros estruturais, representados pelos espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários. A Figura 4.1, mostra de forma esquemática, o fluxograma representativo da metodologia experimental desenvolvida.

Os materiais e equipamentos utilizados em cada passos de atividades são identificados na seqüência, apresentada a seguir:

4.1. Equipamentos Utilizados

Para os cortes dos materiais puros, foi utilizada uma serra de fita, fabricação Franho, modelo FM-50, de elevado acabamento superficial. A Figura 4.2 apresenta os principais acessórios e equipamentos utilizados para obtenção das ligas, conforme atividades descritas no passo 1 do fluxograma apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Fluxograma representativo dos passos de atividades executados durante o procedimento experimental deste trabalho. P - posição da isoterma liquidus; V_L – velocidade de deslocamento da isoterma liquidus; G_L – gradiente de temperatura frente a isoterma liquidus;

 $\dot{\mathsf{T}}$ - taxa de resfriamento.



Figura 4.2. (a) Balança eletrônica (b) Cadinho de grafite e (c) Forno elétrico tipo mufla.

A *balança eletrônica*, Figura 4.2 (a), foi utilizada durante as pesagens dos materiais puros para a preparação das ligas Sn-Pb e Al-Cu, na proporção exata de cada material.

O *cadinho de grafita*, Figura 4.2 (b) modelo AS 6 da Carbosil, revestido com alumina, para evitar a contaminação do banho de metal líquido além de preservá-lo por mais tempo, foi utilizado para permitir a fusão dos materiais puros e o vazamento correspondente na lingoteira do forno vertical refrigerado a água.

A temperatura de fusão foi alcançada através de um *forno tipo mufla*, Figura 4.2 (c), marca Brasimet, temperatura máxima 1300 °C, com interior revestido de placas refratárias e equipado com controle de processamento de temperatura.

O *forno vertical* de solidificação unidirecional ascendente, constituído de resistências elétricas laterais com potência controlada que permite obter níveis de superaquecimento desejados, foi utilizado durante as atividades de obtenção dos perfis térmicos e do lingote resultante, que se encontra apresentado na Figura 4.3. Esse dispositivo deve apresentar um bom isolamento térmico para evitar perdas de calor pelas laterais da lingoteira e impedir a possibilidade de nucleação de cristais nessas paredes e à frente da interface de crescimento.



Figura 4.3. Forno vertical refrigerado a água utilizado no processo de solidificação.

A l*ingoteira de aço inox,* com diâmetro médio interno de 50 mm, altura de 110 mm e espessura de parede de 5 mm e uma *chapa molde* de aço 1010, com espessura de 3 mm, foram introduzidas no interior do forno vertical para receber o metal líquido e permitir a solidificação no seu interior. A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira através da chapa molde. A Figura 4.4 mostra os acessórios e equipamentos em questão.

A curva de resfriamento permite verificar termicamente a exata composição da liga por meio da comparação das temperaturas liquidus e solidus obtidas experimentalmente com aquelas especificadas teoricamente pelo diagrama de equilíbrio de fases do sistema Sn-Pb e Al-Cu. Os equipamentos utilizados neste passo de atividades estão apresentados na Figura 4.5.



Figura 4.4. Lingoteira de aço inoxidável e a chapa molde de aço carbono utilizadas na solidificação e obtenção dos lingotes resultantes.



Figura 4.5. (a) Termopar acoplado a um plug-conector, (b) Sistema de aquisição de dados e (c) Tela do software para processamento das temperaturas e fornecimento dos perfis térmicos.

Os *termopares*, Figura 4.5 (a), especificados para solidificação de ligas metálicas, devem resistir a altas temperaturas, e são identificados por letras segundo a I.S.A (Instrument Society of América) e adotado como padrão americano na ANSI C96 – 1964. Neste trabalho, foram utilizados termopares do tipo K (diâmetro igual a 1,5 mm), constituído das seguintes características:

- tipo K: Chromel (+) Alumel (-);
- faixa de utilização: $(0 \text{ a } 1260) \circ C \equiv (0,000 \text{ a } 50,990) \text{ mV};$
- potência termoelétrica: (4,04 mV / 100 °C).

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

O *sistema de aquisição de dados*, Figura 4.5 (b), para registro dos perfis térmicos, marca ALMEMO, modelo 2290-8, apresenta uma configuração que permite a leitura e aquisição direta de temperatura em até cinco canais de entrada e dois canais de saída, fato de elevada relevância quando existe necessidade de monitorar temperaturas em diferentes posições no metal.

O AMR-Software, marca ALMEMO Data-Control, Figura 4.5 (c), foi o *software* utilizado para acompanhar, registrar e armazenar os dados obtidos pelos termopares durante o processo de solidificação, além de possibilitar um monitoramento *on-line* dos dados medidos.

O sistema completo utilizado no processo de solidificação deste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 4.6.



Figura 4.6. Esquema do sistema de solidificação unidirecional vertical refrigerado a água.

Outros equipamentos foram utilizados como *auxiliares* no processo de solidificação: *haste de aço inoxidável*, revestida com uma tinta refratária à base de alumina para homogeneização, por agitação, do metal líquido; *espátula de aço inoxidável*, revestida com suspensão à base de alumina para retirada da camada de óxido formada na superfície livre do banho; *garra metálica*, utilizada para introduzir e retirar os cadinhos de dentro do forno tipo mufla durante as operações de vazamentos.

No que se refere aos equipamentos utilizados no quarto passo de atividades, eles integramse a um conjunto de equipamentos normalmente utilizados em técnicas metalográficas, principalmente: *cut-off*, utilizado para corte de pequenos pedaços de materiais para obtenção dos corpos de prova; *lixadora rotativa*, utilizada para preparar as superfícies dos corpos de provas para o polimento; *politriz rotativa*, utilizada para polir os corpos de provas e, finalmente, um *sistema de processamento de imagem* Nephot 32 e Leica Q-500 MC foi utilizado para caracterizar e quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos.

4.2. Materiais Utilizados

As ligas utilizadas neste trabalho pertencem aos sistemas binários Sn-Pb (Sn-1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 4%, 5%, 15% e 30%Pb) e Al-Cu (Al-5%, 8% e 15%Cu). As composições químicas dos metais utilizados para a preparação das ligas investigadas estão indicadas na Tabela 4.1.

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam, respectivamente, os diagramas de equilíbrios parciais das ligas em questão.

A escolha das ligas do sistema Sn-Pb deve-se ao fato do mesmo apresentar um eutético simples, apresentar temperaturas liquidus relativamente baixas, fato que facilita bastante as operações de fusão e posterior vazamento, apresenta intervalos de solidificação bastante variáveis e, o mais importante, as propriedades termofísicas das ligas hipoeutéticas são conhecidas. Contudo, essas ligas apresentam um grande inconveniente durante a caracterização da estrutura, pois se recristalizam próximo à temperatura ambiente criando uma camada resistente à revelação da microestrutura. No sentido de minimizar os efeitos deste fenômeno cuidados especiais nas operações de lixamento e polimento são indispensáveis pára diminuir o índice de retrabalho dessas operações.

Composição química – % em peso								
Metal	Fe	Ni	Cu	Pb	Mn	Zn	Sn	
Sn	0,009	-	0,007	0,19	0,0025	-		
Pb	0,002	0,003	-		-	0,003	0,25	

Tabela 4.1. Análise química dos metais usados para preparação das ligas Sn-Pb e Al-Cu.

Devido às dificuldades para revelação microestrutural que essas ligas apresentam, poucos trabalhos, utilizando ligas do sistema Sn-Pb, objetivando a caracterização de estruturas celulares e dendríticas, têm sido desenvolvidos na literatura, principalmente em regime transitório de extração de calor, onde as dificuldades citadas são maiores tendo em vista a variação pontual dos parâmetros microestruturais. Portanto, procedimentos metalográficos para ligas Sn-Pb são escassos na literatura, o que obrigou a investigar experimentalmente os reagentes mais adequados que permitissem revelações microestrutrais de elevada nitidez. Os regentes químicos definidos para as referidas ligas foram:

- a) para ligas com composições até 4%Pb: 50 ml de glicerina, 35 ml de ácido acético e 15 ml de ácido nítrico, com temperatura controlada em 38-40 °C e tempo inicial de 15 s podendo ser maior até a completa revelação; e
- b) para ligas com composições maiores que 4%Pb: Nital 5% com tempo inicial de 30 s podendo ser maior até a completa revelação.

Por outro lado, as ligas Al-Cu apresentam melhores condições para revelação microestrutural, devido à maiores facilidades durante as operações de lixamento, polimento e

ataque químico. Contudo, estas ligas se caracterizam por apresentar uma resposta térmica bem mais rápida comparada com as ligas Sn-Pb, o que promove um processo de solidificação mais complicado em função de maiores variações térmicas e microestruturais.



Figura 4.7 – Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Sn-Pb. [Rocha et al, 2003].



Figura 4.8. Diagrama de equilíbrio parcial do sistema Al-Cu. [Rocha et al, 2003].

Para a revelação microestrutural das ligas Al-Cu foi utilizado o reagente NaOH 5% com tempo de 15-60 s.

4.3. Procedimento Experimental para Determinação dos Parâmetros Térmicos

Foram utilizadas ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu, cujas propriedades termofísicas encontram-se apresentadas na Tabela 4.2, molde constituído de uma chapa de aço 1010 de formato circular com espessura de 3 mm e 50 mm de diâmetro interno, cujas características constam na Tabela 4.3, que foi fixado à base de um cilindro vazado de aço inoxidável de 110 mm de altura. Adotou-se, para todas as ligas, superaquecimento de 10% acima das temperaturas liquidus das mesmas.

O aparato de solidificação, esquematizado na Figura 4.6, foi projetado de tal modo que a extração de calor seja realizada somente pela parte inferior refrigerada a água, promovendo uma solidificação direcional vertical. O uso desta configuração experimental permite minimizar a convecção natural, bem como àquelas provenientes de correntes convectivas por rejeição de soluto, já que, nos casos examinados, os solutos rejeitados durante a solidificação têm densidade maior que a do metal líquido correspondente.

As ligas foram fundidas *in situ* e as resistências elétricas laterais do forno vertical, Figura 4.5, tiveram sua temperatura controlada a fim de permitir a obtenção de níveis de superaquecimentos desejados. Para começar a solidificação, as resistências elétricas foram desligadas e ao mesmo tempo, o fluxo de água foi iniciado. As temperaturas no metal fundido foram monitoradas durante a solidificação através de um conjunto de 5 termopares localizados no metal líquido nas seguintes posições em relação à interface metal/molde: 5 mm, 10 mm, 15 mm, 30 mm e 50 mm. Todos os termopares foram conectados por um cabo coaxial a um registrador de dados interfaceado com um computador. Os dados de temperaturas foram adquiridos automaticamente. A Figura 4.9 esquematiza as posições dos termopares no interior do metal líquido.

Liga	Ts	T_L	K _S	K _L	ρ_{S}	$ ho_L$	c _S	$c_{\rm L}$	L	Γ (m.K)	$D_{L} (m^{2}/s)$	m	k ₀
	(°C)	(°C)	(W/m.K)	(W/m.K)	(kg/m^3)	(kg/m^3)	(J/kg.K)	(J/kg.K)	(J/kg)	x10 ⁻⁸	x10 ⁻⁹	(°C/%)	
Sn1%Pb	212	231	67	33	7331	7036	220	258	60443	6,711	4,5	1,3	0,0656
Sn1,5%Pb	203	230	66,6	33	7348,3	7054,3	219,9	257,2	60297,5	6,698	4,5	1,3	0,0656
Sn2%Pb	193	229	66,5	32,9	7365,7	7072,4	219,5	256,6	60148,7	6,682	4,5	1,3	0,0656
Sn2,5%Pb	183	228,7	66,3	32,9	7383,5	7090,5	219,1	256	59997,3	6,68	4,5	1,3	0,0656
Sn3%Pb	183	228	66,2	32,9	7401,4	7108,5	218,7	255,4	59843,8	6,673	4,5	1,3	0,0656
Sn4%Pb	183	227	65,9	32,9	7438	7144,7	217,9	254,2	59351,5	6,662	4,5	1,3	0,0656
Sn5%Pb	183	226	65,6	32,8	7475,2	7180,9	217	253	59213,6	6,651	4,5	1,3	0,0656
Sn15%Pb	183	213	62,46	32,51	7867,8	7551,7	208,1	240,8	55860,8	6,524	4,5	1,3	0,0656
Sn30%Pb	183	193	57,4	32	8495,8	8085,4	194	222,8	50499,3	6,408	4,5	1,3	0,0656
Sn puro	232	232	67	33	7300	7000	221	259	60710	-	-	-	-
Pb puro	327,5	327,5	34,7	29,7	11340	10678	129,8	138,2	26205	-	-	-	-
Al-5%Cu	548	643	192	88,8	2667	2501	1090	1056,7	381415	15,2	3,5	3,4	0,172
Al-8%Cu	548	633	188,4	86,9	2745,6	2550	1087,7	1039,3	379264	14,7	3,5	3,4	0,172
Al-15%Cu	548	609	179,1	82,5	2929	2763,8	1082,5	999	374245	13,6	3,5	3,4	0,172
Al puro	660	660	222	92	2550	2380	1123	1086	38500	-	-	-	-
Cu puro	1086	1086	372	215	8960	8100	419	399	-	-	-	-	-
Sn-Pb Eut.	183	183	54,7	31,7	8840	8400	186,2	212,9	47560	-	-	-	-
Al-Cu Eut.	548	548	155	71	3410	3240	1070	895	350.000	-	-	-	-

Tabela 4.2. Propriedades termofísicas admitidas para os materiais analisados [Cahn, 1980; Bouchard-Kirkaldy, 1997; Quaresma, 1999; Karakaia e Thompson, 1988; Siqueira et al, 2002; Siqueira, 2002]

Propriedades	K(Condutividade Térmica)	c (Calor específico)	ρ (Densidade)
	(W/mK)	(J/kgK)	(kg/m^3)
Valores	46	527	7860

Tabela 4.3. Características físicas do molde de aço 1010 analisado {Siqueira e Garcia, 2002].



Figura 4.9. Esquema representativo das posições dos termopares no interior do metal em relação à base refrigerada.

Os parâmetros térmicos em questão são determinados experimentalmente após à obtenção dos perfis de temperaturas de acordo com os seguintes procedimentos:

 a) Apoiados no método do confronto dos perfis térmicos/experimentais, conforme descrito no Capítulo 2, os coeficientes de transferência de calor metal/molde (h_i), para todas as composições analisadas, são determinados a partir dos arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas e através de um programa de diferenças finitas apresentado em recentes artigos [Spim e Garcia, 2000]. Os dados térmicos experimentais são comparados com aqueles simulados numericamente usando o coeficiente h_i, que fornece o melhor ajuste de curva conforme analisado em artigo prévio [Quaresma et al, 2000].

- b) As velocidades experimentais da isoterma liquidus (V_L), para todas as ligas, são determinadas através das derivadas das funções P=f(t), isto é, V_L=dP/dt. As funções P=f(t) são obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura liquidus (T_L) com os perfís térmicos em 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 perfís térmicos (Figura 4.10). Através das interseções dessa reta com os perfís térmicos, obtém-se o tempo correspondente. Este tempo pode ser definido como sendo o tempo de passagem da isoterma liquidus em cada posição do termopar. Os resultados dos pares ordenados (P, t) obtidos a partir do procedimento em questão permite que seja traçado um gráfico experimental da posição da isoterma liquidus com o tempo, conforme esquematizado pela Figura 4.10.
- c) A taxa de resfriamento (\hat{T}) para cada posição dos termopares, em todos as composições, são obtidas experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura liquidus (T_L) com os perfis térmicos em cada posição dos termopares, através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondentes, isto é $\hat{T}=\Delta T/\Delta t$. Procedimento semelhante é utilizado por Okamoto-Kishitake [1975].
- d) Os gradientes térmicos são obtidos a partir dos valores experimentais da velocidade e da taxa de resfriamento, pela relação $\stackrel{\bullet}{T} = G_L.V_L.$

A Figura 4.10 mostra de forma esquemática o procedimento aplicado para determinar V_L e

Ť.



Figura 4.10. Esquema representativo para determinação de $V_L e \stackrel{\bullet}{\mathsf{T}}$.
4.4. Procedimento Experimental para Caracterização Microestrutural : investigação da transição celular/dendrítica e quantificação dos parâmetros estruturais ($\lambda_1 e \lambda_2$)

Após a obtenção dos perfis térmicos, o metal foi fundido novamente no forno vertical (Figura 4.5) e os termopares retirados do metal liquido para obtenção dos lingotes resultantes com superaquecimento de 10% acima da T_L das ligas analisadas. Os lingotes obtidos foram submetidos às técnicas metalográficas para caracterizar e quantificar as estruturas celulares, celular/dendrítica e dendríticas. Nove corpos de provas, nas posições 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm e 70 mm em relação à interface metal/molde, foram retirados dos mesmos. Soluções ácidas adequadas, descritas anteriormente, foram utilizadas para a revelação microestrutural. As análises metalográficas foram feitas nas seções transversais e longitudinais do corpo de prova, para medição dos espaçamentos celulares, dendríticos primários e secundários, respectivamente. A Figura 4.11 apresenta, de forma esquemática, a localização de retirada dos noves corpos de provas do lingote resultante.

No caso das ligas Sn-Pb, utilizou-se uma maior número de composições iniciais para investigar-se a transição celular/dendrítica, pois, além dos parâmetros térmicos da solidificação, a instabilização da interface celular depende fortemente da composição do soluto. Em alguns experimentos com ligas Sn-Pb (Sn-5%; 15% e 30%Pb), o molde de aço foi recoberto com uma camada a base de alumina com cerca de 100 µm de espessura com o objetivo de investigar a influência de baixas taxas de resfriamento na morfologia dendrítica.

No sentido de fornecer maior consistência aos resultados experimentais, são utilizadas também três ligas do sistema Al-Cu, com o objetivo de investigar o efeito da composição (C_0) nos espaçamentos dendríticos primários e secundários.

O sistema de processamento de imagem Neophot 32 e Leica Q-500 MC é utilizado para caracterizar e quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos. Os métodos empregados para medir os respectivos parâmetros microestruturais encontram-se esquematizados nas Figuras 4.12 e 4.13, e que são também utilizados por Cardili e Gündüz [2000, 2002] e Li et al [1999].



Figura 4.11. Representação esquemática ilustrando a localização de retirada dos corpos de provas do lingote para análise metalográfica

4.4.1. Investigação da transição celular/dendrítica

Conforme condições assumidas nos objetivos desse trabalho, a transição celular/dendrítica é investigada nas ligas do sistema Sn-Pb. O procedimento experimental em questão é planejado no sentido de descobrir em que condições de velocidade, gradiente de temperatura e composição ocorre a instabilização de uma estrutura celular para uma estrutura completamente dendrítica. Portanto, a utilização de uma grande faixa de teores de chumbo é imprescíndível para determinar exatamente em que composição a estrutura se apresenta completamente celular, celular/dendrítica e finalmente completamente dendrítica, bem como correlacionar essas estruturas com os parâmetros térmicos (V_L , G_L e $\stackrel{\bullet}{T}$) de solidificação.

4.4.2. Quantificação de λ_1

Os valores de λ_1 quantificados sobre a seção transversal (perpendicular ao fluxo de calor) do corpo de prova, Figuras 4. 12(a) e 4.13, promovem uma maior exatidão nos resultados se os mesmos fossem medidos na seção longitudinal (paralelo ao fluxo de calor) [McCartney e Hunt, 1981].

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõe um crescimento bastante irregular das células e dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo são utilizados dois métodos de medição para os espaçamentos dendríticos primários. O primeiro é o método do triângulo [Günduz 2000, 2002], esquematizado na Figura 4.12(a). O segundo é o método da área [McCartney e Hunt, 1981; Günduz, 2000, 2002; Li et al, 1999], que consiste em determinar o número (N) de dendritas primárias em uma área (A). O cálculo do espaçamento é dado por $\lambda_1 = K(A/N)^{1/2}$, onde K é uma constante que depende da forma de distribuição dos espaçamentos primários. Como mostrado na Figura 4.13, K=1, para forma quadrada, K=1,075, para forma hexagonal e K=0,5, para forma com distribuição ao acaso.

4.4.3. Quantificação de λ_2

Os valores de λ_2 são medidos de acordo com esquema mostrado na Figura 4.12 (b). Este método baseia-se em calcular o valor de λ_2 pela média das distâncias entres os braços adjacentes (ramificações secundárias) sobre a seção longitudinal (paralela ao fluxo de calor ou a direção de crescimento) de uma dendrita primária, onde n é o número de braços secundários.

Nestes métodos, foram realizadas 40 medições de λ_1 e λ_2 para cada posição, a partir da interface metal/molde.



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



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

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Considerações Iniciais

As análises dos resultados serão realizadas seguindo o planejamento mostrado pelo fluxograma apresentado na Figura 5.1.



Figura 5.1. Fluxograma representativo de análises e discussões dos resultados.

5.2. Determinação dos Parâmetros Térmicos

5.2.1. Coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i)

Para cada liga foram obtidos os mapeamentos de temperaturas para as cinco diferentes posições dos termopares no metal a partir da interface metal/molde. No entanto, para efeito de determinação dos valores de h_i são utilizados os perfis térmicos para os três primeiros termopares mais próximos à base refrigerada, posições para as quais eventuais perdas de calor pelas laterais das paredes da lingoteira são mais improváveis, o que assegura a unidirecionalidade do fluxo de calor.

O método aplicado para determinar o coeficiente de transferência de calor metal/molde (h_i) foi descrito no Capítulo 2, que utiliza os arquivos contendo o monitoramento experimental das temperaturas e um programa de diferenças finitas, que simula as condições de solidificação unidirecional, apresentado em recentes artigos [Spim e Garcia, 2000]. Os dados térmicos experimentais são comparados com aqueles simulados numericamente e, por meio de um processo de busca, é determinado o perfil transitório de h_i, que fornece o melhor ajuste entre curvas, conforme analisado em artigo prévio [Santos et al, 2000].

a) Ligas Sn-Pb

As Figuras 5.2 a 5.5 apresentam, para as ligas Sn-Pb, solidificadas em moldes de aço polido e recoberto, os resultados dos perfis térmicos das leituras experimentais e simuladas via computador pelo modelo numérico desenvolvido por Spim e Garcia [2000]. Observa-se, portanto, que as curvas de h_i encontradas, para o caso do molde polido, são iguais para as ligas Sn-1%; 1,5%; 2%; 2,5%; 3%; 4% e 5%Pb. Isso provavelmente deve-se ao fato da pequena diferença nas composições de soluto ter apenas um pequeno reflexo nos valores das propriedades termofísicas.

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam, respectivamente, para as ligas Sn-Pb solidificadas em moldes de aço polido e recoberto, as curvas representativas das equações de h_i. Constata-se, para as ligas de maior intervalo de solidificação (Sn-1% a 5%Pb), uma queda acentuada dos valores de

 h_i (cerca de 50%) nos instantes iniciais da solidificação, principalmente nos primeiros 30 segundos, tempo que representa aproximadamente 15% do tempo total de solidificação (para P=50 mm), para esse sistema de liga. A liga Sn-15%Pb apresenta comportamento semelhante, mas inicia o processo com h_i mais baixo. Pode-se notar que esta tendência de queda inicial de valores de h_i se acentua com a liga Sn-30%Pb, o que indica uma diminuição da molhabilidade das ligas Sn-Pb com o aumento do teor de soluto, já que os valores iniciais de h_i são fortemente dependentes desta característica. A partir de uma pequena variação inicial, h_i permanece praticamente constante com a evolução do processo. Comportamento igual ao da liga Sn-30%Pb para molde polido pode ser observado para todas as ligas Sn-Pb solidificadas em molde recoberto, conforme mostra a Figura 5.7.

Quanto ao efeito do teor de soluto na evolução dos perfis transitórios de h_i para os dois tipos de contatos térmicos (moldes polido e recoberto), resultados semelhantes são observados, isto é, verifica-se que os valores de hi diminuem à medida que a concentração de soluto aumenta a partir de 5% de Pb. Entretanto são maiores para os casos de molde polido, já que a resistência térmica da interface metal/molde é menor, conforme mostrado nas Figuras 5.6 e 5.7.

A Figura 5.8 apresenta as curvas comparativas de h_i para a liga Sn-5%Pb, solidificadas em dois diferentes sistemas de solidificação: vertical refrigerado à água, utilizado neste trabalho, e horizontal, utilizado em trabalhos desenvolvidos por Quaresma [1999] e Quaresma et al [2000], em ambos os caso com molde de aço polido. Com exceção dos valores iniciais, observam-se valores de h_i muito próximos durante o processo de solidificação. O afastamento inicial dos perfis pode ser explicado pelas diferenças físicas dos sistemas de solidificação empregados em ambos os casos. No sistema horizontal, por exemplo, o que se mede na realidade é um coeficiente de transferência de calor metal/molde, enquanto que, no sistema vertical refrigerado a água, o valor de h_i medido é um coeficiente global de transferência de calor metal/água, isto é, neste caso é considerada a resistência térmica da espessura de 3 mm da chapa de fundo mais a resistência térmica da água.





Figura 5.3. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Sn-Pb.



Figura 5.4. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Sn-Pb.



Figura 5.5. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Sn-Pb.





Figura 5.7. Coeficientes transitórios de transferência de calor para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.



Figura 5.8. Correlação entre as curvas que representam o comportamento de h_i para a liga Sn-5%Pb, solidificada em dois diferentes sistemas de solidificação.

b) Ligas Al-Cu

Os mapeamentos de temperaturas experimentais e as curvas teóricas simuladas pelo programa numérico para as três ligas de Al-Cu investigadas encontram-se apresentadas na Figura 5.9. Ao contrário das observações realizadas para as ligas Sn-Pb, nas ligas Al-Cu as curvas resultantes de h_i mostram que os seus valores dos mesmos aumentam quando o teor de soluto também aumenta, conforme comportamento apresentado pela Figura 5.10. Apesar dessas ligas apresentarem maiores contrações volumétricas que as ligas Sn-Pb, elas caracterizam-se por apresentarem o fenômeno da segregação inversa, que provoca a formação de um perfil de concentração de soluto com concentrações iniciais maiores do que a concentração nominal da liga, e que diminui gradativamente e reverte a tendência a partir de um certo ponto, levando a concentrações menores do que a nominal no final da peça. Esse fenômeno, provocado pela contração volumétrica e pelo fluxo interdendrítico de soluto, melhora o contato térmico metal/molde. Ao mesmo tempo, o aumento do teor de cobre, parece implicar em um aumento da molhabilidade, ao contrário das ligas Sn-Pb, o que é demonstrado pelos valores iniciais de h_i, indicados na figura 5.10.



Figura 5.9. Confronto dos perfis térmicos teóricos e experimentais para as ligas Al-Cu.



Figura 5.10. Coeficientes transitórios de transferência de calor para ligas Al-Cu.

5.2.2. Determinação de V_L, [†] e G_L

A metodologia aplicada para determinar os parâmetros térmicos em questão foi detalhada no Capítulo 4 deste trabalho.

No sentido de verificar-se a aplicabilidade do modelo analítico, apresentado no Capítulo 2, às condições experimentais deste trabalho, as velocidades experimentais da isoterma liquidus (V_L) e as taxas de resfriamentos obtidas (T), para cada liga, são comparadas com as velocidades e taxas de resfriamento analíticas (Equações 2.21 e 2.28). Os valores de h_i calculados e apresentados anteriormente para as ligas Sn-Pb e Al-Cu são utilizados na formulação matemática de V_L (Equação 2.21).

a) Ligas Sn-Pb

As Figuras 5.11 e 5.12 mostram, respectivamente, para todas as composições de chumbo e contatos térmicos utilizados, o comportamento experimental da posição da isoterma liquidus com o tempo [P=f(t)]. Conforme a metodologia aplicada, os gráficos apresentados são obtidos a partir das interseções das retas de cada temperatura liquidus (T_L) com os perfis térmicos em cada posição dos termopares.

A comparação entre as curvas experimentais P=f(t) obtidas para as ligas Sn-Pb, para os dois tipos de contatos térmicos, polido e recoberto, está representada nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente. Nota-se através das mesmas que, à medida que o teor de soluto (Pb) aumenta, o tempo total de solidificação também aumenta, isto é, quanto maior o teor de soluto mais prolongado é o processo de solidificação das ligas.

As velocidades V_L experimentais, para todos os casos analisados, são determinadas por meio das derivadas das funções P=f(t) obtidas experimentalmente, isto é, V_L =dP/dt. Nota-se, portanto, pelos gráficos das Figuras 5.15 a 5.17, a diminuição da velocidade da isoterma liquidus para as posições mais afastadas da base refrigerada. Isso pode ser facilmente explicado em função do aumento crescente da resistência térmica da camada solidificada com a evolução do processo de solidificação. Essas figuras apresentam também a comparação das velocidades experimentais e analíticas (Equação 2.21) da isoterma liquidus. Observa-se, portanto, para todas as composições, uma boa aproximação das curvas experimentais com o modelo analítico em questão.

As Figuras 5.18 e 5.19, mostram, respectivamente, para as ligas Sn-Pb solidificadas em moldes de aço polido e recoberto, a comparação entre as curvas obtidas experimentalmente das velocidades da isoterma liquidus como função da posição, onde se observa que os valores de V_L diminuem com o aumento do teor de soluto (Pb). Esses resultados eram esperados pois, para as ligas em questão, são obtidos menores perfis de valores de coeficientes de transferência de calor metal/molde para maiores teores de chumbo, o que proporciona tempos mais prolongados de solidificação para maiores concentrações de cobre, conseqüentemente, menores velocidades da

isoterma liquidus para elevados teores de chumbo. Esses resultados experimentais são previstos teoricamente no modelo analítico (Equação 2.21) desenvolvido por Garcia, pois, observa-se pelo mesmo um relacionamento direto de V_L com o coeficiente de extração de calor (h_i).



Figura 5.11. Comportamento experimental da posição da isoterma liquidus com o tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.12. Comportamento experimental da posição da isoterma liquidus com o tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.



Figura 5.13. Representação das curvas da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.

As Figuras 5.20 a 5.23, mostram para todas as composições de Pb e contatos térmicos assumidos, o comportamento experimental das taxas de resfriamento com a posição da isoterma liquidus. Como esperado, os valores de T são menores para posições mais afastadas da interface metal/molde, assim como, da mesma forma que V_L , a taxa de resfriamento diminui com o aumento do teor de soluto, conforme mostra as Figuras 5.24 e 5.25. Verifica-se também uma boa

aproximação entre os dados teóricos (obtidos pela Equação 2.28) e experimentais para as ligas solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.14. Representação das curvas da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.

No caso das ligas Sn-Pb solidificadas em molde de aço recoberto, onde os valores de h_i são menores comparados com o outro tipo de contato térmico, observa-se um ligeiro afastamento dos dados experimentais em relação ao modelo analítico representado pela Equação (2.28), principalmente no início do processo de solidificação, conforme mostra a Figura 5.23. Isso provavelmente deve-se ao fato das limitações do modelo em questão para baixos valores de h_i como as simplificações assumidas pelos autores para a liberação do calor latente na zona pastosa. Neste caso, um modelo numérico (MDF) desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa de Solidificação (GPS) da Unicamp para determinar os parâmetros térmicos da solidificação é comparado com os dados experimentais e analíticos apresentados pela Figura 5.23. Este modelo leva em consideração a fração de sólido e, conseqüentemente, a liberação de calor latente na zona pastosa calculada a partir da equação de Scheil [Equação (3.51)], para determinar as propriedades termofísicas na zona pastosa. O mesmo encontra-se detalhado em artigos prévios [Siqueira et al, 2002; Rocha et al, 2002 e Siqueira, 2002]. Observa-se, como exemplo, para as ligas Sn-5%Pb e Sn-15%Pb, uma boa aproximação do modelo numérico com os resultados experimentais.



Figura 5.15. Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e analítica) em função da posição para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.16. Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e analítica) em função da posição para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.17. Comportamento da velocidade da isoterma liquidus (experimental e analítica) em função da posição para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.



Figura 5.18. Correlação entre as curvas experimentais que representam a velocidade da isoterma liquidus em função da posição para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.19. Correlação entre as curvas experimentais que representam a velocidade da isoterma liquidus em função da posição para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.



Figura 5.20. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e analítica) em função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.21. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e analítica) em função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.22. Comportamento experimental da taxa de resfriamento (experimental e analítica) em função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.23. Comportamento da taxa de resfriamento (experimental e analítica) em função da posição da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço recoberto.



Figura 5.24. Correlação entre as curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento como função da posição para as ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.25. Correlação entre as curvas experimentais que representam a taxa de resfriamento como função da posição para as ligas Sn-Pb solidificadas, em molde de aço recoberto.

b) Ligas Al-Cu

No caso das ligas Al-Cu, as Figuras 5.26 a 5.31 apresentam, respectivamente, os resultados experimentais da posição da isoterma liquidus em função do tempo [P=f(t)], a comparação entre as curvas P=f(t), a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição $[V_L=f(P)]$, a comparação entre as curvas $V_L=f(P)$, a taxa de resfriamento em função da posição da isoterma liquidus [T=f(P)] e a comparação entre as curvas T=f(P).

A Figura 5.27 apresenta para as ligas Al-Cu um comportamento contrário das ligas Sn-Pb em relação ao tempo total de solidificação, isto é, verifica-se que os tempos para que a isoterma liquidus alcance a posição do termopar a 50 mm são menores para ligas com maiores teores de cobre, reflexo das diferentes tendências de crescimento de h_i com o teor de soluto observado nos dois sistemas binários.

As Figuras 5.28 e 5.29 mostram o comportamento das velocidades da isoterma liquidus e taxas de resfriamento experimentais e analíticas (Equações 2.21 e 2.28, respectivamente) em função da posição. De forma semelhante ao observado para as ligas Sn-Pb, verifica-se o efeito do aumento da resistência térmica da camada de metal solidificado com a evolução do processo, implicando na diminuição de V_L e $\stackrel{\bullet}{T}$ para as posições mais afastadas da base refrigerada. Notase, também, uma boa aproximação entre os dados experimentais e analíticos.

Quanto ao efeito do teor de soluto (Cu) nos valores de V_L e T, observa-se pelas Figuras 5.30 e 5.31, um comportamento diferente daquele observado para as ligas Sn-Pb, pois o que se verifica para as ligas Al-Cu é o aumento nos valores desses parâmetros térmicos para concentrações de cobre mais elevados. Isso era esperado, pois verificou-se pela Figura 5.10 o aumento do coeficiente global de transferência de calor metal/molde (h_i) para maiores teores de cobre.



Figura 5.26. Comportamento experimental da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.27. Representação das curvas experimentais da posição da isoterma liquidus em função do tempo para ligas Al-Cu, solidificadas em molde aço polido.









5.3. Determinação da Transição Celular/Dendrítica e Correlação com os Parâmetros Térmicos.

Verifica-se, no Capítulo 3, que a instabilização da interface sólido/líquido pode ocorrer com a variação dos parâmetros térmicos e da composição da liga. Neste trabalho, a transição celular/dendrítica é investigada nas ligas do sistema Sn-Pb. Para tanto, uma grande quantidade de ligas Sn-Pb foi utilizada para analisar o efeito da composição e dos parâmetros térmicos na instabilização da interface celular para dendrítica, bem como investigar o efeito desses parâmetros nos espaçamentos intercelulares e interdendríticos primários e secundários.

Microestruturas típicas observadas ao longo das seções transversais e longitudinais das ligas Sn-Pb são mostradas nas Figuras 5.32 a 5.40. As microestruturas obtidas a partir da interface metal/molde, até a posição de 70 mm desta interface, para as ligas com teor de soluto até 2% de Pb, são completamente celulares (Figuras 5.32, 5.33 e 5.34), enquanto que, para as ligas acima de 3% de chumbo, as microestruturas observadas em todas as posições analisadas do lingote são completamente dendríticas (Figuras 5.37, 5.38 e 5.40).

A transição celular/dendrítica, para as condições assumidas neste trabalho, ocorre ao longo das composições Sn-2,5%Pb e Sn-3%Pb, sendo que para a liga Sn-2,5%Pb, perturbações laterais começam aparecer sob uma taxa de resfriamentos de 0,52 K/s e fica claramente definida quando a taxa de resfriamento alcança aproximadamente 5,2 K/s, conforme mostra a Figura 5.35. No caso da liga Sn-3%Pb, a transição ocorre em toda a extensão do lingote analisado, como mostrado na Figura 5.36. Pode-se observar que para P =70 mm, de menor velocidade, a microestrutura encontra-se ainda na fase de transição celular/dendrítica [Figura 3.36(b)].

Apesar das velocidades e taxas de resfriamento terem sido essencialmente as mesmas para as ligas com teores de chumbo entre 2,5% a 4% em peso, as microestruturas obtidas encontramse totalmente dendríticas a partir de 3% de chumbo, ficando claramente definidas, com formações dos braços secundários, somente para ligas com teores acima de 5%Pb, conforme mostra a Figura 5.38. Isso se deve ao efeito da composição provocado pelo aumento do teor de soluto.



Figura 5.32. Microestruturas celulares resultantes para a liga Sn-1%Pb (molde polido): (a) seções transversal e longitudinal: P = 10 mm, λ_1 = 38 µm, V_L = 1,47 mm/s, G_L = 6,0 K/mm e $\overset{\bullet}{T}$ = 8,8 K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 20 mm, λ_1 = 53 µm, V_L = 0,89 mm/s, G_L = 3,0 K/mm e $\overset{\bullet}{T}$ = 2,7 K/s; (c) seção transversal: P = 40 mm, λ_1 = 86 µm, V_L = 0,54 mm/s, G_L = 1,53 K/mm e $\overset{\bullet}{T}$ = 0,84 K/s



(c)

Figura 5.33. Microestruturas celulares resultantes para a liga Sn-1,5%Pb (molde polido): (a) seções transversal e longitudinal: P = 10 mm, $\lambda_1 = 25 \mu m$, V_L = 1,0 mm/s, G_L = 6,1 K/mm e $\dot{T} = 6,3$ K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 20 mm, $\lambda_1 = 39 \mu m$, V_L = 0,7 mm/s, G_L = 3,9 K/mm e $\dot{T} = 2,7$ K/s; (c) seção transversal: P = 40 mm, $\lambda_1 = 86 \mu m$, V_L = 0,48 mm/s, G_L = 2,5 K/mm e $\dot{T} = 1,0$ K/s.






(b)





(c)

• T







• T







(b)

(c)

(a)





Figura 5.36. Microestruturas resultantes para a liga Sn-3%Pb solidificada em molde de aço polido: (a) seções transversal e longitudinal: P = 20 mm, λ_1 = 52,94 µm, V_L = 0,58 mm/s, G_L = 2,5 K/mm e $\stackrel{\bullet}{T}$ = 1,48 K/s; (b) seções transversal e longitudinal: P = 70 mm, λ_1 = 138 µm, V_L = 0,35 mm/s, G_L = 1,0 K/mm e $\stackrel{\bullet}{T}$ = 0,37 K/s;



Figura 5.37. Microestrutura dendrítica resultante para a liga Sn-4%Pb solidificada em molde de aço polido: seções transversal e longitudinal: P = 70 mm, λ_1 = 135 µm, $V_L = 0.35$ mm/s, $G_L = 1.0$ K/mm e $\stackrel{\bullet}{T} = 0.37$ K/s







• T







(c)

• T

(a)

(b)

A transição não ocorre abruptamente em uma determinada posição, mas sobre uma zona ao longo do lingote resultante. Como mostrado na Figura 5.39, a transição celular/dendrítica ocorreu ao longo de uma faixa de valores de um fator paramétrico, que inclui o gradiente térmico, a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e o teor de soluto, dado por $\eta = \left(\frac{G_L}{V_L}\right) \frac{1}{C_0}$, onde

se verifica que para $\eta > 1,0$ a estrutura resultante é completamente celular, enquanto que, para $\eta < 0,7$, a estrutura observada é completamente dendrítica.



Figura 5.39. Fator paramétrico $\eta = \left(\frac{G_L}{V_L}\right) \frac{1}{C_0}$ como função do teor de soluto C_0 e a morfologia resultante.

A Figura 5.40 apresenta para as ligas Sn-Pb solidificadas em molde de aço recoberto microestruturas resultantes para algumas posições em relação à interface metal/molde. Observase para essas condições, igualmente notadas para molde de aço polido, a formação de microestruturas completamente dendríticas para ligas com teores acima de 5% de Pb.



(a)

(b)

(c)



A TRACK POR AN INCOME

• T

5.4. Correlação entre Parâmetros Térmicos e Microestruturais (λ_1, λ_2)

As Figuras 5.41 a 5.53 apresentam, para as ligas Sn-Pb e Al-Cu, correlações entre os parâmetros térmicos e os espaçamentos celulares (Sn-Pb) e dendríticos primários e secundários (Sn-Pb e Al-Cu).

Como mostrado nas Figuras 5.41 a 5.43, para todas as ligas analisadas, os espaçamentos intercelulares e interdendríticos primários e secundários aumentam da interface metal/molde para o interior do lingote.

Pode-se notar nas Figuras 5.18, 5.19, 5.24, 5.25 (ligas Sn-Pb) e 5.30 e 5.31 (ligas Al-Cu), que o uso da água de refrigeração impõe elevados valores de velocidades e taxas de resfriamento próximo à base refrigerada, que diminuem ao longo do processo de solidificação, e devido ao aumento da resistência térmica pela formação gradativa de metal solidificado. Essa influência, para os dois sistemas de ligas estudados, translada-se para os espaçamentos celulares, dendríticos primários e secundários determinados experimentalmente. As Figuras 5.44 a 5.50, por exemplo, apresentam, para todas as composições analisadas, os valores experimentais dos espaçamentos celulares, dendríticos primários e secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e taxa de resfriamento. Observa-se, portanto, dessas figuras que os espaçamentos diminuem com o aumento de V_L e T.

Pode-se também observar, pela figuras que representam a correlação dos espaçamentos primários com a taxa de resfriamento, que o expoente -0,55, obtido para todos os casos investigados, caracteriza a lei de crescimento dos espaçamentos dendríticos primários com \mathring{T} . Esse comportamento mostra uma boa concordância com os resultados obtidos por Bouchard-Kirkaldy [1997] para solidificação de ligas de vários sistemas binários em regime transitório de extração de calor, sintetizados em uma lei exponencial da forma λ_1 =constante(\mathring{T})^{-0,50}.



Figura 5.41. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da posição para ligas Sn-Pb: (a) molde polido e (b) molde recoberto.



Figura 5.42. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da posição para ligas Al-Cu.



Figura 5.43. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para ligas Sn-Pb e Al-Cu.



Figura 5.44. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.45. Espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.46. Espaçamentos dendríticos primários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Al-Cu.



Figura 5.47. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para ligas Al-Cu.



Figura 5.48. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Sn-Pb, solidificadas em molde de aço polido.



Figura 5.49. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de crescimento da isoterma liquidus para ligas Al-Cu..



Figura 5.50. Espaçamentos dendríticos secundários como função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-Pb e Al-Cu, solidificadas em molde de aço polido.

As expressões analíticas que definem a velocidade de crescimento da isoterma liquidus (V_L) o e gradiente térmico (G_L) (Equações 2.21, 2.23 e 2.25, respectivamente) mostram que, para solidificação em regime transitório, G_L correlaciona-se com V_L por meio de uma expressão da forma G_L =constante (V_L) , e consequentemente \dot{T} =constante $(V_L)^2$. Neste caso, um expoente de -1,1 encontrado, para todas as ligas analisadas, caracteriza a lei experimental dos espaçamentos dendríticos primários com V_L .

As Figuras 5.48 e 5.49 mostram que um expoente de -2/3 caracteriza a lei de crescimento dendrítico secundário com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para as ligas Sn-Pb e Al-Cu analisadas. Esses resultados estão em perfeita conformidade com o modelo teórico desenvolvido por Bouchard-Kirkaldy [1997] (Equação 3.47). Da mesma forma, é encontrado experimentalmente um expoente igual a -1/3 para a lei de crescimento de λ_2 com T (Figura 5.50), o que torna o resultado bastante coerente para condições de regime transitório de extração de calor, devido ao relacionamento linear existente entre V_L e G_L, prevista pelas equações analíticas de Garcia, para essas mesmas condições de solidificação. O expoente -1/3 também é previsto pelas equações teóricas desenvolvidas por Kurz-Fisher [1984, 1992], Feurer [1977] e Mortensen [1991] (Equações 3.44, 3.45 e 3.46, respectivamente), para espaçamento dendrítico secundário, apesar das mesmas terem sido desenvolvidas para regime estacionário de extração de calor.

Existem poucos trabalhos na literatura investigando o efeito do teor de soluto (C_0) sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários. Neste trabalho, para as ligas investigadas, a influência de C_o nos valores dos espaçamentos celulares (ligas Sn-Pb) e dendríticos primários e secundários (ligas Sn-Pb e Al-Cu) é examinada pela comparação entre os pontos médios experimentais obtidos, em cada caso, conforme mostram as Figuras 5.51, 5.52 e 5.53. Para as ligas Al-Cu, Figura 5.52 (a), pode-se notar que C_0 tem pouca influência sobre λ_1 , sendo que uma única lei de crescimento pode representar a variação dos espaçamentos com a taxa de resfriamento para todas as três ligas examinadas. Esses resultados estão concordantes com aqueles encontrados por Sharp e Hellawel [1969], que determinam em seus experimentos para ligas Al-Cu que os espaçamentos dendríticos primários são independentes de C_0 . Entretanto, para as ligas Sn-Pb, Figuras 5.51 e 5.52 (b), λ_1 diminui com o aumento de C₀. Uma conclusão similar é obtida por Spittle e Lloyd [1979], baseada em resultados experimentais de ligas hipoeutéticas Pb-Sb solidificadas direcionalmente em condições transitórias de extração de calor com taxas de resfriamento da mesma ordem de grandeza impostas para as ligas Sn-Pb assumidas neste trabalho. Esses resultados contrariam as análises teóricas/experimentais de Okamoto e Kishitake [1975], nas quais o espaçamento primário aumenta quando o teor de soluto é aumentado.



Figura. 5.51. Espaçamentos celulares em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (a) e em função da taxa de resfriamento (b).



Figura 5.52. Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para ligas Al-Cu (a) e Sn-Pb (b).



Figura 5.53. Espaçamentos dendríticos secundários em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para as ligas Al-Cu (a) e Sn-Pb (b).

A Figura 5.53 apresenta a correlação de λ_2 com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, onde se pode notar que os valores dos espaçamentos dendríticos secundários diminuíram com o aumento de C₀. Ao contrário de λ_1 , todos os trabalhos desenvolvidos na literatura sobre esse assunto apontam nesse mesmo sentido.

Verifica-se também das Figuras 5.52 (b) e 5.53 (b), para as ligas Sn-Pb, que apesar do molde ter sido recoberto com uma camada de alumina, as leis experimentais de crescimento dendríticos primários e secundários são iguais para ambos contatos térmicos.

A Figura 5.54 mostra, de forma consolidada, a influência da composição nos valores da constante A das equações experimentais $[\lambda_1=A(T)]$ indicadas nas Figuras 5.51 (b) e 5.52 (b), para as ligas Sn-Pb. Nota-se, que os espaçamentos primários diminuem na faixa de estruturas celulares. Entretanto, um forte aumento de λ_1 é verificado no início da transição celular/dendrítica, diminuindo novamente com o aumento da composição próximo do final da transição. Uma diminuição subseqüente nos valores dos espaçamentos dendríticos primários é observada, com o aumento da composição, na região constituída de estruturas dendríticas. Eshelman et al [1988], verificam um comportamento semelhante para os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da velocidade, em condições de solidificação com fluxo estacionário de extração de calor. Eles observaram um forte aumento nos espaçamentos celulares próximo à transição celular/dendrítica e uma subsequente diminuição dos espaçamentos dendríticos primários com o aumento da velocidade. Lapin et al [1997], durante a solidificação direcional da liga Ni-Al-Cr-Fe, notaram, também, uma característica similar, com um ligeiro aumento dos espaçamentos celulares próximo a transição celular/dendrítica.

A formação de estruturas dendríticas requer a eliminação de algumas células, no sentido de aumentar o espaçamento dendrítico primário. Em regime transitório, um processo mais complexo se apresenta com um valor máximo do espaçamento celular próximo à transição celular/dendrítica sendo sempre maior que o valor máximo do espaçamento na região dendrítica, como mostra a Figura 5.54.



Figura 5.54. Constante A da lei experimental, $\lambda_1 = A(\dot{T})^{-0.55}$, em função da composição da liga. O fator paramétrico $\eta = \left(\frac{G_L}{V_L}\right) \frac{1}{C_0}$ caracteriza as diferentes regiões estruturais.

As Figuras 5.55 a 5.58 mostram a comparação entre os resultados experimentais dos espaçamentos celulares e dendríticos primários deste trabalho com os modelos teóricos desenvolvidos para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor, para as ligas Sn-Pb e Al-Cu, respectivamente. Os respectivos modelos são os de Hunt-Lu [1996] representados pelas Equações (3.33 a 3.36) e Bouchard-Kirkaldy [1997] dado pela Equação (3.37) com fator de correção a₁ de 50 para as ligas Sn-Pb e 250 para as ligas Al-Cu, sugeridos pelos autores. Pode-se observar, para as ligas caracterizadas com espaçamentos celulares (Figura 5.55), que os resultados teóricos obtidos com o limite superior do modelo de Hunt-Lu (Equação 3.33) aproximam-se mais dos dados experimentais. No caso das ligas Sn-Pb obtidas com estruturas celular/dendrítica e completamente dendríticos (Figura 5.56), o limite inferior do modelo de Hunt-Lu para espaçamentos dendríticos primários (Equações 3.34 a 3.36) é o que melhor se aproxima dos dados experimentais, exceto para as ligas com maior teor de soluto (Sn-

15% e 30%Pb), onde as previsões teóricas do modelo superestimam a realidade experimental (Figura 5.57). Da mesma forma, nota-se, para esse sistema, que os resultados teóricos de Bouchard-Kirkaldy e os experimentais, apresentam-se bem próximos para as ligas com baixos teores de soluto (4% e 5% de Pb), mas os valores teóricos superestimam os experimentais para altos valores de Co (15% e 30% de Pb).

Para as três ligas de Al-Cu investigadas, os modelos de Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy não apresentam boa concordância com os resultados experimentais e com tendência de, respectivamente, subestimar e superestimar estes resultados, conforme mostra a Figura 5.58.

Portanto, de maneira geral, os resultados experimentais obtidos neste trabalho para condições de solidificação em regime transitório não representam muito bem os modelos teóricos previstos na literatura para regime transitório (Hunt-Lu, para crescimento celular e dendrítico primário e Bouchard-Kirkaldy, para crescimento dendrítico primário).

As Figuras 5.59 a 5.62 apresentam, para todas as composições de Sn-Pb e Al-Cu, a comparação entre os resultados experimentais dos espaçamentos celulares (Figura 5.59) e dendríticos primários (Figuras 5.60 a 5.62) com os modelos teóricos desenvolvidos para condições de solidificação estacionária, representados pelas Equações (3.23, 3.28 e 3.29). Para as ligas Sn-Pb, uma boa concordância é observada entre os valores experimentais e o modelo de Hunt [1979], com exceção das ligas de altos teores de soluto (15% e 30%Pb), onde todos os modelos superestimam a realidade experimental. No caso das ligas Al-Cu, para todas as composições investigadas, obteve-se uma boa aproximação entre os dados teóricos de Hunt e os valores experimentais. Por outro lado, os modelos de Kurz-Fisher [1980, 1981] e Trivedi [1984], com exceção das ligas Al-Cu (Figura 5.62), em que os dados experimentais representam muito bem o modelo de Trivedi, os resultados teóricos obtidos pelos modelos em questão se apresentam superestimados quando comparados com os valores experimentais.

Para crescimento em regime estacionário, tem sido sustentado na literatura, para a maioria dos casos, que λ_1 aumenta quando o valor de C₀ cresce. De acordo com Spittle e Lloyd [1979], sob condições de solidificação em regime transitório pode ser possível que, para um determinado

valor de $G_L.V_L$ (taxa de resfriamento), os espaçamentos primários possam ser menores do que os observados para condições de crescimento em regime estacionário para os mesmos valores de G_L e V_L . Considerando-se que no regime transitório a solidificação é iniciada pelo efeito coquilha, isto é, resfriamento brusco no início do processo, este deve, inevitavelmente, induzir um superresfriamento no líquido adjacente à interface metal/molde, em uma extensão que depende de C_o e da temperatura do metal líquido. O espaçamento dendrítico primário inicial, portanto, presumivelmente refletiria o grau do super-resfriamento no líquido e o ajuste deste espaçamento, para aquele valor, que seria observado sob condições de crescimento em regime estacionário para condições similares de G_L e V_L , pode ser impedido pelas altas taxas de resfriamento. Para o sistema Sn-Pb, onde verifica-se que o teor de soluto afeta o espaçamento dendrítico primário, observa-se de fato, das Figuras 5.60 e 5.61 que os valores experimentais de λ_1 obtidos em regime transitório, para as ligas acima de 5% de Pb, onde a estrutura dendrítica com suas ramificações laterais se encontra completamente formada, são menores que aqueles previstos pelos modelos para regime estacionário.

Por outro lado, para o sistema Al-Cu, onde λ_1 se revelou independente de C₀, as previsões teóricas dos modelos para regime estacionário apresentam resultados mais aproximados dos dados experimentais, obtidos para regime transitório, conforme mostra a Figura 5.62 (apesar das altas taxas de resfriamento no início do processo de solidificação direcional). Vale ressaltar que, nas ligas Al-Cu, ocorre o fenômeno da segregação inversa durante a solidificação unidirecional vertical, que é responsável por altas concentrações de soluto na base do lingote por causa do refluxo de líquido enriquecido de soluto, o que poderia estar influenciando os espaçamentos dendríticos primários. De maneira geral, experimentos adicionais para uma faixa maior de ligas de diferentes sistemas metálicos, sob condições de solidificação em regime transitório, são necessários para fornecerem evidências mais conclusivas e gerais sobre o efeito do teor de soluto nos espaçamentos dendríticos primários.

Baseados em resultados experimentais de Quaresma et al [2000] e Osório e Garcia [2002], para ligas Al-Cu e Zn-Al, respectivamente, e nos presentes resultados, que validam as expressões analíticas para a velocidade da isoterma liquidus e para a taxa de resfriamento, proposta por Garcia [1978, 2001], assim como no fato dos modelos teóricos de Hunt-Lu (Equações 3.34 a

3.36) e Bouchard-Kirkaldy (Equação 3.37) não fornecerem boas previsões confiáveis de λ_1 , para todas as composições investigadas, quando comparados com os resultados experimentais, sugerese que as expressões analíticas dadas pelas Equações (2.21) e (2.28) possam ser incorporadas nas equações experimentais obtidas para os espaçamentos celulares (em função de V_L e $\stackrel{\bullet}{T}$), para as ligas Sn-Pb, e dendríticos primários (em função de $\stackrel{\bullet}{T}$), paras as ligas Sn-Pb e Al-Cu, resultando em:

$$\lambda_{1} = A \left(\frac{2\alpha_{SL}\phi_{2}^{2}}{\left[\frac{2K_{S}\phi_{2}(T_{SOL} - T_{0})}{n\sqrt{\pi}(T_{LIQ} - T_{0})\exp(\phi_{1}^{2})[M + erf(\phi_{1})]h_{i}} \right] + S_{L}} \right)^{-1,1}$$
(5.1)

onde, A é igual a 50 e 26, para as ligas Sn-1%, 1,5% e 2%Pb, respectivamente.

$$\lambda_{1} = A \left\{ \left[\frac{4\alpha_{L}m\phi_{2}(T_{V} - T_{LIQ})}{\sqrt{\pi}[1 - erf(m\phi_{2})]exp(m\phi_{2})^{2}} \right] \left[\frac{2\alpha_{SL}\phi_{2}^{2}}{\frac{2K_{S}\phi_{2}(T_{Sol} - T_{0})}{n\sqrt{\pi}(T_{Liq} - T_{0})exp(\phi_{1}^{2})[M + erf(\phi_{1})]h_{i}} + S_{L}} \right]^{2} \right\}^{-0.55}$$
(5.2)

onde, A é igual a 250 para ligas Al-Cu hipoeutéticas, e igual a 86, 64,5, 55, 70, 118, 90, 80, 44 e 25, respectivamente, para as ligas Sn-1%, 1,5%, 2%, 2,5%, 3%, 4%, 5%, 15% e 30%Pb.

As Equações (5.1) e (5.2) permitem que os espaçamentos celulares e dendríticos primários possam ser previstos para condições transitórias de extração de calor em função de parâmetros de solidificação tais como: temperatura de vazamento, material do molde, coeficiente transitório de transferência de calor metal/molde e características termofísicas do sistema metal/molde.

As Figuras 5.63 e 5.64 ilustram a comparação entre os resultados experimentais deste trabalho com os valores teóricos dos espaçamentos dendríticos secundários obtidos pelo modelo

de Bouchard-Kirkaldy [1997], representado pela Equação (3.47). Os valores dos fatores de calibração usados são: $a_2=5$, para as ligas Sn-Pb sugerido pelos respectivos autores, e $a_2=7,4$ para ligas Al-Cu aferido experimentalmente por Quaresma et al [2000]. Nota-se uma boa aproximação entre os resultados teóricos e experimentais para todas as ligas investigadas. A inserção da expressão analítica da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus na equação (3.47), permite que λ_2 possa também ser expresso em função dos parâmetros de solidificação em regime transitório, conforme mostra a Equação (5.3):

$$\lambda_{2} = 2 \pi a_{2} \left(\frac{4 \Gamma D_{L}^{2}}{C_{0} (1 - k_{0})^{2} T_{F}} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{2 \alpha_{sL} \phi_{2}^{2}}{\left(\frac{2 K_{s} \phi_{2} (T_{sol} - T_{0})}{n \sqrt{\pi} (T_{Liq} - T_{0}) \exp(\phi_{1}^{2}) [M + erf(\phi_{1})] h_{i}} \right) + S_{L}} \right)^{-2/3}$$
(5.3)

onde $a_2 = 5$ para ligas Sn-Pb e $a_2=7,4$ para ligas Al-Cu.

As Equações (5.1), (5.2) e (5.3) são comparadas com os resultados exprimentais obtidos neste trabalho, conforme mostra, respectivamente, as Figuras 5.55, 5.56 e 5.57, para as ligas Sn-Pb, constituídas de estruturas completamente celulares (1% a 2% de chumbo) e dendríticas (a partir de 5% de chumbo), e a Figura 5.58, para as ligas Al-Cu. Observa-se, portanto, uma boa aproximação dos resultados teóricos revelados pelas respectivas equações com os valores experimentais.



Figura 5.55. Comparação entre valores experimentais e teóricos dos espaçamentos celulares como função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, para as ligas Sn-Pb, solidificadas em regime transitório de extração de calor.



Figura 5.56. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-Pb solidificadas em regime transitório de fluxo de calor.



Figura 5.57. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-Pb solidificadas em regime transitório de fluxo de calor.



Figura 5.58. Comparação entre os valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento, para as ligas Al-Cu solidificadas em regime transitório de fluxo de calor.



Figura 5.59. Comparação dos espaçamentos celulares experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário), para as ligas Sn-Pb.



Figura 5.60. Comparação dos espaçamentos dendriticos primários experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário), para as ligas Sn-Pb.



Figura 5.61. Comparação dos espaçamentos dendríticos primários experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário), para as ligas Sn-Pb.



Figura 5.62. Comparação dos espaçamentos dendriticos primários experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário), para as ligas Al-Cu.





A Figura 5.65 ilustra o efeito da taxa de resfrimento no tamanho das celulas e nos espamentos intercelulares e interdendríticos. Observa-se, portanto, estrutura mais grosseiras para menores taxas de resfriamento.



Figura 5.65. Representação do efeito da taxa de resfriamento nos espaçamentos celulares (a) e interdendríticos primários (b).

Capítulo 6

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. Conclusões

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

6.1.1. Os perfis de coeficientes transitórios de transferência de calor, determinados a partir do método de Confronto de Perfis de Temperatura Teóricos e Experimentais para ligas de dois diferentes tipos de sistemas binários, são os apresentados na Tabela 6.1. Estes resultados indicam para as ligas do sistema Sn-Pb que os valores de h_i tendem a diminuir com o aumento da concentração de soluto (Pb), sendo menores para a chapa molde recoberta. No caso das ligas Al-Cu o teor de soluto proporciona uma tendência contrária à observada para as ligas Sn-Pb, isto é, nota-se, um aumento dos valores de h_i para maiores teores de soluto (Cu). Nessas condições, pode-se concluir que a influência de C_o no perfil transitório do coeficiente de transferência de calor metal/molde não pode ser generalizada e depende de cada sistema metálico específico.

Ligas	Tipo de Contato Térmico Metal/Molde Chapa molde: Aço ABNT 1010	• h _i (W/m ² .K)
Sn-1%; 1,5%; 2%; 2,5% 3%; 4% Pb	polido	$6000 (t)^{-0,20}$
Sn-5%Pb	polido	$6000 (t)^{-0,20}$
	recoberto	$1200 (t)^{-0.02}$
Sn-15%Pb	polido	$4500 (t)^{-0,20}$
	recoberto	$1000 (t)^{-0.02}$
Sn-30%Pb	polido	$1500 (t)^{-0.06}$
	recoberto	$800(t)^{-0.02}$
Al-5%Cu	polido	$5500 (t)^{-0.16}$
Al-8%Cu	polido	$6500 (t)^{-0.16}$
Al-15%Cu	polido	$9000(t)^{-0.16}$

Tabela 6.1. Coeficientes transitórios de transferência de calor metal/molde.

6.1.2. Verifica-se que menores perfis de velocidades e taxas de resfriamento junto à isoterma liquidus são obtidos nas ligas Sn-Pb para maiores teores de Pb, notando-se um comportamento inverso para ligas Al-Cu. Pode-se concluir, portanto, que para as dimensões dos lingotes analisados mantém-se um reflexo do comportamento obtido para os perfis transitórios dos coeficientes de transferência de calor metal/molde.

6.1.3. O modelo analítico de solidificação utilizado para cálculos teóricos dos parâmetros térmicos foi comparado com os resultados experimentais obtidos neste trabalho para as ligas Sn-Pb e Al-Cu, observando-se em todos os casos uma boa concordância teórico-experimental, com exceção das ligas Sn-Pb solidificadas em molde de aço recoberto com alumina, onde verifica-se um desvio principalmente nos instantes iniciais.

6.1.4. As análises experimentais das microestruturas celulares e dendríticas das ligas Sn-Pb e Al-Cu investigadas, através da quantificação dos espaçamentos intercelulares e interdendríticos, permitem concluir:

6.1.4.1. os expoentes -1,1 e -0,55, indicados nas equações experimentais, caracterizam a lei experimental de crescimento dos espaçamentos celulares e dendríticos primários com a
velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e taxa de resfriamento, assim como os expoentes -2/3 e -1/3 caracterizam a lei experimental dos espaçamentos dendríticos secundários com a velocidade e a taxa de resfriamento, respectivamente;

6.1.4.2. a transição celular/dendrítica não ocorre abruptamente em uma determinada posição, mas sim ao longo de uma faixa de valores de um fator paramétrico que inclui V_L, G_L e C₀. Como regra geral, as microestruturas resultantes observadas para as ligas Sn-Pb, nas condições assumidas neste trabalho, caracterizam-se de acordo com uma faixa de valores deste fator paramétrico, dado por $\eta = \left(\frac{G_L}{V_L}\right) \frac{1}{C_0}$, sendo que para $\eta > 1,0$ a estrutura resultante é completamente celular, enquanto que para $\eta < 0,7$ a estrutura observada é completamente dendrítica.

6.1.4.3. em condições transitórias de extração de calor os espaçamentos intercelulares e interdendríticos diminuem com o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e da taxa de resfriamento junto à esta isoterma.

6.1.4.4. para as ligas hipoeutéticas Sn-Pb solidificadas em regime transitório de extração de calor os espaçamentos celulares e dendríticos primários diminuem com o aumento do teor de soluto. Para as ligas hipoeutéticas Al-Cu os espaçamentos dendríticos primários independem da composição do soluto. Para ambos sistemas de ligas os espaçamentos secundários diminuem quando o teor de soluto é aumentado;

6.1.4.5. de maneira geral, os modelos teóricos para espaçamentos celulares e dendríticos primários previstos na literatura para regime transitório (Hunt-Lu e Bouchard-Kirkaldy) não geram uma boa aproximação com os dados experimentais para as ligas Sn-Pb (celulares e dendríticos) e Al-Cu (dendríticos) examinadas. Nessas condições, propõe-se a inserção das expressões analíticas da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus e da taxa de resfriamento, na equação experimental de λ_1 , para as ligas Sn-Pb constituídas de estruturas celulares, e a inserção da expressão analítica da taxa de resfriamento, na equação experimental de λ_1 , para as ligas Sn-Pb constituídas de estruturas celulares, e a inserção da expressão analítica da taxa de resfriamento, na equação experimental de

 λ_1 , para todas as ligas Sn-Pb e Al-Cu analisadas, estabelecendo, portanto, uma fórmula geral para que λ_1 seja expresso como função das variáveis de solidificação;

6.1.4.6. o modelo teórico de Bouchard-Kirkaldy, que correlaciona o espaçamento dendrítico secundário com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, desenvolvido para condições de solidificação em regime transitório, gera uma boa aproximação dos valores teóricos com os resultados experimentais para as ligas dos sistemas Sn-Pb e Al-Cu examinadas. Isso permite inserir a expressão analítica de V_L na equação teórica de λ_2 de Bouchard-Kirkaldy, estabelecendo, analogamente aos espaçamentos celulares e dendríticos primários, uma fórmula geral capaz de expressar λ_2 como função das variáveis de solidificação;

6.1.4.7. de maneira geral, os modelos teóricos para espaçamentos celulares e dendríticos primários previstos na literatura para regime estacionário (Hunt, Kurz-Fisher e Trivedi) não geram uma boa aproximação com os dados experimentais para as ligas Sn-Pb. No caso das ligas Al-Cu, com exceção do modelo de Trivedi, os demais não estão bem representados pelos resultados experimentais.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes linhas de pesquisas podem ser sugeridas para realização de trabalhos futuros:

- Investigar a influência do teor de soluto nos valores dos espaçamentos dendríticos primários para outros sistemas de ligas em condições transitórias de extração de calor, como por exemplo, o sistema Al-Si;
- (2) Analisar a transição celular/dendrítica em condições experimentais de solidificação unidirecional horizontal, verificando a influência da turbulência de vazamento e das correntes convectivas provocadas por diferenças de temperatura ou por rejeição de soluto, na faixa de valores do fator paramétrico sugerido neste trabalho; e
- (3) Analisar a transição celular/dendrítica em condições experimentais de solidificação unidirecional vertical descendente para sistemas binários com solutos de densidades maiores e menores que a densidade do liquido.

Referências Bibliográficas

Artigos Técnicos/Científicos

- Billia, B.; Jamgotchian, H. and Capella L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys, Acta Metallurgica, v. 29, 1981, pp. 1785-1789.
- Bouchard, D. and Kirkaldy, J. S. Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 27B, 1996, pp.101-113.
- Bouchard, D; Kirkaldy, J. S. Prediction of dendrite arm spacings in unsteady and steadystate heat flow of unidirectionally solidified binary alloys, Metallurgical and Materials Transactions B, v. 28B, 1997, pp.651-663.
- Bower T. F.; Brody H. D. and Flemings M. C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification, Transactions of the Metallurgical Society on AIME, v. 236, 1966, 624-634.
- Burden M. H. and Hunt D. Cellular and dendritic growth. I, Journal of Crystal Growth, v. 22, 1974, pp. 99-108.

- Cahn J. W. Obtaining inferences about relative stability metastable phase sequences from phases diagrams, Bulletin of Alloys Phase Diagrams, v. 1, n. 2, 1980, pp. 27-32.
- Caram, R. and Garcia, A. The use of dendritic microstructure growth to evaluate the metalmold heat transfer coefficient in the foundry process; 1 Match Conference Transactions, The Institute of Mechanical Engineers, London, v. 2, 1995, pp. 555-559.
- Çardili, E.; Gündüz, M., The Directional Solidification of Pb-Sn Alloys, Journal of Materials Science, v. 35, 2000, pp. 3837-3848.
- Çardili, E.; Marasli, N.; Bayender B.; Gündüz M. Dependence of the microstructure parameters on the solidification for camphene, Materials Research Bulletin, v. 35, 2000, pp. 985-995.
- Castro B. W.; Maia L. M.; Kiminami S. C.; Bolfarini C. Microstructure of undercooled Pb-Sn alloys, Materials Science Engineering A, v. 304-306, 2001, pp. 255-261.
- Chen M; Kattamis T. Z. Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys, Materials Science Engineering A, v. 247, 1998, pp. 239-247.
- Couthard J. O. and Elliott R. The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions, Journal of the Institute of Metals, v. 95, 1967, pp. 21-23.
- Ding, G. L.; Tewari, S. N. Dendritic morphologies of directionally solidified single crystal along different crystallographic, Journal of Crystal Growth, v. 236, 2002, pp.420-428.
- Ding, G.; Huang W. D.; Huang, X.; Lin, X. and Zhou, Y. **On primary dendritic spacing during** unidirectional solidification, Acta Materialia, v. 44, n.9, 1996, pp. 3705-3709.

- Ding, G.; Huang W.; lin, X.; Zhou, Y. Prediction of average spacing for constrained cellular/dendritic growth, Journal of Crystal Growth, v. 177, 1997, pp. 281-288.
- Drevet B.; Nguyen Thi, H.; Camel D.; Billia B.; Dupouy M. D. Solidification of aluminumlithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection, Journal of Crystal Growth, v. 218, 2000, pp. 419-433.
- Edvardson T., Fredriksson H., and Svensson I. A study of the solidification process in lowcarbon manganese steels: Metals Science, 1976, pp. 298-306.
- Eshelman , M. A.; Seetharaman, V. & Trivedi, J. W. Cellular spacings I: Steady-state growth, Acta Metallurgica, v. 36, n.4, 1988, pp. 1165-1174.
- Feng, J.; Huang, W. D.; Lin, X.; Pan, Q. Y.; Li, T.; Zhou Y.H. Primary cellular/dendritic spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification, Journal of Crystal Growth, v.197, 1999, pp.393-395.
- Feurer, U. Influence of alloy composition and solidification conditions on dendrite arm feeding and hot tearing properties of aluminum alloys. In: Proceedings of the Symposium on Quality Control of Engineering Alloys, Delft, 1977, pp. 131-145.
- Fornaro O.; Palacio, H. A. Planar to cellular transition during directional solidification of Al0.5 wt% Cu, Scripta Materialia, v. 36, n. 4, 1997, pp. 439-445.
- Gandin, Ch.-A, From constrained to unconstrained growth during directional solidification, Acta Materialia, v. 48, 2000, pp. 2483-2501.
- Gandin, Ch.-A; Rapaz M.; Rappaz D.; West D. and Adams B. L. Grain Texture Evolution during the columnar growth of dendrite alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, v.26A, 1995, pp. 1543-1551.

- Gandin, Ch-A.; Eshelman, M. and Trivedi, R. Orientation dependence of primary dendrite spacing, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 2727-2739.
- Garcia, A; Prates M. Mathematical model for the unidirectional solidification of metals I: cooled molds, Metallurgical Transactions, v. 98, 1978, pp.449-453.
- Garcia, A; Clyne, T. W.; Prates M. Mathematical model for the unidirectional solidification of metals II: massive molds, Metallurgical Transactions, v. 108, 1979, pp.85-92.
- Garcia, A; Prates M. Mathematical heat transfer model for the analysis of solidification of binary alloys. In: Multi-Phase Flow and Heat Transfer III-Part B: Applications, Elsevier Science Publishers, 1984, pp.541-603.
- Garcia, A.; Clyne, T. W. A versatile technique for characterization of metal/mold heat transfer and correlation with thermal and structural effects. In: Solidification Technology in the Foundry and Casthouse, The Metals Society, 1983, pp.33-39.
- Grugel, R. N. Secondary and ternary dendrite arm spacing relationships in directionally solidified Al-Si alloys, Journal of Materials Science, v. 28, 1993, pp. 677-683.
- Gündüz M.; Çardili, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys, Materials Science and Engineering A, v. 327, 2002, pp. 167-185.
- Han, Q.; Hunt, J. D. Numerical modelling of the growth of a cellular/dendritic array in multi-component alloys, Materials Science Engineering A, v. 238, 1997, pp. 192-195.
- Hengzhi, F.; Kingguo G. High rate directional solidification and its application in single crystal superalloys, Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, 2001, pp. 197-204.

- Horwath J. A. and Mondolfo L. F. **Dendrite growth,** Acta Metallurgica, v. 10, 1962, pp. 1037-1042.
- Hunt, J. D. & Lu, S. Z. Numerical modeling of cellular array growth: spacing and structure predictions, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 611-623.
- Hunt, J. D. Keynote Address: Cellular and primary dendrite spacings, International conference on solidification and casting of metals, London, Metals Society, 1979, pp.3-9.
- Jacobi, H. & Pitsch, W. Investigation of the crystallization sequence during solidification of low alloy steel, Archiv Eisenhuttenwes, v.46, 1975, pp. 417.
- Jacobi, H. & Schwerdtfeger, K. Dendrite morphology of steady-state unidirectional solidified steel, Metallurgical Transactions A, v.7, 1976, pp. 811-820.
- Jong, S. H. & Hwang, W. S. Study of functional relationship of fraction of solid with temperature in mushy range for A356 Al alloys, AFS Transactions, v.100, 1992, pp. 1067-1077.
- Jorge, M.; Garbow, B. and Hillstrom K. User guide for MINPACK-1, Argonne national Labs Report ANL-80-74.Argonne, Illinois, 1980.
- Karakaia, I and Thompson W. T. The Pb-Sn (Lead-Tin) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, v. 9, n. 2, 1988, pp. 144-152.
- Kauerauf B.; Zimmermann G.; Rex S.; Billia B.; Jamgotchian H.; Hunt J. D. Directional cellular growth of succinonitrile-0.075wt% acetone bulk samples Part 2: Analysis of cellular pattern, Journal of Crystal Growth 223, 2001, pp. 277-284.
- Kirkaldy, J. S. and Venugopalan D. Pattern selection relations for deep-rooted binary alloy cells, Scripta Metallurgica, v. 23, n. 9, 1989, pp. 1603-1608.

- Kirkaldy, J. S.; Liu, L. X. and Kroupa A. Thin film forced velocity cells and cellular/ dendrites-i. experiments, Acta Metallurgica Materialia, v. 43. n.8, 1995, pp. 2891-2904.
- Koseki, T. and Flemings M. C. Effect of external heat extraction on dendritic growth into undercooled melts, ISIJ International, v. 35, n. 6, 1995, pp. 611-617.
- Kurz W. and Fisher J. Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing, Acta Metallurgica, v. 29, 1981, pp. 11-20.
- Lapin J.; Klimová, A.; Velisek R. and Kursa M. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy, Scripta Materialia, v. 37, n. 1, 1997, pp. 85-91.
- Laxmanan, V. Dendritic solidification-I. Analysis of current theories and models, Acta Metallurgica, v. 33, n. 6, 1985, pp. 1035-1023.
- Laxmanan, V. Cellular and dendritic growth in a binary alloy melt: A marginal stability approach, Journal of Crystal Growth, v. 75, 1986, pp. 573-590.
- Laxmanan, V. Cellular and primary dendiritc spacings in directionally alloys, Scripta Materialia, v. 38, n. 8, 1998, pp. 1289-1297.
- Laxmanan, V. Comments on undercooling effects in microsegregation modeling, Scripta Materialia, v. 36, n. 6, 1997, pp. 687-692.
- Laxmanan, V. The Gibbs-Thomson effect during cellular and dendritic solidification, Scripta Materialia, v. 37, n. 7, 1997, pp. 955-962.
- Lee, S. M.; O'Reilly, K. A. Q.; Cantor B.; Hong C. P. Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting, Materials Science Engineering A, v. 249, 1998, pp. 233-240.

- Li, J.; Yang G. and Zhou Y. Mode of Dendrite Growth in undercooled alloy melts, Materials Research Bulletin, v. 33, n. 1, 1998, pp. 141-148.
- Li, M.; Mori T.; Iwasaki, H. Effect of solute convection on the primary arm spacings of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification, Materials Science Engineering A, v. 265, 1999, pp. 217-223.
- Li, Q. and Beckermann, C. Evolution of the sidebranch structure in free dendritic growth, Acta Materialia, v. 47, n. 8, 1999, pp. 2345-2356.
- Lima M. S. F.; Goldenstein H. Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy, Journal of Crystal Growth, v. 208, 2000, pp. 709-716.
- Lin, X.; Huang, W.; Feng, J.; Li, T.; Zhou Y.H, History-dependent selection primary cellular/cendritic spacing during unidirectional solidification in aluminum alloys, Acta Materialia, v. 47, n. 11, 1999, pp.3271-3280.
- Makkonen L. **Spacing in solidification of dendritic arrays,** Journal of Crystal Growth, v. 208, 2000, pp. 772-778.
- McCartney D. G. and Hunt J. D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys, Acta Metallurgica, v. 29, 1981, pp. 1851-1863.
- Mortensen, A. On the rate of dendrite arm coarsening, Metallurgical Transactions A, v. 22, 1991, pp. 569-674.
- Mullins, W. W. & Sekerka, R. F. Stability of planar interface during solidification of dilute binary alloys, Journal Applied Physics, v. 35, n.2, 1964, pp. 444-451.

- Mullins, W. W. & Sekerka, R. F. A Stability function for explicit evaluation of the Mullins-Sekerka interface stability criterion, Journal Applied Physics, v. 36, n.1, 1965, pp. 264-268.
- Nastac L. Numerical modeling of solidification morphologies and segregation patterns in cast dendritic alloys, Acta Materialia, v. 47, n.17, 1999, pp. 4253-4262.
- O'Dell, S. P.; Ding G. l. and Tewari, S. N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 30A, 1999, pp. 2159-2165.
- Okamoto, T. and Kishitake, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys, Journal of Crystal Growth, v. 29, 1975, pp. 137-146.
- Osório W. R.; Garcia A. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification condition, Materials Science Engineering A, v. 325, 2002, pp. 103-11.
- Pilling J. and Hellawel A. Mechanical deformation of dendrites by fluid flow, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1999, 229-233.
- Poirier, D. R.; Yeum, K.; Maples, A. C. A thermodynamic prediction for microporosity formation in aluminium-rich Al-Cu alloys, Metallurgical and MaterialsTransactions A, v. 18, 1987, pp. 1979-1987.
- Quaresma, J. M. V.; Santos, C. A.; Garcia, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties, Metallurgical and Materials Transactions, v. 31A, 2000, pp.3167-3178.
- Rios, C. T.; Caram, R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in an Al-Si-Cu, Journal of Crystal Growth, v. 174, 1997, pp. 65-69

- Rocha, O. F. L.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. Análise teórico-experimental dos espaçamentos celulares na solidificação unidirecional da liga Sn-1Pb, Anais do CBECIMAT/2000 (CDROM), Águas de São Pedro-SP, 2000, pp.31301-31312.
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Theoretical-Experimental analysis of the cellular/dendritic transition during unidirectional solidification of Sn-Pb Alloys, Materials Research, v. 5, n. 3, 2002, pp.391-397.
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys, Materials Science and Engineering A, 2003, pp. 59-69.
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, in press.
- Rocha, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Thermal parameters affecting spacings and cellular/dendritic transition during unsteady-state solidification Sn-Pb alloys, In: VI Encuentro de Ingenieria de Materiales (CD-Rom) ,2002, Havana-Cuba.
- 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 10° Seminários de Metais não Ferrosos da ABM, São Paulo-SP, 2002, pp. 207-216.
- Santos, C. A.; Quaresma, J. M. V.; Garcia, A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings, Journal of Alloys and Compounds, v. 319, 2001 pp.174-186.
- Sharp R. M. and Hellawell A. The microscopy and composition of quenched solid-liquid interfaces: Journal of Crystal Growth, v. 5, 1969, pp. 155-161.

- Siqueira, C. A; Cheung N.; Garcia, A. Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition, Metallurgical and Materials Transaction A, v. 33, 2002, pp. 2107-2118.
- Spencer B. J.; Hurppert H. E. The relationship between dendrite tip characteristics and dendrite spacings in alloy directional solidification, Journal of Crystal Growth, v. 200, 1999, pp. 287-296.
- Spencer J. B.; Huppert H. E. On the solidification of dendritic arrays: An asymptotic theory for the directional needle crystals, Acta Materialia, v. 45, n.4, 1997, pp. 1535-1549.
- Spim J. A. and Garcia A. Numerical analysis of solidification of complexs bodies: coupling of mesh elements of different geometries, Materials Science and Engineering. A, v. 277, 2000, pp. 198-205.
- Spim J. A. and Garcia A., A modified network approach for modeling solidification of complex-shaped domains, Numerical Heat Transfer-B, v. 38, 2000, pp. 75-92.
- 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, 1979, pp. 15-20.
- Tewari, S. N. and Chopra M. A. Break-down of a planar liquid-solid interface during directional solidification; influence of convection, Journal of Crystal Growth, v. 118, 1992, pp. 183-192.
- Tiedje, N.; Hansen P. N. And Pedersen A. S. Modeling of primary and secondary dendrites in a Cu-6 wt pct Sn alloy, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 4084-4093.

- Tiller, W. A. The redistribution of solute during the solidification of metals, Acta Metallurgica, v.6, 1953, pp.428-437.
- Trivedi, R. and Kurz W. **Dendritic growth,** International Materials Reviews, v.39, n.2, 1994, pp. 49-74.
- Trivedi, R. Growth of dendritic needles from a supercooled melt, Acta Metallurgica, v. 18, 1970, pp. 287-296.
- Trivedi, R. Interdendritic Spacings . A Comparison of theory and experiment, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 15A, n. 6, 1984, pp. 977-982.
- Trivedi, R.; Liu S.; Mazumder P.; Simsek, E. Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0 wt% Cu alloy system, Science and Technology of Advanced Materials, v. 2, 2001, pp. 309-320.
- Tunca N.; Smith R. W. Variation of dendrite arm spacing in Al-rich Zn-Al off-eutectic alloys, Journal of Materials Science, v. 23, 1988, pp. 111-120.
- Voller, V. R.; Swaminathan, C. R. General source-based method for solidification phase change, Numerical Heat Transfer, v.19, 1991, pp. 175-189.
- Wan, X.; Han Q. And Hunt J. D. Different growth regimes during directional dendritic growth, Acta Materialia, v.45, n.10, 1997, pp. 3975-3979.
- Wang, C. Y. and Beckermann C. Equiaxed dendritic solidification with convection: Part I. multiscale/multiphase modeling, Metallurgical and Materials Transactions A, v. 27A, 1996, pp. 2754-2794.
- Warren, J. A. and Langer J. S. Prediction of dendritic spacings in a directional-solidification experiment, Physical Review A, v. 47, n. 4, 1993, pp. 2702-2712.

- Warren, J. A. and Langer J. S. **Stability of dendritic arrays**, Physical Review A, v. 42, n. 6, 1990, pp. 3518-3525
- Winegard, W. A. & Chalmers, B. Supercooling and dendritic freezing in: Solidification and casting of metals, The Metals Society, 1954, pp.1214-1224.
- Yang S.; Huang W.; Lin, X.; Su, Y. and Zhou Y. On cellular spacing selection of Cu-Mn alloy under ultra-high temperature gradient and rapid solidification condition, Scripta Materialia, v.42, 2000, pp. 543-548.
- Young, K. P. & Kirkood, D. H. The dendrite arm spacing of aluminium-copper alloys solidified under steady-state conditions, Metallurgical Transaction, v. 98, 1975, pp. 871-878.
- Yu, L.; Ding, G. L.; Reye, J.; Ojha, S. N.; Tewari, S. N. Cellular/Dendritic Array Morphology During Directional Solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb Alloy, Metallurgical and Materials Transaction A, v. 30A, 1999, pp.2463-2471.

Livros

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

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

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

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

Teses

- Osório, W. R. R. Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al. Dissertação de Mestrado, Unicamp, Campinas, 2000.
- Quaresma, J. M. V. Correlação entre condições de solidificação, microestrutura e resistência mecânica. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 1999.
- Santos, C. A. Influência das taxas direcionais de resfriamento na evolução da solidificação em sistemas metal/molde. Dissertação de Mestrado, Unicamp, 1997.
- Siqueira, C. A. Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas, 2002.as, 2002.

APÊNDICES

APÊNDICE A



Algoritmo de Cálculo dos Parâmetros Térmicos

¹ A rotina NEQNF presente na biblioteca matemática IMSL (International Mathematic Standart Library) - Fortran and C Application Development Tools do kit Visual Numerics (Visual Numerics Inc.), volumes 1 e 2, do Microsoft Visual Studio (Digital Visual Fortran 6.1beta and Microsoft Visual C), utiliza-se do método híbrido modificado de Powell para se obter as raízes de um sistema de equações nãolineares. O jacobiano necessário à solução deste sistema pelo emprego do método de Powell é estimado por meio do método de diferenças finitas, não sendo interno a rotina, por tanto não transparente ao usuário. Para maiores detalhes [More, Garbow and Hillstrom, 1980;]

APÊNDICE B

Balanço da Produção Experimental

- 1. Ligas Preparadas: 12 ligas (09 de Sn-Pb e 03 de Al-Cu)
- Sn-Pb: Sn-1%; 1,5%; 2%; 2,5%; 3%; 4%; 5%; 15% e 30%Pb (% em peso);
- Al-Cu: Al-5%; 8% e 15%Cu
- 2. Lingotes obtidos com $\Delta T_V=10\%$: 23 lingotes (17 de Sn-Pb e 06 de Al-Cu)
- Lingotes aproveitados: 12 lingotes (09 de Sn-Pb e 03 de Al-Cu);
- Lingotes Rejeitados: 11 lingotes (08 de Sn-Pb e 03 de Al-Cu).

As Figuras 1(B) e 2(B) mostram, respectivamente, como exemplo, a curva de resfriamento e a macroestrutura de solidificação para a liga Sn-2,5%Pb, obtidas a partir das condições de solidificação assumidas neste trabalho. A curva de resfriamento é utilizada para verificar as características térmicas da liga (T_L e T_S), e a macroestrutura para analisar a eficiência da unidirecionalidade do fluxo de calor.



Figura 1(B). Curva de resfriamento



Figura 2(B). Macroestrutura da liga Sn-5%Pb

3. Medidas de λ_1 e λ_2

a) Ligas Sn-Pb:

a.1) Transversal (λ_1)

• 9(lingotes) x 9(posições) x 40(medidas/posição)= 3.240 medidas de λ_1

a.2) Longitudinal (λ_2)

• 9(lingotes) x 9(posições) x 40(medidas/posição)= 3.240 medidas de λ_2

b) Ligas Sn-Pb:

b.1) Transversal (λ_1)

• 3(lingotes) x 9(posições) x 40(medidas/posição)= 1.080 medidas de λ_1

b.2) Longitudinal (λ_2)

• 3(lingotes) x 9(posições) x 40(medidas/posição)= 1.080 medidas de λ_2

TOTAL.....= 2.160 MEDIDAS

TOTAL DE MEDIDAS (Sn-Pb + Al-Cu) = 8.640 MEDIDAS