

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

96/4926

ANÁLISE NUMÉRICO/EXPERIMENTAL DA
FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES
DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO
DE LIGAS DE ALUMÍNIO

Autora: **Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo**
Orientador: **Rezende Gomes dos Santos**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Mírian de Lourdes
Noronha Motta Melo E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 14 / 08 / 1996

rm
ORIENTADOR

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

**ANÁLISE NUMÉRICO/EXPERIMENTAL DA
FORMAÇÃO DE MICROPOROSIDADES
DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO
DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

**Autora: Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo
Orientador: Rezende Gomes dos Santos**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais

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

Campinas, 1996
S.P. - Brasil



UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP		
	M491a		
V.	Es.		
TOMBO BC	28.6.11		
PROC.	667.196		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	19/09/196		
N.º CPD			

CM-00092065-5

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

M491a Melo, Mírian de Lourdes Noronha Motta
 Análise numérico/experimental da formação de microporosidades durante a solidificação de ligas de alumínio / Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo.-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Rezende Gomes dos Santos.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Modelagem. 3. Ligas de alumínio. 4. Diferenças finitas. I. Santos, Rezende Gomes dos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

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

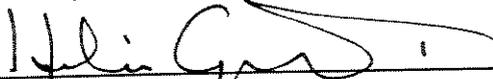
TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE NUMÉRICO/EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DE
MICROPOROSIDADES DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO
DE LIGAS DE ALUMÍNIO**

Autora: **Mírian de Lourdes Noronha Motta Melo**
Orientador: **Rezende Gomes dos Santos**



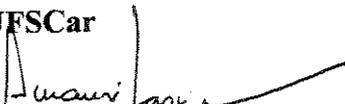
**Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos, Presidente
Instituição UNICAMP**



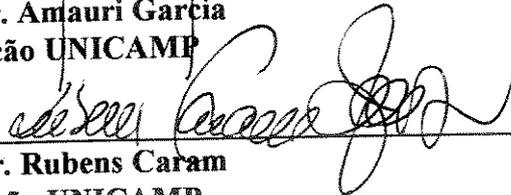
**Prof. Dr. Hélio Goldenstein
Instituição USP**



**Prof. Dr. Cláudio Shyinti Kiminami
Instituição UFSCar**



**Prof. Dr. Amauri Garcia
Instituição UNICAMP**



**Prof. Dr. Rubens Caram
Instituição UNICAMP**

Campinas, 14 de agosto de 1996.

Agradecimentos

No término de um trabalho é sempre um bom momento para agradecer a todos aqueles que direta ou indiretamente deram a sua colaboração.

À CAPES e à FAEP pela concessão das bolsas de estudo, à FAPESP pela liberação de verbas para compra de materiais e equipamentos.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT pela cessão dos laboratórios e equipamentos para a realização de grande parte dos experimentos. E também a Bosh pela utilização dos equipamentos de análise de imagens.

Ao professor Rezende, primeiramente pelo tema, que não poderia ser mais interessante, depois pela orientação, apoio, incentivo e amizade no desenrolar deste trabalho.

A todos os professores da FEM, em especial aqueles que pelo interesse comum e ou amizade sempre estiveram mais próximos Maria Clara, Amauri Garcia, Rubens Caram, Sérgio Button, Célia Marina, Cecília, Maria Helena.

Aos funcionários do DEMA e DEF, Sr. Laerte, Daniel, Maria do Carmo, Cláudia, José Luiz, Emílio, Wanderley pelo apoio e auxílio durante todo o tempo.

À amiga Rita Jacon, que fez do seu trabalho uma forma de vida, e com seu jeito simples de cativar e compreender a todos, deu uma grande ajuda no desenvolvimento desta tese.

Aos funcionários, técnicos e pesquisadores do IPT Mariza, Luciana, Alzira, Edson, Almeida, Geraldo, Sérgio, Mário Bocallini, Eduardo Albertin pela colaboração no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho, em especial ao pesquisador Ricardo Fuocco pelas valiosas discussões e sugestões.

À amiga Marina Aguiar e ao professor Sérgio Gamma pelas discussões referentes aos gases em metais.

Aos colegas do DEMA Rogério, Cristina, Adriana, Manasses, Liana, Ana Paula, Valéria, Eugênio, Sílvia, Sheila, Wyser, Ângelo, Fernando, Ricardo, Amador, Plínio, Rita, Rosana, Sirley, Bete, José Manuel, Pedro, Mário Ynoue pelas trocas de idéias e convívio tão agradável. Em especial ao João pelo interesse e colaboração e, sobretudo, ao Ernandes que com presteza e atenção esteve sempre presente criticando, sugerindo e incentivando-me a levar adiante este trabalho.

Aos amigos Mariano, Rita, Sílvia, Daniel, Sandra, Ester e principalmente à Cida, pela agradável convivência e preciosa colaboração durante todos estes anos.

Aos meus pais e irmãos, em especial à minha mãe pelo incentivo e dedicação, e à Fabíola por tudo, e principalmente pela convivência amiga.

Ao Beto pelo incentivo apoio e paciência, pois estando sempre presente ajudou-me a levar adiante o que havíamos planejado.

Agradeço a Deus, por tudo e principalmente por ter colocado pessoas tão especiais no meu caminho, sem Ele, nada disso estaria acontecendo.

À Mayara

“Às crianças um pedido:

Mantenham sempre

a curiosidade científica

a emoção saudável

das fantasias mais puras

que geram os sonhos

que alimentam os homens”

(Júlia P. Chaves)

RESUMO

Este trabalho apresenta uma análise numérico/experimental da formação de microporosidades interdendríticas durante a solidificação de ligas. Desenvolveu-se um modelo numérico, baseado no método de diferenças finitas, que é aplicado para a simulação do processo de solidificação unidirecional. Este modelo permite a determinação dos principais parâmetros térmicos (perfis de temperatura, fração de sólido, coeficiente de transferência de calor na interface metal/coquilha, gradientes térmicos, taxas de solidificação, posição das isotermas *solidus* e *liquidus*, velocidade de deslocamento das isotermas, tempo local de solidificação) e parâmetros estruturais tais como espaçamentos interdendríticos primários e secundários. O modelo permite também, a determinação de parâmetros diretamente relacionados com a previsão da formação das microporosidades, como por exemplo a permeabilidade dos canais interdendríticos e a solubilidade do hidrogênio dentro da zona pastosa. A previsão da formação de microporosidades leva em consideração simultaneamente os efeitos da contração da liga e da evolução do hidrogênio resultante da diferença de solubilidade do mesmo, nas fases líquida e sólida, durante a solidificação. Neste trabalho apresenta-se ainda, um estudo comparativo da influência das variações das principais propriedades termofísicas da liga Al-4,5%Cu nos perfis de temperatura, na previsão microestrutural, e na formação de microporosidades. Objetivando-se a comprovação e otimização do modelo desenvolvido, foram realizados ensaios experimentais empregando-se a liga Al-4,5%Cu, usando um forno especialmente construído, para solidificação unidirecional juntamente com um sistema de aquisição de dados computadorizado, e medidas *in situ* do teor de hidrogênio no metal líquido. Através de microscopia ótica, obtiveram-se medidas dos espaçamentos interdendríticos primário e secundário, incluindo também a determinação das dimensões, localizações e volume percentual das microporosidades. O modelo permite estabelecer o teor de gases e as condições térmicas ideais para minimizar a formação das microporosidades.

ABSTRACT

Microporosity formed during solidification in casting is one of the major problems which deteriorates the quality of the cast products. Many studies have been reported about this kind of defect. This study presents a numerical and experimental analysis of interdendritic microporosity formation during solidification of metallic alloys. A numerical model was developed, based on the enthalpy approach and the finite difference method, to simulate the unidirectional solidification. This model permits the determination of the main thermal parameters: temperature profiles, solid fraction, thermal gradients, solidification rate, solid and liquid isotherms positions, isotherms velocities, local solidification time, and the structural parameters: primary and secondary arm spacing. The model developed also the determination of the parameters directly related with the prediction of microporosity formation, for example: the permeability of interdendritic channels and hydrogen solubility inside the mush zone. Microporosity prediction considers both the alloy shrinkage during solidification and the hydrogen evolution due to its solubility difference in solid and liquid phases. The positions, dimensions and percent volume of microporosity was calculated by the model. A study is reported on the influence of thermophysical properties variations of Al-4,5%Cu alloy on the model results. Experiments were performed to validate the model results. The experiments with unidirectional upward solidification were monitored by a temperature acquisition system and by "in situ" measurement of hydrogen content in the liquid metal. The variable heat transfer coefficient at metal/chill plate interface was calculated using the temperature profiles. The primary and secondary dendritic arm spacings, positions and dimensions of microporosity were determined by optical microscopy. The microporosity percent volume was measured by the image analysis system. Good agreement of experimental determined results and numerical model calculations were obtained. The model can be used to establish the gas content and thermal condition adequate to minimize the microporosity formation in casting of metallic alloys.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1 - Introdução

- 1.1 - Considerações gerais 1
- 1.2 - Objetivos 3

2 - Mecanismos de formação de porosidades 5

- 2.1 - Formação de poros devido à contração 7
 - 2.1.2 - Utilização de Alimentadores e Resfriadores 8
 - 2.1.3 - Queda de pressão dentro dos canais interdendríticos 12
 - 2.1.4 - A permeabilidade da rede dendrítica 14
- 2.2 - Formação de poros devido a gases 25
 - 2.2.1 - Origem dos gases 28
 - 2.2.2 - Pressão dos gases 30
 - 2.2.3 - A solubilidade 32

3 - Modelos propostos na literatura

- 3.1 - Modelos termodinâmicos 34
- 3.2 - Modelos paramétricos (Funções critério) 65

4 - Modelo numérico para a simulação da solidificação de ligas metálicas

- 4.1 - Introdução 72
- 4.2 - Aplicação do Método de Diferenças Finitas para fluxo de calor unidirecional 74
- 4.3 - Convergência do Método de Diferenças Finitas Explícito 80
- 4.4 - Determinação da fração sólida 81

5 - Procedimento experimental	85
5.1 - Sistema de aquisição	85
5.2 - Emprego do TELEGAS	89
5.3 - Metalografias	101
5.4 - Análise estatística dos resultados experimentais	103
6 - Resultados obtidos e discussões (Parte A)	105
6.1 - Análise do experimento proposto	105
6.2 - Determinação da fração de sólido	110
6.3 - Determinação do coeficiente de transferência de calor e dos perfis térmicos	114
6.4 - Influência das propriedades termofísicas nos perfis de temperatura	118
6.5 - Modo de solidificação da liga- Al - 4,5% Cu	132
6.6 - Parâmetros estruturais	138
6.6.1 - Espaçamento interdendrítico primário	138
6.6.2 - Espaçamento interdendrítico secundário	157
6.6.3 - Determinação de equações experimentais para os espaçamentos interdendríticos	166
7 - Resultados obtidos e discussões (Parte B)	168
7.1 - Queda de pressão dentro dos canais interdendríticos	170
7.1.1 - Análise dos modelos para determinação da permeabilidade da rede dendrítica	174
7.2 - Pressão dos gases	182
7.3 - Pressão devido à tensão superficial da interface líquido/gás	199
7.4 - Determinação do volume percentual de porosidades	211
7.5 - Comparação dos resultados do modelo com o resultados experimentais	215
7.6 - Considerações finais	225
8 - Conclusões finais	232
ANEXOS	236
APÊNDICES	244
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	246

1 - Introdução

1.1 - Considerações gerais

O aumento contínuo do nível de qualidade exigido dos produtos, induziu o surgimento de um grande número de pesquisas dos diversos fenômenos relacionados com a fabricação de peças por fundição. Um dos aspectos mais importantes na garantia da qualidade das peças fundidas é o nível de sanidade obtido, pois as propriedades mecânicas destes produtos, estão diretamente relacionadas com a presença ou não, de descontinuidades ou vazios. Portanto, a ocorrência de porosidades durante a solidificação de metais ou ligas metálicas é extremamente indesejável, existindo dados de que cerca de 50 a 75% de todos os fundidos rejeitados, são perdidos, por fatores que estão relacionados com a ocorrência deste defeito. *(Sigworth e Wang, 1992a)*

Por causa do alto coeficiente de resistência/peso e da boa resistência à corrosão, associadas às boas características de fluidez do metal líquido, vem ocorrendo um aumento das aplicações das ligas de alumínio nas indústrias automotiva e aeronáutica. Segundo *Revista da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, abril 1996* a produção de fundidos de alumínio é de cerca de 100.000 t/mês. Estas ligas, porém, solidificam-se em uma faixa de temperatura relativamente extensa, o que, em geral, leva a uma solidificação do tipo dendrítica, favorecendo a formação de microporosidades dispersas nas regiões interdendríticas.

O estudo da formação de macro e microporosidades em fundidos é muito importante, pois estas, são sempre prejudiciais para as propriedades mecânicas especialmente à ductilidade, tenacidade, a resistência à fratura, à fadiga, influenciando por vezes até no acabamento final.

Como as fundições estão cada vez mais interessadas em produzir peças com alta qualidade, e porosidades são defeitos muito comuns em ligas metálicas fundidas, a previsão destes defeitos, através de modelos matemáticos, pode ser muito útil para obtenção de peças de boa qualidade, sem acarretar altos custos associados a processos de tentativas e erro.

Para a melhoria da qualidade final do produto, torna-se essencial um entendimento dos mecanismos da formação das referidas porosidades. Em escala macroscópica resultam principalmente da contração do metal (no estado líquido e durante a solidificação), podendo ser evitadas com o uso de regras práticas que já estão, em geral bem estabelecidas, auxiliadas ou não pelo uso de programas de computador específicos. Entretanto, o fenômeno de microporosidades dispersas na estrutura dendrítica, microestrutura característica de grande parte das peças obtidas pelo processo de fundição, constitui um fenômeno complexo.

As microporosidades são causadas por (i) contração, resultante da diminuição do volume na solidificação (de 5 a 8% no caso de ligas de alumínio) e (ii) evolução dos gases, como consequência do decréscimo da solubilidade dos gases no estado sólido em comparação ao estado líquido. A análise da formação das microporosidades é, no entanto, complexa na medida que sofre influência de fatores tais como: alimentação de metal líquido, formação da microestrutura, a composição da liga, a utilização de refinadores de grão, o teor de inclusões, propriedades termofísicas da liga metálica e dos materiais que constituem os moldes e da geometria do fundido.

1.2 - Objetivos

Tendo em vista a importância da compreensão do fenômeno da formação de microporosidades, e a abrangência dos métodos numéricos na análise de casos práticos de fundição, estabeleceu-se como meta principal, deste trabalho, a realização de um estudo detalhado, das principais causas da formação das mesmas e o desenvolvimento de um modelo numérico de diferenças finitas, para previsão de formação das microporosidades. Para tanto estabeleceu-se as seguintes metas:

- (1) Fazer uma revisão crítica da literatura, no que se refere aos modelos para a determinação da formação de porosidades, e das técnicas experimentais mais utilizadas.
- (2) Desenvolver um modelo numérico de solidificação de ligas metálicas, que permita o cálculo dos parâmetros do processo de solidificação abaixo relacionados:
 - evolução dos perfis de temperatura nas fases sólida e líquida, durante todo o processo de solidificação;
 - determinação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde;
 - evolução da fração de sólido com o tempo;
 - gradientes térmicos;
 - taxa de resfriamento;
 - evolução das isothermas *solidus* e *liquidus*;
 - velocidades de deslocamento das isothermas *solidus* e *liquidus*, ou seja, tempo local de solidificação.
- (3) Estabelecer as variações dos espaçamentos dendríticos, primário e secundário, usando os parâmetros acima citados e modelos existentes na literatura.
- (4) Determinar a permeabilidade da rede dendrítica dentro da zona pastosa.
- (5) Prever os perfis de concentração de cobre e de hidrogênio no alumínio, e a solubilidade do hidrogênio no alumínio, através dos perfis de temperatura.
- (6) Calcular a queda de pressão, dentro dos canais interdendríticos.

- (7) Calcular a pressão dos gases durante a solidificação.
- (8) Determinar a pressão devido à tensão superficial gás/líquido.
- (9) Prever as condições termodinâmicas favoráveis à formação de microporosidades, determinando o campo de pressões, em cada ponto durante a solidificação.
- (10) Realizar experimentos, paralelamente ao desenvolvimento do modelo numérico, visando a comprovação e a otimização dos modelos, no que diz respeito à determinação dos parâmetros térmicos, microestruturais e à formação, quantificação e a verificação da morfologia das porosidades.

2 - Mecanismos de formação de porosidades

As porosidades podem ser divididas em dois tipos, ou seja, macroporosidades e microporosidades. Macroporosidades são vazios na peça fundida e podem ser consideradas decorrentes de deficiências na alimentação de metal líquido no molde, apresentando relativamente grandes dimensões podendo, em geral, ser vistas a olho nu.

As microporosidades que também são vazios, mas em menor escala geralmente só podendo ser vistas através de microscópios, conforme pode ser observado na FIGURA 2.1. As causas principais são a contração do metal líquido durante a solidificação e a dissolução dos gases rejeitados durante o processo de solidificação. Estes microporos estão localizados entre os ramos dendríticos e têm aproximadamente a dimensão de um espaçamento interdendrítico.

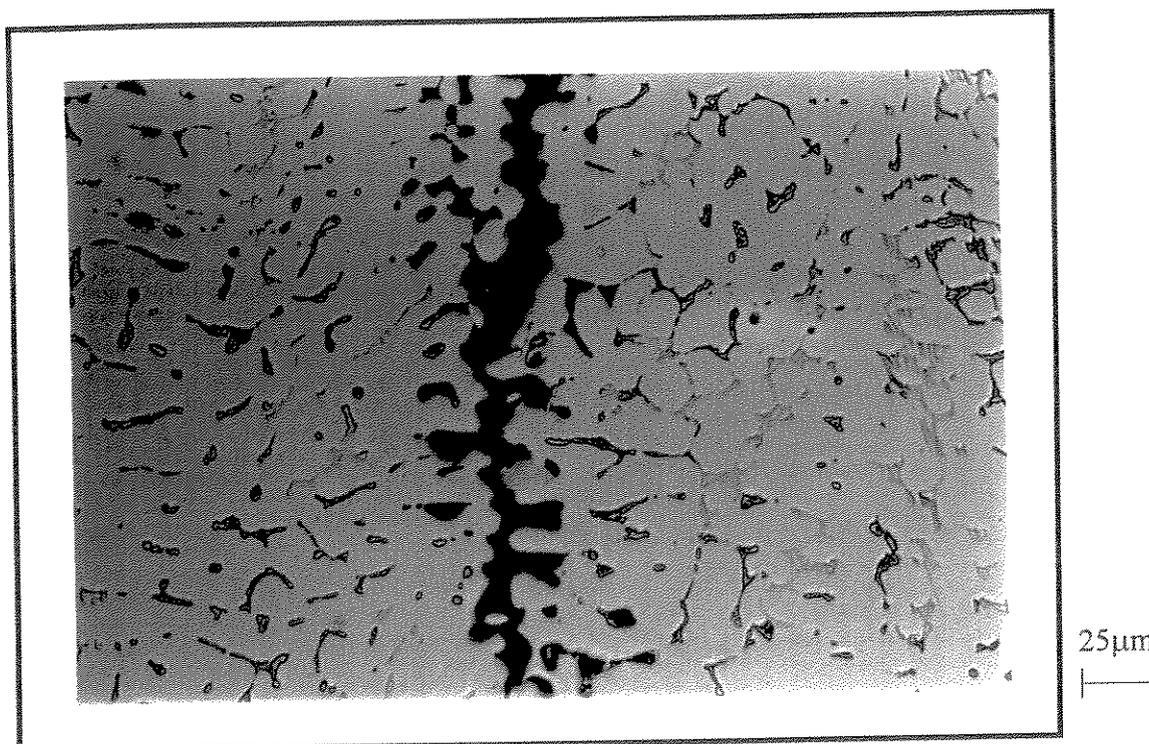


FIGURA 2.1- Micrografia da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente em destaque a microporosidade interdendrítica. Corte longitudinal com aumento de 400x.

Nas últimas quatro décadas, várias pesquisas tem sido desenvolvidas sobre os muitos aspectos relacionados com a formação das microporosidades. Existe muita discussão se a formação de poros no metal fundido é causada primeiramente por contração, por gases ou pela combinação de ambos. Enquanto alguns autores como *Pellini, 1953; Minakawa et al., 1985; Lecomte-Beckers, 1988; Lee et al., 1990* consideram somente a contração do metal, outros como *Zou et al., 1990* afirmam que os primeiros traços de gases são necessários para a formação de microporosidades, e que ela não ocorre num fundido completamente livre de gases. *Piwonka e Flemings, 1966; Kubo e Pehlke, 1985, Poirier et al., 1987a; Fang e Granger, 1989* entre outros sugerem que a ocorrência simultânea da contração e da evolução dos gases é essencial para a formação de microporosidades. Apesar dos trabalhos experimentais e/ou teóricos realizados nos últimos anos, para delinear a relação das contribuições entre contração e gases na formação das porosidades, a literatura ainda não tem um claro acordo sobre o assunto.

Segundo *La Orchan e Gruzleski, 1992* as condições propícias para formação de microporosidades são as seguintes:

- alimentação de massa ineficiente;
- dificuldade na alimentação interdendrítica;
- baixa energia para nucleação de poros;
- baixa pressão atuando sobre o metal líquido, ou devido à tensão superficial;
- alta pressão de gases, isto é, alto teor de gases e baixa solubilidade na fase sólida.

Estas condições para a formação de porosidades expressas em termos de pressões têm sido usadas por diferentes autores (*Piwonka e Flemings, 1966; Campbell, 1967; Flemings, 1974; Kubo e Pehlke, 1985; Poirier et al., 1987a; Argo e Gruzleski, 1988; Ampuero et al., 1991; Sigworth e Wang, 1992-1993; Chen e Engler, 1994; Kuznetsov e Vafai, 1995; Rousset et al., 1995*) na previsão da condição termodinâmica para a formação de porosidades em fundidos:

$$\Delta P + P_{gas} \geq P_{metalostatica} + P_{atm} + P_{\sigma} \quad (2.1)$$

Onde: ΔP = queda de pressão dentro dos canais devido à contração da solidificação

P_{gas} = pressão dos gases

$P_{metalostatica}$ = pressão metalostática

P_{atm} = pressão atmosférica

P_{σ} = pressão devido à tensão da interfacial da superfície líquido/gás

Estes fenômenos serão apresentados separadamente para maior facilidade, mas na prática é muito difícil separar seus efeitos.

2.1 - Formação de poros devido à contração

Existem basicamente três tipos de contração durante o resfriamento e a solidificação dos metais e suas ligas (*Campbell, 1991; Trovant e Argyropoulos, 1995*):

(i) **contração do líquido**, que é causada pelo aumento de densidade quando a temperatura diminui, é responsável por somente cerca de 1% do volume contraído.

(ii) **contração da solidificação**, ocorre em função do aumento de densidade associado à transformação da fase líquida em sólida. Pois o metal ao se solidificar forma uma estrutura cristalina assumindo, em geral, uma estrutura de átomos mais compacta. Este tipo de contração é responsável pela maior diminuição de volume, dependendo do material pode atingir de 1% a 10%. Na Tabela 2.1, podemos observar que para as estruturas mais compactas (fcc e hcp) maior será a contração.

Metal	Estrutura cristalina	Ponto de fusão °C	Densidade líquida	Densidade sólida	Volume de contração
Al	fcc	660	2.368	2.550	7,14
Cu	fcc	1083	7.938	8.180	5,47
Mg	hcp	651	1590	1.655	4,10
Pb	fcc	327	10.665	11.020	3,22
Si	diamante	1410	2.525	-	-2,9
Fe	bcc	1536	7.035	7.265	3,16

Tabela 2.1 - Comparação das densidades para diferentes materiais. (*Campbell, 1991*).

(iii) **contração no estado sólido**, causada pela contração dos materiais sólidos com o decréscimo da temperatura, em geral é muito pequena, podendo ser desprezada.

Como geralmente a densidade da fase sólida é maior que a densidade da fase líquida, com raras exceções tais como antimônio, bismuto e gálio, mas a maioria dos metais fundidos, o volume de contração para o alumínio e suas ligas varia de 5 a 8% (*Samuel e Samuel, 1992*). A liga ao se solidificar necessita de um líquido adicional à frente da interface para compensar esta contração de volume.

Vários fenômenos ocorrem durante a solidificação, *Campbell* em 1969 propôs que quatro mecanismos de alimentação atuam durante a solidificação. O primeiro é a alimentação de líquido, que ocorre nos estágios iniciais da solidificação, durante o preenchimento do molde. O segundo é o fluxo de massa, que pode ser por exemplo a redistribuição de soluto. O terceiro é a alimentação interdendrítica, que ocorre nos últimos estágios da solidificação. O quarto é a alimentação do sólido, que se dá no final da solidificação e está relacionado com a distorção do fundido.

A formação de microporosidades é causada, então, pela limitação de um ou mais destes mecanismos de alimentação. Como a resistência à alimentação de líquido e à alimentação de massa é pequena, pois estes ocorrem no início da solidificação com baixa fração de sólido, a alimentação interdendrítica, segundo *Kubo e Pehlke, 1985*, é considerada como sendo o estágio mais importante para o surgimento dos defeitos de microporosidades.

2.1.1 - Utilização de alimentadores e resfriadores

Na prática de fundição, alimentadores são usados para compensar a contração, e com isto reduzir os possíveis defeitos nos fundidos. *Campbell, 1991* afirma que existe uma vasta literatura com o objetivo de dar tamanho adequado a alimentadores. Pois se pequenos, não alimentam adequadamente, se grandes aumentam os custos de produção, sendo duas as regras principais:

- Critério da transferência de calor, que estabelece que o alimentador deve solidificar após o fundido.
- Critério de volume, que estabelece que o alimentador deve conter líquido suficiente para alimentar toda a contração do fundido.

Além do dimensionamento correto de um alimentador, é importante reconhecer que o mesmo pode alimentar somente uma certa distância característica. Este comprimento tem

origem da queda de pressão dentro dos canais, oriundas da resistência viscosa do fluxo de metal líquido (*Campbell, 1991*).

A importância da relação entre alimentadores e porosidades foi reconhecida há pelo menos meio século, por *Pellini, 1953*. Variando o comprimento de fundidos de 50 a 200 mm concluiu que esta *distância característica* (L_d) para aço carbono em moldes de areia é proporcional à espessura (s) do fundido, ou seja:

- Para placas $L_d = 4,5s$
- Para placas com resfriadores $L_d = 4,5s + 50$ mm
- Para barras $L_d = 6s$

Outro forte motivo para se usar alimentadores, é que eles promovem um gradiente térmico, que direciona o fluxo de calor, promovendo condições de solidificação direcional.

Na solidificação direcional (SD) não ocorre macroporosidade de contração, mas indesejáveis microporosidades que se espalham por toda a peça. Dados experimentais mostram que o tamanho e a quantidade de porosidades formadas, estão fortemente ligadas à taxa de resfriamento e da quantidade de gases, inicialmente dissolvidos (*Sigworth e Wang, 1993a*).

Pan, Lin e Loper, 1990-1991 investigaram experimentalmente a influência do tamanho de alimentadores e resfriadores na formação de porosidades na liga A356, fundida em placas horizontais de diferentes dimensões. Na FIGURA 2.2 a distribuição de porosidades é apresentada na direção de alimentação. Para o caso de pequenos alimentadores, a porosidade máxima ocorre perto do centro do fundido. Com o aumento do tamanho do alimentador a porosidade diminui uniformemente, exceto para o maior alimentador. Os autores atribuem estes altos valores de porosidades, no caso de grandes alimentadores, a possibilidade de alto teor de gás absorvido, devido à grande área de metal, exposta em altas temperaturas.

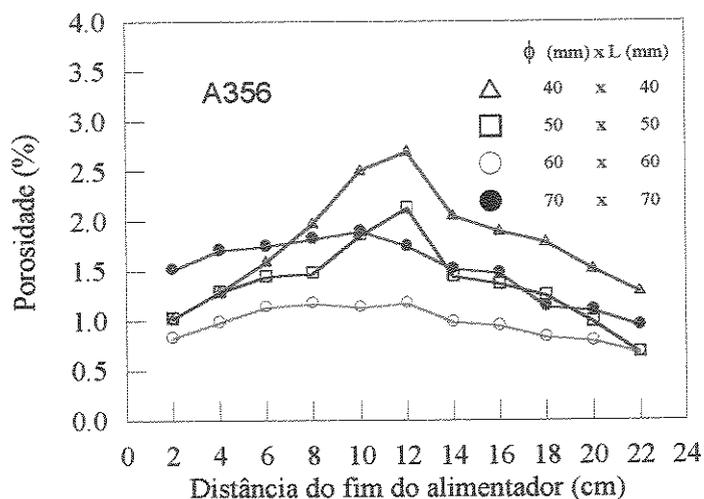


FIGURA 2.2 - Percentual de porosidade medido por densidade em função da distância. Em placas fundidas com 240(mm) x 150(mm) x 12,5(mm) e alimentadores com as dimensões indicadas (*Pan, Lin e Loper, 1990*).

Lee, Chang e Chieu, 1990 variando o tamanho de alimentadores (0-11 cm) e dos comprimentos de placas (15 e 25 cm) da liga Al-7%Si-0,3Mg. Observaram que fundidos sem alimentadores ou aqueles com tamanho muito reduzido, apresentavam zonas com macro-contracção. À medida que se aumenta o tamanho dos alimentadores, as macro-contracções são eliminadas, permitindo a presença de microporosidades dispersas. Aumentos adicionais do tamanho dos alimentadores promovem uma redução dessas microporosidades. Os resultados experimentais dos autores, para a variação de densidade com a distância do alimentador, têm a mesma tendência dos resultados de *Pan, Lin e Loper, 1990-1991*. A grande diferença está na ordem de grandeza do percentual das porosidades, que pode ser atribuído à desgaseificação da liga, neste caso para teores de hidrogênio abaixo de 0.01cc/100g .

Pathak e Prabhakar, em 1984 afirmaram que um projeto ótimo de um alimentador, por si só, não garante a produção de fundidos perfeitos, livre de porosidades, pois a transferência de metal líquido para a interface contraindo, é muito importante. Para que esta transferência ocorra, condições térmicas ou de pressão, devem existir. Os autores asseguram que a primeira condição para se obter fundidos com qualidade, ou seja, sem porosidades, é que a solidificação seja direcional. Outra afirmação interessante dos autores é que as dificuldades de alimentação começam a surgir quando a isoterma *liquidus* sai do fundido, isto é, quando a alimentação de massa e a interdendrítica são os únicos mecanismos de alimentação.

Outro artifício muito usado, para melhorar a qualidade de fundidos, são os resfriadores, eles servem para aumentar o comprimento no qual o alimentador pode atuar. *Pan, Lin e*

Loper, 1990 afirmam que o uso de resfriadores além de aumentar o gradiente térmico e promover a solidificação direcional, também aumenta a taxa de resfriamento, reduz o espaçamento dos ramos dendríticos, e refina a microestrutura. As porosidades por contração que possam se formar são menores e mais uniformemente distribuídas, e a tendência de poros interconectados é reduzida, conforme a FIGURA 2.3.

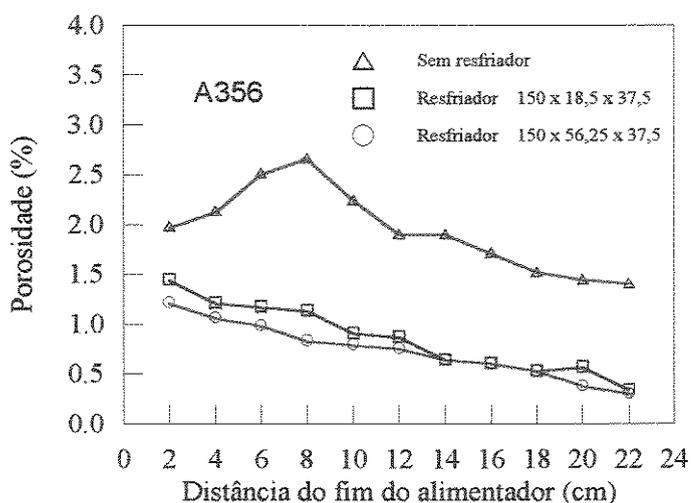


FIGURA 2.3 - Percentual de porosidade medido por densidade em função da distância do alimentador. Em placas fundidas com 240 mm x 150 mm x 37,5 mm e resfriadores com as dimensões indicadas em (mm) (*Pan, Lin e Loper, 1990*).

Resultados experimentais de *Pan, Lin e Loper, 1990* mostram que o uso de resfriadores além de diminuir drasticamente o nível de porosidades, cerca de 50% para placas com espessura de 12,5 mm, ainda mudou a posição da porosidade máxima, para mais próxima do alimentador, conforme FIGURA 2.3. Isto é devido aos efeitos da solidificação direcional e dos gradientes de temperatura alcançados.

A distribuição de porosidades é fortemente relacionada com o grau de direcionalidade e com o gradiente de temperatura. É também interessante observar, que o nível de porosidades é muito menor, no lado do resfriador, do que do lado do alimentador. Deste resultado, *Pan, Lin e Loper, 1991* concluíram que os dois fatores que mais influenciam a qualidade do fundido, em termos de porosidades são: o gradiente de temperatura e a taxa de extração de calor. A chave para a obtenção de fundidos com baixos níveis de porosidades, consiste em aumentar a taxa de extração de calor e manter altos gradientes térmicos.

2.1.2 - Queda de pressão dentro dos canais interdendríticos

Durante a solidificação de ligas metálicas devido à contração, surgem vazios que devem ser preenchidos por um fluxo de metal líquido adicional. No caso de solidificação de ligas metálicas, não eutéicas, com crescimento dendrítico forma-se uma rede que oferece uma certa resistência ao fluxo de metal líquido, surgindo assim uma queda de pressão. Quando esta queda de pressão supera a pressão atuante, surgem condições para a formação de microporosidades interdendríticas (*Piwonka e Flemings, 1966*). Em termos de pressões têm-se que (*Piwonka e Flemings, 1966; Minakawa et al., 1985; Lecomte-Beckers, 1988; Chiou e Tsai, 1990; Lee et al., 1990*):

$$\Delta P \geq P_{metalostatica} + P_{atm} \quad (2.2)$$

Onde: ΔP = queda de pressão, N/m²

$P_{metalostatica}$ = pressão metalostática, N/m²

P_{atm} = pressão atmosférica, N/m²

A queda da pressão causada pela contração (ΔP), está diretamente relacionada com a alimentação interdendrítica da liga solidificando, isto é, quanto mais ramificada for a estrutura de solidificação, mais difícil será a alimentação interdendrítica. Durante a solidificação, os canais interdendríticos podem tornar-se progressivamente mais finos e tortuosos, até um instante próximo do fim da solidificação, que a alimentação torna-se ineficiente, por causa alta queda de pressão.

A facilidade de alimentação é maior em ligas com pequenas faixas de solidificação, tornando-se mais difícil à medida que a faixa de solidificação aumenta (*Chiou e Tsai, 1990*). A faixa de solidificação é a diferença entre as temperaturas *solidus* e *liquidus* de uma liga. Logo as microporosidades são tipicamente encontradas em ligas, que se solidificam em grande faixas de resfriamento, como por exemplo as ligas de alumínio, devido à maior extensão da zona pastosa com estrutura dendrítica. Como estas ligas possuem uma boa condutividade térmica e o alto valor do calor latente volumétrico, torna-se difícil manter altos gradientes térmicos durante a solidificação. Portanto, defeitos de porosidades, são freqüentemente encontrados em ligas de alumínio.

Como a rede dendrítica é muito fina pode ser considerada como um meio poroso, a *Lei de Darcy* tem sido largamente usada para descrever este fenômeno. Esta é uma lei de observação empírica, foi desenvolvida por *Henri Darcy* investigando dados de hidrologia, e os seus efeitos sobre as condições estacionárias de fluxo, unidirecional em meio uniforme, que revelaram uma proporcionalidade entre a taxa de fluxo e a diferença de pressão aplicada (*Nield e Bejan, 1992*).

Esta equação foi inicialmente usada por *Piwonka e Flemings, 1966* para a queda de pressão em ligas metálicas, que desde então tem sido usada por muitos outros autores (*Minakawa et al., 1985; Kubo e Pehlke, 1985; Poirier et al., 1987a; Combeau et al, 1993; Ampuero et al., 1991; Sigworth e Wang, 1992-1993; Chen e Engler, 1994; Kuznetsov e Vafai, 1995; Rousset et al., 1995; Kao et al., 1995*):

$$V_{fluxo} = -\frac{K}{\mu \cdot f_{Liq}} (\Delta P + \rho_{liq} g) \quad (2.3)$$

Onde:

V_{fluxo} = velocidade do líquido interdendrítico, em m/s.

K = permeabilidade da rede dendrítica, em m^2 .

μ = viscosidade do metal líquido, em $N \cdot s/m^2$.

f_{liq} = fração de líquido

ΔP = queda de pressão, em N/m^2

ρ_{liq} = densidade do metal líquido, em kg/m^3 .

g = gravidade, m/s^2 .

Poirier, 1987 afirma que a utilização desta equação leva em conta a influência da gravidade sobre a convecção do líquido interdendrítico dentro da zona pastosa. Segundo *Minakawa et al., 1985* apesar desta equação ter sido desenvolvida inicialmente para estado permanente, o que não é o caso da solidificação de ligas, ela oferece uma boa relação entre os dados calculados e os resultados experimentais.

2.1.3 - A permeabilidade da rede dendrítica (K)

A resolução da equação para determinar a queda de pressão requer o conhecimento da permeabilidade (K) que depende do tipo de estrutura dendrítica estabelecida e independe do fluido, ela mede a resistência que as ramificações dendríticas oferecem ao fluxo de metal líquido. Obviamente a permeabilidade é um parâmetro chave na modelagem da formação de microporosidades. Veremos a seguir alguns métodos propostos na literatura para determinação deste parâmetro.

Uma das características da permeabilidade é a anisotropia (*Poirier, 1987; Hoseon e Viskanta, 1992*). As principais direções de fluxo são definidas como paralela e normal ao espaçamento interdendrítico primário.

Zou et al., 1990 afirmam que a permeabilidade também varia com os parâmetros de processos tais como taxa de resfriamento e composição da liga. Mas embora a permeabilidade seja muito sensível à composição da liga, ainda não existem dados disponíveis para a maioria das ligas de alumínio comerciais. Desta forma, os valores da permeabilidade têm sido obtidos, de relações empíricas.

A equação de *Blake-Kozeny* (muitas vezes chamada de *Carman-Kozeny*) é usada para descrever fluxo lento através de meios porosos. Oferecendo bons resultados, quando aplicada a meios, onde as partículas têm a forma aproximadamente esférica e, onde a média dos diâmetros está dentro de uma faixa relativamente restrita (*Nield e Bejan, 1992*). Ela não considera a direcionalidade do fluxo, entretanto, na falta de equações mais apropriadas para a permeabilidade, muitos modelos de solidificação utilizam a equação de *Blake-Kozeny*, que apresenta a seguinte forma geral (*Geiger e Poieir, 1973*):

$$K = \frac{g_{liq}^3}{5 \cdot M_s^2 \cdot (1 - g_{liq})^2} \quad (2.4)$$

sendo que: $M_s = \frac{6}{D}$ (2.5)

D = dimensão característica da fase sólida

Para o caso de uma rede com esferas uniformes D = diâmetro das esferas, para outras formas um fator de forma deve ser aplicado.

Utilizando-se D como sendo o espaçamento primário (λ_1), a equação tem a seguinte forma:

$$K = \frac{g_{liq}^3 \cdot \lambda_1^2}{180 \cdot (1 - g_{liq})^2} \quad (2.6)$$

quando utiliza-se D como sendo o espaçamento secundário (λ_2) tem-se a seguinte forma:

$$K = \frac{g_{liq}^3 \cdot \lambda_2^2}{180 \cdot (1 - g_{liq})^2} \quad (2.7)$$

Estas equações não consideram a direcionalidade do fluxo de metal líquido.

Poirier, 1987 sugere que para o caso de extrapolações, onde o fluxo de metal líquido é paralelo aos ramos dendríticos primários, deve-se usar a equação de *Blake-Kozeny* modificada, e como distância característica o espaçamento primário, ou seja:

$$K_{//} = C \frac{g_{liq}^3 \lambda_1^2}{(1 - g_{liq})} \quad (2.8)$$

$$\text{Sendo que: } C = 4,53 \times 10^{-4} + 4,02 \times 10^{-6} (g_{liq} - 0,1)^{-5} \quad (2.9)$$

λ_1 é dado em m.

A equação de *Hagen-Poiseuille*, que também tem sido usada na previsão da permeabilidade, determina a velocidade de um fluido incompressível, que atravessa um tubo de raio (r) com fluxo lamelar, geralmente é dada por (*Geiger e Poirier, 1973*):

$$V_{fluxo} = \frac{r^2}{8\mu} \left(\frac{\Delta P}{L} - \rho_{liq} g \right) \quad (2.10)$$

Aplicando para fluxo de líquido interdendrítico paralelo aos ramos dendríticos primários a equação de *Hagen-Poiseuille* para tubos em regime estacionário, supondo que exista um canal de fluxo para cada ramo primário. A taxa de fluxo de volumétrico total de uma liga parcialmente solidificada, é dada por:

$$Q = V_{fluxo} A g_{liq} \quad (2.11)$$

Onde:

Q = fluxo de volume

V_{fluxo} = velocidade do fluxo, em m/s

A = área da seção transversal da zona pastosa, em m²

g_{liq} = fração volumétrica

Se cada canal tem uma área igual a $\pi\tau r^2$, então para n canais:

$$Q = n\pi\tau r^2 V_{fluxo} \quad (2.12)$$

Igualando as equações 2.9 e 2.10 e isolando em termos de r , têm-se que:

$$r^2 = \frac{g_{liq} A}{n \pi \tau} = \left(\frac{A}{n}\right) \frac{g_{liq}}{\pi \tau} \quad (2.13)$$

Sendo que o número de canais (n) é inversamente proporcional ao espaçamento, ou seja:

$$\lambda_1 = \left(\frac{A}{n}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.14)$$

Substituindo na equação de *Hagen-Poiseuilli*, e comparando com a *Lei de Darcy*, têm-se que a permeabilidade é dada por:

$$K = \frac{\lambda_1^2 \cdot g_{liq}^2}{8\pi\tau^3} \quad (2.15)$$

Neste caso, quando se utiliza a equação de *Hagen-Poiseuilli* tem-se que a permeabilidade, varia também com a tortuosidade dos canais interdendríticos (τ) que é outro parâmetro muito importante, pois leva em consideração o fato dos canais não serem lisos e retos, causada pela presença dos ramos dendríticos secundários. Definiu-se então, um comprimento efetivo ($L_{efetivo}$) dos canais como produto da tortuosidade (τ) pelo seu comprimento real (L), ou seja (*Piwonka e Flemings, 1966*):

$$L_{\text{efetivo}} = \tau \cdot L \quad (2.16)$$

O estudo da permeabilidade, baseado no escoamento de um fluido através de canais interdendríticos, visando o desenvolvimento de modelos teóricos de solidificação foi iniciado por *Piwonka e Flemings, 1966*. Com o objetivo de determinar a validade do modelo proposto realizaram experiências, que consistiam em medir a velocidade de escoamento do metal líquido, através dos canais interdendríticos, em regime de escoamento estacionário. Os resultados experimentais foram obtidos, forçando chumbo e nitrogênio (para frações de líquido muito altas), sob pressão nos interstícios dendríticos da liga Al-4,5%Cu. Puderam então estimar a permeabilidade (K) medindo a vazão (Q) e a queda de pressão (ΔP) e introduzindo estes dados na equação 2.15. Consideraram que a tortuosidade (τ) e os espaçamentos primários (λ_1) eram constantes, e concluíram que a equação da permeabilidade só poderia ser aplicada nos estágios finais de solidificação, quando $f_{liq} < 0,3$. Os resultados encontrados por *Piwonka e Flemings em 1966* estão apresentados na FIGURA 2.4.

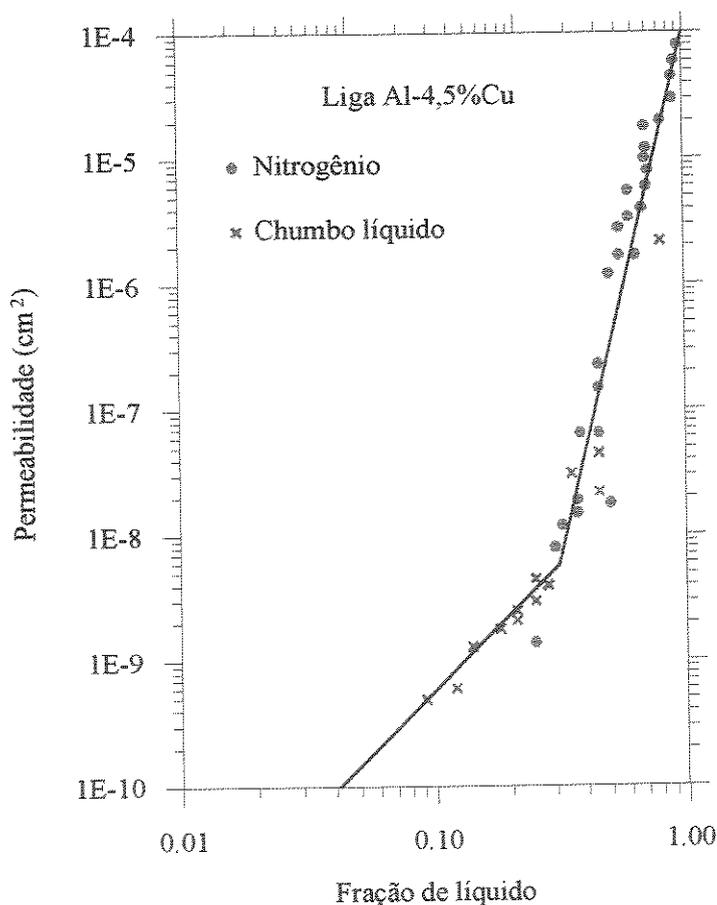


FIGURA 2.4 - Variação da permeabilidade (K) em função da fração de líquido para a liga Al-4,5%Cu, obtidos experimentalmente por *Piwonka e Flemings em 1966*.

Mehrabian, Keane e Flemings, 1970 fazendo uma analogia entre material poroso e zona pastosa, assumiram que para os últimos estágios de solidificação a permeabilidade pode ser dada por:

$$K^{Flemings} = \gamma \cdot f_{liq}^2 \quad (0 < f_{liq} \leq 0,30) \quad (2.17)$$

Onde γ , é uma constante que depende da estrutura dendrítica da liga, sendo que para a liga Al-4,5%Cu: $\gamma = 6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$

Em 1974, *Apelian, Flemings e Mehrabian* mediram a permeabilidade forçando água destilada sob pressão, através da rede dendrítica na liga Al-4%Si solidificada unidirecionalmente (estrutura colunar), e na liga Al-1%Si-0,25%Ti (estrutura equiaxial). Concluindo que a permeabilidade é proporcional ao quadrado da fração de líquido, para $f_{liq} < 0,3$, e que para frações líquidas equivalentes amostras com grãos equiaxiais (grãos refinados) têm uma permeabilidade menor.

Em 1976, *Streat e Weinberg* mediram a velocidade de escoamento de Pb-Sn líquido através canais interdendríticos de uma liga Pb-20%Sn, parcialmente solidificada. A permeabilidade também foi calculada usando a *lei de Darcy*, para estruturas colunares e equiaxiais dendríticas, a fração de líquido foi fixada em 0,19. Os autores observaram que a tortuosidade podia variar de 1, em canais lisos paralelos resultantes de crescimento celular, a 4,6, para canais interdendríticos, onde as ramificações secundárias eram mais desenvolvidas. Os autores, neste trabalho, mediram os espaçamentos primário e secundário, e concluíram que a permeabilidade é proporcional ao quadrado espaçamento primário, negligenciando os efeitos do espaçamento secundário.

Lecomte-Beckers, 1988 afirma que na solidificação direcional com fluxo paralelo aos ramos primários a tortuosidade é uma estimativa da influência dos espaçamentos secundários, terciários. Estudando a susceptibilidade da formação de microporos em superligas à base de níquel, analisou a tortuosidade experimentalmente, através de modificações na liga com diferentes elementos (ver FIGURA 2.6), de metalografias nas seções transversais e DTA.

Baseando-se no trabalho de *Streat e Weinberg, 1976* (para a liga Pb-20%Sn), relacionou a tortuosidade linearmente com o produto:

$$\left(\frac{1}{\lambda_1} \right) \left(\frac{df_{sol}}{dt} \right) = \frac{df_{sol}}{dT} \quad (2.18)$$

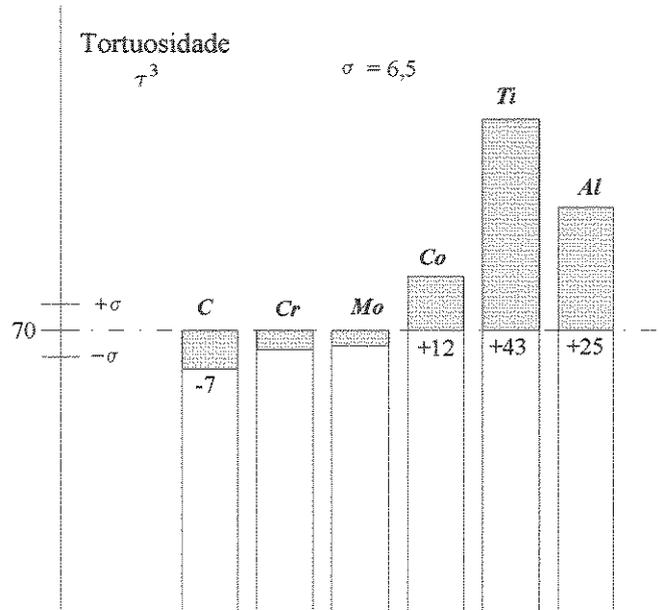


FIGURA 2.5 - Efeito dos elementos de liga sobre a tortuosidade da superliga à base de Níquel, em *Lecomte-Beckers, 1988*.

Lecomte-Beckers conclui que a adição de elementos de liga pode facilitar ou dificultar a formação de ramificações dendríticas. O alumínio, o titânio e o cobalto são maléficos, o cromo diminui as microporosidades e o carbono depende do teor de alumínio da liga.

Em 1985, *Nasser-Rafi, Deshmukh e Poirier* mediram a permeabilidade em ligas Pb-20%Sn solidificadas direcionalmente, variando os espaçamentos primário e secundário para frações de líquido volumétricas iguais a 0,19 e 0,29. Considerando fluxo paralelo e normal aos ramos dendríticos primários. Eles sugerem que a permeabilidade para o fluxo paralelo aos ramos dendríticos depende somente do espaçamento primário. Para fluxo normal a permeabilidade depende tanto do espaçamento primário, quanto do secundário, e ela é menor para o fluxo normal de que para o fluxo paralelo.

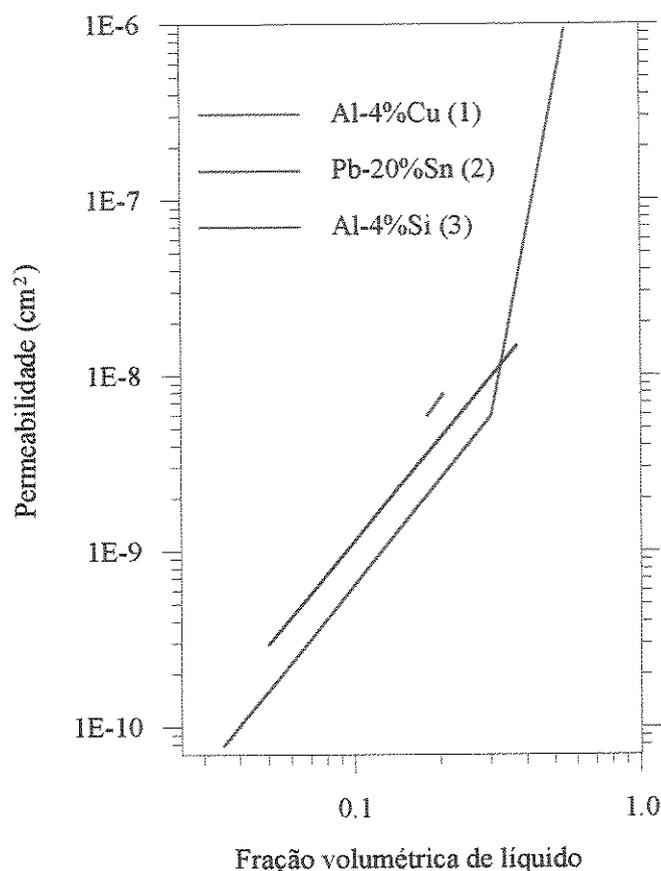


FIGURA 2.6 - Variação da permeabilidade com a fração volumétrica de líquido para diferentes ligas: (1) *Piwonka e Flemings, 1966*, (2) *Streat e Weinberg, 1976*, (3) *Apelian et al., 1974 (Minakawa et al., 1985)*.

Murakami et al., 1983-1984, analisaram a permeabilidade usando compostos orgânicos solidificados unidirecionalmente, estrutura colunar-dendrítica, e uma solução aquosa como fluido. Obtiveram que a permeabilidade para fluxo normal e paralelo aos ramos dendríticos primários eram muito diferentes. Eles fizeram várias medidas com diferentes espaçamentos primário e secundário para fração líquida variando de 0,26 a 0,66, e com fluxo paralelo e normal aos ramos dendríticos primários. Concluíram que para um fluxo paralelo aos ramos dendríticos primários, a permeabilidade cresce com o aumento do espaçamento primário, decréscimo do espaçamento secundário e aumento da fração líquida. Para fluxo normal aos ramos dendríticos primários, a permeabilidade cresce com o aumento dos espaçamentos primário e secundário e da fração líquida. Os autores não relacionam a permeabilidade com a tortuosidade dos canais interdendríticos, e obtiveram-na, através de uma regressão múltipla dos dados experimentais, com as seguintes equações:

- Para fluxo interdendrítico de metal paralelo aos ramos primários:

$$K_{//}^{Murakami} = (6,2 \times 10^{-13}) \cdot \lambda_1^{2,2} \cdot \lambda_2^{-1,7} \cdot g_{liq}^{3,2} \quad (2.19)$$

- Para fluxo interdendrítico de metal normal aos ramos secundários:

$$K_{\perp}^{Murakami} = (8,8 \times 10^{-19}) \cdot \lambda_1^{1,9} \cdot \lambda_2^2 \cdot g_{liq}^{3,3} \quad (2.20)$$

Sendo que λ_1 e λ_2 são dados em μm e os dados experimentais foram obtidos na seguinte faixa de fração de líquido ($0,26 \leq g_{liq} \leq 0,66$).

Poirier, 1987 revendo os dados experimentais anteriores de *Murakami et al., 1983-1984; Nasser-Rafi et al., 1985; Streat e Weinberg, 1976* e em seus próprios sugere novas regressões para a permeabilidade. Seus experimentos consistiam em forçar o escoamento de uma liga Pb-Sn, com a mesma composição do líquido interdendrítico na temperatura do ensaio, no interior da estrutura dendrítica da liga Pb-20%Sn, parcialmente solidificada. Dentro da faixa de variação da fração líquida volumétrica analisada, a permeabilidade pode ser representada pelas equações:

- Para fluxo de metal paralelo aos braços dendríticos primários, a permeabilidade depende do espaçamento dendrítico primário, mas não depende do espaçamento dendrítico secundário:

$$K = 3,75 \times 10^{-4} g_{liq}^2 \lambda_1^2 \quad 0,17 < g_{liq} < 0,61 \quad (2.21)$$

- Para fluxo de metal normal aos braços dendríticos primários, a permeabilidade depende do espaçamento primário e do secundário:

$$K = 9,66 \times 10^{-18} \lambda_1^{0,699} \lambda_2^{2,73} g_{liq}^{3,34} \quad 0,17 < g_{liq} < 0,61 \quad (2.22)$$

Sendo que λ_1 e λ_2 são dados em m.

Zou et al., 1990 modelando a microestrutura e a formação de microporosidades na liga A356, propuseram uma visão mais ampla à permeabilidade. Onde mais uma vez ficou estabelecido, que apesar da *lei de Darcy* ter sido aplicada inicialmente para condição

unidirecional de extração de calor, ela podeira ser usada para casos mais gerais, como por exemplo uma estrutura equiaxial. Os autores calcularam a permeabilidade da seguinte maneira:

$$K = (K_{esfera} \cdot K_{//} \cdot K_{\perp}) \quad (2.23)$$

Onde: K_{esfera} = permeabilidade para fluxo através de grãos equiaxiais com estrutura globular

$K_{//}$ = permeabilidade para fluxo paralelo aos ramos dendríticos primários

K_{\perp} = permeabilidade para fluxo normal aos ramos dendríticos primários

Usando os dados de *Poirier e Ganesan de 1989*, a equação assume a seguinte forma:

$$K = 6,35 \cdot 10^{-3} \cdot f_{sol}^{-0,926} \cdot (1 - f_{sol})^{2,237} \cdot R_g \cdot (d_o)^{2/3} \cdot \lambda_2^{1/3} \quad (2.24)$$

Onde: R_g = raio do grão

d_o = distância centro a centro de duas esferas

Grande parte dos modelos para determinação da permeabilidade (K) apresentados até agora consideram constante a velocidade de avanço da ponta das dendritas, mesmo os experimentais pois eram controlados de forma que se mantivessem constantes os espaçamentos interdendríticos, tortuosidade e por consequência a permeabilidade. O que não está de acordo com a maior parte dos processos de solidificação encontrados na prática. *R.G.Santos*, em 1988 e 1989 baseado principalmente nos resultados de *Streat e Weinberg, 1976; Nasser-Rafi, et al., 1985 e Murakami et al., 1983-1984* apresentou um equacionamento que leva em conta a influência da variação dos espaçamentos dendríticos primário e secundário na permeabilidade. Desenvolveu equações diferentes para a tortuosidade e permeabilidade em função da direção do fluxo de metal líquido ser paralelo ou normal aos ramos dendríticos primários. De acordo com estas equações, a tortuosidade e a permeabilidade dos canais variam com espaçamento primário e secundário.

- Para o fluxo de metal líquido paralelo aos ramos dendríticos primários as equações desenvolvidas para a determinação da tortuosidade (τ) e da permeabilidade (K) são as seguintes:

$$\tau_{//}^{Santos} = 1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{f_{Liq}^0} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{f_{liq}^1} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{f_{liq}^2} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{f_{liq}^3} \quad (2.25)$$

Sendo que a influência do espaçamento secundário (λ_2) está embutida no fator tortuosidade ($\tau_{//}$), de forma que a permeabilidade passa então a ser dada pela seguinte equação:

$$K_{//}^{Santos} = \frac{\lambda_1^2 f_{liq}^2}{8\pi\tau_{//}^3} \quad (2.26)$$

- Para fluxo normal aos ramos dendríticos primários as equações são as seguintes:

$$\tau_{\perp}^{Santos} = 1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{f_{liq}^0} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{f_{liq}^1} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^{f_{liq}^2} \quad (2.27)$$

No entanto, para o caso de fluxo de metal líquido normal aos ramos dendríticos primários, a equação para permeabilidade deve ser modificada para levar em consideração a influência dos ramos secundários (λ_2), e é dada pela seguinte equação:

$$K_{\perp}^{Santos} = \frac{\lambda_1^{0,5} \lambda_2^{1,5} f_{liq}^2}{8\pi\tau_{\perp}^3} \quad (2.28)$$

Na FIGURA 2.7 são apresentadas as variações da permeabilidade ao fluxo de metal paralelo e normal aos ramos dendríticos primários propostos por *R.G.Santos, 1988-1989*, comparadas com os resultados experimentais de *Murakami et al., 1983- 1984*.

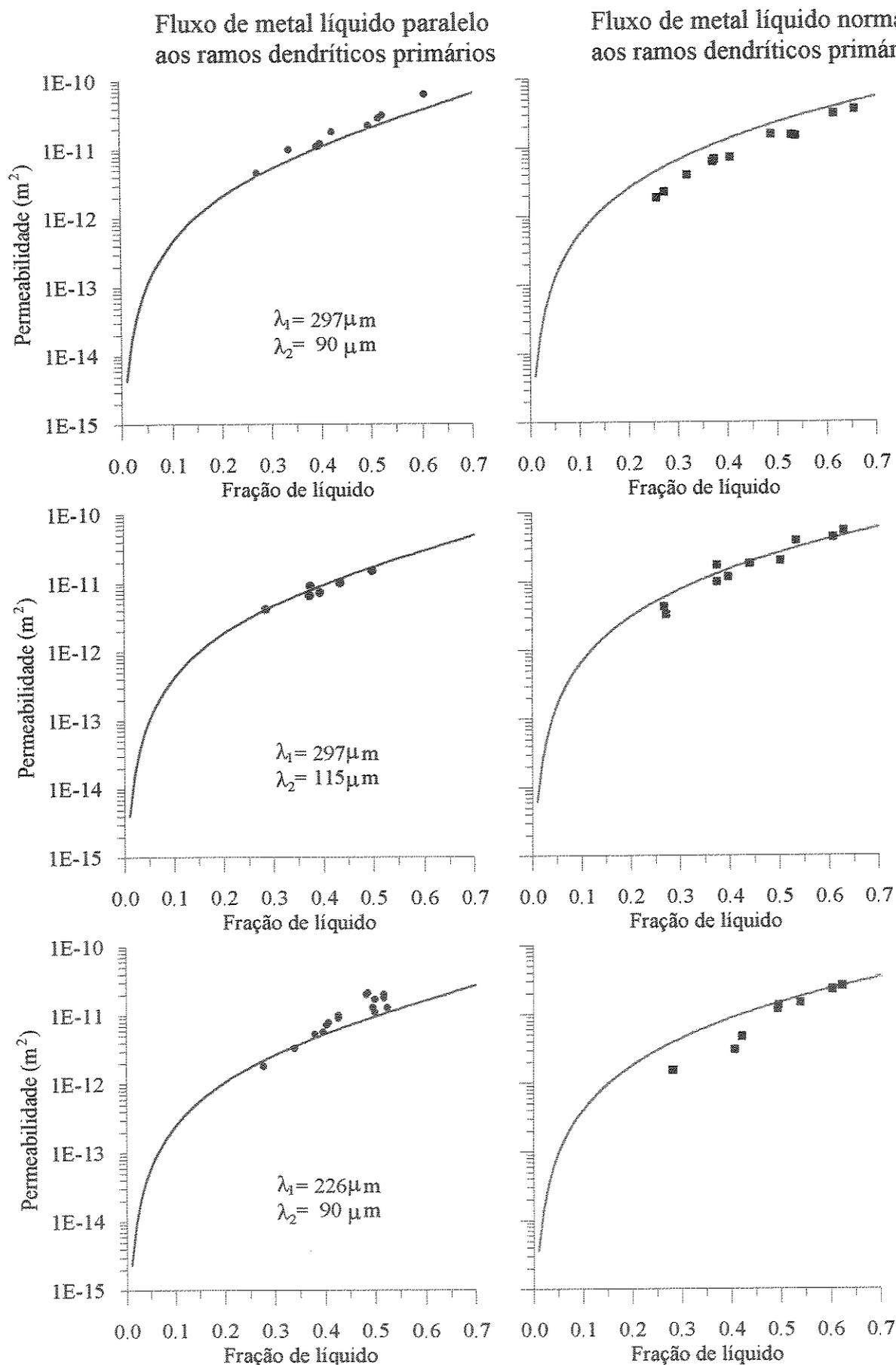


FIGURA 2.7 - Variações da permeabilidade dos canais interdendríticos com a fração de metal líquido utilizando modelo teórico de *R.G.Santos, 1988-1989* comparados com os resultados experimentais de *Murakami et al., 1983-1984*.

2.2 - Formação de poros devido a gases

Os problemas decorrentes da existência de gases em metais são complexos e importantes, e vem sendo motivo de estudo há muitas décadas. Entretanto, a causa fundamental da ocorrência deste problema pode ser explicada de um modo simples, ou seja, é que geralmente a solubilidade dos gases aumenta com a temperatura e sofre um crescimento descontínuo, quando é atingida a temperatura de fusão. Por exemplo, o limite da solubilidade do hidrogênio no alumínio líquido (0,68 ml/100g) é 20 vezes maior que no alumínio sólido (0,037 ml/100g) no ponto de fusão (*Zou et al., 1990*), como é mostrado na FIGURA 2.8. Sendo que esta descontinuidade é a maior responsável pela presença de porosidades nocivas na estrutura fundida em ligas de alumínio (*Opie e Grant, 1950; Talbot, 1975; Mulazimoglu, Handiak e Gruzleski, 1988; Chen e Engler, 1994*).

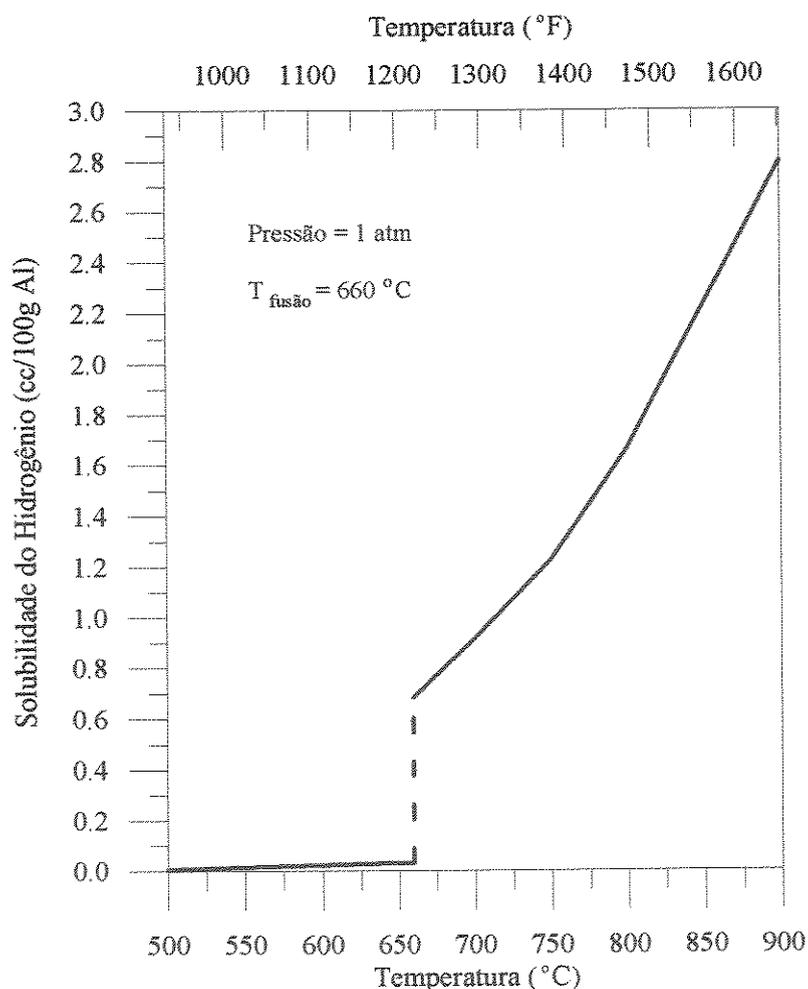


FIGURA 2.8 - Solubilidade do hidrogênio no alumínio em função da temperatura (*King, 1987*)

Segundo *Kubo e Pehlke, 1985* o processo de formação de porosidades ocorre da seguinte forma: a porosidade por gases nucleia na base dos braços dendríticos. A soma dos efeitos de contração e gases vence a grande energia negativa livre necessária para formar uma interface gás/metalo, facilitando com isto a nucleação. Assim, como a solidificação prossegue, a porosidade cresce graças ao alto potencial de evolução dos gases, até que o raio da porosidade torna-se grande o bastante para diminuir a contribuição da energia interfacial gás/metalo e das forças convectivas, e então a porosidade se desprende da dendrita. Mais tarde dendritas vizinhas se colidem, dificultando a alimentação interdendrítica. Neste estágio, a porosidade cresce ainda mais para compensar a contração da solidificação.

A evolução, ou liberação, dos gases durante a solidificação é determinada pelas condições de nucleação e crescimento de bolhas de gás. De acordo com *Campbell, 1991* a nucleação de poros é semelhante a nucleação de grãos durante a solidificação. Sendo esta nucleação de bolhas de caracter heterogêneo, e ocorrendo sobre materiais sólidos que possam estar em contato com o metal líquido, tais como cristais que solidificam, impurezas em suspensão, paredes do molde, etc.

Durante o resfriamento e a solidificação, a pressão interna do hidrogênio no metal varia constantemente, em função do decréscimo da solubilidade do hidrogênio no metal. No caso gases em metais, quando o nível de saturação é atingido, a rejeição acontece na forma de bolhas de gás (*Klemp III, 1989*). Como geralmente, a pressão metalostática e a pressão atmosférica são constantes para um determinado ponto, a pressão interna da bolha de hidrogênio depende somente da pressão causada pela tensão superficial gás/metalo. Sendo que uma supersaturação específica do hidrogênio deve ser necessária para vencer a energia mínima necessária para a nucleação da bolha. A possibilidade da formação de um poro num metal solidificando, pode ser dado em termos de pressão através da equação (*Piwonka e Flemings, 1966; Kubo e Pehlke, 1985; Argo e Gruzleski, 1988; Campbell, 1991; Gupta et al., 1992; Sigworth e Wang, 1993a; Suri e Paul, 1993; Chen e Engler, 1994; Kuznetsov e Vafai, 1995*):

$$P_{gas} + \Delta P \geq P_{metalostatica} + P_{atm} + \frac{2\sigma_{liq/gas}}{r} \quad (2.29)$$

Onde: P_{gas} = pressão dos gases, em N/m²

ΔP = queda de pressão dentro dos canais causada pela contração do metal, N/m²

$P_{metalostatica}$ = pressão metalostática, N/m²

P_{atm} = pressão atmosférica, N/m²

$\sigma_{liq/gas}$ = tensão superficial da interface gás/metalo, N/m

r = raio da bolha de gás, em m

Como as bolhas crescem dentro da massa de metal líquido, poderiam germinar sobre um átomo, devido à flutuações térmicas, mas segundo *Campbell* em 1991, é evidente que pequenas bolhas com raios menores, que o raio crítico, tendem a desaparecer. Somente excepcionalmente depois de uma longa reação em cadeia de energias favoráveis e flutuações térmicas produziriam uma bolha excedendo o valor crítico. Quando este raro evento acontece, bolhas microscópicas tenderam a crescer para um tamanho observável.

A equação 2.29, confirma que para pequenos raios críticos, a pressão exigida para a evolução do gás é muito elevada. Também indica que, para a liberação dos gases, o que importa é o equilíbrio entre a pressão interna e a pressão externa e não a pressão parcial do gás na atmosfera.

O hidrogênio não combina com o alumínio, contudo ele pode ficar dissolvido nas fases líquida e sólida. Como alumínio é altamente susceptível à absorção de hidrogênio durante a solidificação e o aquecimento, toda a porosidade gasosa observada em fundidos de alumínio é atribuída a ele. Isto ocorre porque a solubilidade limite do hidrogênio no alumínio é consideravelmente maior que os outros gases, e é fortemente reduzida no estado sólido. (*Mulazimoglu, Handiak e Gruzleski, 1989*).

Já está bem estabelecido que a quantidade do hidrogênio dissolvido no metal é o principal fator para a formação de porosidades durante a solidificação. No entanto, de acordo com *Laslaz e Laty, 1991*, outros parâmetros também devem ser considerados na formação de porosidades por hidrogênio, durante a solidificação de ligas de alumínio. Estes parâmetros podem ser resumidos no seguintes itens:

- pressão local durante a solidificação, da qual depende energia da formação da bolha (*Chen e Engler, 1994*);

- composição química da liga, pois os elementos de liga alteram a solubilidade do hidrogênio (*Opie e Grant, 1950; Talbot, 1975-1988; Sigworth, 1982; Anyalebechi, 1991*);
- faixa de solidificação da liga (*Argo e Gruzleski, 1988*);
- taxa de solidificação e gradiente de temperatura, que tem influência sobre microestrutura e por consequência na nucleação e crescimento das bolhas (*Poirier et al., 1987a-b; Fang e Granger, 1989*);
- pureza da liga, ou seja, óxidos e/ou inclusões no metal, que muitas vezes são considerados como fatores que influenciam a nucleação de bolhas de hidrogênio (*Sigworth, Shivkumar e Apelian, 1989; Neff e Cooper, 1990; Tynelius, Major e Apelian, 1993*).

Na prática de fundição o teor permissível de gás depende da aplicação do fundido. *Sigworth, Shivkumar e Apelian* em 1989 sugerem que peças automotivas de alta qualidade (por exemplo rodas, pistões de cilindro), fundidos em moldes permanentes exigem um teor de hidrogênio não maior que 0,07- 0,10 cc/100g Al. Para peças fundidas com qualidade aeroespacial os teores aceitáveis são ainda menores 0,06 cc/100g Al. Estes baixos teores também concordam com os resultados de *Thomas e Gruzleski, 1978*, que encontraram pequenas porosidades na ligas A356 fundida, para teores de hidrogênio maiores que 0,08 cc/100g Al.

Geralmente em fundição, a pressão dos gases (P_{gas}) pode ser abaixada, por degaseificação e a pressão metalostática ($P_{metalostatica}$) aumentada, com uso de alimentadores, para redução da formação de poros aumentado e assim melhorando a qualidade do produto final (*Pan et al., 1990*).

2.2.1 - Origem dos gases

Tendo se estabelecido que o hidrogênio, o oxigênio e o nitrogênio são os causadores dos defeitos relacionados as porosidades em metais e ligas, quando a solubilidade limite é atingida, durante o processo de solidificação. Torna-se pertinente identificar quais são as fontes destes gases, para que se possa evitar ao máximo possível a presença destes (*Klemp III, 1981*).

Para o caso do alumínio o gás com maior solubilidade é o hidrogênio, os demais são menos solúveis e mais rapidamente expulsos. A origem do hidrogênio é a umidade do ar (*Corns e Rack, 1989*). Existem ainda outras fontes tais como as altas temperaturas do metal líquido, já que a solubilidade aumenta com a temperatura, quanto maior a temperatura mais hidrogênio será absorvido pelo metal líquido da atmosfera e do combustível queimado no forno. Também os refinadores de grãos e as sucatas ao serem refundidos, muitas vezes estão contaminados com óleos lubrificantes, e podendo introduzir gases no metal líquido (*Talbot, 1975; Pires e Prates, 1971; Klemp III, 1989; Neff e Cooper, 1990*)

Como a redução e controle de gases para baixos teores é fator imperativo para minimizar o problema de porosidades em fundidos, *Pires e Prates, 1971* sugerem os seguintes cuidados nas operações de fundição:

- Controlar a composição da atmosfera do forno e usar de preferência fornos elétricos.
- Pré-aquecer a carga sempre que for possível, para evitar o máximo a umidade.
- Limpar e secar, previamente, os cadinhos, colheres e qualquer material que venha a entrar em contato com o metal líquido.
- Evitar excessivos superaquecimentos do metal líquido, já que a solubilidade dos gases aumenta com a temperatura.
- Evitar ao máximo a agitação do metal líquido, para que eventuais arrastes de atmosfera para dentro do metal líquido.
- Utilizar recobrimentos de molde que sejam voláteis ou que sejam quimicamente inertes.

Desgaseificação

As porosidades causadas por gases em alumínio devem ser evitadas, pois diminuem significativamente as propriedades mecânicas, especialmente a resistência à fadiga e à ductilidade, e em certos casos, induzindo a um pobre acabamento superficial, quando são usinadas e polidas.

Visto que a precipitação do hidrogênio durante a solidificação é um processo inevitável, a única maneira efetiva de minorar este problema está em reduzir o teor de gases no metal líquido (*Pan, Hsieh, Jan e Loper Jr., 1989*). A literatura apresenta vários métodos para

diminuir a presença de gases em metais (*Sigworth, Shivkumar e Apelian, 1989*). Um método geralmente usado é a desgaseificação. Este processo pode ser feito através da infiltração de outro gás com menor solubilidade, para que por arraste ou reação química ambos sejam retirados.

Com o objetivo de melhorar a qualidade dos produtos fundidos, as técnicas de desgaseificação tem recebido um grande número de trabalhos (*Corns e Rack, 1989; Neff e Cooper, 1990*). Os resultados destes estudos tem mostrado que os processos de desgaseificação dependem principalmente de três fatores: (i) temperatura do metal, que deve ser mantida o mais baixo possível; (ii) tamanho das bolhas do gás de arraste, quanto menores mais efetiva é a remoção do gás, devido ao aumento da razão superfície/volume (*Pan, Hsieh, Jang e Loper Jr., 1989*), (iii) composição do gás inerte (*Corns e Rack, 1989*).

2. 2.2 - A pressão dos gases

Os metais contendo gases dissolvidos na forma atômica, ao se solidificar, os expulsa sob a forma de moléculas, na qual o gás ocupa um volume relativamente grande (*Pires e Prates, 1971*). Num processo de solidificação convencional, à medida que a temperatura do metal vai abaixando, o hidrogênio vai sendo rejeitado para a interface sólido/líquido, e bolhas de hidrogênio vão se formando, isto é, quando este limite de solubilidade é atingido bolhas de gás são formadas e flutuam até a superfície livre do metal antes do início da solidificação. Se por outro lado, estas bolhas não conseguem escapar para a atmosfera, porosidades estarão presentes no fundido solidificado (*Poirier et al., 1987a*).

Os gases diatômicos, como por exemplo H₂, O₂, N₂ entre outros, geralmente dissociam quando estão dissolvidos em metais. Por exemplo, a concentração de hidrogênio dentro do alumínio líquido pode ser calculada utilizando a constante de equilíbrio da equação:



Para soluções diluídas, e assumindo o comportamento de um gás ideal, pode-se aplicar a *Lei de Henry*, cuja constante de equilíbrio é dada por (*Upadhyaya e Dube, 1977*):

$$K = \frac{[H]^2}{P_{H_2}} \quad (2.31)$$

A equação (2.31) é chamada de *Lei de Sievert*, que é também uma lei empírica, e diz que a solubilidade (ou a concentração de soluto) de um gás diatômico é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial do gás, (*Poirier et al. 1987a, Sigworth e Wang, 1993a, Combeaut et al. 1993*) ou seja:

$$P_{H_2} = 10^5 \cdot \left(\frac{C_{liq}^{Hidrogenio}}{S} \right)^2 \quad (2.32)$$

Onde: $C_{liq}^{Hidrogenio}$ = percentual em peso de hidrogênio dissolvido no líquido.

P_{H_2} = pressão do hidrogênio, em N/m².

S = solubilidade do gás no metal, geralmente em cc/g de metal.

Desde que as fases sólida e líquida, coexistem lado a lado dentro da zona pastosa, e que os espaçamentos são geralmente muito pequenos, é razoável assumir que o gás rejeitado pela fase sólida difunde inteiramente na fase líquida (líquido interdendrítico), antes dos microporos se formarem. Desta forma, pode-se assumir que a quantidade inicial de gás da liga, que está solidificando, deve ser conservada, e pode-se fazer um balanço de massa, supondo que não ocorra perda de gás, (*Piwonka e Flemings, 1966; Lecomte-Beckers, 1982*) ou seja:

$$C_0^{gas} = C_{sol}^{gas} \cdot (1 - f_{liq}) + C_{liq}^{gas} \cdot f_{liq} \quad (2.33)$$

Onde: C_0^{gas} = quantidade de gás dissolvido inicialmente no metal líquido

C_{sol}^{gas} = quantidade de gás na fase sólida

C_{liq}^{gas} = quantidade de gás na fase líquida

f_{liq} = fração de líquido

2.2.3 - A solubilidade

Na maioria dos casos, o processo de adição de soluto em um solvente não pode continuar indefinidamente, pois em geral, alcança-se um estágio no qual a adição de mais soluto não produz uma solução mais concentrada, ao invés disso, o soluto permanece sem se dissolver. Nestes casos há um limite para a quantidade de soluto que pode ser dissolvido em uma quantidade de solvente. A solução que representa este limite é chamada solução saturada, e a concentração da solução saturada é chamada de solubilidade deste soluto neste solvente.

Quando a solução está saturada tanto a quantidade de soluto em excesso, quanto a concentração do soluto permanecem inalteráveis, ou seja, o sistema está em equilíbrio. Evidentemente é um estado de equilíbrio dinâmico. De forma que a dissolução de soluto ocorre, mas é compensada pela precipitação de soluto, que está em solução (equação 2.30).

A concentração de soluto saturada, isto é a solubilidade, depende da natureza do solvente, da natureza do soluto, da temperatura e da pressão. A solubilidade dos gases geralmente aumenta com a temperatura, e a solubilidade de todos os gases aumenta à medida que a pressão parcial do gás aumenta.

A solubilidade de gases em metais tem sido estudada teórica/experimentalmente (*Opie e Grant, 1950; Talbot, 1975 - 1987; Sigworth, 1982; Anayalebechi, 1991*). Ela varia de liga para liga, em função da estrutura cristalina, pois a ocupação de um espaço intersticial por um átomo de gás, provoca distorções nos cristais vizinhos, reduzindo a possibilidade de acomodar mais átomos de gás. A temperatura também influi diretamente na solubilidade, pois quanto maior a temperatura do metal, maiores são as vibrações atômicas, gerando mais e maiores espaços que podem ser ocupados (*Klemp III, 1989*). Portanto, para cada temperatura, existe um limite de solubilidade para cada gás em particular.

Opie e Grant em 1950 investigando experimentalmente a solubilidade do hidrogênio, no alumínio e em ligas Al-Cu e Al-Si, afirmaram que tanto o cobre quanto o silício, diminuem a solubilidade do alumínio; e o cobre é mais efetivo que o silício. Verificaram também, que a variação da solubilidade com a temperatura, obedece a seguinte equação geral:

$$\log S = -\frac{A}{T} + B \quad (2.34)$$

Onde S é solubilidade em cc/100g do metal A e B são constantes para cada sistema de liga.

O hidrogênio rejeitado durante a solidificação promove a formação de porosidades no alumínio e suas ligas, de formas diferentes. Um dos fatores críticos, segundo *Talbot, 1987* é a razão de solubilidades nas fases sólida e líquida, ou seja:

$$K' = \frac{K_{sol}}{K_{liq}} \quad (2.35)$$

Pois quanto menor esta relação, indica quanto maior será a rejeição de hidrogênio durante a solidificação. Esta variação ocorre de liga para liga, por exemplo em ligas Al-Li é maior que em liga Al-Cu ou Al-Si.

3 - Modelos propostos na literatura

Existem na literatura basicamente dois caminhos para a previsão de microporosidades em ligas fundidas, modelos paramétricos (também conhecidos por *funções critério*) e os modelos termodinâmicos (muitas vezes chamados de *modelos de evolução de porosidades*).

O primeiro grupo é composto de um grande número de trabalhos experimentais, que em muitos casos buscam relações entre os parâmetros térmicos e a formação de microporosidades, em alguns casos utilizam até o auxílio de simulações numéricas. Se valores locais da *função critério* são menores que um valor crítico, pode-se esperar a presença de microporosidades dentro desta região. Os modelos paramétricos são em geral fáceis de aplicar, e têm sido muito usados na previsão da linha central de contração. Entretanto, nenhum deles estuda todos os relevantes parâmetros que influenciam a formação da porosidades, de forma que cada trabalho consiste num único caso de difícil transposição para outras situações.

Outro tipo de aproximação são os *modelos termodinâmicos*, que descrevem correta e qualitativamente, os efeitos da queda de pressão e da dissolução de gases, embora tenham sempre que ser usadas em geometria simples, para posterior validação experimental e obviamente, façam uso de certas aproximações. Entretanto, tem o grande valor de ajudar no entendimento do processo de formação de microporosidades, e em alguns casos, com objetivo de generalizar oferecem também uma *função critério*.

3.1 - Modelos Termodinâmicos

Estes *modelos de evolução da formação de porosidades* foram iniciados por *Piwonka e Flemings* em 1966, que publicaram um dos mais importantes trabalhos sobre o assunto. Eles repetiram e refinaram os cálculos de *Walther, Adams e Taylor* de 1956 para metais puros

durante seus estudos sobre permeabilidade em fundidos semi-sólidos (*Sigworth e Wang, 1992a*). Examinaram analiticamente a formação de porosidades em placas e cilindros de alumínio e da liga Al-4,5%Cu. Consideraram que a formação de porosidades é devido à falta de metal líquido para alimentar a contração da liga ao se solidificar, e da evolução dos gases, que são expulsos durante a solidificação, por causa da diferença de solubilidade da fase líquida para a fase sólida.

Para o caso de solidificação unidirecional de metais puros ou quase puros, com baixos gradientes térmicos e crescimento celular, os autores indicaram que pode haver condições para a formação de canais paralelos à direção de crescimento por quase toda a extensão da peça. Como durante a solidificação ocorre a contração volumétrica do metal, deve ocorrer um escoamento de líquido para tentar preencher estes vazios. Observa-se, no entanto, uma queda de pressão da entrada, para pontos internos do canal, causada pelo atrito com as paredes do canal.

Supondo que o canal é cilíndrico de raio (r), e que o gradiente térmico (G) e a velocidade de solidificação (V_{sol}) são constantes, a velocidade de escoamento do fluido (V_{fluxo}) também é constante e a queda de pressão no canal (ΔP) pode ser considerada a mesma que ocorre no escoamento laminar em tubos, ou seja:

$$\Delta P = P_a - P_L = -\frac{8V_{fluxo}\mu L}{r^2} \quad (3.1)$$

Onde:

ΔP = queda de pressão dentro do canal

P_a = pressão na entrada do canal

P_L = pressão na raiz do canal

μ = viscosidade do líquido

V_{fluxo} = velocidade do fluxo de líquido na entrada do canal

r = raio do canal

L = comprimento do canal

Relacionando a velocidade do fluxo (V_{fluxo}) com a velocidade da interface (V_{sol}), têm-se que:

$$V_{fluxo} = -\beta' V_{sol} \quad (3.2)$$

Sendo que o coeficiente de contração (β') é dado por:

$$\beta' = \frac{\beta}{(1-\beta)} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{\rho_{sol} - \rho_{liq}}{\rho_{sol}} \quad (3.3)$$

Onde: ρ_{sol} = densidade da fase sólida

ρ_{liq} = densidade da fase líquida

A queda de pressão em termos de velocidade da interface fica sendo então:

$$\Delta P = P_a - P_L = -\frac{8\beta' V_{sol} \mu L}{r^2} \quad (3.4)$$

Para o caso de metal comercialmente puro, fundido em molde de areia horizontal cilíndrico de raio (R), e comprimento L , o fluxo de calor é radial e os gradientes térmicos são muito baixos, podendo mesmo ser desprezados no cálculo da taxa de solidificação. Para compensar a contração volumétrica, que ocorre durante a solidificação uma porção de líquido adicional, deve escoar do alimentador para o canal líquido, surgindo uma diferença de pressão entre o alimentador e os pontos internos do fundido. Quando esta diferença se torna suficientemente grande, vazios podem surgir, formando na região central do cilindro uma *linha central de porosidades*. *Piwonka e Flemings, 1966* baseando na equação inicialmente proposta por *Walther, Adams e Taylor em 1956* propuseram a seguinte equação para a queda de pressão:

$$\Delta P = P_a - P_L = \frac{32\mu\beta'\Omega^2 L^2}{r^4} \quad (3.5)$$

Onde:

P_a = pressão no alimentador (pressão ambiente)

P_L = pressão em L

μ = viscosidade do metal

Ω = constante do fluxo de calor

Sendo que:

$$\Omega = k_m \frac{T_M - T_0}{\rho_{sol} L_f \sqrt{\pi \alpha_m}} \quad (3.6)$$

k_m = condutividade térmica do molde

T_M = ponto de fusão do metal base

T_0 = temperatura ambiente

L_f = calor latente do metal

α_m = difusividade térmica do molde

L = comprimento do fundido

ρ_{sol} = densidade do sólido

Para o caso de solidificação unidirecional de ligas com estrutura colunar dendrítica, a queda de pressão pode ser estimada de maneira semelhante ao da solidificação celular unidirecional, com a introdução de um fator denominado tortuosidade (τ) que multiplica o comprimento do canal (L). Este fator serve para se obter o comprimento efetivo ($L_{efetivo}$), que leva em consideração o fato dos canais não serem lisos e retos.

$$L_{efetivo} = \tau L \quad (3.7)$$

$$\Delta P = P_{atm} - P_L = -\frac{8\mu\beta' V_{sol} L \tau}{r^2} \quad (3.8)$$

Onde: r = raio do canal líquido

As duas equações acima foram deduzidas para velocidade de solidificação constante, (V_{sol}), e comprimento (L) constantes, só que na prática estes parâmetros são geralmente variáveis, mas eles afirmam que se o produto ($V_{sol} \cdot L$) for constante as equações podem ser aplicadas.

Para o caso de liga metálica com solidificação dendrítica, fundida em molde cilíndrico de areia com extração de calor radial, quando o gradiente térmico é baixo pode ocorrer que toda a extensão do fundido fica em estado pastoso. Neste caso a linha central de contração não existe, a contração fica distribuída por todo o fundido entre os grãos e braços dendríticos. Este

problema foi equacionado de maneira semelhante ao metal puro, só que teríamos n canais ao invés de um, o fator tortuosidade (τ) também foi inserido para multiplicar o comprimento (L). A queda de pressão foi calculada a partir de modelos propostos por *Walther, Adams e Taylor em 1956*, onde o fluxo interdendrítico nos canais foi tratado como fluxo através de meios porosos.

$$\Delta P = P_a - P_L = \frac{32\mu\beta'\Omega^2 L^2}{r^4} \frac{\tau^2}{\pi R^2 n} \quad (3.9)$$

Onde: R = raio do cilindro

Considerando que o poro nucleia quando a pressão no ponto é igual a zero ($P_L = 0$), logo à pressão absoluta ($P_a = 10^5 \text{N/m}^2$), as equações para queda de pressão (ΔP) podem ser usadas para determinar o raio dos poros. Para metais puros a previsão foi considerada como excelente, mas para ligas comerciais nem tanto. Eles explicam este desacordo, pela escolha arbitrária do número de canais (n), que poderia ser inadequado.

Os autores concluíram que:

- o tamanho do poro aumenta com o grau de contração do metal (β), ou com o aumento da viscosidade (μ).
- a pressão ambiente tem pouca influência sobre o tamanho dos poros.

Utilizando a equação 3.9, *Piwonka e Flemings* em 1966 estimaram que para a formação de um poro de $5\mu\text{m}$ de raio na base de um canal de 10 cm de profundidade no alumínio à pressão atmosférica, seria necessária uma velocidade de solidificação maior que 0,1cm/s. Como as velocidades de solidificação, nas quais se observa a formação de poros são muito menores, eles concluíram então que, é impossível que os poros fossem causados somente por contração. Os efeitos de contração e da dissolução dos gases são aditivos e devem ser considerados, junto com a tensão superficial, através da seguinte equação:

$$P_L^* = P_{gas} - P_\sigma \quad (3.10)$$

Onde:

P_L^* = pressão absoluta necessária para formar um poro de raio (r).

P_{gas} = pressão no poro devido aos gases dissolvidos.

P_{σ} = pressão no poro de raio (r) devido à tensão superficial líquido/gás.

Piwonka e Flemings, 1966 determinam a pressão dos gases no fundido (P_{gas}) através da *Lei de Sievert* da seguinte forma:

$$C_{sol}^{gas} = \kappa_{sol} \sqrt{P_{gas}} \quad (3.11)$$

$$C_{liq}^{gas} = \kappa_{liq} \sqrt{P_{gas}} \quad (3.12)$$

Onde: C_{sol}^{gas} , C_{liq}^{gas} são as quantidades de gases dissolvidos no sólido e líquido.

Supondo que C_0^{gas} é a quantidade inicial de gás, e através de um balanço de massa, (conservação de gás), e supondo que não ocorra perda e nem absorção de gás da atmosfera:

$$C_0^{gas} = C_{sol}^{gas}(1 - f_{liq}) + C_{liq}^{gas} f_{liq} \quad (3.13)$$

Sendo que f_{liq} = fração de líquido

Fazendo $\kappa' = \kappa_{sol} / \kappa_{liq}$, obtiveram que:

$$P_{gas} = \left(\frac{C_0^{gas}}{\kappa_{liq} [f_{liq}(1 - \kappa') + \kappa']} \right)^2 \quad (3.14)$$

Piwonka e Flemings concluíram que pequenas quantidades de gases dissolvidos aumentam o tamanho dos poros, que surgem inicialmente da contração da liga. Se somente os gases fossem causadores das porosidades uma quantidade crítica de gases (C_0^*) deveria estar presente no metal, postularam então que:

$$C_0^* = \kappa_{sol} \sqrt{P_{atm}} \quad (3.15)$$

Onde: P_{atm} = pressão atmosférica

Lecomte-Beckers e colaboradores em 1982 propôs um modelo analítico, para solidificação direcional, onde analisa a influência da quantidade de fração eutética na formação de microporosidades. Usando a *Lei de Darcy* para a perda de carga dentro dos canais e a *Lei de Sievert* para a formulação da dissolução dos gases, da mesma maneira que *Piwonka e Flemings, 1966*. *Lecomte-Beckers e colaboradores em 1982* apresentam dois critérios para caracterizar a susceptibilidade de ligas para a formação de microporosidades:

- Para ligas com pequena quantidade de fração eutética ($g_{eut} < 0,001$), as microporosidades são causadas principalmente pela contração que ocorre durante a solidificação, que gera a queda de pressão e má alimentação dos canais:

$$\Delta P = \Delta T \frac{R}{G} (PS)_{eut}^2 \quad (3.16)$$

Onde: ΔP = queda de pressão

ΔT = faixa de solidificação da liga

R = taxa de resfriamento

G = gradiente térmico da zona pastosa

PS = perímetro específico do eutético

- Para ligas ricas em fração eutética ($g_{eut} > 0,001$), a principal causa da formação das microporosidades é a dissolução dos gases, então o critério para caracterizar a susceptibilidade de formação de microporosidades é dado por:

$$(P_{gas})_{max} = \frac{(P_{gas})_0}{(\kappa' + g_{eut})^2} \quad (3.17)$$

Onde: $(P_{gas})_{max}$ = pressão dos gases no final da solidificação

$(P_{gas})_0$ = pressão dos gases no início do processo

$$\kappa' = \frac{\kappa_{sol}}{\kappa_{liq}} \quad (3.18)$$

sendo que K_{sol}, K_{liq} são as solubilidades do gás nas fases sólida e líquida

g_{eut} = fração volumétrica eutética

Os autores sugerem que os parâmetros $(PS)_{eut}$ e g_{eut} podem ser obtidos por análise de imagens. Como o trabalho não faz comparações com dados experimentais, torna-se difícil avaliar a sua validade.

Em *1988 Lecomte-Beckers* apresentou um trabalho bem mais consistente. Ele estudou teórica/experimentalmente a influência de 6 elementos diferentes (alumínio, titânio, cobalto, molibidênio, cromo e carbono) na formação de microporosidades de superligas à base de níquel. Como em superligas o teor de gases é controlado em teores muito baixos, só se considerou o efeito da contração da solidificação, que para esta liga é muito acentuado pois os dois elementos básicos contraem muito (alumínio 7,14% e níquel 5,11%).

O modelo faz as mesmas considerações de *Piwonka e Flemings, 1966*, onde o metal líquido atravessa meios porosos. Para a fração de líquido é feita a uma linearização dentro da zona pastosa:

$$f_{liq}(x) = 1 - \left(\frac{x}{L}\right) \quad (3.19)$$

Sendo L = comprimento da zona pastosa

x = distância dentro da zona pastosa

Lecomte-Beckers, 1988 baseando-se na *Lei de Darcy*, e assumindo para a permeabilidade (K) a proposta de *Flemings, 1974*, sugere um novo parâmetro para avaliar a susceptibilidade de uma liga para a formação de microporosidades:

$$\Delta P^* = \frac{24\mu\beta' n\tau^3}{\rho_{liq}g} \left(\frac{\Delta T}{G}\right)^2 \left(\frac{df_{sol}}{dt}\right) \quad (3.20)$$

Sendo que:

$$L = \frac{\Delta T}{G}$$

$$V_{sol} = \left(\frac{\Delta T}{G}\right) \left(\frac{df_{sol}}{dt}\right)$$

Logo o índice proposto pode ser reescrito como sendo:

$$\Delta P^* = \frac{24\mu\beta'n\tau^3LV_{sol}}{\rho_{liq}\cdot g} \quad (3.21)$$

Para o caso de ligas desgaseificadas até teores muito baixos de gases, a quantidade de porosidades é muito pequena (0-0,2%) e varia linearmente com ΔP^* . Sendo a obtenção de uma peça com baixo teor de porosidades é favorecida por:

- baixo número de dendritas (n) ou baixa tortuosidade (τ)
- baixo índice de contração (β') ou alta densidade do líquido residual (ρ_{liq})
- pequenas faixas de solidificação (ΔT) ou pequeno comprimento da zona pastosa (L)
- altos gradientes térmicos (G)
- baixa velocidade de solidificação (V_{sol})

Lecomte-Beckers, 1988 sugere que apesar deste índice ter sido idealizado para solidificação direcional, ele também oferece informações para o caso de dendritas equiaxiais.

Como a derivada da fração de sólido $\left(\frac{df_{sol}}{dt}\right)$ é proporcional a taxa de resfriamento (R), este índice pode ser reduzido a:

$$\frac{G^2}{R} \quad \text{ou} \quad \frac{G}{\sqrt{R}}$$

Minakawa et al., 1985 usando também métodos numéricos de diferenças finitas estudaram a formação da linha central de contração para diferentes comprimentos de placas de aço, fundidas em moldes de areia horizontais e em alguns casos resfriadores de aço na extremidade oposta ao alimentador.

O modelo considera que a formação de porosidades ocorre quando a pressão total necessária para preencher a contração da solidificação é maior que a soma da pressão atmosférica mais a metalostática, só que sem evolução dos gases. Eles usaram a *Lei de Darcy*

para o cálculo da velocidade metal líquido dentro dos canais interdendríticos, e para a permeabilidade usaram a equação de *Hagen-Poiseuille*, como *Piwonka e Flemings, 1966*:

$$K = \frac{g_{liq}^2}{8n\pi\tau^3} \quad (3.22)$$

Onde:

$$g_{liq} = \frac{\frac{(1-f_{sol})}{\rho_{liq}}}{\frac{f_{sol}}{\rho_{sol}} + \frac{(1-f_{sol})}{\rho_{liq}}} \quad (3.23)$$

E g_{liq} ou g_{sol} são as frações volumétricas das fases líquida ou sólida.

Quanto à permeabilidade (K), assumiram como sendo igual à da liga Al-4,5%Cu, pois julgaram que as estruturas parcialmente solidificadas das duas ligas eram semelhantes.

A fração de sólido (f_{sol}) foi assumida como função da temperatura, e a perda do calor latente como linear:

$$f_{sol} = \frac{T_{liq} - T}{T_{liq} - T_{sol}} \quad (3.24)$$

Foram então calculadas as pressões para diferentes tamanhos de placas fundidas (4 a 12 vezes a espessura), para três espessuras diferentes: 50, 25, 5(mm), com alimentadores proporcionais (3 vezes a espessura).

Dos resultados obtidos, *Minakawa et al, 1985* concluíram que a queda de pressão aumenta rapidamente à medida que se afasta da extremidade da peça, atinge um máximo na região central e próximo ao alimentador decresce. Eles atribuem o aumento da queda de pressão ao decréscimo do gradiente de temperatura, que aumenta o comprimento da zona pastosa e diminui a permeabilidade. O decréscimo da queda de pressão, segundo os autores, é devido ao aumento do gradiente térmico próximo ao alimentador, que diminui o comprimento da zona pastosa e aumenta a permeabilidade. Afirmaram então que, a linha central de contração depende da capacidade do fluxo interdendrítico alimentar a contração da

solidificação, e que a pressão necessária para que não ocorra a porosidade aumenta com o comprimento do fundido.

O modelo apresentou um bom acordo com os resultados de *Pellini, 1953* que o comprimento de uma placa sem linha central de contração é cerca de 4,5 vezes a espessura. Pois através dos cálculos, para as condições impostas, verificou-se que o máximo de comprimento de uma placa fundida sem a formação de porosidades é 4,7 vezes a espessura, e no caso de se utilizar resfriadores, este comprimento chega a 5,7 vezes a espessura.

Na mesma linha dos *modelos termodinâmicos de Piwonka e Flemings, 1966 Kubo e Pehlke, 1985* publicaram um excelente trabalho com o objetivo de calcular a quantidade e as dimensões das porosidades, para placas da liga Al-4,5%Cu e de aço. Consideram que as porosidades, são causadas pela ação simultânea da contração da liga e da dissolução dos gases através de um modelo numérico de diferenças finitas explícito e implícito, que analisa o fluxo de metal líquido num campo bidimensional, ou seja:

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} + f_{liq} C\rho \left(u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} \right) = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \rho L \frac{\partial f_{liq}}{\partial t} \quad (3.25)$$

Sendo que a densidade (ρ) foi assumida como sendo constante para cada fase e na zona pastosa usaram uma média:

$$\rho = f_{liq} \rho_{liq} + f_{sol} \rho_{sol} \quad (3.26)$$

Eles também usaram a *Lei de Darcy* para descrever a queda de pressão, dentro da zona pastosa, sendo que a determinação da permeabilidade (K) foi feita, utilizando-se a equação de *Carman, 1937*:

$$K = \frac{f_{liq}^3 d_1^2}{180(1 - f_{liq})^2} \quad \text{para } 0,01 < f_{liq} < 0,7 \quad (3.27)$$

Para *Kubo e Pehlke, 1985* é completamente impossível separar os efeitos de contração e da dissolução dos gases na formação das microporosidades. Os dois efeitos são aditivos e podem ser considerados, junto com a tensão superficial:

$$P_{gas} = P + \frac{2\sigma_{liq/gas}}{r_{poro}} \quad (3.28)$$

Sendo que inicialmente o raio da porosidade é assumido como sendo igual à metade da célula dendrítica, e que segundo *Flemings, 1974*, pode ser dado em função do tempo local de solidificação (t_{local}), da seguinte forma:

$$\lambda_1 = b \cdot t_{local}^n \quad (3.29)$$

Sendo b e n constantes que dependem da liga, e para liga Al-4,5%Cu:

$$\lambda_1 = 7,5 \cdot 10^{-6} t_{local}^{0,39} (\text{m}) \quad (3.30)$$

Supondo completo equilíbrio do hidrogênio na liga de alumínio, a equação de conservação de massa foi usada para determinar a fração de poros (f_{poro}) da seguinte forma:

$$[C_0^{Hidrogenio}] = f_{sol} [C_{sol}^{Hidrogenio}] + f_{liq} [C_{liq}^{Hidrogenio}] + \alpha_{Hidrogenio} \frac{P_{gas} f_{poro}}{T} \quad (3.31)$$

Sendo que:

$$\alpha_{Hidrogenio} = \left(\frac{27300}{\rho_{liq} f_{liq} + \rho_{sol} f_{sol}} \right) \quad (3.32)$$

As quantidades de hidrogênio nas fases sólida ($C_{sol}^{Hidrogenio}$) e líquida ($C_{liq}^{Hidrogenio}$) são calculados pela *Lei de Sievert* como a proposta por *Piwonka e Flemings, 1966*. Um tratamento semelhante ao do hidrogênio no alumínio foi apresentado para o gás carbônico no aço.

Comparações entre resultados do modelo, experimentais e da literatura demonstraram que o modelamento através de métodos numéricos é coerente. Os resultados obtidos por *Kubo e Pehlke, 1985* são apresentados na FIGURA 3.1.

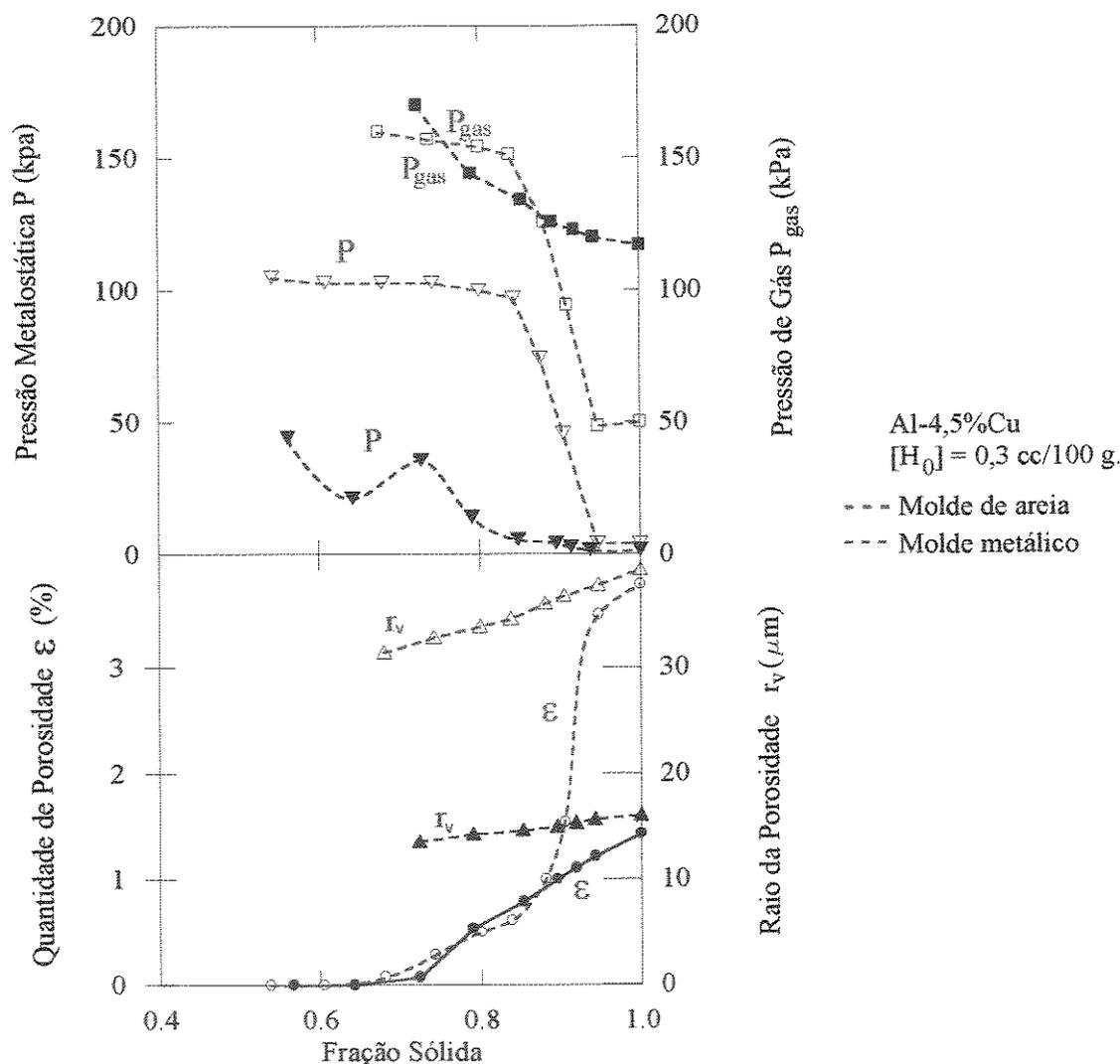


FIGURA 3.1 - Variação da quantidade e do raio das porosidades, da pressão do metal e dos gases com a fração de sólido para placa da liga Al-4,5%Cu fundida, com um teor de hidrogênio de 0,3 cc/100g (*Kubo e Pehlke, 1985*).

Kubo e Pehlke, 1985 baseados nos resultados do modelo concluíram que a quantidade de porosidade aumenta quando: a quantidade de gases dissolvidos aumenta, coeficiente de transferência de calor diminui e ou a espessura da placa fundida aumenta. Além disso, que o raio da porosidade aumenta quando: o coeficiente de transferência de calor diminui e ou a espessura da placa aumenta.

Na linha dos *modelos termodinâmicos Poirier e colaboradores* publicaram alguns trabalhos sobre a formação de microporosidades para aço (*Poirier e Andrews, 1984*), para a liga Al-4,5%Cu com formação de estrutura colunar (*Poirier et al., 1987; Poirier e Yeum, 1987*) e para as ligas Al-7%Si e Al-Mg com estrutura de grãos equiaxiais (*Yeum e Poirier, 1988*). Com um modelo similar ao de *Kubo e Pehlke, 1985*, onde as diferenças estão principalmente no cálculo da permeabilidade, que neste modelo é dividida em perpendicular e paralela aos ramos dendríticos primários, e nas considerações para o raio das porosidades.

Assumindo que um poro de gases é estável quando a supersaturação, ou seja, o excesso de pressão de gás, é suficientemente grande para vencer a tensão superficial e se a fase gasosa tem um raio pequeno o bastante para se encaixar no espaço interdendrítico. Esta condição é expressa matematicamente como sendo:

$$P_{gas} - P = \sigma_{gas/liq} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.33)$$

Onde: P_{gas} = pressão dentro da fase gasosa,

P = pressão local dentro da zona pastosa ($P = P_{atm} + P_{metalostatica} - \Delta P$)

$\sigma_{gas/liq}$ = tensão superficial do gás/líquido,

r_1, r_2 = raios principais de curvatura.

Poirier et al., 1987 propõem que o raio das porosidades (r_{poro}), seja igual a:

$$r_{poro} = \frac{g_{liq} \lambda_1}{2} \quad (3.34)$$

Desta forma a formação de poros toma a seguinte forma:

$$P_{gas} - P = \frac{4\sigma}{g_{liq} \lambda_1} \quad (3.35)$$

Em *Poirier et al., 1988* para a liga Al-7%Si onde há formação de estrutura equiaxial, as porosidades se formam entre os ramos secundários e as considerações para o raio das porosidades são outras:

Para a determinação da queda de pressão devida à contração (ΔP), foi utilizada a *Lei da Darcy*, e a permeabilidade paralela aos ramos dendríticos primários.

A pressão dos gases foi assumida como sendo a do hidrogênio, e para sua determinação foi utilizada a *Lei de Sievert*, como segue:

$$C_{liq}^{Hidrogenio} = K\sqrt{P_{gas}} = K\sqrt{P_{H_2}} \quad (3.36)$$

Onde: $C_{liq}^{Hidrogenio}$ = percentual em peso de hidrogênio no líquido;

P_{H_2} = pressão do hidrogênio, em atmosferas,

K = constante de equilíbrio da reação

Sendo que: $K = 8,923 \times 10^{-5} S$

Onde: S = solubilidade do hidrogênio na liga, em cm^3 de $\text{H}_2/100\text{g}$ da liga

Basearam-se então, em dados anteriores de *Opie e Grant, 1950* para a determinação da solubilidade (S) do hidrogênio nas ligas Al-Cu e Al-Si, e propuseram regressões variando com a concentração do cobre e do silício no líquido interdendrítico, nos intervalos de solidificação das ligas.

Consideraram o enriquecimento do líquido interdendrítico pelo hidrogênio que é rejeitado pela fase sólida, de forma que as concentrações de hidrogênio nas fases sólido ($C_{sol}^{Hidrogenio}$) e líquida ($C_{liq}^{Hidrogenio}$) são determinadas assumindo completa difusão no líquido e uniforme no sólido, com a seguinte equação:

$$C_{liq}^{Hidrogenio} = \frac{C_0^{Hidrogenio}}{f_{liq} + (1 - f_{liq})k_{Hidrogenio}} \quad (3.37)$$

Onde: $C_0^{Hidrogenio}$ = concentração inicial de hidrogênio

$k_{Hidrogenio}$ = coeficiente de partição do hidrogênio no alumínio

f_{liq} = fração de líquido, determinada pela equação de *Scheil*.

Os espaçamentos primários (λ_1) foram determinados a partir dos dados experimentais de *McCartney e Hunt, 1981*, para a liga Al-6%Cu, fizeram uma regressão multilinear obtendo:

$$\lambda_1 = 359G_L^{-0,474}R^{-0,317} \quad (3.38)$$

Para o espaçamento secundário (λ_2) eles usaram os dados de *Yong e Kirkwood, 1975*, para liga Al-4,4%Cu:

$$\lambda_2 = 16t_{local}^{0,31} \quad (3.39)$$

Onde:

$$t_{local} = \frac{(T_{liq} - T_{sol})}{GR} \quad (3.40)$$

Estudaram a influência do gradiente térmico, da velocidade de solidificação e da concentração inicial de hidrogênio na liga na formação e na quantidade de porosidade.

A variação da fração volumétrica percentual de poros com o espaçamento interdendriítico primário para um teor inicial de 4×10^{-5} % em peso de hidrogênio, pode ser sumarizado com uma regressão:

$$\varepsilon_{\%} = a_0 + a_1 C_0^H \quad (3.41)$$

Onde: $\varepsilon_{\%}$ = volume percentual de porosidade,

C_0^H = concentração inicial do hidrogênio em peso,

Sendo que a_0 e a_1 são aproximadamente:

$$a_0 = -0,0347 - 1,314 \times 10^{-4} \lambda_1 + 1,499 \times 10^{-7} \lambda_1^2 \quad (3.42)$$

$$a_1 = 3637 + 129,4 \lambda_1 - 0,0933 \lambda_1^2 \quad (3.43)$$

Dos resultados do modelo, *Poirier et al., 1987* sugerem que para a liga Al-4,5%Cu: Não há formação de porosidades para uma concentração inicial de hidrogênio abaixo de 0,03 ppm e para concentração iniciais de hidrogênio entre 0,03 a 1 ppm há formação de porosidades. Sendo que a quantidade de porosidades é influenciada pelo gradiente térmico e pela velocidade de solidificação. A quantidade de porosidades diminui quando o gradiente térmico ou a velocidade de solidificação aumentam.

Fang e Granger, 1989 com o objetivo de prever o tamanho dos poros resultantes da rejeição de hidrogênio e da contração da liga A356, modelaram a solidificação direcional com crescimento de grãos equiaxiais. Analisaram experimentalmente os efeitos da taxa de resfriamento e do teor inicial de hidrogênio sobre o tamanho de poros.

Dos experimentos desenvolvidos *Fang e Granger, 1989* concluíram que a fração volumétrica de poro e o tamanho dos poros diminuem com o aumento da taxa de resfriamento, conforme FIGURA 3.2. Modificação por estrôncio aumenta a fração volumétrica e o tamanho de poros, mesmo se mantendo o teor inicial de hidrogênio.

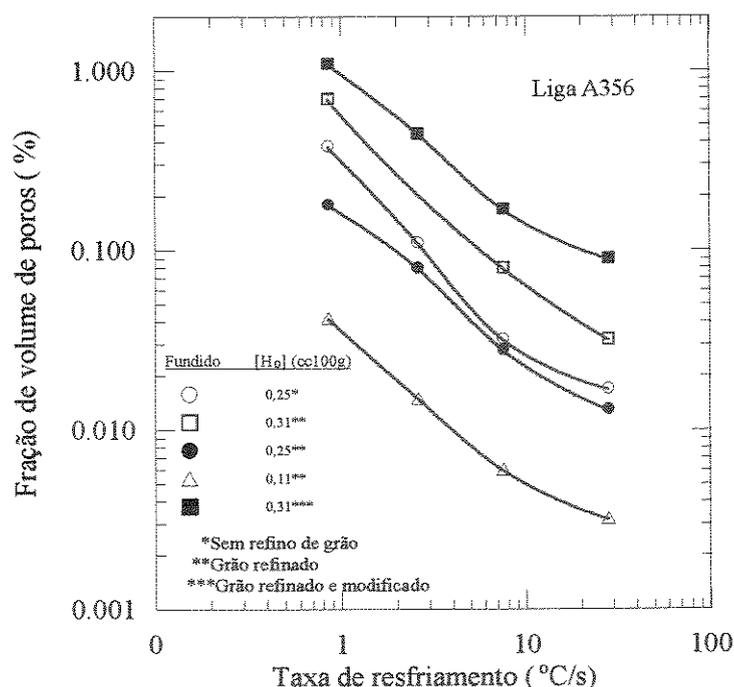


FIGURA 3.2- Fração de volume de poro em função da taxa de resfriamento para a liga A356. (*Fang e Granger, 1989*)

Outra observação experimental de *Fang e Granger, 1989* é que para uma dada taxa de resfriamento existe um teor limite de hidrogênio, no qual uma certa fração volumétrica de poros ocorre. Sendo que quanto maior a taxa maiores os valores para este teor limite de hidrogênio, conforme pode ser observado na FIGURA 3.3. A FIGURA 3.4 salienta o impacto da taxa de resfriamento, sobre o teor limite de hidrogênio.

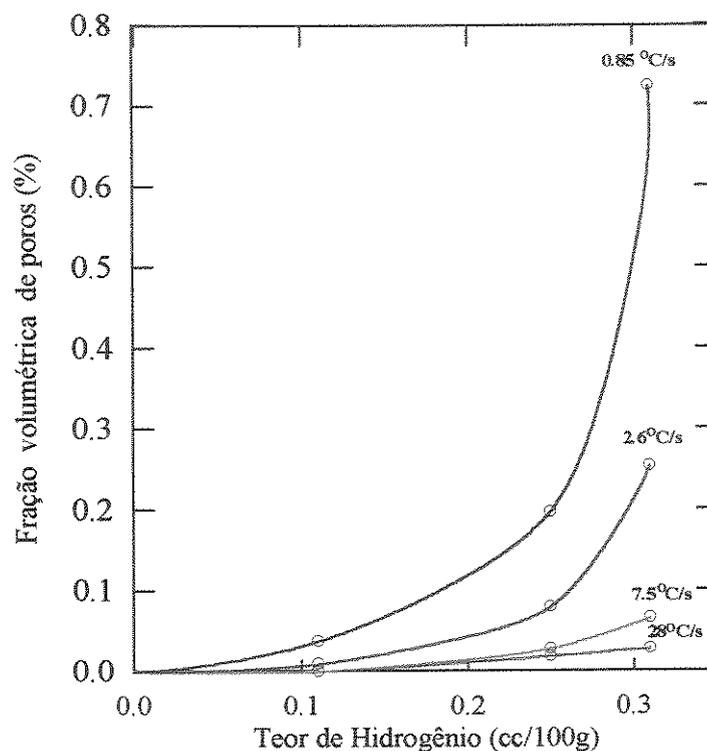


FIGURA 3.3 - Fração volumétrica de poros em função do teor de hidrogênio para diferentes taxas de resfriamento na liga A356 com grãos refinados (*Fang e Granger, 1989*).

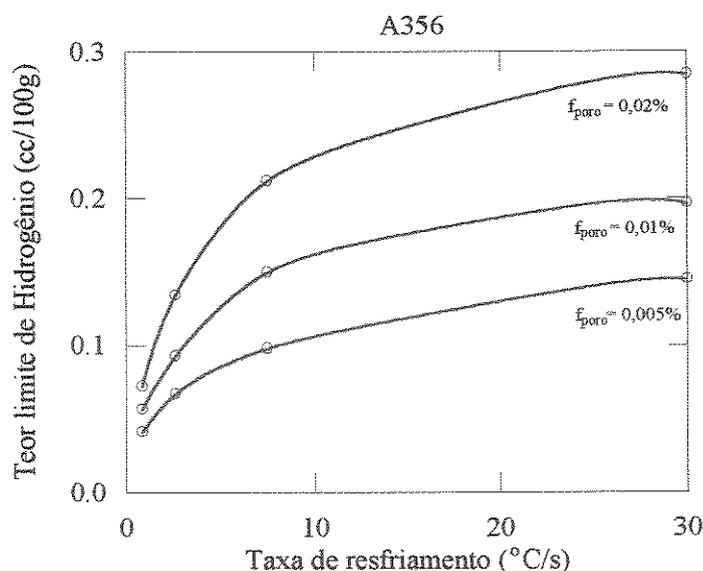


FIGURA 3.4 - Teor limite de hidrogênio em função da taxa de resfriamento na liga A356 com grãos refinados com diferentes frações de poros residuais (f_{poro}) (*Fang e Granger, 1989*).

O modelo matemático de *Fang e Granger, 1989* procura descrever o crescimento de poros durante a solidificação. Foi baseado no balanço de massa entre a quantidade de hidrogênio que é rejeitada na frente de solidificação, devido à diferença de solubilidade do hidrogênio nas fases líquida e sólida, e a quantidade de hidrogênio passa para dentro do poro. Eles dividem o crescimento dos poros em três estágios.

Num primeiro estágio, que ocorre entre as temperaturas *liquidus* e eutética, a equação de balanço de massa fica sendo:

$$\frac{d\left(\frac{4}{3}\pi r_{\text{poro}}^3 \cdot n\right)}{dt} = 4\pi R_{sl}^2 \left(-\frac{dR_{sl}}{dt}\right) \cdot \left(\rho_{liq} C_{liq}^{\text{Hidrogenio}} - \rho_{sol} C_{sol}^{\text{Hidrogenio}}\right) \quad (3.44)$$

Onde: $\frac{4}{3}\pi r_{\text{poro}}^3$ = volume do poro

r_{poro} = raio instantâneo do poro (adotado como sendo igual a 1 μm)

n = densidade do gás hidrogênio dentro do poro

R_{sl} = raio instantâneo da interface sólido/líquido

ρ_{sol}, ρ_{liq} densidades das fases sólido e líquido do metal

$C_{liq}^{\text{Hidrogenio}}, C_{sol}^{\text{Hidrogenio}}$ concentrações do hidrogênio no líquido e no sólido

A densidade de gás hidrogênio dentro do poro, foi obtida através da equação geral dos gases, e está relacionada com a pressão local e a temperatura, que os autores consideraram o equilíbrio, através da seguinte equação:

$$P_{\text{gas}} = nRT = P_{\text{ext}} + \frac{2\sigma}{r_{\text{poro}}} + \rho_{\text{sol}}gh + \Delta P \quad (3.45)$$

Onde: P_{gas} = pressão total dentro de poro

R = constante dos gases

T = temperatura em K

P_{ext} = pressão externa ou atmosférica

σ = tensão superficial

g = aceleração da gravidade

h = altura de metal

ΔP = queda de pressão por contração

A queda de pressão, foi assumida segundo as proposições de *Flemings, 1974*:

$$\Delta P = \left(\frac{\beta}{1-\beta} \right) \mu \cdot R \cdot L \cdot \ln \left[\frac{(g_{eut})}{K(1-g_{eut})} \right] \quad (3.46)$$

Onde: β = coeficiente de contração volumétrica

μ = viscosidade do metal líquido

R = taxa de solidificação na direção do fluxo de calor

L = comprimento da zona pastosa

g_{eut} = fração volumétrica da fase eutética

K = permeabilidade da rede dendrítica

A equação de *Scheil* foi utilizada pelos autores para relacionar a concentração de hidrogênio nas fases sólido e líquido.

Durante o segundo estágio a temperatura permanece constante na temperatura eutética, e os poros crescem isotermicamente. *Fang e Granger, 1989* assumiram então que a poça eutética fica ligada com a massa líquida, e que todo o hidrogênio liberado contribui para o crescimento do poro. O raio final do poro é então definido como:

$$\frac{4}{3} \pi r_{II}^3 = \frac{4}{3} \pi r_I^3 + \frac{4}{3} \pi R_0^3 (g_{liq}^{critica} - g_{liq}^{res}) \left(\rho_{eut}^{liq} S_{eut}^{liq} - \rho_{eut}^{sol} S_{eut}^{sol} \right) R T_{eut} / P_{gas} \quad (3.47)$$

Onde: r_I e r_{II} = raio das porosidades nos estágios I e II

R_0 = raio inicial da célula dendrítica

S_{eut}^{liq} e S_{eut}^{sol} = solubilidades do hidrogênio no eutético líquido e sólido

ρ_{eut}^{liq} e ρ_{eut}^{sol} = densidades do eutético líquido e sólido

T_{eut} = temperatura eutética

$g_{liq}^{critica}$ = fração eutética volumétrica, quando a concentração de hidrogênio atinge o limite de solubilidade antes da temperatura eutética.

g_{liq}^{res} = fração volumétrica de líquido residual para o estágio III

O terceiro estágio é considerado o final da solidificação isotérmica, quando as poças de líquido remanescentes estão completamente fechadas por sólido nas vizinhanças. O

crescimento de poros neste caso acontece graças somente a contração da fase eutética residual, e não mais está relacionado com a liberação de hidrogênio. Dessa maneira o aumento do volume do poro é assumido como sendo somente igual a contração volumétrica do líquido eutético residual. O raio final do poro, fica sendo:

$$\frac{4}{3}\pi r_{III}^3 = \frac{4}{3}\pi r_{II}^3 + \frac{4}{3}\pi R_0^3 \beta_{eut} f_{res} \quad (3.48)$$

Onde: r_{III} = raio final do poro

β_{eut} = coeficiente de contração volumétrica eutética

O raio inicial da célula (R_0) na formação de poros, é um reflexo da estrutura, isto é, das condições de locais de solidificação e da composição da liga. Estando também relacionada com a taxa de solidificação, gradiente térmico, comprimento da zona pastosa e permeabilidade interdendrítica. Entretanto, por simplificação, os autores assumiram modelo que o tamanho inicial do raio da célula é proporcional ao tamanho de grão (λ_1) como a seguir:

para grãos refinados, onde os poros são na maior parte intergranulares:

$$R_0 = \eta \frac{\lambda_1}{2} \quad (3.49)$$

para grãos não-refinados, onde o tamanho de grão é muito maior que o espaçamento entre célula dendrítica:

$$R_0 = \eta \lambda_1 \quad (3.50)$$

Onde: η = constante que depende da morfologia ou da permeabilidade da estrutura dendrítica

λ_1 = espaçamento dendrítico de células

O modelo é aplicado para liga A356 com as propriedades físicas constantes e, em certos casos iguais ao do alumínio puro, inclusive para a solubilidade do hidrogênio que não varia com a segregação de soluto. Os resultados do modelo, com a taxa de resfriamento constante durante todo o processo de solidificação, são comparados com os resultados experimentais. A FIGURA 3.5 mostra o diâmetro do poro calculado, para diferentes valores

do parâmetro η , comparados com os resultados experimentais, demonstrando como o modelo é sensível a este parâmetro.

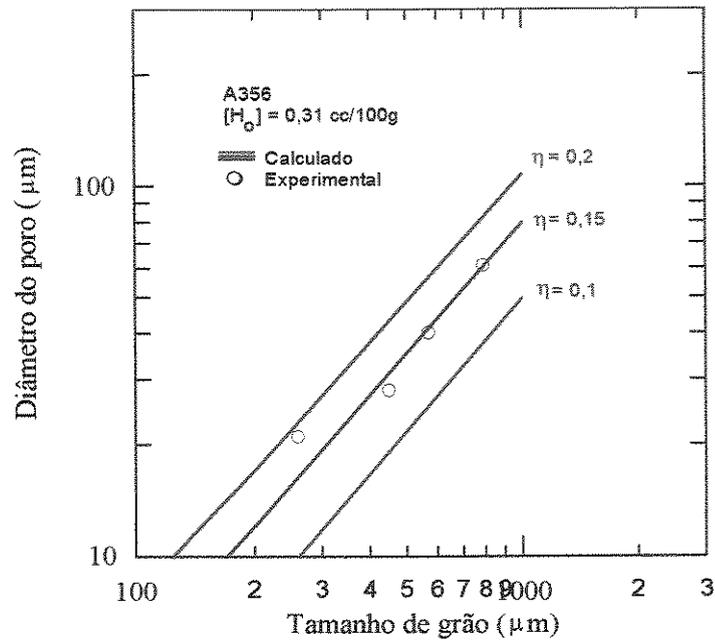


FIGURA 3.5 - Diâmetro do poro calculado em função do tamanho de grão para um teor de hidrogênio de 0,31cc/100g da liga A356.

A FIGURA 3.6 apresenta o diâmetro calculado em função do teor de hidrogênio, comparado com resultados experimentais.

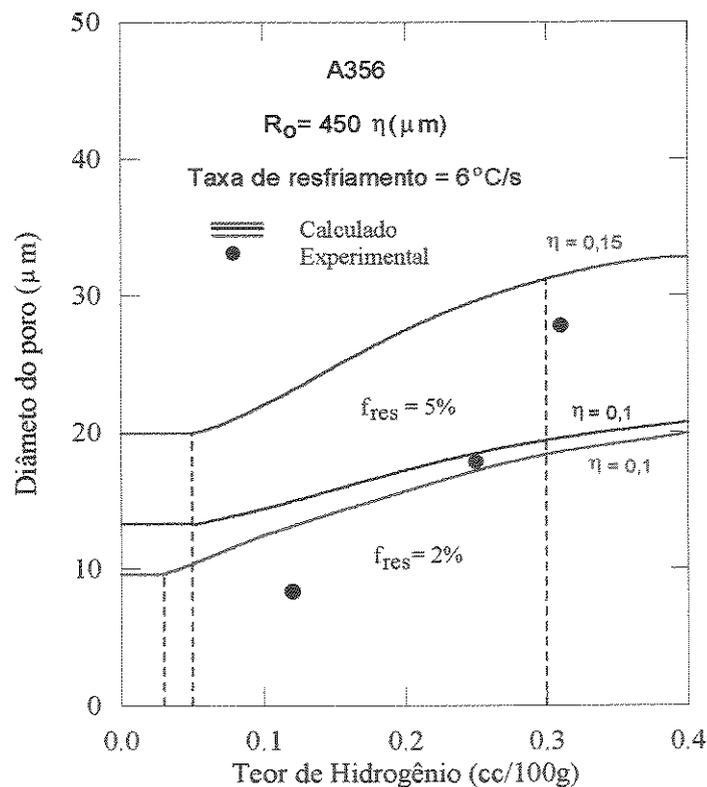


FIGURA 3.6 - Diâmetro dos poros como função do teor de hidrogênio numa taxa de resfriamento de 6°C/s para a liga A356.

Embora o acordo entre os resultados calculados para tamanho de poros e os experimentais sejam muito dependentes dos parâmetros assumidos nos cálculos, como mostrado na FIGURA 3.5, o modelo tem seu mérito por ser útil no entendimento da cinética de formação de poros.

Zou, Shivkumar e Apelian, 1990 desenvolveram um modelo matemático que simula a evolução da microestrutura e da formação de porosidades durante a solidificação de ligas com estrutura equiaxiais. A interação entre o fluxo interdendrítico e a rejeição de hidrogênio foram usados para determinar a formação de poros.

Determinação da fração de sólido foi feita através do seguinte equacionamento:

$$\Delta f_{sol} = 4\pi \cdot n(t) \cdot R_g(t)^2 \cdot v(t) \cdot \Phi(t) \cdot \Delta t \quad (3.51)$$

onde:

n = densidade do grãos

R_g = raio do grão

v = volume

Φ = fator geométrico que depende do arranjo dos grãos e da fração de sólido

t = tempo

Esta equação é usada para quando não há colisão das dendritas, por isso a equação anterior é aplicada antes do *coarsening* durante a solidificação eutética. A variação da fração de sólido durante o *coarsening* é estimada pela equação de *Scheil*.

Usaram a *Lei de Darcy* para a queda de pressão dentro da estrutura dendrítica, sendo que o fluxo de metal líquido é perpendicular à gravidade. A queda de pressão devido à contração (ΔP) foi então calculada, com a seguinte equação:

$$\Delta P = \mu \cdot \left(\frac{\beta}{1-\beta} \cdot R \right) (1 - f_{sol}) \cdot (d_0 - D_{grao}) \cdot K \quad (3.52)$$

Onde: ΔP = queda de pressão

β = coeficiente de contração volumétrica

R = taxa de crescimento de grãos

f_{sol} = fração de sólido

d_0 = = distância entre dois centros de grãos adjacentes.

D_{grao} = = tamanho de grão, quando os grãos encostam $d_0 = D_{grao}$

K = permeabilidade da estrutura dendrítica

Para o cálculo da permeabilidade (K) os autores inovam com a utilização de uma técnica que multiplica a permeabilidade normal, paralela e a do fluxo através de grãos equiaxiais para a obtenção da permeabilidade da rede, da seguinte forma:

$$K = (K_{\otimes} \cdot K_{//} \cdot K_{\perp})^{1/3} \quad (3.53)$$

Onde: K_{\otimes} = permeabilidade para fluxo através de grãos equiaxiais com estrutura globular

$K_{//}$ = permeabilidade para fluxo paralelo aos ramos dendríticos primários

K_{\perp} = permeabilidade para fluxo normal aos ramos dendríticos primários

E utilizando os dados anteriores de *Poirier, Nandapurkar e Ganesan, de 1989*, a equação da permeabilidade toma a seguinte forma:

$$K = 6,35 \cdot 10^{-3} \cdot f_{sol}^{-0,926} \cdot (1 - f_{sol})^{2,217} \cdot R_{grao} \cdot (d_0)^{2/3} \cdot \lambda_2^{1/3} \quad (3.54)$$

Para a determinação da pressão dos gases utilizam a *Lei de Sievert*. Na determinação da pressão devido à tensão superficial assumiram que o raio do poro (r_{poro}) é proporcional ao ramo dendrítico secundário, da seguinte maneira:

$$r_{poro} = \frac{\lambda_2}{4} \quad (3.55)$$

Como não existe lei disponível para a nucleação de poros, eles assumiram que a densidade de poros, η_{poro} , é proporcional a densidade de grãos, η_{grao} :

$$\eta_{poro} = A_{poro} \cdot \eta_{grao} \quad (3.56)$$

Sendo que a constante A_{poro} é empírica e inclui os efeitos de inclusões e elementos de liga, e é mantida constante para todos os cálculos ($A_{poro} = 7$).

A quantidade de porosidade é determinada pela seguinte equação:

$$f_{poro}(t + \Delta t) = f_{poro}(t) + \Delta f_{poro}(t) \quad (3.57)$$

$$\Delta f_{poro}(t) = \underbrace{\Delta f_{sol}(t) \left(\rho_{liq} C_{liq}^{Hidrogenio} - \rho_{sol} C_{sol}^{Hidrogenio} \right) \cdot (T(t) + 273) \cdot 4,5 \times 10^{-6} \cdot R}_A + \underbrace{f_{poro}(t) \cdot \left(\frac{\Delta T}{(T(t) + 273)} - \frac{\Delta P_{gas}}{P_{gas}(t)} \right)}_B \quad (3.58)$$

Sendo que o termo A está relacionado com o hidrogênio rejeitado à frente de solidificação devido à diferença de solubilidade, e o termo B está relacionado com as variações de temperatura e pressão.

Onde: ρ_{liq}, ρ_{sol} = são as densidades das fases líquida e sólida

$C_{liq}^{Hidrogenio}, C_{sol}^{Hidrogenio}$ = teor de hidrogênio nas fases líquida e sólida

$T(t)$ = temperatura no tempo, t .

R = constante dos gases perfeitos.

Utilizam as propriedades termofísicas constantes, e em alguns casos são as do alumínio puro, como para a solubilidade do hidrogênio. Os resultados para simulações da liga A356, solidificada verticalmente que resfria uniformemente numa taxa constante (dT/dt), com um coeficiente de transferência de calor constante na interface metal/molde, são comparados com resultados de outros autores com um acordo razoável.

Um dos resultados interessantes de *Zou et al., 1990* é a FIGURA 3.7, que mostra o efeito do teor de hidrogênio durante a formação de porosidades na liga A356. Enquanto a

interface sólido/líquido avança, o hidrogênio é rejeitado à frente de solidificação por causa da grande diferença entre as solubilidades nas fases sólida e líquida. Portanto, a concentração de hidrogênio no líquido é diretamente proporcional à fração solidificada. Como a difusão do hidrogênio no alumínio líquido é extremamente rápida, pode-se esperar que todo o hidrogênio rejeitado na interface misture em todo o líquido, e com isto aumentando a média geral de hidrogênio no líquido interdendrítico. Para altas frações de sólido, a concentração de hidrogênio pode superar o limite de solubilidade (*estágio I*), como mostrado na FIGURA 3.7. Este enriquecimento continua até a pressão dos gases vencer as forças tensão superficial, associadas com a nucleação das bolhas de gás. Em seqüência no ponto máximo da curva o poro nucleia (*estágio II*), e a concentração de hidrogênio cai rapidamente (*estágios III e IV*).

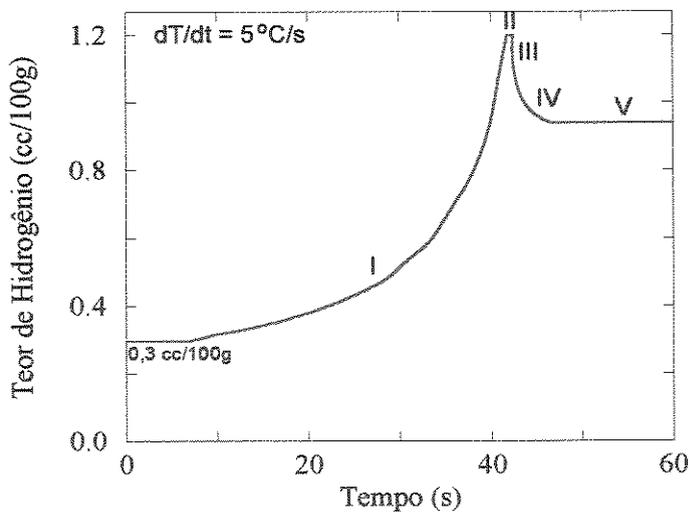


FIGURA 3.7 - Variação da concentração de hidrogênio no líquido em função do tempo de solidificação. *Zou et al., 1990*

Ampuero et al., 1991 apresentaram um modelo para a previsão da formação de microporosidades em ligas de alumínio solidificadas direcionalmente, considerando a interação da contração e da evolução dos gases. Segundo os próprios autores, o modelo é igual ao de *Kubo e Pehlke, 1985*, e inclui medidas experimentais da concentração de hidrogênio e das curvas de resfriamento em diferentes posições.

A queda de pressão é determinada pela *Lei de Darcy*, com a permeabilidade sendo prevista pela equação de *Carman-Kozeny*, da seguinte forma:

$$K = \frac{f_{liq}^3 \cdot \lambda_2^2}{180 \cdot (1 - f_{liq})^2} \quad (3.59)$$

Sendo que o espaçamento secundário (λ_2) determinado por: $\lambda_2 = b \cdot t_{local}^{1/3}$ (3.60)

A pressão dos gases é obtida pela *Lei de Sievert*, da mesma forma que *Kubo e Pehlke, 1985*, e a condição para formação de poros é dada por:

$$P \leq P_{gas} - P_{\sigma} \quad (3.61)$$

O modelo não leva em consideração os mecanismos de nucleação de poros, e para o cálculo da pressão devido à tensão superficial (P_{σ}) adotaram que:

$$P_{\sigma} = \Omega P \quad (3.62)$$

Sendo que $\Omega = 1$, de acordo com dados experimentais.

Quando há formação de poros a equação de conservação de massa, para o sistema solidificando é dada por:

$$C_0^{Hidrogenio} \rho = C_{sol}^{Hidrogenio} \rho_{sol} f_{sol} + C_{liq}^{Hidrogenio} \rho_{liq} (1 - f_{sol} - f_{liq}) + \alpha \frac{f_{poro} \cdot P}{T} \quad (3.63)$$

Onde: $C_0^{Hidrogenio}$ = concentração inicial de hidrogênio, em cc/100g de metal

$C_{sol}^{Hidrogenio}$ = concentração de hidrogênio dissolvido no sólido,

$C_{liq}^{Hidrogenio}$ = concentração de hidrogênio dissolvido no líquido.

α = constante (269, 5)

P = pressão atuante no ponto, N/m²

f_{sol}, f_{liq} = fração de sólido e do líquido, obtidas através da equação de *Brody-Flemings*.

Aplicam o modelo para a liga Al-4,8%Cu, para duas concentrações de hidrogênio (0,24 e 0,48 cc/100g Al). Comparam os resultados do modelo com seus próprios resultados experimentais de fração de poros e concluem que o acordo é muito bom.

Sigworth e Wang, 1992a-b, 1993a-b apresentam um modelo para previsão de porosidades em ligas de alumínio A356 muito semelhante ao de *Poirier et al., 1987a*.

Usaram a *Lei de Darcy* para calcular a queda de pressão dentro da região dendrítica. Sendo que a permeabilidade (K) foi estimada pela equação de *Hagen-Poiseuille*, e a tortuosidade (τ) foi admitida como invariante com a taxa de resfriamento. Deste modo a equação para a queda de pressão (ΔP) dentro da zona pastosa, tomou a seguinte forma:

$$\Delta P = \underbrace{\frac{\mu\beta}{(1-\beta)} \frac{8\pi\tau^3}{\gamma^2} \frac{V_{sol} \cdot \Delta T}{G \cdot (t_{local})^{2/3}}}_{B} \ln \frac{\alpha}{1-g_{liq}} \quad (3.64)$$

Onde: γ = constante que relaciona o espaçamento primário com a taxa de resfriamento, ou tempo local de solidificação

α = fração da zona pastosa onde a alimentação de massa não ocorre

A fração de sólido foi considerada linear dentro da zona pastosa. O cálculo do efeito dos gases dissolvidos feito com auxílio das propostas de *Poirier et al., 1987a* e algumas modificações, isto é, usaram a *Lei de Sievert* para a determinação da pressão dos gases:

$$P_{H_2} = C_P \left(\frac{f_H C_{liq}^H}{S} \right)^2 = \left(\frac{f_H C_0^H}{S} \right)^2 \left(\frac{1}{1 - g_{sol}(1 - k_{Hidrogenio})} \right)^2 \quad (3.65)$$

Onde: C_P = constante de conversão = $1 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}/\text{atm}$;

f_H = coeficiente de atividade do hidrogênio;

S = solubilidade do hidrogênio no alumínio puro ($\text{cm}^3/100 \text{ g} \cdot \text{atm}^{1/2}$).

Os autores introduziram os efeitos da tensão superficial utilizando os argumentos termodinâmicos e geométricos de *Poirier et al.; 1987a*, ou seja:

$$P_{gas} - P = \frac{4\sigma_{gas/liq}}{g_{liq}\lambda_1} \quad (3.66)$$

A porosidade gasosa torna-se termodinamicamente estável quando a pressão química é igual, ou maior, que a soma das pressões mecânica e da tensão superficial, ou seja:

$$P_{H_2} = P_H^0 \left(\frac{1}{1 - g_{sol}(1 - k_{Hidrogenio})} \right)^2 \geq P_M^0 - B \ln \frac{\alpha}{1 - g_{sol}} + \frac{4\sigma}{\lambda_1} \frac{1}{g_{liq}} \quad (3.67)$$

Os autores sugerem que o termo B, referente a queda de pressão, é muito pequeno podendo ser desprezado sem grandes erros, logo a equação que deve ser resolvida passa a ser:

$$\left(\frac{1}{1 - g_{sol}(1 - k)} \right)^2 = \frac{P_M^0}{P_H^0} + \frac{P_\sigma^0}{P_H^0} \frac{1}{1 - g_{sol}} \quad (3.68)$$

Sendo que $P_\sigma^0 = \frac{4\sigma}{\lambda_1}$ (3.69)

Para a estimativa da quantidade percentual de porosidade, utilizam a equação dos gases perfeitos, resultando a seguinte equação:

$$V_{gas}^{\%} = C_0^{Hidrogenio} \rho_{liq} \frac{T}{273} \frac{1 - k_{Hidrogenio}}{P_H^*} \frac{1 - g_{sol}^*}{1 - g_{sol}^*(1 - k_{Hidrogenio})} \quad (3.70)$$

Onde: $V_{gas}^{\%}$ = volume percentual de porosidades

$C_0^{Hidrogenio}$ = concentração inicial de hidrogênio

T = temperatura em graus K

$k_{Hidrogenio}$ = coeficiente de partição do hidrogênio no alumínio

$P_{H_2}^*$ = pressão do hidrogênio na formação da bolha

g_{liq}^* = fração volumétrica do líquido na qual a bolha se torna termodinamicamente estável

O modelo foi aplicado para a liga A356 com solidificação direcional, e os resultados comparados com os dados experimentais de *Fang e Granger, 1989* revelando bom acordo. Entretanto, *Sigworth e Wang* concluem que este tipo de *modelo termodinâmico* não descreve

bem o fenômeno, para o caso de solidificação não direcional, e apresentam uma *função critério*.

Combeau et al., 1993 simularam a formação de poros da liga Al-7%Si, com um teor inicial de 0,17 c.c./100 Al, através de elementos finitos. Embora reconhecendo que um modelo para previsão de microporosidades deve conter equações que levem em conta uma combinação dos efeitos de contração da liga da evolução dos gases, neste trabalho discutem a formação de porosidades principalmente em termos da queda de pressão. Concluem dizendo que somente a queda de pressão não explica o fato de terem encontrado microporosidades nas amostras (fundidas em moldes de areia com um teor inicial de hidrogênio de 0,17cc/100g de Al). Sendo que o fenômeno de segregação do hidrogênio deve ser o predominante na formação de porosidades em ligas de alumínio.

Suri e Paul, 1993 aplicam basicamente o modelo de *Kubo e Pehlke, 1985* para a liga Al-7%Si em moldes de areia e de ferro fundido branco, com coeficiente de transferência de calor constante (molde de areia igual a 90W/m²K e molde permanente 1000 W/m²K).

Os resultados do modelo permitem concluir que moldes permanentes, que aumentam a taxa de resfriamento, diminuem a formação de porosidades em fundidos. Um aumento da pressão externa, diminui significativamente o nível de porosidades.

Finalmente em 1995 *Kuznetsov e Vafai* apresentam um modelo que considera o sistema liga com três componentes, ou seja, Al-Cu-H, que em muitos aspectos assemelha-se ao de *Poirier et al., 1987*.

A condição para a formação de poros é a seguinte:

$$P_{gas} \geq P + \frac{2\sigma}{r} \quad (3.71)$$

Mas segundo *Kuznetsov e Vafai, 1995* o tempo local deve ser grande, e o mesmo para todos os pontos dentro da peça. Consequentemente, o tamanho da célula dendrítica deve ser bem maior do que os encontrados em solidificação direcional, portanto o termo referente à tensão superficial, pode ser desprezado.

O modelo é aplicado para a liga Al-4,5%Cu, e os resultados os autores concluem que a porosidade aumenta à medida que a queda de pressão aumenta. E sugerem que para não haver formação de porosidades um máximo teor de hidrogênio deve aumentar com o tamanho da célula dendrítica, até alcançar um valor constante. Infelizmente os autores não fazem comparações com outros resultados, o que torna difícil a avaliação do modelo.

3.2 - MODELOS PARAMÉTRICOS (OU FUNÇÕES CRITÉRIO)

Microporosidade é um problema inerente das principais ligas de alumínio, porque estas ligas contraem durante a solidificação, possuem alta condutividade térmica, longa faixa de resfriamento e sofrem um grande decréscimo da solubilidade do hidrogênio durante a solidificação, resultando que as duas fontes principais da formação de microporosidades dispersas são as falhas na alimentação interdendrítica e a precipitação dos gases dissolvidos (*Flemings, 1974*). Com o uso de técnicas modernas de degaseificação, o efeito dos gases dissolvidos pode ser eliminado, e as microporosidades podem ser causadas somente por problemas de alimentação interdendrítica (*Lecomte-Beckers, 1988; Huang e Berry, 1993*).

Na literatura há evidências suficientes que indicam que a ocorrência da linha central de contração, microporosidades e macrossegregação de fundidos e lingotes está relacionada com parâmetros térmicos como, gradientes térmicos, velocidade das isotermas e taxas de resfriamento. Podendo-se ainda adicionar o tempo local de solidificação e a fração de sólido para um determinado ponto do fundido (*Viswanathan e Brody, 1992*). Em razão disto, diferentes autores têm tentado correlacionar a sanidade de um fundido com *modelos paramétricos* e desse modo, melhorar a qualidade dos mesmos. A Tabela 3.1 apresenta alguns destes parâmetros.

Funções critério, como tem sido também chamadas, são propostas para prever porosidades em fundidos, referem-se a vários parâmetros térmicos, tais como taxa de resfriamento (R), gradiente térmico (G), velocidade da isoterma *solidus* (V_{sol}), e tempo local de solidificação (t_{local}), e a combinação destes. Se valores locais da *função critério* são menores que um valor crítico, pode-se esperar a presença de porosidades dentro desta região.

Estes *modelos paramétricos* podem ser obtidos da correlação entre a sanidade dos fundidos e dados térmicos, medidos experimentalmente e não em análises muito claras, como por exemplo, gradiente térmico local durante a solidificação (*Pellini, 1953, Niyama et al., 1982*). Desta maneira, estes parâmetros são válidos em um campo limitado, e dão bons resultados somente em condições particulares de fundição. Outros trabalhos, porém são baseados em conceitos teóricos, e relacionam a queda de pressão local do fluxo de metal líquido durante a solidificação através da lei de Darcy (*Lecomte-Beckers, 1988; Lee et al.,*

1990; Laurent e Rigaut, 1992; Chang e Kuo, 1994). Em alguns casos podendo ser derivados de soluções numéricas.

Geralmente a correlação entre o nível de porosidades e as *funções critério*, são obtidas através de medidas de densidade (Suri et al., 1992; Laurent e Rigaut, 1992; Huang e Berry, 1993; Sigworth et al., 1994). Sendo que este tipo de medida experimental está sujeito a influência de diferentes fatores tais como a densidade da liga, que pode estar inadequada, qualidade do metal líquido, ou seja, teor inicial de hidrogênio e de inclusões, e a eventuais erros de medida.

No caso de aços, que possuem uma pequena faixa de resfriamento e baixa condutividade térmica, a tendência de associar a sanidade do fundido com gradientes e taxas de resfriamento podem ser facilmente encontradas. Por isto que o critério de Niyama et al., 1982 para os aços têm sido usado com relativo sucesso.

De forma diferente, acontece com as ligas de alumínio, com longas faixas de resfriamento e alta condutividade térmica, resultando num baixo gradiente térmico. Então a tendência de associar porosidades com uma *função critério* envolvendo o gradiente térmico não deve ser facilmente encontrada.

Huang e Berry, 1993 e Suri et al., 1993, estudando as *funções critério* da literatura, concluíram que sob algumas restrições elas podem ser usadas para correlacionar a formação das microporosidades, em ligas com grande faixa de resfriamento (A356). Apesar de algumas limitações as *funções critério* oriundas simulações computacionais, podem ser úteis como um indicador qualitativo da ocorrência de porosidades. Desde que sejam tomados cuidados como por exemplo: a precisão do modelo quanto aos perfis térmicos. Em particular, quanto a correta descrição da dissipação do calor latente fusão e à influência do coeficiente de transferência de calor.

O contato térmico da interface metal/molde tem grande importância na remoção de calor do fundido, muitas vezes restringindo o fluxo de calor e com isto afetando diretamente os valores dos parâmetros térmicos (Huang et al., 1993). Em simulações do processo de solidificação o coeficiente de transferência de calor tem, muitas vezes, sido usado constante,

ou obtido de medidas experimentais. No primeiro caso, não varia com o tempo e no segundo, não serve para um caso geral.

Os parâmetros térmicos usados geralmente em *funções critério*, como taxa de resfriamento, gradiente térmico, velocidade da *solidus*, possuem magnitude muito pequena e provavelmente são sensíveis a erros computacionais. Como o interesse está centrado sobre valores críticos locais da *função critério*, a variação do contato térmico e a dependência da localização exata, deve ser examinada com muito cuidado (*Huang et al., 1993*). Sugerem também que, para a obtenção de valores consistentes de funções critério, a definição destes parâmetros térmicos experimentais deve ser muito bem estabelecida.

Entretanto, valores computacionais destas funções podem ser usadas para prever os lugares onde altos níveis de porosidades podem ocorrer nos fundidos. Como consequência, uma correlação predeterminada pode ser usada para estimar uma quantidade de porosidades para um caso particular de fundição. *Huang e Berry, 1993* depois de analisar experimentalmente várias *funções critério*, notaram que os resultados possuem uma dispersão muito grande, pois foram obtidos através de medidas de densidade. De forma que além de se estabelecer um valor adequado para a *função critério*, deve-se ter em mente que este é aplicável até um certo percentual de porosidades, conforme esquematizado na FIGURA 3.8.

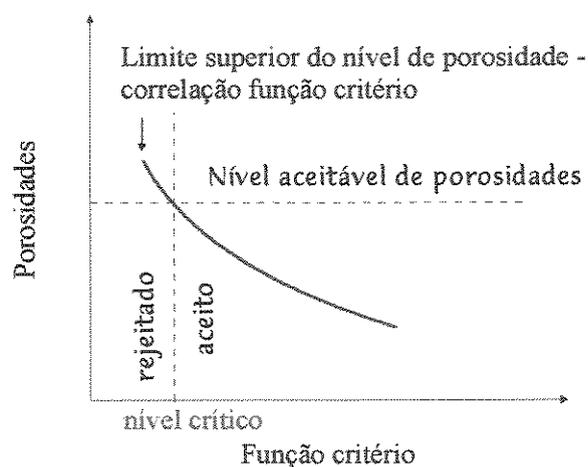


FIGURA 3.8 - Relação geral entre níveis de porosidades e valores de *Função Critério* (*Huang e Berry, 1993*).

Na verdade, os valores limites da *função critério* variam dependendo da aplicação do fundido. Por exemplo, fundidos para componentes espaciais requerem um menor nível de porosidades do que aqueles para peças automobilísticas. Por causa disto, os valores críticos para peças espaciais são muito maiores do que de peças automobilísticas, conforme esquematizado na FIGURA 3.9.

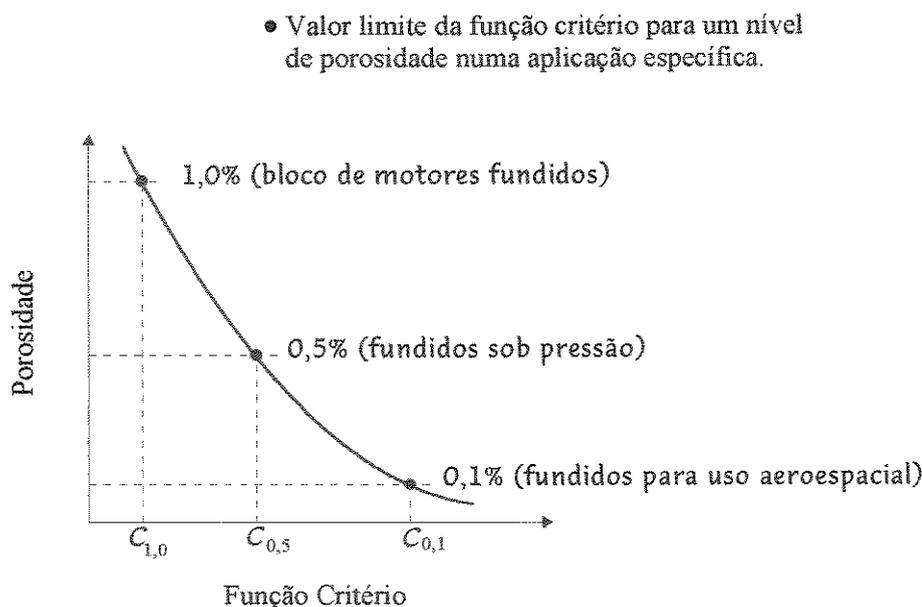


FIGURA 3.9 - Relação geral entre níveis de porosidades e valores limites da *Função Critério* para várias aplicações (Huang e Berry, 1993).

Embora estes *modelos paramétricos* sejam de fácil implementação em códigos computacionais (Hansen e Sahn, 1988; Hansen, Hartmann e Sturm, 1991; Kallien et al., 1992) e em alguns casos apresentando um bom acordo com resultados experimentais, este tipo de previsão apresenta algumas desvantagens. A principal reside no fato que, geralmente, as porosidades são previstas não pela solução de um problema físico, mas por correlações empíricas de difícil transposição para outras situações.

Uma outra limitação destes *modelos paramétricos* é que não levam em conta os efeitos do tratamento das ligas, como por exemplo, o uso de modificadores e refinadores de grãos. Tentando superar estas dificuldades, Suri et al., 1994 propuseram uma *função critério* que considera a estrutura da liga, isto é, se ocorre formação de grãos colunares ou equiaxiais. O teor inicial de gases dissolvidos, que possui uma influência decisiva sobre a quantidade e distribuição das porosidades, em geral também não são considerados. (Sigworth et al., 1994).

Ou seja, até agora, a predição de porosidades através de *funções critério* é baseada unicamente na transferência de calor.

Tynelius, Major e Apelian, 1993 desenvolveram um modelo estatístico através de uma grande quantidade de dados experimentais. Analisando isoladamente as variáveis da liga (composição, modificadores, teor inicial de hidrogênio, etc) e as do processo (parâmetros térmicos), que podem influenciar na formação de microporosidades. Baseados, então, nos resultados experimentais, fizeram um modelo estatístico, que inclui a interação entre estas variáveis. A forma geral, do percentual de porosidades pode ser expresso como:

$$\% \text{ porosidades} = A[\text{H}]^2 + B([\text{H}]x t_{\text{local}}) + C([\text{Sr}]x[\text{H}]) + D(G.R) + \dots$$

Onde: $[\text{H}]$ = teor de hidrogênio na liga

$[\text{H}]x t_{\text{local}}$ = interação entre o teor de hidrogênio e o tempo local de solidificação

$[\text{Sr}]x[\text{H}]$ = interação entre o teor de Sr com o nível de hidrogênio

A, B, C, \dots são as constantes obtidas da técnica de redução estatística de dados.

Concluíram que os parâmetros térmicos mais apropriados, para prever microporosidades, são o tempo local de solidificação e a velocidade da isoterma *solidus*, sendo que o teor de hidrogênio é o fator determinante entre todas as variáveis estudadas.

Tabela 3.1 - Funções Critério para a predição de porosidades em ligas fundidas

Autor, ano	Parâmetro	Material	Condições
<i>Pellini, 1953</i>	G	aço baixo carbono	molde de areia horizontal
<i>Henzel e Kevearian, 1965</i>	f_{sol} ou f_{liq}	aço	molde de areia horizontal
<i>Pitwonka e Flemings, 1966</i>	$\Delta P = \frac{8\beta'V_{sol}\mu L}{r^2}$	metal puro	molde cilíndrico horizontal, fluxo de calor unidirecional
	$\Delta P = \frac{32\mu\beta'\Omega^2 L^2}{r^2}$	metal quase puro	molde de areia, fluxo de calor radial cilíndrico
	$\Delta P = \frac{8\mu\beta'V_{sol}L}{r^2}\tau$	liga Al-4,5%Cu e aço	fluxo de calor unidirecional
<i>Davies, 1975</i>	$\Delta P = \frac{32\mu\beta'\Omega^2 L^2}{r^2} \frac{\tau^2}{\pi R_c^2 n}$	liga Al-4,5%Cu e aço	molde cilíndrico de areia, fluxo de calor radial cilíndrico
	$l_f = \frac{\Delta Pr^2}{8\beta\mu V_{sol}} = \gamma \frac{\Delta T}{G}$	ferro, alumínio e cobre	r = raio da capilaridade l_f = distância característica
<i>Niyama et al., 1982</i>	$NUMS = \frac{G}{\sqrt{R}} \text{ ou } \frac{G}{\sqrt{t}}$	aço e ligas comerciais	molde cilíndrico de areia

Autor, ano	Parâmetro	Material	Condições
<i>Pathak e Prabhakar, 1984</i>	$FET = \frac{0,0022}{(1 - (2,5 \times 10^{-4}) / FEP)}$	Al-11,8%Si	solidificação direcional liga com pequena faixa de resfriamento
<i>Lecomte-Beckers, 1988</i>	$FET = \frac{1,25}{(1 - (2,8 \times 10^{-4}) / FEP)}$	Al-3,0%Cu-4,56%Si	solidificação direcional liga com grande faixa de resfriamento
<i>Lee, Chang e Chieu, 1990</i>	$\Delta P^* = \frac{24\mu\beta' \pi r^3}{\rho L G} \left(\frac{\Delta T}{G} \right)^2 \left(\frac{df_s}{dt} \right)$	superligas à base de níquel	solidificação direcional teor inicial de gases muito baixo
<i>Lee, Chang e Chieu, 1990</i>	$LLC = \frac{G \cdot t_{local}^{2/3}}{V_{sol}}$	Al-7%Si-0,3Mg	placas horizontais liga degaseificada para 0,1cc/100g Al
<i>Sigworth e Wang, 1993b</i>	$\Phi = \frac{\Delta T}{G \cdot L} = \frac{2\Delta T \cdot k_c \cdot t}{\rho_{sol} L_f \cdot L}$	ligas de alumínio	placas molde de areia
<i>Chang e Kuo, 1994</i>	$\frac{G \cdot t_{local}^{11}}{V_{sol}}$	liga de alumínio (A201)	placas horizontais liga degaseificada para 0,1cc/100g Al
<i>Suri, Paul, Kaddah e Berry, 1994</i>	$F'_{Drag} = \left[\frac{16\pi\mu\Delta T}{\rho_{liq}\beta G V_{sol}\lambda_1^2} \right] V'$	liga de alumínio (A356) região de grãos colunares	placas horizontais liga degaseificada
	$F'_{Drag} = \left[\frac{216\mu\Delta T}{\rho_{liq}\beta G V_{sol} D_0^2} \right] \frac{V'}{f_{liq}}$	ligas de alumínio (A356) região com grãos equiaxiais	placas horizontais liga degaseificada

4 - Modelo numérico para a simulação da solidificação de ligas metálicas

4.1 - Introdução

A solidificação de metais pode ser definida como um processo de transformação de fase no qual uma certa quantidade de calor, deve ser retirada da fase líquida, para que ocorra a nucleação e o crescimento da fase sólida. Como os processos de transferência de calor ocorrem em regime transiente, o tratamento matemático dos mesmos torna-se complexo, sendo necessário o uso de equações diferenciais, com condições de contorno não lineares. Em função disso, as soluções analíticas exatas aplicáveis a casos práticos são raras, em geral restritas à solução de metais puros, em sistemas em que o fluxo de calor é unidirecional, e a maior parte considera um contato térmico perfeito entre o metal e o molde (*Flemings, 1974*).

Atualmente com o contínuo desenvolvimento dos métodos computacionais, os métodos numéricos têm apresentado uma crescente importância na análise dos processos de solidificação, pois estes permitem que se estude a solidificação em condições de contorno, mais próximas dos casos observados na prática.

Considerando a condução no metal e sabendo que a solidificação ocorre em regime transitório, isto é, a temperatura varia ponto a ponto com o tempo, usando a equação geral para sistemas metal/molde em que ocorre geração de calor latente e transferência de calor:

$$\rho \cdot c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k \cdot \nabla T) + \dot{Q} \quad (4.1)$$

Na interface sólido/líquido o seguinte balanço de energia deve ser satisfeito (*Ruan et al., 1982; Rappaz e Stefanescu, 1988*):

$$\dot{Q} = \rho \cdot L_f \frac{\partial f_{sol}}{\partial t} \quad (4.2)$$

Sendo \dot{Q} o calor gerado durante todo o processo de solidificação e a variação da fração de sólido é dada por:

$$\frac{\partial f_{sol}}{\partial t} = \frac{\partial f_{sol}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.3)$$

A equação 4.3 inserida na equação 4.2, levando a:

$$\dot{Q} = \rho \cdot L_f \frac{\partial f_{sol}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.4)$$

Para fluxo de calor unidirecional e utilizando as equações 4.1 e 4.2, temos que:

$$\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \rho \cdot L_f \frac{\partial f_{sol}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (4.5)$$

A entalpia (H) é uma grandeza termodinâmica que varia com a temperatura e que leva em conta as mudanças de estado, como acontece no caso da solidificação. Tornando-se conveniente colocar a equação geral (4.1) em função da entalpia, pelas simplificações que esta possibilita no tratamento do calor gerado durante a solidificação (*Stefanescu et al., 1990*).

A utilização do método da entalpia tem como principal vantagem não necessitar de um tratamento explícito da condição da interface sólido/líquido (*Thévoz, Desbiolles e Rappaz, 1989*). Isto é obtido através da reformulação das equações de conservação de energia e da introdução de um termo apropriado para a fonte de calor, resultado numa equação diferencial simples a ser resolvida. Tem-se, então a seguinte equação para a entalpia (H) (*Rappaz e Stefanescu, 1988; Basu e Sekhar, 1989; Santos e Melo, 1990*):

$$H(T) = \rho \cdot c \cdot T - \rho \cdot L_f \cdot f_{sol} \quad (4.6)$$

Que de uma forma mais geral, pode ser escrita como:

$$H(T) = \int_{T_{ref}}^T c \cdot \rho \cdot dT - \rho \cdot L_f \cdot f_{sol} + L_f \quad (4.7)$$

Derivando equação 4.6 em função do tempo:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \rho \cdot L_f \cdot \frac{\partial f_{sol}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.8)$$

Note que o segundo termo da equação 4.8 é igual ao primeiro da equação 4.5, e substituindo temos que:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \rho \cdot c_c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \rho \cdot L_f \cdot \frac{\partial f_{sol}}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (4.9)$$

4.2 - Aplicação do método de diferenças finitas para fluxo de calor unidirecional

Considerando um sistema em que o fluxo de calor é unidirecional. Partindo da equação geral de condução de calor, e considerando um meio isotrópico onde a condutibilidade (k) só varia com a temperatura e não com a posição, teremos que: (*Rappaz e Stefanescu, 1988; Santos e Melo, 1990*):

$$\frac{\partial H}{\partial t} = k(T_c) \cdot \frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} \quad (4.10)$$

Supondo um caso bem geral de uma liga no estado líquido numa temperatura de vazamento (T_{vaz}), superior a temperatura *liquidus* (T_{liq}) da liga, vazada num molde, inicialmente a temperatura (T_m), menor do que a temperatura de vazamento.

Como usamos o método de diferenças finitas explícito, a entalpia em uma malha i é calculada levando em conta os valores da temperatura nas malhas vizinhas ($i+1$, $i-1$) e dela mesma no instante anterior ($i-1$). Explicitando a entalpia na equação 4.11, para o metal e colocando em forma de diferenças finitas (*Melo, 1990; Rizzo, 1994*):

$$\frac{H_i^l - H_i^{l-1}}{\Delta t} = k_c(T_c) \cdot \frac{T_{c_{i+1}}^{l-1} - 2T_{c_i}^{l-1} + T_{c_{i-1}}^{l-1}}{\Delta x^2} \quad (4.11)$$

ou ainda

$$\frac{\Delta x^2}{\Delta t} \cdot \frac{1}{k_c(T_c)} (H_i^l - H_i^{l-1}) = T_{c_{i+1}}^{l-1} - 2T_{c_i}^{l-1} + T_{c_{i-1}}^{l-1} \quad (4.12)$$

$$H_i^l = H_i^{l-1} + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot k_c(T_c) \cdot (T_{c_{i+1}}^{l-1} - 2T_{c_i}^{l-1} + T_{c_{i-1}}^{l-1}) \quad (4.13)$$

e fazendo:

$$\alpha_c(T_c) = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot k_c(T_c) \quad (4.14)$$

resulta em:

$$H_i^l = H_i^{l-1} + \alpha_c(T_c) \cdot (T_{c_{i+1}}^{l-1} - 2T_{c_i}^{l-1} + T_{c_{i-1}}^{l-1}) \quad (4.15)$$

Para as malhas do interior do **molde** o equacionamento é mais simples, pois o mesmo não sofre mudança de fase, durante o seu aquecimento e posterior resfriamento. Portanto, temos:

$$\frac{\partial T_m(x, t)}{\partial t} = \frac{k_m(T_m)}{c_m(T) \cdot \rho_m(T)} \cdot \frac{\partial^2 T_m(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.16)$$

que colocando em termos de diferenças finitas resulta em:

$$\frac{T_{m_i}^l - T_{m_i}^{l-1}}{\Delta t} = \frac{k_m(T)}{c_m(T) \cdot \rho_m(T)} \cdot \frac{T_{m_{i+1}}^{l-1} - 2T_{m_i}^{l-1} + T_{m_{i-1}}^{l-1}}{\Delta x^2} \quad (4.17)$$

e colocando em termos do Número de Fourier ($FO(T_m)$)

$$FO_m(T_m) = \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot \frac{k_m(T_m)}{c_m(T_m) \cdot \rho_m(T_m)} \quad (4.18)$$

Obtemos então, a seguinte equação para a temperatura:

$$T_{m_i}^l = T_{m_i}^{l-1} + FO_m(T_m) \cdot (T_{m_{i+1}}^{l-1} - 2T_{m_i}^{l-1} + T_{m_{i-1}}^{l-1}) \quad (4.19)$$

A determinação da equação da entalpia para a malha da interface metal/molde, pode ser feita através de um balanço de energia, e da consideração de um coeficiente de transferência de calor (hi) entre o metal e o molde.

Para o **molde na interface metal/molde** podemos aplicar a equação da conservação da energia considerando que:

$$\dot{E}_{entra} + \dot{E}_{gerada} - \dot{E}_{sai} = \dot{E}_{armazenada} \quad (4.20)$$

Colocando em termos de fluxo de calor, temos que:

$$q_{newtoniano} - q_{condução} = q_{armazenada} \quad (4.21)$$

Substituindo os termos correspondentes a cada termo da equação acima tem-se:

$$hi_{cm}(t) \cdot A \cdot (T_{c_i} - T_{m_i}) - k_m(T_m) \cdot A \cdot \frac{\partial T_m}{\partial x} = m_m \cdot c_m \cdot \frac{\partial T_m}{\partial t} \quad (4.22)$$

e fazendo:

$$m_m = \rho_m \cdot V_m = \rho_m \cdot A \cdot \frac{\Delta x}{2} \quad (4.23)$$

discretizando pelo método de diferenças finitas explícito obtém-se:

$$\begin{aligned}
hi_{cm}(t) \cdot A \cdot (T_{ci}^l - T_{mi}^l) - k_m(T_m) \cdot A \cdot \frac{(T_{mi}^l - T_{mi-1}^l)}{\Delta x} = \\
= \rho_m(T_m) \cdot A \cdot \frac{\Delta x}{2} \cdot c_m(T_m) \cdot \frac{(T_{mi}^{l+1} - T_{mi}^l)}{\Delta t}
\end{aligned} \quad (4.24)$$

Explicitando em função da temperatura, temos:

$$\begin{aligned}
T_{mi}^{l+1} = T_{mi}^l + \frac{2 \cdot \Delta t}{\rho_m(T_m) c_m(T_m) \Delta x} hi_{cm}(t) (T_{ci}^l - T_{mi}^l) \\
- \frac{2 \cdot \Delta t \cdot k_m(T_m)}{\rho_m(T_m) c_m(T_m) \Delta x^2} (T_{mi}^l - T_{mi-1}^l)
\end{aligned} \quad (4.25)$$

e colocando em termos do número de Biot, teremos:

$$Bi_{cm}(T, t) = \frac{hi_{cm}(t) \cdot \Delta x}{k_m(T_m)} \quad (4.26)$$

resultando em:

$$T_{mi}^{l+1} = T_{mi}^l + Fo_m(T_m) \cdot Bi_{cm}(T, t) \cdot (T_{ci}^l - T_{mi}^l) - 2 \cdot Fo_m \cdot (T_{mi}^l - T_{mi-1}^l) \quad (4.27)$$

Aplicando-se agora o balanço de energia na **interface metal/molde** tendo como volume de controle a parte da malha de interface relativa ao **metal**, temos que $\dot{E}_{gerada} \neq 0$, pois, existe a liberação de calor latente do metal que solidifica sendo a equação de balanço dada por:

$$q_{condução} + q_{calor\ latente} - q_{newtoniano} = q_{armazenada} \quad (4.28)$$

Substituindo os termos correspondentes a cada termo da equação acima tem-se:

$$k_c(T_c) A \frac{\partial T_c}{\partial x} + \rho_c(T_c) A \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial f_s}{\partial t} L_f - hi_{cm}(t) A (T_{ci} - T_{mi}) = m_c \cdot c_c \cdot \frac{\partial T_c}{\partial t} \quad (4.29)$$

sendo que:

$$m_c = \rho_c \cdot V_c = \rho_c \cdot A \cdot \frac{\Delta x}{2} \quad (4.30)$$

substituindo as equações diferenciais parciais e a equação 4.29 em 4.30 resulta em:

$$k_c(T_c) \frac{\partial T_c}{\partial x} - h_{icm}(t)(T_{ci} - T_{mi}) = \rho_c(T_c)c_c(T_c) \frac{\Delta x}{2} \frac{\partial T_c}{\partial t} - \rho_c(T_c) \frac{\Delta x}{2} L_f \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (4.31)$$

substituindo, teremos:

$$k_c(T_c) \cdot \frac{\partial T_c}{\partial x} - h_{icm}(t) \cdot (T_{ci} - T_{mi}) = \frac{\Delta x}{2} \cdot \frac{\partial H}{\partial t} \quad (4.32)$$

ou ainda:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{2}{\Delta x} \cdot \left[k_c(T_c) \cdot \frac{\partial T_c}{\partial x} - h_{icm}(t) \cdot (T_{ci} - T_{mi}) \right] \quad (4.33)$$

Colocando em termos de diferenças finitas, teremos:

$$\frac{H_1^l - H_1^{l-1}}{\Delta t} = \frac{2}{\Delta x} \cdot \left[k_c(T_c) \cdot \frac{(T_{c2}^{l-1} - T_{c1}^{l-1})}{\Delta x} - h_{icm}(t) \cdot (T_{c1}^{l-1} - T_{m1}^{l-1}) \right] \quad (4.34)$$

Explicitando em função da entalpia, teremos que:

$$H_1^{l+1} = H_1^l + \frac{2 \cdot \Delta t}{\Delta x} \cdot \left[k_c(T_c) \cdot \frac{(T_{c2}^l - T_{c1}^l)}{\Delta x} - h_{icm}(t) \cdot (T_{c1}^l - T_{m1}^l) \right] \quad (4.35)$$

Para o molde na interface molde/ambiente podemos aplicar a equação da conservação da energia, considerando como volume de controle a parte da malha relativa ao molde conforme:

$$\dot{E}_{entra} + \dot{E}_{gerada} - \dot{E}_{sai} = \dot{E}_{armazenada} \quad (4.36)$$

considerando ainda que não existe a geração de energia no molde ($\dot{E}_{gerada} = 0$):

$$q_{conduç \tilde{a}} - (q_{convecç \tilde{a}} + q_{radiaç \tilde{a}}) = q_{armazenada} \quad (4.37)$$

Substituindo os termos correspondentes a cada termo da equação, tem-se:

$$k_m(T)A \frac{\partial T_m}{\partial x} - \left\{ h_{cme}(t) \cdot A \cdot (T_{m_i} - T_a) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot \left[(T_{m_i})^4 - (T_a)^4 \right] \right\} = m_m \cdot c_m \cdot \frac{\partial T_m}{\partial t} \quad (4.38)$$

O fluxo de calor por radiação pode ser reescrito como:

$$q_{radiaç \tilde{a}} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot \left[(T_{m_i})^2 + (T_a)^2 \right] \cdot (T_{m_i} + T_a) \cdot (T_{m_i} - T_a) \quad (4.39)$$

o que permite a definição de um coeficiente de transferência de calor por radiação (h_{rme}):

$$h_{rme} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot \left((T_{m_i})^2 + (T_a)^2 \right) \cdot (T_{m_i} + T_a) \quad (4.40)$$

de forma que possibilita que se estabeleça um coeficiente total de transferência de calor na interface molde/ambiente (h_{me}):

$$h_{me} = h_{cme} + h_{rme} \quad (4.41)$$

Substituindo a equação 4.32 em 4.29 e realizando a discretização:

$$k_m(T_m) \frac{(T_{m_{i+1}}^l - T_{m_i}^l)}{\Delta x} - \left[h_{me}(t) (T_{m_i}^l - T_a^l) \right] = \rho_m(T_m) \frac{\Delta x}{2} c_m(T_m) \frac{(T_{m_i}^{l+1} - T_{m_i}^l)}{\Delta t} \quad (4.42)$$

ou ainda:

$$T_{m_i}^{l+1} = T_{m_i}^l - \frac{2 \cdot \Delta t}{\rho_m(T_m) \cdot c_m(T_m) \cdot \Delta x} \cdot [h_{i_{me}}(t) \cdot (T_{m_i}^l - T_a^l)] + \frac{2 \cdot \Delta t \cdot k_m(T)}{\rho_m(T_m) \cdot c_m(T_m) \cdot \Delta x^2} \cdot (T_{m_{i+1}}^l - T_{m_i}^l) \quad (4.43)$$

fazendo:

$$Bi_{me}(T, t) = \frac{h_{i_{me}}(t) \cdot \Delta x}{k_m(T_m)} \quad (4.44)$$

obtem-se:

$$T_{m_i}^{l+1} = T_{m_i}^l - 2 \cdot Fo_m \cdot Bi_{me}(T, t) \cdot (T_{m_i}^l - T_a^l) + 2 \cdot Fo_m \cdot (T_{m_{i+1}}^l - T_{m_i}^l) \quad (4.45)$$

Para o caso de uma geometria simétrica para o metal, temos para a malha correspondente ao centro da peça a situação apresentada como segue:

$$T_{c_{i-1}}^l = T_{c_{i+1}}^l, \quad (4.46)$$

A equação da entalpia para a malha central, já explicitada em termos da entalpia, toma a seguinte forma:

$$H_i^{l+1} = H_i^l + \frac{\Delta t}{\Delta x^2} \cdot k_c(T_c) \cdot (2 \cdot T_{c_{i-1}}^l - 2 \cdot T_{c_i}^l) \quad (4.47)$$

Estas equações podem ser facilmente transformadas para solidificação em sistema metal molde com geometria cilíndrica, desde que seja desprezado o fluxo de calor axial (*Melo, 1991; Rizzo, 1994*).

4.3 - Convergência do Método de diferenças finitas explícito

O grande inconveniente do método de diferenças finitas explícito é a necessidade de se estabelecer um critério de estabilidade. Para que o modelo seja termodinamicamente convergente, têm-se que:

$$T_{m_i}^{l+1} = Fo_m \cdot (T_{m_{i+1}}^l - T_{m_{i-1}}^l) + (1 - 2 \cdot Fo_m) \cdot T_{m_i}^l \quad (4.48)$$

Reescrevendo também a equação para a malha na **interface metal/molde** do lado do **molde** (equação 4.18):

$$T_{m_i}^{l+1} = Fo_m(T_m) \cdot Bi_{cm}(T, t) \cdot Tc_i^l + 2 \cdot Fo \cdot T_{m_{i-1}}^l + (1 - 2 \cdot Fo + Fo_m(T_m) \cdot Bi_{cm}(T, t)) \cdot T_{m_i}^l \quad (4.49)$$

e a equação para a malha na **interface molde/ambiente** do lado do **molde** (equação 4.34):

$$T_{m_i}^{l+1} = (1 - 2 \cdot Fo_m \cdot Bi_{me}(T, t) - 2 \cdot Fo_m) \cdot T_{m_i}^l - 2 \cdot Fo_m \cdot Bi_{me}(T, t) \cdot (T_a^l) + 2 \cdot Fo_m \cdot (T_{m_{i+1}}^l) \quad (4.50)$$

Os critérios já em termos dos números de Fourier e de Biot, podem ser expressos da seguinte forma (*Croft e Lilley, 1977*):

- Para o fluxo de calor unidirecional para as malhas internas, teremos:

$$Fo_m < 0,5 \quad (4.51)$$

- Para o fluxo de calor unidirecional para as malhas da interface, teremos:

$$Fo_m \leq \frac{1}{2 \cdot (1 + Bi_{me})} \quad (4.52)$$

A análise realizada anteriormente para o molde, pode ser aplicada para o metal obtendo-se resultados semelhantes.

4.4 - Determinação da Fração Sólida

Um dos maiores problemas na utilização do método da entalpia é a determinação da entalpia total em cada malha discretizada. A entalpia de uma malha sob mudança de fase, de

acordo com a equação 4.3, depende da evolução da fração de sólido. Segundo *Griffith e Nassersharif, 1990* o método da entalpia leva a bons resultados quando a malha é suficientemente refinada, de forma que pelo menos duas ou três malhas façam parte da região em mudança de fase.

No decorrer do processo de solidificação de uma liga metálica, que se solidifica dendriticamente, ela pode se encontrar em três formas: sólida, líquida, pastosa (sólida + líquida). A fração de sólido em cada posição, em um determinado tempo, pode ser calculado de várias maneiras, dependendo do sistema em questão e das considerações feitas para cada caso, ou seja:

Solidificação em equilíbrio

Durante a solidificação de uma liga em equilíbrio, as composições do sólido formado e a do líquido remanescente variam com a temperatura, de acordo com o diagrama de fases. Desta forma a **regra da alavanca**, pode ser usada para calcular a fração de sólido (f_{sol}):

$$f_{sol} = \frac{1}{k_0 - 1} \frac{(T - T_{liq})}{(T_M - T)} \quad (4.53)$$

Onde o coeficiente de distribuição no equilíbrio é dado por: $k_0 = \frac{C_{sol}}{C_{liq}}$

Solidificação fora do equilíbrio

Na prática a solidificação, não ocorre em equilíbrio e portanto a difusão não é completa, ocorrendo a formação de uma camada rica ou pobre em soluto em frente a interface sólido/líquido, dependendo se $k_0 < 1$ ou $k_0 > 1$, respectivamente. Nas condições de solidificação fora do equilíbrio, existem algumas equações propostas na literatura

a) Equação Linear

Desta forma assume-se que o calor latente é perdido linearmente entre as temperaturas *solidus* e *liquidus*. A equação pode ser expressa como se segue (*Jong e Hwang, 1992; Voller e Swaminathan, 1991*):

$$f_{sol} = \frac{T_{liq} - T}{T_{liq} - T_{sol}}$$

b) Equação de Scheil

Em condições de mistura total no líquido mas sem difusão de retorno no sólido, a equação de *Scheil* pode ser usada (*Flemings, 1974; Poirier et al., 1987; Jong e Hwang, 1992; Voller e Swaminathan, 1991*):

$$f_{sol} = 1 - \frac{T_M - T_{liq}}{T_M - T} \frac{1}{1 - k_0} \quad (4.54)$$

Nesta equação a contração e a difusão no sólido são ignoradas. Esta equação é usada com bons resultados para ligas substitucionais onde a difusão no sólido pode ser desprezada.

c) Equação de Brody-Flemings

Em condições de mistura total no líquido e com difusão de retorno, a equação de *Brody - Flemings* pode ser usada (*Wanqi, 1994*):

$$f_{sol} = (1 + \gamma \cdot k_0) \cdot \left(1 - \left(\frac{T_M - T_{liq}}{T_M - T} \right)^{\frac{1}{1 - k_0}} \right) \quad (4.55)$$

$$\text{Onde: } \gamma = \frac{D_{sol}}{V_{sol} \cdot L} = \frac{D_{sol} \cdot t_{local}}{L^2} \quad (4.56)$$

Esta equação é usada nos casos de ligas intersticiais onde a difusão no sólido é muito intensa, ou em casos de grande difusividade atômica. Esta expressão aproxima-se da equação

de Scheil quando γ tende a zero. Por outro lado, quando a difusão no sólido é completa, ou seja γ tende a infinito, a composição de soluto no sólido ficar próxima da equação de equilíbrio. No entanto, a equação de Brody-Flemings coincide com a equação de equilíbrio quando $\gamma = 1$. Desta forma, seus resultados perdem o significado físico quando $\gamma > 1$. Portanto, quando a difusão de soluto na fase sólida é elevada, a equação de Brody-Flemings não fornece resultados confiáveis, ou seja, somente deve ser usada para baixos valores de γ .

d) Equação de Clyne-Kurz

Para melhorar a solução de Brody-Flemings, Clyne-Kurz propuseram a substituição do parâmetro γ por outro, Ω , dado por:

$$\Omega = \gamma \left(1 - e^{-1/\gamma} \right) - \frac{1}{2} e^{-1/2\gamma} \quad (4.57)$$

Portanto esta equação tem a forma idêntica à equação de Brody-Flemings, a menos do parâmetro Ω , ou seja:

$$f_{sol} = \frac{1}{1 - 2\Omega k_0} \cdot \left(1 - \left(\frac{T_M - T_{liq}}{T_M - T} \right)^{\frac{2\Omega k_0 - 1}{1 - k_0}} \right) \quad (4.58)$$

A equação de Clyne-Kurz aproxima-se da equação de Scheil quando γ tende a zero, e da equação de equilíbrio quando γ tende a infinito. Portanto, apresentando consistência física nas condições limites.

Com o intuito de comparar as diferentes propostas encontradas na literatura para a determinação dos parâmetros estruturais, como por exemplo: espaçamentos primário e secundário, e os relacionados com a formação de microporosidades, tais como: permeabilidade da rede dendrítica, solubilidade do hidrogênio na liga, queda de pressão, pressão dos gases, pressão devido à tensão superficial gás/metal entre outros, as equações serão apresentadas e discutidas nos **Capítulos 6 e 7**.

5 - Procedimento experimental

Paralelamente ao desenvolvimento do modelo numérico, foram realizadas experiências utilizando a liga Al-4,5%Cu para a determinação de parâmetros térmicos e microestruturais, visando a comprovação e a otimização do modelo.

5.1 - Sistema de aquisição de dados

As variações de temperatura do fundido e do molde foram monitoradas, através de um sistema de aquisição de dados computadorizado, desde o enchimento do molde até o final da solidificação. Este sistema de aquisição de temperaturas (FIGURA 5.1) consiste em:

- conjunto de placas condicionadoras de sinais;
- placa conversora de sinais analógico/digital (AD);
- aplicativo Aqdados de aquisição e tratamento dos dados.

As placas de condicionamento de sinais servem para coletar o sinal de tensão gerado pelos termopares e amplificar este sinal, e ao mesmo tempo eliminar um certo nível de ruído e enviar para a placa conversora AD. O sistema de aquisição possui duas placas de condicionamento, uma para termopares tipo K (fundo de escala de 63mV) e outra para termopares tipo S (fundo de escala de 17 mV). Em cada uma delas são disponíveis 16 canais, sendo que o primeiro é um sensor do tipo termistor que coleta a temperatura ambiente. Estas placas são montadas em um suporte metálico que funciona como uma gaiola de Faraday.

Os sinais de tensão coletados e amplificados para um fundo de escala de 5V pelas placas de condicionamento, são digitalizados pela placa de conversão AD com uma resolução de 12 bits. A placa de conversão AD foi instalada em um micro PC AT 486 DX 40 e conectada as placas de condicionamento, através de um cabo coaxial. Este sistema já foi utilizado para outras ligas (*Rizzo, 1994; Amstalden, 1995*) com sucesso.

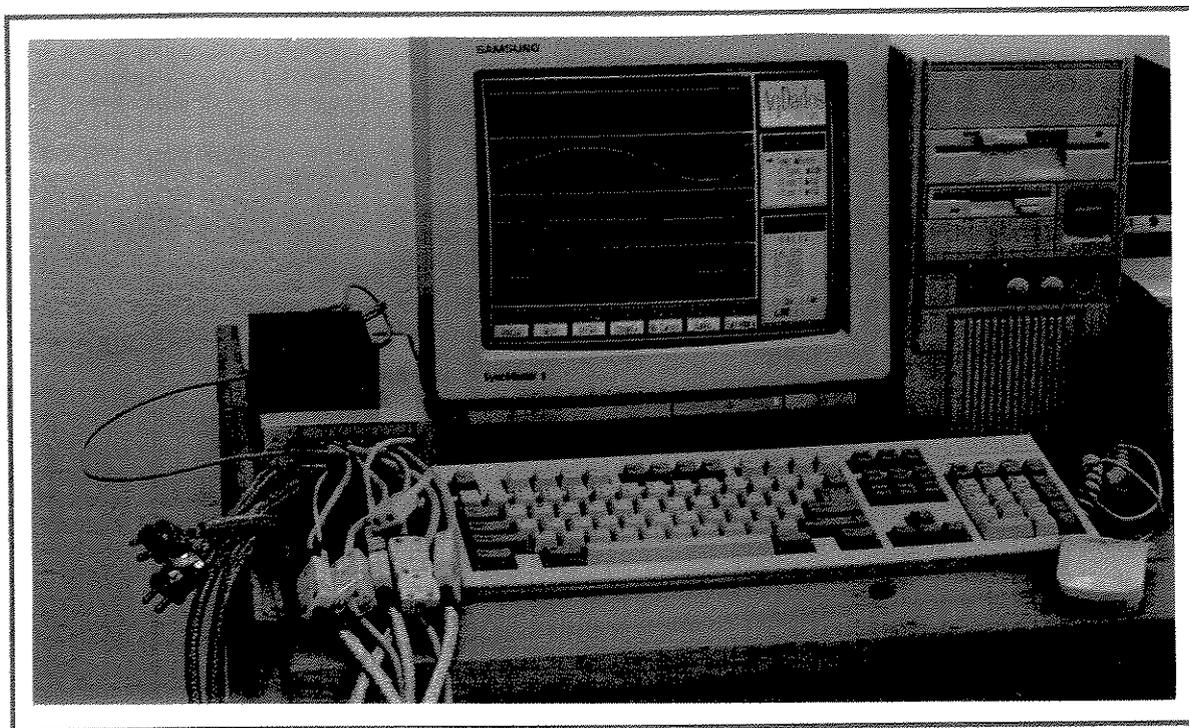


FIGURA 5.1- Sistema de aquisição de dados utilizado.

Foram usados termopares tipo K de isolamento mineral na forma de capilares de 1,5 mm, composto de fios de 0,28 mm de diâmetro de Chromel e Alumel, que são envolvidos por um tubo de Inconel com 1,5mm de diâmetro externo. Estes fios são envolvidos e ao mesmo tempo separados por uma camada de pó isolante compactado de óxido de magnésio (*Ecil, 1992*).

Os termopares eram conectados ao sistema de aquisição de dados através de cabos de compensação com isolamento silicone/amianto e blindagem com trança de aço galvanizado com bitola de 16 AWG. A blindagem era necessária para que fosse possível o aterramento dos cabos de compensação e, com isto, minimizar aos ruídos durante a etapa de aquisição de dados.

Os primeiros ensaios experimentais foram feitos com a liga Al-4,5%Cu, num forno de resistência elétrica, que permite a solidificação unidirecional vertical, com 12 cm de altura e 6 cm de diâmetro. A refrigeração era feita com um jato d'água na parte inferior do molde. Neste forno a liga, previamente preparada era refundida, em seguida o sistema de refrigeração era acionado. As análises metalográficas dos fundidos obtidos mostraram a grande eficiência do sistema na extração de calor. O resultado das macrografias foram grãos colunares por quase toda extensão da peça, conforme FIGURA 5.2.

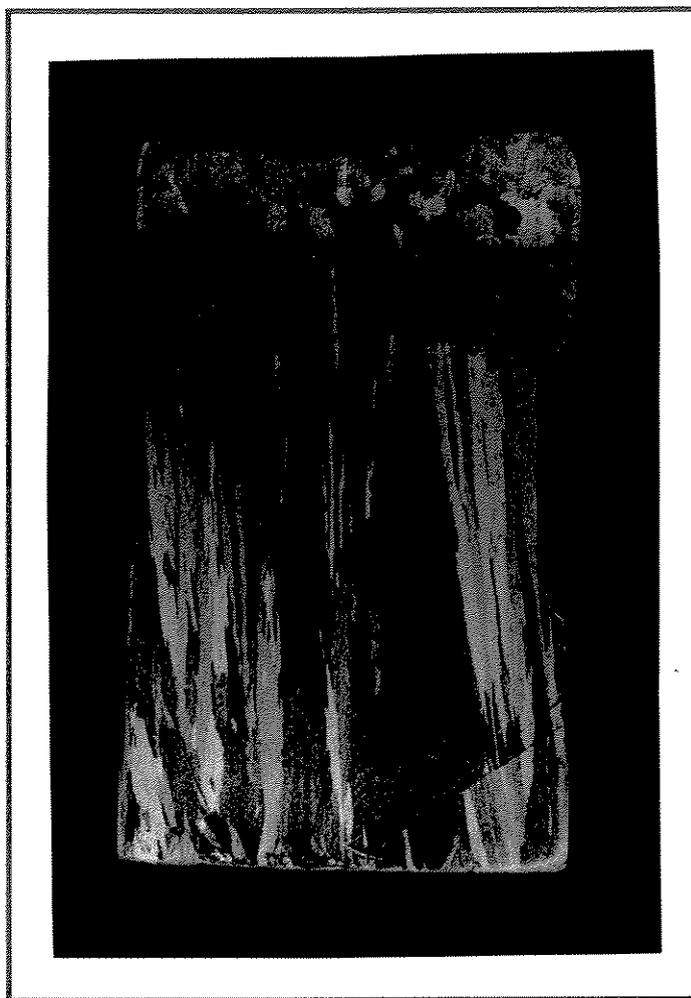


FIGURA 5.2 - Macrografia da amostra da liga Al-4,5%Cu para a condição de solidificação unidirecional com corte longitudinal. Amostra com 11 cm x5 cm. Ataque Keller.

Mas, após análise dos resultados obtidos nas micrografias, observou-se que o nível de porosidades era bem acima do esperado. Isto ocorreu porque a quantidade de gases era muito grande, já que as ligas de alumínio têm como característica de assimilar muito hidrogênio da atmosfera.

Procurou-se contornar o problema da alta concentração de gases, neste caso o hidrogênio, através da degaseificação da liga. Este procedimento consiste em injetar outro gás menos solúvel dentro do banho de metal líquido para que por arraste retire o hidrogênio (*Klemp III, 1989; Neff, 1989*). Foi usado argônio, como gás de arraste, através de um tubo de aço inox, com 3mm de diâmetro, e uma vazão de 0,5 (litros/s) durante 20 minutos na temperatura do banho mantida entre 710 e 714 °C (*Pan, Hsieh e Jang, 1989*). Depois de uma espera de 3 minutos para que os gases evoluíssem para a atmosfera, o sistema de resfriamento a água era ligado e o processo de solidificação iniciado.

Com este procedimento procurou-se diminuir ao máximo o efeito dos gases e observou-se através de metalografias, que o objetivo foi alcançado. Realmente a quantidade de porosidades foi menor do que os obtidos sem desgaseificação. Este processo de retirada do hidrogênio realmente dá bons resultados, entretanto, um teor residual de hidrogênio deve permanecer dentro do fundido (*Corns e Rack, 1989*).

Como já foi mencionado o objetivo deste trabalho é a modelagem da formação de microporosidades em ligas, que tem duas causas básicas: a contração do metal e os gases que são rejeitados durante a solidificação. Torna-se então necessário, saber com o quanto cada uma delas contribui. O problema que surge é que somente um enfoque qualitativo para o teor de hidrogênio não era suficiente, teríamos então que quantificar o teor de hidrogênio. Entretanto, a determinação do teor de hidrogênio no metal fundido não é obtida facilmente com métodos convencionais de análise química, ou de microscopia por emissão de raio x.

Para uma quantificação adequada do teor de hidrogênio em ligas utiliza-se métodos e equipamentos específicos (*Anyalebechi, 1990*). Existem várias técnicas que podem ser divididas em dois grandes grupos, as que usam para a análise o alumínio fundido e as que usam alumínio sólido, que podem ainda ser subdivididos em diretos ou indiretos. Os métodos diretos de recirculação de gás (*Ransley, Talbot e Barlow, 1958; Anderson, Granger e Avery, 1990*) são os únicos capazes de medir o teor de hidrogênio *in situ*. Técnicas indiretas, como o método da primeira bolha (*Chen e Engler, 1994*) e o teste da pressão reduzida também conhecido como teste do Vacuum ou teste Straube-Pfeiffer (S-P) (*Mulazimoglu, Handiak e Gruzleski, 1989; Laslaz e Laty, 1991*), ao contrário, envolvem algumas características físicas relacionadas com a concentração do hidrogênio no metal.

Surgiu então necessidade de modificações do aparato experimental, para que pudéssemos obter dados experimentais mais apropriados para a comparação com os do modelo teórico. Para medir o teor de hidrogênio da liga, foi usado um aparelho específico para medições *in situ* de hidrogênio em ligas de alumínio, o TELEGAS, que será brevemente descrito.

5.2 - Emprego do TELEGAS

Todos os componentes que completam o aparelho de medição TELEGAS estão localizados num “carro” para facilitar o transporte, conforme FIGURA 5.3. O conjunto é basicamente composto por:

- cilindro de nitrogênio puro, (pureza superior a 99,7%)
- regulador de pressão,
- bateria de 12 volts,
- caixa com o circuito de medição,
- sonda de extensão ajustável com um terminal cerâmico.

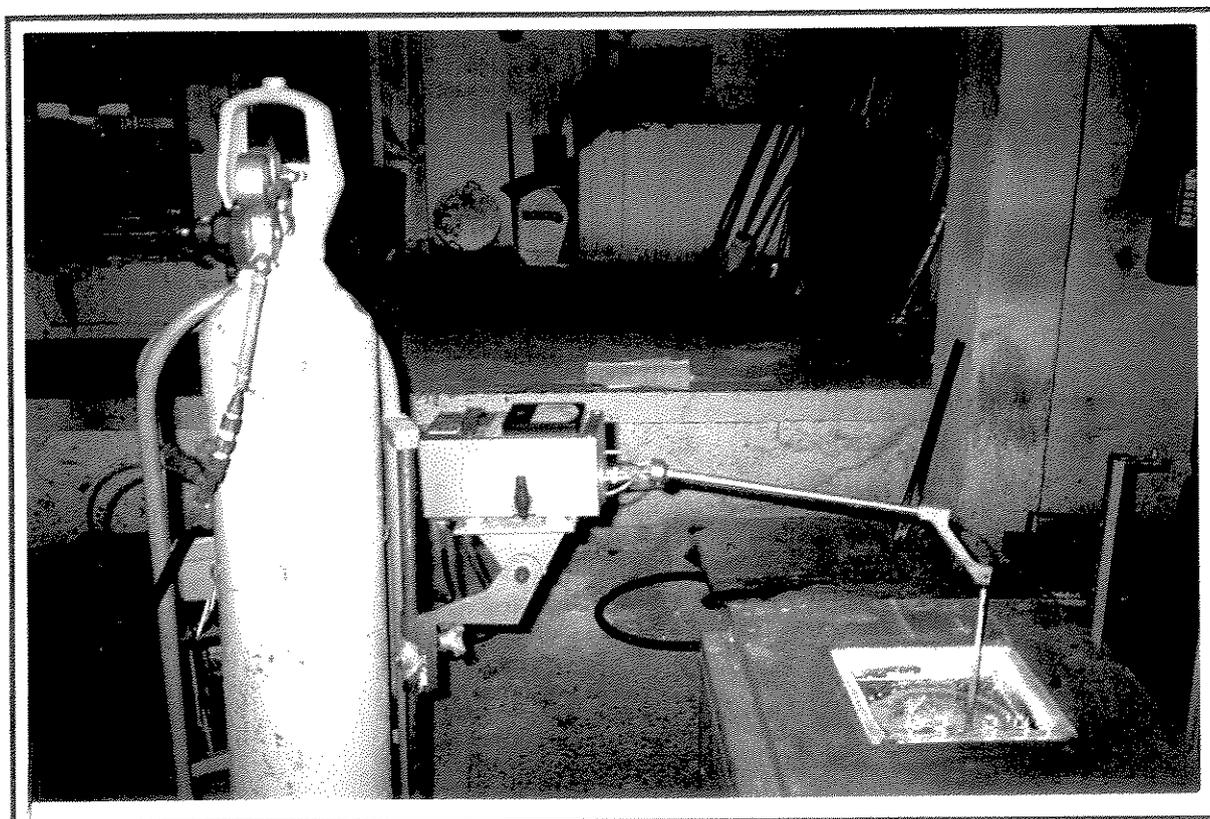


FIGURA 5.3 - O instrumento TELEGAS em operação.

O instrumento TELEGAS - Alcoa, desenvolvido por *Ransley, Talbot e Barlow, 1958*, envolve a circulação de uma pequena quantidade de nitrogênio dentro do metal líquido usando uma sonda cerâmica. Ele opera sobre o princípio de monitorar a atividade do hidrogênio nas pequenas bolhas de nitrogênio, que foram introduzidas no banho de metal, pois o hidrogênio difunde para as bolhas de nitrogênio, segundo a equação:



Em equilíbrio, a equação de Sievert relaciona a concentração de hidrogênio dissolvido em átomos $[\text{H}]$ e a pressão do hidrogênio molecular na forma de gás P_{H_2} , através da seguinte equação:

$$[\text{H}] = K\sqrt{P_{\text{H}_2}} \quad (5.2)$$

Onde: $[\text{H}]$ = concentração de hidrogênio dissolvido no metal

P_{H_2} = pressão de equilíbrio do hidrogênio molecular formado

K = constante que depende da temperatura

Se a solubilidade (K) do hidrogênio em dada pressão (por exemplo, 101325 N/m²) é conhecida, então um certo teor de gás $[\text{H}]$ criará uma pressão interna ($P_{\text{int}} = P_{\text{gas}} = P_{\text{H}_2}$) ou em equilíbrio, de modo que:

$$[\text{H}] = S\sqrt{\frac{P_{\text{int}}}{101325}} \quad (5.3)$$

Portanto a quantidade de hidrogênio dissolvido, presente numa temperatura conhecida, é determinada criando-se uma superfície livre dentro do metal, e depois medindo-se a pressão de equilíbrio do hidrogênio molecular que se forma nessa superfície. O instrumento TELEGAS foi projetado para determinar este parâmetro P_{int} . Isto é feito indiretamente, pela medida da condutividade térmica da mistura de gás (N_2+H_2) através de um catarômetro (célula de condutividade térmica). O hidrogênio contido na mistura é determinado por uma condição de desbalanceamento de uma ponte de *wheatstone*, que utiliza dois resistores aquecidos de platina. A passagem da mistura de gás provoca uma mudança no valor do resistor devido ao efeito de resfriamento do hidrogênio transportado pelo nitrogênio, desbalanceando a ponte.

Para a conversão da indicação do mostrador num teor gasoso preciso em cc/100 g de metal, à temperatura e pressão padronizadas, é necessário apenas que se conheça a solubilidade do hidrogênio da liga em questão.

O teor de hidrogênio é então determinado, através de uma carta de calibração, fornecida pelo fabricante para alumínio puro (ver em anexo 1). Esta carta relaciona a leitura do mostrador com a solubilidade do hidrogênio em diversas temperaturas, e à temperatura do banho de metal. São também fornecidas fatores de conversão para várias ligas.

Através de sua dupla escala, conforme FIGURA 5.4, o instrumento permite medidas quantitativas do gás, num grande intervalo de 0,05 a 0,40 ml de hidrogênio, por 100 gramas de metal fundido.

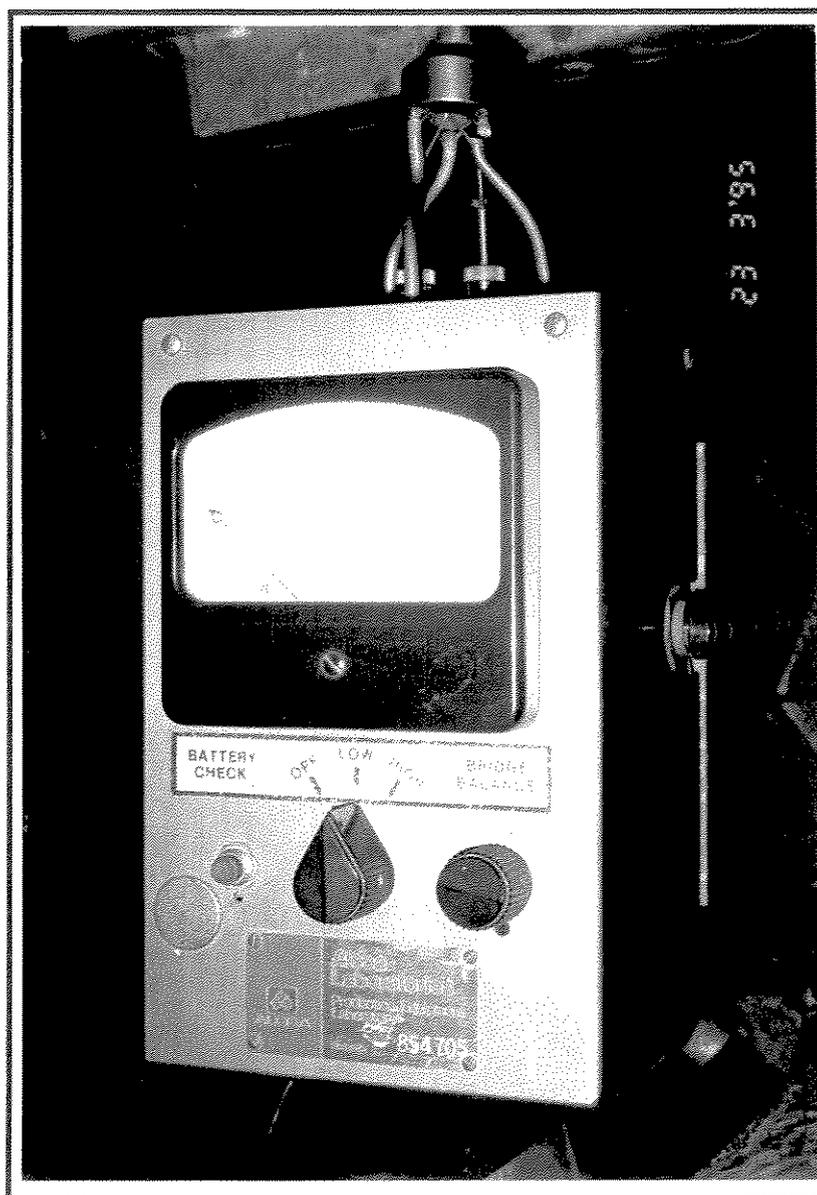


FIGURA 5.4 - O instrumento TELEGAS possui duas escalas de (Low - High), permitindo medidas no intervalo de 0,05 a 0,40 cc/100 g de metal.

A seqüência de operações utilizada, agora usando as instalações do IPT, pode ser sumarizada nas etapas abaixo:

1) - Foram preparados cerca de 20 kg da liga Al-4,5%Cu, à partir de alumínio 99,99% e cobre eletrolítico num forno de indução.

2) - A liga previamente preparada era refundida num forno de resistência elétrica (FIGURA 5.5). No processo de medição do TELEGAS, já descrito anteriormente, o gás nitrogênio (N_2) é injetado no banho de metal líquido, através de uma sonda cerâmica. Esta mesma sonda recolhe o nitrogênio novamente, só que agora, associado ao hidrogênio (N_2+H_2) que estava dissolvido dentro do metal líquido. Por esta razão a agitação no banho de metal, deve ser evitada ao máximo. A camada de óxido formada em cima do metal líquido serve também como resistência à entrada de mais hidrogênio no metal. Esta camada de óxido deve ser retirada antes do vazamento, para não alterar a composição da liga (*Laslaz e Laty, 1991*)



FIGURA 5.5 - Forno de resistência elétrica utilizado nos experimentos para refundir a liga.

3) Na utilização do TELEGAS, a obtenção de resultados coerentes, exige um procedimento específico nas medições, descrito em detalhes no catálogo do fabricante. Requer, por exemplo, aquecimento da sonda, entre 10 e 15 minutos, a mais ou menos 8 cm acima do banho de metal líquido, conforme FIGURA 5.6. Este cuidado é necessário pois o maior problema da utilização deste aparelho é a fragilidade da sonda cerâmica e seu alto custo, isto já foi reportado por *Anyalebechi, 1991*. O aquecimento além de evitar o choque térmico, é útil também para remover umidade, que possa ter acumulado na sonda.

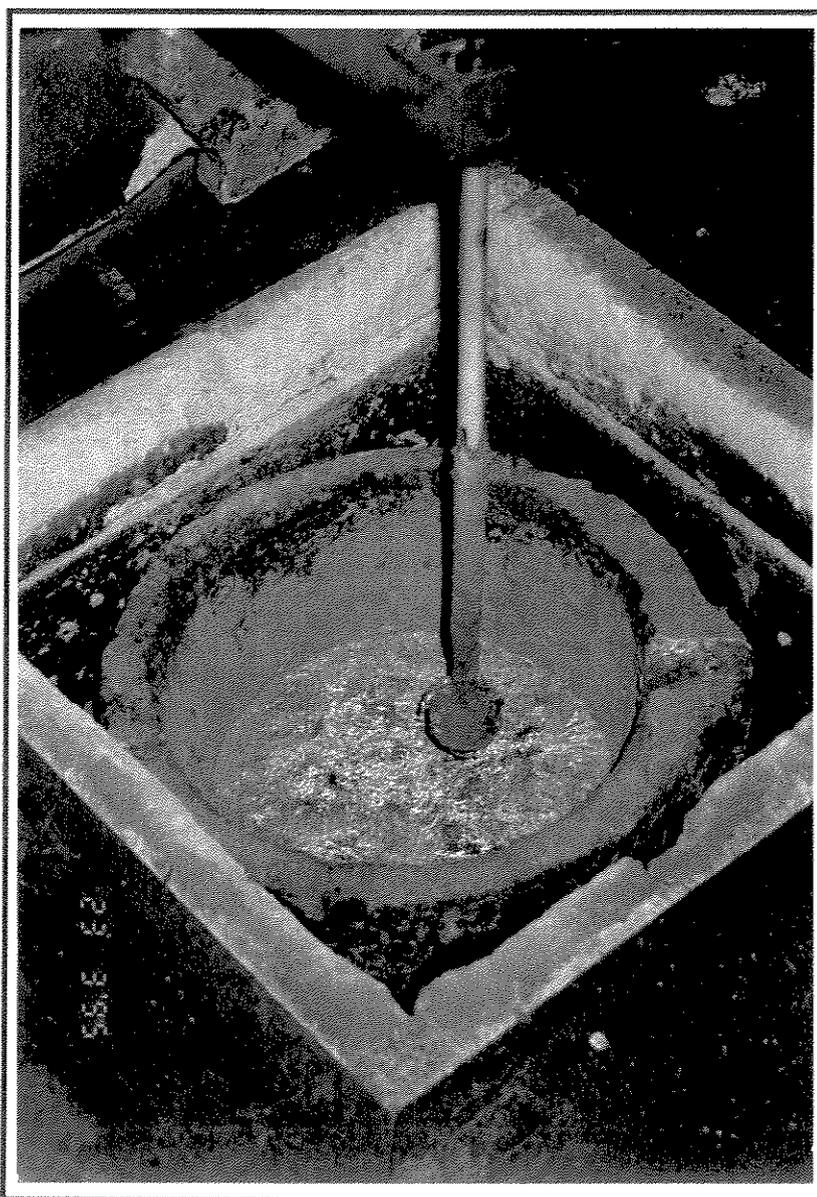


FIGURA 5.6 - Aquecimento da sonda cerâmica utilizada para medir o teor de hidrogênio no aparelho TELEGAS.

4) - Depois de testada a bateria, verificado se o indicador está zerado (se não estiver, deve-se ajustá-lo), ligar e desligar a válvula de purga várias vezes (para limpar todo o sistema, de forma a se obter somente nitrogênio dentro do circuito). Liga-se a bomba para injeção do nitrogênio na pressão indicada (7 lb/in^2). O fluxo de nitrogênio deve ser mantido na hora da introdução da sonda no banho do metal, para que o metal líquido não penetre no interior da sonda cerâmica.

5) - A sonda cerâmica é imersa cerca de 8 (cm) dentro do banho de metal líquido, conforme FIGURA 5.7, e o nitrogênio comercialmente puro é injetado numa pressão determinada, formando um fluxo com pequenas bolhas. O hidrogênio dissolvido no banho de metal difunde-se para as bolhas de nitrogênio até que o estado de equilíbrio das pressões seja estabelecido. Esta mistura ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) tem um fluxo ascendente e é novamente coletado pela sonda. Depois do sistema em equilíbrio, espera de 5 a 10 minutos, as medições podem ser iniciadas. Em cada corrida foram feitas pelo menos três medidas. Ao mesmo tempo era monitorada a temperatura do banho de metal através de um termopar tipo K e da placa de aquisição de dados. Como a solubilidade varia com a temperatura, este dado também é muito importante para a posterior conversão das medidas do aparelho em concentração de hidrogênio.

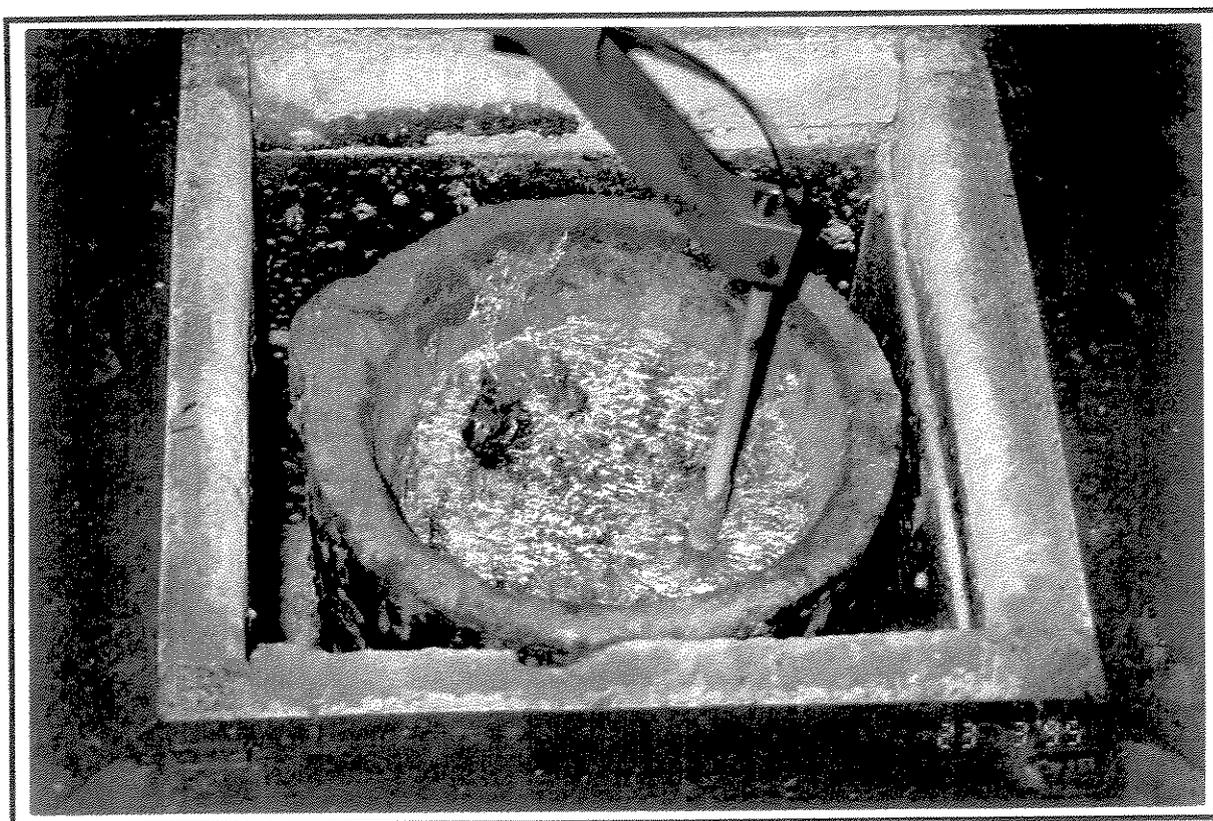


FIGURA 5.7 - Sonda cerâmica imersa dentro do banho de metal líquido.

A seguir será apresentado um exemplo de determinação experimental do teor de hidrogênio para a liga Al-4,5%Cu. Com o valor lido no instrumento, entra-se na carta de aferição no anexo 1. O valor obtido deve ser ainda multiplicado por um fator de correção que depende da liga que esta sendo fundida. Neste caso, o fator de correção é igual a 0,98. Estas correções são necessárias pois o aparelho foi aferido para o alumínio puro, e a solubilidade varia não só com a temperatura, mas também com a liga em questão (*Opie e Grant, 1950; Talbot, 1975- 1988*).

Leitura	Temperatura (°C)	Teor de hidrogênio (cc/100 g de liga)
28	756	0,1150
28	735	0,0825
12	703	0,0600
-	-	média = 0,10

Tabela 5.1 - Medidas de teor inicial de hidrogênio obtidas experimentalmente.

A Tabela 5.2 apresenta valores médios do teor de hidrogênio encontrado em alguns dos ensaios realizados com a liga Al-4,5%Cu.

	Teor de hidrogênio (cc/100 g de liga)
Ensaio 08	média = 0,17
Ensaio 09	média = 0,11
Ensaio 11	média = 0,23
Ensaio 15	média = 0,10

Tabela 5.2 - Medidas de teor inicial de hidrogênio obtidas em diferentes ensaios.

Depois de feitas as medidas do teor inicial de hidrogênio, a liga era aquecida para cerca de 770°C. Este aquecimento tem um grande inconveniente: a liga pode vir a assimilar mais hidrogênio da atmosfera. Entretanto, neste caso tornava-se um problema de menor importância, pois a partir de ensaios anteriores verificou-se que para temperaturas no forno de refusão menores de que 750°C surgiam problemas de preenchimento no molde, devido às perdas durante o transporte.

6) Ao mesmo tempo utilizava-se um forno de resistência elétrica para aquecimento da casca cerâmica, conforme FIGURA 5.8. A casca cerâmica era pré-aquecida até cerca de 700°C.

Instantes antes do vazamento este forno era desligado, para evitar interferência no sistema de aquisição de dados. Mas verificou-se através da colocação de termopares que ele permanecia aquecido durante todo o processo de solidificação. Este aquecimento da casca cerâmica evita as perdas laterais, sendo essencial na obtenção de solidificação direcional (Fang e Granger, 1988).

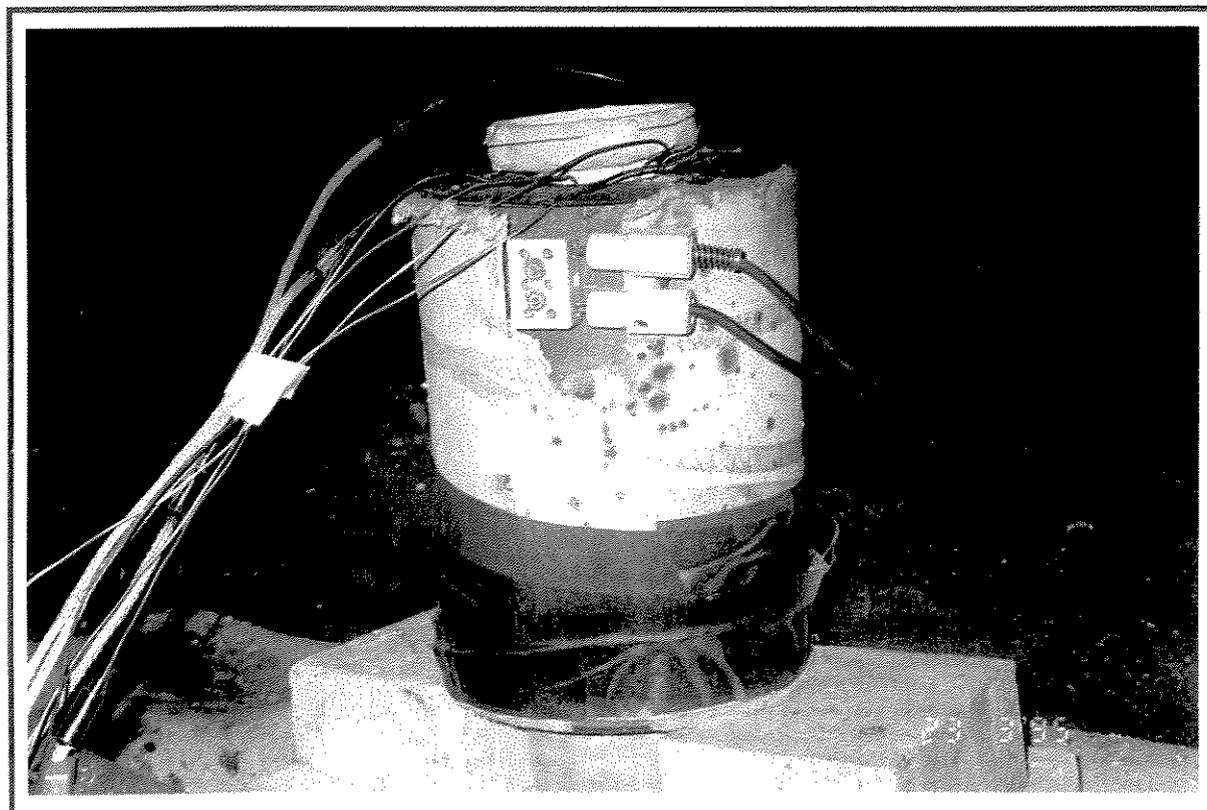


FIGURA 5.8 - Forno de resistência elétrica, utilizado para aquecimento da casca cerâmica.

7) - Os moldes cerâmicos apresentavam 250 mm de altura por 40 mm de diâmetro. Para obtenção de solidificação direcional vertical foi utilizada uma coquilha de cobre refrigerada na parte inferior do molde. Na FIGURA 5.9 é apresentado um desenho esquemático do forno de resistência elétrica com a casca cerâmica, e na parte inferior a coquilha de cobre refrigerada.

Os perfis de temperatura foram obtidos com a colocação de termopares tipo K (Cromel-Alumel) de isolamento mineral com 1,5 mm, em várias posições no metal e no molde cerâmico a partir da interface metal/coquilha, conforme as FIGURAS 5.9 e 5.10. Esta casca cerâmica é basicamente feita de diversas camadas de zirconita com diferentes granulometrias, com uma espessura final de 7 mm (Rizzo, 1994).

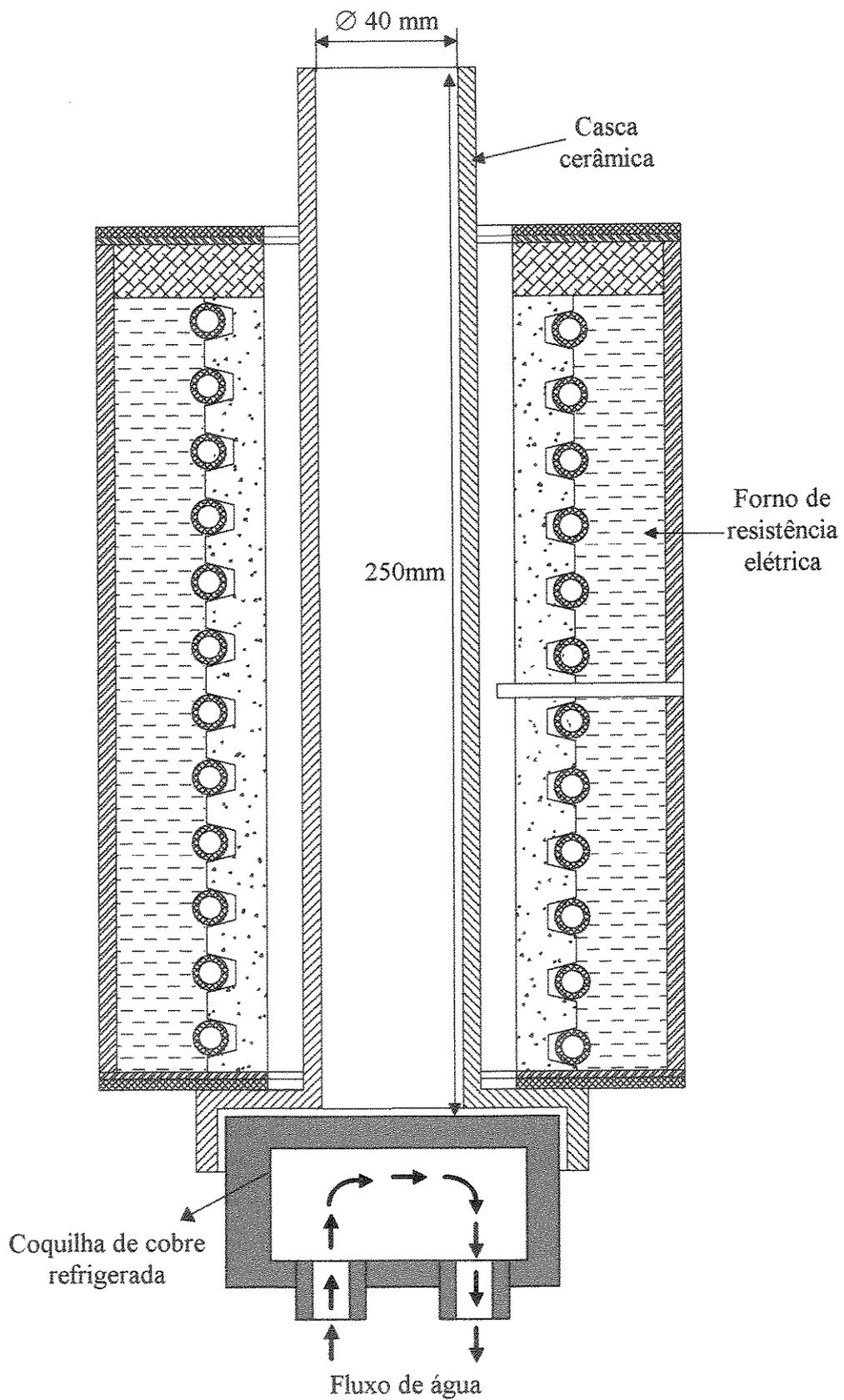


FIGURA 5.9 - Esquema do aparato experimental utilizado (forno de solidificação direcional vertical, molde cerâmico, coquilha de cobre refrigerada).

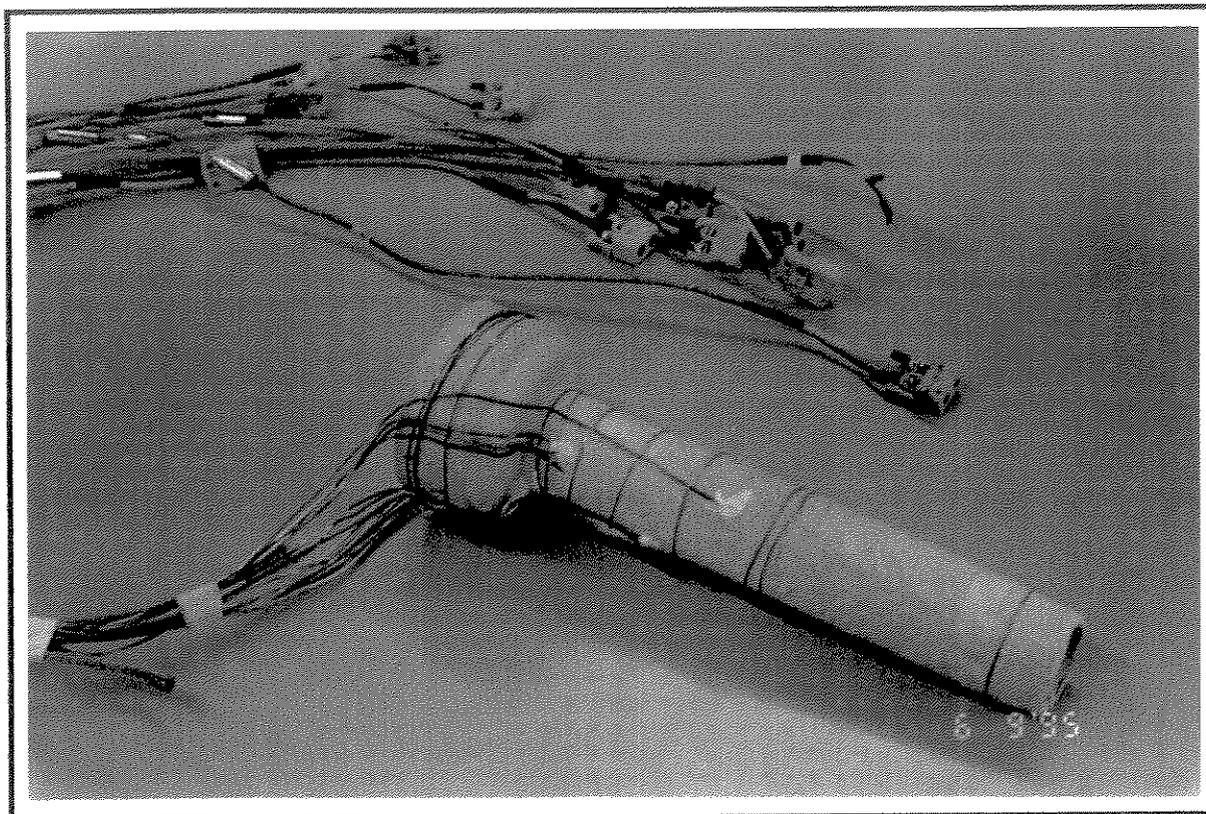


FIGURA 5.10 - Molde cerâmico utilizado nos experimentos, com os termopares tipo K colocados em diferentes posições.

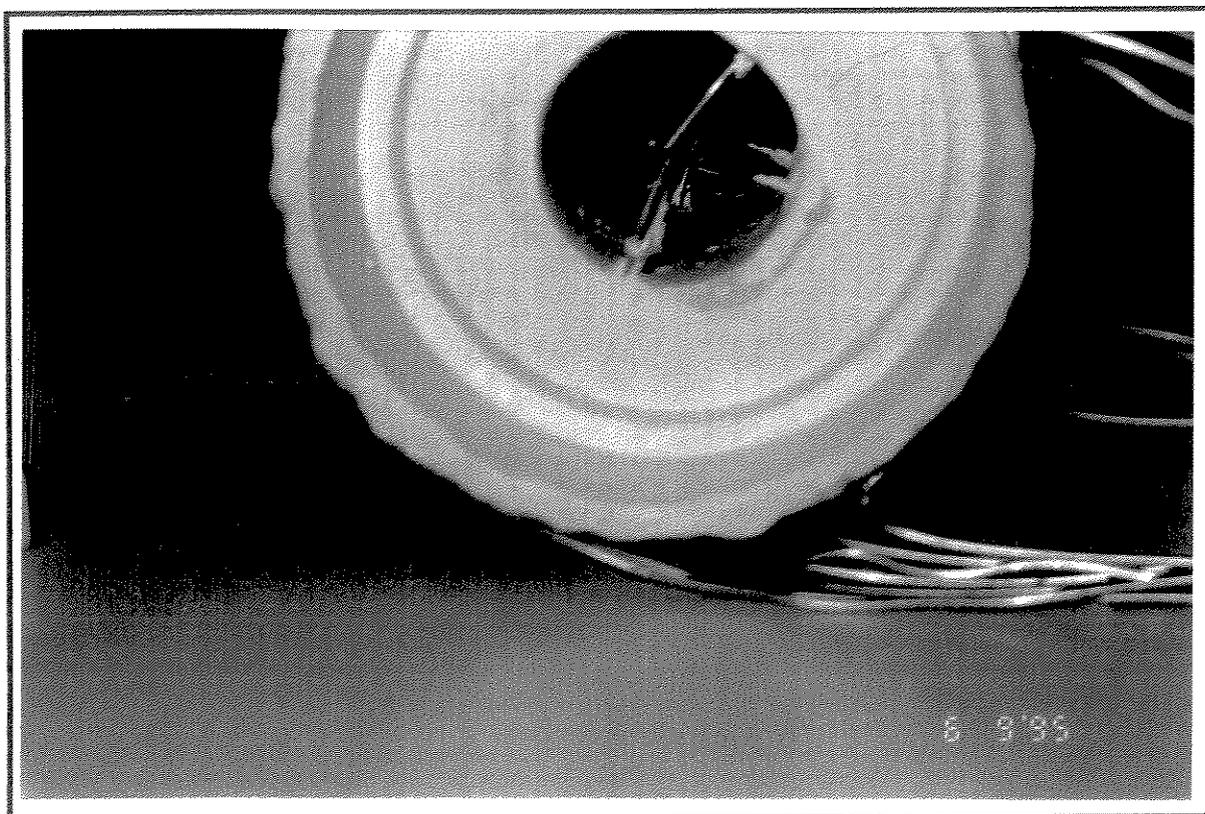


FIGURA 5.11 - Detalhe do molde onde é mostrada a disposição interna dos termopares.

8) - Alguns segundos antes do vazamento o sistema de aquisição era acionado. A aquisição era feita dentro de 30 minutos, com uma frequência de 2 pontos por segundo. Durante o vazamento tomou-se cuidado no sentido minimizar turbulência no metal líquido. Para tanto o vazamento era realizado bem lentamente e pelas laterais do molde, ver FIGURA 5.12.

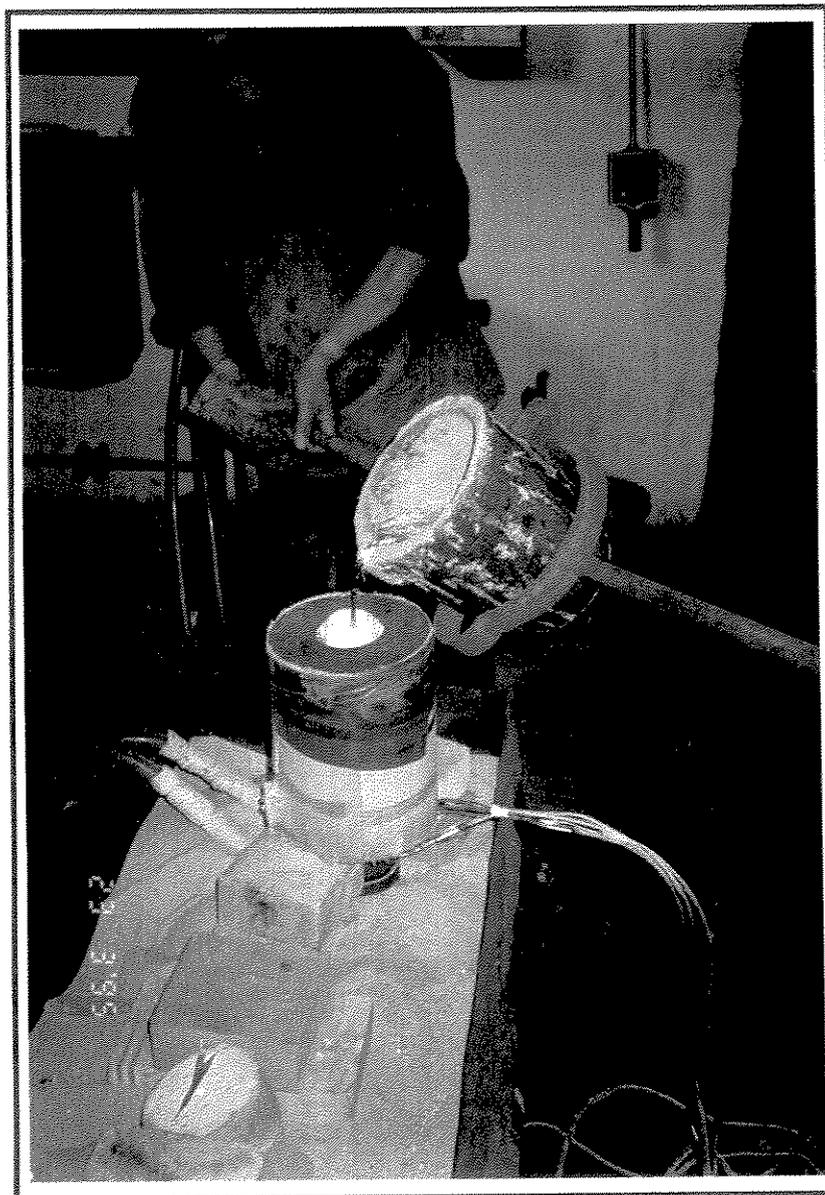


FIGURA 5.12 - Momento de preenchimento do molde cerâmico com a liga Al-4,5%Cu. À frente termopares tipo K e os cabos de compensação. Ao fundo sistema de refrigeração da coquilha de cobre.

9) - O forno de aquecimento do molde e o molde são resfriados ao ar, e a peça é, então, desmoldada.

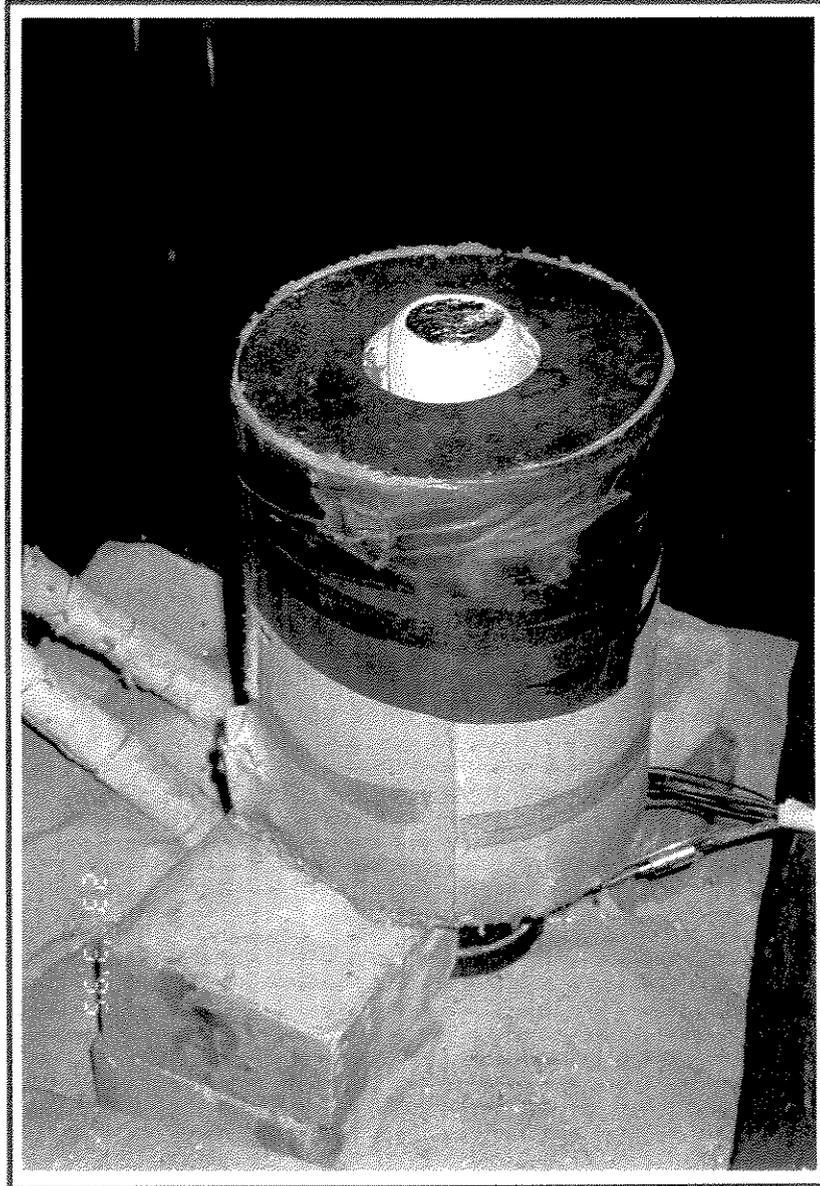


FIGURA 5.13 - Detalhe da desmontagem do forno de solidificação unidirecional utilizado nos experimentos. Notar a coquilha de cobre refrigerada na parte inferior do forno e o molde cerâmico já preenchido com a liga Al-4,5%Cu.

5.3 - Metalografias

A análise dos aspectos microestruturais e das microporosidades foram feitas através de um microscópio ótico Neophot 32 (Zeiss-JENA). Com objetivo de verificar a microsegregação do cobre foi feita microanálise com microsonda. A fração volumétrica de poros, foi obtida também, por um método de análise de imagens utilizando o analisador de imagens QUANTIMET 600 da Leica.

As análises metalográficas envolveram as seguintes etapas:

- Depois de desmoldadas as peças foram seccionadas no sentido longitudinal, polidas e atacadas, para que pudessem ser feitas as macrografias e a comprovação da solidificação direcional.
- No caso de obtenção de solidificação direcional, a amostra era seccionada em várias alturas, nos sentidos transversal e longitudinal.

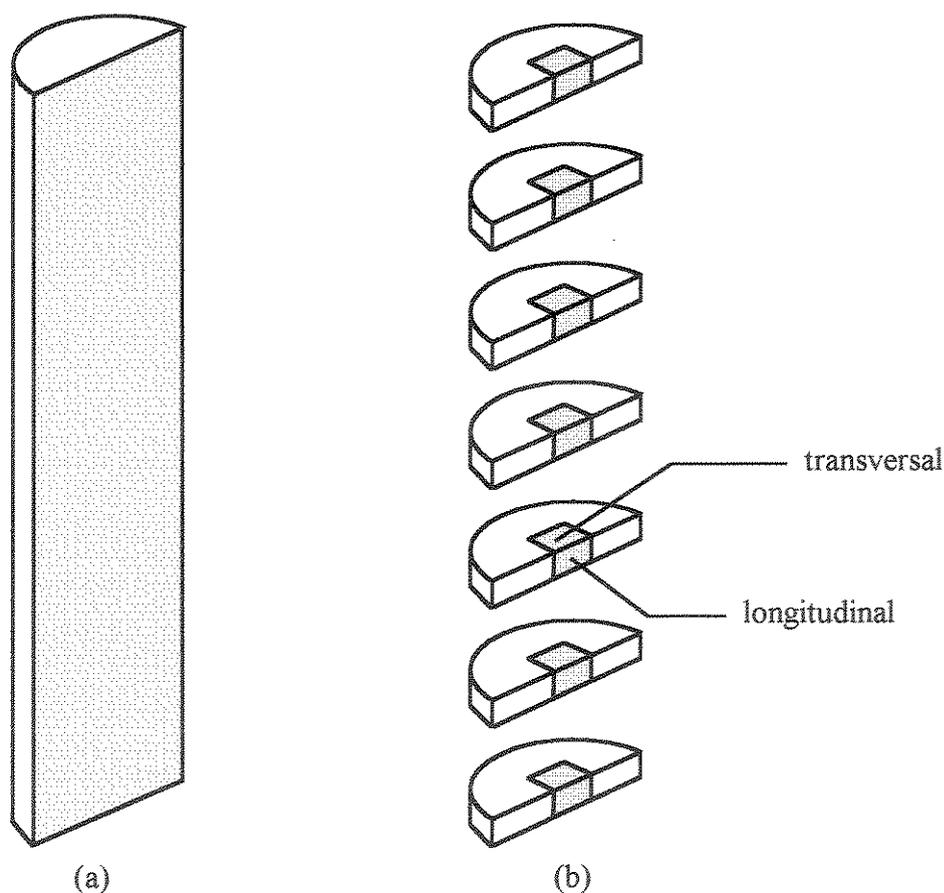


FIGURA 5.14 - Representação esquemática das regiões dos corpos de prova onde foram retiradas as amostras para análises (a) macrografias (b) micrografias longitudinais e transversais.

- Na preparação das amostras para macrografia utilizou-se lixas de grana 180, 220, 400 e 600. Em seguida, as amostras foram submetidas a ataque com reagente Keller .
- Para micrografia, além das etapas anteriormente descritas, também foram usadas as pastas de diamante de 15, 6, 1 e 0,25 μm de granulometria. Por último, em alguns casos, foi feito um polimento com sílica coloidal.
- Para observação e quantificação das microporosidades as amostras não eram atacadas inicialmente para não mascarar a visualização das porosidades.
- Posteriormente as amostras eram atacadas para que fossem feitas as medições dos espaçamentos interdendríticos primário, no sentido transversal e secundário, no longitudinal, conforme indicado por *Geiying e Lixin, 1989*.

Ataques químicos

Ataque com reagente Keller modificado

Reagente: 15 ml HF + 4,5 ml HNO₃ + 9,0 ml HCl + 271,5 ml H₂O

Procedimento: Depois do polimento as amostras foram lavadas secas e mergulhadas no reagente Keller modificado pelo tempo de 15 a 30 segundos

Ataque “especial”

Para melhor caracterização da microestrutura e visualização das porosidades, foi utilizado também um ataque para coloração da microsegregação do cobre.

Reagente: 0,5g NaOH + 1g KMnO₄ e água destilada até completar 250 ml.

Procedimento: Depois do polimento, as amostras foram lavadas com ácido fosfórico e água destilada e em seguida secas.

As amostras foram mergulhadas por três vezes consecutivas, durante 20 a 40 segundos, no reagente. Entre cada ataque, as amostras eram lavadas com água corrente e álcool para secagem.

5.4 - Análise estatística dos resultados experimentais

Como os resultados experimentais das medidas relativas aos espaçamentos e às dimensões de poros, possuíam uma dispersão relativamente alta, houve, necessidade de uma análise estatística desses dados. Foram avaliados pelo procedimento de *Chauvent*, para que alguns dados fossem rejeitados da amostragem. O procedimento consiste no cálculo da razão de desvio-padrão, DR , para cada componente da amostra, y_i , ou seja:

$$DR = \frac{|y_i - \bar{y}|}{S} \quad (5.4)$$

Onde: DR = razão de desvio-padrão

y_i = tamanho de cada amostra

\bar{y} = media da amostragem

S = desvio padrão da amostra

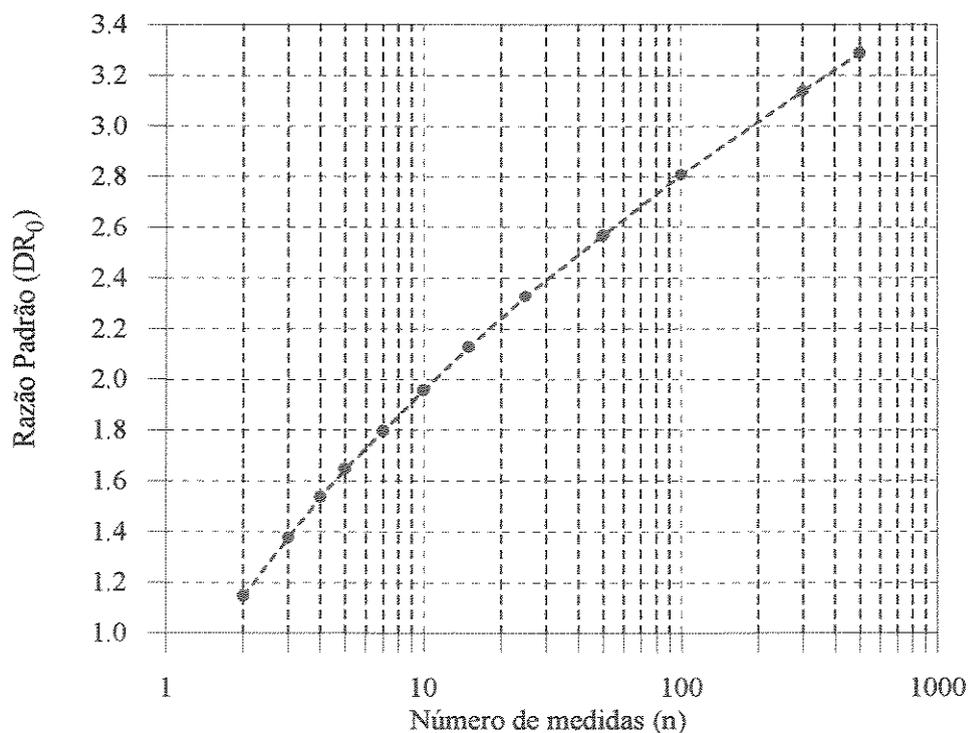


FIGURA 5.15 - Número de amostras, n com a razão padrão, DR_0 .

Os resultados foram comparados com a razão padrão DR_0 , obtida do gráfico da FIGURA 5.15 em função do número de amostras (n). O componente y_i foi rejeitado quando $DR > DR_0$ e mantido quando $DR \leq DR_0$, para um intervalo de confiança de 95%.

A seguir na FIGURA 5.16 é apresentada um exemplo da aplicação deste método para a largura dos poros. O mesmo procedimento foi feito para as outras medidas experimentais, como os espaçamentos e comprimento dos poros, com resultados bem semelhantes.

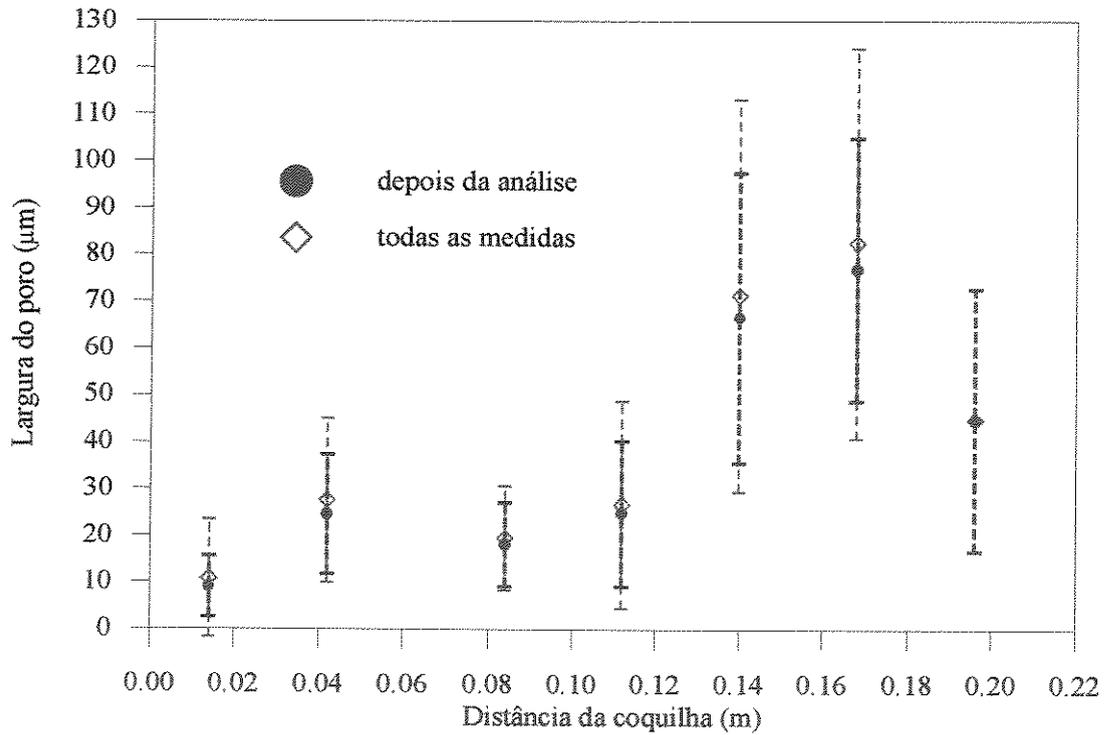


FIGURA 5.16 - Comparação das medidas de largura das porosidades em função da posição, antes e depois da análise estatística.

6 - Resultados obtidos e discussões - (Parte A)

6.1- Análise do experimento proposto

A liga Al-4,5%Cu foi usada como sistema modelo neste trabalho, porque apresenta um modo de solidificação bem documentado e as suas propriedades termofísicas bem definidas, inclusive sobre a solubilidade do hidrogênio. Além disso, ela faz parte do grupo de ligas, que pela larga faixa de solidificação, têm dificuldades na alimentação interdendrítica. Aliado a isto possui contração significativa (6 a 8%) associada ao fato de possuir facilidade para solidificação direcional com a formação de grãos bem colunares (*Poirier et al., 1987*). Mas a metodologia empregada pode ser aplicada para outras ligas, desde que sejam obtidas as propriedades termofísicas necessárias e uma estrutura de solidificação colunar. O modelo também pode ser aplicado para o caso de uma estrutura equiaxial, desde que sejam feitas as devidas considerações morfológicas para o raio inicial do poro conforme proposto por *Yeum e Poirier, 1988; Zou et al., 1990 e Kuznetov e Vafai, 1995*.

As equações apresentadas no **Capítulo 4** são resolvidas através de um programa computacional em FORTRAN para WINDOWS, utilizando-se um micro PC 486 DX2 - 66 Mhz com 8 Mbytes de memória RAM. Este programa baseado em diferenças finitas permite calcular para cada posição e em cada instante, o comportamento das diferentes variáveis durante todo o processo de solidificação. O tempo de processamento do programa numérico depende de vários fatores tais como: número de malhas, tempo de cada iteração, tamanho de cada malha e até do coeficiente de transferência de calor. Como exemplo, para 51 malhas com $h_i = 4000 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$, tempo de cada iteração (Δt) igual a 0,05 segundos e tamanho de malha (Δx) de 0,005m, o programa é processado num tempo de aproximadamente de 35 minutos.

Foram realizados 15 experimentos, embora nem todos tenham sido aproveitados completamente, devido à falhas no processo de aquisição de dados, problemas de sanidade da peça, e formação de estrutura não colunar. Na FIGURA 6.1 são apresentados resultados da aquisição de temperaturas, para diferentes pontos do metal, para duas experiências distintas. A comparação destes resultados mostrou que os mesmos são confiáveis e apresentam boa repetibilidade.

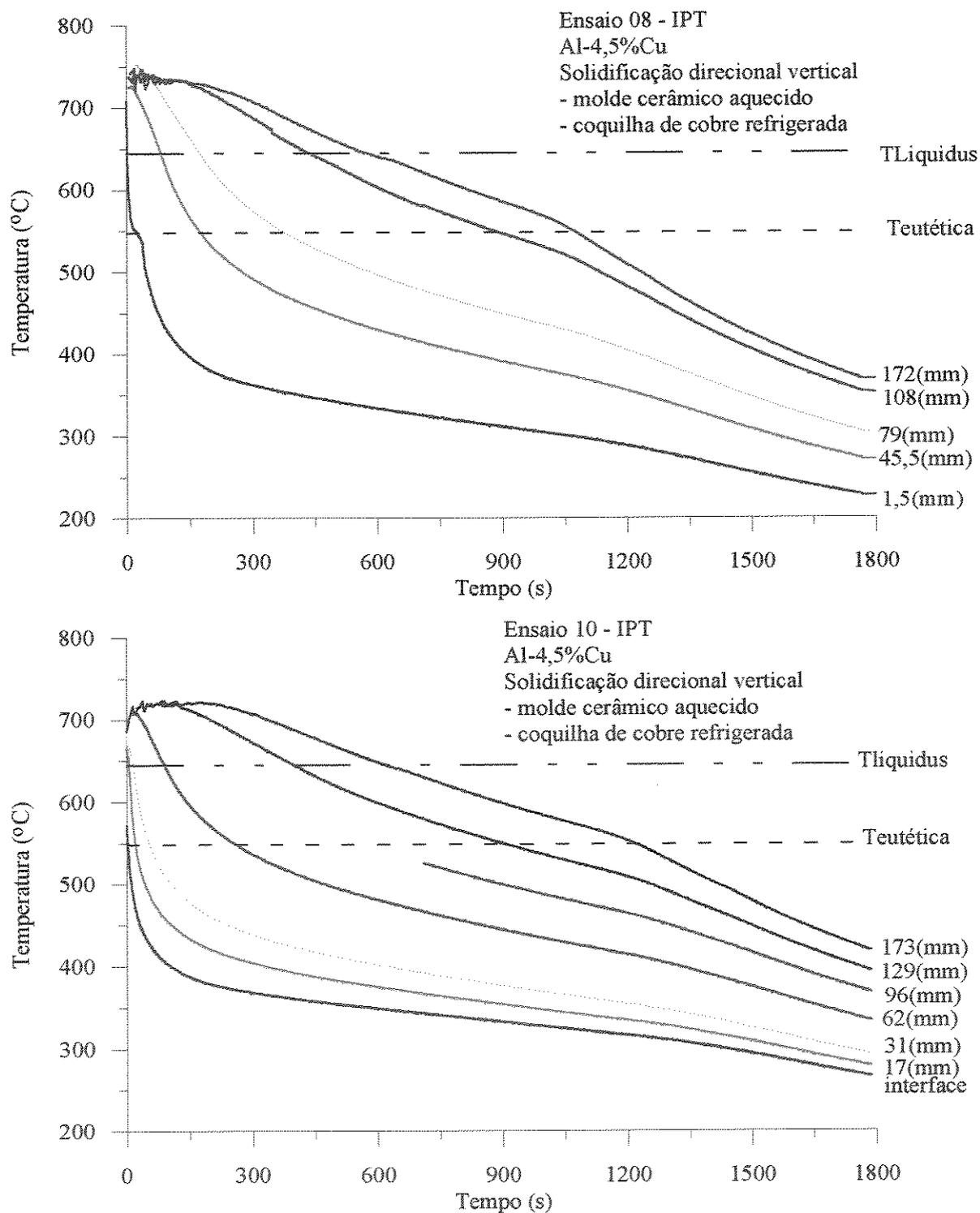


FIGURA 6.1 - Curvas de resfriamento experimentais da liga Al-4,5%Cu utilizando sistema de aquisição de dados e termopares tipo K em diferentes posições.

Para verificação da constância das condições de resfriamento dos ensaios de solidificação direcional do processo, foi determinada a taxa de resfriamento experimental, que pode ser obtida da seguinte forma (Pan, Lin e Loper Jr., 1990; Suri et al., 1992; Laurent e Rigaut, 1992; Huang e Berry, 1993; Suri et al., 1994):

$$R_{\text{exp}} = \frac{\Delta T}{\Delta t_{\text{exp}}} = \frac{T_{\text{liq}} - T_{\text{eut}}}{\Delta t_{\text{local}}^{\text{exp}}} \left(\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{s}} \right) \quad (6.1)$$

Onde: R_{exp} = taxa de resfriamento experimental, em $^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

ΔT = variação de temperatura na zona pastosa, em $^{\circ}\text{C}$.

$\Delta t_{\text{local}}^{\text{exp}}$ = intervalo de tempo entre a passagem da temperatura *liquidus* (T_{liq}) e a temperatura eutética (T_{eut}) em uma determinada posição, em s.

Na FIGURA 6.2 são apresentados, como exemplo, para o ENSAIO 08 a variação de temperatura com o tempo, obtidas através do sistema de aquisição de dados. Como pode ser observado a variação de temperatura neste intervalo é quase linear levando à uma precisão razoável na determinação dessas taxas de resfriamento experimentais.

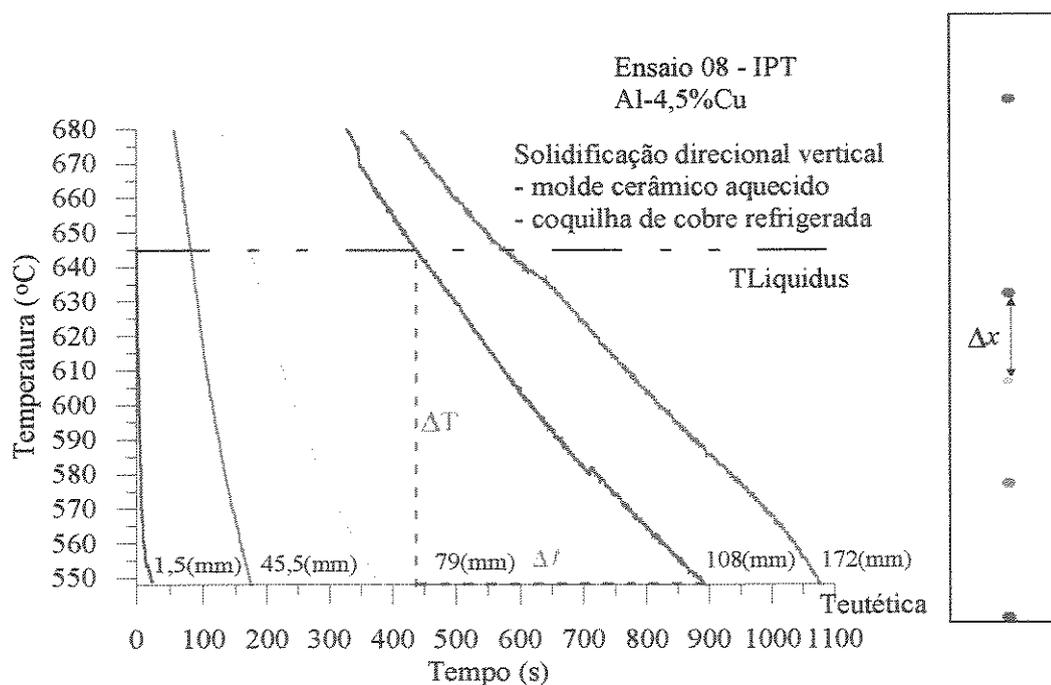


FIGURA 6.2- Esquema utilizado para a determinação da taxa de resfriamento experimental, com a variação dos perfis de temperatura na zona pastosa em função do tempo.

Este procedimento (equação 6.1), para determinação da taxa de resfriamento experimental, pode não ser o mais indicado, pois em certos casos os perfis térmicos não são lineares. Entretanto, a utilização desta equação pode oferecer um valor médio e dar uma idéia da ordem de grandeza destas taxas de resfriamento.

Na FIGURA 6.3 estão plotadas as taxas para alguns dos experimentos, demonstrando a reprodutibilidade dos ensaios realizados. Nota-se também que o equipamento empregado permite a obtenção de uma ampla faixa de taxas de resfriamento. Estas taxas obtidas com o aparato experimental são semelhantes às encontradas na literatura, como por exemplo em *Anyalebechi et al., 1991; Fang e Granger, 1989; Emadi e Gruzleski, 1994*. Estes autores também fizeram solidificação direcional vertical (e com alturas de metal muito próximas), só que para outras ligas de alumínio. Uma outra diferença está no fato de não usarem coquilha, mas jato de água sobre uma placa fina, que era retirada após a formação de uma certa espessura para ajudar na extração de calor.

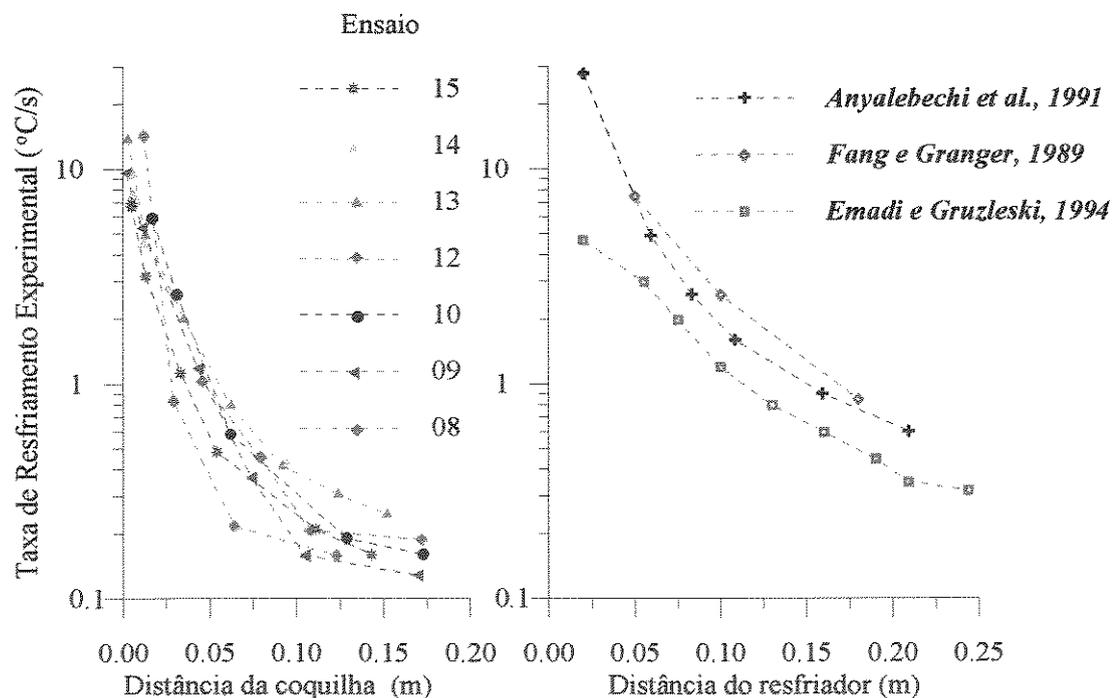


FIGURA 6.3 - Taxas de resfriamento experimental para diferentes ensaios realizados de solidificação direcional com a liga Al-4,5%Cu, comparadas com taxas de experimentos semelhantes da literatura.

Os resultados das macrografias dos experimentos realizados, com o forno de solidificação direcional, apresentaram grãos colunares em quase toda extensão da peça, conforme pode ser visto na FIGURA 6.4.

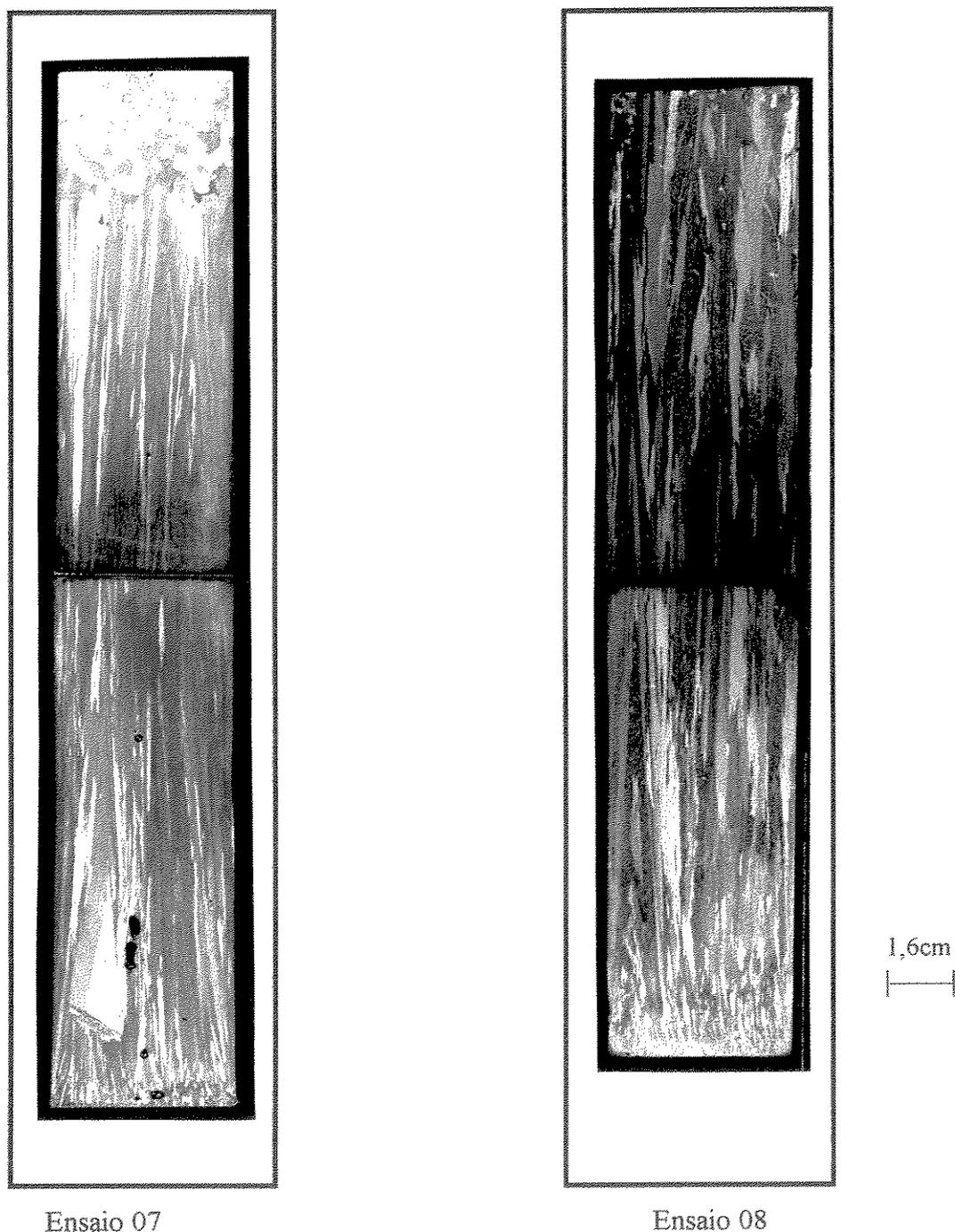


FIGURA 6.4 - Macrografias da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente, através de molde cerâmico vertical aquecido (cerca de 700 °C) e coquilha de cobre refrigerada na parte inferior do molde. Dimensões 40 mm x 250 mm. Ataque *Keller*.

6.2 - Determinação evolução da fração de sólido

Na solidificação a liga metálica passa por fenômenos que determinam a estrutura e as qualidades metalúrgicas da peça obtida. A análise matemática da solidificação apresenta dificuldades consideráveis, pois todos os mecanismos de transferência de calor atuam em conjunto e ocorrem em regime transiente. Além disso outro fato que dificulta a análise é a geração contínua de calor latente na zona pastosa, então, para que o problema possa ser analisado algumas simplificações devem ser feitas.

De acordo com a equação 4.48, apresentada no Capítulo 4, fica evidente que o desenvolvimento de um modelo para solidificação depende de uma quantificação precisa do modo pelo qual a liga perde o calor latente. Visto que a fração de sólido é diretamente proporcional ao calor latente perdido, para a simulação é desejável uma equação precisa para computar a evolução da fração de sólido, e que possa ser utilizada também para avaliar o perfil de microsegregação da liga durante a solidificação.

Na FIGURA 6.5 são apresentados os perfis de variação da fração de sólido para alguns dos modelos da literatura. Pode-se notar que, para valores pequenos de γ e Ω as equações de *Scheil*, *Brody-Flemings* e *Clyne-Kurz* são semelhantes.

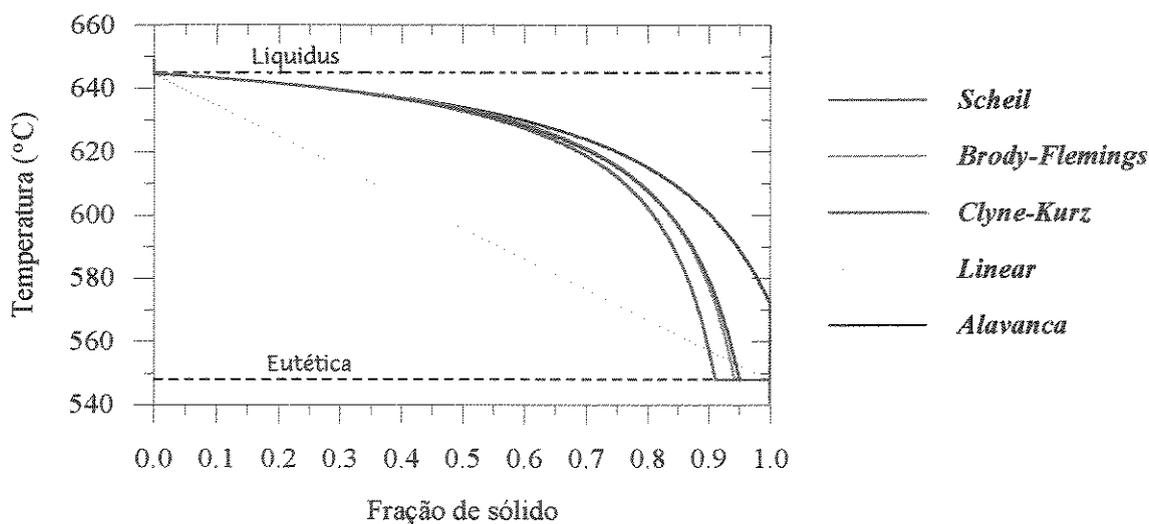


FIGURA 6.5 - Variação da fração de sólido com a temperatura para diferentes modelos da literatura (adotando-se $\gamma = 0,20$ para a equação de *Brody-Flemings* e $\Omega = 0,16$ para a equação de *Clyne-Kurz*).

A equação da regra da Alavanca só foi colocada, na FIGURA 6.5, a título de comparação, não sendo indicada para ligas substitucionais, como é o caso da liga Al-4,5%Cu.

Já a equação Linear apesar de ser muito usada em modelos para a previsão de microporosidades (*Lecomte-Beckers, 1982; Chiou e Tsai, 1990; Lee et al., 1990; Kao et al., 1995*), pela facilidade de aplicação, não oferece bons resultados quanto à redistribuição de soluto. Para o caso de ligas com um alto teor de soluto, a consideração de equação linear seria até justificada, como pode ser visto na FIGURA 6.6. Segundo *Sekhar et al, 1983* ela somente seria aceitável para teores altos de cobre, acima de 10%.

Como já foi mencionado, além da utilização das equações citadas anteriormente para considerar a variação de fração de sólido com a temperatura, as mesmas devem ser usadas para avaliar o perfil de microsegregação apresentado pela liga, durante a solidificação. Portanto a melhor opção entre as equações de evolução de fração de sólido é a que melhor descreve os perfis de temperatura aliado ao de concentração de soluto.

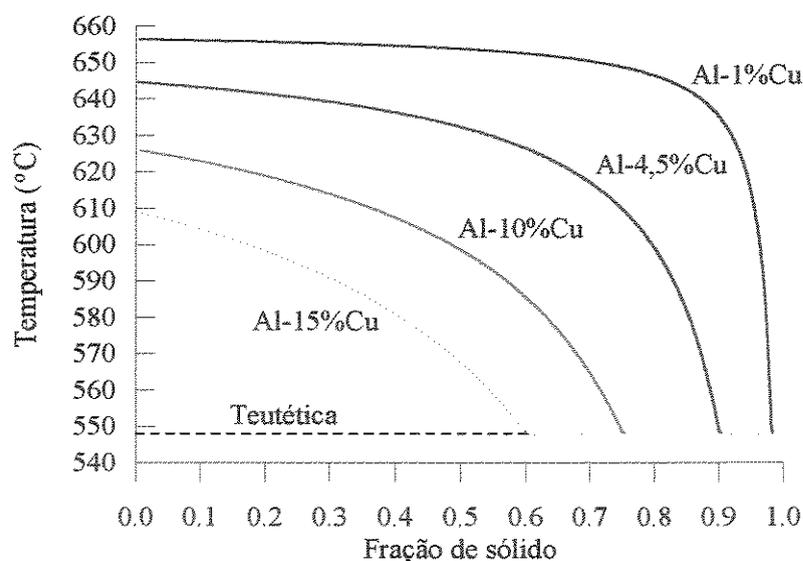


FIGURA 6.6 - Variação da fração de sólido com a temperatura, usando a equação de *Scheil*, para diferentes concentrações iniciais de cobre (*Flemings, 1974; Basu e Sekhar, 1989*).

Na simulação numérica dos perfis de temperatura empregou-se para computar a evolução da fração de sólido a equação de *Scheil* (*Flemings, 1974*), que apresentou melhores resultados para esta liga, quando comparada com os testes de perfis térmicos e de composição realizados com a equação de *Brody-Flemings* (*Brody e Flemings., 1966*), *Clyne-Kurz* (*Clyne e Kurz, 1981*) e a equação Linear (*Jong e Hwang, 1992*) e os perfis experimentais, conforme pode ser observado na FIGURA 6.7(b). A equação de fração de sólido, influi diretamente na entalpia conforme equação 4.8, isto também está mostrado na FIGURA 6.7 (a).

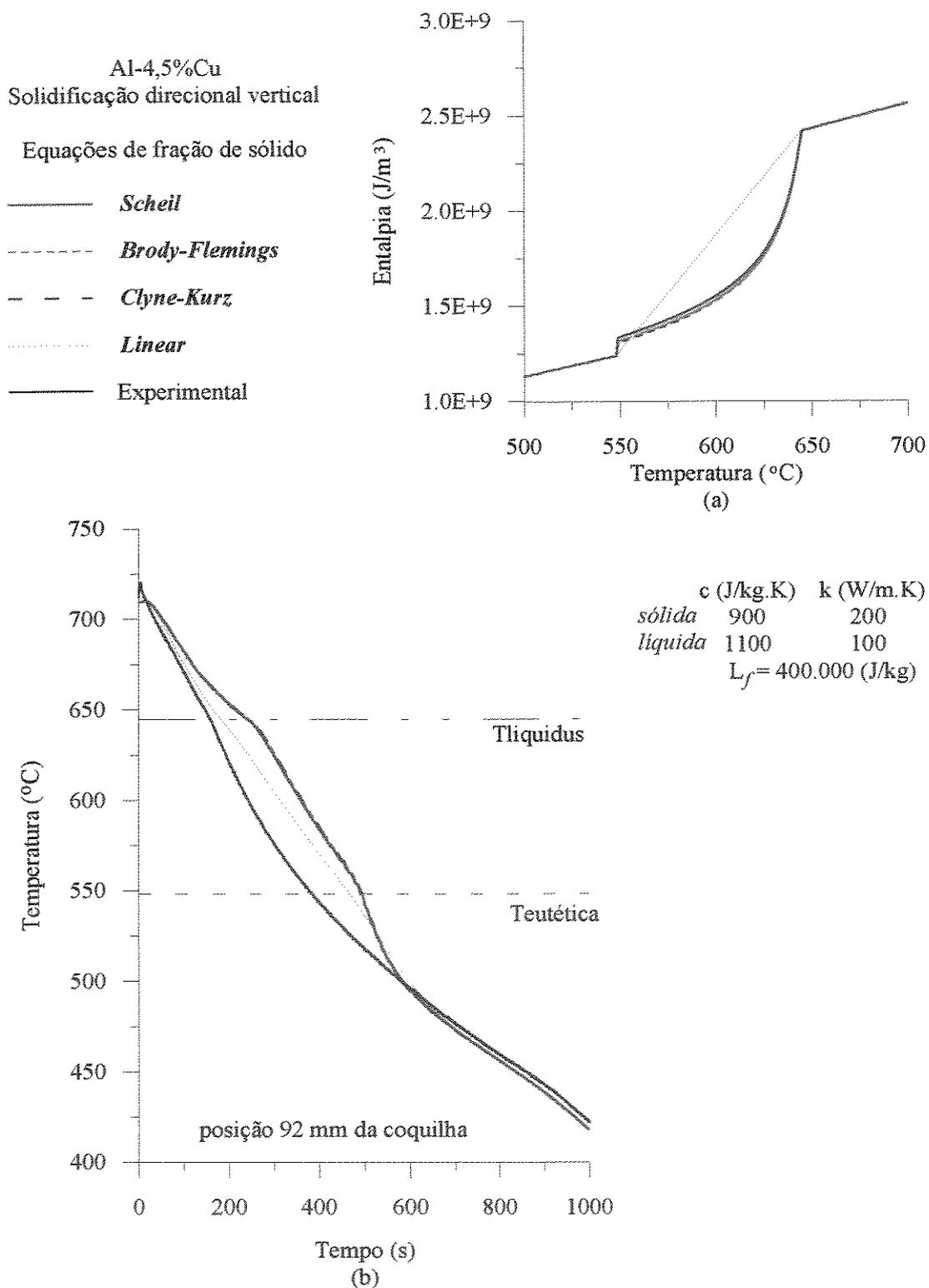


FIGURA 6.7 - Influência de diferentes equações de fração de sólido (a) na entalpia, (b) nos perfis de temperatura comparadas com o perfil experimental de temperatura, para uma posição 92 mm distante da coquilha.

Com o decorrer do trabalho o parâmetro γ da equação de *Brody-Flemings*, adotado inicialmente, pôde ser calculado. Este parâmetro γ pode ser determinado utilizando-se a seguinte equação (*Wanqi, 1994*):

$$\gamma = \frac{D_{sol} t_{local}}{L^2} \quad (6.2)$$

Onde: D_{sol} = coeficiente de difusão de soluto na fase sólida, em m^2/s

t_{local} = tempo local de solidificação, s

L = distância característica, m

ou seja
$$\gamma = \frac{4 \cdot D_{sol} \cdot t_{local}}{(\lambda_2)^2} \quad (6.3)$$

Com os dados experimentais obtidos neste trabalho para o tempo local de solidificação experimentais (t_{local}^{exp}) e dos espaçamentos interdendríticos secundários (λ_2^{exp}), pode-se determinar o valor médio aproximado deste parâmetro, resultando em $\gamma = 0,08$ e para $\Omega = 0,079$. Na FIGURA 6.8 são apresentados os resultados para os modelos de *Brody-Flemings* e *Clyne-Kurz* assumindo-se esses novos valores, onde pode-se observar que os modelos praticamente coincidem com o de *Scheil*.

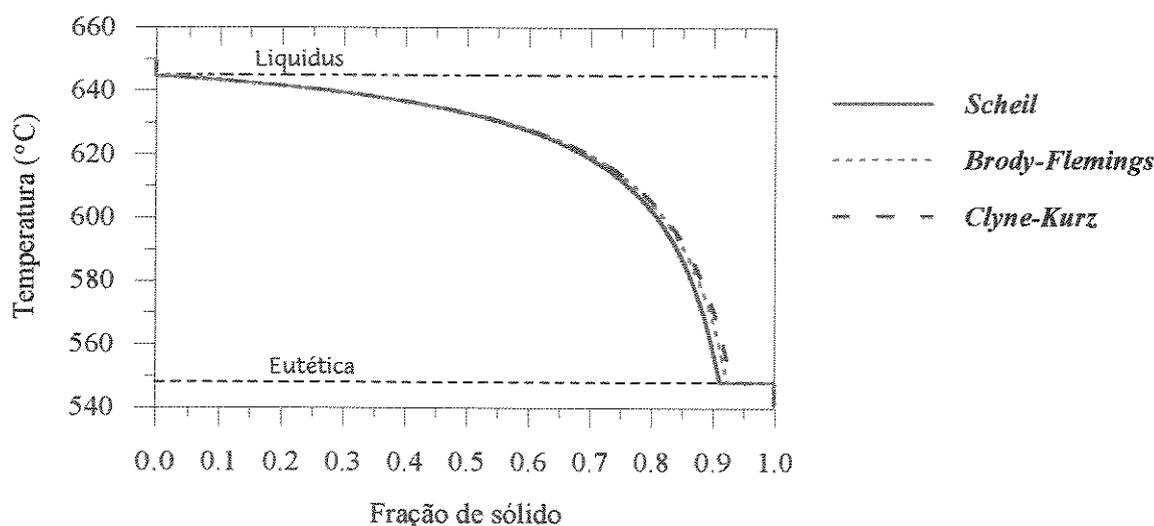


FIGURA 6.8 - Variação da fração de sólido com a temperatura para diferentes modelos da literatura (assumindo-se $\gamma = 0,08$ para a equação de *Brody-Flemings* e $\Omega = 0,079$ para a de *Clyne-Kurz*).

6.3 - Determinação do coeficiente de transferência de calor e dos perfis térmicos

É de fundamental importância para a precisão dos resultados da simulação numérica a utilização de valores confiáveis do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (*Huang et al., 1993*).

Uma primeira tentativa foi a comparação dos perfis experimentais de temperatura, com os obtidos pelo modelo, utilizando-se coeficientes de transferência de calor constantes ($h_{i\text{constante}}$), obtidos na literatura para condições de interface metal/molde, semelhante as do experimento utilizado. Para Al-4,5%Cu com baixo superaquecimento (3°C), solidificada sobre uma chapa de 1 mm de espessura refrigerada à água *Garcia e Clyne, 1980* fornecem o valor de 4400 W/m²K. *Chiesa, 1990* sugere o valor de 2700 W/m²K, para o caso de alumínio sobre um molde de ferro fundido. Para efeito de comparação simulou-se também com o valor constante de coeficiente de transferência de calor igual a 1000 W/m²K.

Para a condição de contorno na região superior do metal utilizou-se o perfil de temperatura obtido pelo termopar posicionado na última região da peça com estrutura colunar, ou seja fluxo de calor unidirecional. Este artifício foi usado, para não ser necessária a adoção de um outro coeficiente de transferência de calor, na interface metal/ar.

Como os resultados para os perfis térmicos não foram satisfatórios, conforme FIGURA 6.9, houve necessidade de se determinar a variação do coeficiente transferência de calor da interface metal/coquilha (h_i) para o sistema.

Para a determinação do coeficiente de transferência de calor (h_i) foi usado o método de comparação de perfis térmicos numéricos e experimentais (*Rizzo et al., 1993, Rizzo, 1994*). Este método consiste em introduzir o perfil experimental na posição referente à interface metal/molde, no modelo numérico através de um polinômio. Para o cálculo do valor numérico na interface o programa inicialmente usa um coeficiente de transferência de calor arbitrário (por exemplo $h_i = 1000$ W/m² K). Esta temperatura da interface é comparada com a temperatura obtida do polinômio para a interface a cada instante (ΔT). Se a diferença entre as temperaturas é menor que um ΔT admissível (nestes cálculos foi usado $\Delta T = \pm 0,01$ °C), o cálculo das temperaturas continua para as outras posições da peça. Caso contrário, novo h_i é

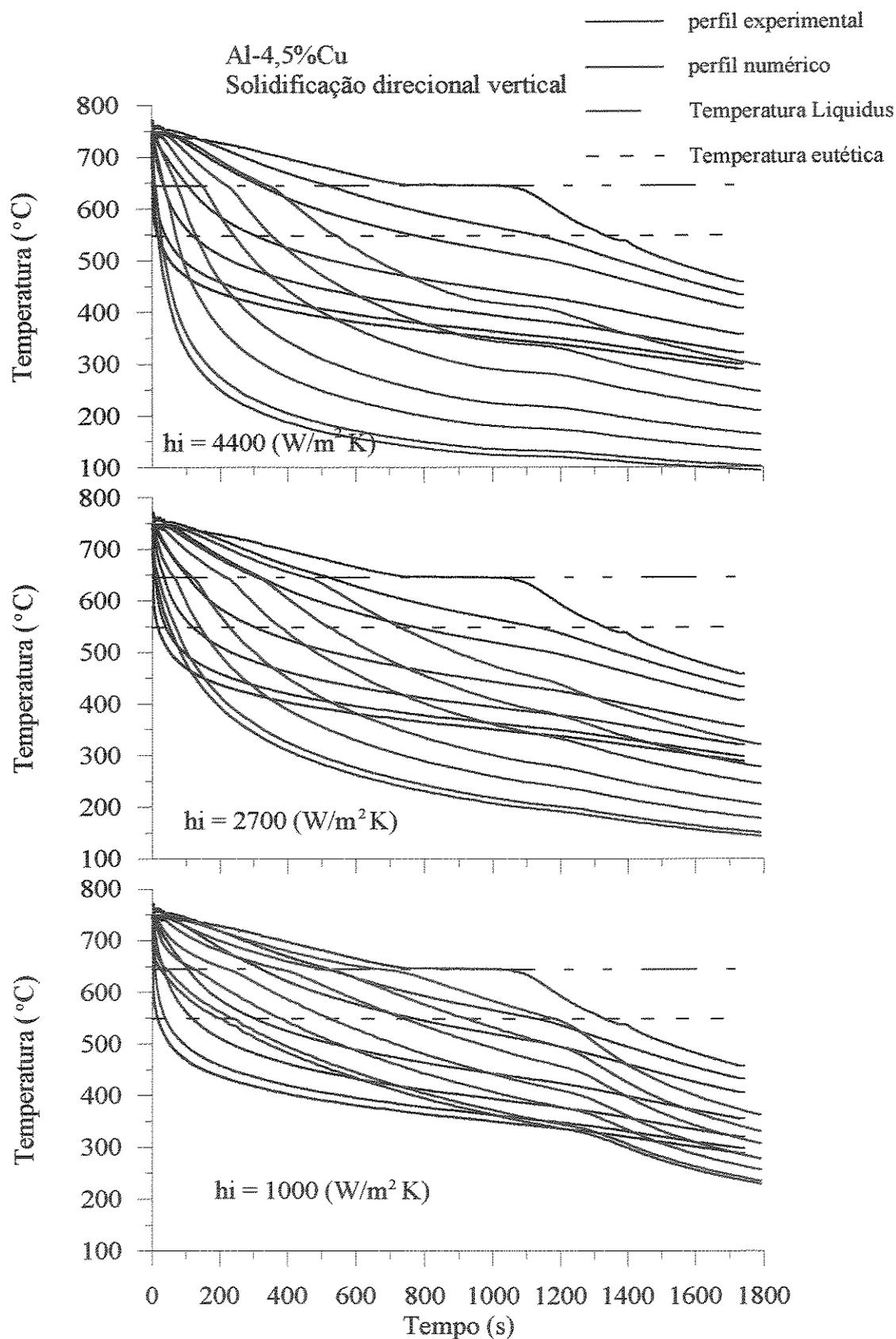


FIGURA 6.9 - Comparação das curvas de resfriamento experimentais com as obtidas do modelo numérico usando coeficientes de transferência de calor na interface metal/coquilha constantes (h_i). Molde cerâmico aquecido e coquilha de cobre refrigerada. Dimensões da peça 40 diâmetro x 250 mm de comprimento - Ensaio 15.

testado, até que se obtenha uma temperatura calculada dentro da faixa desejada. Como este procedimento é feito a cada iteração, o resultado é um perfil de hi em função do tempo.

Na FIGURA 6.10 apresenta-se o perfil de variação de hi com o tempo calculado pelo método descrito para 2 ensaios distintos, mostrando a boa reprodutibilidade do processo de cálculo. O perfil do coeficiente de transferência de calor (hi) apresentado na FIGURAS 6.10 concorda com aquele indicado por *Krishnan e Sharma, 1994*, ou seja o valor de hi começa com um valor alto e decresce rapidamente no início do processo de solidificação, tendendo para um valor constante durante a fase de resfriamento do metal. A FIGURA 6.11 mostra a variação do hi fornecida pelo ajuste dos dados da FIGURA 6.10.

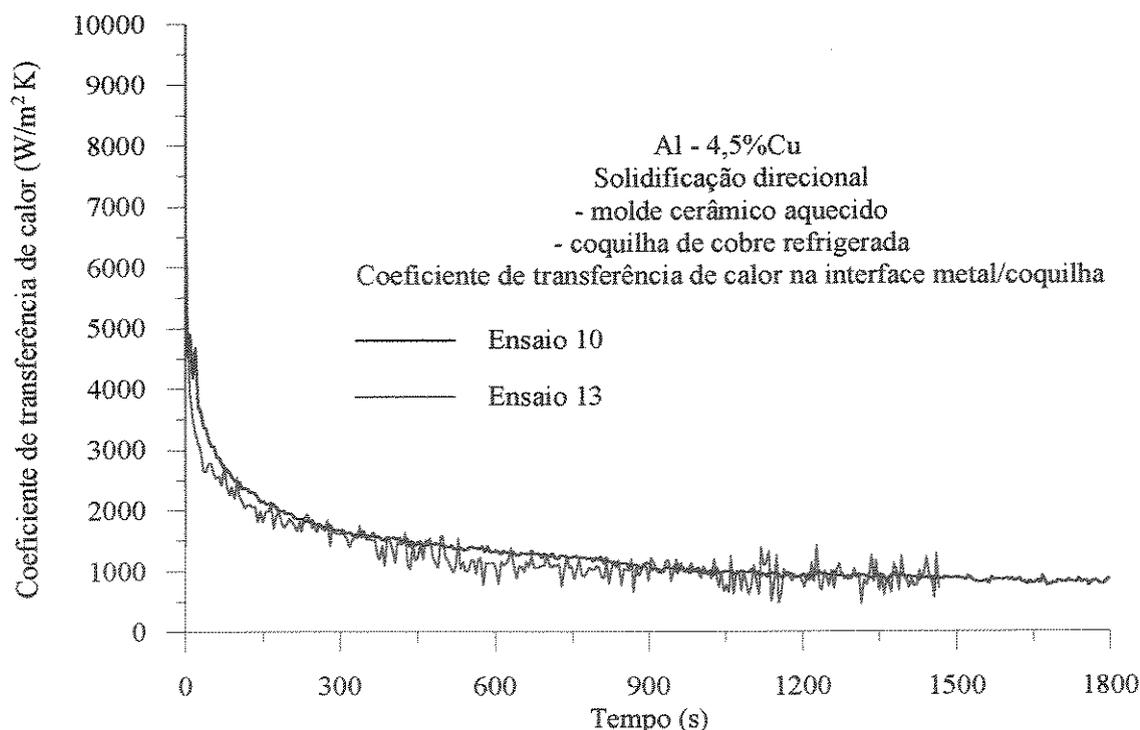


FIGURA 6.10 - Coeficiente de transferência de calor na interface metal/coquilha determinado pelo método de comparação de perfis numérico e experimental.

Para as condições de ensaio deste trabalho: solidificação direcional vertical, da liga Al-4,5%Cu com um superaquecimento de cerca 100°C , sobre uma coquilha de cobre refrigerada, molde cerâmico aquecido a aproximadamente 700°C , e a altura da peça é de 250 mm com um diâmetro de 40 mm, pôde ser encontrada uma equação para o coeficiente de transferência de calor (hi) em função do tempo (t):

$$h_i(t) = 3940,57 - 12,21 \cdot t + 0,02 \cdot t^2 - 1,51 \cdot 10^{-5} \cdot t^3 + 4,27 \cdot t^4 \quad (6.4)$$

Para o seguinte intervalo de tempo $0 < t \leq 1200$, sendo que o t é dado em segundos e h_i obtido em W/m^2K .

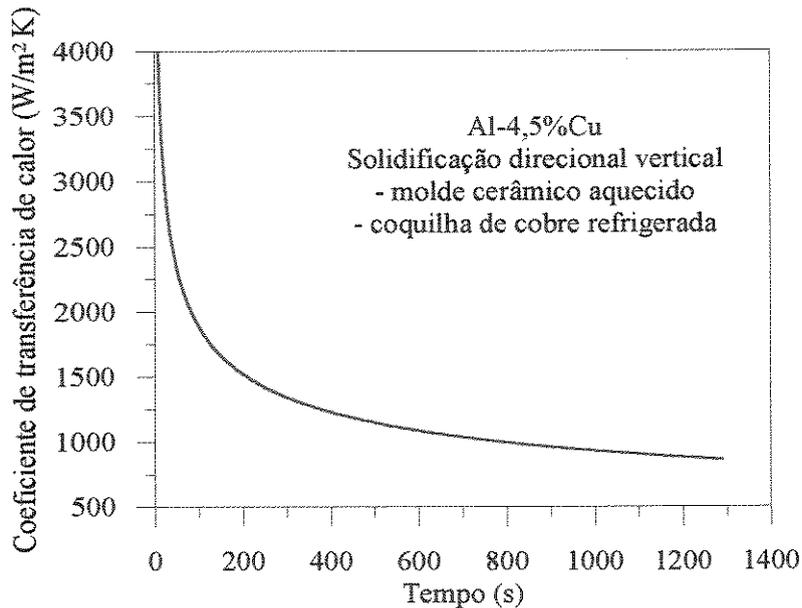


FIGURA 6.11 - Variação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/coquilha (h_i) em função do tempo.

Na FIGURA 6.11 pode-se notar que o valor no qual o coeficiente de transferência de calor se estabiliza ($1000 W/m^2K$) é relativamente baixo para uma situação de coquilha de cobre refrigerada com solidificação vertical ascendente de uma liga de alumínio. Entretanto, isto pode ser explicado pelo fato dos termopares colocados horizontalmente (conforme FIGURAS 5.9 e 5.11) propiciarem um arranjo rígido, não deixando que o peso do metal colabore no contato térmico da interface metal/coquilha.

Embora, o perfil do coeficiente de transferência de calor apresentado esteja relacionado com as condições impostas pelo aparato experimental utilizado neste trabalho, a metodologia pode ser aplicada a outros sistemas metal/molde.

Na FIGURA 6.12 são apresentados os perfis de temperatura experimentais e os obtidos do modelo numérico utilizando-se o coeficiente de transferência de calor variável (h_i) determinado pelo método de comparação de perfis. Conforme pode ser observado, a sua aplicação apresenta boa concordância entre os perfis numéricos e experimentais.

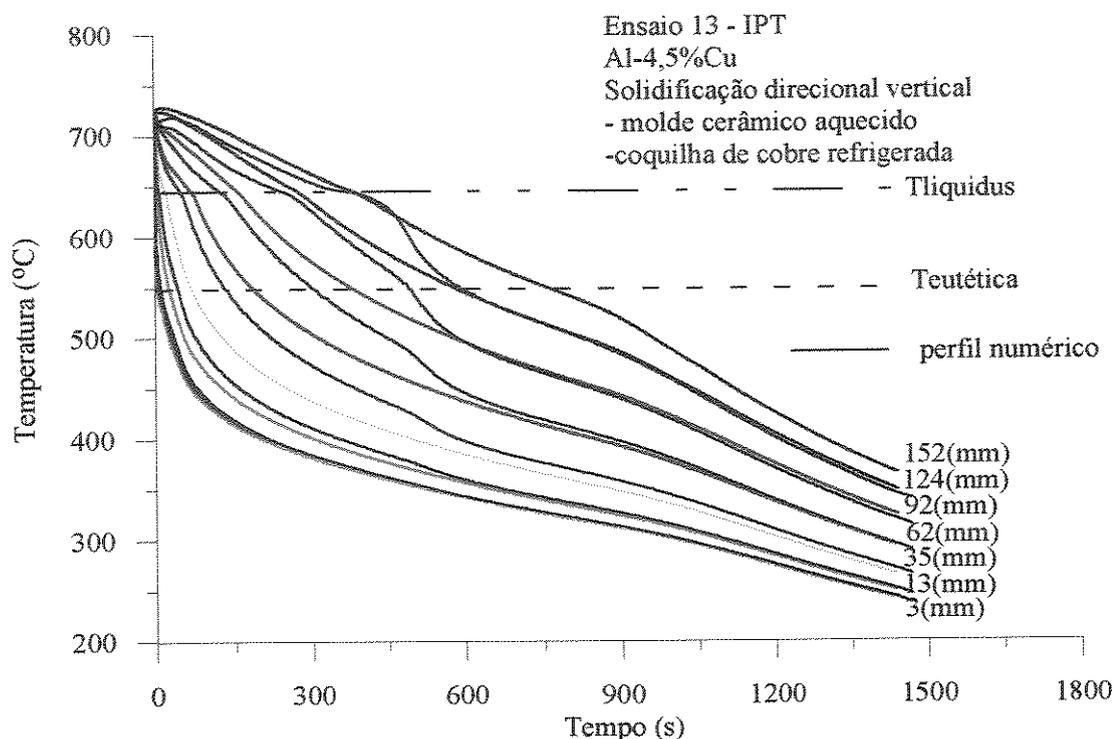


FIGURA 6.12 - Comparação das curvas de resfriamento experimentais com as obtidas do modelo numérico, usando coeficiente de transferência de calor variável com o tempo.

6.4 - Influência das propriedades termofísicas nos perfis de temperatura

Com a determinação dos perfis térmicos utilizando o coeficiente de transferência de calor variável (h_i) houve uma sensível melhora dos resultados, como pode ser visto na FIGURA 6.12. Porém na zona pastosa, que é a região de interesse para a previsão de formação de microporosidades, os perfis numéricos ainda não estão com uma boa concordância em relação aos experimentais. Outros fatores, além da equação de redistribuição de soluto e do coeficiente de transferência de calor (h_i), podem influenciar na determinação precisa dos perfis térmicos, por exemplo as propriedades termofísicas tais como: calor latente de fusão, calor específico (c), condutividade térmica (k), coeficiente de partição (k_0), densidades das fases (ρ), e difusividades (D).

Nesta FIGURA 6.12 pode-se observar também, que para temperaturas acima da temperatura *liquidus* os perfis numéricos não são muito bons, já que no modelo matemático o fluxo de calor não considera a convecção no líquido. Sob este aspecto a melhor maneira de comparar o modelo seria fazer experimentos sem superaquecimento, mas isto não foi possível por razões de preenchimento do molde. Nota-se também que para temperaturas abaixo da

eutética todos os perfis são muito bons, pois nesta região só existe condução térmica, sem transformação de fase, e nestas condições o modelo para esta liga se comporta muito bem. Toda a dificuldade em modelar, se concentra na região da zona pastosa, onde ocorrem as transformações de fase, a perda de calor latente e a redistribuição de soluto.

A utilização de métodos numéricos para simular a solidificação de ligas pode ser considerada bastante precisa na descrição de fenômenos da solidificação. O maior problema, no entanto, é a obtenção de valores confiáveis das propriedades termofísicas das ligas metálicas, e de suas variações com a temperatura. São poucas as ligas metálicas para as quais se encontram na literatura dados suficientes, precisos e adequados para serem utilizados nos cálculos, sendo que muitos destes dados são apresentados somente em ordem de grandeza. Assim boa parte da imprecisão verificada quando se aplica os métodos numéricos, é decorrente da utilização de valores incorretos para as propriedades termofísicas.

Como já foi citado anteriormente a liga Al-4,5%Cu foi escolhida por possuir as propriedades bem difundidas. Entretanto após uma análise detalhada notou-se que existe, mesmo para esta liga, uma certa variação nestas propriedades conforme pode vista na ANEXO 2 e nas FIGURAS 6.13 e 6.14.

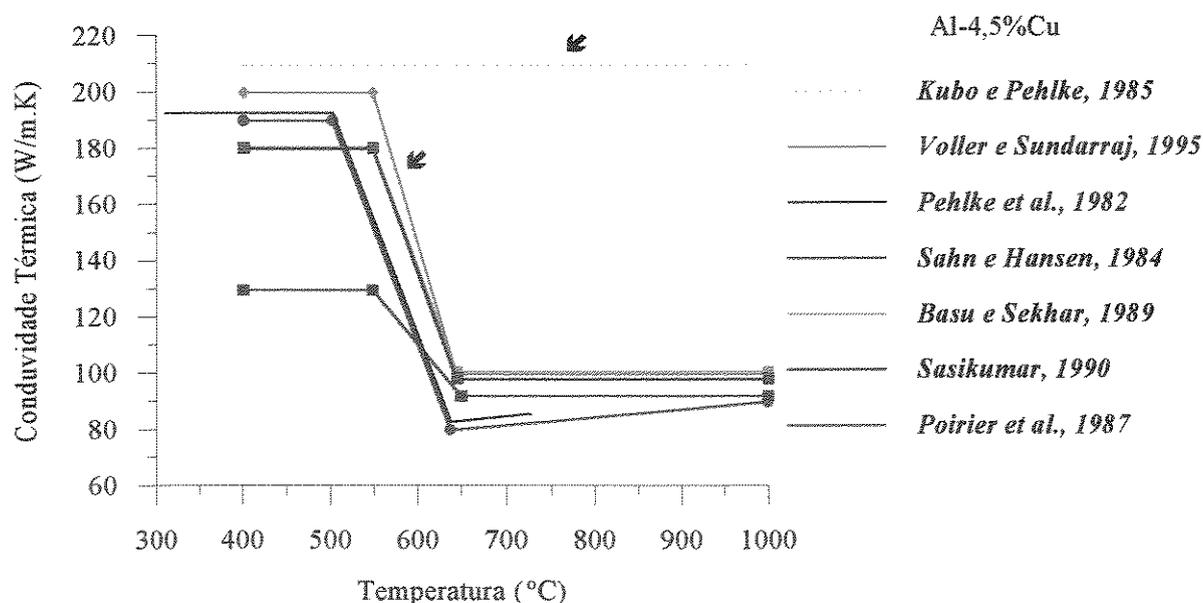


FIGURA 6.13 - Diferentes valores para a condutividade térmica da liga Al-4,5%Cu encontrados na literatura.

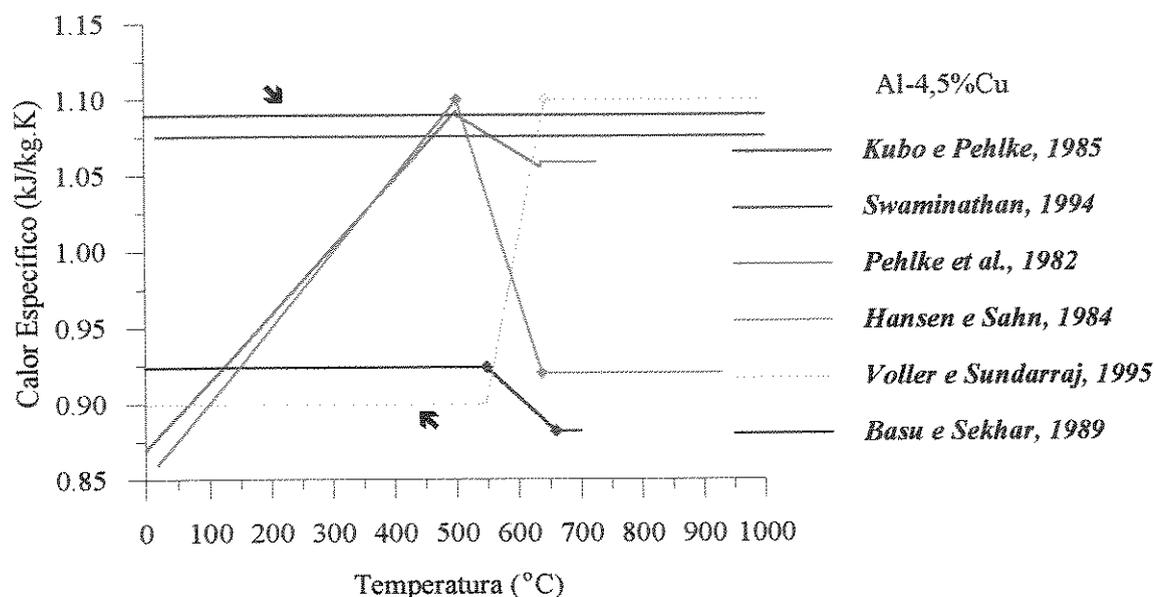


FIGURA 6.14 - Diferentes valores para o calor específico da liga Al-4,5%Cu encontrados na literatura.

Com o propósito de confrontar estas propriedades foi feita uma análise por DTA (UFSCar), para uma posição de aproximadamente 56 mm de distância da interface metal/coquilha, e os resultados estão no ANEXO 3 (FIGURAS A.1 e A.2). Observa-se na FIGURA A1 que o calor específico é aproximadamente constante no estado sólido e no estado líquido.

Com objetivo de verificar a sensibilidade dos perfis às propriedades térmicas, algumas delas foram testadas, através do programa, e os perfis numéricos de temperatura obtidos comparados com experimentais. Foram feitas inúmeras simulações combinando as propriedades no ANEXO 2. Na FIGURA 6.15 são apresentadas, de maneira sucinta, a influência das propriedades termofísicas na precisão dos resultados do modelo numérico, para um determinado ponto na peça a 92 mm da interface metal/coquilha. Adotando-se a densidade como sendo $\rho_{sol} = 2520 \text{ kg/m}^3$ e $\rho_{liq} = 2380 \text{ kg/m}^3$ e o coeficiente de partição $k_{Cu} = 0,173$ (Kubo e Pehlke, 1985), e assumindo que, inicialmente, os valores de condutividade térmica e do calor específico variam linearmente com a temperatura dentro da zona pastosa. A condutividade térmica (k), para uma determinada temperatura é dada por:

$$k = k^{sol} \quad T_{sol} \geq T \quad (6.5)$$

$$k = k^{sol} + (T - T_{liq}) \cdot \left(\frac{k^{liq} - k^{sol}}{T_{sol} - T_{liq}} \right) \quad T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \quad (6.6)$$

$$k = k^{liq} \quad T \geq T_{liq} \quad (6.7)$$

Onde k^{sol} e k^{liq} condutividade térmica nas fases sólida e líquida, em W/m.K

T_{sol} e T_{liq} são as temperaturas *solidus* e *liquidus*, em °C

E as densidades das fases sólida e líquida, em função da temperatura:

$$\rho = \rho_{sol} \quad T_{sol} \geq T \quad (6.8)$$

$$\rho = \rho_{sol} + (T - T_{liq}) \cdot \left(\frac{\rho_{sol} - \rho_{liq}}{T_{sol} - T_{liq}} \right) \cdot \rho_{liq} \quad T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \quad (6.9)$$

$$\rho = \rho_{liq} \quad T \geq T_{liq} \quad (6.10)$$

O calor específico volumétrico (c_{vol}) para uma determinada temperatura é dado por:

$$c_{vol} = c_{sol} \cdot \rho_{sol} \quad T_{sol} \geq T \quad (6.11)$$

$$c_{vol} = c_{sol} \cdot \rho_{sol} + (T - T_{liq}) \cdot \left(\frac{c_p^{liq} - c_p^{sol}}{T_{sol} - T_{liq}} \right) \cdot \rho_{liq} \quad T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \quad (6.12)$$

$$c_{vol} = c_{sol} \cdot \rho_{liq} \quad T \geq T_{liq} \quad (6.13)$$

Onde c_{vol} = calor específico volumétrico, em J/m³

c_{sol} e c_{liq} são os calores específicos das fases sólida e líquida em J/kg.K

ρ_{sol} e ρ_{liq} são as densidades das fases sólida e líquida, em kg/m³

Em primeiro lugar testou-se dois valores extremos encontrados na literatura para o calor latente de fusão (L_f), ANEXO 2 (📄). Observando-se a FIGURA 6.15 (a) vimos que quanto menor o calor latente de fusão menores são as temperaturas, e mais próximo do perfil experimental. Este valor de calor latente será usado nas próximas simulações.

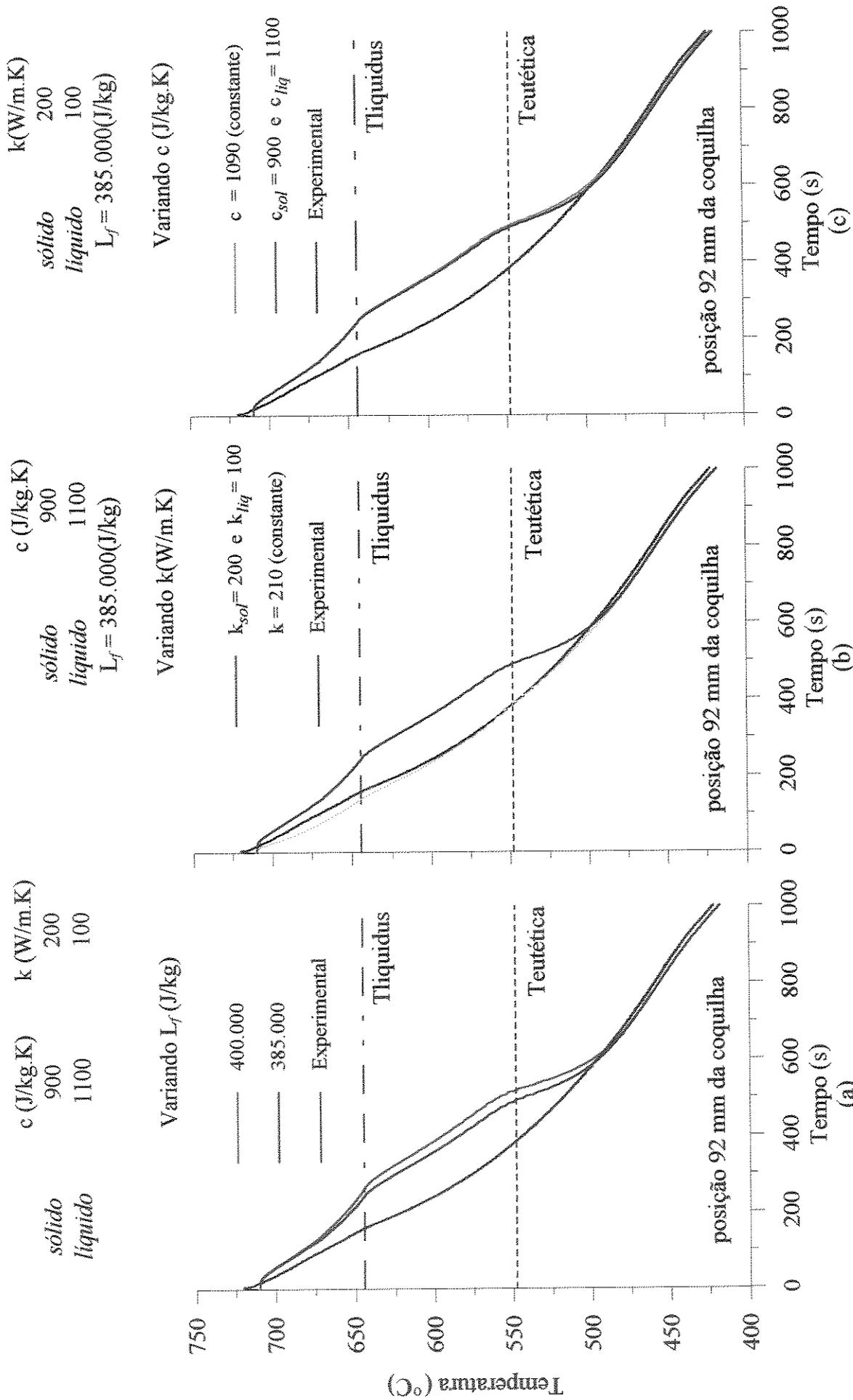


FIGURA 6.15 - Influência das propriedades termofísicas da liga Al-4,5%Cu nos perfis de numéricos de temperatura, utilizando a equação de Scheil.

Na FIGURA 6.15 (b) são apresentadas as variações provocadas no perfil com a condutividade térmica (k), conforme FIGURA 6.13 (↙). As ligas de alumínio tem alta difusividade térmica quando comparada com outros metais, como consequência a variação dos perfis com esta propriedade é grande. Este alto valor de condutividade ($k = 210 \text{ W/m.K}$), que é constante mesmo para a fase líquida, fez com que os efeitos do superaquecimento e da convecção no líquido fossem minimizados. Com isto o acordo entre os perfis experimentais e os numéricos são excelentes.

Variou-se também o calor específico (c_p), conforme FIGURA 6.14 (↙), e os resultados do modelo para os perfis de temperatura foram praticamente iguais, com pode ser visto FIGURA 6.15 (c). O que demonstra que apesar desta propriedade possuir uma grande variação nos dados encontrados na literatura, a sua mudança isolada dentro do modelo, apresenta pouca influência nos perfis numéricos para esta liga nas condições deste trabalho.

Alterna-se agora o modo de computar as variações do calor específico e da condutividade térmica na zona pastosa, isto é, a variação destas propriedades passa de uma função linear com a temperatura, para uma variação em função da fração de sólido, conhecida como Regra da Mistura, dessa forma a condutividade térmica (k) é dada por (*Ruan et al, 1982; Bennone e Incropera, 1987; Flood e Hunt, 1987; Chiou e Tsai, 1990; Voller e Swaminatham, 1991; Chiang e Tsai, 1992; Hoseon e Viskanta, 1992; Voller e Sundarraj, 1995*).

$$k = k^{sol} \quad T_{sol} \geq T \quad (6.14)$$

$$k = k^{sol} \cdot f_{sol} + k^{liq} \cdot f_{liq} \quad T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \quad (6.15)$$

$$k = k^{liq} \quad T \geq T_{liq} \quad (6.16)$$

Onde k^{sol} e k^{liq} são as condutividades térmicas nas fases sólida e líquida, em W/m.K

f_{sol} e f_{liq} são as frações sólida e líquida

A densidade das fases sólida e líquida passam a ser dadas por (*Ruan et al., 1982; Prescott e Incropera, 1991*):

$$\rho = \rho_{sol} \quad T_{sol} \geq T \quad (6.17)$$

$$\rho = f_{sol} \cdot \rho_{sol} + f_{liq} \cdot \rho_{liq} \quad T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \quad (6.18)$$

$$\rho = \rho_{liq} \quad T \geq T_{liq} \quad (6.19)$$

O calor específico volumétrico (c_{vol}) pela regra da mistura passa a ser dado por:

$$c_{vol} = c_{sol} \cdot \rho_{sol} \quad T_{sol} \geq T \quad (6.20)$$

$$c_{vol} = c_{sol} \cdot f_{sol} \cdot \rho_{sol} + c_p^{liq} \cdot f_{liq} \cdot \rho_{liq} \quad T_{sol} \leq T \leq T_{liq} \quad (6.21)$$

$$c_{vol} = c_{liq} \cdot \rho_{liq} \quad T \geq T_{liq} \quad (6.22)$$

Onde c_{vol} = calor específico volumétrico, em J/m³

c_{sol} e c_{liq} são os calores específicos das fases sólida e líquida em J/kg.K

ρ_{sol} e ρ_{liq} são as densidades das fases sólida e líquida, em kg/m³

Na FIGURA 6.16 (a) apresenta-se um exemplo da variação da condutividade térmica e do calor específico em função da temperatura e da fração de sólido, podendo-se observar uma sensível diferença.

Na FIGURA 6.16 (b) são apresentados os perfis de temperatura obtidos com o modelo numérico com estas duas formas de variação da condutividade térmica e o calor específico. Nota-se que a variação com a fração solidificada tem um melhor acordo com os dados experimentais, isto acontece, também, devido ao aumento da condutividade térmica (k).

Variando as densidades das fases sólida e líquida, para os extremos do ANEXO 2, não provocou diferenças sensíveis nos perfis de temperatura, para esta liga.

Em seguida é apresentada novamente a FIGURA 6.12, só que agora com os perfis de temperatura sendo calculados utilizando-se a regra da mistura. Pode-se observar que houve uma melhor concordância entre os perfis obtidos através do modelo numérico e os experimentais.

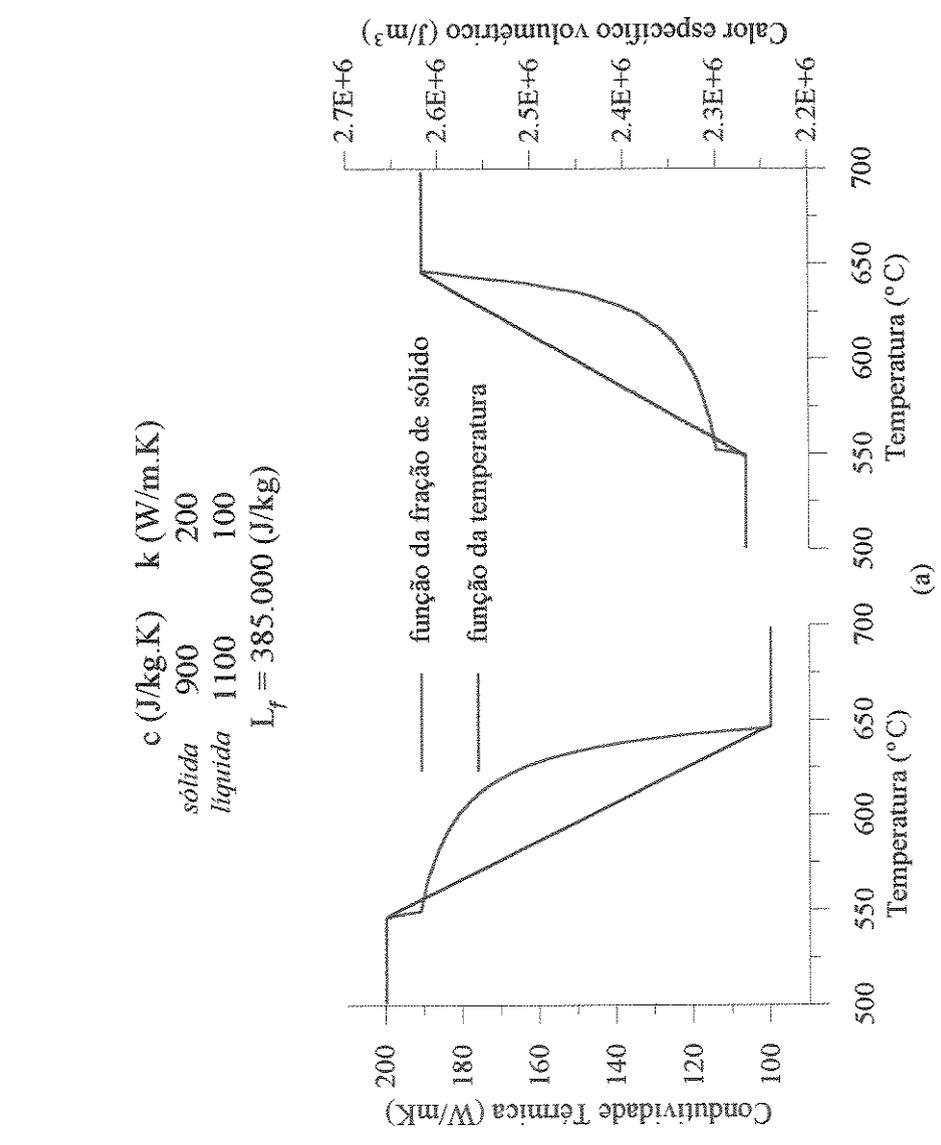
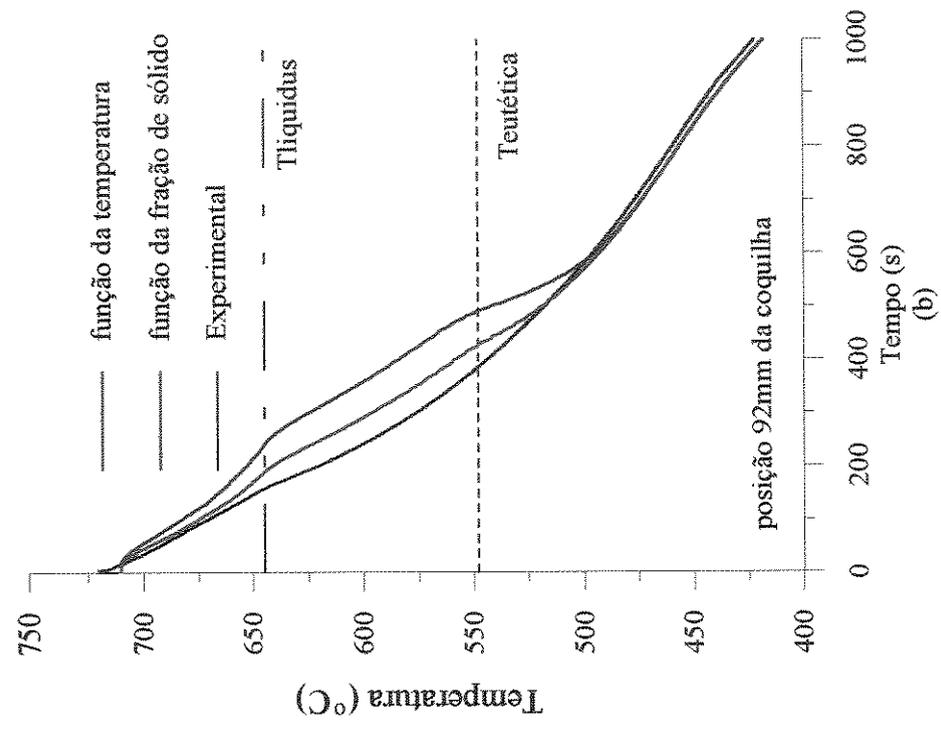


FIGURA 6.16 - Influência da forma de variação das propriedades termofísicas, condutibilidade térmica (k) e calor específico (c), dentro da zona pastosa nos perfis de temperatura, utilizando a equação de *Scheil*, e comparadas com o perfil experimental de temperatura.

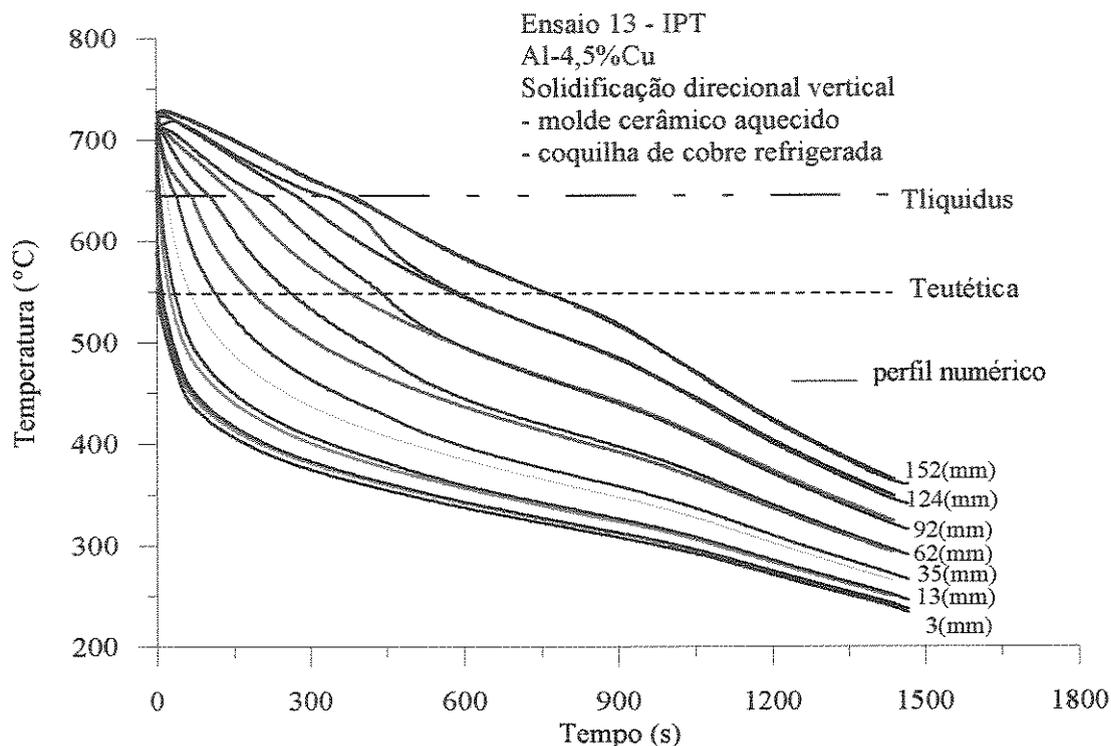


FIGURA 6.12 (modificada) - Comparação das curvas de resfriamento experimentais com as obtidas do modelo numérico, usando coeficiente de transferência de calor variável com o tempo e propriedades termofísicas dentro da zona pastosa em função da fração de sólido.

Empregando-se as propriedades termofísicas variando conforme a regra da mistura, a FIGURA 6.17 mostra a variação da fração de sólido com o tempo, obtida com o modelo para uma dada posição (11,1cm da coquilha do Ensaio 15), juntamente com os perfis de temperatura teórico e experimental que comprovam a precisão do modelo.

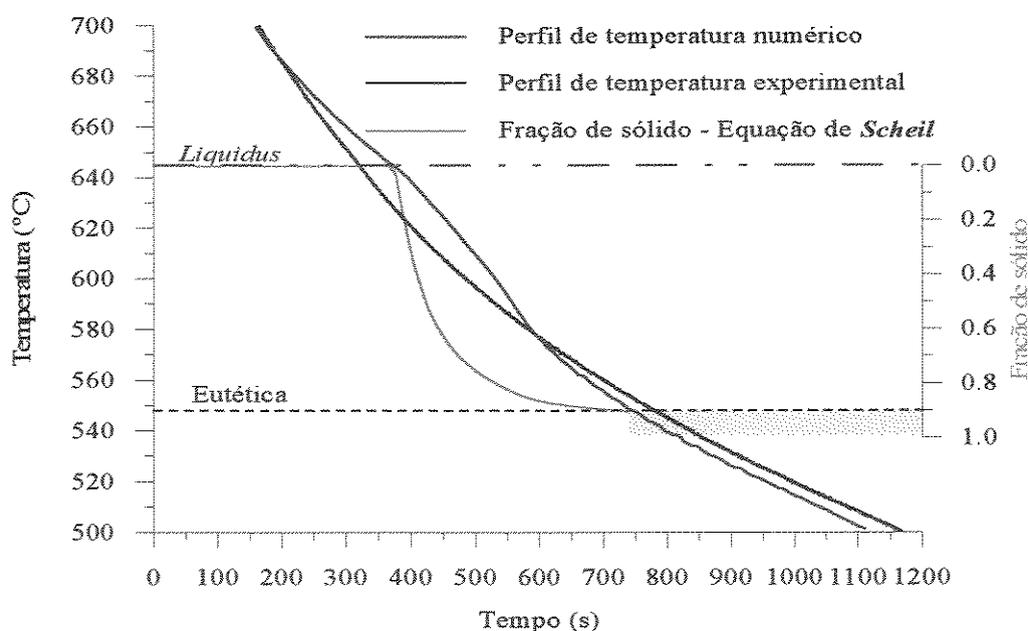


FIGURA 6.17 - Variação da temperatura experimental e numérica e da fração sólida (equação de Scheil) com o tempo para uma posição 11,1cm distante da coquilha de cobre refrigerada. (a fração eutética hachurada se transforma isotermicamente)

Os dados experimentais e simulações numéricas apresentados a partir de deste ponto referem-se ao Ensaio 15, visto que neste ensaio obteve-se os perfis de temperatura para todos os termopares, medidas do teor de hidrogênio, uma estrutura colunar em grande parte da peça, composição química correta, funcionamento adequado da coquilha de cobre refrigerada e não ocorreu problemas de macrorrechupes.

Na FIGURA 6.18 na parte superior são apresentadas as curvas de velocidade da frente *liquidus* obtidas numericamente comparadas com os dados obtidos experimentais. Na parte central são apresentados os gradientes térmicos, comparados com os obtidos experimentalmente. Na parte inferior são mostradas as taxas de resfriamento calculadas pelo modelo e as obtidas a partir dos perfis térmicos experimentais.

Na determinação experimental dos parâmetros gradiente térmico da frente *liquidus* e da velocidade avanço desta frente, empregou-se as seguintes equações, ver FIGURA 6.2 (Pan, Lin e Loper Jr., 1990; Suri et al., 1994; Laurent e Rigaut, 1992):

$$G_{exp} = \frac{T_{liq}^{i+1} - T_{liq}^i}{\Delta x} \quad (6.23)$$

Onde: T_{liq}^i = temperatura *liquidus* numa posição i , °C

T_{liq}^{i+1} = temperatura do termopar subsequente $i+1$ no mesmo instante, °C

Δx = distância entre dois termopares adjacentes, m

E a velocidade da frente *liquidus*, foi determinada com a equação:

$$V_{exp} = \frac{\Delta x}{t_{liq}^{i+1} - t_{liq}^i} \quad (6.24)$$

Onde: t_{liq}^{i+1} = tempo decorrido até a passagem da isoterma *liquidus* numa posição i , em s

t_{liq}^i = tempo decorrido até a passagem da isoterma *liquidus* no termopar seguinte, em s

Sendo que estas temperaturas e tempos foram adquiridos nos arquivos oriundos do sistema de aquisição de dados, que guardaram 2 pontos por segundo.

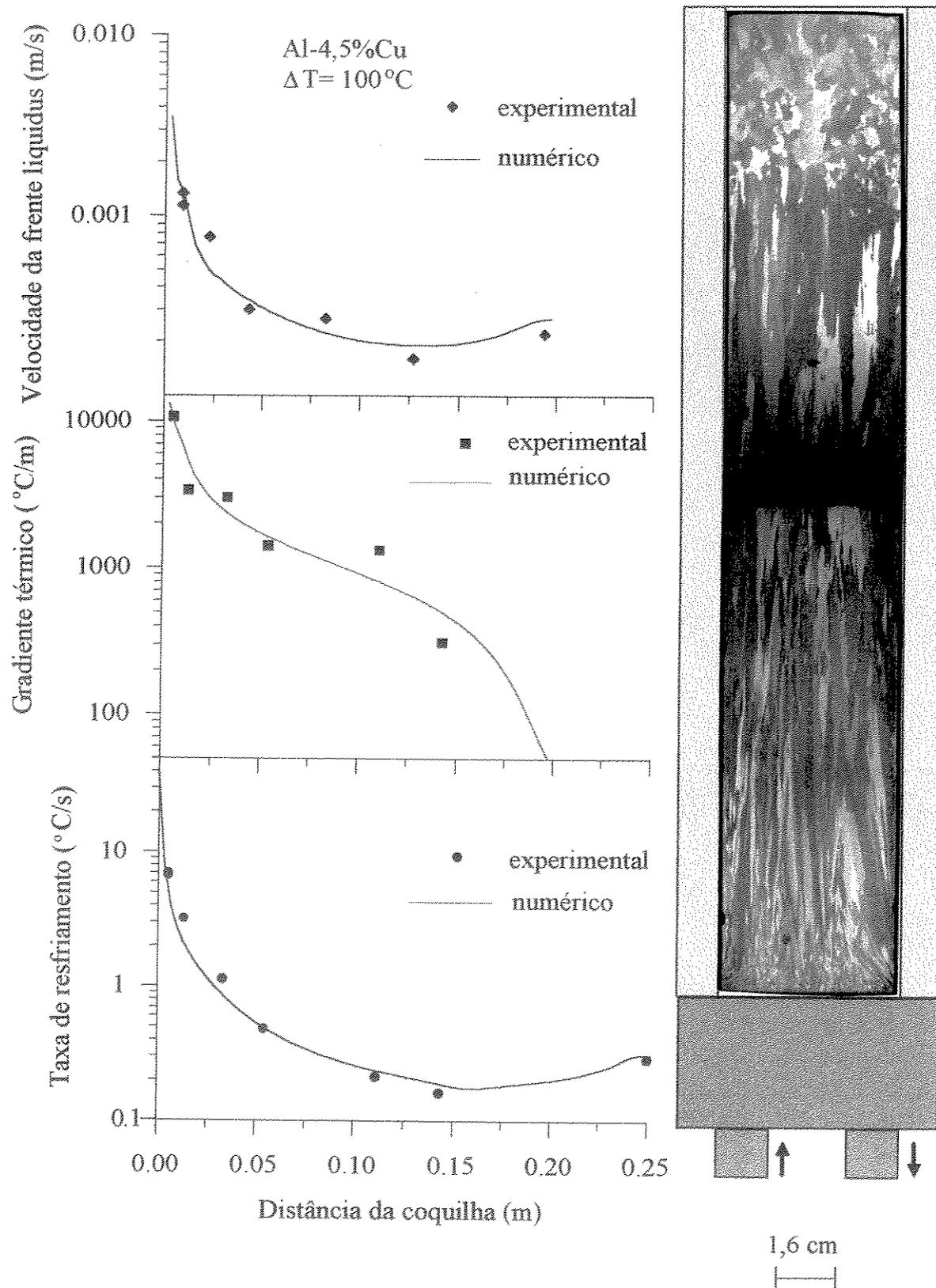


FIGURA 6.18 - Parâmetros térmicos calculados numericamente acompanhados dos dados experimentais em função da distância da coquilha. Macrografia da liga Al-4,5%Cu solidificada direcionalmente, através de um molde cerâmico vertical aquecido e uma coquilha de cobre na parte inferior do molde. Dimensões 250 mm de altura x 40 mm de diâmetro. Ataque Keller.

Pathak e Prabhakar, 1984 e Pan, Chiou e Liao, 1991 asseguram que a primeira condição para se obter fundidos com qualidade, é que se estabeleça solidificação direcional na direção do alimentador. Uma inclinação positiva da isoterma *solidus* durante todo o processo de solidificação, quando são plotados conjuntamente os valores experimentais da posição das isotermas *solidus* em função do tempo, para as regiões unidirecional e equiaxial, equivale a presença de solidificação direcional no fundido. Colocando em termos de uma equação temos que em qualquer instante t , a derivada da isoterma *solidus* deve ser positiva, ou seja:

$$\frac{d(ds)}{dt} \geq 0 \quad (6.25)$$

A extensão de um fundido com solidificação direcional, pode ser estimada da natureza da isoterma *solidus*. Além disso, quando a inclinação é muito leve, indica que longos tempos são necessários para a alimentação interdendrítica durante os últimos estágios da solidificação. E por outro lado, uma inversão, isto é, uma inclinação negativa da isoterma *solidus* indica ausência de solidificação direcional. Esta derivada corresponde numericamente a velocidade da isoterma *solidus*, aplicando estas considerações às condições do ENSAIO 15, temos que:

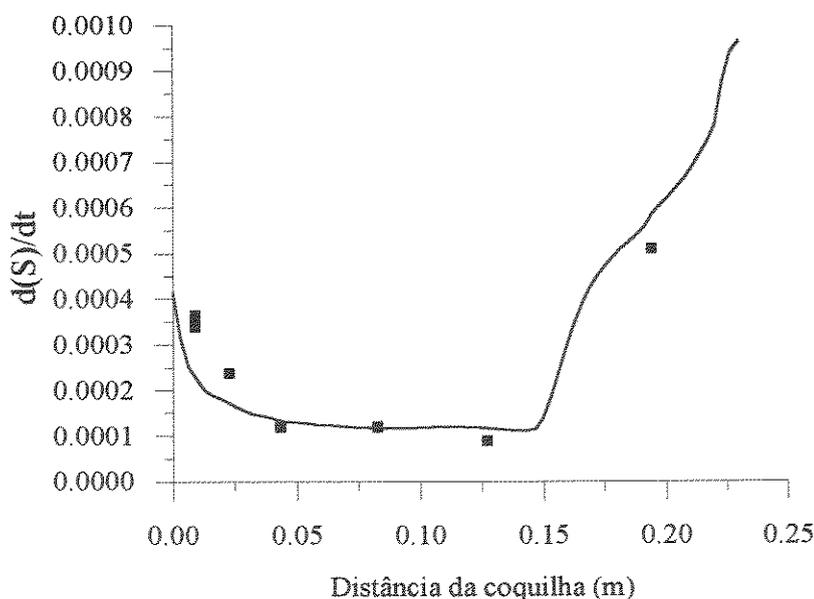


FIGURA 6.19 - Primeira derivada da isoterma *solidus* em função da distância da coquilha para a determinação da extensão da solidificação direcional do ENSAIO 15.

A FIGURA 6.19 mostra que durante aproximadamente 1350s a solidificação apresentou condições de direcionalidade, isto equivale a cerca de 220mm, que é quase o comprimento de zona colunar apresentado na FIGURA 6.17.

A direcionalidade também foi constatada através dos perfis de temperatura no metal e no molde em três posições (centro - interface e molde) em duas alturas diferentes conforme FIGURA 6.20 a seguir:

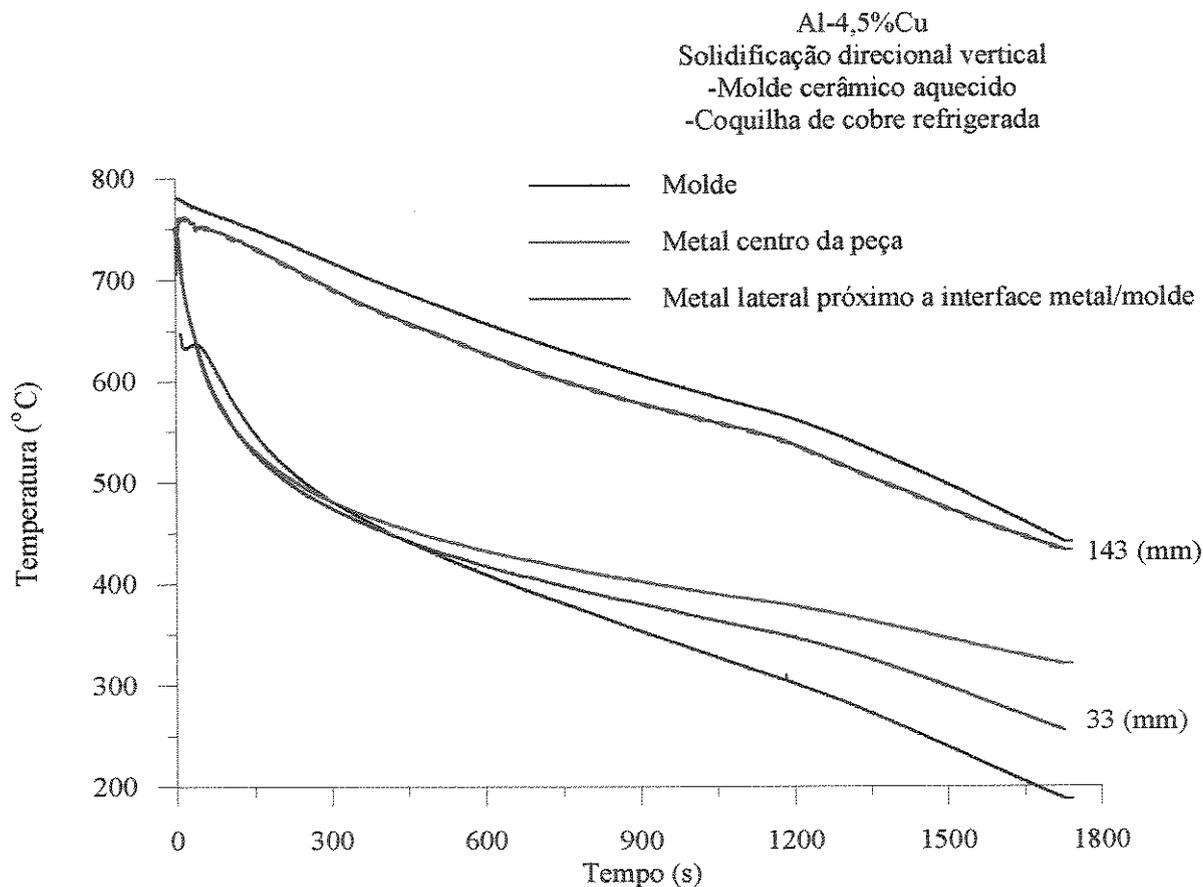


FIGURA 6.20 - Perfil de temperatura no metal e no molde para duas alturas diferentes.

Na FIGURA 6.20 podemos notar que para a posição 33 mm da interface metal/coquilha o molde perde calor, mas como pode se observar a temperatura é menor que 548°C. Neste caso como a liga já está solidificada, isto acaba ajudando na extração de calor, e por consequência na direcionalidade do processo. Para a posição 143 mm distante da interface metal/coquilha o molde se mantém aquecido durante todo o processo de solidificação, sem perdas para as laterais e com isto garantindo a solidificação direcional por quase toda extensão da peça.

A FIGURA 6.21 mostra as curvas numéricas para as posições das isothermas *liquidus* e *solidus* e o tempo local de solidificação comparadas com os dados experimentais obtidos no Ensaio 15.

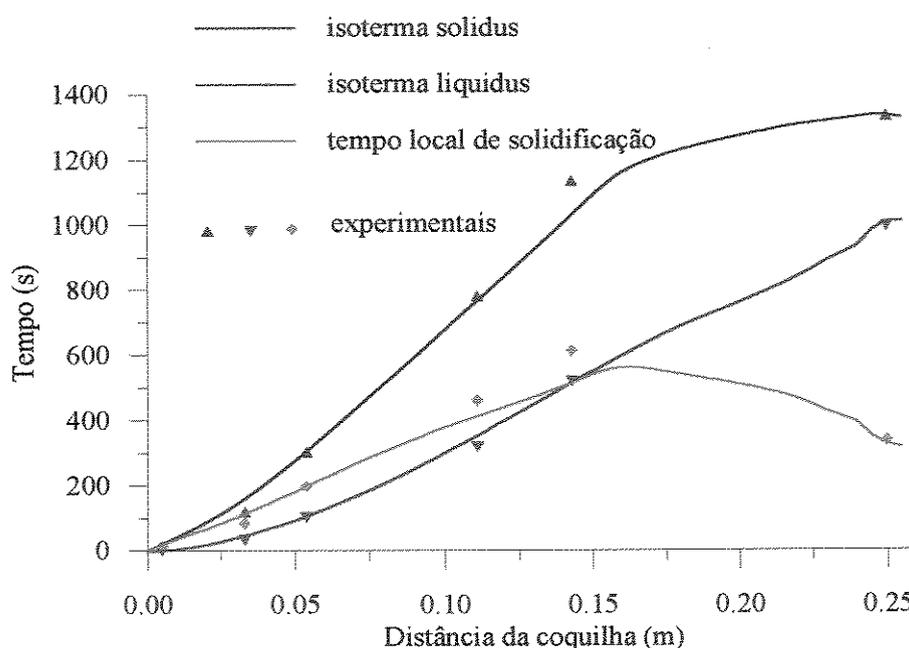


FIGURA 6.21 - Comparação entre as curvas numéricas e experimentais das posições das isothermas solidus e liquidus e do tempo local de soldificação - Ensaio 15.

As correlações entre os parâmetros térmicos experimentais e os resultados do modelo numérico apresentadas anteriormente podem ser consideradas muito boas. As eventuais divergências que apareceram em alguns pontos podem ser atribuídas a erros de medidas (entre dois termopares consecutivos), e em alguns casos decorrentes das aproximações próprias da modelagem e de imprecisões nos valores das propriedades termofísicas.

6.5 - Modo de solidificação da liga Al-4,5%Cu

A solidificação de ligas metálicas corresponde, na prática, a um fenômeno de não-equilíbrio. A ocorrência de rejeição de soluto à frente da interface sólido-líquido, leva a formação de um gradiente de composição na estrutura. A estrutura resultante, quimicamente heterogênea, quase sempre, difere da prevista pelo diagrama de equilíbrio correspondente, obtendo-se regiões com concentrações menores ou maiores que o valor nominal da liga em questão.

As heterogeneidades de composição química, normalmente encontradas nas estruturas brutas de solidificação de ligas metálicas, é dada a denominação de segregação. Surgem como resultado da diferença de solubilidade de elementos de liga no metal líquido e sólido, e da redistribuição heterogênea de soluto durante a solidificação. A segregação de soluto se divide em macro e microsegregação, em função das diferenças de composição química, serem de longo ou curto alcance. A segregação resultante da solidificação dendrítica propicia o zonamento de composição ('*coring*'). Nos sistemas eutéticos por exemplo, a ocorrência de microsegregação pode causar a precipitação do composto eutético em ligas cuja composição química nominal, segundo o diagrama de equilíbrio, não ocorreria (*Flemings, 1974*).

Antes da análise dos resultados dos parâmetros microestruturais obtidos neste trabalho, faz-se-á uma breve revisão do modo de solidificação da liga Al-4,5%Cu.

No diagrama parcial de fases das ligas Al-Cu apresentado na ANEXO 4 destaca-se a composição nominal da liga empregada neste trabalho (4,5%). Acompanhando-se o resfriamento em condições de equilíbrio da liga, a partir do estado líquido, observa-se que em 646°C inicia-se a formação de dendritas da fase sólida α , rica em alumínio. Havendo rejeição de soluto (Cu) para a fase líquida. Ao atingir 561°C a solidificação conclui-se, formando-se apenas fase α . Entretanto, devido às condições de resfriamento empregadas, a solidificação ocorre fora do equilíbrio, havendo, assim o surgimento da estrutura eutética: $CuAl_2$ em 548°C. No estado final observa-se uma estrutura formada de dendritas primárias de fase α (com até 5,65% Cu) e a estrutura eutética ($\alpha + CuAl_2$ com 53,5%Cu) nos contornos da fase primária, conforme apresentam as micrografias das FIGURAS 6.22 e 6.23.

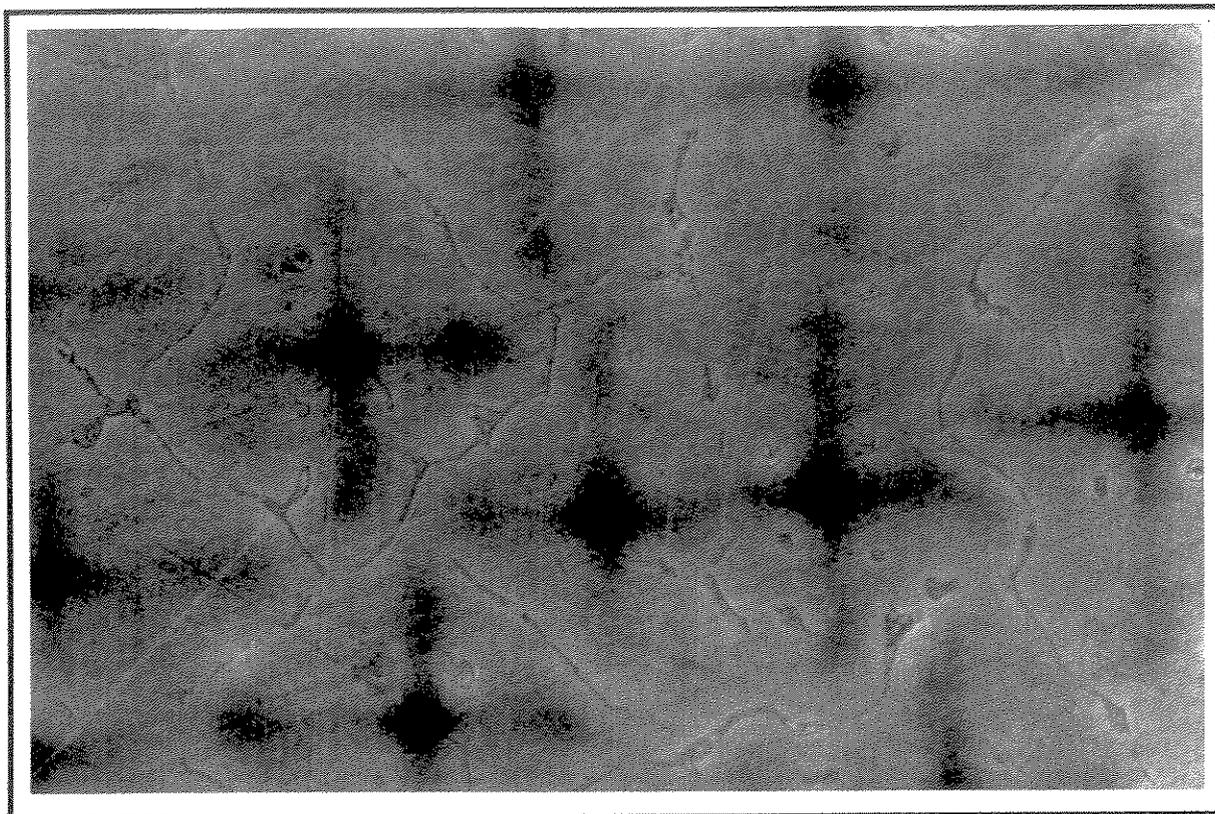


FIGURA 6.22 - Micrografia da liga Al-4,5%Cu solidificação direcional.
Corte transversal. Ataque 'especial'. Aumento 200x.

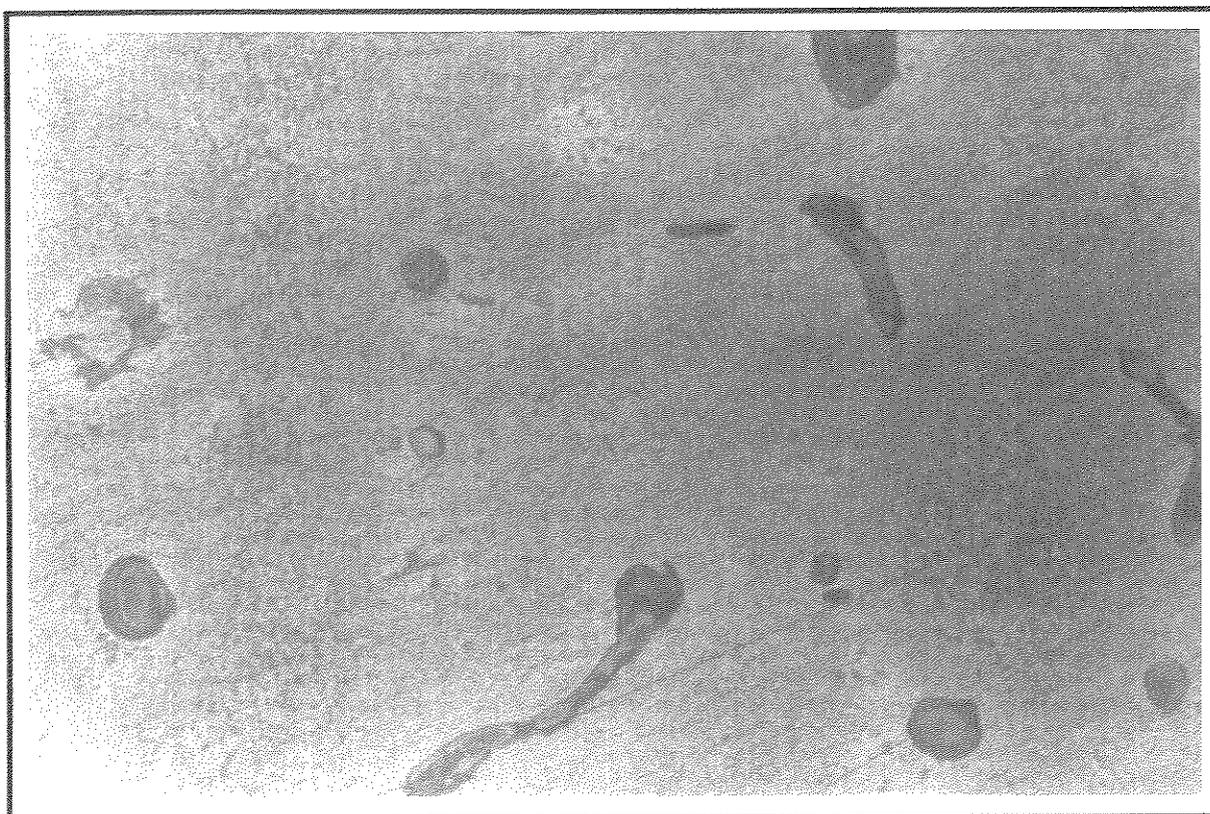
50 μ m

FIGURA 6.23 - Micrografia da liga Al-4,5%Cu solidificada direcionalmente.
Corte transversal. Ataque 'especial'. Aumento 800x.

12,5 μ m

Pode-se notar na FIGURA 6.24 que, embora as cores sejam relativas, elas revelam o perfil de composição entre o centro das dendritas e a região interdendrítica, onde é possível observar a microsegregação e o zonamento.



FIGURA 6.24 - Micrografia Al-4,5%Cu solidificação direcional, corte transversal. Ataque 'especial'. Aumento 250x.

Com objetivo de verificar a variação de microsegregação de cobre na liga, foi feita microanálise de amostras obtidas em diferentes posições. As microanálises foram feitas ao longo de linhas, entre dois contornos de grão. Obtendo-se perfis de concentração de cobre em função da distância.

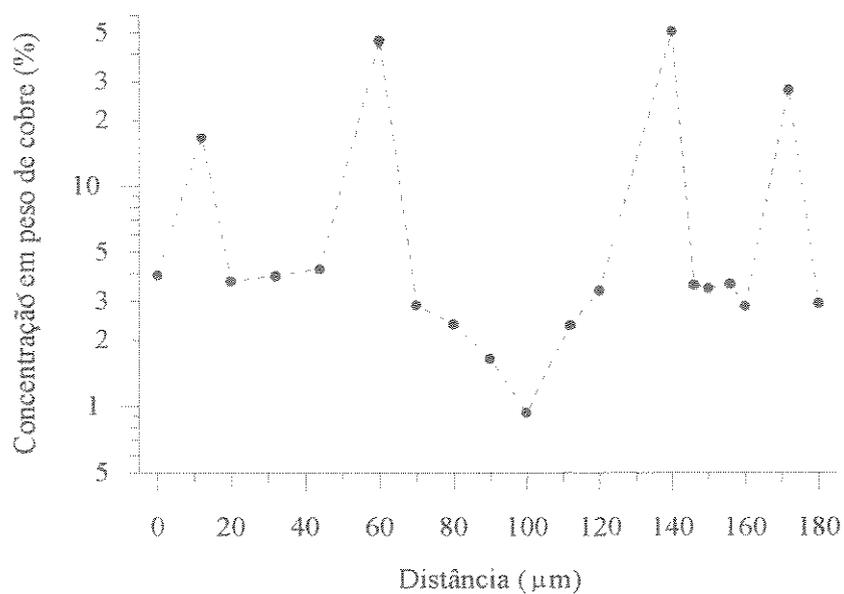
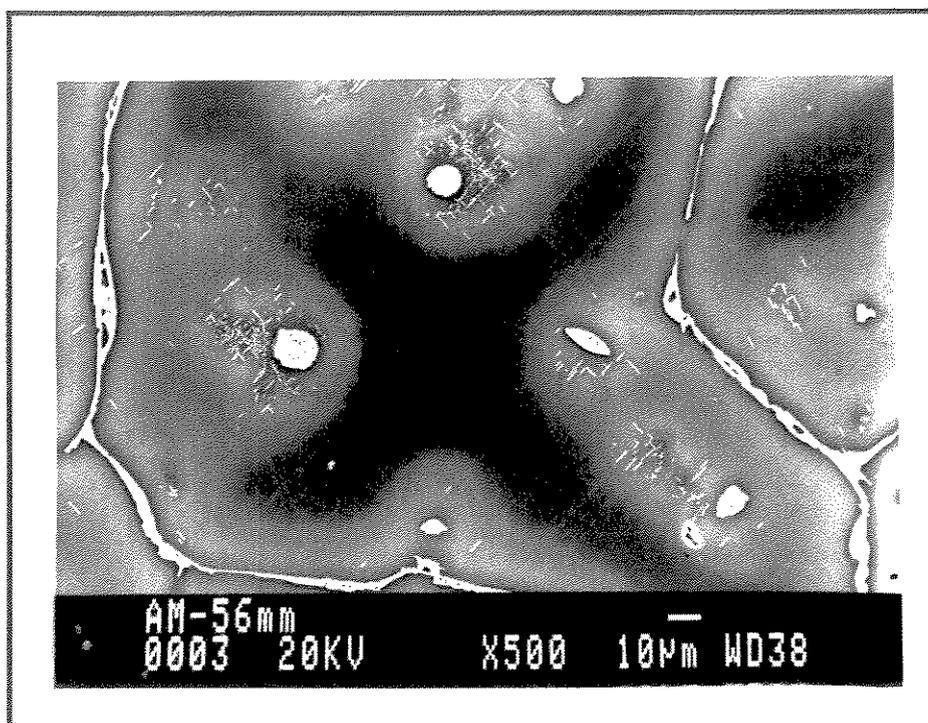


FIGURA 6.25 - Micrografia da amostra da liga Al-4,5%Cu, distante 56 mm da interface metal/coquilha. Corte transversal, imagem obtida com microscópio eletrônico de varedura (MEV). Na parte inferior perfil de concentração de cobre na liga.

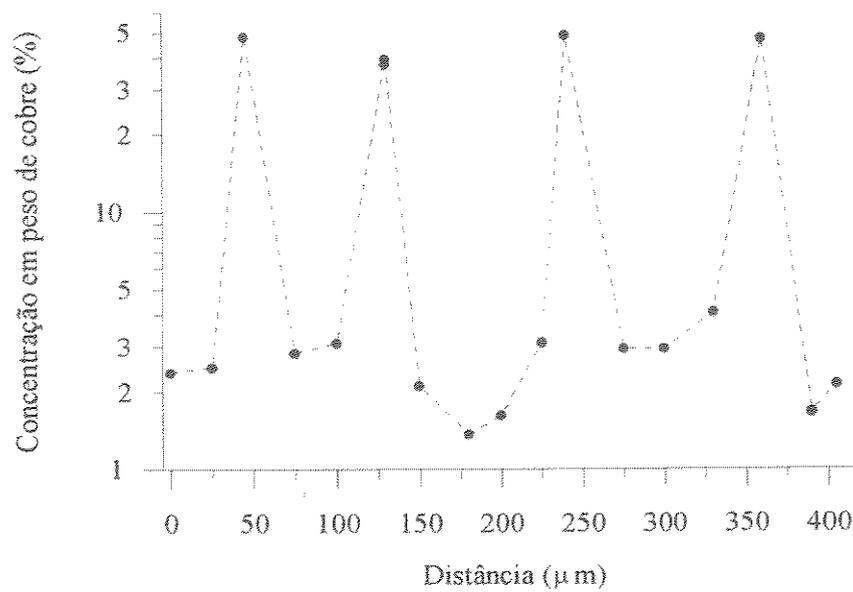
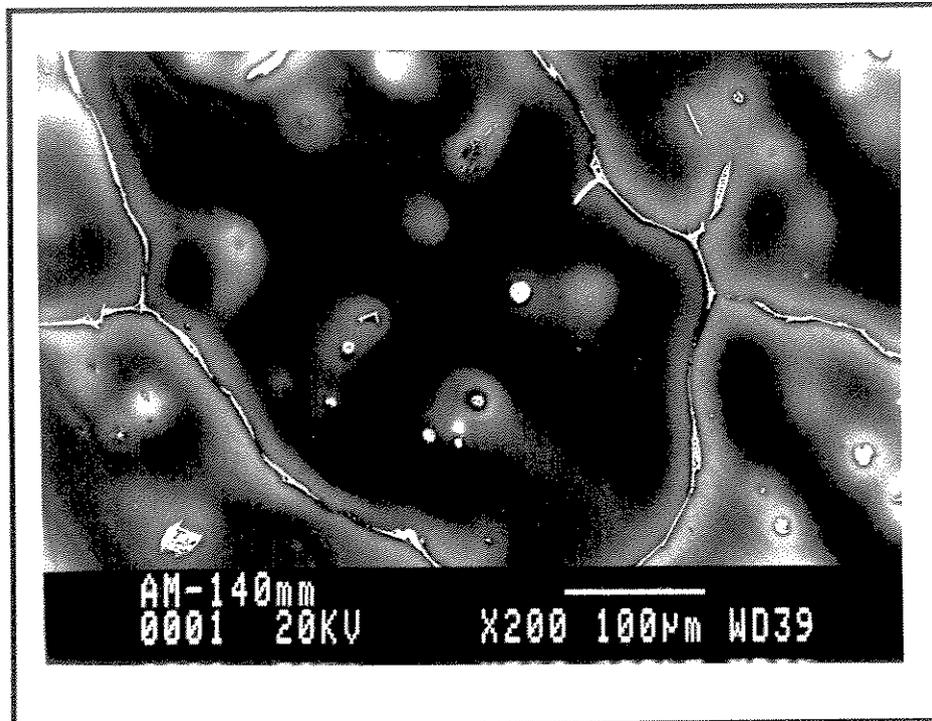


FIGURA 6.26 - Micrografia da amostra da liga Al-4,5%Cu, distante 140 mm da interface metal/coquilha. Corte transversal, imagem obtida com microscópio eletrônico de varedura (MEV). Na parte inferior perfil de concentração de cobre na liga.

Na FIGURA 6.27 são apresentados os perfis de concentração de cobre nas fases sólida e líquida, mostrando a formação de cerca de 9% de fase eutética em 548°C, utilizando-se a equação de *Scheil*.

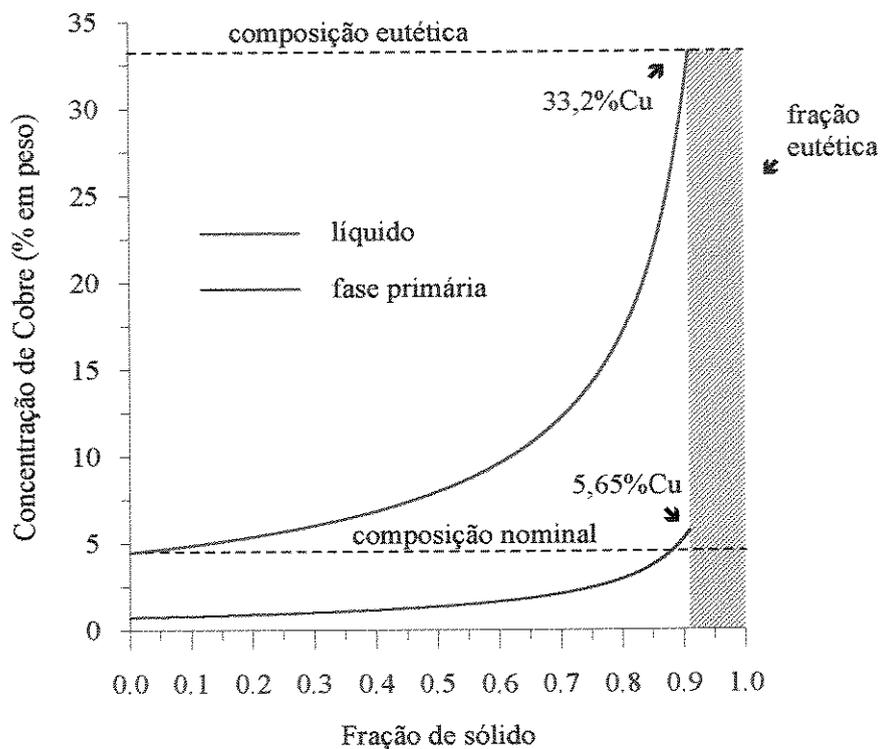


FIGURA 6.27 - Variação da concentração de cobre para a liga Al-4,5%Cu, para as fases de sólido e de líquido, previstas pelo modelo numérico usando a equação de *Scheil*.

6.6 - Parâmetros estruturais

O crescimento dendrítico é a forma mais comum encontrada em materiais fundidos, e o grau de refinamento das dendritas influencia diretamente as propriedades mecânicas do fundido (*Okamoto e Kishitake, 1975*). Estas estruturas formam-se com um teor de soluto muito diferente da média da liga. Essa diferença da concentração do centro das dendritas para a região interdendrítica é causada pela diferença de solubilidade entre as fases líquida e sólida, e é conhecida como microsegregação. Esta característica tem efeito direto nos tempos de homogeneização (*Prates e Davies, 1978*).

Como a microestrutura tem influência direta nas propriedades do fundido, é conveniente que um modelo matemático para solidificação permita uma previsão microestrutural consistente e precisa. Principalmente para o caso da previsão de microporosidades, existe a necessidade de se caracterizar muito bem a estrutura dendrítica durante a solidificação, pois posteriormente ela será utilizada no cálculo da permeabilidade e também para estimar o raio da bolha de gás na determinação da pressão devido à tensão superficial gás/metal.

Para a previsão microestrutural existem basicamente dois tipos de modelos os empíricos, fundamentados exclusivamente em resultados experimentais, e os teóricos, baseados nos parâmetros térmicos e em relações geométricas.

6.6.1 - Espaçamento interdendrítico primário (λ_1)

O espaçamento primário e o arranjo da microestrutura estão entre os parâmetros metalúrgicos mais importantes e têm sido largamente estudado nas últimas três décadas, principalmente para o caso de ligas solidificadas direcionalmente.

• *Modelos empíricos para previsão do espaçamento primário*

Estudos sobre solidificação direcional mostram que o espaçamento primário decresce com o aumento do gradiente térmico e ou da taxa de crescimento (*Lixin e Geying, 1987*), ou seja:

$$\lambda_1 = K G_{liq}^{-a} V_{liq}^{-b} \quad (6.26)$$

onde: G_{liq} = gradiente térmico na ponta da dendrita

V_{liq} = velocidade de avanço da isoterma *liquidus* ou da ponta da dendrita

Sendo que K, a, b são constantes que dependem da liga. Em *Han e Trivedi, 1994* e *Esaka, 1986* são encontrados alguns destes valores para várias ligas, determinados por diferentes autores. Para ligas Al-Cu alguns valores experimentais têm sido propostos na literatura.

Para a liga Al-4,4%Cu *Young e Kirkwood, 1975* propuseram que:

$$\lambda_1^{Young} = 3,05 \times 10^3 G_{liq}^{-0,50} V_{liq}^{-0,36} \quad (6.27)$$

Onde: λ_1^{Young} = espaçamento dendrítico primário, μm

G_{liq} = gradiente térmico da ponta das dendrita, $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$

V_{liq} = velocidade da ponta da dendrita, $\mu\text{m}/\text{s}$.

Utilizando os dados experimentais para o espaçamento primário de *McCartney e Hunt, 1981*, para a liga Al-6%Cu, foi obtida a seguinte expressão baseada em regressão multilinear (*Poirier et al., 1987*):

$$\lambda_1^{McCartney} = 359 G_{liq}^{-0,474} V_{liq}^{-0,31} \quad (6.28)$$

Onde: λ_1 = espaçamento dendrítico primário, μm

G_{liq} = gradiente térmico da ponta das dendritas, $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$

V_{liq} = velocidade da ponta da dendrita, cm/s .

• *Modelos teóricos para previsão do espaçamento primário*

Modelos teóricos para a determinação do espaçamento primário têm sido propostos em função da velocidade de avanço da ponta da dendrita, do gradiente de temperatura da frente *liquidus*, e da composição da liga.

Quando uma liga é solidificada unidirecionalmente, através de um gradiente positivo de temperatura, a interface sólido/líquido pode apresentar uma morfologia planar, celular ou dendrítica. Quando uma composição inicial e o gradiente de temperatura são fixados, a interface muda de planar para celular se a velocidade de avanço aumenta, e eventualmente desenvolve uma estrutura dendrítica complexa (*Esaka, 1986*).

A transição celular-dendrítica tem sido examinada teórica e experimentalmente por diferentes autores. *Flemings* em 1974 afirma que se existem ramificações secundárias é crescimento dendrítico. Segundo o critério teórico proposto por *Kurz e Fisher, 1981* a transição ocorre quando:

$$V_{cd} = \frac{G_{liq} D_{liq}}{k \Delta T_0} \quad (6.29)$$

Onde: V_{cd} = velocidade de transição para $k < 1$.

G_{liq} = gradiente térmica da frente *liquidus*, °C/m

D_{liq} = difusividade do líquido, m²/s

k = coeficiente de partição

Sendo que $\Delta T_0 = \frac{-m C_0 (1 - k)}{k}$

Onde: m = inclinação da linha *liquidus*, °C/% em peso

C_0 = concentração inicial da liga, % em peso

Análise teórica do espaçamento primário foi dada inicialmente por *Brown e Adams, 1961* propondo a seguinte equação (*Geying e Lixin, 1987*):

$$\lambda_1^{Brown} = \frac{8 \cdot D_{liq} \cdot \Delta C \cdot t_{local}}{(1 - k)C_0} \quad (6.30)$$

Onde: D_{liq} = coeficiente de difusão no líquido, m/s^2

ΔC = diferença do teor de soluto da superfície para o centro na fase líquida, % em peso

t_{local} = tempo local de solidificação, s

k = coeficiente de distribuição no equilíbrio

C_0 = concentração inicial de soluto, em % em peso

Em estudos posteriores, *Rohatgi e Adams, 1967* mostraram que o espaçamento é uma função da taxa de crescimento (R) ao invés do tempo local de solidificação (t_{local}).

Outra análise teórica foi proposta por *Okamoto e Kishitake, 1975* que desenvolveram um modelo simples para previsão do espaçamento dendrítico primário. Assumiram os ramos secundários como sendo placas, que engrossam com o progresso da solidificação, e que não existe difusão no sólido. Introduziram também um grau de mistura no líquido interdendrítico (ε), então obtiveram que:

$$\lambda_1^{Okamoto} = 2\varepsilon \cdot \left(\frac{-mD_{liq}(1 - k) \cdot C_0}{R} \right) \quad (6.31)$$

Sendo que ε é uma constante menor que a unidade, experimentalmente encontraram que para as ligas Al-Si, Al-Sn, Al-Cu e Al-Mg pode ser assumida como sendo 0,5. Notar que nestes modelos os efeitos da velocidade de avanço (V_{liq}) e do gradiente de temperatura (G_{liq}) não estão isolados.

Um dos primeiros trabalhos relacionando o espaçamento primário com a velocidade de crescimento, o gradiente térmico e da composição inicial da liga, foi proposto por *Hunt em 1976*. Usando condições de balanço de massa e assumindo que a região próxima à ponta da dendrita poderia ser aproximada como sendo parte de uma esfera, propôs a seguinte equação para o espaçamento interdendrítico primário:

$$\lambda_1^{Hunt} = \sqrt[4]{\frac{-64 D_{liq} \Gamma [m(1-k)C_0 + kG_{liq}V_{liq}^{-1}]}{V_{liq} G_{liq}^2}} \quad (6.32)$$

Onde: D_{liq} = difusividade no líquido, m²/s

Γ = constante de *Gibbs-Thompson*, m K

m = inclinação da linha liquidus, °C/%

C_0 = concentração inicial da liga, % em peso

k = coeficiente de partição

G_{liq} = gradiente térmico liquidus, °C/m

V_{liq} = velocidade de solidificação, m/s

$$\text{Considerando } \frac{-mC_0(1-k)}{k} = \Delta T_0 \quad (6.33)$$

e substituindo a equação acima na equação de *Hunt* para espaçamento primário tem-se que:

$$\lambda_1^{Hunt} = \sqrt[4]{\frac{-64 D_{liq} \Gamma [k\Delta T_0 + kG_{liq}V_{liq}^{-1}]}{V_{liq} G_{liq}^2}} \quad (6.34)$$

Para crescimento dendrítico, quando $V \gg V_{cd}$, o segundo termo dentro do parênteses torna-se desprezível, e sob estas condições a equação proposta por *Hunt* pode ser simplificada para:

$$\lambda_1^{Hunt} = 2,83 \cdot \sqrt[4]{\frac{D_{liq} \Gamma k \Delta T_0}{V_{liq} G_{liq}^2}} \quad (6.35)$$

Outro modelo teórico proposto para caracterizar o espaçamento interdendrítico foi proposto por *Kurz e Fisher* em 1981, assumindo que o raio da ponta da dendrita (R^{Kurz}) acompanhado do comprimento da zona pastosa (a) podem determinar o espaçamento primário (λ_1^{Kurz}), devido puramente à uma condição geométrica. Assumiram também que a

forma da célula ou da dendrita pode ser considerada como a metade de um elipsóide de revolução, e que o raio da ponta pode ser dado por:

$$R^{Kurz} = \frac{b^2}{a} \quad (6.36)$$

Sendo que a e b correspondem ao menor e o maior eixo do elipsóide de revolução, dados por:

$$a = \frac{\Delta T^n}{G_{liq}} \quad (6.37)$$

$$b = \frac{\lambda_1^{Kurz}}{\sqrt{3}} \quad (6.38)$$

Supondo que o espaçamento é proporcional ao raio da ponta da dendrita, ou seja:

$$\lambda_1^{Kurz} = \sqrt{R^{Kurz} a} \quad (6.39)$$

Sendo que para $V \gg V_{cd}$, têm-se que:

$$R^{Kurz} \cong 2\pi \left(\frac{D_{liq} \Gamma}{\Delta T_0 k V_{liq}} \right) \quad (6.40)$$

O espaçamento dendrítico primário proposto por *Kurz e Fisher, 1981*, passa a ser:

$$\lambda_1^{Kurz} = \sqrt{\frac{3\Delta T^n R^{Kurz}}{G_{liq}}} \quad (6.41)$$

Sendo que ΔT^n = diferença de temperatura entre a base e a ponta da célula, que pode ser determinado por:

$$\Delta T^n = \left(1 - \frac{G_{liq} D_{liq}}{V_{liq}} \Delta T_0 \right) \frac{\Delta T_0}{(1-k)} \quad (6.42)$$

Kurz e Fisher em 1981, então substituíram o valor obtido do critério de estabilidade, para uma célula ou dendrita isolada, e seus resultados podem então ser sumarizados em:

- para crescimento celular com velocidades baixas ($V_{liq} < V_{cd}$):

$$\lambda_1^{Kurz} = \left[\frac{6\Delta T^*}{G_{liq}(1-k)} \right]^{1/2} \left[\frac{D_{liq}}{V_{liq}} - \frac{k\Delta T_0}{G_{liq}} \right]^{1/2} \quad (6.43)$$

e para altas velocidades ($V_{liq} \gg V_{cd}$) assumindo que nestas condições $\Delta T^* \cong \Delta T_0$:

$$\lambda_1^{Kurz} = 4,3 \cdot \sqrt[4]{\frac{\Delta T_0 D_{liq} \Gamma}{k V_{liq} G_{liq}^2}} \quad (6.44)$$

Trivedi em 1984 que considerando a interferência dos ramos dendríticos vizinhos e assumindo uma aproximação esférica para a interface, chegou a seguinte equação para o espaçamento primário:

$$\lambda_1^{Trivedi} = 6 \cdot \sqrt[4]{\frac{\Delta T_0 D_{liq} \Gamma k}{V_{liq} G_{liq}^2} \left(1 - \frac{D_{liq} G_{liq}}{V_{liq} \Delta T_0 k} \right)^2} \quad (6.45)$$

Afirmando que quando ($V < V_{cd}$) o crescimento celular prevalece e o espaçamento aumenta com a velocidade de solidificação (V_{liq}), logo:

$$\frac{D_{liq} G_{liq}}{V_{liq} \Delta T_0 k} \rightarrow 1 \quad (6.46)$$

Entretanto, no caso de crescimento dendrítico, com baixos valores para a relação G_{liq}/V_{liq} , a equação para espaçamento primário proposta por *Trivedi, 1984* pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\lambda_1^{Trivedi} = 6 \cdot \sqrt[4]{\frac{\Delta T_0 D_{liq} \Gamma}{k V_{liq} G_{liq}^2}} \quad (6.47)$$

Em 1987 *Geying e Lixin* baseados no modelo de *Hunt, 1981* e na equação de *Trivedi, 1984*, obtiveram como resultado para o cálculo do espaçamento primário, as seguintes equações:

- para baixas velocidades ($V < V_{cd}$) a equação:

$$\lambda_1^{Geying} = 2,38 \cdot \sqrt{\frac{D_{liq} L \Gamma}{\frac{G_{liq} D_{liq}}{P} + m V_{liq} C_0}} \quad (6.48)$$

e para altas velocidades quando ($V_{liq} > V_{cd}$) a equação:

$$\lambda_1^{Geying} = 1,34 \sqrt{L} \cdot \sqrt[4]{\frac{\Delta T_0 D_{liq} \Gamma k}{V_{liq} G_{liq}^2}} \quad (6.49)$$

Sendo para uma aproximação esférica da frente dendrítica, tem-se que:

$$L = \frac{1}{2}(l+1)(l+2) \quad \text{e} \quad (3 < l < 6) \quad (6.50)$$

para o crescimento dendrítico, *Trivedi, 1981* indica que $l = 6$.

- *Análise comparativa entre os modelos*

Observando os modelos teóricos de *Hunt, 1979; Trivedi, 1984; Kurz e Fisher, 1981* e *Geiyng e Lixin, 1987* nota-se eles diferem significativamente em regime de crescimento celular. Porém em regime de crescimento dendrítico as equações têm formas similares. Por exemplo fazendo:

$$\omega = \sqrt[4]{\frac{\Delta T_0 D_{liq} \Gamma}{V_{liq} G_{liq}^2}} \quad (6.51)$$

e substituindo nas equações para altas velocidades ($V \gg V_{cd}$) nos modelos acima citados, temos que:

$$\lambda_1^{Hunt} = 2,828 \cdot \sqrt{\sqrt{k} \cdot \omega} \quad (6.52)$$

$$\lambda_1^{Kurz} = 4,3 \frac{\omega}{\sqrt{\sqrt{k}}} \quad (6.53)$$

$$\lambda_1^{Trivedi} = 6 \cdot \sqrt{\sqrt{k} \cdot \omega} \quad (6.54)$$

$$\lambda_1^{Geying} = 1,34 \sqrt{L} \cdot \sqrt{\sqrt{k} \cdot \omega} \quad (6.55)$$

Como já tinha sido observado por *Kurz e Fisher, 1984* e *Geying e Lixin, 1987* as equações para altas velocidades propostas pelos quatro modelos (*Hunt, 1979*, *Kurz e Fisher, 1981*, *Trivedi, 1984* e *Geying e Lixin, 1987*) são mesmo muito semelhantes, só diferem por constantes, e esta diferença resulta das considerações geométricas assumidas inicialmente pelos autores. Esta semelhança entre os modelos fica evidenciada na FIGURA 6.28 onde são apresentados o resultados para os quatro modelos, juntamente com o parâmetro (ω), comum para todos.

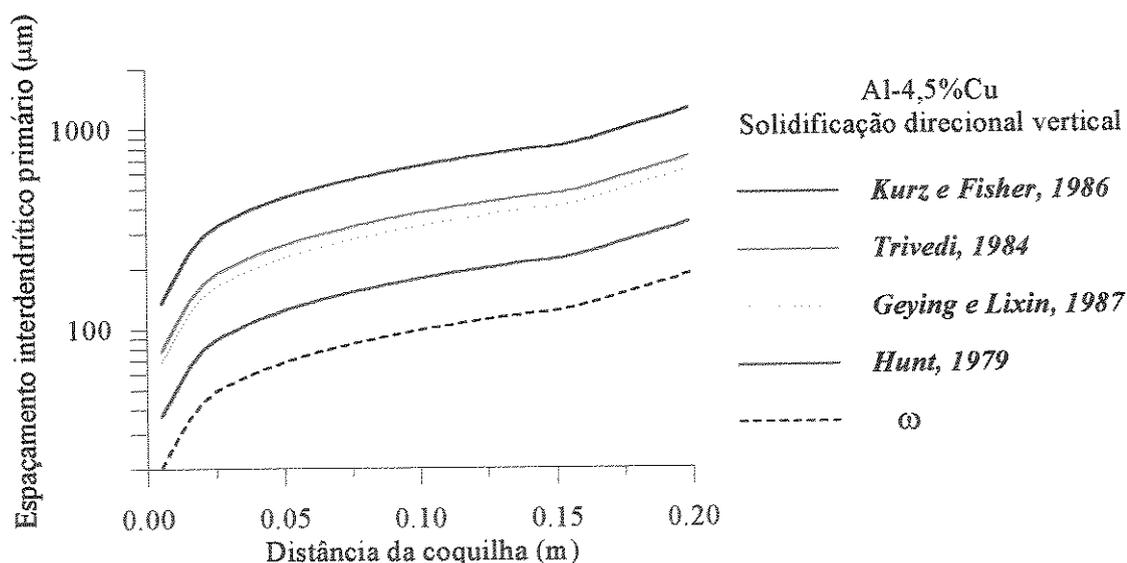


FIGURA 6.28 - Espaçamento interdendrítico primário (λ_1) para vários modelos teóricos em função da distância da coquilha.

Outra analogia que pode ser feita é entre os modelos empíricos e teóricos que de uma maneira geral possuem a mesma forma. Vejamos, por exemplo, o modelo de *Hunt, 1979*:

$$\lambda_1^{Hunt} = \underbrace{\left(2,83 \cdot \sqrt[3]{D_{liq} \Gamma k \Delta T_0}\right)}_K \cdot G_{liq}^{-0,50} V_{liq}^{-0,25} \quad (6.56)$$

Onde K reúne todos os termos constantes da equação para uma determinada liga, ou seja:

$$\lambda_1 = K G_{liq}^{-0,50} V_{liq}^{0,25} \quad (6.57)$$

que é muito semelhante aos modelos empíricos de *Young e Kirkwood, 1975* e *McCartney e Hunt, 1981* apresentados anteriormente.

A grande vantagem dos modelos teóricos sobre os empíricos na previsão microestrutural, é que podem ser usados para várias ligas em diferentes condições térmicas, sem a necessidade da realização de experimentos. Entretanto, como já foi mencionado, há problemas em se encontrar as propriedades termofísicas precisas para as ligas. A difusividade no líquido (D_{liq}), por exemplo, muitas vezes é encontrada somente em termos de ordem de grandeza 10^{-9} m²/s. Um outro problema surge quando para o mesmo parâmetro são encontrados valores distintos. No ANEXO 2, estão agrupados diferentes valores para as propriedades da liga Al-4,5%Cu encontrados na literatura. Estas propriedades foram testadas, através do programa numérico, e constatou-se que pequenas variações em certos casos, provocam mudanças sensíveis nos parâmetros microestruturais.

Um exemplo destas dificuldades é exposto na FIGURA 6.29, utilizando as equações de *Hunt, 1979* e *Kurz e Fisher, 1981* para diferentes valores da constante de *Gibbs-Thompson* (Γ). Esta constante pode ser obtida através da entropia de fusão (ΔS) ou do calor de fusão volumétrico (H_f), conforme as equações a seguir (*Salas et al., 1995; Kurz e Fisher, 1992*):

$$\Gamma = \frac{\sigma_{sol/liq}}{\Delta S_f} = \frac{\sigma_{sol/liq} T_{liq}}{H_f} \quad (6.58)$$

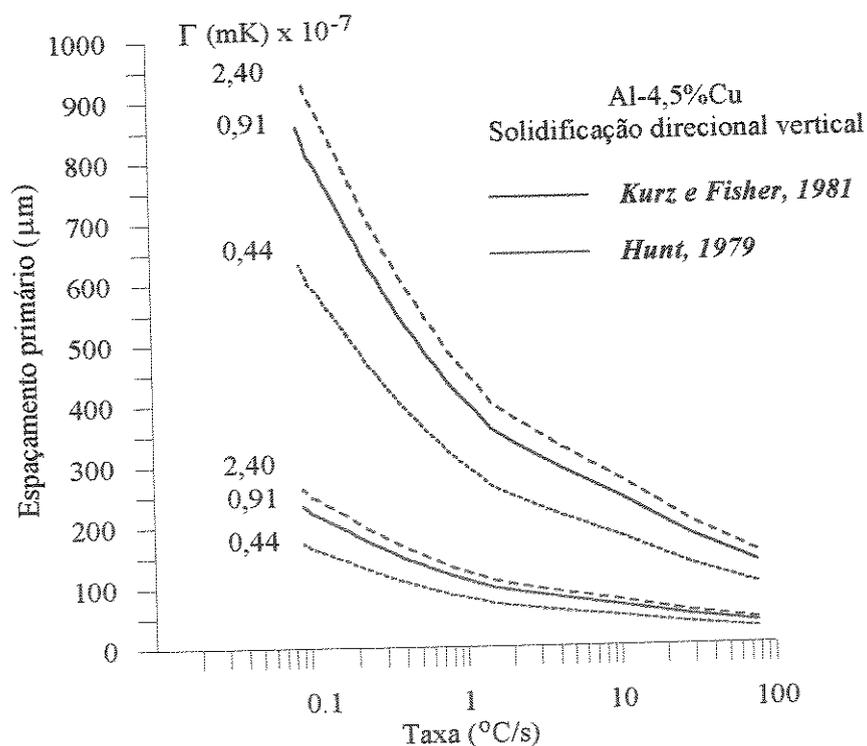
Sendo que $\sigma_{sol/liq}$ é a energia interfacial sólido/líquido, e T_{liq} é a temperatura *liquidus* da liga.

Para estes parâmetros foram encontradas algumas variações na literatura conforme Tabela 6.1 a seguir:

TABELA 6.1 - Variações encontradas para a constante de *Gibbs-Thompson*.

$\sigma_{sol/liq}$ (J/m ²)	ΔS_f (J/m ³ K)	H_f (J/m ³)	Γ (m.K)	Referência
0,050	-	$1,047 \times 10^9$	$0,440 \times 10^{-7}$	<i>Kattamis et al, 1967</i>
0,10	-	$1,0 \times 10^9$	$0,918 \times 10^{-7}$	<i>Feurer, 1977</i>
-	-	-	$1,0 \times 10^{-7}$	<i>Esaka, 1986</i>
0,093	$1,02 \times 10^6$	$9,5 \times 10^8$	$0,911 \times 10^{-7}$	<i>Kurz e Fisher, 1992</i>
-	-	-	$2,40 \times 10^{-7}$	<i>Kurz e Fisher, 1992</i>
0,097	$0,99 \times 10^6$	-	$0,979 \times 10^{-7}$	<i>Sasikumar, 1990</i>

Kurz e Fisher em 1986 afirmaram que a constante de *Gibbs-Thompson* (Γ) é da ordem de 10^{-7} mK, e que a energia interfacial $\sigma_{sol/liq}$ somente torna-se importante para morfologias com raios muito pequenos, menores que 10 μm . Isto inclui núcleos, perturbações de interfaces, pontas de dendritas, e fases eutéticas. A influência da variação de $\sigma_{sol/liq}$ e consequentemente do parâmetro de *Gibbs-Thompson* (Γ) no espaçamento interdendrítico primário (λ_1) é observada na FIGURA 6.29 em função da taxa ($G_{liq}V_{liq}$), para $D_{liq} = 5 \times 10^{-9}$ (m²/s) e $k_{Cu} = 0,173$.

FIGURA 6.29 - Variações dos perfis do espaçamento primário em função da taxa ($G_{liq}V_{liq}$) empregando-se valores diferentes do parâmetro *Gibbs-Thompson* (Γ).

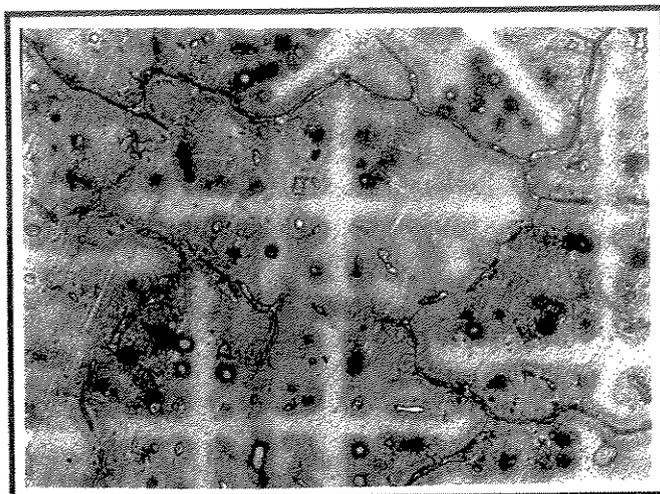
Na FIGURA 6.29 fica bem evidente a grande diferença que algumas propriedades podem causar na previsão microestrutural utilizando-se modelos teóricos. Com os modelos de *Trivedi, 1984* e *Geying e Lixin, 1987* estas variações ocorrem da mesma forma. Analisando a faixa dos espaçamentos primários nota-se que estes podem variar muito, sendo a diferença entre os valores mínimos (*Hunt, 1979* com o menor Γ) e máximos (*Kurz e Fisher, 1981* com o maior Γ) próxima de 550%.

Convém salientar que propriedades como difusividade no líquido (D_{liq}), tensão superficial sólido/líquido ($\sigma_{sol/liq}$), entropia de fusão (ΔS_f), entre outras, não são fáceis de se obter experimentalmente, sendo que normalmente a única fonte são os dados da literatura. Isto vem mais uma vez demonstrar a importância de experimentos bem controlados de modo a se obter dados confiáveis para aferição dos modelos matemáticos, ao lado da necessidade de uma análise criteriosa dos dados da literatura.

• *Análise comparativa dos modelos com os resultados experimentais para o espaçamento primário*

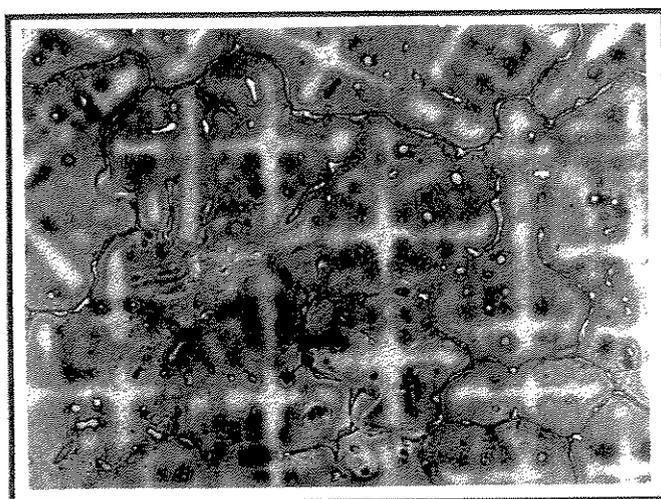
Na FIGURA 6.30 são mostradas metalografias da liga Al-4,5%Cu realizadas em três diferentes posições, onde observa-se claramente a variação do espaçamento interdendrítico primário com a distância da coquilha.

A comparação dos resultados experimentais do espaçamento interdendrítico primário, obtidos neste trabalho, com equações as empíricas de *Young e Kirkwood, 1975* e *McCartney e Hunt, 1981* estão na FIGURA 6.31, onde pode-se notar que as curvas apresentam a mesma tendência de crescimento, porém deslocadas para cima. É conveniente salientar que as faixas de gradiente de temperatura e de velocidade de crescimento para as quais estas equações foram deduzidas (sem superaquecimento) são um pouco diferentes das utilizadas neste trabalho.



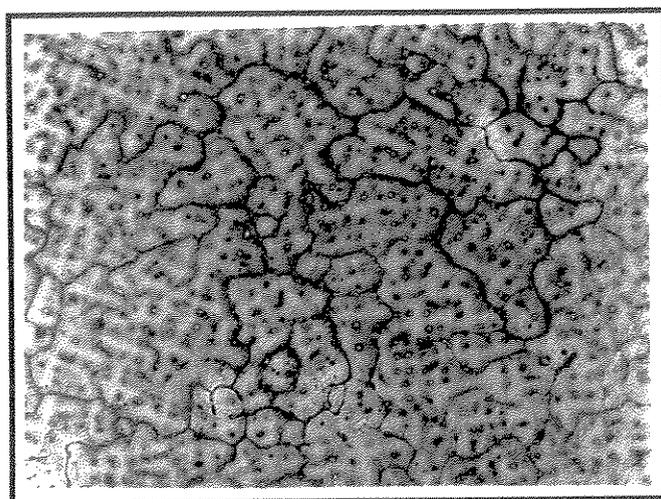
$$\lambda_1^{\text{exp}} = (198 \pm 54) \mu\text{m}$$

Distância de 110 mm da coquilha.



$$\lambda_1^{\text{exp}} = (178 \pm 35) \mu\text{m}$$

Distância de 70 mm da coquilha.



$$\lambda_1^{\text{exp}} = (50 \pm 3) \mu\text{m}$$

100μm
|—|

Distância de 10 mm da coquilha.

FIGURA 6.30 - Micrografias da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente, corte transversal mostrando a variação dos espaçamentos interdendríticos primários com a distância da coquilha de cobre refrigerada. Aumento 100x. Ataque *Keller*.

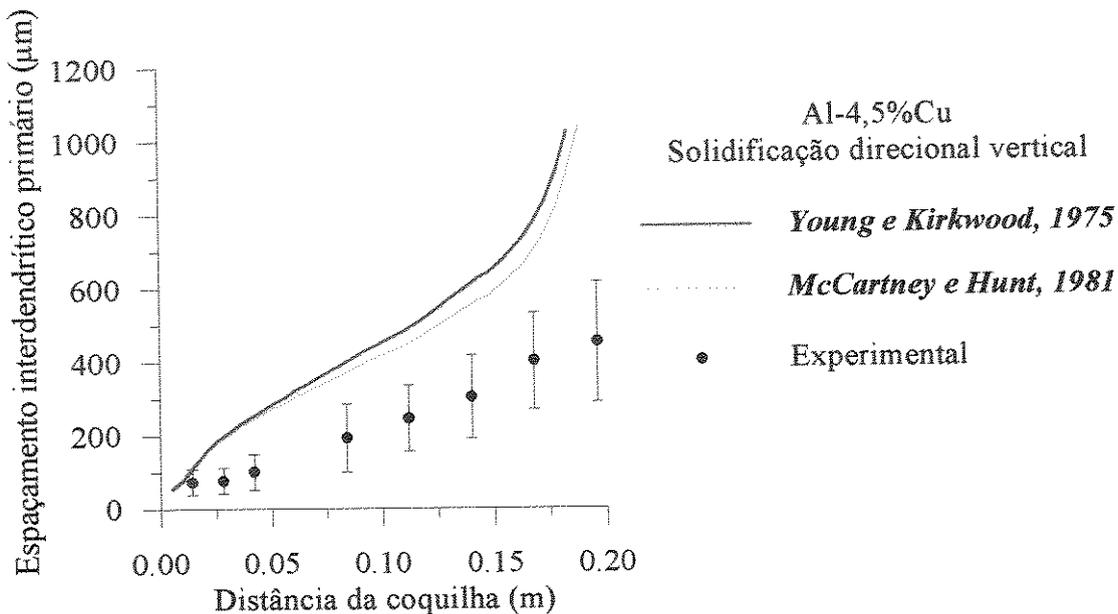


FIGURA 6.31 - Espaçamento interdendrítico primário em função da distância da coquilha.

Han e Trivedi, 1994 alertam para o fato das constantes a e b , usadas nas equações empíricas, estarem sendo influenciadas pela presença ou não de convecção no líquido, isto explicaria o fato destes modelos não serem consistentes com resultados experimentais deste trabalho.

Para a utilização das equações teóricas, para previsão do espaçamento primário, através do modelo numérico, o teste inicial foi a determinação da velocidade de transição (V_{cd}), visando a verificação da faixa de velocidades durante o processo de solidificação. Desta forma é possível determinar se o regime é celular ou dendrítico (*Kurz e Fisher, 1981*).

Na FIGURA 6.32 pode-se observar que durante todo o processo de solidificação a velocidade de avanço da ponta das dendritas (V_{liq}) é sempre muito maior do que a velocidade de transição (V_{cd}), logo a solidificação é dendrítica. Isto também pôde ser comprovado, pela análise micrográfica das amostras onde foram encontrados ramos secundários, em toda extensão da peça, característico de crescimento dendrítico. Como por exemplo na FIGURA 6.33, apresenta-se a micrografia de uma amostra distante 30 mm da interface metal/coquilha, onde observa-se a formação uma estrutura colunar dendrítica. Na FIGURA 6.34 é apresentada a microestrutura da liga em corte transversal, exemplificando o tipo de arranjo encontrado.

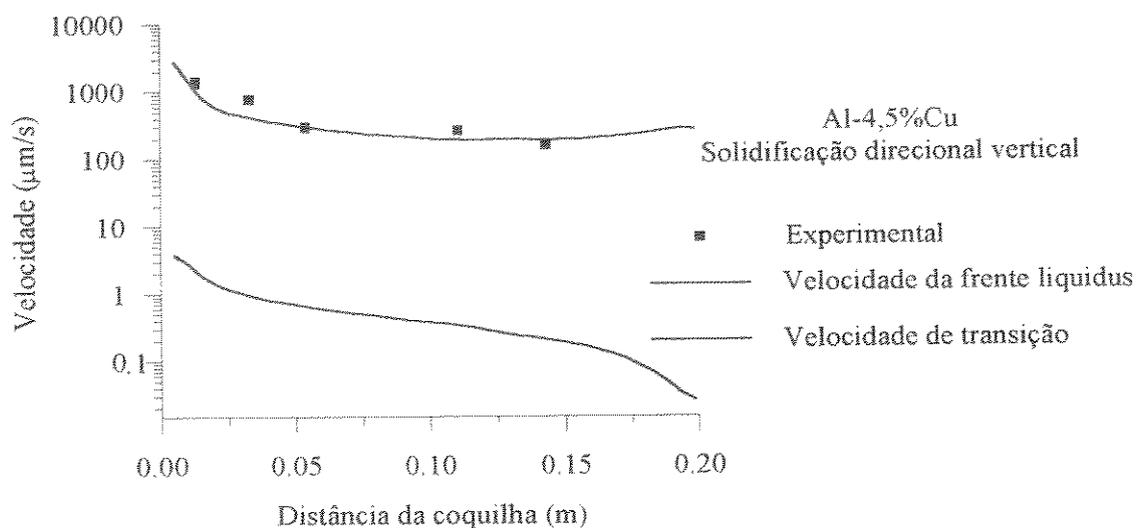
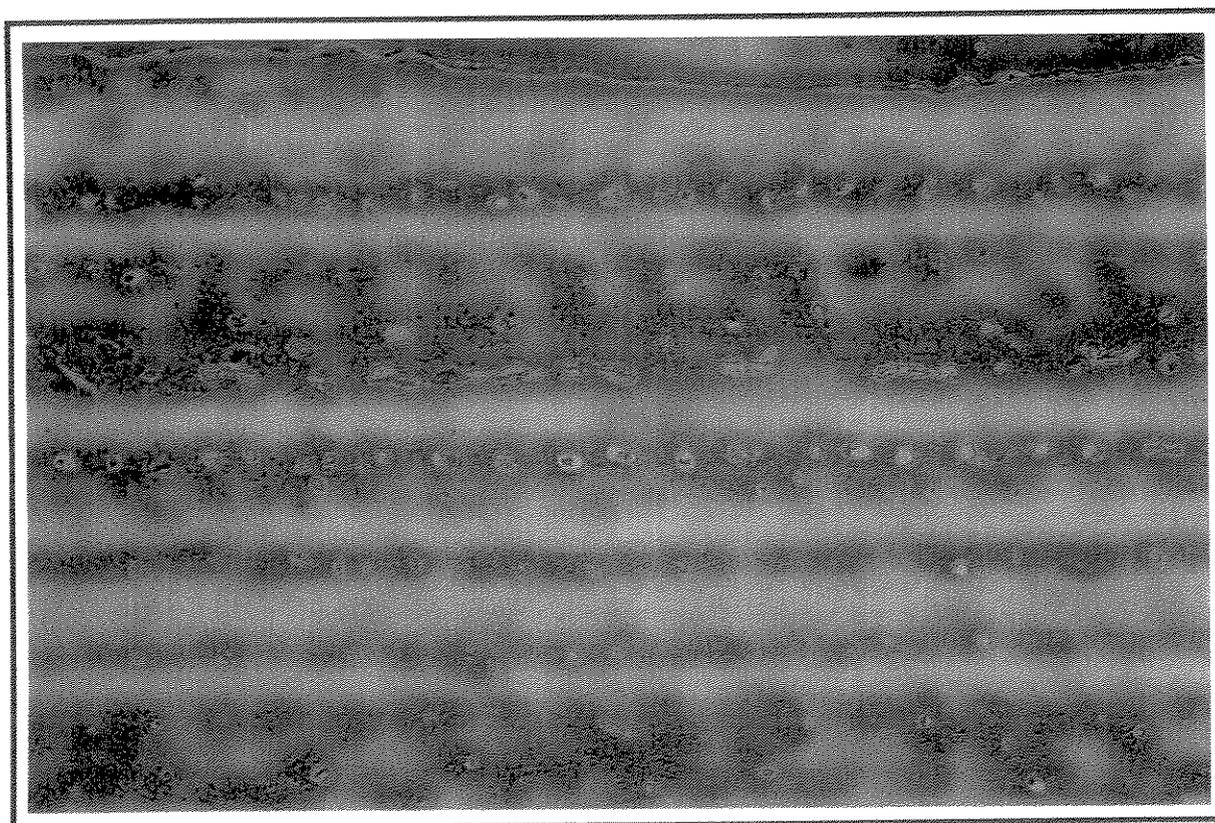


FIGURA 6.32 - Velocidade da frente *liquidus* (numérica e experimental) e velocidade de transição em função da distância da coquilha.



50μm

FIGURA 6.33 - Micrografia da amostra da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente, corte longitudinal, distante 30mm da interface metal/coquilha. Ataque *Keller*. Aumento 200x.

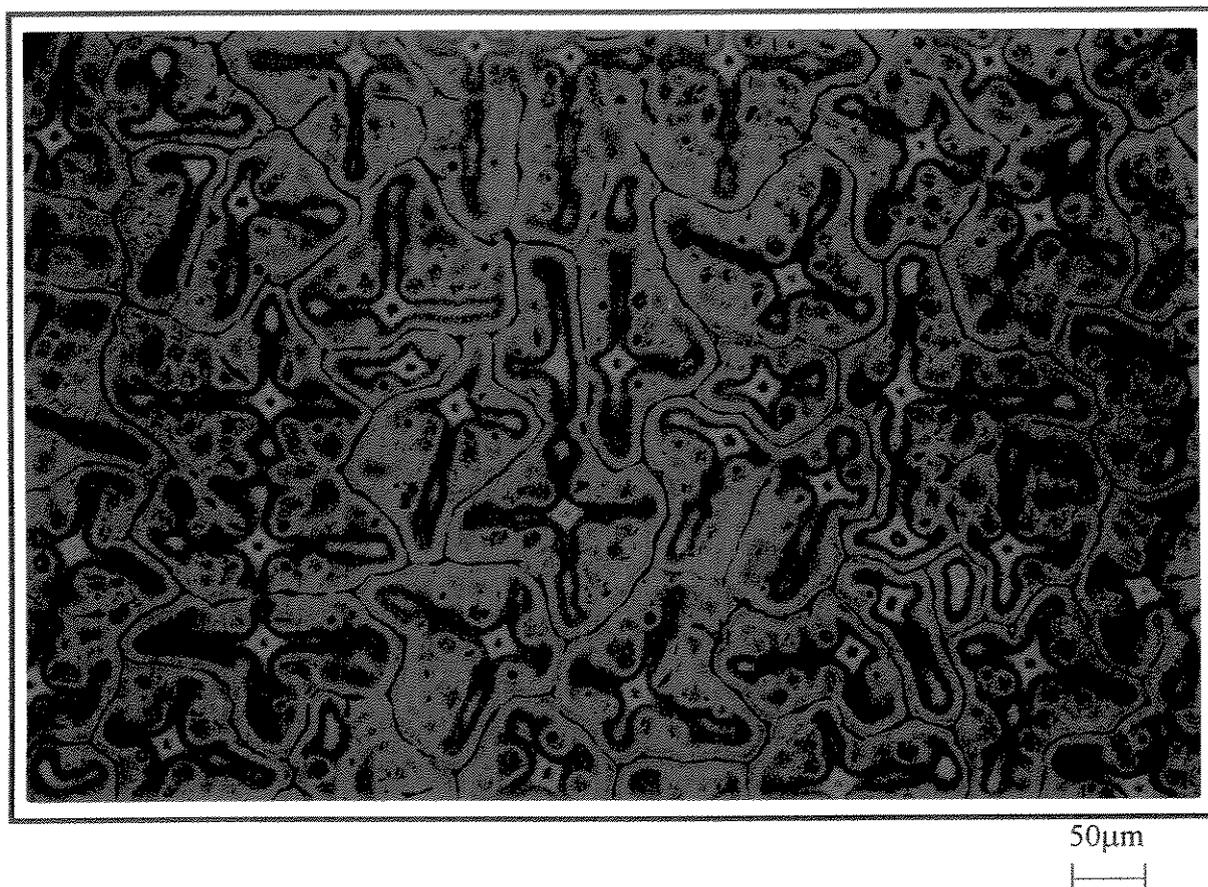


FIGURA 6.34 - Microestrutura da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente, corte transversal distante 84mm da interface metal/coquilha.. Ataque 'especial'. Aumento 200x

Na FIGURA 6.35 são apresentados para a liga Al-4,5%Cu, as previsões da variação do espaçamento interdendrítico primário (λ_1), assumindo $\Gamma = 0,911\text{mK}$, $D_{liq} = 5 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ e $k_{Cu} = 0,173$. São apresentados também os resultados experimentais, para várias posições a partir da interface metal/coquilha.

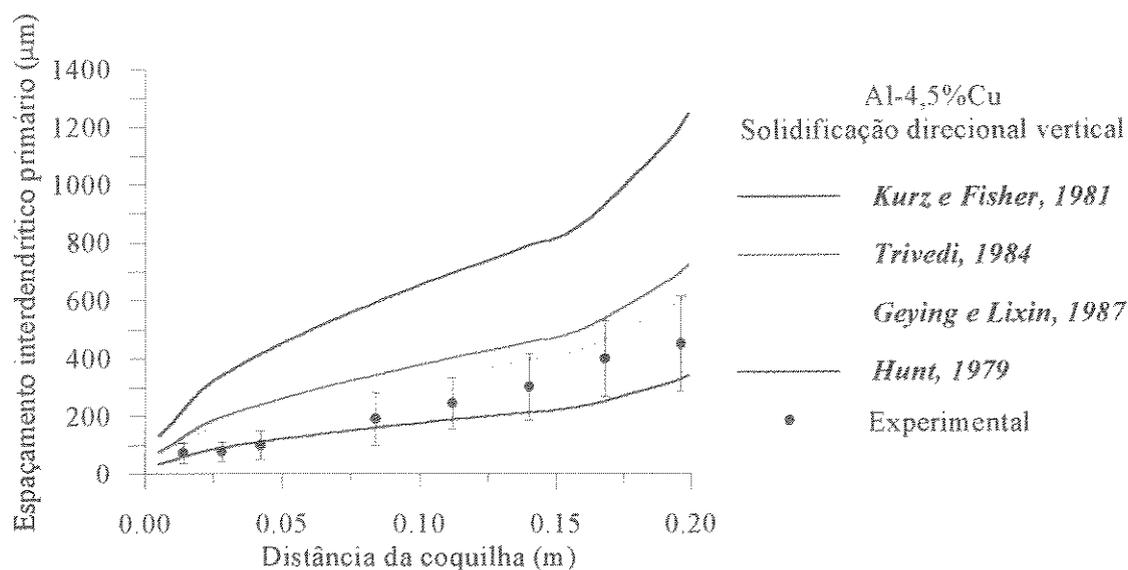


FIGURA 6.35- Variações do espaçamento interdendrítico primário (λ_1) para os modelos teóricos comparados com os resultados experimentais em função da distância da coquilha.

Como os modelos teóricos analisados variam em função do parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$, torna-se interessante decompor a influência deste fator no espaçamento primário (λ_1), conforme FIGURA 6.35. Nota-se então, pelos resultados das FIGURAS 6.34 e 6.35, dentre os modelos testados a equação de *Hunt, 1979* apresenta os melhores resultados. Observa-se também que para altos valores deste parâmetro (acima de 4) o modelo de *Hunt, 1979* representa muito bem os dados experimentais (até 0,05m a partir da coquilha). Porém com o decorrer da solidificação para baixos valores de gradiente (G_{liq}) e velocidade de solidificação (V_{liq}), e por conseguinte o parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$, o modelo de *Hunt, 1979* se distancia da média dos dados experimentais.

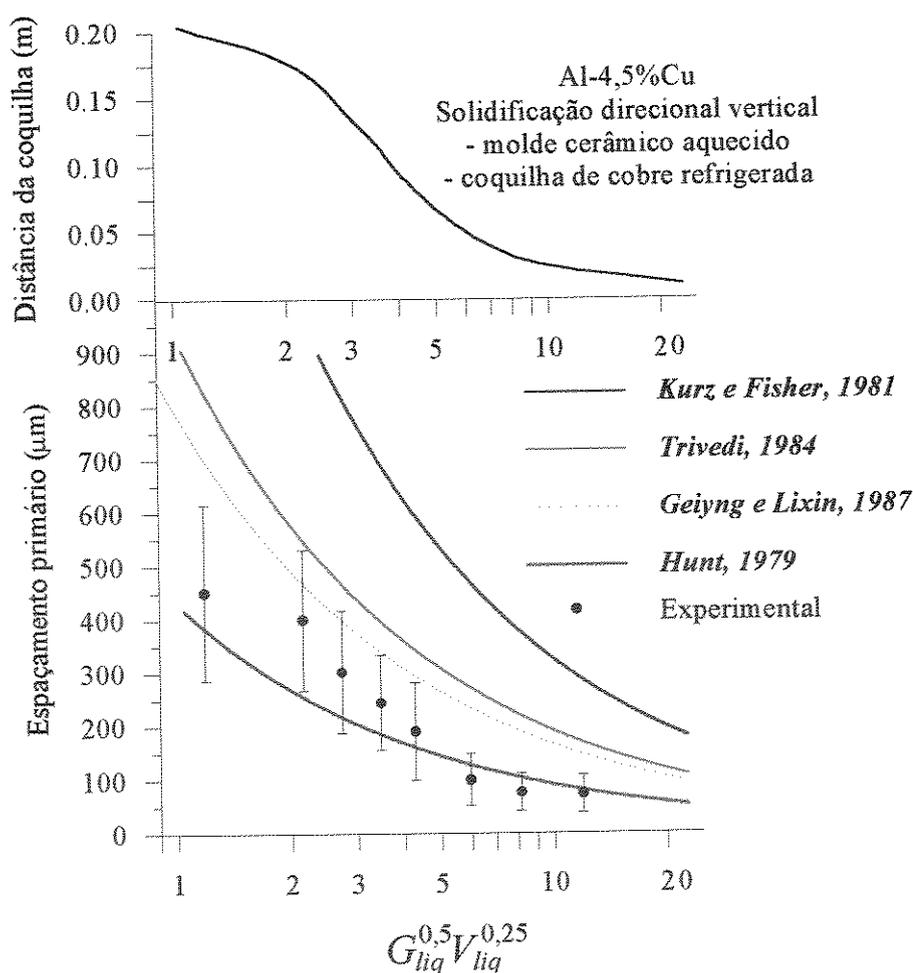


FIGURA 6.36 - Na parte superior a distância da coquilha em função das variações do parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$. Na parte inferior, as variações das previsões do espaçamento interdendrítico primário (λ_1) para os diferentes modelos teóricos em comparação com os dados experimentais em função do parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$.

Uma modificação no modelo de *Kurz e Fisher, 1984* pode ser feita com a introdução do comprimento da zona pastosa (α) na equação da seguinte maneira:

$$\alpha = \frac{\Delta T^*}{G} = \frac{T_{liq} - T_{eut}}{G} \quad (6.59)$$

que resultou em:

$$\lambda_1^{Kurz} = \sqrt{3\alpha R^{Kurz}} \quad (6.60)$$

Com a introdução do parâmetro α , distância entre a raiz e a ponta da dendrita, calculado numericamente, o gradiente térmico na equação deixa de ser o da frente *liquidus* e passa a ser o gradiente médio. Embora não descreva bem os resultados experimentais encontrados neste trabalho, esta consideração resulta numa melhor descrição dos valores do espaçamento primário, no final da solidificação, como pode ser observado na FIGURA 6.37. Também na FIGURA 6.37 são apresentadas previsões para o espaçamento interdendrítico primário utilizando a equação geral do modelo de *Hunt, 1979* e *Trivedi, 1984*, isto é, sem desprezar o termo relativo ao crescimento celular, a previsão apresenta uma mudança sensível.

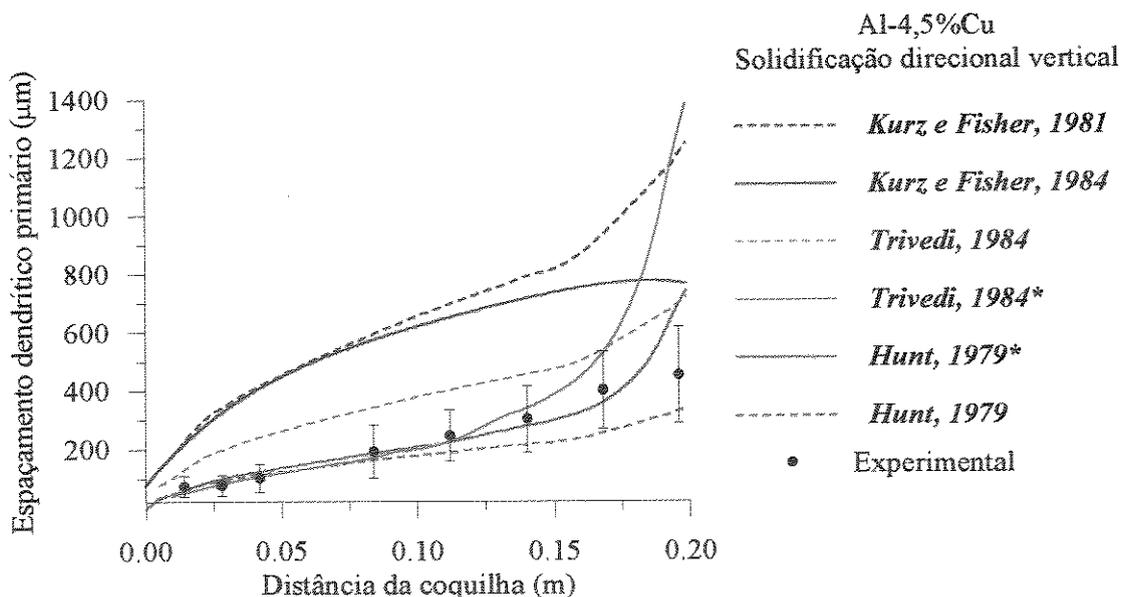


FIGURA 6.37 - Variações do espaçamento interdendrítico primário com a introdução modificações nos modelos teóricos comparadas com resultados experimentais em função da distância da coquilha. (*) indica que é o modelo na forma geral.

Estes resultados estão apresentados também na FIGURA 6.38 em função do parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$, onde pode-se observar que o modelos de *Hunt, 1979* e agora o de *Trivedi, 1984*, mesmo para valores baixos do parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$ (cerca de 2,5), representam relativamente bem, os dados experimentais.

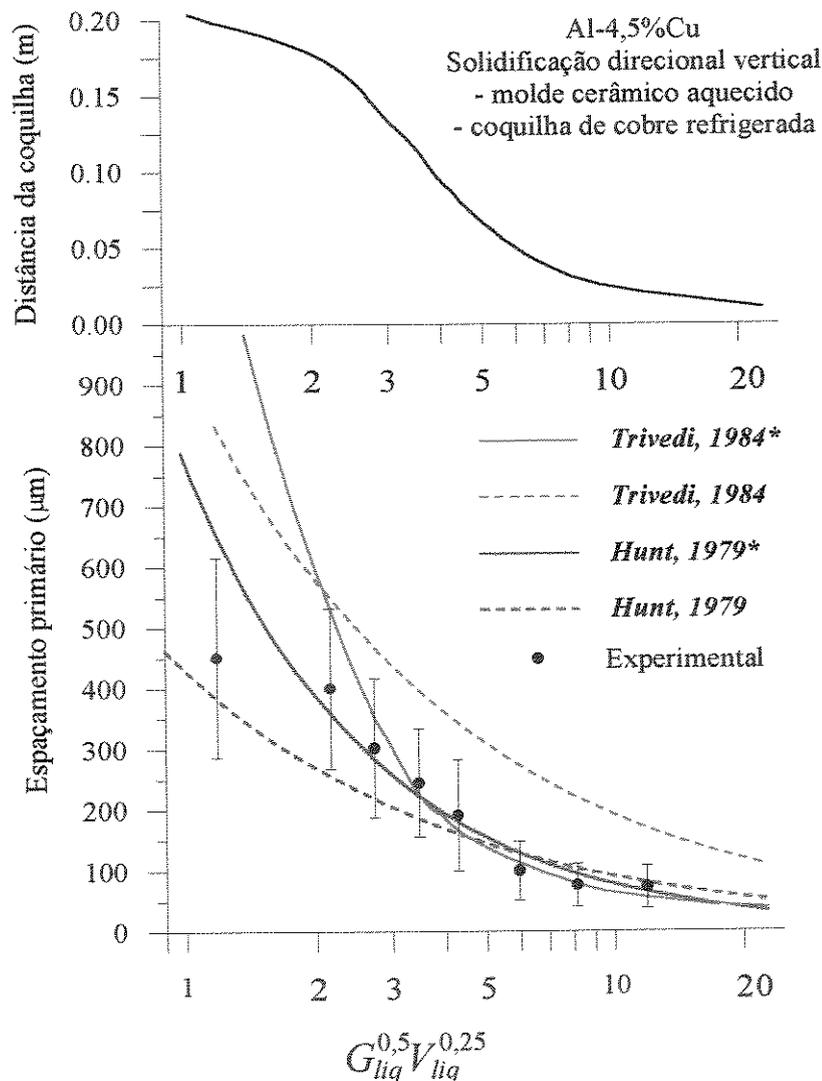


FIGURA 6.38 - Na parte superior a distância da coquilha em função das variações do parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$. Na parte inferior, variações da previsão do espaçamento interdendrítico primário (λ_1) para os diferentes modelos teóricos e dos dados experimentais em função do parâmetro $G_{liq}^{0,5}V_{liq}^{0,25}$.

Da análise dos resultados apresentados, observa-se que o modelo de *Hunt, 1979* permite a previsão da variação do espaçamento primário (λ_1), para as condições deste trabalho, mesmo para baixos valores do gradiente térmico (G_{liq}) e da velocidade de solidificação (V_{liq}).

Kurz e Fisher, 1992 afirmam que de uma maneira geral nenhum destes modelos descreve com perfeição o espaçamento dendrítico primário. Estes modelos são úteis apenas para fazer uma estimativa qualitativa dos espaçamentos. Pois os modelos anteriormente citados consideram somente interfaces com morfologias regulares e não levam em conta o aspecto dos ramos secundários, que são característicos da estrutura dendrítica. Neste sentido *Esaka, Kurz e Trivedi* em 1987 apresentam um trabalho, essencialmente experimental, tentando determinar o papel dos ramos secundários e terciários nos mecanismos de formação do espaçamento primário.

6.6.2 - Espaçamento interdendrítico secundário (λ_2)

O espaçamento primário depois de estabelecido, não varia durante, ou mesmo depois da solidificação, o mesmo não ocorre com o espaçamento secundário por causa do efeito de “engrossamento” (*Kurz e Fisher, 1992*).

De acordo com *Flemings, 1974* e *Kurz e Fisher, 1992* o engrossamento dos braços secundários das dendritas, ocorre pelo mecanismo de refusão dos ramos secundários mais finos e o aumento do diâmetro dos ramos mais espessos. A diferença de potencial químico de cristais com energias interfaciais distintas, devido às diferentes curvaturas, é a força motriz para esse processo de refusão.

Para a determinação do espaçamento interdendrítico secundário também existem modelos empíricos e teóricos. Entretanto, neste caso a forma da equação geral é a mesma:

$$\lambda_2 = B \cdot (Mt_{local})^n \quad (6.61)$$

Onde: λ_2 = espaçamento dendrítico secundário, μm

B = constante

M = constante

n = constante que varia entre 1/2 e 1/3

O tempo local de solidificação (t_{local}) que é definido como sendo o tempo entre a passagem da isoterma *liquidus* e a isoterma *solidus*, ou seja, o intervalo de tempo entre a passagem da ponta e a raiz da dendrita, para o caso de solidificação direcional, pode ser simplificado para:

$$t_{local} = \frac{\Delta T}{R} = \frac{T_{liq} - T_{sol}}{G \cdot V_{sol}} \quad (6.62)$$

Onde: ΔT = diferença de temperatura na zona pastosa, em °C

R = taxa de resfriamento, em °C/s

G = gradiente de temperatura na zona pastosa, em °C/m

V_{sol} = velocidade de frente *solidus*, em m/s

• **Modelos empíricos para previsão do espaçamento secundário**

Em 1966 *Bower, Brody e Flemings* propuseram para a liga Al-4,5%Cu, a seguinte equação para a determinação do espaçamento secundário:

$$\lambda_2^{Bower} = 7,5 \times 10^{-6} (t_{local})^{0,39} \quad (6.63)$$

Onde: λ_2^{Bower} = espaçamento dendrítico secundário, em μm

t_{local} = tempo local de solidificação, em s.

Baseando-se na taxa de resfriamento *Jones, 1984* propôs outra equação para o espaçamento secundário (*Pratt, Jones e Davies, 1988*):

$$\lambda_2^{Jones} = 50 \cdot (R)^{-1/3} \quad (6.64)$$

Onde: λ_2^{Jones} = espaçamento secundário, em μm

Sendo que de acordo com a equação 6.62, tem se que:

$$R = \frac{T_{liq} - T_{sol}}{t_{local}} (\text{°C/m})$$

• *Modelos teóricos para previsão dos espaçamentos secundários*

Modelos teóricos para previsão dos espaçamentos secundários têm sido propostos, em função do tempo local de solidificação. De acordo com *Salas et al., 1995* estes modelos estão fundamentados em dois conceitos básicos: a Lei de Fick e a equação de *Gibbs-Thompson*, que são usadas para desenvolver modelos idealizados de *coarsening*. Mas a diferença, entre os diversos modelos, está nas considerações sobre a refusão dos ramos secundários em cada um deles.

Feurer em 1977 considerando o engrossamento como sendo consequência da refusão dos ramos laterais menores, e propondo a seguinte equação:

$$\lambda_2^{Feurer} = B_0 (\overline{M} t_{local})^{1/3} \quad (6.65)$$

Sendo que \overline{M} representa a influência do sistema de liga e da composição inicial no espaçamento secundário, é chamado parâmetro de engrossamento, e é dado pela equação:

$$\overline{M} = \frac{2\sigma_{sol/liq} D_{liq} T_{liq} \ln\left(\frac{C_{liq}}{C_0}\right)}{H_f (1-k) m_{liq} (C_{liq} - C_0)} \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (6.66)$$

Onde: $B_0 =$ constante teórica = 4,359

$\sigma_{sol/liq} =$ energia interfacial sólido/líquido, J/m^2

$D_{liq} =$ difusividade do líquido, m^2/s

$T_{liq} =$ temperatura *liquidus* da liga, K

$C_{liq} =$ concentração final do líquido, %, que muitas vezes é igual a C_{eut}

$C_0 =$ concentração inicial da liga, % em peso

$H_f =$ calor de fusão volumétrico, J/m^3

k = coeficiente de partição

m_{liq} = inclinação da linha *liquidus*, °C/% em peso.

Substituindo $\Gamma = \frac{\sigma_{sol/liq} T_{liq}}{H_f}$ na equação 6.65, tem-se para o espaçamento secundário:

$$\lambda_2^{Feurer} = 5,5 \cdot \left(\frac{\Gamma D_{liq} \ln\left(\frac{C_{liq}}{C_0}\right)}{(1-k)m_{liq}(C_0 - C_{liq})} \right)^{1/3} = 5,5 \cdot (\overline{Mt}_{local})^{1/3} \quad (6.67)$$

Kirkwood em 1985 propôs um modelo teórico para o engrossamento baseado na refusão dos ramos menores, iniciando-se na ponta e deslocando-se em direção à raiz, e propôs a seguinte equação para o espaçamento secundário :

$$\lambda_2^{Kirkwood} = \left(\frac{128\Gamma D_{liq} \ln\left(\frac{C_{liq}}{C_0}\right) t_{local}}{(1-k)m_{liq}(C_0 - C_{liq})} \right)^{1/3} \cong 5 \cdot \left(\frac{\Gamma D_{liq} \ln\left(\frac{C_{liq}}{C_0}\right) t_{local}}{(1-k)m_{liq}(C_0 - C_{liq})} \right)^{1/3} \quad (6.68)$$

Comparando os modelos teóricos de **Feurer, 1977** e de **Kirkwood, 1985**, equações 6.67 e 6.68, nota-se que são praticamente iguais.

A vantagem dos modelos teóricos, é que servem para determinar o espaçamento para várias ligas, desde que se conheçam as propriedades termofísicas. Mas por outro lado, são muito sensíveis a estas mesmas propriedades. Como exemplo na FIGURA 6.39 são apresentadas as variações que ocorrem na previsão do espaçamento secundário (λ_2) para os modelos de **Feurer, 1977** e **Kirkwood, 1985** para diferentes valores da constante de **Gibbs-Thompson** (Γ), conforme TABELA 6.1. Como no caso do espaçamento primário, esses diferentes valores ao serem introduzidos nos modelos provocaram alterações significativas na previsão do espaçamento secundário.

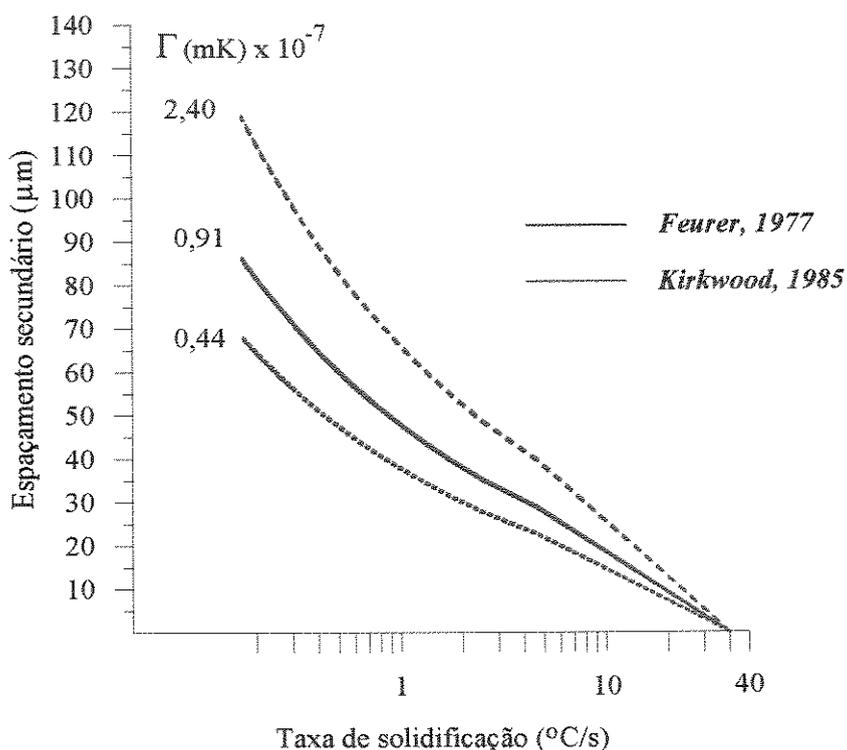
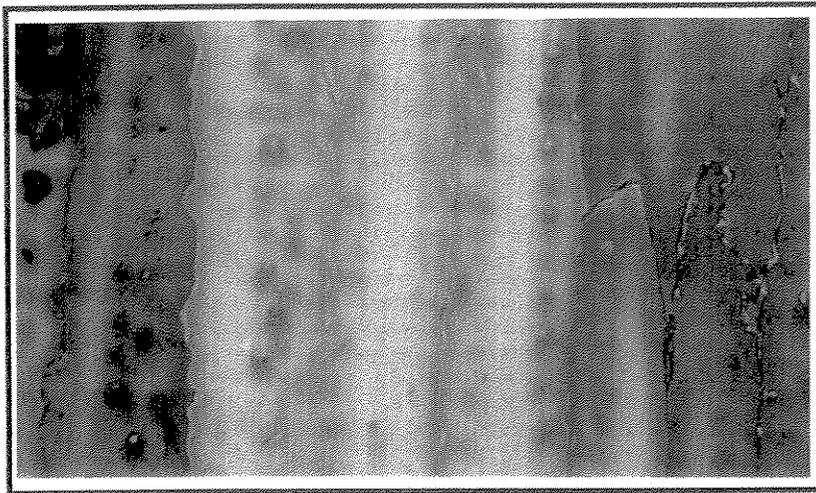


FIGURA 6.39 - Variações do espaçamento dendrítico secundário com a taxa de solidificação empregando-se modelos teóricos.

Assim, a mesma consideração feita para a previsão do espaçamento primário deve ser feita para o secundário, quanto aos cuidados com as propriedades termofísicas e a necessidade de dados experimentais, para a escolha do melhor modelo da literatura.

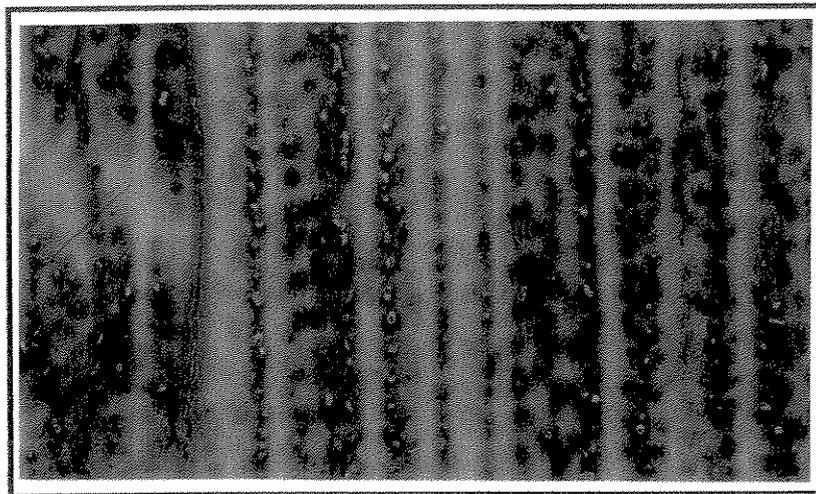
• *Análise comparativa dos modelos com os resultados experimentais para o espaçamento secundário*

Nas FIGURAS 6.40(a) e (b) são mostradas metalografias da liga Al-4,5%Cu em diferentes posições, onde observa-se que há um crescimento do espaçamento secundário com a distância da coquilha.



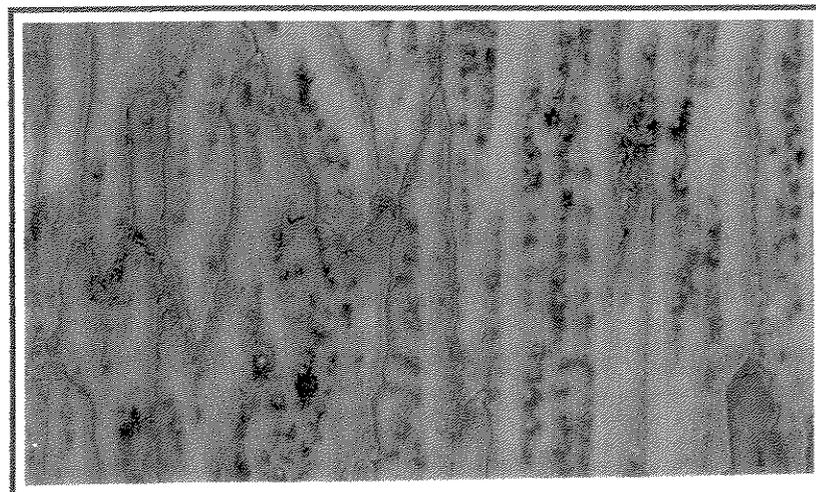
$$\lambda_2^{\text{exp}} = (61 \pm 11) \mu\text{m}$$

Distância de 77 cm da coquilha.



$$\lambda_2^{\text{exp}} = (42 \pm 5) \mu\text{m}$$

Distância de 35 mm da coquilha.



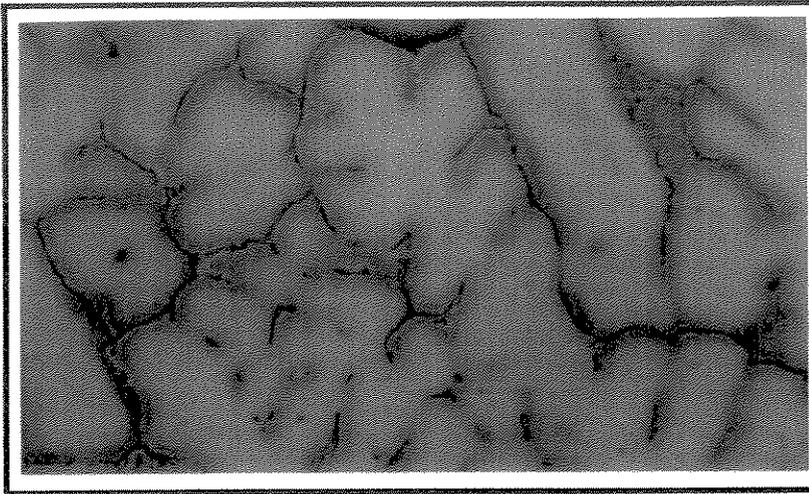
$$\lambda_2^{\text{exp}} = (35 \pm 6) \mu\text{m}$$

100 μm



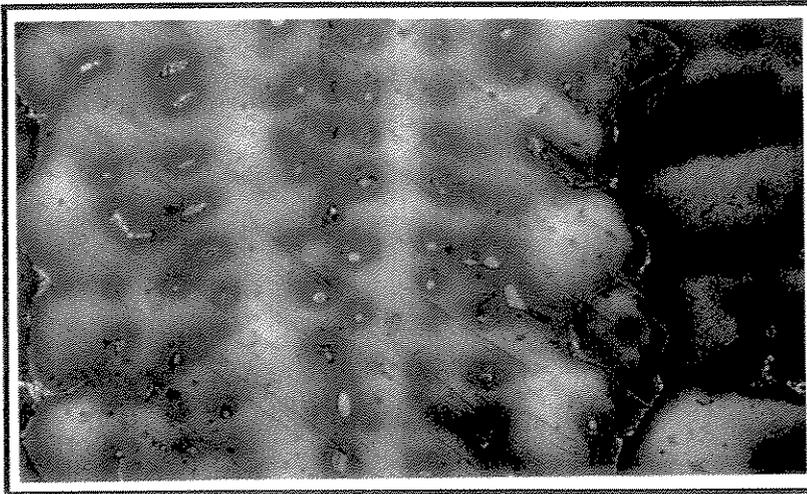
Distância de 21 mm da coquilha.

FIGURA 6.40 (a)- Micrografias da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente, corte longitudinal mostrando a variação dos espaçamentos interdendríticos secundários com a distância da coquilha de cobre refrigerada. Aumento 100x. Ataque *Keller*.



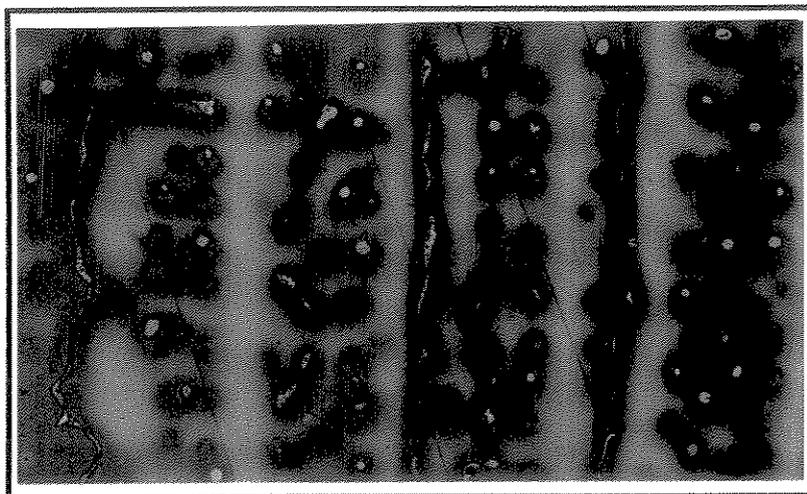
$$\lambda_2^{\text{exp}} = (115 \pm 43) \mu\text{m}$$

Distância de 230 mm da coquilha.



$$\lambda_2^{\text{exp}} = (83 \pm 19) \mu\text{m}$$

Distância de 190 mm da coquilha.



$$\lambda_2^{\text{exp}} = (83,6 \pm 8) \mu\text{m}$$

100 μm



Distância de 160 mm da coquilha.

FIGURA 6.40 (b)- Micrografias da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente, corte longitudinal mostrando a variação dos espaçamentos interdendríticos secundários com a distância da coquilha de cobre refrigerada. Aumento 100x. Ataque *Keller*.

A comparação dos resultados experimentais obtidos com estes modelos empíricos e teóricos é apresentada na FIGURA 6.41.

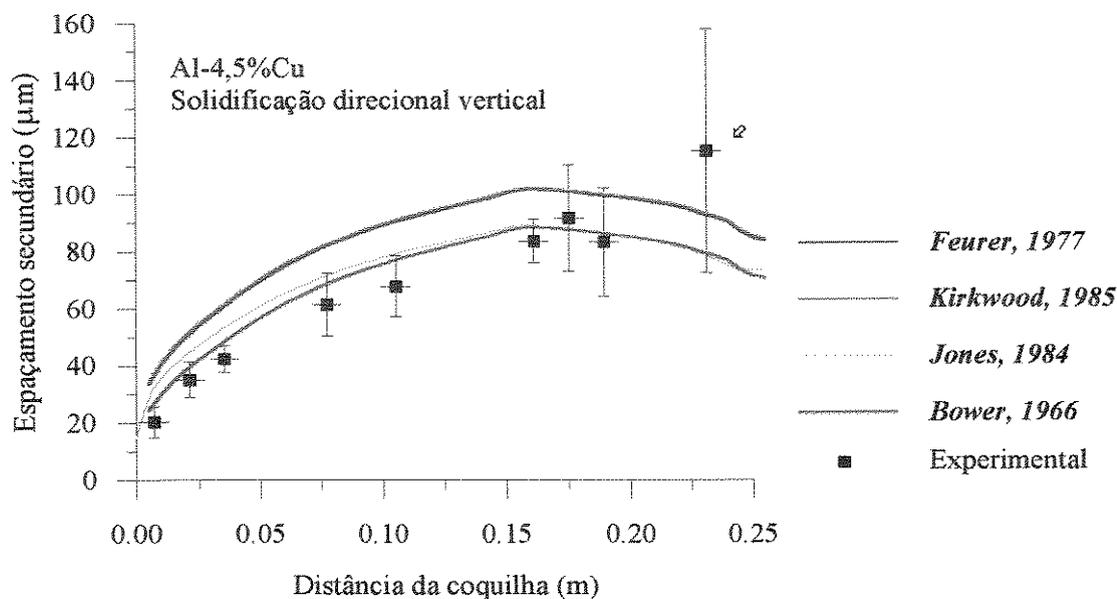


FIGURA 6.41 - Variações do espaçamento secundário (λ_2) para diferentes modelos comparados com os dados experimentais em função da distância da coquilha.

Observa-se inicialmente que, o ponto experimental mais distante da coquilha (\varnothing), além de apresentar valores muito altos, possui uma dispersão muito grande, pois já faz parte de uma região onde a direcionalidade foi parcialmente perdida. Isto pode ser visto na micrografia da FIGURA 6.40(b), portanto, este ponto será abandonado.

Na FIGURA 6.41 pode-se notar que os modelos empíricos de *Bower, 1966* e *Jones, 1984*, representam muito bem os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Os modelos teóricos de *Feurer, 1977* e *Kirkwood, 1985* para previsão dos espaçamentos secundários, apresentam a mesma tendência de crescimento, porém deslocadas para cima, e mesmo assim representando bem os resultados experimentais obtidos neste trabalho para a liga Al-4,5%Cu.

Como os modelos para previsão dos espaçamentos secundários são dados em função do tempo local de solidificação, torna-se interessante analisar as variações das previsões nestes modelos em função deste parâmetro, conforme FIGURA 6.42.

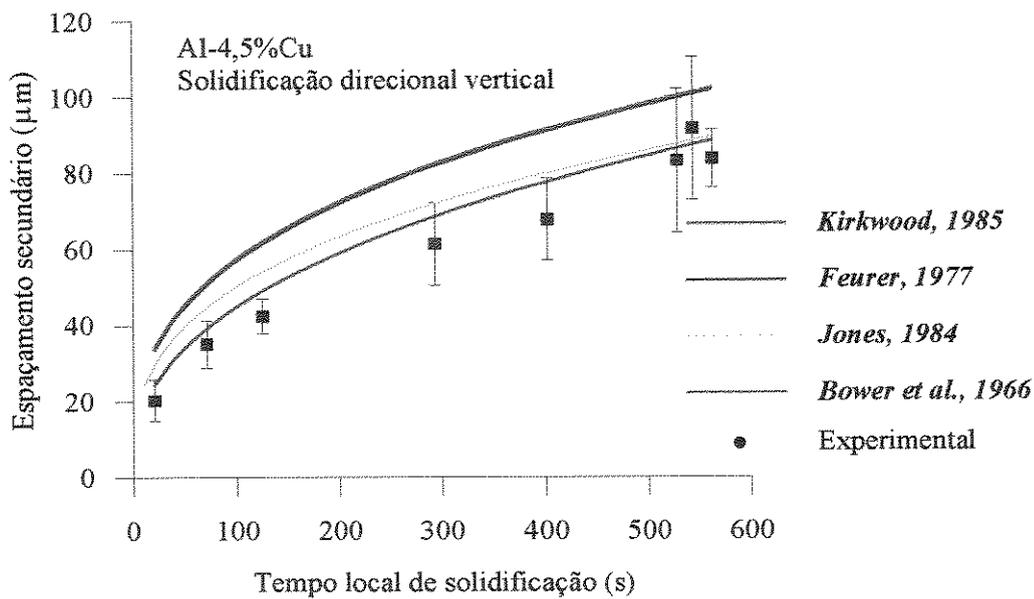


FIGURA 6.42 - Variação do espaçamento secundário em função tempo local de solidificação.

Na FIGURA 6.42 pode-se notar que para todos os modelos a tendência é a mesma, ou seja, aumento do espaçamento secundário (λ_2) com o tempo local de solidificação (t_{local}). Nas FIGURA 6.41 e 6.42 pode-se notar que o modelo de *Bower, 1966* foi o que mais se aproximou dos resultados experimentais obtidos neste trabalho

6.6.3 - Determinação de equações experimentais para os espaçamentos interdendríticos

Uma boa descrição para os espaçamentos interdendríticos é de importância fundamental para a calibração do modelo matemático, para a posterior determinação das dimensões das microporosidades. Apesar de terem sido obtidas boas correlações entre os modelos da literatura e os dados experimentais. Durante uma certa etapa do trabalho, houve a necessidade da utilização de curvas experimentais para os espaçamentos. Estas curvas foram obtidas a partir de regressões multilíneas dos resultados experimentais, para as condições de ensaio, variando em função da distância da coquilha. Desta forma, conforme FIGURA 6.43, foram obtidas as seguintes equações:

$$\lambda_1^{\text{exp}} = 57,4085 + 5,4049(x) + 1,3401(x)^2 - 0,0272(x)^3 - 132,3720 \times 10^{-6}(x)^4 \quad (6.69)$$

Onde: λ_1^{exp} = espaçamento interdendrítico primário, em μm .
 x = distância da coquilha, em cm.

$$\lambda_2^{\text{exp}} = 15,6349 + 9,1183(x) - 0,4677(x)^2 + 6,3785 \times 10^{-3}(x)^3 + 2,0672 \times 10^{-4}(x)^4 \quad (6.70)$$

Onde: λ_2^{exp} = espaçamento interdendrítico secundário, em μm .
 x = distância da coquilha, em cm.

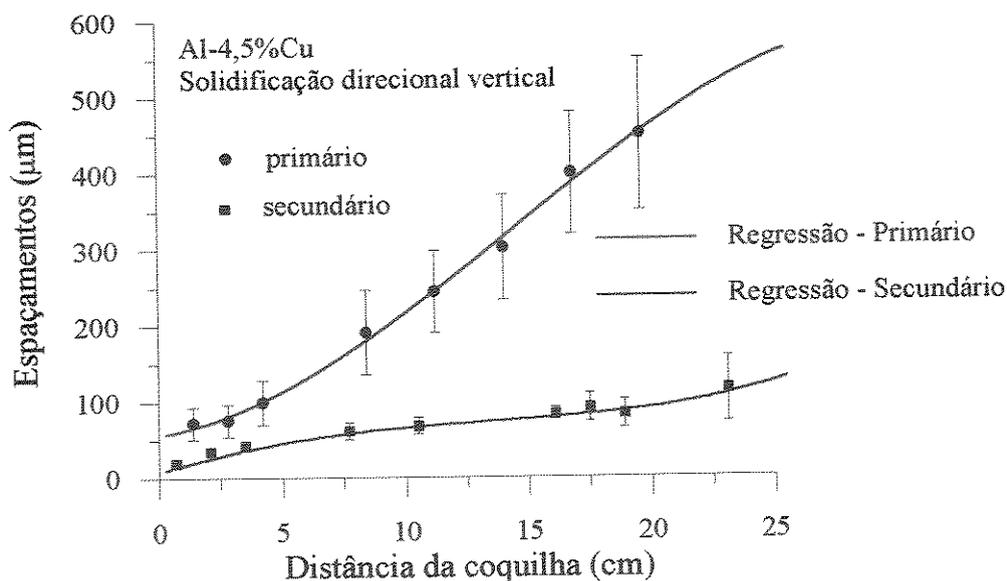


FIGURA 6.43 - Regressões para os espaçamentos a partir dos dados experimentais em função da distância da coquilha.

Na FIGURA 6.44 são apresentadas as regressões para os espaçamentos interdendríticos feitas a partir dos dados experimentais, em função da distância da coquilha, mas agora colocadas em função da taxa ($G_{liq}V_{liq}$).

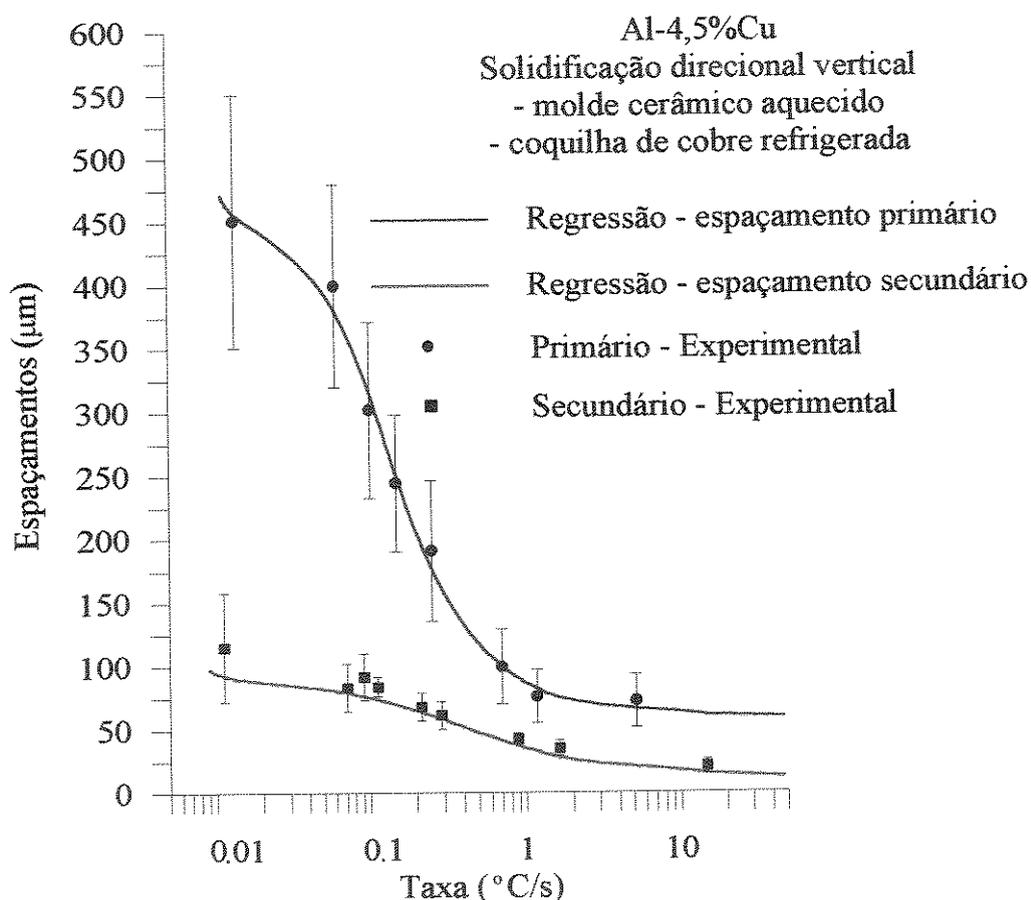


FIGURA 6.44 - Espaçamentos interdendríticos primários e secundários experimentais, em função da taxa ($G_{liq}V_{liq}$) e os perfis dos espaçamentos interdendríticos obtidos com as regressões.

Na FIGURA 6.44 pode-se observar que para baixas taxas (1°C/s) há um aumento considerável dos espaçamentos, e como já apresentado na FIGURA 6.18 anteriormente grande parte da solidificação, para as condições de ensaio deste trabalho, se passa em baixas taxas.

7 - Resultados obtidos e discussões - (Parte B)

Com todos os parâmetros térmicos e estruturais já determinados e devidamente aferidos, o modelo pode então calcular os parâmetros diretamente ligados com a formação de microporosidades. Como já apresentado anteriormente, a possibilidade de formação de um poro em uma liga solidificando pode ser descrita em termos de pressões (*Piwonka e Flemings, 1966; Flemings, 1974; Argo e Gruzleski, 1988; Sigworth e Wang, 1992a; Kuznetsov e Vafai, 1995*):

$$\Delta P + P_{gas} \geq P_{atm} + P_{metalostatica} + P_{\sigma} \quad (7.1)$$

Onde: ΔP = queda de pressão dentro dos canais, N/m²

P_{gas} = pressão dos gases, N/m²

P_{atm} = pressão atmosférica, N/m²

$P_{metalostatica}$ = pressão da coluna de metal líquido, N/m²

P_{σ} = pressão devido à tensão interfacial líquido/gás, N/m²

Durante o processo de solidificação, para uma determinada posição dentro da zona pastosa, quando a soma da queda de pressão devido à contração do metal (ΔP) com a pressão dos gases (P_{gas}) se sobrepõe a somatória das pressões atmosférica (P_{atm}), metalostática ($P_{metalostatica}$) e a pressão causada pela tensão superficial dos gases (P_{σ}), surgem condições para a formação de porosidades (*Zou et al., 1990*).

O modelo numérico faz a previsão da formação de microporosidades, utilizando a condição imposta pela equação (7.1). Depois de calculados os perfis de temperatura, de fração de sólido, de concentração de soluto e os parâmetros estruturais o programa numérico reinicializa os cálculos, para determinar os perfis das pressões em cada ponto. Para tanto, as pressões devem ser calculadas simultaneamente, durante todo o processo. Porém, as equações para pressões serão apresentadas separadamente para maior facilidade.

Como pode ser observado na revisão da literatura, existem alguns modelos para a determinação das pressões. Sendo que cada um deles possuindo características e considerações próprias. Pretende-se também, na medida do possível compará-los, de modo a se obter um modelo mais adequado e abrangente.

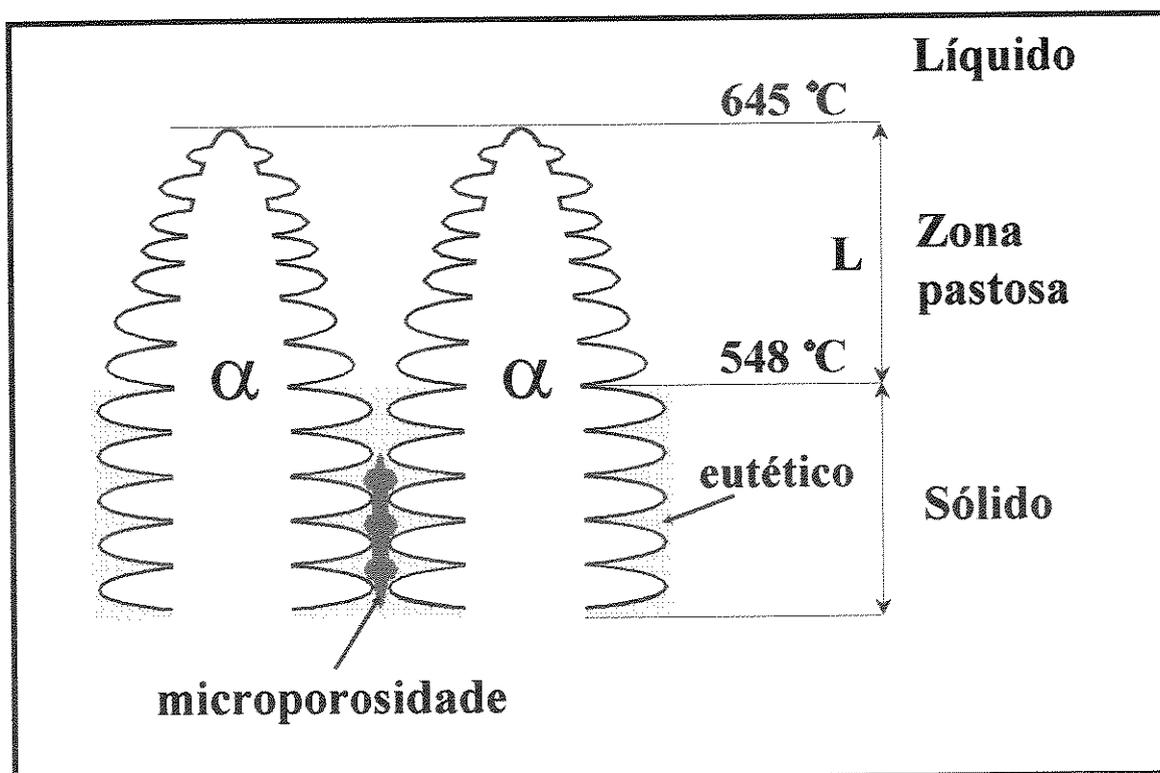


FIGURA 7.1 - Esquema utilizado para o cálculo das pressões dentro dos canais interdendríticos.

7.1 - Queda de pressão dentro dos canais interdendríticos (ΔP)

Para compensar a contração do metal durante a solidificação deve haver um fluxo de metal líquido para o interior dos canais interdendríticos. O aumento da rugosidade dos canais interdendríticos, causada pelas ramificações sucessivas dos braços dendríticos, promove uma queda de pressão dentro do canal (ΔP). Quando esta queda de pressão é maior que a pressão atuante na entrada do canal pode resultar na formação de microporosidades (*Flemings, 1974*). Considerando-se somente a formação de porosidade por contração, poros são formados quando a queda da pressão num ponto dentro da zona pastosa, é maior que a pressão atuante naquele ponto, ou seja (*Piwonka e Flemings, 1966; Minakawa et al., 1985; Chiou e Tsai, 1990*):

$$\Delta P \geq P_{atuante} \quad (7.2)$$

$$P_{atuante} = P_{Metalostatica} + P_{atm} \quad (7.3)$$

Como os canais interdendríticos são bastante finos, o fluxo de metal líquido, através dos mesmos, pode ser tratado como o fluxo através de meios porosos. Então a queda de pressão dentro dos canais interdendríticos foi determinada utilizando a lei de *Darcy*, que tem sido usada por diferentes autores (*Piwonka e Flemings, 1966; Poirier e Maples, 1984; Zou et al., 1990; Sigworth e Wang, 1992; Lee et al., 1995*). Para o caso de solidificação direcional vertical com o calor sendo retirado pela parte inferior do molde, o fluxo de metal líquido é paralelo aos ramos dendríticos primários. Então a velocidade do fluxo de metal líquido (V_{fluxo}), é dada por:

$$V_{fluxo} = -\frac{K_{//}}{\mu \cdot g_{liq}} \left(\frac{\Delta P}{\Delta y} - \rho_{liq} \cdot g \right) \quad (7.4)$$

Isolando o termo da pressão, temos que:

$$\frac{\Delta P}{\Delta y} = \rho_{liq} \cdot g - \frac{V_{fluxo} \cdot \mu \cdot g_{liq}}{K_{//}} \quad (7.5)$$

Integrando o campo de pressões em y, temos que:

$$P = \underbrace{\rho_{liq} \cdot g \cdot z}_{P_{metalostatica}} - \underbrace{\int_0^L \frac{V_{fluxo} \cdot \mu \cdot g_{liq}}{K_{//}} dy}_{\Delta P} \quad (7.6)$$

Logo a queda de pressão dentro dos canais, para um determinado ponto dentro da zona pastosa num certo instante, pode ser determinada a partir da equação:

$$\Delta P = - \int_0^L \frac{V_{fluxo} \cdot \mu \cdot g_{liq}}{K_{//}} dy \quad (7.7)$$

Onde: P = pressão num ponto, em N/m^2

ρ_{liq} = densidade da fase líquida, em kg/m^3

g = aceleração da gravidade, em m/s^2

ΔP = queda de pressão, em N/m^2

V_{fluxo} = velocidade do fluxo de metal líquido na direção y , em m/s

$K_{//}$ = permeabilidade dos canais interdendríticos, em m^2

μ = viscosidade dinâmica do metal líquido, em $kg/m \cdot s$

g_{liq} = fração volumétrica de líquido.

g = aceleração da gravidade, em m^2/s

z = altura de metal líquido ponto, em m

L = comprimento da zona pastosa (intervalo entre as posições com temperatura *liquidus* e *solidus*, num determinado instante t)

Considerando que a contração do metal ao se solidificar, deve ser compensada pelo metal líquido, que escoar pelos canais interdendríticos, a velocidade do fluxo de metal líquido dentro dos canais interdendríticos, pode ser dada por (Minakawa et al., 1985; Lecomte-Beckers, 1988; Sigwoth e Wang, 1993):

$$(V_{sol} \cdot g_{liq}) \cdot \beta = -V_{fluxo} \cdot g_{liq} \quad (7.8)$$

que resulta em: $V_{fluxo} = -\beta \cdot V_{sol}$ (7.9)

Onde: V_{sol} = velocidade da linha *solidus*

$$\beta = \text{contração volumétrica} \quad \beta = \frac{\rho_{sol} - \rho_{liq}}{\rho_{sol}} \quad (7.10)$$

Na FIGURA 7.2 é apresentada a curva de variação da velocidade do fluxo de metal líquido (V_{fluxo}) com a distância da coquilha, onde pode ser observado que tem a mesma tendência da curva de velocidade da isoterma *solidus*, conforme apresentado na FIGURA 6.19.

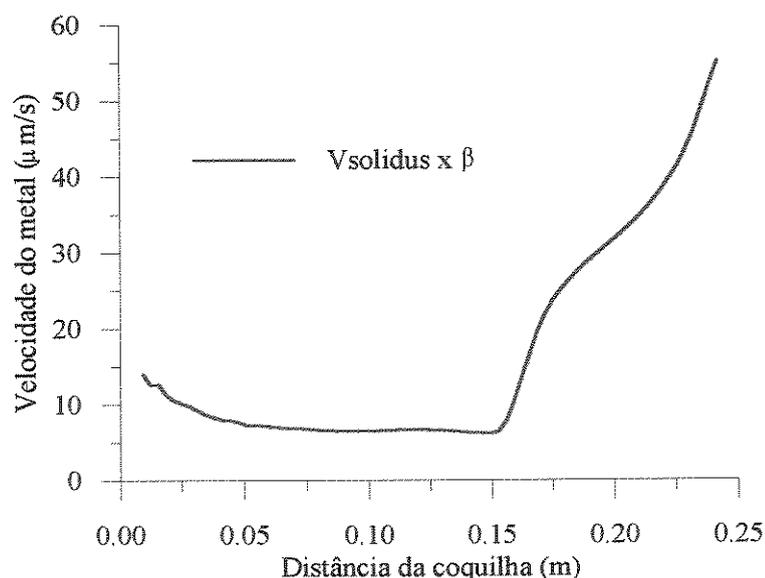


FIGURA 7.2 - Apresentando a velocidade do metal líquido (V_{fluxo}) durante o processo de solidificação em função da distância da coquilha.

A fração volumétrica de líquido (g_{liq}) leva em consideração as diferenças de densidades das fases sólida e líquida, é calculada a partir da fração em peso de líquido (f_{liq}), através da seguinte equação (Minakawa et al., 1985):

$$g_{liq} = \frac{\frac{f_{liq}}{\rho_{liq}}}{\frac{(1 - f_{liq})}{\rho_{sol}} + \frac{f_{liq}}{\rho_{liq}}} \quad (7.11)$$

Na FIGURA 7.3 apresenta-se a evolução da fração volumétrica de líquido (g_{liq}), para a liga Al-4,5%Cu, usando a equação de Scheil.

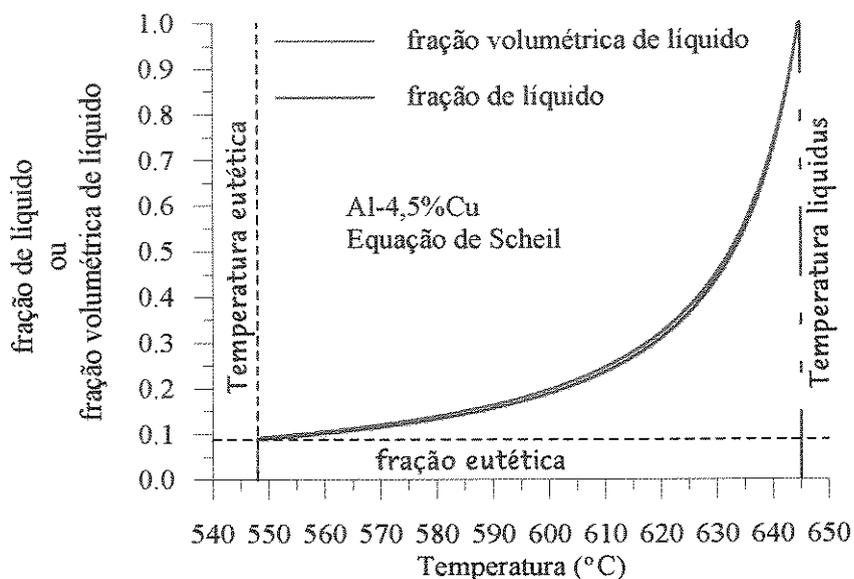


FIGURA 7.3 - Fração de líquido (f_{liq}) e fração volumétrica de líquido (g_{liq}) em função da temperatura para a liga Al-4,5%Cu, utilizando-se a equação de *Scheil*.

A FIGURA 7.3 mostra que existe muito pouca variação de uma fração para outra, como já tinha sido observado por *Yeum e Poirier, 1988*. Somente para o caso de ligas, com maiores quantidades de cobre é que faria diferença (a densidade do cobre é muito maior que a do alumínio), conforme FIGURA 7.4.

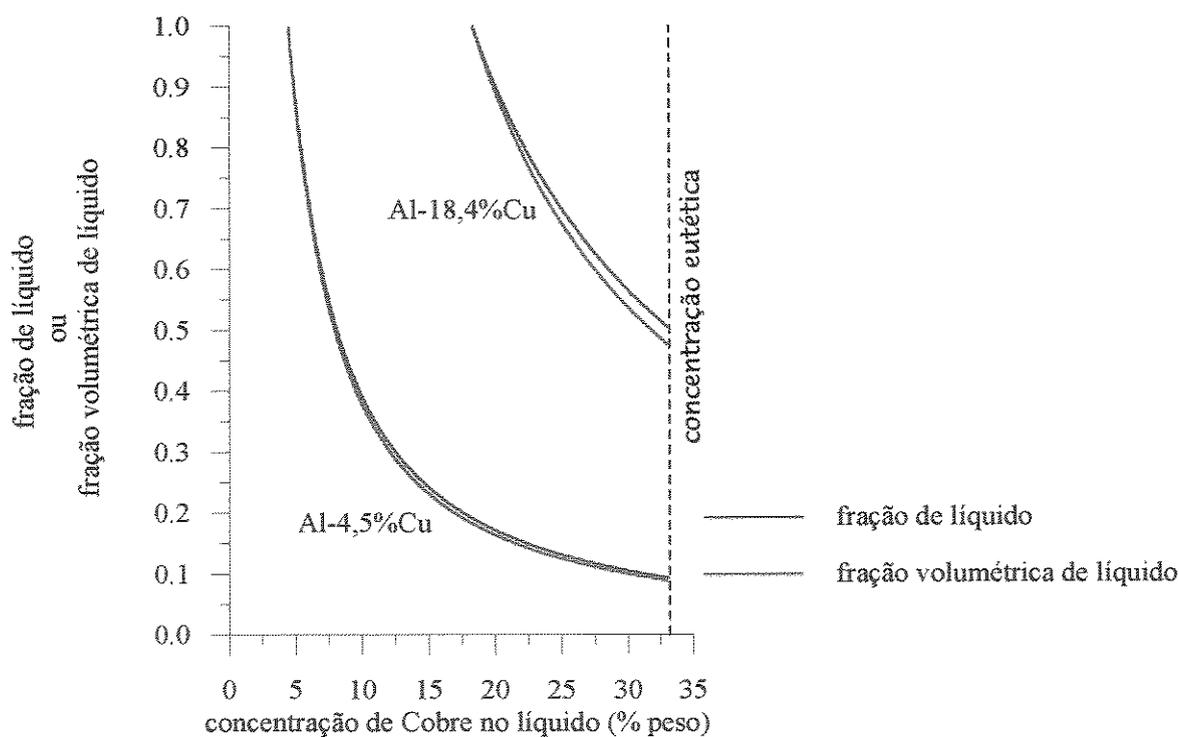


FIGURA 7.4 - Variação da fração de líquido (f_{liq}) e da fração volumétrica de líquido (g_{liq}) em função da concentração de cobre no líquido, utilizando-se equação a *Scheil*.

7.1.1 - Análise dos modelos para determinação da permeabilidade da rede dendrítica

Para a determinação da queda de pressão, que ocorre no preenchimento dos canais interdendríticos, existe a necessidade do cálculo da permeabilidade rede dendrítica. No caso em questão como a é solidificação direcional vertical, com grãos colunares, o fluxo de metal líquido é paralelo aos ramos dendríticos primários, e a queda de pressão ocorre da entrada para os pontos internos dos canais.

A determinação da permeabilidade é uma fase de incertezas para a modelagem de microporosidades. Um dos motivos é a grande variação entre os modelos propostos, outro, seria a falta de dados experimentais consistentes (não é possível a obtenção de dados experimentais com baixas frações de líquido), pois em se tratando de um complicado fenômeno transiente, são difíceis as observações experimentais e a medição com uma razoável precisão (*Hoseon e Viskanta, 1992*).

Para a queda de pressão (ΔP) não foi possível a comparação direta dos resultados do modelo com resultados experimentais. Houve então a necessidade de se encontrar outra forma de calibrar o modelo. Isto foi feito através da comparação de diferentes modelos da literatura.

Na FIGURA 7.5 são apresentados os resultados (a) da variação da permeabilidade ($K_{//}$), para fluxo de metal líquido paralelo aos ramos primários, para os modelos apresentados no **Capítulo 3**, e (b) para a queda de pressão (ΔP). Estas curvas foram obtidas, através da simulação numérica, considerando o caso de formação de microporosidades somente por contração (sem a presença de gases).

As diferenças apresentadas entre as curvas na FIGURA 7.5(a) são devidas às considerações feitas na concepção das equações. Por exemplo, a equação de *Blake-Kozeny*, também conhecida como *Carman-Kozeny*, não considera a direcionalidade do fluxo de metal líquido, além disso, muitas vezes ela não é válida para o caso de partículas muito diferentes da forma esférica, ou com ampla variação do tamanho médio (*Nield e Bejan, 1992*). Entretanto, na falta de equações mais apropriadas para a permeabilidade ela é usada em muitos trabalhos: *Kubo e Pelhke, 1985; Chiou e Tsai, 1990; Suri e Paul, 1993; Kuznetsov e Vafai, 1995*

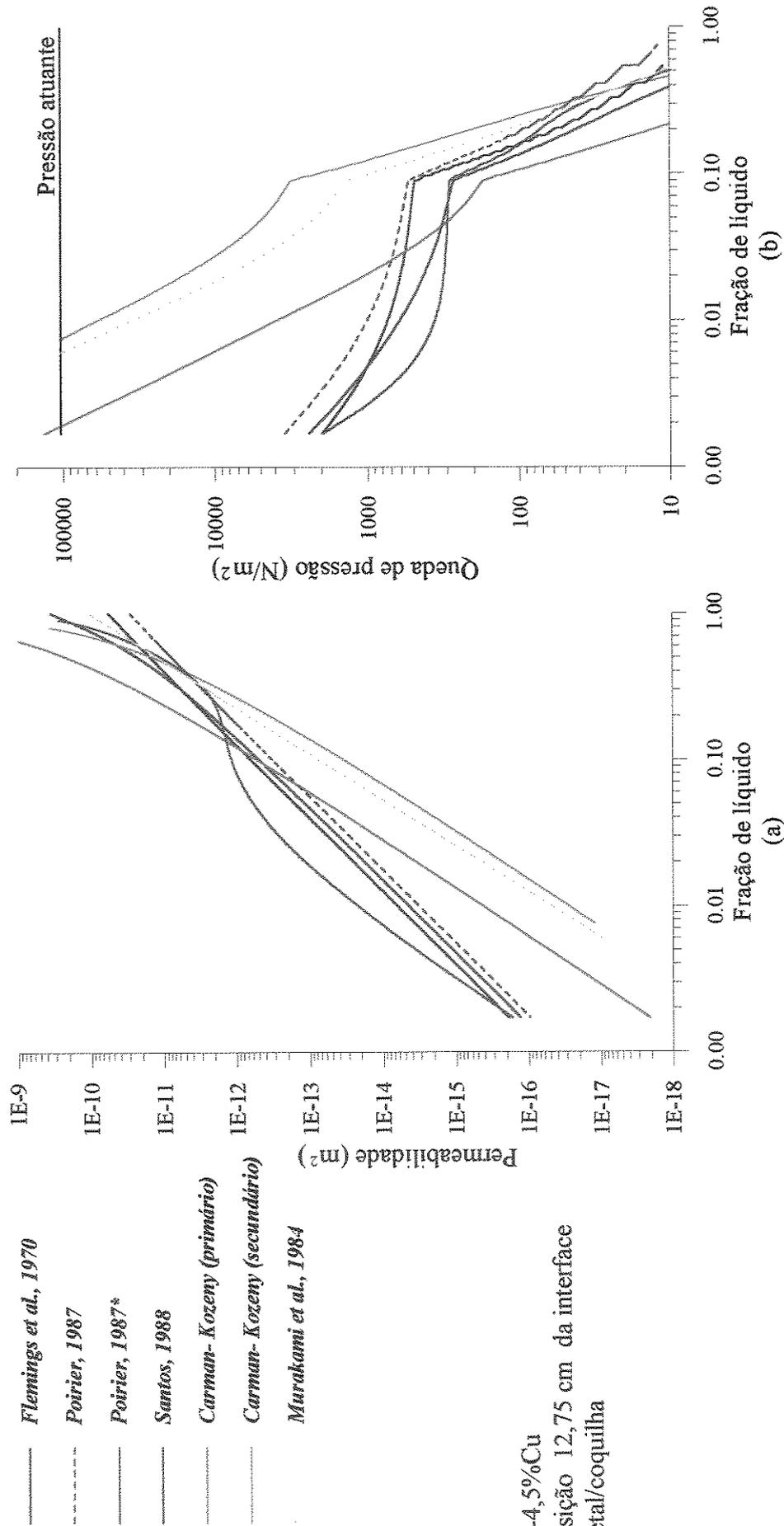


FIGURA 7.5 - Variações da permeabilidade da rede dendrítica para fluxo de metal líquido paralelo aos ramos dendríticos primários ($K_{//}$), utilizando-se diferentes equações da literatura, e a influência na queda de pressão dentro dos canais interdendríticos (ΔP). Para uma posição 12,75cm distante da interface metal/coquilha com seguintes espaçamentos: $\lambda_1 = 284 \mu\text{m}$ e $\lambda_2 = 74 \mu\text{m}$.

Analisando a FIGURA 7.5(a), as curvas de evolução da permeabilidade com fração de líquido previstas pela equação (2.19) de *Murakami et al., 1984*, que são regressões de dados experimentais, obtidos para $(0,26 \leq g_{liq} \leq 0,66)$ e que levam em conta a influência do espaçamento secundário e a equação (2.6) de *Carman-Kozeny* (utilizando-se a dimensão característica como sendo igual ao espaçamento secundário) são muito próximas. Observa-se também que as curvas das equações (2.7) de *Carman-Kozeny* (empregando-se o espaçamento primário), apresenta a mesma tendência, da que utiliza o espaçamento secundário, porém com um maior valor da permeabilidade para uma mesma fração de líquido.

Analisando a FIGURA 7.44(b), observa-se que as equações de *Flemings, 1970* (equação 2.17); *Poirier, 1987* (equação 2.21), que também é uma regressão baseada em dados experimentais, para $(0,17 \leq g_{liq} \leq 0,61)$, e a sugerida por ele para o caso de extrapolações que é a equação de *Blake-Kozeny* modificada (equações 2.8 e 2.9) e a de *Santos, 1988* (equações 2.25 e 2.26), apresentam resultados muito próximos.

Nota-se também que somente para as equações de *Murakami, 1984* e *Carman-Kozeny* (utilizando espaçamento primário e secundário), haveria condições de formação de porosidades apenas por contração nesta posição, para as condições deste trabalho (liga Al-4,5%Cu com solidificação direcional vertical), mesmo assim para frações de líquido muito baixas (<1%).

Neste ponto torna-se interessante introduzir o conceito de fração crítica de líquido ($f_{liq}^{critica}$), que é utilizado por diferentes autores na modelagem da formação de microporosidades.

Pode-se notar que nas equações para determinação da permeabilidade que quando a fração de líquido é um, a permeabilidade tende a infinito, isto é, não existe queda de pressão para a liga completamente líquida. Por outro lado, quando a temperatura do fundido está próxima da temperatura *solidus*, a permeabilidade é muito baixa e a queda de pressão se torna muito grande. As equações indicam que quando a fração de líquido é zero a permeabilidade é zero e a queda de pressão tenderia a infinito. Para suplantarmos esta dificuldade matemática, alguns autores adotam uma fração crítica ($f_{liq}^{critica}$).

A fração de líquido crítica é definida como sendo um valor abaixo do qual a alimentação interdendrítica cessa e considera-se que neste ponto que não ocorre mais a formação de microporosidades (*Chiou e Tsai, 1990*). Esta escolha do valor crítico, para a fração de líquido, é totalmente arbitrária, entretanto, trazendo inúmeras alterações nos resultados dos modelos. Na TABELA 7.1 são apresentados alguns valores para o valor crítico.

TABELA 7.1 - Fração de líquido crítica ($f_{liq}^{critica}$) utilizada em diferentes modelos.

fração de líquido crítica	Liga	Referência
0,1	Al-Cu ₄ Ti e Cu-Zn ₃₃	<i>Chiou e Tsai, 1990</i>
0,1 - 0,01	dependendo da liga	<i>Lee et al., 1990</i>
0,05	Al-7%Si	<i>Suri e Paul, 1993</i>
0,01	Al-4,5%Cu	<i>Kubo e Pehlke, 1985</i>
1×10^{-24}	Aço 1%Cr	<i>Chiang e Tsai, 1992</i>

Na FIGURA 7.5 (a) pode-se observar que para todas as equações de permeabilidade usadas, quando a fração de líquido tende a zero a permeabilidade também tende a ser muito baixa, levando a um expressivo aumento da queda de pressão FIGURA 7.5 (b).

Na FIGURA 7.6 são apresentadas, para as condições do ENSAIO 15, as posições onde haveria condições de formação de microporosidades somente por contração, utilizando-se para determinação da permeabilidade a equação de *Blake-Kozeny* (com o espaçamento primário). Nota-se que há formação de porosidades por quase toda extensão da peça, entretanto, nota-se também que com frações de líquido muito baixas (<1%). Curvas semelhantes também foram obtidas para as equações de *Murakami et al., 1984* e *Blake-Kozeny* (com o espaçamento secundário). Adotando-se uma fração de líquido crítica igual a 0,01 e analisando estas curvas, onde houve condições de formação de microporosidades para esta situação em estudo, estes poros prevista pelo modelo devem ser desprezados, pois se formaram com frações de líquido muito abaixo da fração crítica.

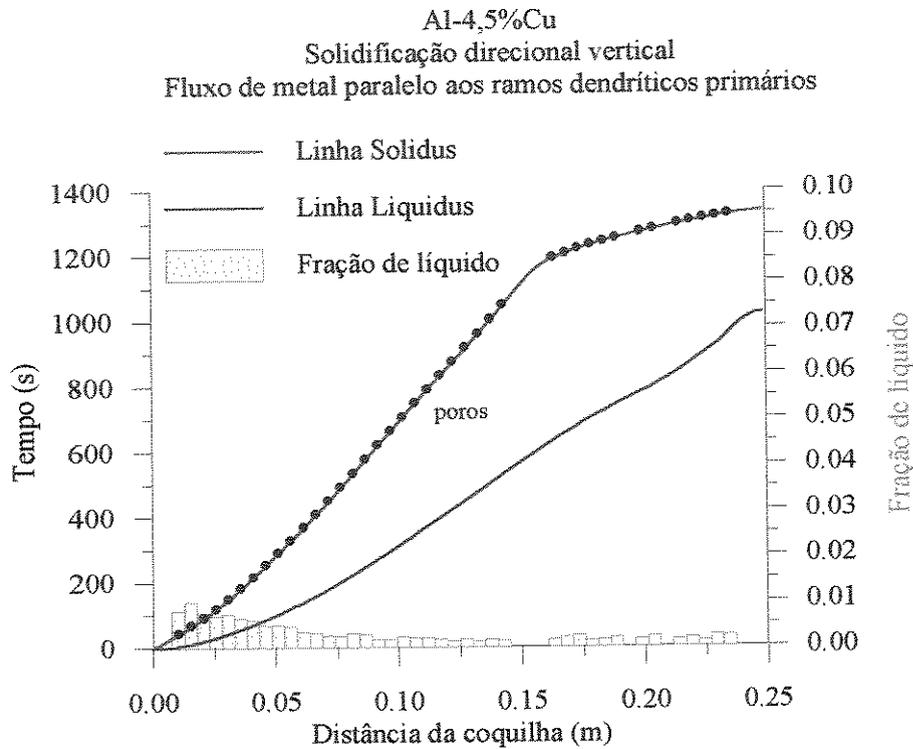


FIGURA 7.6 - Isotermas *solidus* e *liquidus*, localização das porosidades, e a variação da fração de líquido com a posição.

Optou-se pelo emprego da equação proposta por *Santos, 1988* pela facilidade da introdução no modelo numérico, por ser uma equação baseada em parâmetros do processo ($\lambda_1, \lambda_2, g_{liq}$), e não em parâmetros decorrentes de regressão linear, que possuem um intervalo restrito de validade. É importante salientar que, enquanto os modelos em geral consideram a tortuosidade constante (como por exemplo *Flemings, 1974; Poirier, 1987; Sigworth e Wang, 1993*), esta equação proposta por *Santos em 1988* prevê uma variação com a fração de líquido.

A equação utilizada neste trabalho para a queda de pressão devido à contração (ΔP), para fluxo de metal líquido paralelo aos ramos dendríticos primários, é a seguinte:

$$\Delta P = \int_0^L \frac{\beta \cdot V_{sol} \cdot \mu \cdot g_{liq}}{K_{||}^{Santos}} dy \quad (7.12)$$

Substituindo as equações para a permeabilidade (2.26) e também a da tortuosidade (2.25), a equação (7.12), toma a seguinte forma:

$$\Delta P = \int_0^l \frac{8 \cdot \pi \cdot \beta \cdot V_{sol} \cdot \mu}{\lambda_1^2 g_{liq}} \left(1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{g_{liq}^0} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{g_{liq}^1} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{g_{liq}^2} + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{g_{liq}^3} \right) dy \quad (7.13)$$

A queda de pressão é obtida no modelo para cada posição dentro da zona pastosa, isto é, entre as posições com fração de líquido igual a um e zero, respectivamente. Estes cálculos são feitos a cada instante, durante todo processo, de forma que pode-se obter um perfil de pressões no tempo.

Segundo *Santos, 1988*, a tortuosidade e a permeabilidade variam dentro da peça com a distância da coquilha, não só com os espaçamentos, mas também com a relação entre eles. Na FIGURA 7.7 pode-se observar a variação desta relação entre os espaçamentos obtida para os resultados experimentais deste trabalho. Algumas posições foram selecionadas para uma análise mais detalhada (pontos coloridos na FIGURA 7.7).

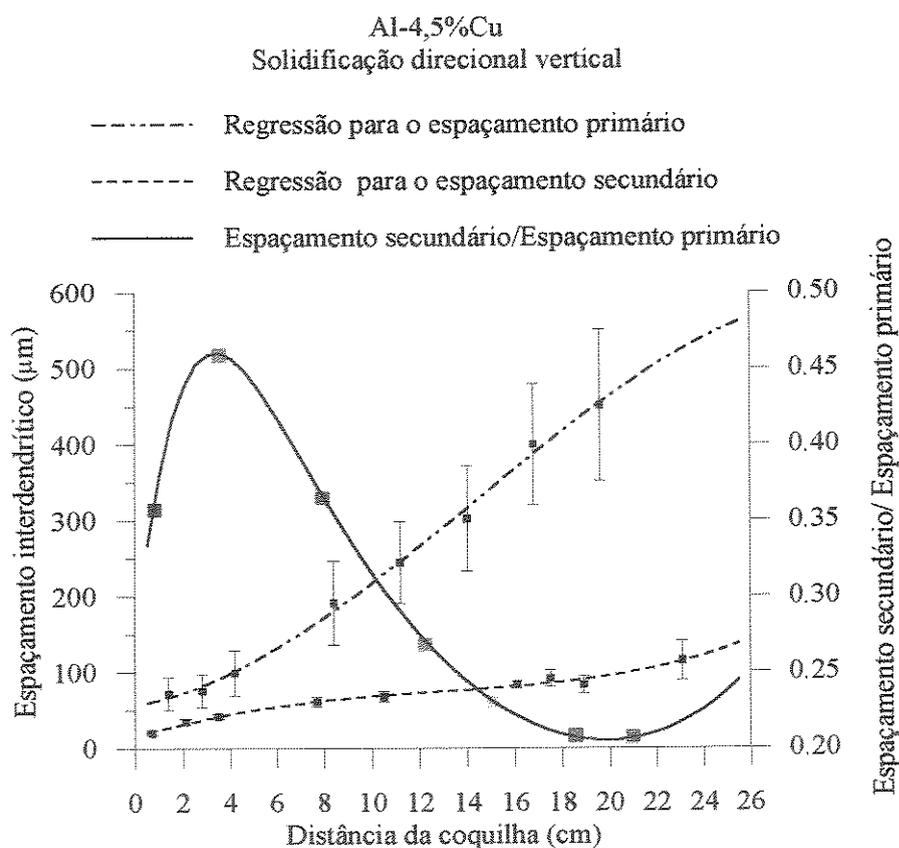


FIGURA 7.7 - Espaçamentos primário e secundário e a relação $\lambda_2^{\text{exp}}/\lambda_1^{\text{exp}}$ em função da distância da coquilha.

Na FIGURA 7.8 são apresentados os resultados da simulação numérica dos parâmetros tortuosidade ($\tau_{//}$) (a), permeabilidade ($K_{//}$) (b) e queda de pressão nos canais interdendríticos (ΔP) (c) em função da fração volumétrica de líquido (g_{liq}), para fluxo de metal líquido paralelo aos ramos dendríticos primários. Estes parâmetros são apresentados para diferentes posições ao longo da peça (selecionadas na FIGURA 7.7).

Pode-se observar na FIGURA 7.8 (a) que as diferenças entre as tortuosidades, para cada posição, tende a diminuir a medida que a fração volumétrica de líquido tende a zero.

Na FIGURA 7.8 (b) observa-se também que permeabilidade da rede dendrítica, para fluxo de metal líquido paralelo, aumenta com a distância da coquilha, a medida que os espaçamentos interdendríticos primários crescem. Convém neste ponto salientar a importância da determinação correta dos espaçamentos interdendríticos, na previsão da permeabilidade e por consequência no cálculo da queda de pressão.

Na FIGURA 7.8 (c) até próximo do centro da peça (12,5 cm) a queda de pressão diminui com a distância da coquilha, já que a permeabilidade aumenta. Deste ponto em diante a permeabilidade mantém-se alta (região com espaçamentos interdendríticos grandes), entretanto, a queda de pressão cresce. Isto ocorre devido ao aumento da velocidade do fluxo de metal líquido (V_{fluxo}), causado pelo crescimento da velocidade da isoterma *solidus* (ver equação 7.7 e 7.9), e a grande extensão da zona pastosa (ver FIGURA 6.21).

Para o caso deste aparato experimental (solidificação direcional vertical) com esta liga (Al-4,5%Cu), onde há formação de estrutura colunar por quase toda a extensão da peça, ocorre uma situação limite onde a alimentação interdendrítica é fortemente favorecida, pois os espaçamentos só aumentam com a distância da coquilha, fazendo com que a permeabilidade aumente com o decorrer da solidificação. *Lee et al., 1990* afirmam que a queda de pressão diminui graças à alta permeabilidade da estrutura grosseira que facilita a alimentação interdendrítica (experimento semelhante com a liga Al-7%Si-0,3Mg). *Sigworth e Wang* em publicações recentes *1992-1993*, afirmam que a queda de pressão, na presença de gases, não exerce influência na formação de microporosidades em ligas de alumínio, por causa da ordem de grandeza ser muito menor que a pressão dos gases.

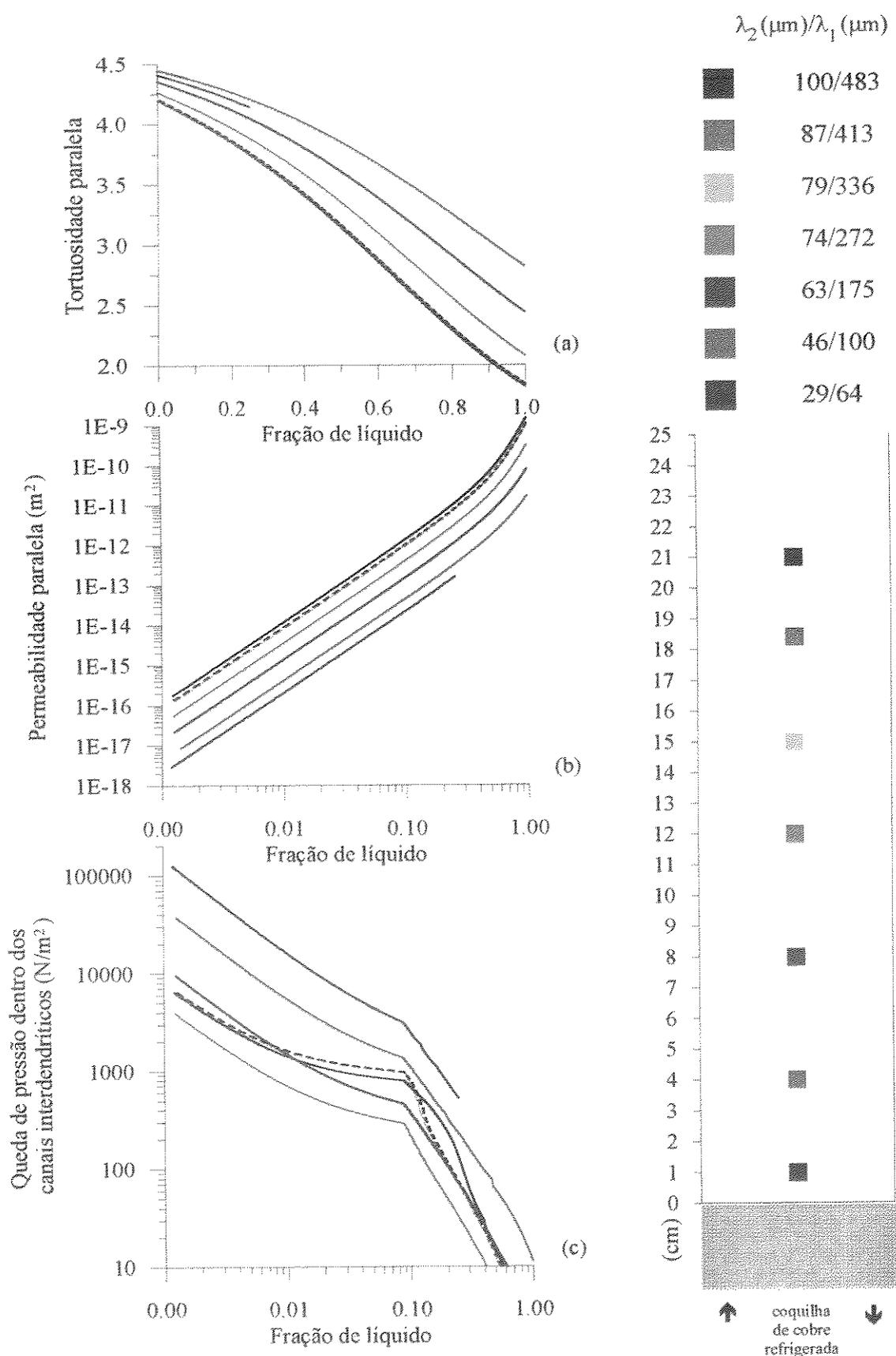


FIGURA 7.8 - Variações da tortuosidade ($\tau_{//}$), da permeabilidade ($K_{//}$) e da queda de pressão dentro dos canais interdendríticos (ΔP) para fluxo de metal líquido paralelo aos ramos dendríticos primários, em diferentes posições dentro do fundido, durante a solidificação direcional da liga Al-4,5%Cu.

Em função disso, para estas condições de ensaio e com as equações para determinação da permeabilidade utilizadas, a queda de pressão sempre foi menor que a pressão atuante, indicando que não há formação de poros somente por contração.

Entretanto, as micrografias das amostras em diferentes posições mostraram a existência de porosidades em toda extensão da peça. A partir desta constatação experimental, verificou-se a importância da influência dos gases na formação das porosidades, que passou então a ser analisada.

7.2 - Pressão dos gases (P_{gas})

Na seção anterior foi discutida a formação de porosidades em fundidos, devido à contração causada pela diferença de densidades entre as fases líquida e sólida, e também a deficiência de alimentação interdendrítica. Nesta seção será analisada a formação de porosidades, causada pela evolução dos gases devido à diferença de solubilidade dos gases entre as fases sólida e líquida. Estes fatores em geral interagem uns com outros, e torna-se difícil determinar a causa predominante na formação de porosidades (*Emadi, Gruzleski e Toguri, 1993*).

Os gases diatômicos, por exemplo H_2 , O_2 , N_2 entre outros, geralmente dissociam quando estão dissolvidos em metais. Então a Lei de *Sievert* pode ser usada, para determinar a pressão parcial destes gases. Ela diz que a solubilidade de um gás diatômico é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial do gás, ou seja:

$$\sqrt{P_{gas}} = \frac{C_{sol}^{gas}}{\kappa_{sol}} \quad (7.14)$$

$$\sqrt{P_{gas}} = \frac{C_{liq}^{gas}}{\kappa_{liq}} \quad (7.15)$$

Onde: K_{sol} , K_{liq} são as constantes de solubilidade do H no Al, nas fases sólida e líquida, em cc/100g Al.atm^{1/2}

C_{liq}^{gas} = concentração de gás na fase líquida, em cc/100g Al

C_{sol}^{gas} = concentração de gás na fase sólida, em cc/100g Al

Considerando que as fases sólida e líquida, coexistem lado a lado dentro da zona pastosa, e que os espaçamentos são geralmente muito pequenos, é razoável assumir que o gás rejeitado pela fase sólida difunde inteiramente na fase líquida (líquido interdendrítico), antes dos microporos se formarem (*Lecomte-Beckers, 1988*). Assumindo que a quantidade inicial de gás da liga deve ser conservada, e pode-se fazer um balanço de massa, supondo que não ocorra perda nem absorção de gás, ou seja:

$$C_0^{gas} = C_{sol}^{gas} \cdot (1 - f_{liq}) + C_{liq}^{gas} \cdot f_{liq} \quad (7.16)$$

Onde: C_0^{gas} = quantidade de gás dissolvido inicialmente no metal líquido

f_{liq} = fração de líquido, determinada com a equação de *Scheil*.

Para o alumínio e suas ligas, o hidrogênio é o único gás com solubilidade significativa (*Emadi e Gruzleski, 1994; Chen e Engler, 1994*), logo temos que:

$$P_{gas} = P_{Hidrogenio} \quad (7.17)$$

Os trabalhos de *Piwonka e Flemings, 1966; Lecomte-Beckers, et al., 1982; Gupta et al. 1992; Gruzleski et al., 1993* e *Chen e Engler, 1994* consideram que o limite de solubilidade do hidrogênio na liga igual ao limite do hidrogênio do alumínio puro, e que a quantidade de hidrogênio na liga durante a solidificação permanece aproximadamente constante, ou seja:

$$C_{liq}^{Hidrogenio} = C_0^{Hidrogenio} \quad (7.18)$$

A pressão parcial do hidrogênio (P_{gas}) pode ser calculada a partir da equação de conservação de massa (7.16) e utilizando a Lei de *Sievert* (7.14 e 7.15), resultando em:

$$P_{gas} = 10^5 \cdot \left(\frac{C_0^{Hidrogenio}}{\kappa_{liq} \cdot \left[f_{liq} \left(1 - \frac{\kappa_{sol}}{\kappa_{liq}} \right) + \frac{\kappa_{sol}}{\kappa_{liq}} \right]} \right)^2 \quad (7.19)$$

Na FIGURA 7.9 apresenta-se os limites de solubilidade para o alumínio, propostos por *Piwonka e Flemings, 1966*, os quais têm sido usados pelos outros modelos acima citados. Mostra-se também a variação da solubilidade na faixa de solidificação da liga Al-4,5%Cu, obtida através do modelo numérico. Na mesma FIGURA 7.9 são apresentados os dados experimentais de solubilidade do hidrogênio para o alumínio puro de *King, 1987*.

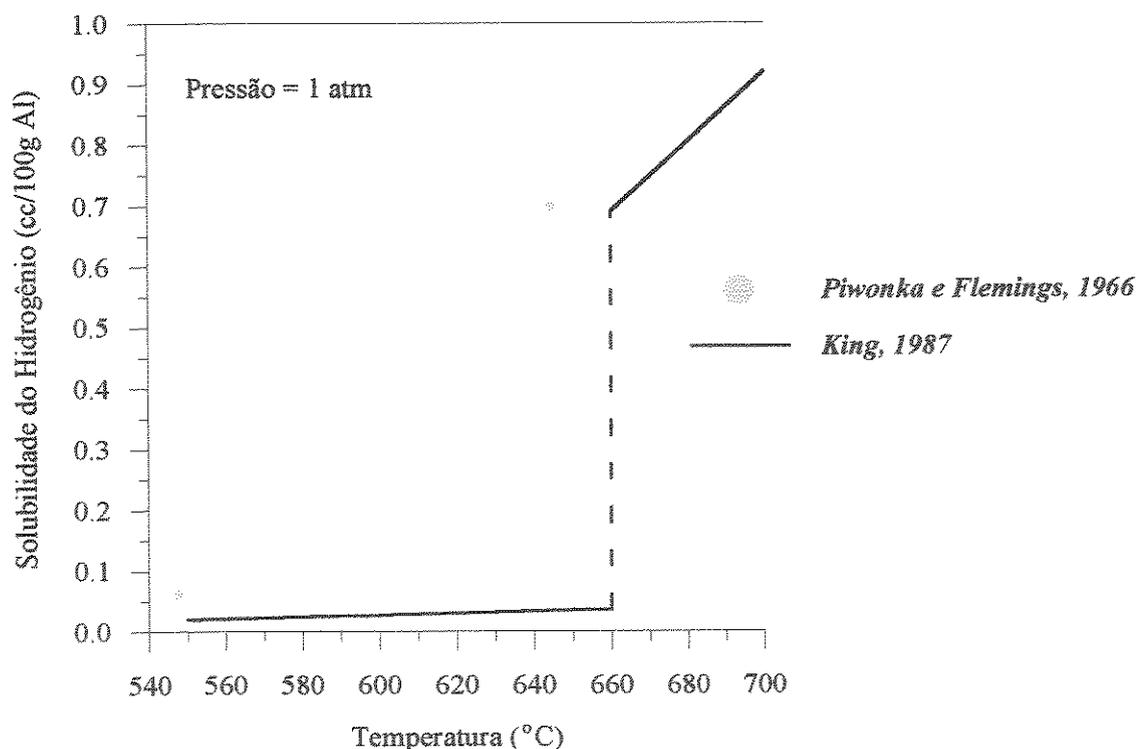


FIGURA 7.9 - Solubilidade do hidrogênio no alumínio, em função da temperatura, utilizada na equação da pressão dos gases proposta por *Piwonka e Flemings, 1966*, comparada com os dados experimentais de solubilidade do hidrogênio no alumínio puro de *King, 1987*.

A pressão dos gases (P_{gas}) também pode ser determinada pela Lei de *Sievert* associada à uma equação de rejeição de soluto para o sistema Alumínio-Hidrogênio, que é uma consideração bem mais interessante pois leva em consideração a segregação do hidrogênio no líquido, conforme proposto por: *Poirier et al., 1984-1987a; Kubo e Pehlke, 1985; Fang e Granger, 1989; Zou et al., 1990; Gruzleski et al., 1992; Sigworth e Wang, 1992a-1993a; Suri e Paul, 1993; Combeau et al., 1993; Kuznetsov e Vafai et al., 1995* entre outros.

A pressão parcial do hidrogênio que está em equilíbrio com o metal líquido é dada pela Lei de *Sievert*, (*Sigworth e Wang, 1992a-1993a*):

$$P_{gas} = 10^5 \cdot \left(\frac{f_H \cdot C_{liq}^{Hidrogenio}}{S} \right)^2 \quad (7.20)$$

Onde: P_{gas} = pressão parcial do hidrogênio dissolvido, N/m²

$C_{liq}^{Hidrogenio}$ = concentração de hidrogênio no líquido, cc/100g Al

S = solubilidade, cc/100g Al atm^{1/2}

f_H = coeficiente de atividade do Hidrogênio na liga

Segundo *Sigworth, 1982* em ligas binárias Al-H, que contém uma pequena quantidade de hidrogênio como impureza, o coeficiente de atividade (f_H) é igual a 1 (um). Em ligas ternárias, como por exemplo Al-Cu-H, é geralmente próximo de um. A presença de um terceiro elemento, na maioria dos casos, altera a solubilidade do hidrogênio e, em ligas de alumínio com muitos elementos de liga, a solubilidade com certeza deve ser afetada. Determinou-se este fator para a liga Al-4,5%Cu, a partir das proposições e dados de *Sigworth, 1982*, conforme equacionamento a seguir:

$$\log f_H = \sum_{j=1}^n e_H^j [\%j] + \sum_{j=2}^n r_H^j [\%j]^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n r_H^{j,k} [\%j][\%k] + O(\%)^3$$

$j < k$ (7.21)

Por convenção o alumínio é adotado como sendo o elemento de índice 1 num sistema com n elementos.

Onde: f_H = fator de atividade do hidrogênio na liga AL-Cu-H

$$n = 2$$

$$e_H = 0,030$$

$$r_H = -0,0004$$

Resultando em $f_H = 0,98$

Desta forma a equação para a pressão parcial dos gases, usando a solubilidade do hidrogênio no alumínio, passa a ser dada por:

$$P_{gas} = 10^5 \cdot \left(\frac{0,98 \cdot C_{liq}^{Hidrogenio}}{S} \right)^2 \quad (7.22)$$

Outra forma, para a determinação da pressão parcial dos gases é utilizando da constante de equilíbrio (K) (Sigworth e Engh, 1982; Poirier et al., 1987a; Yeum e Poirier, 1988):

$$P_{gas} = \left(\frac{C_{liq}^{Hidrogenio}}{K} \right)^2 \quad (7.23)$$

Onde: P_{gas} = pressão dos gases, N/m²

$C_{liq}^{Hidrogenio}$ = concentração de hidrogênio no líquido, % em peso

K = constante de equilíbrio da reação, em N/m^{1/2}

A quantidade do hidrogênio em ligas de alumínio é geralmente medida em centímetros cúbicos, em condições estabelecidas de temperatura e pressão por 100 da liga. Usando a lei dos gases perfeitos, a seguinte relação pode ser encontrada, ver ANEXO 5, (Rousset, Rappaz e Hannart, 1995):

$$\frac{1cc_{STP} H_2}{100g} = \frac{10^{-3}}{22,400} \cdot 2g = 0,89 \cdot 10^{-6} \cong 10^{-4}\% \text{ em peso} \quad (7.24)$$

O cálculo da constante de equilíbrio (K), pode ser feito através da variação da temperatura em K , ou da solubilidade (S), conforme TABELA 7.2.

TABELA 7.2 - Coeficiente de equilíbrio

K	Referência
$\ln K = -\frac{5872}{T} - 3.284$	<i>Sigworth e Wang, 1982</i>
$K = 8,923 \times 10^{-5} S$	<i>Poirier et al., 1987a</i>
$K = 8,994 \times 10^{-5} S$	<i>Yeum e Poirier, 1988</i>

Assumindo completa difusão do hidrogênio a concentração no líquido é dada pela equação de equilíbrio (*Poirier et al., 1987-1988, Zou et al., 1990; Sigworth e Wang, 1992a-1993b*), da seguinte forma:

$$C_{liq}^{Hidrogenio} = \frac{C_0^{Hidrogenio}}{1 - g_{liq}(1 - k_{Hidrogenio})} \quad (7.25)$$

Onde: $C_0^{Hidrogenio}$ = concentração inicial da liga, em % peso, ou cc/100g Al

g_{liq} = fração volumétrica de líquido do sistema Al-Cu, no intervalo de solidificação da liga, obtida pela equação de *Scheil*

$k_{Hidrogenio}$ = coeficiente de partição do sistema Al-H.

O coeficiente de partição ($k_{Hidrogenio}$) é a razão entre as concentrações nas fases sólida e líquida, e para o sistema Alumínio-Hidrogênio foram encontradas propostas bem distintas, como pode ser visto na TABELA 7.3.

TABELA 7.3 - Coeficiente de partição

$k_{\text{Hidrogenio}}$	Referência
0,03	<i>Fang e Granger, 1989</i>
0,052	<i>Zou et al., 1991</i>
0,069	<i>Poirier et al., 1987</i>
0,1	<i>Kubo e Pelhke, 1985</i>

Os autores *Poirier et al., 1987* e *Zou et al., 1990* afirmam que o coeficiente de partição para o sistema Al-H é baseado no trabalho de *Talbot, 1975*. Já *Fang et al., 1989* fizeram uma aproximação do diagrama de fases Al-H, do *Smithell's Metals Reference Book, 1983*.

Aplicando estes valores na equação (7.25), com um teor inicial de hidrogênio de 0,2 cc/100g Al, obtém-se as curvas da FIGURA 7.10. Pode-se notar uma sensível diferença na composição do líquido interdendrítico, à medida que a temperatura decresce a partir da temperatura *liquidus*. Na FIGURA 7.11 é apresentada a variação do teor de hidrogênio no líquido em função da fração de líquido.

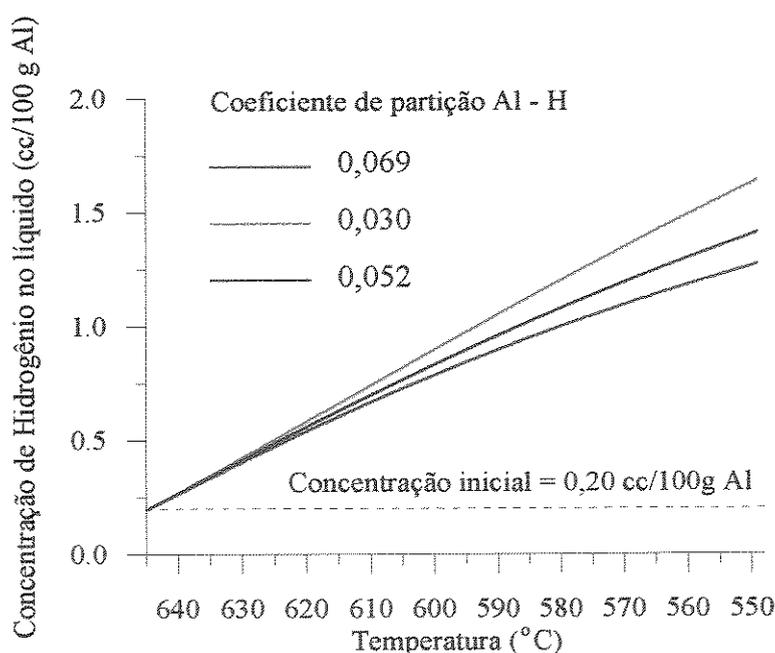


FIGURA 7.10 - Variações da concentração de hidrogênio no líquido com a temperatura em função do coeficiente de partição do sistema Al - H, conforme TABELA 7.2.

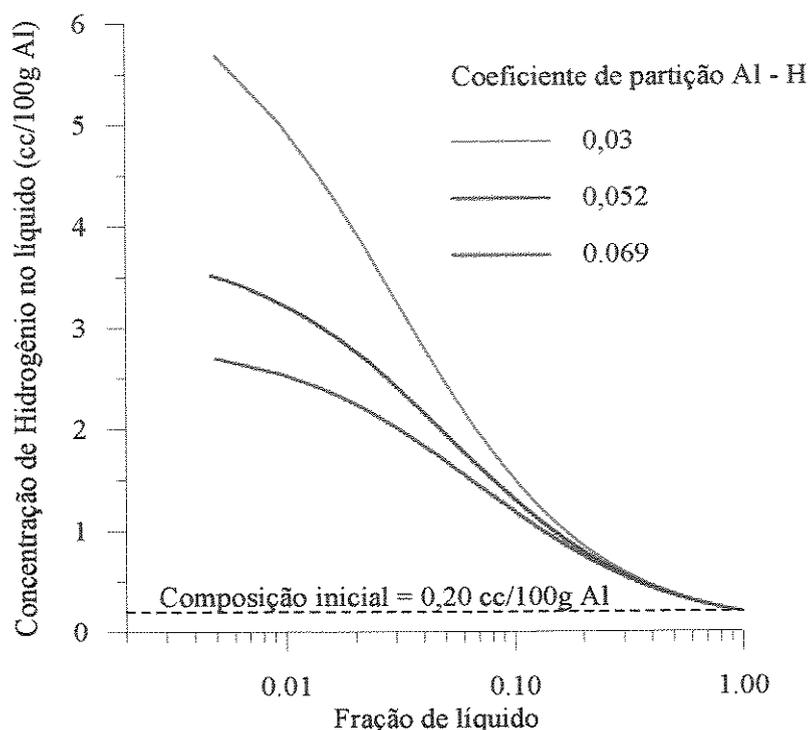


FIGURA 7.11 - Apresentando a variação da concentração de hidrogênio no líquido com a fração de líquido, com diferentes coeficientes de partição do hidrogênio no alumínio.

Procurou-se então verificar a razão destas diferentes propostas para o coeficiente de partição do hidrogênio no alumínio. *Poirier et al., 1987a* baseando-se nas equações propostas por *Talbot, 1975* para o sistema Al-H, sugere que o coeficiente de partição ($k_{Hidrogenio}$) pode ser estimado pela equação:

$$\log(k_{Hidrogenio}) = \log\left(\frac{C_{sol}^H}{C_{liq}^H}\right) = \frac{181}{T} - 1,369 \quad (7.26)$$

Onde: $k_{Hidrogenio}$ = coeficiente de partição no equilíbrio,

C_{sol}^H = concentração na fase sólido, em % peso de Hidrogênio,

C_{liq}^H = concentração na fase líquida, em % peso de Hidrogênio,

T = temperatura, K

A equação apresentada por *Poirier et al., 1987* é coerente com a equação proposta por *Talbot, 1975*, que também é citada por *Zou et al., 1990* (entretanto, não existe explicação para o valor 0,052). Aplicando esta equação para a temperatura média do intervalo de solidificação da liga

Al-4,5%Cu obtém-se um valor de 0,069, indicando que valores da TABELA 7.3 este é o mais coerente e será utilizado neste trabalho.

Como pode ser observado na FIGURA 7.12, não houve grandes variações na pressão dos gases com as mudanças do coeficiente de partição do hidrogênio no alumínio ($k_{Hidrogenio}$), para um dado teor inicial de hidrogênio, em função da fração volumétrica de líquido. No entanto, estas diferenças tendem a aumentar à medida que a fração de líquido diminui.

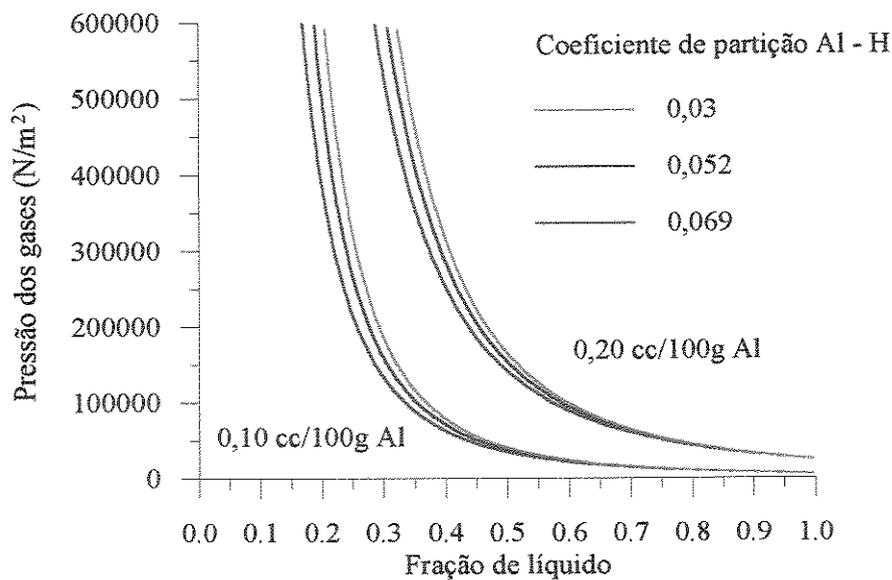


FIGURA 7.12 - Variações da pressão dos gases em função da fração volumétrica de líquido para diferentes valores do coeficiente de partição ($k_{Hidrogenio}$), para duas concentrações iniciais de hidrogênio 0,10 e 0,20 cc/100g Al.

A solubilidade (S) de um elemento (no caso hidrogênio) pode ser definida como a capacidade deste soluto dissolver em um solvente (no caso alumínio), sem a formação de uma fase saturada. É em geral uma função da temperatura, e pode ser determinada através da seguinte equação (Opie e Grant, 1950, Talbot, 1975; Sigworth, 1982; Porieir et al., 1987a; Anayalebechi, 1991)

$$\text{Log}S = \frac{-A}{T} + B \quad (7.27)$$

Onde: S = solubilidade do Hidrogênio na liga numa dada pressão (em geral 1 atm) e temperatura, cc/100g Al

A, B = constantes que dependem da liga

T = temperatura absoluta, K

Os valores para A e B são obtidos de curvas logarítmicas experimentais da solubilidade versus o inverso da temperatura ($1/T$) numa pressão de 1 atm. *Anyalebechi, 1991* apresenta uma coletânea dessas constantes A, B para o alumínio puro e para diferentes ligas de alumínio. A solubilidade também varia com a composição da liga como pode ser observado na TABELA 7.4.

TABELA 7.4 - Constantes A e B para alumínio e algumas de suas ligas (*Anyalebechi, 1991*).

Liga % em peso	A	B	Faixa de Temperatura, °C	Referência
99,99% Al ↙	2550	2,62	700-1027	<i>Opie e Grant, 1950 #</i>
99,99% Al ↙	2700	2,72	670-850	<i>Talbot et al, 1988</i>
Al-2%Cu	2950	2.90	700-1050	<i>Opie e Grant, 1950</i>
Al-4%Cu ↙	3050	2.94	700-1050	<i>Opie e Grant, 1950</i>
Al-8%Cu	3150	2.94	700-1050	<i>Opie e Grant, 1950</i>
Al-16%Cu	3150	2.83	700-1050	<i>Opie e Grant, 1950</i>
Al- 4%Si	2950	2.91	700-1050	<i>Opie e Grant, 1950</i>

Poirier et al., 1987a foram além, propondo que a solubilidade varia também com microsegregação durante a solidificação. A partir dos dados experimentais de *Opie e Grant, 1950*, fizeram uma análise de regressão colocando na equação da solubilidade a influência da segregação do cobre para o líquido interdendrítico. O mesmo foi proposto para o sistema alumínio-silício em *Yeum e Poirier, 1988*.

$$A = a_0 + a_1(C_{liq}^{Cu})^{1/2} + a_2(C_{liq}^{Cu}) + a_3(C_{liq}^{Cu})^{3/2} \quad (7.28)$$

$$B = b_0 + b_1(C_{liq}^{Cu})^{1/2} + b_2(C_{liq}^{Cu}) + b_3(C_{liq}^{Cu})^{3/2} \quad (7.29)$$

Sendo que C_{liq}^{Cu} = % em peso de cobre no líquido interdendrítico, obtido através de uma equação de rejeição de soluto, que neste caso é a equação de *Scheil*. Os coeficientes das equações 7.28 e 7.29 são apresentados na TABELA 7.5.

TABELA 7.5 - Coeficientes das regressões propostas por *Poirier et al, 1987a e Yeum e Poirier, 1988* para as constantes *A* e *B*.

	Al-Cu	Al-Si
a_0	2550	2550
a_1	358,9	-14,65
a_2	-54,48	203,0
a_3	0,6241	-47,86
b_0	2,620	2,620
b_1	0,3043	-0,09268
b_2	-0,08072	0,2271
b_3	0,004484	-0,05411

Logo, a equação da solubilidade (7.27), segundo *Poirier et al, 1987a e Yeum e Poirier, 1988*, toma a seguinte forma:

$$\log(S) = \frac{a_0 + a_1(C_{liq}^{Cu})^{1/2} + a_2(C_{liq}^{Cu}) + a_3(C_{liq}^{Cu})^{3/2}}{T} + b_0 + b_1(C_{liq}^{Cu})^{1/2} + b_2(C_{liq}^{Cu}) + b_3(C_{liq}^{Cu})^{3/2} \quad (7.30)$$

Na FIGURA 7.13 são apresentadas as variações dos coeficientes *A* e *B*, propostos por *Poirier*, em função da variação da concentração do cobre no líquido remanescente causado pela rejeição de soluto. Notar que os termos a_0 e b_0 são os mesmos do alumínio puro de *Opie e Grant, 1950* da TABELA 7.4.

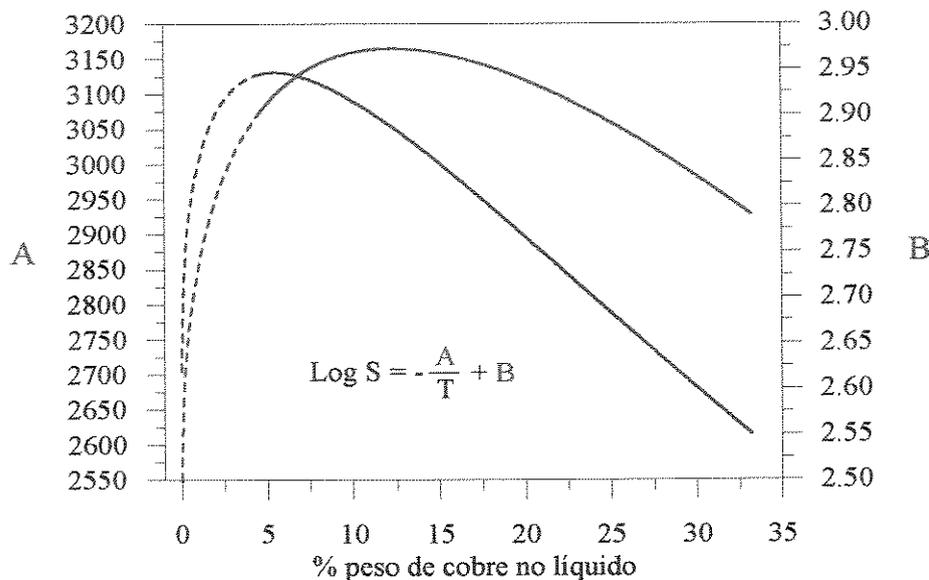


FIGURA 7.13 - Constantes A e B propostas por *Porieir et al., 1987a* para o cálculo da solubilidade do Hidrogênio em sistemas Al-Cu hipoeutéticos, utilizando equação de *Scheil* (as linhas cheias indicam as faixas para a liga Al-4,5%Cu).

A seguir na FIGURA 7.14 serão apresentadas as variações da solubilidade do hidrogênio (S) com a temperatura propostas por *Opie e Grant, 1950* e *Talbot, 1988* (ver TABELA 7.4) em comparação com os dados experimentais para o alumínio puro de *King, 1987*. Como pode ser observado, estes resultados de solubilidade são extrapolações para uma faixa de temperatura menor que a temperatura de fusão do alumínio puro ($T_{fusão}^{Al} = 660^{\circ}\text{C}$). Região esta, que se fosse somente o sistema Al-H, já estaria toda no estado sólido, entretanto, como também existe o soluto, no caso cobre, a solidificação se processa numa faixa de temperaturas abaixo da temperatura de fusão do alumínio. Estas extrapolações permitem, a determinação da variação da solubilidade (S) durante o intervalo de solidificação da liga. Pode-se notar também que os diferentes valores dos coeficientes A e B da equação da solubilidade (7.27) influem significativamente no cálculo da solubilidade do hidrogênio (S)

Introduzindo na equação de pressão dos gases (7.22) as diferentes propostas para a determinação da solubilidade do hidrogênio (S), da FIGURA 7.14, obteve-se as curvas das pressões dos gases na FIGURA 7.15, para quatro valores diferentes do teor inicial de hidrogênio. Apresenta-se também na FIGURA 7.15 as curvas obtidas com a proposição de *Piwonka e Flemings, 1966* para determinação da pressão dos gases (equação 7.37)

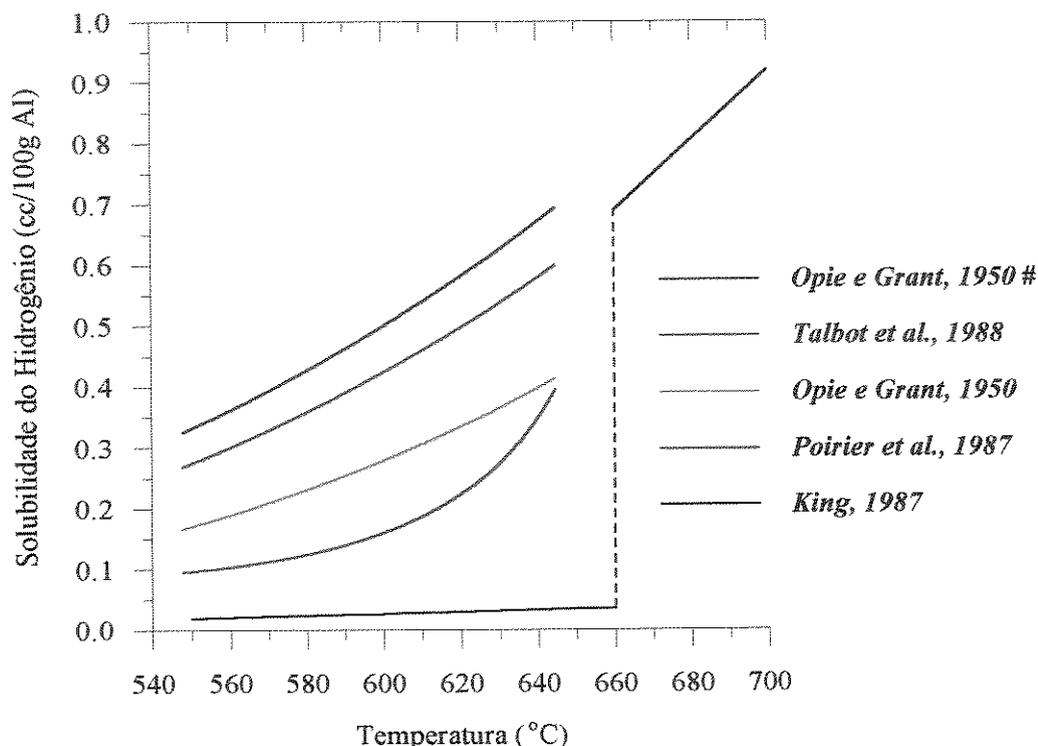


FIGURA 7.14 - Variações da solubilidade do hidrogênio no alumínio com a temperatura (*Opie e Grant, 1950#; Talbot et al., 1988*), para o sistema Al- Cu- H (*Opie e Grant, 1950, Poirier et al., 1988*), com dados experimentais de solubilidade para o alumínio de *King, 1987*.

Observando esta FIGURA 7.15 (a) (b) (c) (d) nota-se claramente que a pressão dos gases (P_{gas}) na liga que contém alto teor de gás (no caso Hidrogênio) excede a pressão atuante ($P_{metalostatica} + P_{atm} + P_{\sigma}$) muito mais facilmente que aquela com baixo teor inicial de gás.

A pressão dos gases também cresce com o progresso da solidificação, sendo para uma dada fração de líquido ela é muito maior no caso de um alto teor inicial do que para baixos teores. Este efeito, segundo *LaOrchan e Gruzleski, 1993* deve ajudar a reduzir a dificuldade de nucleação da bolha de gás. Uma bolha de gás então, pode se formar mais rapidamente em uma liga com um maior teor inicial, do que em outra com um menor teor inicial. E por outro lado, num baixo teor inicial de hidrogênio necessita de um tempo considerável para vencer a pressão atuante. Como mostra na FIGURA 7.15 (a) a liga com teor baixo de hidrogênio (0,10cc/100g Al) alcança a pressão externa somente com uma fração volumétrica de líquido muito baixa.

Analisando ainda a FIGURA 7.15 pode notar-se que as curvas obtidas com as propostas para a solubilidade do hidrogênio de *Piwonka e Flemings, 1966* e *Sigworth, 1982* (com os dados de solubilidade de *Opie e Grant, 1950#*) começam sempre juntas, pois ambas assumem a solubilidade do hidrogênio no alumínio puro. Mas, à medida que a solidificação progride, elas vão se distanciando. A explicação para isto, reside no fato que a proposta de *Piwonka e Flemings, 1966* não considera a rejeição de hidrogênio no líquido, de forma que o teor de hidrogênio no líquido é sempre constante e igual ao inicial ($C_{liq}^{Hidrogenio} = C_0^{Hidrogenio}$). Resultando que esta equação (inicialmente proposta por *Piwonka e Flemings, 1966*, e utilizada em outros modelos, como por exemplo: *Lecomte-Beckers, et al., 1982; Gupta et al. 1992; Gruzleski et al., 1993 e Chen et al., 1994*) para a determinação da pressão dos gases subestima a importância dos gases na formação de microporosidade. Observar que independente da fração inicial de hidrogênio ela é sempre a menor. Já a proposta de *Sigworth, 1982* apesar de não considerar a rejeição do cobre no sistema (para a solubilidade), considera a do hidrogênio, fazendo com que a pressão dos gases aumente com o progresso da solidificação.

Quando na FIGURA 7.15 são comparadas as curvas obtidas com as propostas para solubilidade de *Talbot et al., 1988* e *Sigworth e Wang, 1982a-1993a* nota-se que são bem semelhantes, pois as duas são baseadas no hidrogênio no alumínio puro, e nos dois casos considerou-se rejeição do hidrogênio no líquido. A diferença está nas constantes utilizadas na equação (7.27), que no caso de *Sigworth e Wang, 1982a* utilizou, as obtidas anteriormente por *Opie e Grant, 1950#* para alumínio puro (ver TABELA 7.4).

Quando comparadas na FIGURA 7.15 as curvas obtidas com as propostas para a solubilidade de *Opie e Grant, 1950* para a liga Al-4%Cu e *Poirier et al., 1987a* para a liga Al-4,5%Cu, com as demais (onde se considera o alumínio puro), nota-se uma diferença desde os instantes iniciais da solidificação ($g_{liq} = 1$). Segundo *Talbot, 1975* a solubilidade do hidrogênio diminui com a adição de cobre (ver TABELA 7.4), logo a pressão dos gases aumenta quando se considera a solubilidade do hidrogênio no sistema Al-Cu. *Poirier et al., 1987a* consideram que há rejeição de soluto à medida que a solidificação progride, ou seja, o teor de cobre vai aumentando no líquido interdendrítico, e a solubilidade do hidrogênio vai diminuindo. Isto resulta num certo distanciamento entre as curvas de *Poirier et al., 1987a* e a de *Opie e Grant, 1950*.

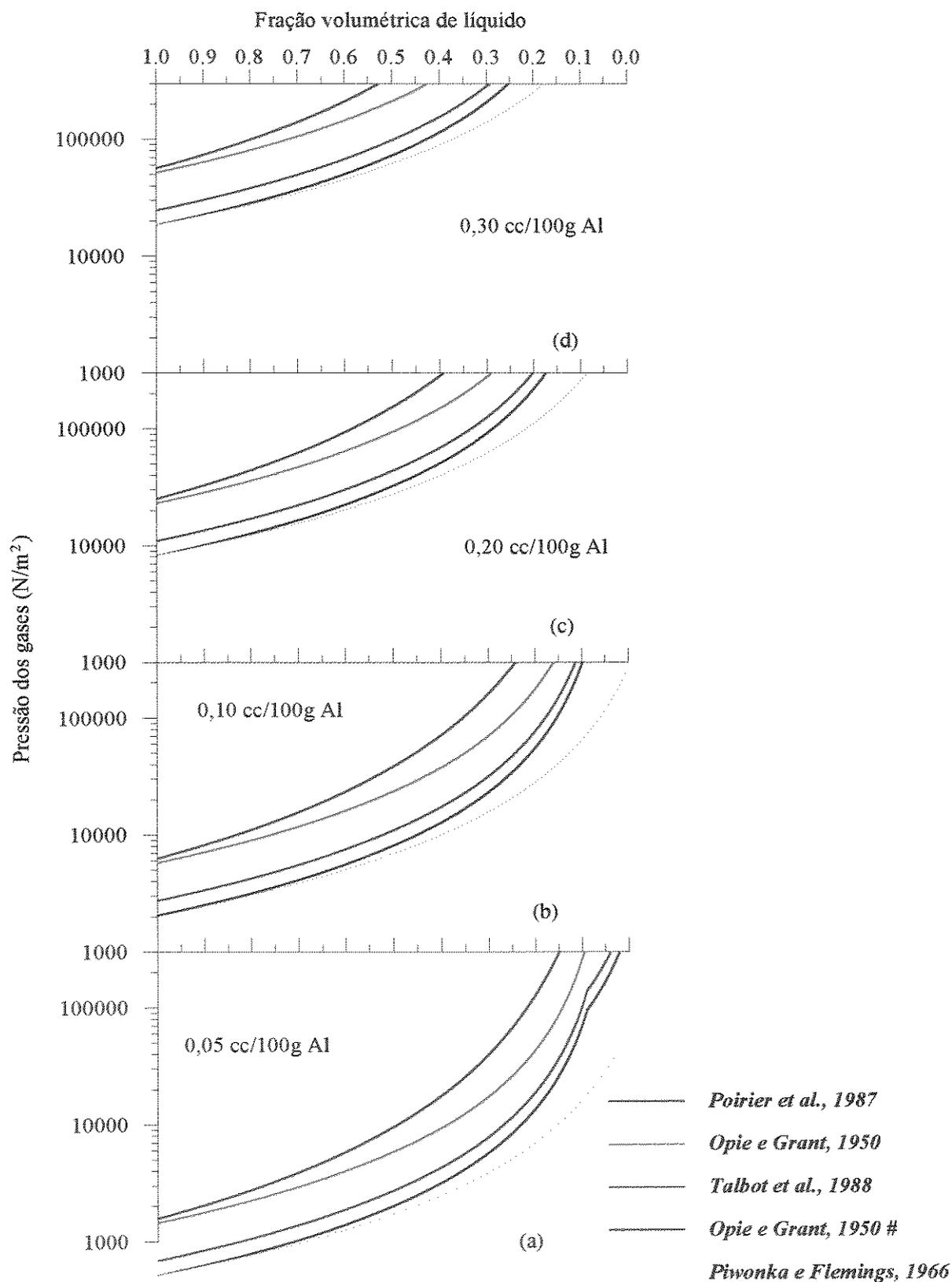


FIGURA 7.15 - Variação da pressão parcial dos gases (P_{gas}) com o teor inicial de hidrogênio, e com a equação para determinar a solubilidade do hidrogênio (S), segundo diferentes autores. Utilizando a equação de *Scheil* e assumindo $k_{Hidrogenio} = 0,069$.

Os diferentes valores da pressão dos gases (P_{gas}), obtidos das várias propostas de solubilidade do hidrogênio na liga testadas no modelo matemático, permitiram a determinação dos raios das microporosidades. Estes resultados para os raios das microporosidades estão apresentados na FIGURA 7.16 em função espaçamento primário.

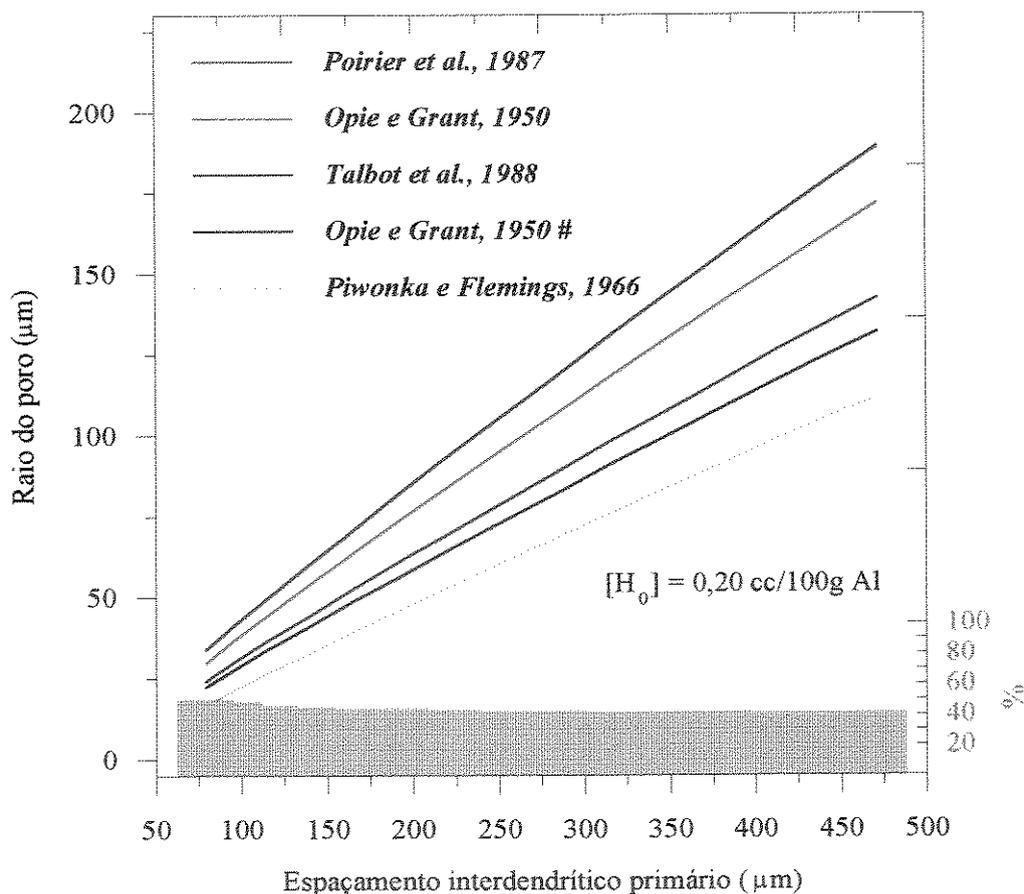


FIGURA 7.16 - Influência das equações de solubilidade na determinação do raio das microporosidades em função do espaçamento primário. Para a liga Al-4,5%Cu, com solidificação direcional vertical, adotando coeficiente de partição Al-H igual a 0,069.

Na parte inferior da FIGURA 7.16 é apresentada a variação percentual entre as curvas que oferecem o raio do poro máximo (r_{poro}^{Maximo}) e o raio do poro mínimo (r_{poro}^{Minimo}), obtida da seguinte maneira:

$$\% = \frac{r_{poro}^{Maximo} - r_{poro}^{Minimo}}{r_{poro}^{Maximo}} \times 100 \quad (7.31)$$

A FIGURA 7.16 mostra que para a condição em estudo, solidificação direcional vertical da liga Al-4,5%Cu e teor inicial de hidrogênio de 0,20 cc/100g Al, ocorreu uma variação de aproximadamente 40% para o raio do poro (r_{poro}) dependendo da equação de solubilidade (S) utilizada. Como será definido posteriormente, o raio do poro (r_{poro}) varia diretamente com o espaçamento interdendrítico primário (λ_1) e com a fração volumétrica de líquido (g_{liq}) durante o processo de solidificação. Uma vez que as condições térmicas são as mesmas o espaçamento primário se mantém, entretanto, quanto maior for a pressão dos gases mais rapidamente há condições para a formação de poros, e por consequência com frações de líquido maiores, gerando raios maiores. Através desta análise, nota-se também, a grande susceptibilidade da modelagem matemática na previsão de microporosidades com respeito à solubilidade do hidrogênio na liga.

Os dados de *Opie e Grant, 1950* foram obtidos numa faixa de 700 a 1300°C (TABELA 7.4). Nesta faixa de temperatura a liga está no estado líquido, e conseqüentemente não há rejeição de soluto. Como já foi mencionado, estas equações para solubilidade foram extrapoladas para a faixa de solidificação da liga ($T_{Liquidus} - T_{Solidus}$), onde há rejeição de soluto. Por isto é pertinente a colocação de *Poirier et al., 1987a* de considerar esta rejeição.

Em função do exposto, a proposição de *Poirier et al., 1987a*, foi assumida neste trabalho pelo fato de considerar a influência do cobre na solubilidade do hidrogênio na liga Al-Cu, e pela coerência dos coeficientes de sua regressão (equações 7.28 e 7.29). Esta escolha é reforçada através da análise das curvas de solubilidade para a liga Al-4%Cu (*Opie e Grant, 1950*) e a de *Poirier et al., 1987a* na FIGURA 7.14. Comparando estas duas curvas, notamos que praticamente coincidem no início da solidificação ($645^\circ C$), e à medida que a solidificação progride e a rejeição de cobre aumenta, estas vão se distanciando, uma vez que *Opie e Grant* não considera a rejeição de soluto. A consideração feita por *Poirier et al., 1987a*, onde o cobre rejeitado da fase sólida enriquece a fase líquida, e com isto diminui a solubilidade do líquido interdendrítico, pode ser vista como uma solução para a falta de dados sobre solubilidade do hidrogênio, na zona pastosa.

Finalmente a equação para a determinar a pressão parcial dos gases (P_{gas}), utilizada neste modelo passa a ser:

$$P_{gas} = P_{H_2} = \left(\frac{0,98 \cdot \frac{C_0^{Hidrogenio}}{1 - g_{liq}(1 - k_{Hidrogenio})}}{10^{\frac{a_0 + a_1(C_{liq}^{Cu})^{1/2} + a_2(C_{liq}^{Cu}) + a_3(C_{liq}^{Cu})^{3/2}}{T} + b_0 + b_1(C_{liq}^{Cu})^{1/2} + b_2(C_{liq}^{Cu})}} \right) \quad (7.32)$$

7.3 - Pressão devido à tensão superficial da interface líquido/gás (P_σ)

A pressão causada pela tensão superficial da interface líquido/gás representa uma resistência inicial para a formação da bolha de gás. De acordo com *Gupta et al., 1992* este parâmetro varia com muitos fatores e mecanismos de nucleação. Uma bolha não consegue se estabelecer com um raio muito pequeno. Por exemplo, para um raio tendendo a zero, a pressão devido à tensão tenderia a infinito. Mas existe, segundo *Campbell, 1969*, um tamanho crítico da bolha abaixo do qual, ela não é capaz de sobreviver e acima deste, ela tende a crescer .

Para o cálculo desta pressão foi usada a equação de Laplace, que relaciona a diferença de pressão através da interface com a tensão superficial e os raios principais de curvatura, desta interface no ponto (*Emadi et al., 1993*). Já utilizada em outros trabalhos (*Piwonka e Flemings, 1966; Campbell, 1969; Kubo e Pelhke, 1985; Poirier et al., 1987a; Yeum e Poirier, 1988; Fang e Granger, 1989; Apelian et al., 1990; Gupta et al., 1992; Sigworth e Wang, 1992a-b 1993;; Combeau et al., 1993; Suri e Paul, 1993; Chen e Engler, 1994*):

$$P_\sigma = \sigma_{lg/gas} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7.33)$$

Onde: P_σ = pressão devido à tensão superficial da interface líquido/gás, em N/m²

$\sigma_{lg/gas}$ = tensão superficial da interface líquido/gás, em N/m

r_1, r_2 = raios principais de curvatura, em m

Para o caso de uma bolha esférica, tem-se que:

$$P_{\sigma} = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{liq/gas}}}{r_{\text{poro}}} \quad (7.34)$$

Onde: r_{poro} = raio crítico inicial da bolha ou raio da porosidade, em m.

Na FIGURA 7.27 são apresentados alguns valores da tensão superficial líquido/gás encontrados na literatura para a liga em estudo. Nota-se que existem variações razoáveis de uma referência para outra. Entretanto, os valores máximos e mínimos para a tensão superficial ($\sigma_{\text{liq/gas}}$) foram testados no modelo numérico e não provocaram diferenças sensíveis nos perfis de pressão, nem nos raios das microporosidades. Resultados semelhantes foram encontrados nos modelos de *Fang e Granger, 1989* e *Emadi, Gruzleski e Toguri, 1993* eles variaram a tensão para o caso de ligas A356 modificadas e não-modificadas, e concluíram que esta variação isolada da tensão superficial, não explicaria a diferença do nível de porosidades encontrado entre estas ligas.

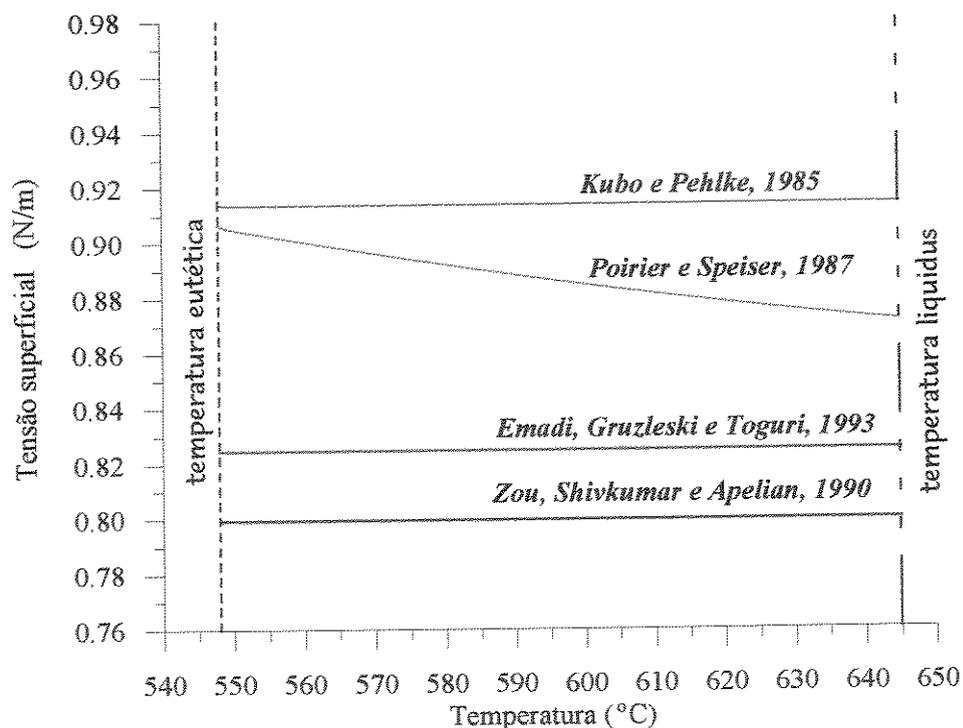


FIGURA 7.17 - Apresentando a variação da tensão superficial ($\sigma_{\text{liq/gas}}$) durante o intervalo de solidificação da liga Al-4,5%Cu, em função da temperatura.

Neste modelo matemático será usada a equação de *Poirier e Speiser, 1987* variando com a concentração de cobre, por considerar a microsegregação, que é a seguinte:

$$\sigma_{gas/liq} = 0,868 + 0,761 \times 10^{-3} C_{liq}^{Cu} + 1,29 \times 10^{-5} C_{liq}^{Cu} \quad (7.35)$$

Onde: $\sigma_{sol/liq}$ = tensão superficial, em N/m

C_{liq}^{Cu} = concentração em peso de cobre no líquido interdendrítico, em % peso obtida através da equação de *Scheil*.

Um dos problemas da modelagem da formação de microporosidades é a determinação do raio crítico inicial (r_{poro}). Para estimar este raio, inicialmente, existe a necessidade de caracterizar muito bem a estrutura dendrítica da liga durante a solidificação, como já mencionado no **Capítulo 6**. Por exemplo, em função da estrutura dendrítica formada pela liga, as microporosidades podem ser interdendríticas, localizando-se entre os espaçamentos primários, ou intradendríticas, entre os ramos secundários.

A literatura apresenta algumas sugestões para este problema, que foram introduzidas no modelo matemático, para que pudéssemos comparar seus resultados, e suas eventuais conseqüências, na previsão da formação de microporosidades.

Kao, Chang e Lee em 1995 fazendo solidificação direcional vertical, para a liga Al-4,5%Cu, encontraram estrutura de grãos equiaxiais. Assumiram então que os poros nucleiam na raiz das dendritas e são controlados pelo espaço interdendrítico durante o processo de solidificação. Asseguram que durante os últimos estágios de crescimento dos poros, o valor de r_2 é muito maior do que r_1 , como mostrado na FIGURA 7.18. Logo o raio principal de curvatura r_1 , pode ser considerado como sendo proporcional ao espaçamento secundário, então assumiram que:

$$r_1 = \frac{\lambda_2}{4} \quad (7.36)$$

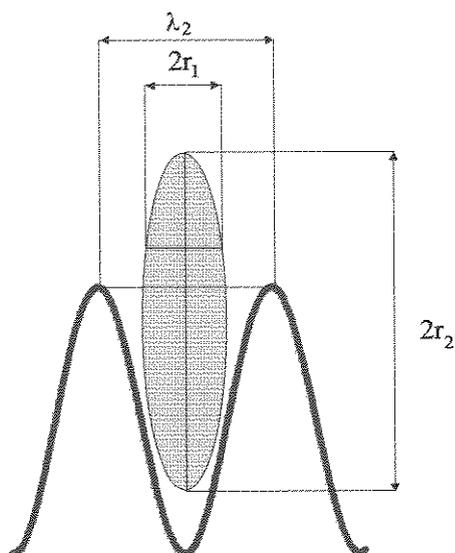


FIGURA 7.18- Esquema apresentado por *Kao, Chang e Lee, 1995* para a formação de poros.

Donde a equação da pressão causada pela tensão superficial, pode ser dada por:

$$P_{\sigma} = \frac{4\sigma_{gas/liq}}{\lambda_2} \quad (7.37)$$

Zou, Shivkumar e Apelian em 1990, modelando a formação de microporosidades na liga A356 com grãos equiaxiais, também usaram o raio das porosidades desta maneira.

Kubo e Pehlke em 1985, também utilizando a mesma liga Al-4,5%Cu, e solidificação direcional, sugerem que o este raio pode ser considerado como sendo do tamanho da célula dendrítica, ou seja:

$$r_{poro} = \frac{\lambda_1}{2} \quad (7.38)$$

Sendo que a equação para a pressão devido à tensão superficial fica sendo:

$$P_{\sigma} = \frac{4\sigma_{gas/liq}}{\lambda_1} \quad (7.39)$$

No entanto, a consideração de $r_{poro} = \frac{\lambda_1}{2}$ é pouco realista já que o poro se forma entre as dendritas, que apresentam uma certa espessura solidificada, e portanto o poro apresenta dimensões menores que o espaçamento interdendrítico primário, conforme pode ser visto na FIGURA 7.19.

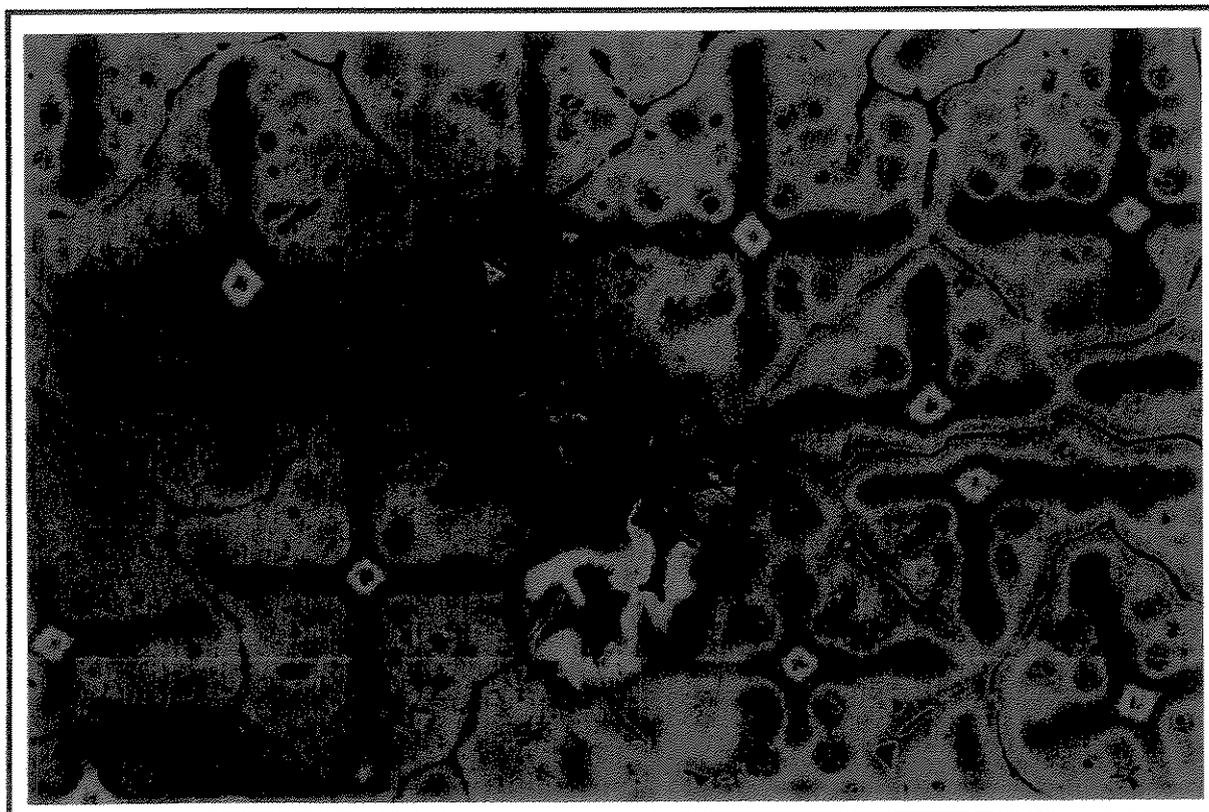
50 μ m

FIGURA 7.19 - Micrografia da liga Al-4,5%Cu solidificada unidirecionalmente. Com destaque a microporosidade interdendrítica. Corte transversal. Ataque 'especial'. Aumento 200x.

Poirier et al. em 1987a, fazendo uma nova análise do problema, sugeriram que este raio depende do arranjo geométrico formado pelas dendritas, e que o mesmo varia também com a fração volumétrica de líquido. Estas sugestões de *Poirier et al.*, 1987a são baseadas em um estudo anterior sobre microestruturas de dendritas colunares de *Jacobi*, 1977, no qual os ramos primários são alinhados em filas adjacentes, com os seguintes tipos de arranjo: entrelaçado FIGURA 7.20(a) e quadrado FIGURA 7.20(b).

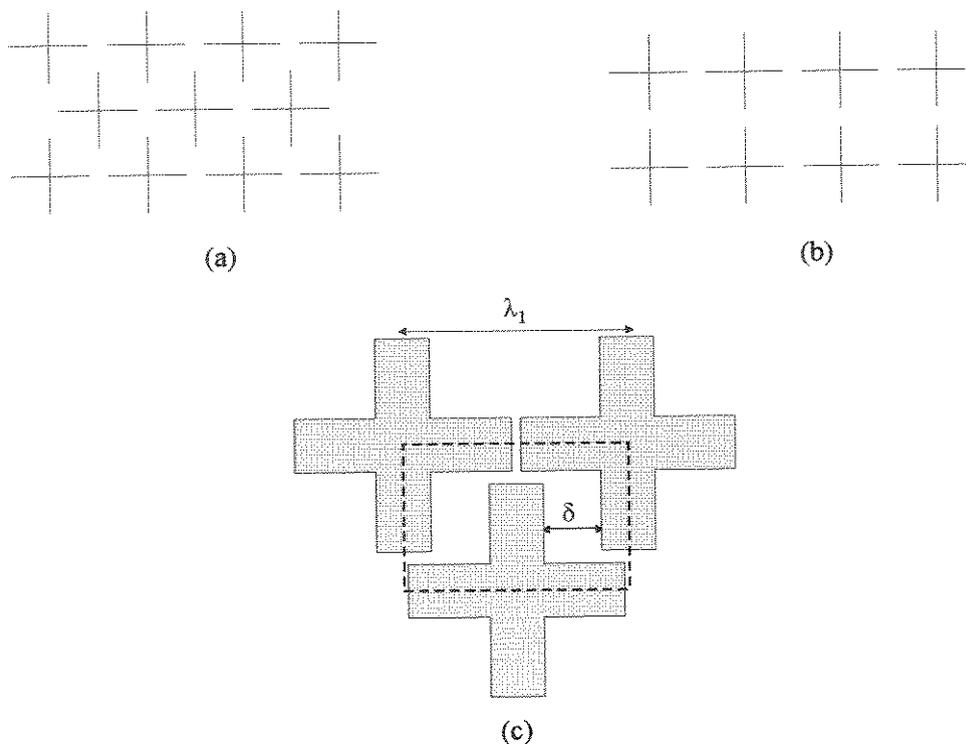


FIGURA 7.20 - Arranjo dos ramos dendríticos, apresentados por *Jacobi, 1977*. (a) entrelaçado, (b) quadrado, (c) encaixe de três dendritas. (*Poirier et al., 1987a*)

Supondo que o caso entrelaçado é o que ocorre com maior frequência, *Poirier et al., 1987a*, na FIGURA 7.19(c) mostra em detalhes o espaço interdendrítico como sendo um canal de largura δ , e propõe que a largura do poro deve, ser corrigida em função da fração volumétrica de líquido (g_{liq}), da seguinte maneira:

$$\delta = \frac{g_{liq} \lambda_1}{2} \quad (7.40)$$

Quanto menor for a fração volumétrica de líquido (g_{liq}) menor será δ , logo menor será a dimensão do poro, e quanto maior o espaçamento interdendrítico primário (λ_1) maior será a dimensão do poro. Segundo *Poirier et al., 1987a* uma bolha de gás deve se encaixar num canal, em que o comprimento (r_1) é muito maior que a largura (r_2); quando os principais raios de curvatura são:

$$r_1 = \delta/2 \quad \text{e} \quad r_2 \cong \infty \quad (7.41)$$

$$\text{Logo: } r_1 = \frac{g_{liq} \cdot \lambda_1}{4} \quad (7.42)$$

Substituindo os raios determinados segundo *Poirier et al., 1987a*, a equação da tensão superficial toma a seguinte forma:

$$P_\sigma = \frac{4\sigma_{gas/liq}}{g_{liq} \cdot \lambda_1} \quad (7.43)$$

Convém salientar que a equação 7.43 foi deduzida para uma condição de fluxo de calor unidirecional, com formação de estrutura colunar. Em *Poirier et al., 1988* é proposta outra equação para o caso de solidificação com estrutura de grãos equiaxiais, como por exemplo, para a liga Al-Si.

Como tem sido discutido, quando a pressão dos gases somada à queda de pressão, supera a soma das pressões metalostática, atmosférica e a pressão devido à tensão superficial, o poro pode nuclear. Um poro com um grande raio de curvatura pode nuclear com moderada pressão dos gases (baixa concentração de hidrogênio no líquido interdendrítico), pois a contribuição da pressão devido à tensão superficial, é baixa (*Zou et al., 1990*).

Pelo exposto, nota-se que estas considerações para o raio do poro (r_{poro}) são muito importantes, para estimar a pressão devido à tensão superficial gás/metal (P_σ), e também para a determinação da condição para a formação de um poro. Isto pode ser observado na FIGURA 7.21, onde são apresentados os resultados das variações das diversas pressões que atuam num ponto (0,092m distante da coquilha), para um mesmo teor inicial de hidrogênio (0,10cc/100g Al). Assumindo que a pressão dos gases sendo determinada pela equação 7.32.

Existem modelos que não consideram esta pressão causada pela tensão superficial ($P_\sigma = 0$) (*Kuznetsov e Vafai, 1995*), FIGURA 7.21(a) este seria um caso limite de: $r_{poro} \cong \infty$. Desta forma, não existe nenhuma dificuldade inicial para a formação da bolha de

gás, e a quantidade de porosidades depende somente da quantidade de gases presente na liga. Mas esta consideração, embora de fácil aplicação, não está de acordo com resultados experimentais encontrados na literatura que a quantidade de porosidades decresce em peças fundidas com estrutura refinada.

Para o caso de $r_{poro} = \frac{\lambda_2}{4}$ (*Kao, Chang e Lee, 1995* e *Zou, Shivkumar e Apelian, 1990*) (constante para cada posição) na FIGURA 7.21(b) onde é considerada a formação de poros entre os ramos secundários.

Para o caso de $r_{poro} = \frac{\lambda_1}{2}$ (*Kubo e Pelhke, 1985*) (constante para cada posição) na FIGURA 7.21(c) o valor para o raio do poro é irreal (superestimado), portanto, o valor da pressão causada pela tensão superficial gás/metal (P_σ) é subestimado.

Para o caso de $r_{poro} = \frac{g_{liq}\lambda_1}{2}$ (*Poirier et al., 1987*) (variável para cada posição) na FIGURA 7.21(d) a pressão devida à tensão superficial gás/metal (P_σ) varia em uma faixa, dependendo da fração volumétrica de líquido (g_{liq}). Para um mesmo espaçamento primário, que quando $g_{liq} = 1$, tem-se que:

$$P_\sigma = \frac{4 \cdot \sigma_{liq/gas}}{\lambda_1} \quad (7.44)$$

Notar que nesta situação os modelos de *Kubo e Pelhke* e *Poirier* são iguais. Esta pressão representa uma pressão adicional, que deve ser vencida para nucleação de um poro. Mas à medida que a solidificação progride ($0 < g_{liq} < 1$), segundo a proposta de *Poirier* a pressão devida à tensão superficial (P_σ) aumenta, chegando a valores muito elevados, e com isto dificultando a formação de poros.

Condição para a formação de um poro:

$$\underbrace{P_{metalostatica} + P_{atm} + P_C}_{P_{atuante}} \leq P_{gas} + \Delta P$$

■ pressão metalostática + pressão atmosférica
 ■ pressão devida à tensão superficial líquido/gás

■ pressão dos gases
 ■ queda de pressão

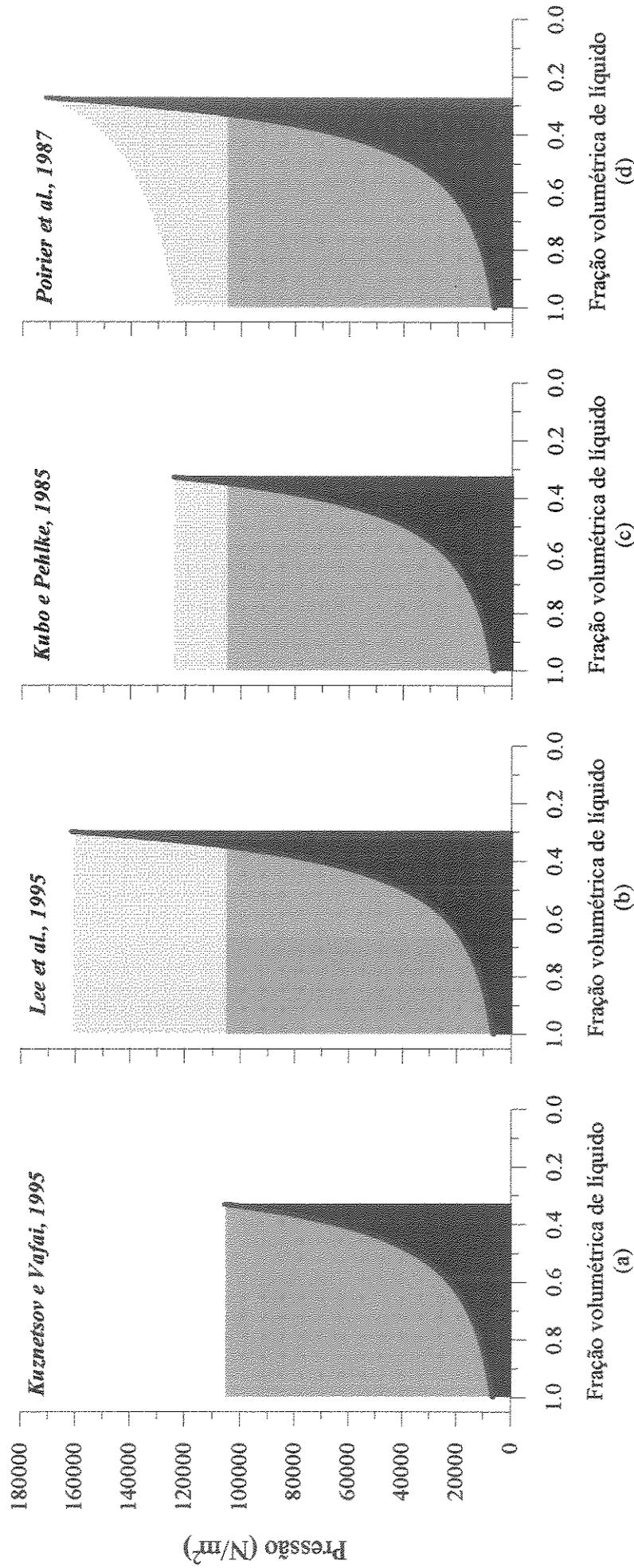


FIGURA 7.21 - Variações das pressões num determinado ponto dentro da zona pastosa em função da fração volumétrica de líquido (G_{liq}), para as diferentes considerações da pressão devida à tensão superficial gás/líquido (P_C). Solidificação direcional vertical da liga Al-4,5%Cu com teor inicial de hidrogênio igual a 0,10 cc/100g Al., posição 0,092m distante da coquilha com os seguintes espaçamentos: $\lambda_1 = 200 \mu\text{m}$ e $\lambda_2 = 64,5 \mu\text{m}$.

Observar também na FIGURA 7.21 que a fração volumétrica de líquido na qual a bolha de gás é termodinamicamente estável, chamada de g_{liq}^* , varia em cada situação, em função da pressão causada pela tensão superficial. Quanto maior esta fração de líquido, indica maior a facilidade na formação da bolha. Ou seja, é mais rápido atingir as condições termodinâmicas nas quais, para um dado teor de hidrogênio saturado, a bolha torna-se estável.

Relembrando que os espaçamentos primário e secundário (λ_1 e λ_2) estão fortemente relacionados com a taxa ($G_{liq}V_{liq}$), conforme FIGURA 6.44, foi plotada a FIGURA 7.22 com a pressão causada pela tensão superficial (P_σ) em função da taxa, juntamente com os resultados encontrados por *Sigworth e Wang, 1993*, que apesar de serem para outra liga de alumínio (A356), apresentam bom acordo com os resultados deste trabalho.

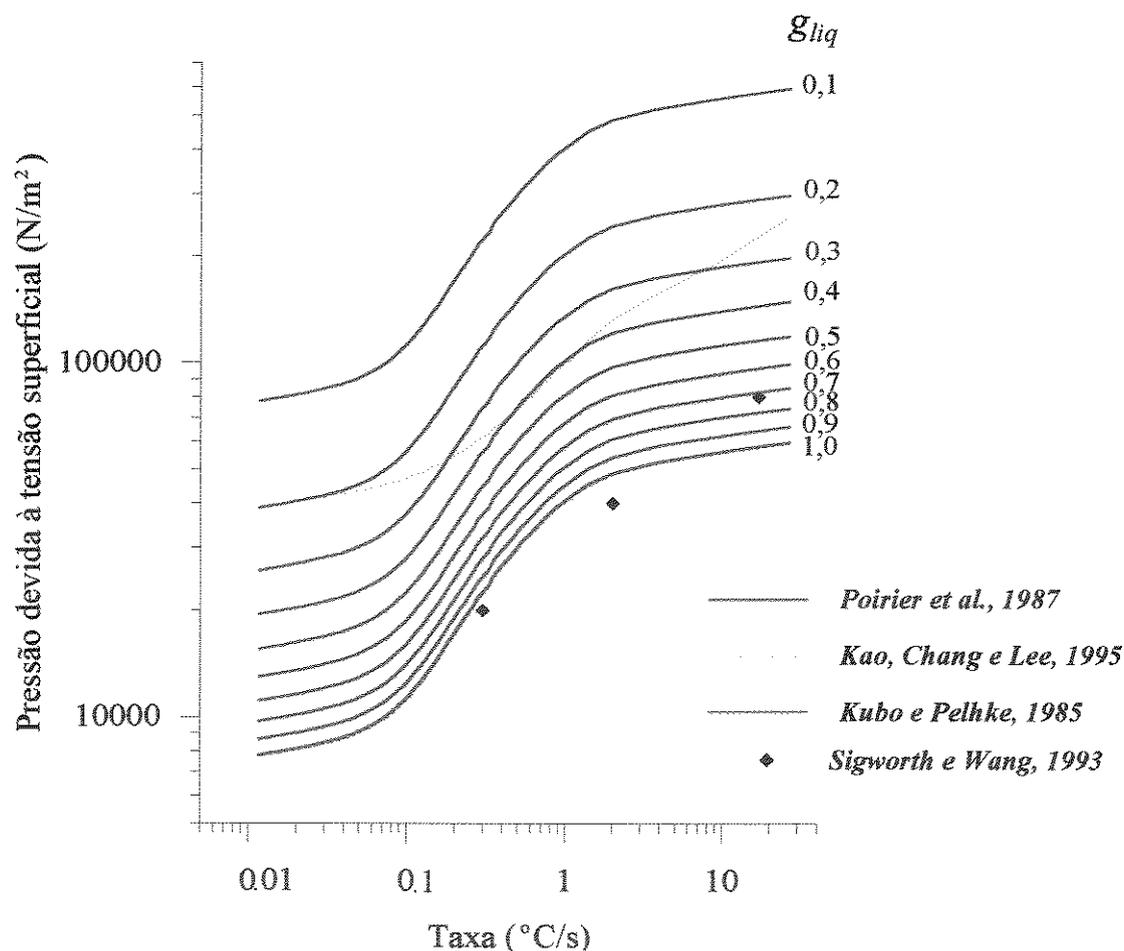


FIGURA 7.22 - Variações da pressão causadas pela tensão superficial gás/líquido (P_σ), para os modelos de *Kao, Chang e Lee, 1995*, *Kubo e Pelhke, 1985* e *Poirier et al., 1987* (neste caso para diferentes frações volumétricas de líquido (g_{liq})), em função da taxa ($G_{liq} \cdot V_{liq}$). Comparadas com as obtidas por *Sigworth e Wang, 1993*.

Analisando a FIGURA 7.22 pode-se notar que independente da equação de pressão devido à tensão superficial adotada, esta pressão sempre aumenta com a taxa. Segundo o modelo de *Poirier et al., 1987* a pressão devido à tensão superficial vai aumentando à medida que fração de líquido diminui. Sendo que para altas taxas e baixas frações volumétricas de líquido, esta pressão torna-se muito elevada, dificultando demasiadamente a formação de porosidades. Pode-se observar também que para baixas taxas (1°C/s) há uma diminuição considerável da pressão causada pela tensão superficial (para um dos qualquer modelos testados), e como já foi apresentado anteriormente grande parte da solidificação, para as condições de ensaio deste trabalho, se passa em baixas taxas (ver FIGURA 6.18). Isto implica em dizer que: para as condições experimentais deste trabalho, a pressão causada pela superficial não oferece grande resistência para a formação de porosidades.

Portanto, quando a taxa de solidificação aumenta, o espaçamento primário (λ_1) diminui. Conseqüentemente, as porosidades de gases, que porventura vierem a se formar devem se encaixar num pequeno espaço interdendrítico, e vencer uma pressão devido à tensão superficial muito grande. Portanto altas taxas de solidificação dificultam a formação de porosidades. E com certeza é por isto, que no decorrer dos anos, diversos trabalhos têm recomendado o aumento da taxa de extração de calor, e o uso de resfriadores para a produção de peças com boa qualidade, mesmo aqueles trabalhos experimentais, que não analisam o efeito dos gases.

Para um mesmo teor inicial de hidrogênio à medida que a taxa diminui (aumento dos espaçamentos interdendríticos) a fração volumétrica de líquido na qual a porosidade pode se formar (g_{liq}^*) aumenta.

Nos experimentos realizados neste trabalho, já apresentados anteriormente, houve formação de estrutura colunar em quase toda extensão das peças (FIGURAS 6.4 e 6.18). Segundo *Poirier et al., 1987a* numa zona pastosa com dendritas colunares, o espaço entre os ramos primários, é muito maior que o espaço entre os ramos secundários, portanto, a pressão necessária para a formação de uma bolha de gás é muito menor entre os ramos primários, do que entre os secundários.

Realmente, nas amostras metalográficas dos ensaios realizados, as porosidades foram sempre interdendríticas. Isto foi observado através de microscopia ótica, conforme exemplo apresentado na FIGURA 7.23, onde fica bem evidenciado que os poros são interdendríticos.

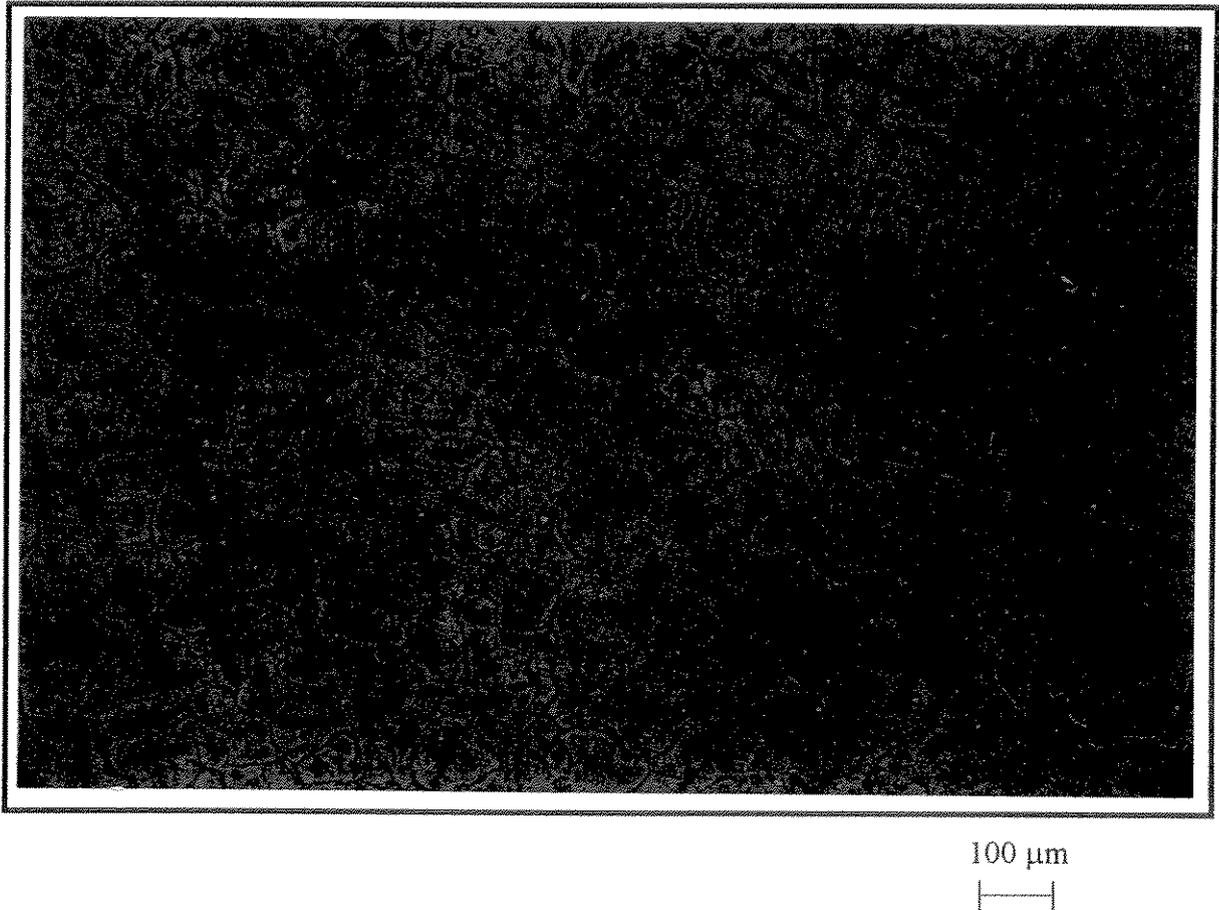


FIGURA 7.23 - Micrografia da amostra da liga Al-4,5%Cu corte transversal distante 14 mm da interface metal/coquilha, ataque 'especial'. Aumento 100x.

Portanto, entre as propostas de raio do poro testadas, a que parece mais indicada, neste caso, é a de *Poirier et al., 1987a*. Desta forma a equação para pressão causada pela tensão superficial usada neste modelo, é a seguinte:

$$P_{\sigma_{liq}/gas} = \frac{4 \cdot (0,868 + 0,761 \cdot 10^{-3} \cdot C_{liq}^{Cu} + 1,29 \cdot 10^{-5} \cdot C_{liq}^{Cu})}{g_{liq} \cdot \lambda_1} \quad (7.45)$$

7.4 - Determinação do volume percentual de porosidades

O cálculo da possibilidade termodinâmica para formação de microporosidade interdendrítica empregando-se a equação 7.1, não é condição suficiente para a determinação do volume de microporosidade formado. Para que se possa calcular a quantidade de microporosidade, segundo *Poirier et al. 1987a*, outras considerações devem ser feitas.

À medida que a temperatura diminui o limite de solubilidade do hidrogênio no líquido também é reduzido, conforme já apresentado na FIGURA 7.14, e é obtido pela lei de *Sievert* de acordo com a seguinte equação:

$$S_{liq}^{Hidrogenio} = P_{gás}^{1/2} \cdot S \cdot f_H \cdot 10^5 \quad (7.46)$$

Onde: $S_{liq}^{Hidrogenio}$ = concentração saturada de hidrogênio na fase líquida

Sendo que a solubilidade (S) é uma função da temperatura e da concentração de cobre no líquido interdendrítico.

Por outro lado, quando a temperatura diminui, uma maior quantidade de hidrogênio é rejeitada para o líquido interdendrítico, o que pode ser determinado pela seguinte equação:

$$C_{liq}^{Hidrogenio} = \frac{C_0^{Hidrogenio}}{1 - g_{liq}(1 - \kappa_{Hidrogenio})} \quad (7.25)$$

A FIGURA 7.24 mostra esquematicamente a concentração de hidrogênio que pode ser dissolvido dentro da zona pastosa nas fases líquida e sólida (linhas azuis). Apresenta também as curvas de rejeição de hidrogênio nas fases líquida e sólida (linhas vermelhas). Para uma fração volumétrica de líquido crítica (g_{liq}^*) a solubilidade nas fases sólida e líquida é superada (dependendo do teor inicial de hidrogênio e das condições térmicas) surgindo a condição termodinâmica para a formação de microporosidade, conforme previsto pela equação 7.1.

Entretanto, observa-se que com a continuidade da solidificação, a fração volumétrica de líquido atingirá a fração eutética (g_{eut}) numa temperatura menor, e, conseqüentemente, o grau de saturação aumenta:

$$C_{liq}^{Hidrogenio} - S_{liq}^{Hidrogenio} \quad (7.47)$$

para a fase líquida

$$C_{sol}^{Hidrogenio} - S_{sol}^{Hidrogenio} \quad (7.48)$$

para a fase sólida.

De acordo com *Poirier et al. 1987*, pode-se considerar que a fase gasosa formada em g_{liq}^* continua crescendo até que finalmente a fração volumétrica de líquido torna-se igual a fração eutética, e depois vai tendendo a zero. Nesta situação, a massa de gás saturado é a soma da massa da fase sólida e da fase líquida, ou seja:

$$100\phi = (C_{liq}^{Hidrogenio} - S_{liq}^{Hidrogenio})g_{liq} + (C_{sol}^{Hidrogenio} - S_{sol}^{Hidrogenio})(1 - g_{liq}) \quad (7.49)$$

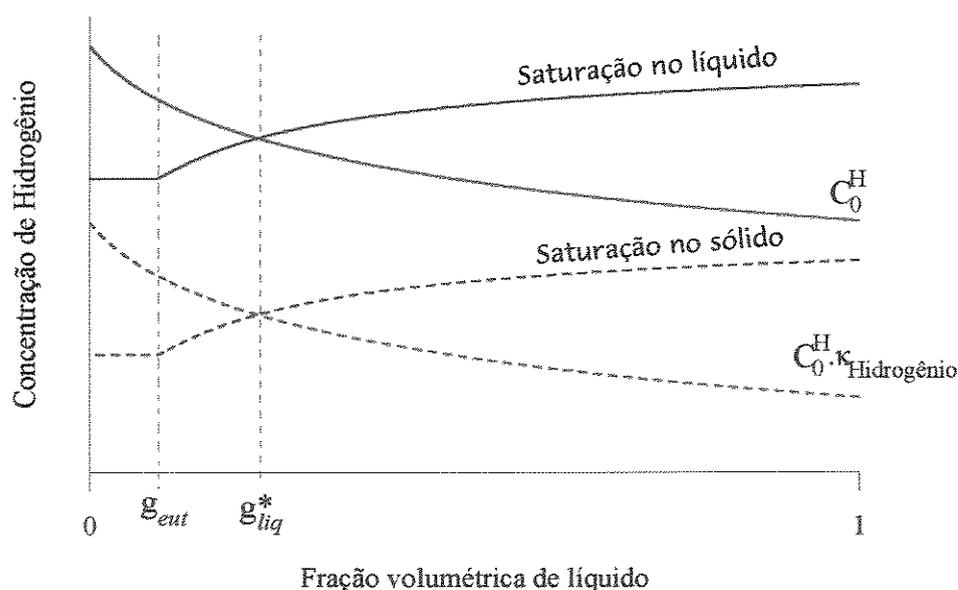


FIGURA 7.24 - Representação esquemática da variação da concentração de hidrogênio no líquido interdendrítico e no sólido dendrítico durante a solidificação e as concentrações saturadas nas duas fases.

A concentração na fase sólida é obtida pela equação de equilíbrio, ou seja:

$$C_{sol}^{Hidrogenio} = \kappa_{Hidrogenio} \cdot C_{liq}^{Hidrogenio} \quad (7.50)$$

Na falta de dados melhores para o coeficiente de partição do hidrogênio na liga Al-Cu, *Poirier et al., 1987a* recomenda o uso do mesmo coeficiente para a determinação da fase sólida saturada de forma que:

$$S_{sol}^{Saturada} = \kappa_{Hidrogenio} \cdot S_{liq}^{Saturada} \quad (7.51)$$

Em *Poirier et al., 1987a* e *Yeum e Poirier, 1988* considera-se a massa saturada de hidrogênio (ϕ) como sendo a quantidade de hidrogênio rejeitada para o líquido interdendrítico até que seja atingida a fração eutética (g_{eut}) conforme apresenta a FIGURA 7.24. Desta forma combinando as equações 7.49, 7.51 e 7.52, têm-se que a massa saturada é dada pela seguinte equação:

$$100\phi = \left(C_{eut}^{Hidrogenio} - S_{eut}^{Hidrogenio} \right) \left(g_{eut} + k_{Hidrogenio} - k_{Hidrogenio} \cdot g_{eut} \right) \quad (7.52)$$

Após a análise dos resultados de volume percentual de microporosidade obtidos empregando-se este equacionamento (item 7.5), verificou-se que este modelo não descrevia bem os resultados experimentais obtidos neste trabalho. Desta forma, optou-se pelo cálculo da massa de hidrogênio saturado como sendo a quantidade de hidrogênio rejeitada para o líquido interdendrítico até a completa solidificação numa dada malha ($g_{liq} \rightarrow 0$). Esta consideração parece ser mais apropriada, pois, mesmo após atingida a fração de líquido correspondente a fração eutética, o hidrogênio continua a ser rejeitado do sólido formado para o líquido remanescente. Pelo exposto o novo equacionamento é:

$$100\phi = \left(C_{liq}^{Hidrogenio} - S_{liq}^{Saturado} \right) k_{Hidrogenio} \quad (7.53)$$

O volume percentual de microporosidade é estimado considerando-se que o hidrogênio comporta-se com um gás ideal, e que todo o hidrogênio rejeitado para o líquido interdendrítico contribui para a formação de microporosidade (*Poirier et al., 1987, Fang e Granger, 1989, Kao, Chang e Lee., 1995*), e que o a bolha de gás continua crescendo em equilíbrio termodinâmico (*Sigworth e Wang, 1993a*), têm-se que:

$$v\% = \frac{\Phi R \cdot T_{eut}}{M_{gas} \cdot P_{gas}^*} \quad (7.54)$$

Onde: $V^0\%$ = volume percentual de porosidades em 1 g da liga

Φ = massa saturada de gás, % em peso

R = constante dos gases perfeitos (8,31467 N.m/(K.mol))

T_{eut} = temperatura eutética, em K

M_{gas} = peso molecular do gás (2,016 g/mol)

P_{gas}^* = pressão dos gases no instante de formação da bolha, N/m²

Empregando-se esta equação modificada para volume percentual de microporosidades, para diferentes teores de hidrogênio dissolvidos na liga Al-4,5%Cu, mantendo-se as mesmas condições térmicas, obteve-se os resultados da FIGURA 7.25.

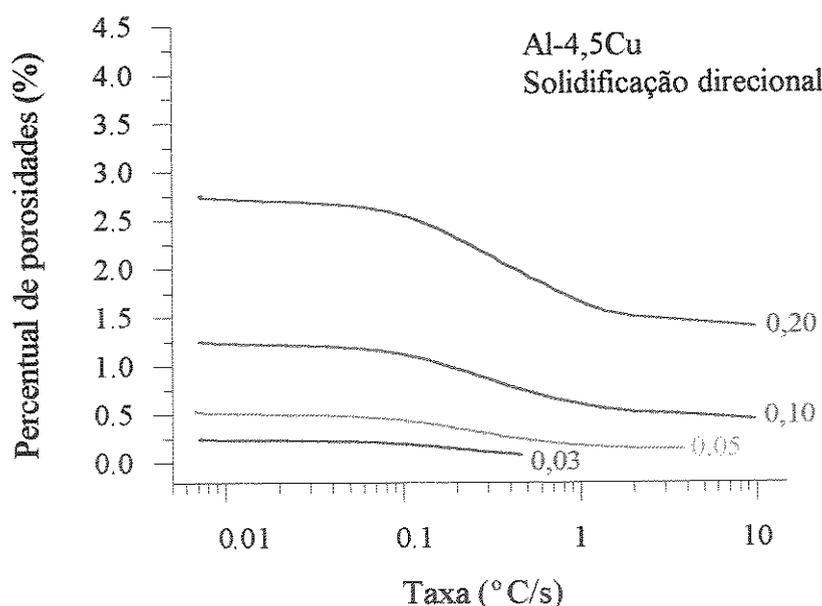


FIGURA 7.25 - Variação do percentual de porosidades em função da taxa obtidas numericamente.

Apresenta-se na FIGURA 7.25 a variação do percentual de porosidades prevista pelo modelo numérico desenvolvido, em função da taxa ($G_{liq} \cdot V_{liq}$) para diferentes concentrações iniciais de hidrogênio. Nota-se que para a mesma liga e as mesmas condições térmicas, o percentual de porosidades aumenta diretamente com o teor inicial de hidrogênio. Isto ocorre devido ao fato da pressão dos gases (P_{gas}) exceder a pressão atuante muito mais facilmente com o aumento da concentração inicial de hidrogênio. Nota-se ainda que pode-se evitar a formação de porosidades para determinados teores de hidrogênio, através do aumento da taxa de resfriamento.

7.5 - Comparação dos resultados do modelo com os resultados experimentais

Para a comparação dos resultados do modelo com os experimentais, procurou-se formas de quantificar as porosidades das amostras da liga Al-4,5%Cu obtidas, através de solidificação direcional.

A análise quantitativa das porosidades é possível com uma das seguintes medições (*Ho, Cheng e Sekhar, 1991*)

$$\varepsilon = V_{poro} / (V_{poro} + V_{liga}) \quad (3D: \text{densidade}) \quad (7.55)$$

$$\varepsilon = A_{poro} / (A_{poro} + A_{liga}) \quad (2D: \text{análise de área}) \quad (7.56)$$

$$\varepsilon = L_{poro} / (L_{poro} + L_{liga}) \quad (1D: \text{análise linear}) \quad (7.57)$$

$$\varepsilon = N_{poro} / (N_{poro} + N_{liga}) \quad (0D: \text{contagem de pontos}) \quad (7.58)$$

Sendo que v, A, L, N referem-se a volume, área, comprimento e número de pontos, respectivamente.

As primeiras medidas de fração de porosidades foram feitas através da contagem de pontos. Esta contagem de pontos consistia em colocar uma grade sobre a amostra, através da ocular do microscópio, e contar o número de poros que coincidiam com as interseções da grade. A fração de poros equivale ao número de poros dividida pelo número total de pontos da grade. Este processo foi repetido várias vezes, sobre diferentes áreas de cada amostra. Seguindo sugestão de *Padilha e Ambrósio, 1985*, para se obter bons resultados a rede deve ser selecionada de forma que não mais de um ponto da grade incida sobre o objeto de interesse, ou seja, que o espaçamento da rede (que é determinado pelo aumento da ocular do microscópio) seja próximo ao espaçamento do objeto de interesse, no caso os poros. Os resultados obtidos para o Ensaio 15 estão na FIGURA 7.26.

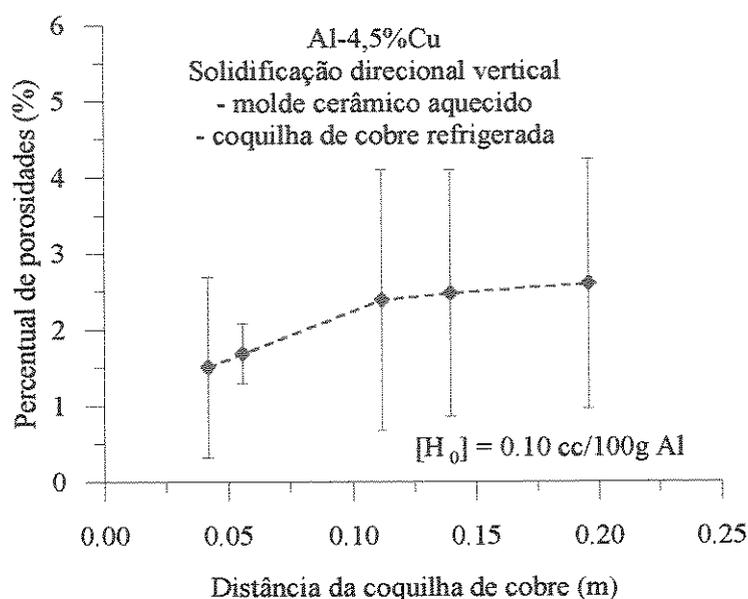


FIGURA 7.26 - Percentual de porosidades determinado pela contagem de pontos em função da distância da coquilha.

A tendência encontrada foi boa, entretanto, os resultados não foram satisfatórios, pois a dispersão era muito grande. Esta alta dispersão nas medidas, não pode ser atribuída simplesmente a erros de medida, mas à variação da quantidade de poros dentro da amostra. Além disso, no início e no final da peça não foi possível a medição por incompatibilidade com o método, no início muito menores, e no final da peça muito maiores do que a grade utilizada.

O método mais empregado para quantificar o percentual de poros é a medida de densidades (LaOrchan e Gruzleski, 1992; Viswanathan e Brody, 1992). A quantidade de porosidade é obtida pela seguinte relação:

$$\% \text{ Porosidades} = \frac{\text{densidade teórica} - \text{densidade aparente}}{\text{densidade teórica}} \times 100 \quad (7.59)$$

Sendo que a densidade teórica pode ser obtida por cálculos (Pan, Chiou e Liao, 1991; Suri Huang, Berry e Hill, 1992, Fuoco, Goldenstein e Gruzleski, 1994), ou experimentalmente através de medidas de uma região sem porosidades (Viswanathan e Brody, 1992). A densidade aparente pode ser quantificada pelo método de Arquimedes. Entretanto, este tipo de medida de densidade para esta liga não é indicado. Pois a grande diferença de densidades entre os componentes (Al \cong 2700 e Cu \cong 9900 kg/m³) associada à solidificação direcional favorece a macrossegregação do cobre (Huang e Berry, 1993).

Finalmente, seguindo sugestão de *Fang e Granger, 1989* foi feita determinação do tamanho das porosidades, através da medição dos poros em diferentes amostras, variando a distância da coquilha, ou seja, para diferentes taxas de resfriamento.

Uma consideração importante com relação aos poros é quanto a sua forma final não esférica, conforme pode ser observados nas micrografias, FIGURAS 7.27 e 7.28. Na verdade estes poros devem surgir de início numa forma esférica, no meio do líquido interdendrítico, e posteriormente, em função da pressão exercida, pelo avanço da interface sólido/líquido, deforma-se contornando os ramos dendríticos. Quando observado nas análises micrográficas, este poro já deformado, é geralmente encontrado no interior da estrutura eutética final. Estas considerações são coerentes com as observações experimentais, feitas por *Monteiro et al., 1993* e *Chen e Engler, 1994*, que usaram a técnica de solidificação interrompida, em várias temperaturas dentro da zona pastosa da liga A356.

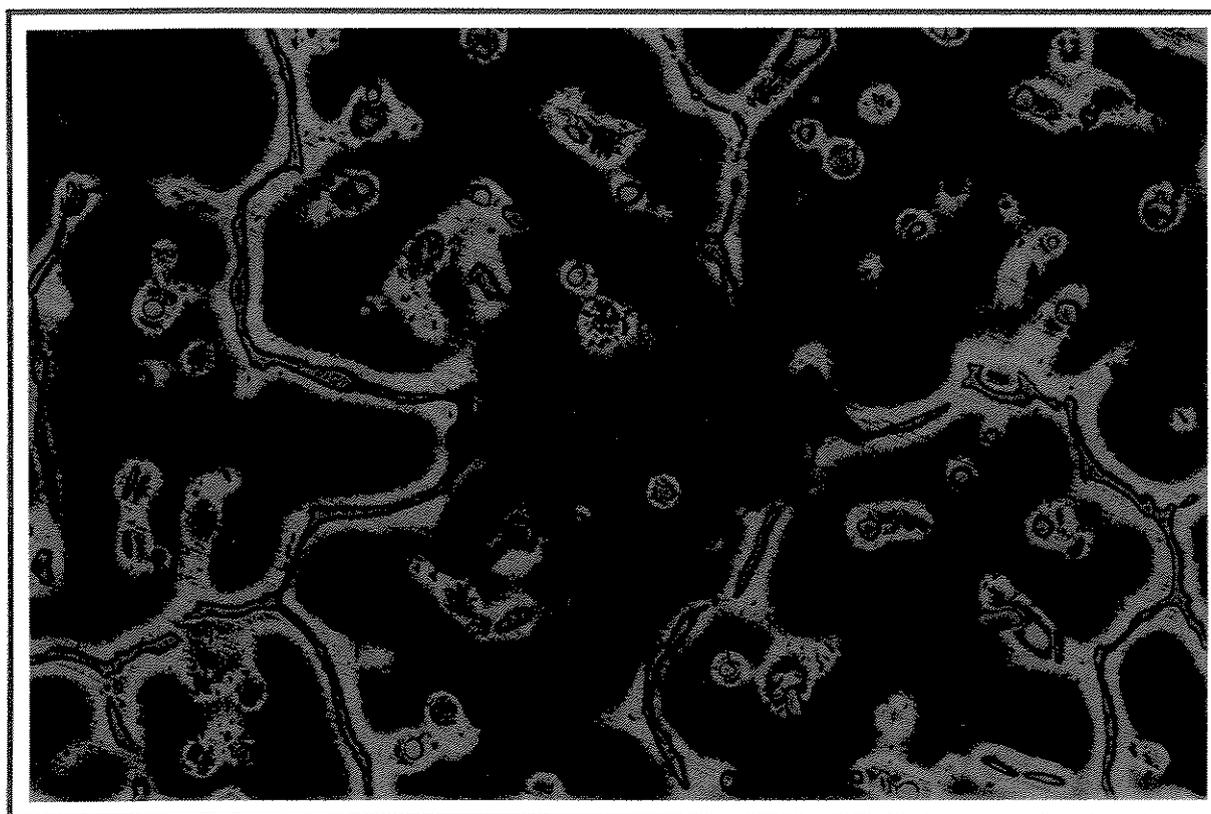


FIGURA 7.27 - Micrografia da liga Al-4,5%Cu corte transversal distante 110 mm da interface metal/coquilha. Ataque 'especial'. Aumento 200x.

Esta forma peculiar de poros, exige a definição de um raio equivalente (*Fang e Granger, 1989*) para quantificação, das dimensões dos poros experimentalmente. Supondo que a bolha se deforma com o progresso da solidificação, mas o volume permanece constante, e que numa seção transversal, o mesmo pode ser representado por uma área, as medidas foram feitas da seguinte forma:

- como os poros são geralmente alongados, mediu-se o comprimento total de cada poro;
- várias medidas foram feitas para a determinação da largura, e depois foram feitas médias para cada poro;
- a área foi determinada pela multiplicação do comprimento total pela largura;
- o raio equivalente foi determinado pela equivalência desta área média com o área de um círculo, ou seja:

$$A_{media} = \pi \cdot (r_{poro}^{equi})^2 \quad (7.59)$$

Sendo que: $r_{poro}^{equi} = \sqrt{\frac{A_{media}}{\pi}}$ (7.60)

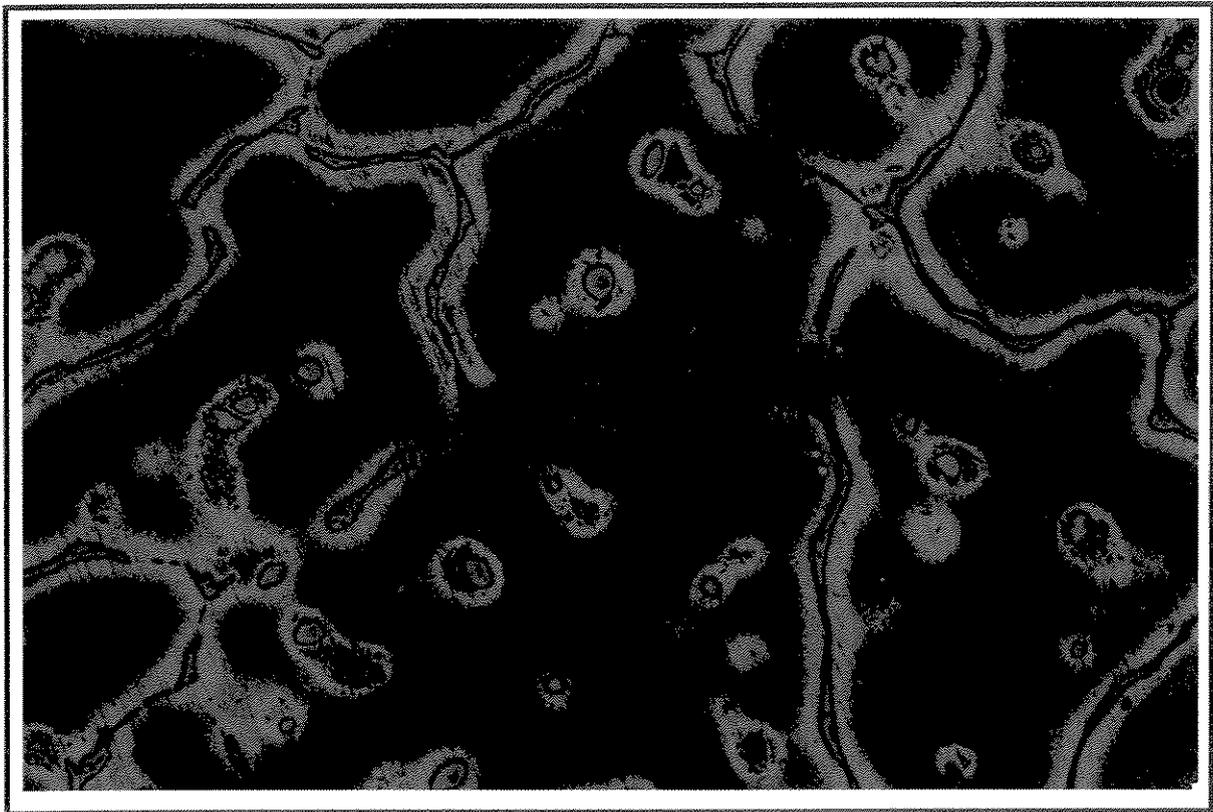
40 μm 

FIGURA 7.28 - Micrografia da liga Al-4,5%Cu corte transversal distante 110 mm da interface metal/coquilha. Ataque 'especial'. Aumento 250x.

Estas medidas experimentais oferecem uma dispersão muito grande, e os resultados foram tratados estatisticamente, conforme já descrito **Capítulo 5**. Na FIGURA 7.29 estão apresentados, no caso para o Ensaio 15, os resultados das medidas experimentais do espaçamento primário, do comprimento e da largura dos poros, juntamente com o raio equivalente em cada posição, em função da distância da coquilha.

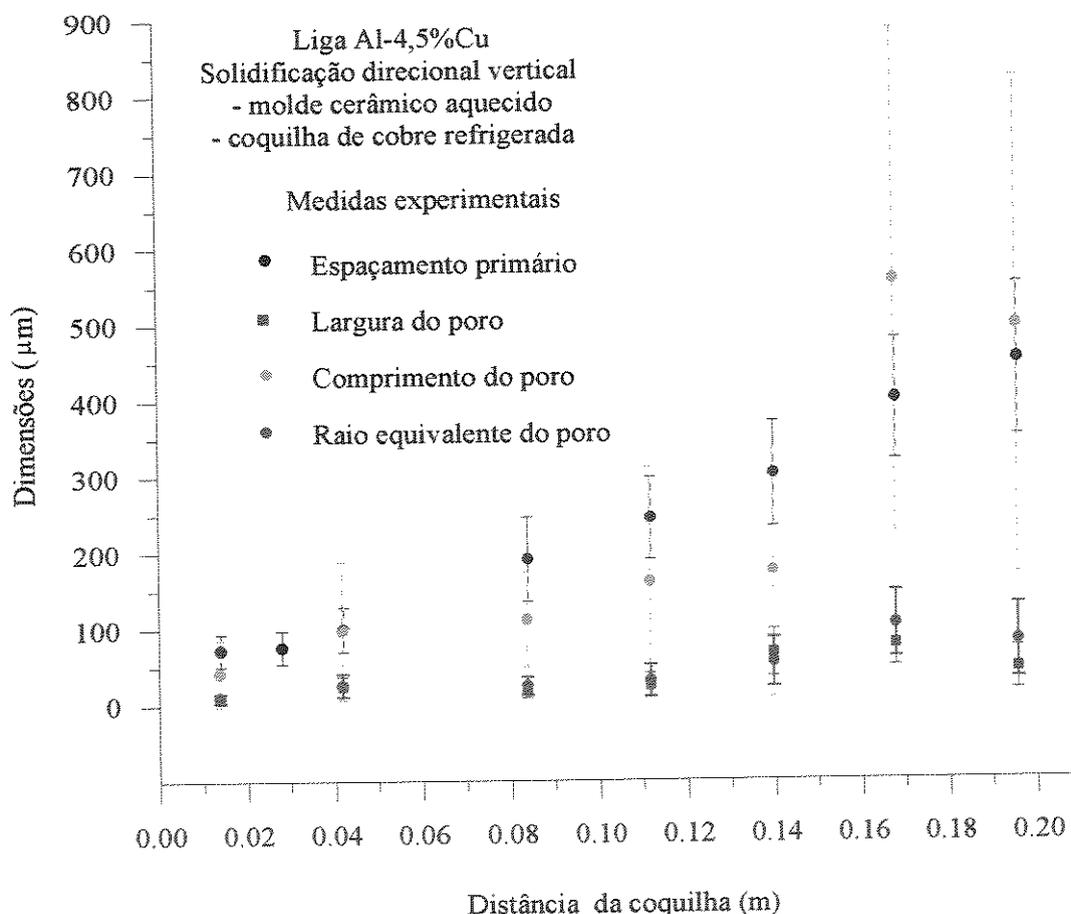


FIGURA 7.29 - Medidas experimentais dos espaçamentos primários, comprimento e largura dos poros e do raio equivalente em função da distância da coquilha. Liga Al-4,5%Cu solidificação direcional vertical (resultados já tratados estatisticamente).

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho, como já mencionado, mostraram que, mesmo para um baixo teor inicial de hidrogênio, de 0,10 cc/100g Al há formação de poros em praticamente toda extensão da peça, conforme pode ser observado na FIGURA 7.29. Observa-se também que as dimensões das microporosidades aumentam com a distância da coquilha, em função da taxa de resfriamento. Um exemplo desta variação estão nas FIGURAS 7.30 e 7.31, para duas posições distintas a enfatizando a grande diferença das dimensões das microporosidades.

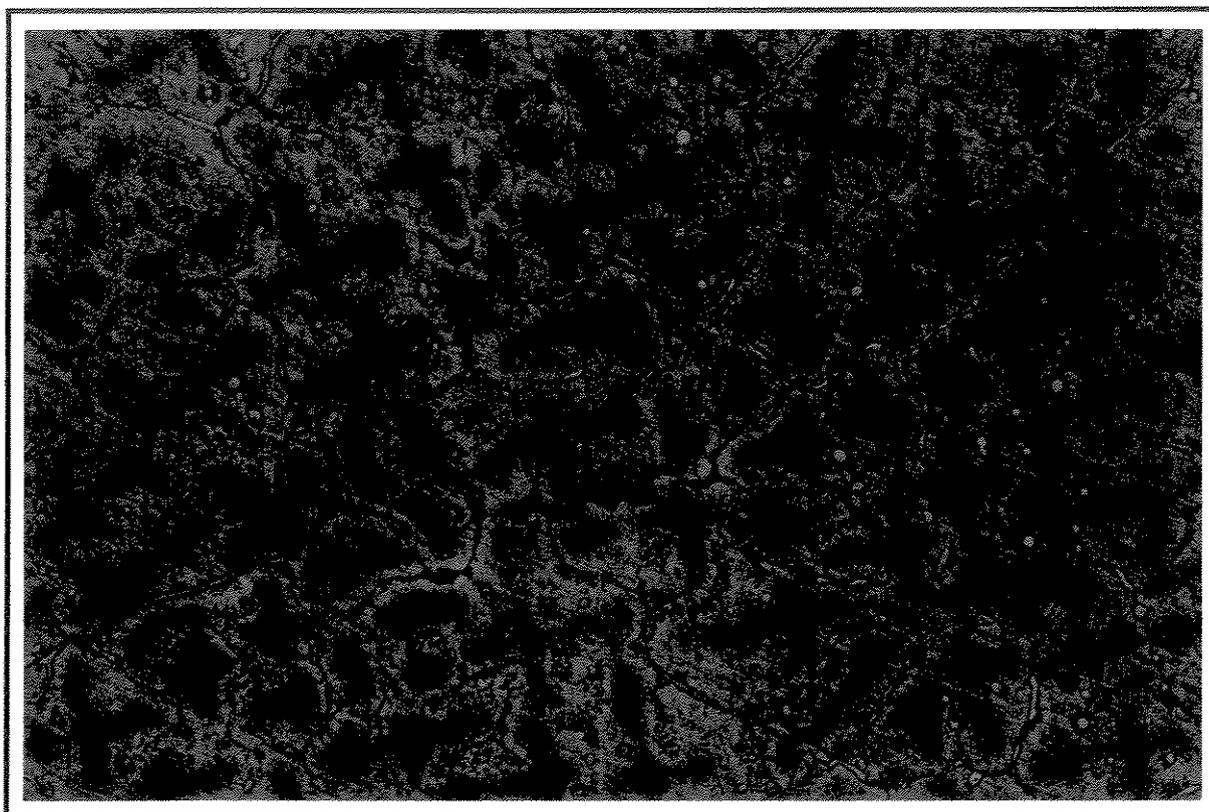


FIGURA 7.30 - Micrografia da liga Al-4,5%Cu corte transversal distante 14 mm da coquilha, com taxa de resfriamento de 5°C/s . Ataque 'especial'. Aumento 500x.

20 μm

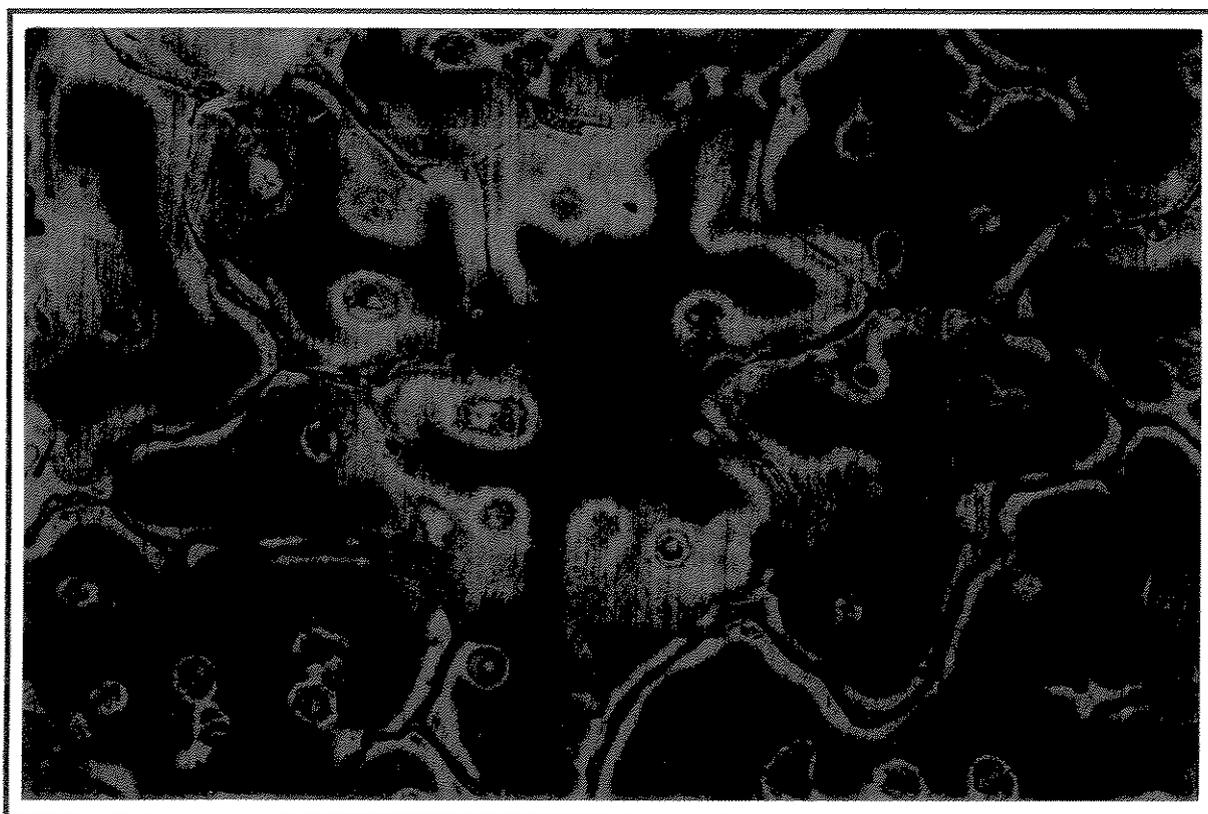


FIGURA 7.31 - Micrografia da liga Al-4,5%Cu corte transversal distante 110 mm da coquilha, com taxa de resfriamento de $0,1^{\circ}\text{C/s}$. Ataque 'especial'. Aumento 200x.

50 μm



Na FIGURA 7.32 são apresentadas os resultados do modelo numérico para o raio das porosidades, segundo as três considerações para o raio das porosidades, já discutidas na seção anterior 7.3. Nota-se que a consideração de *Poirier et al., 1987a* é a que oferece o melhor acordo com os dados experimentais. Na FIGURA 7.32 apresenta-se o raio das microporosidades, para a proposta de *Poirier et al., 1987a*, em função da taxa de resfriamento.

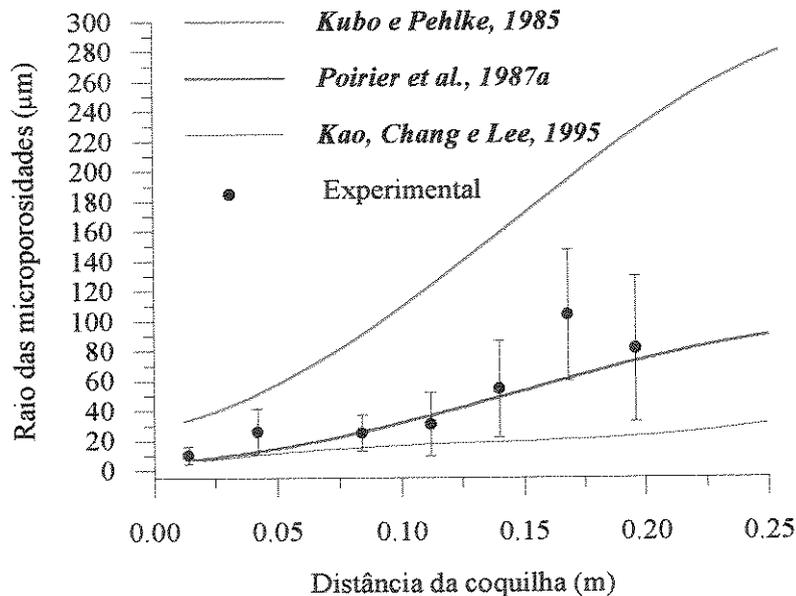


FIGURA 7.32 - Variações do raio das microporosidades previstas pelo modelo matemático, por diferentes considerações para o raio das porosidades, comparadas com os resultados experimentais do raio das microporosidades, em função da distância da coquilha.

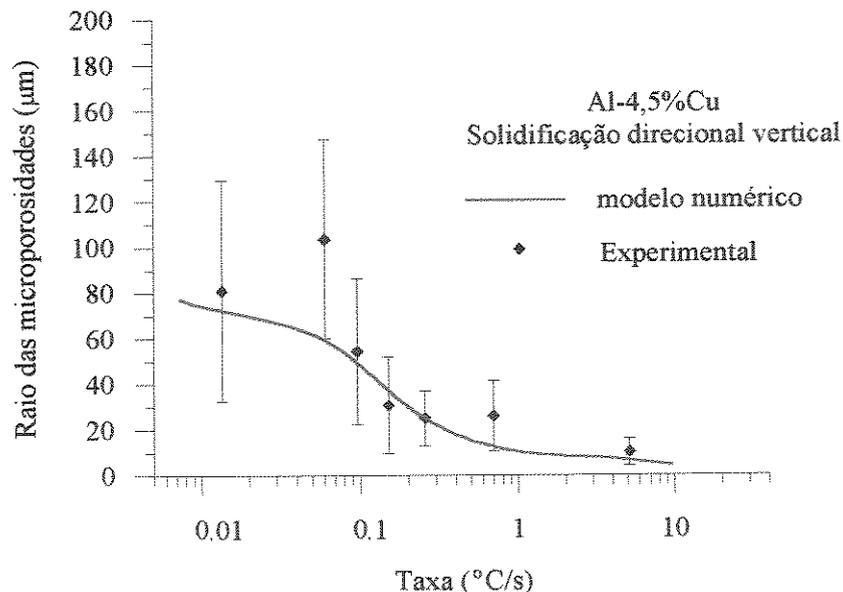
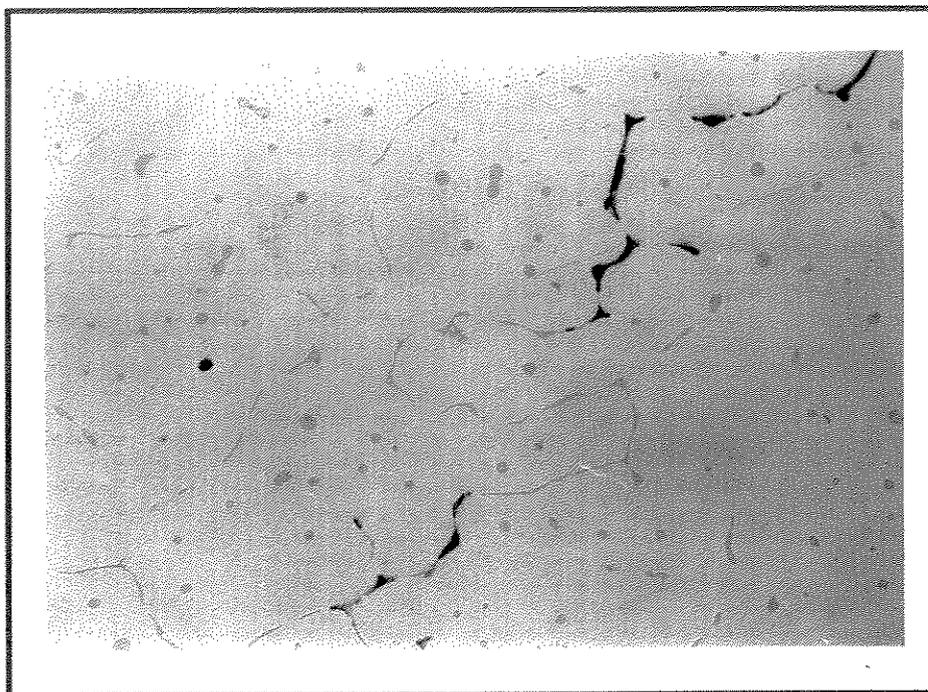


FIGURA 7.33 - Variação raio das microporosidades previstas pelo modelo, utilizando a proposta de *Poirier et al., 1987a*, comparadas com os resultados experimentais em função da taxa ($G_{liq}V_{liq}$)

Na FIGURA 7.33 observa-se as dimensões das porosidades aumentam com diminuição da taxa. Estes resultados assemelham-se aos encontrados por *Emadi e Gruzleski, 1994* para a liga A356 (modificada e não modificada), ou seja, que a fração volumétrica e as dimensões das microporosidades das aumentam com a diminuição da taxa, sendo que este aumento é mais abrupto para taxas de resfriamento baixas (menores 1°C/s).

Analisando estes resultados, através condição imposta pela equação 7.1, nota-se que para o caso em estudo, isto ocorre porque os espaçamentos aumentam muito para baixas taxas de resfriamento, conforme mostrado na FIGURA 6.44, e desta forma, a pressão devido à tensão superficial (P_{σ}) decresce, quase não oferecendo resistência à formação de microporosidades. Como a pressão metalostática ($P_{metalostatica}$), no caso de ligas de alumínio, é relativamente pequena (1m de coluna de alumínio corresponde a 0,3 atm de pressão), isto faz com que a pressão dos gases (P_{gas}) tenha que vencer somente a pressão atmosférica (P_{atm}). Outro fator que auxilia neste aumento das microporosidades é que, nesta região, a solidificação é lenta dando mais tempo para o hidrogênio difundir para as bolhas já formadas.

Para a medição do volume percentual de microporosidades, outra tentativa foi a análise de imagens (*Fang et al., 1988; Rousset et al., 1995*). Esta técnica tem sido muito usada recentemente, para estudar vários aspectos microestruturais, com resultados animadores. No caso em questão houve algumas dificuldades. A primeira seria o grau de polimento necessário, pois os pequenos riscos residuais de polimento são computados, como se fossem poros, e mascaram os resultados. Outro problema é que, para a liga Al-4,5%Cu, não se pôde usar ataques químicos. Pois os ataques testados atrapalhavam a visualização dos poros, fazendo com que os resultados ficassem totalmente alterados. Por isto que as amostras para análise de imagens eram somente polidas, como nas FIGURAS 7.34 e 7.35. Este procedimento, conforme descrito no **Capítulo 5**, facilita a medição dos poros, entretanto, dificulta a localização das porosidades dentro da microestrutura, e a relação destas com os parâmetros estruturais. Depois de fotografadas, as fotos eram digitalizadas, e o percentual de microporosidades obtido através de um aplicativo apropriado (conforme exemplo nas FIGURAS 7.34 e 7.35). A contagem foi feita de maneira semelhante à contagem de pontos, ou seja, em várias seções de cada amostra e depois feita uma média

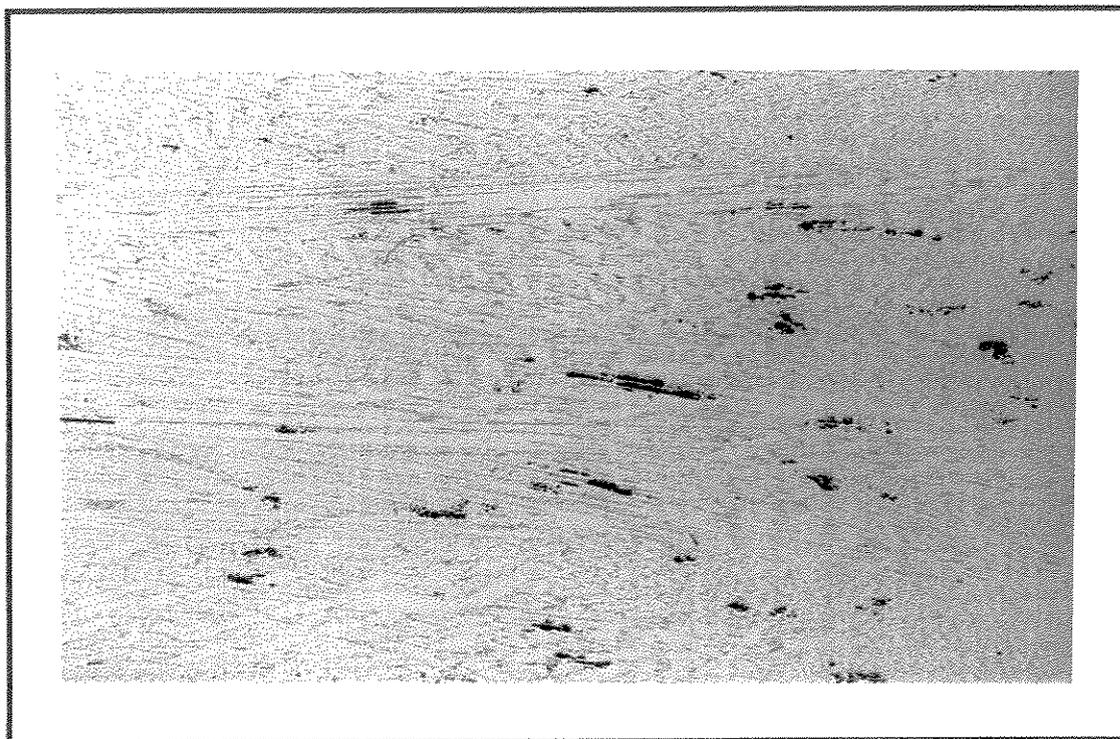


percentual de microporosidades = 1,6%

100 μ m



FIGURA 7.34 - Micrografia da amostra da liga Al-4,5%Cu solidificação direcional seção transversal distante 110 mm da interface metal/coquilha. Sem ataque. Aumento 100x.



percentual de microporosidades = 1,15%

312 μ m



FIGURA 7.35 - Micrografia da amostra da liga Al-4,5%Cu, solidificação direcional seção longitudinal distante 40 mm da interface metal/coquilha. Sem ataque. Aumento 32x.

Numa segunda etapa, não houve a necessidade fotografar as amostras, pois utilizou-se um analisador de imagens (QUANTIMET 600 da Leica) que digitalizava as imagens da microestrutura diretamente da amostra.

A comparação dos resultados de volume de porosidades obtidos pelo modelo numérico, com as equações (7.53), (7.52) e (7.53), e comparadas com os resultados experimentais por análise de imagens, são apresentados na FIGURA 7.36.

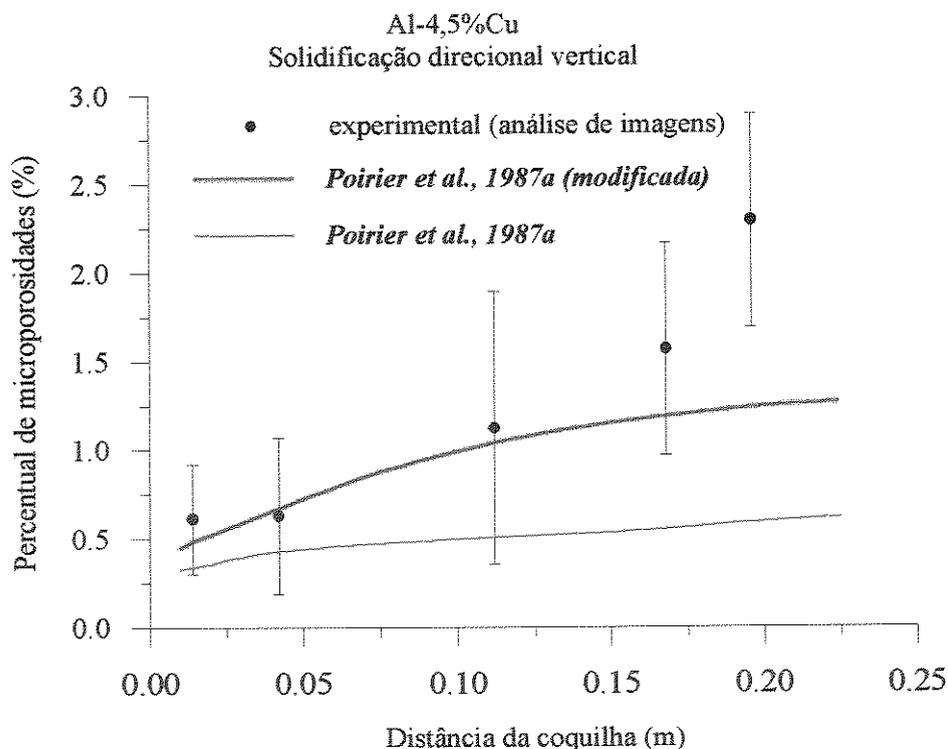


FIGURA 7.36 - Variação do volume percentual de microporosidades previsto pelo modelo em função da distância da coquilha, comparados com os resultados experimentais obtidos neste trabalho e da literatura para experimento semelhante.

Na FIGURA 7.36 apresenta-se os resultados numéricos e experimentais para o volume percentual de microporosidades. Observa-se que o modelo descreve bem os resultados experimentais, obtidos por análise de imagens. Nota-se também que, na parte final da peça, houve um certo afastamento entre a curva prevista pelo modelo e os pontos experimentais obtidos neste trabalho. Isto se deve ao fato, do modelo numérico não considerar a macrosegregação do hidrogênio dentro da peça, que deve ocorrer pela diferença de densidades entre o alumínio e o hidrogênio, e pela própria solidificação direcional vertical. Mesmo assim os resultados foram considerados satisfatórios, pois a tendência foi muito boa.

7.6 - Considerações finais

Apesar de serem apresentados neste trabalho resultados apenas para solidificação direcional da liga Al-4,5%Cu, com estrutura colunar, como já citado anteriormente, o modelo desenvolvido pode ser usado para análise da solidificação de outras ligas metálicas e outras geometrias, desde que sejam feitas as devidas modificações e principalmente que se obtenha as propriedades termofísicas da liga e a solubilidade do gás na mesma.

Uma vez que o modelo matemático desenvolvido e sua implementação computacional apresentam boa concordância com os resultados experimentais obtidos quando na comparação dos perfis de temperatura, espaçamentos primário e secundário, localização, dimensões e percentual de microporosidades, pode-se assumir que o modelo está aferido. Desta forma, pode-se considerar que uma das aplicações de um modelo é a sua utilização para analisar a sensibilidade de certas variáveis do processo em estudo a determinados parâmetros e propriedades que não estejam ainda bem estabelecidos. Como exemplo deste tipo de aplicação são apresentados a seguir os resultados de algumas simulações do modelo numérico desenvolvido para o caso da liga Al-4,5%Cu.

Na FIGURA 7.37 são apresentados os resultados da simulação do modelo numérico desenvolvido considerando o emprego dos seguintes parâmetros: coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde constante e igual a $4.000 \text{ W/m}^2\text{K}$; a utilização das equações de *Hunt* e de *Bower* para a previsão dos espaçamentos interdendríticos primário e secundário respectivamente; o teor inicial de hidrogênio igual a $0,10 \text{ cc/100g Al}$.

Observa-se na FIGURA 7.37 que para taxas de resfriamento altas (maiores que 1°C/s) a formação de porosidades por contração é favorecida, influenciada pelos menores espaçamentos, que diminuem a permeabilidade e por sua vez aumentam a queda de pressão dentro dos canais. Com a diminuição da taxa de resfriamento (menores que 1°C/s), a formação de microporosidades por gases é favorecida, já que quanto maiores os espaçamentos interdendríticos menor será a pressão devido à tensão superficial, a qual dificulta a nucleação de poros. Apresenta-se também nesta figura a variação do espaçamento interdendrítico primário.

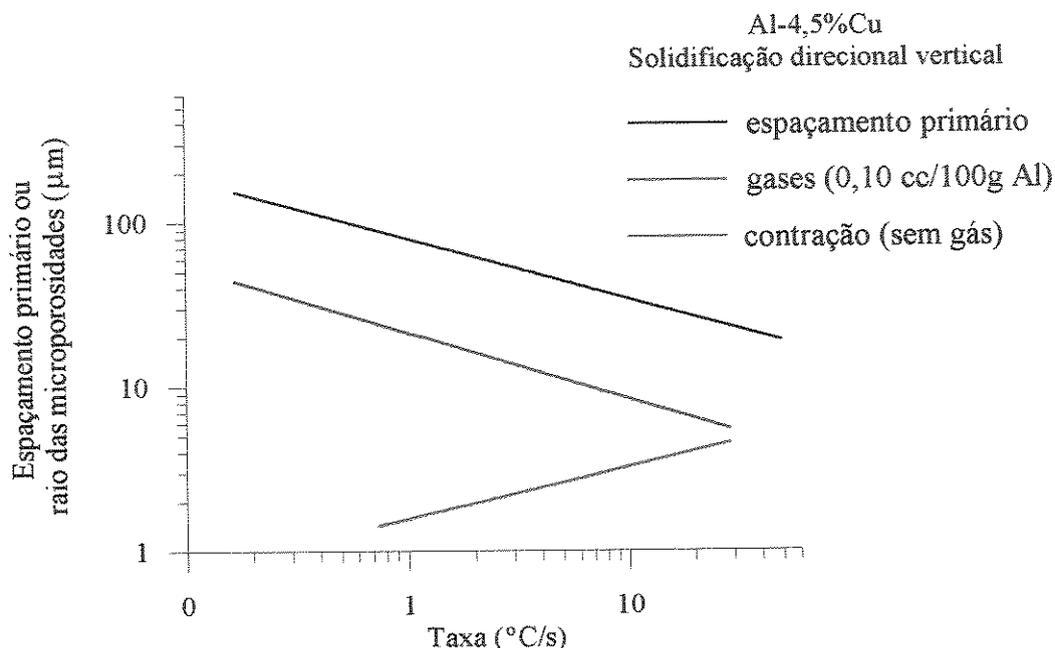


FIGURA 7.37 - Variação das dimensões das microporosidades formadas em função da taxa de resfriamento para duas condições: com e sem a presença de hidrogênio.

A viscosidade (μ) do líquido interdendrítico também interfere na formação de microporosidades, pois ela é fortemente influenciada pela presença de modificadores e de refinadores, que afetam a segregação, precipitação e a fluidez do líquido interdendrítico durante a solidificação (*Lecomte-Beckers, 1988*). Procurando avaliar a influência do aumento da viscosidade do líquido interdendrítico na formação de microporosidade, realizou-se uma simulação considerando a viscosidade variando com o teor de cobre no líquido interdendrítico, ou seja, considerando o efeito da microsegregação, pois, não foram utilizados modificadores ou refinadores de grão. Nesta simulação considerou-se também o emprego dos seguintes parâmetros: coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde constante e igual a $4.000 \text{ W/m}^2\text{K}$; a utilização das equações de *Hunt* e de *Bower* para a previsão dos espaçamentos interdendríticos primário e secundário respectivamente; a ausência de hidrogênio dissolvido. Os resultados apresentados na FIGURA 7.38 indicam que um aumento da viscosidade dinâmica do líquido interdendrítico, causado pela rejeição de soluto, aumentaria a formação de microporosidades por contração. Este comportamento pode ser explicado pela equação 7.12, na qual a queda de pressão é diretamente proporcional à viscosidade do líquido. Analisando a FIGURA 7.38, apesar do valor utilizado para a viscosidade não ser baseado em dados reais, a variação encontrada nos resultados do modelo dão indícios de que mudanças nesta propriedade são muito importantes na previsão de microporosidades devido à queda de pressão.

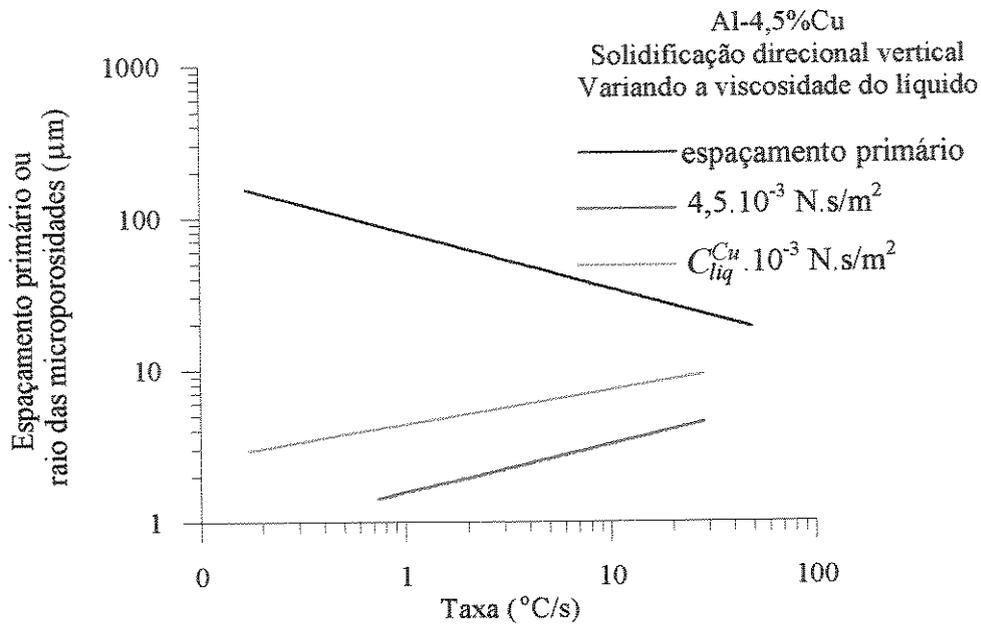


FIGURA 7.38 - Influência da viscosidade do líquido interdendrítico na formação de microporosidades por contração em função da taxa ($G_{liq}V_{liq}$)

Para avaliar a influência da pressão externa atuante na formação de microporosidades, o modelo numérico foi aplicado para as variáveis inerentes ao Ensaio 15 (FIGURA 6.18: h_i variável). Considerou-se 3 valores para a pressão externa: 1, 2 e 4 atm e 2 valores para a concentração inicial de hidrogênio na liga: 0,10 e 0,20 cc/100g Al, conforme FIGURA 7.39.

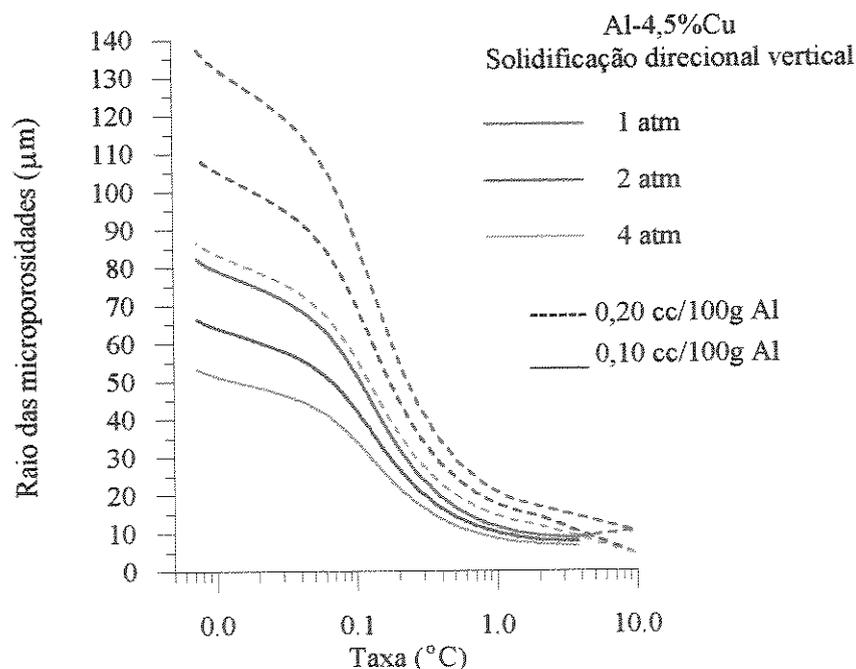


FIGURA 7.39 Influência do aumento da pressão externa atuante nas dimensões das microporosidades, em função da taxa de solidificação, para duas concentrações de hidrogênio.

Os resultados apresentados na FIGURA 7.39 mostram que com o aumento da pressão externa atuante, diminuem as dimensões das microporosidades formadas. Este fato está relacionado com a maior dificuldade para a nucleação de um microporo. Nota-se também, que, para estas condições liga Al-4,5%Cu e solidificação direcional vertical, os resultados do modelo indicam que a desgaseificação (0,20 para 0,10cc/100g Al) é mais eficiente do que o aumento da pressão.

Na revisão apresentada no **Capítulo 3** deste trabalho a respeito dos modelos para a previsão da formação de microporosidades em ligas metálicas, observa-se uma distinção entre: (i) modelos que consideram a presença de gases na liga metálica não avaliando a contração durante a solidificação (*Sigworth e Wang, 1993a*); (ii) modelos que consideram somente a contração durante a solidificação (*Minakawa et al., 1985, Lecomte-Beckers, 1988; Lee et al., 1990, Chiou e Tsai, 1990*); (iii) modelos que consideram tanto a presença de gases na liga metálica quanto a contração durante a solidificação (*Piwonka e Flemings, 1966; Kubo e Pehlke, 1985; Poirier et al., 1987a; Fang e Granger, 1989; Zou et al., 1990; Kuznetsov e Vafai, 1995*).

Numa primeira análise da revisão da literatura apresentada no **Capítulo 3**, verifica-se que existem conclusões conflitantes. *Niyama et al., 1982* e mais tarde *Minakawa et al., 1985; Lecomte-Beckers, 1988*, baseados na *Lei de Darcy*, sugerem queda de pressão devido à contração diminuir com o aumento do tempo local de solidificação (associado com uma menor taxa de resfriamento R) reduzindo, assim, a formação de microporosidades. Em essência, este resultado pode ser analisado em termos da permeabilidade da rede dendrítica, a qual aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento, ou seja, com o crescimento dos espaçamentos interdendríticos (FIGURA 6.44). Isto concorda com as diferentes equações para a permeabilidade da rede dendrítica propostas na literatura (*Murakami et al., 1984, Poirier, 1987, R.G. Santos, 1987-1988*). Sendo que os espaçamentos interdendríticos, por sua vez, são proporcionais ao tempo local de solidificação (*Flemings, 1974*).

Por outro lado, *Poirier et al., 1987a-1988; Kubo e Pehlke, 1985* entre outros, modelando a formação de microporosidades para ligas metálicas, concluíram que o teor de microporosidades diminui com o aumento da taxa de resfriamento e do gradiente térmico, influenciada pelos menores espaçamentos interdendríticos. Ressalta-se que estes autores

também aplicaram a *Lei de Darcy* nos cálculos, entretanto, consideraram também o efeito dos gases através de *Lei de Sievert*, e da tensão superficial gás/metal. Posteriormente, *Fang e Granger, 1989* e *Pan, Lin e Loper Jr. 1990* entre outros, realizaram experimentos nos quais verificou-se a relação entre o decréscimo da concentração de porosidades com o aumento da taxa de resfriamento.

Como já mencionado anteriormente, uma das grandes vantagens dos *modelos de evolução das microporosidades*, é a sua utilização para a compreensão deste fenômeno, uma vez que estes modelos podem levar em conta suas duas principais causas, ou seja, a contração durante a solidificação e a evolução dos gases. Desta forma, é possível o emprego destes modelos na avaliação e quantificação da importância de cada uma das causas citadas, para diferentes situações de processo.

Considerando a condição para a formação ou não de microporosidades, fornecida pela equação 7.1. Observa-se que os termos relativos à pressão devido à tensão interfacial líquido/gás (P_{σ}) e à queda de pressão dentro dos canais (ΔP) variam com a taxa de resfriamento, e que os termos relativos à pressão atmosférica (P_{atm}), a pressão da coluna de metal líquido ($P_{metalostatica}$) e à pressão dos gases (P_{gas}) não variam com a taxa de resfriamento para uma determinada posição. A análise em conjunto dos parâmetros relativos à pressão causada pela contração e a pressão dos gases dissolvidos, pode ser feita analisando-se as FIGURAS 7.22 e FIGURA 7.40.

Como pode ser observado FIGURA 7.40 a permeabilidade (K_{II}) (linha azul) aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento ($G_{liq}V_{liq}$), ou seja, com o aumento dos espaçamentos interdendríticos, conforme FIGURA 6.44. Como a queda de pressão (ΔP) (linha vermelha) varia inversamente com a permeabilidade, à medida que a taxa de resfriamento aumenta, a queda de pressão tende a aumentar, favorecendo a formação de microporosidades. Entretanto, para a queda de pressão a análise não é direta, pois, ela depende também do comprimento da zona pastosa (L) e da velocidade da isoterma *solidus* (V_{sol}), e da viscosidade (μ) do líquido interdendrítico, conforme a equação 7.12.

Aumentado o comprimento da zona pastosa (L), a queda de pressão aumenta (ΔP), e com ela a possibilidade da formação de microporosidades devido à contração. Isto explica porque autores como *Pathak e Prabhakar, 1984; Argo e Gruzleski, 1988; Lecomte-Bechers, 1988; Chiou e Tsai, 1990; Huang e Berry, 1993*, concluem que ligas com um grande intervalo de solidificação apresentam uma maior tendência de formação de microporosidades do que ligas com um pequeno intervalo de solidificação. O coeficiente de contração (β) e a viscosidade (μ) atuam na mesma direção do intervalo de solidificação. Portanto, observa-se ainda, que o aumento dos parâmetros intervalo de solidificação, coeficiente de contração da liga e a viscosidade deslocam a curva de queda de pressão (curva vermelha) para cima.

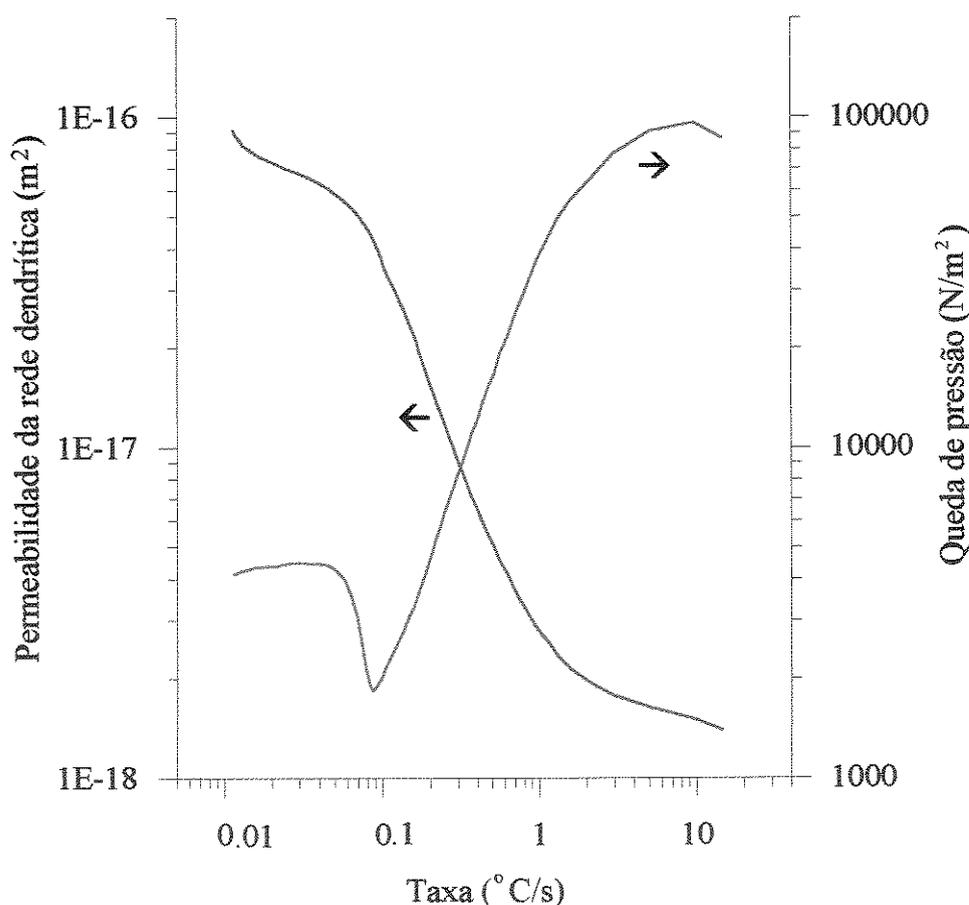


FIGURA 7.40 - Variação da permeabilidade da rede dendrítica (K_{II}) e da queda de pressão dentro dos canais interdendríticos (ΔP) em função da taxa ($G_{liq}V_{liq}$) para uma fração volumétrica de líquido igual a 0,01. Liga Al-4,5%Cu solidificação direcional vertical.

Porém, quando se analisa a presença de gases, para altas taxas de resfriamento a pressão devido à tensão superficial é alta, dificultando a formação de microporosidades

(FIGURA 7.22), e por outro lado, quando a taxa de resfriamento é baixa, a pressão causada pela tensão superficial é baixa (espaçamentos aumentam), de forma que quase não oferece obstáculo para a formação de bolhas de gás.

Resumindo, observam-se recomendações divergentes na literatura, para a redução ou eliminação de microporosidades. Por exemplo, em trabalhos onde só se analisa a formação de microporosidades sob o aspecto da contração de solidificação, utilizando a lei de Darcy (*Niyama et al., 1982, Minakawa et al., 1985, Lecomte-Beckers, 1988*) a conclusão de que a porosidade diminui com a taxa de resfriamento, na ausência de gases dissolvidos no metal líquido ou quando a diferença de solubilidade dos gases nas fases líquida e sólida for pequena, é verdadeira, pois, a queda de pressão varia inversamente com a permeabilidade e esta, inversamente com a taxa de resfriamento. Isto pode ser obtido com o aquecimento de moldes metálicos e a utilização de pós exotérmicos conforme recomenda *Pathak e Prabhakar, 1984*. Porém, no caso da presença de gases dissolvidos na liga metálica, a influência deste parâmetro na formação de microporosidades é preponderante. Portanto, é por isto que segundo os autores *Poirier et al. 1987-1988; Kubo e Pehlke, 1985; Fang e Granger, 1989; Sigworth e Wang, 1993a*, para minimizar a formação de microporosidades, é desejável o aumento da taxa de resfriamento para diminuir o espaçamento interdendrítico e, assim, dificultar a nucleação de bolhas de gás, e/ou a diminuir do teor de gases. O aumento da taxa de resfriamento, em geral, pode ser obtido com o uso de moldes metálicos e coquilhas, e a diminuição do teor de gases pode ser feita através de desgaseificação.

Pelo exposto, para uma correta previsão da formação de microporosidades em ligas metálicas é de fundamental importância em primeira instância verificar as condições e o tipo de processo de solidificação utilizado (taxas de resfriamento), os parâmetros relativos à contração (permeabilidade, intervalo de solidificação, coeficiente de contração e viscosidade da liga) e na presença de gases analisar os parâmetros relativos a evolução dos gases (teor inicial e diferença de solubilidade dos gases nas fases líquida e sólida).

8 - Conclusões

O modelo numérico desenvolvido e o extenso trabalho experimental realizado permitem uma análise bastante precisa, tanto dos parâmetros térmicos, quanto dos estruturais do processo de solidificação unidirecional de ligas metálicas. A partir da determinação destes parâmetros o modelo possibilita a determinação das condições termodinâmicas para a formação de microporosidades, considerando simultaneamente os efeitos da contração da liga e da evolução dos gases durante a solidificação.

As comparações entre os resultados obtidos a partir do modelo numérico e experimentais, permitem as seguintes conclusões:

- Observa-se que a utilização de uma determinada equação para relacionar a fração de sólida com a temperatura influencia diretamente no cálculo da liberação de calor latente e no cômputo da rejeição de soluto durante a solidificação. Considerando tais fatores, as equações da literatura que se mostraram mais adequadas, para a liga Al-4,5%Cu nas condições experimentais em estudo foram as equações de *Brody-Flemings* e *Scheil*. No entanto, a equação de *Scheil*, para as condições térmicas dos ensaios realizados, tem como vantagem a facilidade de sua aplicação em simulações pois independe de parâmetros experimentais.
- Os resultados obtidos a partir das simulações realizadas, com a variação das propriedades termofísicas nos perfis de temperatura e na evolução da fração de sólido durante a solidificação, demonstraram que além de ser de fundamental importância a utilização de

valores confiáveis, e a forma de variação destas, dentro da zona pastosa, para a determinação de perfis térmicos e microestruturais.

- A utilização de coeficientes de transferência de calor constantes encontrados na literatura, não se mostrou adequada para a determinação dos perfis térmicos, e conseqüentemente de todos os parâmetros deles decorrentes. Os experimentos de solidificação direcional apresentaram boa reprodutibilidade, tornando possível estimar um coeficiente de transferência de calor variável, pelo método de comparação de perfis numérico e experimental, para a interface metal/coquilha, permitindo, desta forma a determinação mais precisa dos perfis de temperatura e dos parâmetros térmicos e microestruturais.
- Na determinação dos parâmetros microestruturais verificou-se que além da influência direta das propriedades deve-se averiguar experimentalmente a equação mais conveniente para a liga e as condições térmicas utilizadas. Para o caso de solidificação unidirecional vertical da liga Al-4,5%Cu, verificou-se que as equações que melhor descrevem os espaçamentos primário e secundário são as equações de *Hunt* e *Bower*, respectivamente.
- A utilização de coeficiente de transferência de calor variável, aliado às equações adequadas e propriedades coerentes fizeram com que a comparação entre os resultados obtidos do modelo e os dados experimentais fossem muito bons.
- Para o caso do aparato experimental utilizado (solidificação direcional vertical) e para a liga Al-4,5%Cu, na qual teve-se a formação de estrutura colunar por quase toda extensão das amostras. Observa-se uma situação limite onde a alimentação interdendrítica é fortemente favorecida, pois os espaçamentos aumentam com a distância da coquilha, fazendo com que a permeabilidade aumente com o decorrer da solidificação. Em função disto, para estas condições de ensaio e com as equações para determinação da permeabilidade utilizadas, a queda de pressão foi sempre menor que a pressão atuante, indicando que não há formação de poros somente devido à contração, e que os poros formados estão relacionados à presença de gases.
- A adoção da equação para o raio inicial das microporosidades é fator decisivo no resultado final do modelo, já que influencia diretamente na pressão causada pela tensão superficial

que dificulta a formação de bolhas. Para os resultados obtidos neste trabalho, a equação de *Poirier et al., 1987a* se mostrou a mais indicada.

- Para um dado teor inicial de hidrogênio, a fração volumétrica de poros e o tamanho dos poros decrescem com o aumento da taxa de resfriamento, sendo que para taxas menores que 1°C/s o volume de porosidades por gases tem um aumento abrupto, uma vez que os espaçamentos primários aumentam drasticamente, e com isto diminuindo a pressão devido à tensão superficial.
- A comparação da previsão teórica do modelo, para a variação do percentual de microporosidades com resultados experimentais obtidos neste trabalho apresentou uma concordância muito boa, para a situação analisada.
- Para condições usuais de fundição de ligas de alumínio, onde existe hidrogênio dissolvido no metal líquido, somente a utilização das *funções critério*, encontradas na literatura, não servem para prever a qualidade do produto final em termos de porosidades, exatamente por não levarem em conta a formação de poros pela dissolução de gases.

Uma das potencialidades de um modelo é a sua possível utilização para analisar a sensibilidade de certos parâmetros e propriedades, que não estejam bem estabelecidas, na evolução do processo em estudo. Resultados de simulação do modelo para a liga Al-4,5%Cu indicam que:

- Para taxas de resfriamento altas (maiores que 1°C/s) a formação de porosidades por contração é favorecida, influenciada pelos menores espaçamentos, que diminuem a permeabilidade e por sua vez aumentam a queda de pressão dentro dos canais.
- Com a diminuição da taxa de resfriamento (menores que 1°C/s), a formação de microporosidades por gases é favorecida, já que quanto maiores os espaçamentos interdendríticos, menor será a pressão devido à tensão superficial, a qual dificulta a nucleação de poros.

- Para uma determinada taxa de resfriamento a fração volumétrica de poros e o tamanho dos poros aumentam com o teor inicial de hidrogênio, e estes aumentos são maiores quanto menores as taxas de resfriamento.
- A variação da tensão superficial gás/líquido, isoladamente não provoca diferenças sensíveis na formação das microporosidades.
- Um aumento da viscosidade dinâmica do líquido interdendrítico, causado por exemplo pela rejeição de soluto, aumentaria a formação de microporosidades por contração.

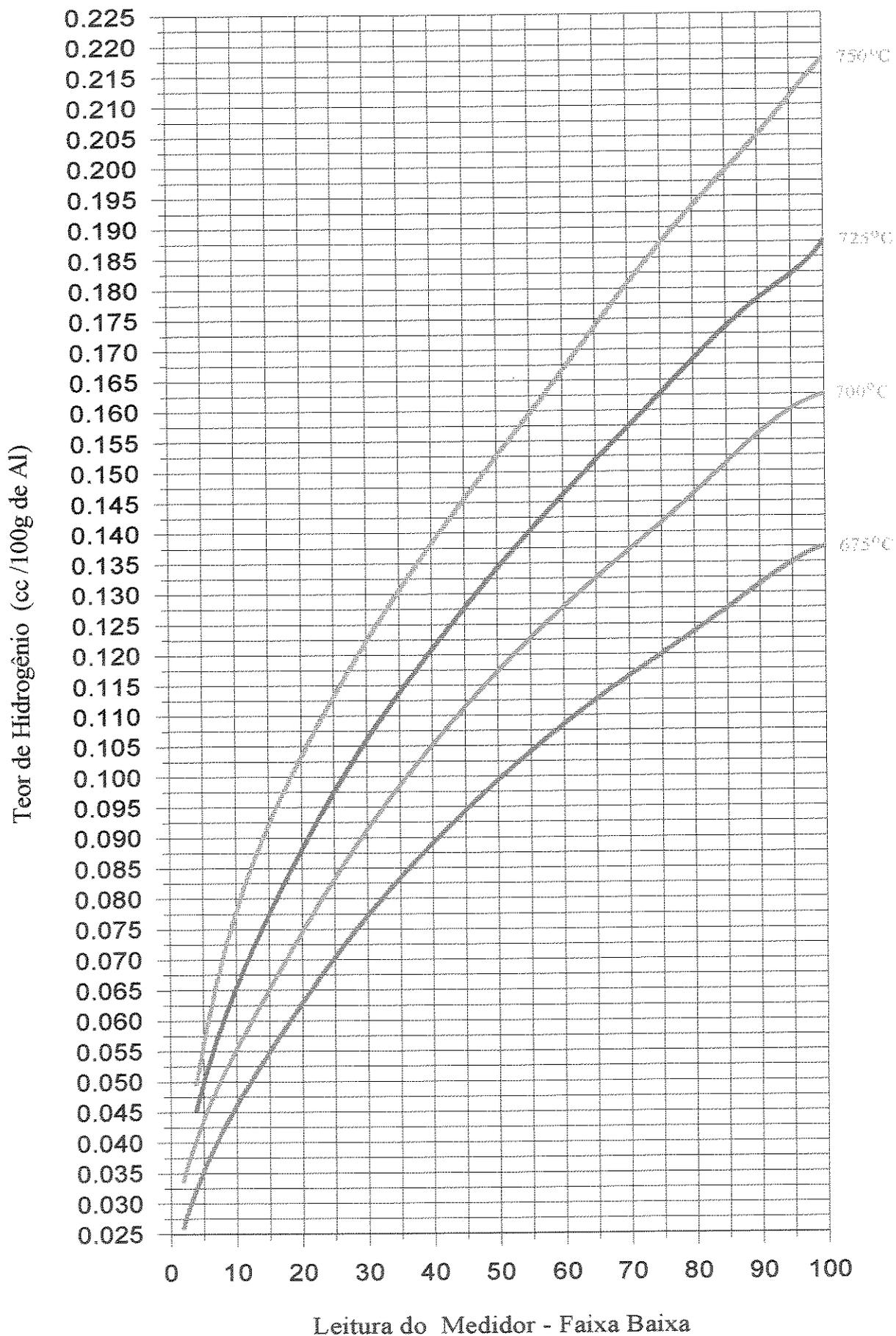
Comparando duas ligas de alumínio distintas, quanto menor a diferença entre os coeficientes de solubilidade nas fases sólida e líquida, menor a influência dos gases na formação de porosidades.

Propostas para trabalhos futuros

1. Aplicação do modelo e verificação experimental para o aço e para outras ligas de alumínio, inclusive para ligas com estrutura mais ramificada, ou seja, com a relação entre os espaçamentos primário e secundário maiores, para analisar se o efeito da contração na formação de microporosidades seria mais evidenciado.
2. Como o modelo se mostrou fortemente influenciado pela equação de solubilidade do hidrogênio utilizada e pelo coeficiente de partição do hidrogênio no alumínio, para uma quantificação mais precisa, outros tipos de dados experimentais devem ser obtidos, com o objetivo de quantificar mais precisamente o efeito destas variáveis.
3. Após a constatação, através dos experimentos e da aplicação do modelo numérico, de que com o aumento da taxa de resfriamento, para um mesmo teor inicial de hidrogênio, a quantidade de microporosidades decresce, verificar experimentalmente a influência da taxa de resfriamento sobre a quantidade de hidrogênio retida no estado sólido.

Anexos

ANEXO 1 - Diagrama de calibração para o alumínio puro - Telegas



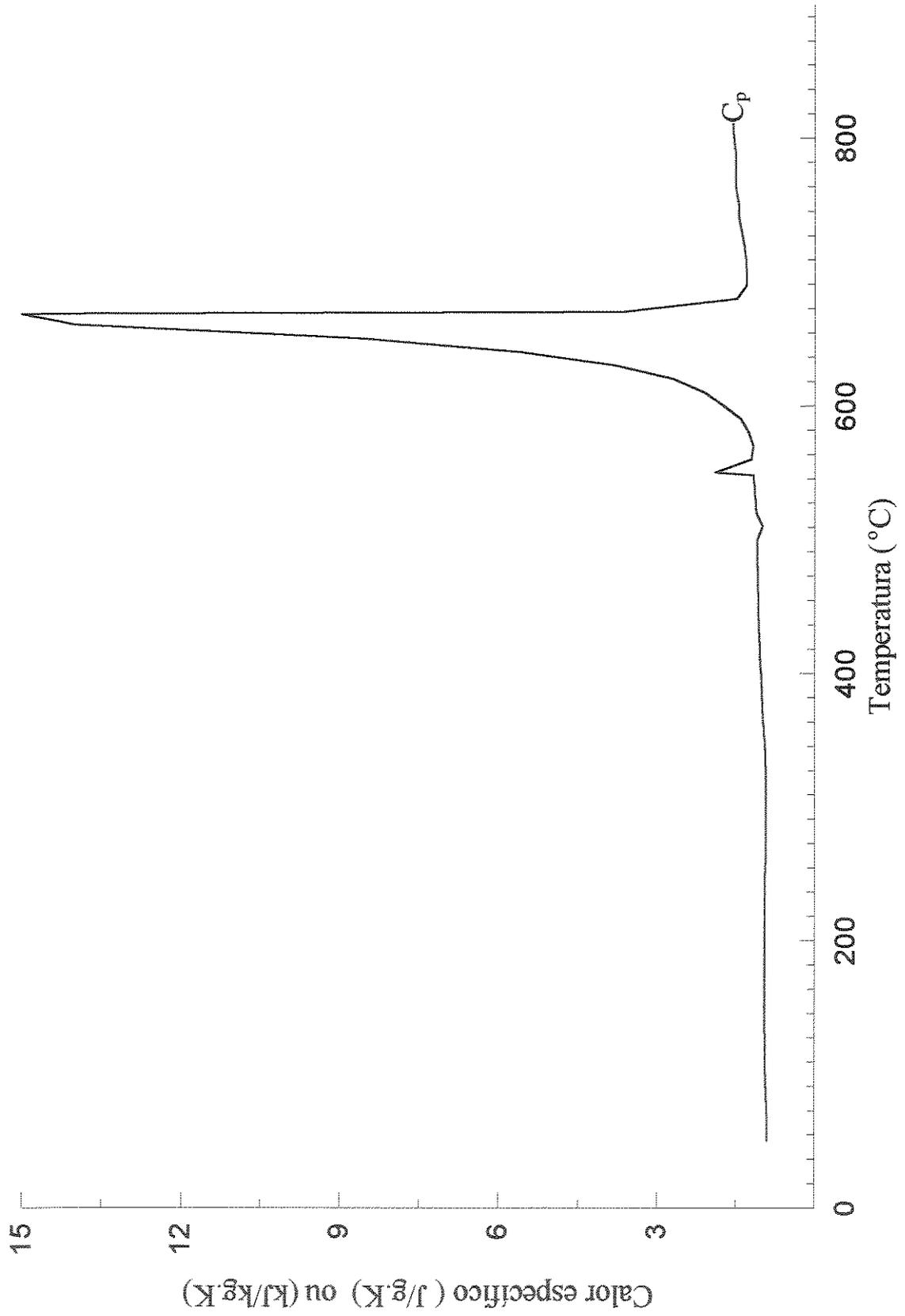
ANEXO 2 - Constantes e Propriedades Termofísicas da liga Al-4,5%Cu

Simbolo (unidade)	Descrição	Valor	Temperatura	Referência
T_M (°C)	temperatura fusão metal base	660,4	-	<i>Kurz e Fisher, 1986</i>
$T_{liquidus}$ (°C)	temperatura liquidus	646	-	<i>Voller e Swaminathan, 1991</i>
$T_{liquidus}$ (°C)	temperatura liquidus	$660,37-2,3458C_{liq}^{Cu} - 0,03129C_{liq}^{Cu}$		<i>Swaminathan, 1994</i>
$T_{eutética}$ (°C)	temperatura eutética	548	-	<i>Kubo e Pelhke, 1985</i>
C_0 (%)	composição inicial	4,5	-	-
C_{eut} (%)	composição eutética	33,2	548 °C	<i>Kubo e Pelhke, 1985</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico	1,09	-	<i>Kubo e Pelhke</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico	0,86 1,1 0,92 0,92	18 °C 502 °C 638 °C 930 °C	<i>Sahn e Hansen, 1984</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico	0,9 1,1	548°C 645°C	<i>Voller e Sundarraj, 1995</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico	0,879 1,130 12,937 1,549 3,140 14,110 1,047 1,047	0°C 537 °C 547 °C 549 °C 600 °C 630 °C 647 °C 648 °C	<i>Viswanathan e Brody, 1992</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico	0,47	-	<i>Sasikumar, 1990</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico	1,0758	-	<i>Swaminathan, 1994</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico	0,924 0,882	548°C 646°C	<i>Basu e Sekar, 1989</i>
c_p (kJ/kgK)	calor específico (temperatura em K)	$0,748737+4,44211 \times 10^{-4} \times T$ $1,28675-2,5 \times 10^{-4} \times T$ 1,059	$T \leq 775$ K $775 \leq T \leq 911$ $911 \leq T$	<i>Pehlke, Jeyarajan e Wada, 1982</i>

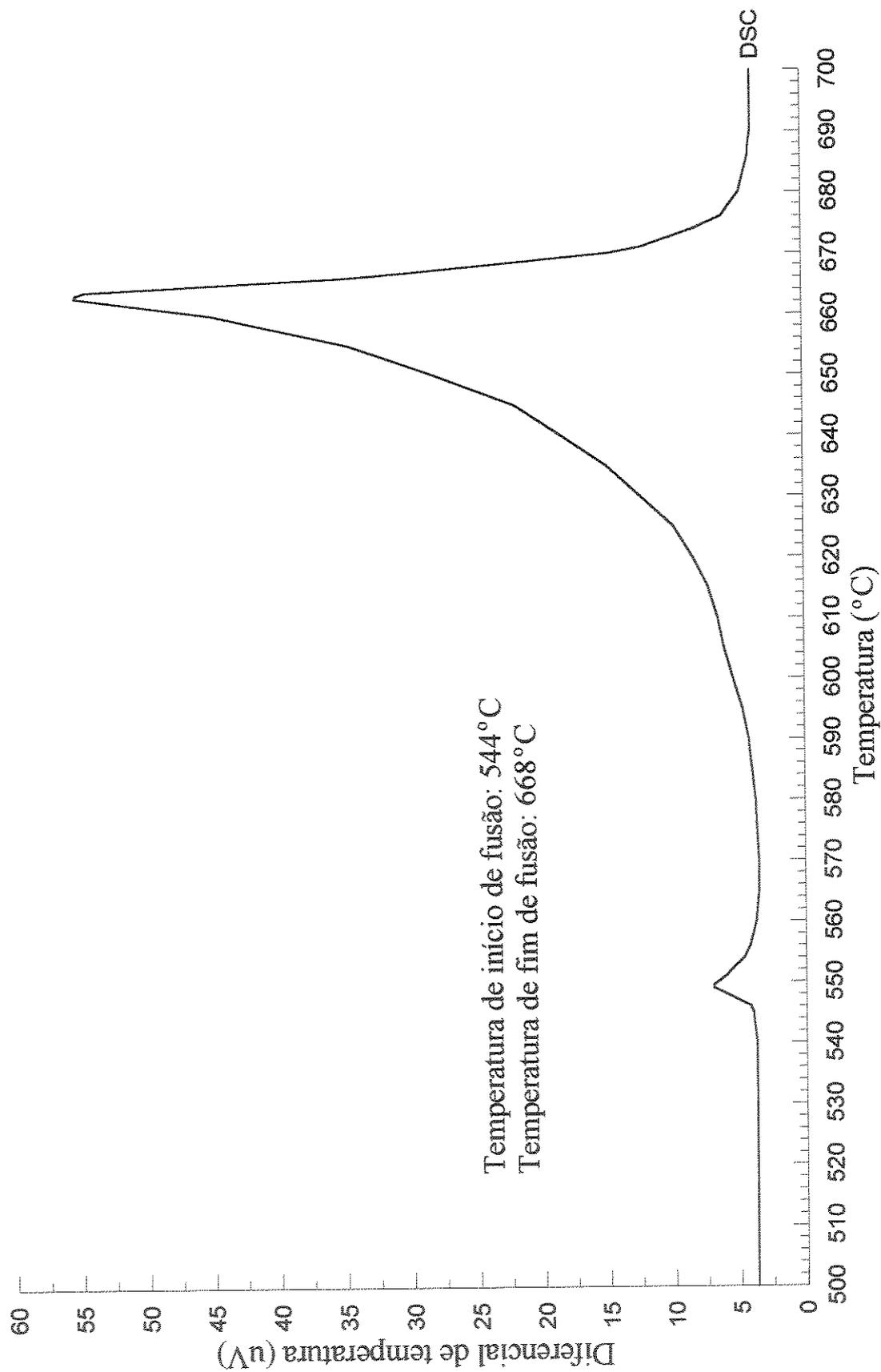
k(W/mK)	condutividade térmica	210	-	Kubo e Pehlke, 1985
k(W/mK)	condutividade térmica	190 190 80 90	18°C 502°C 638°C 930°C	Sahn e Hansen, 1984
k(W/mK)	condutividade térmica	188,37 188,37 188,37 184,18 138,14 104,65 87,91 431,16	0°C 537°C 547°C 549°C 600°C 630°C 647°C 648°C	Viswanathan e Brody, 1992
k(W/mK)	condutividade térmica	129,77 92,09	548°C 650°C	Poirier, Yeum e Maples, 1987
k(W/mK)	condutividade térmica	180,6 100,8	548°C 645°C	Basu e Sekhar, 1989
k(W/mK)	condutividade térmica	180 98	548°C 645°C	Sasikumar, 1990
k(W/mK)	condutividade térmica	200 100	548°C 645°C	Voller e Sundarraj, 1995
k(W/mK)	condutibilidade térmica (temperatura em K)	188,3 144,368 + 0,084xT 192,5 818,666-0,807956xT 52,555+0,033xT	≤523 K 513≤T≤573 573≤T≤775 775≤T≤911 911≤T	Pehlke, Jeyarajan e Wada, 1982
L(J/kg)	calor latente de fusão	385000	-	Swaminathan, 1994
L(J/kg)	calor latente de fusão	390000	-	Voller e Swaminathan, 1991
L(J/kg)	calor latente de fusão	394000	-	Kubo e Pehlke, 1985
L(J/kg)	calor latente de fusão	395000	-	Voller e Sundarraj, 1995
L(J/kg)	calor latente de fusão	397500	-	afs
L(J/kg)	calor latente de fusão	401856	-	Piwonka e Flemings, 1966
ρ(kg/m ³)	densidade	2700	-	Basu e Sekhar, 1989
ρ(kg/m ³)	densidade	2800	-	Voller e Swaminathan, 1991
ρ(kg/m ³)	densidade	2800	-	Viswanathan e Brody, 1992
ρ _{sol} (kg/m ³)	densidade da fase sólida	2520	-	Kubo e Pehlke, 1985
ρ _{sol} (kg/m ³)	densidade da fase sólida	2530	-	Piwonka e Flemings, 1966
ρ _{sol} (kg/m ³)	densidade da fase sólida	2610	548°C	Poirier et al., 1987

ρ_{sol} (kg/m ³)	densidade da fase sólida	2620	-	Maples e Poirier, 1984
ρ_{sol} (kg/m ³)	densidade da fase sólida	2820	-	Sasikumar, 1990
ρ_{sol} (kg/m ³)	densidade da fase sólida	$2564,7+1,4023C_{liq}$		Voller e Sundarraj, 1995
ρ_{sol} (kg/m ³)	densidade da fase sólida	$2800-0,389xT+1,279C_{liq}$	$C_{liq}^{Cu} < C_{eut}^{Cu}$	Swaminathan, 1994
ρ_{liq} (kg/m ³)	densidade da fase líquida	2370	-	Piwonka e Flemings, 1966
ρ_{liq}	densidade da fase líquida	2380	-	Kubo e Pelhke, 1985
ρ_{liq}	densidade da fase líquida	2440	-	Maples e Poirier, 1984
ρ_{liq}	densidade da fase líquida	2450	652°C	Poirier et al., 1987
ρ_{liq}	densidade da fase líquida	2820	-	Sasikumar, 1990
ρ_{liq} (kg/m ³)	densidade da fase líquida	$-0,316xT+16,567C_{liq}^{Cu}+0,26891(C_{liq}^{Cu})^2+2583,8$	-	Swaminathan, 1994
K_{sol}	c^{te} de equilíbrio na fase sólida	0,06	-	Kubo e Pelhke, 1985
K_{liq}	c^{te} de equilíbrio na fase líquida	0,6	-	Kubo e Pelhke, 1985
$\sigma_{liquido/gas}$	energia interfacial líquido-gás	0,914	-	Kubo e Pelhke, 1985
$\sigma_{liquido/gas}$	energia interfacial líquido-gás	0,800	-	Zou, Shvkumar e Apelian, 1990
$\sigma_{liquido/gas}$	energia interfacial líquido-gás	0,872 0,905	Tliquidus 548	Poirier et al., 1987
$\sigma_{liquido/gas}$	energia interfacial líquido-gás	0,825	-	Emadi, Gruzleski, Toguri, 1993
m_L	inclinação da linha liquidus	-3,39	-	Kubo e Pelhke, 1985
K_0	razão de partição do cobre no alumínio	0,173	-	Kubo e Pelhke, 1985
K_0	razão de partição do cobre no alumínio	0,14	-	Kurz e Fisher, 1992
μ	viscosidade do metal líquido	$4,5x10^{-3}$	-	Kubo e Pelhke, 1985

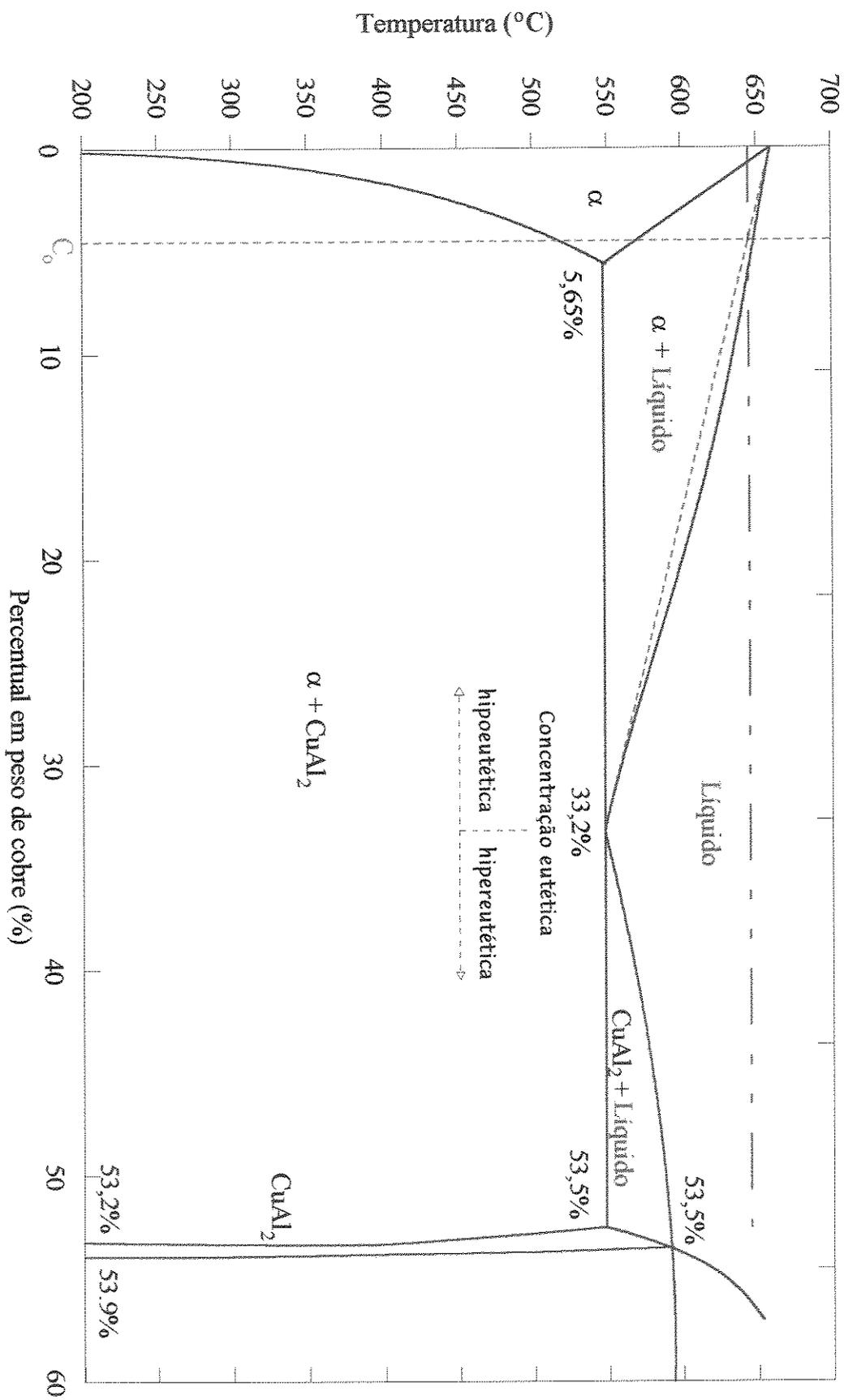
ANEXO 3 - FIGURA A.1 - Variação do calor específico com a temperatura para a liga Al-4,5%Cu.



ANEXO 3 - FIGURA A.2 - Curva obtida no ensaio de análise térmica diferencial (DTA) para a liga Al-4,5%Cu.

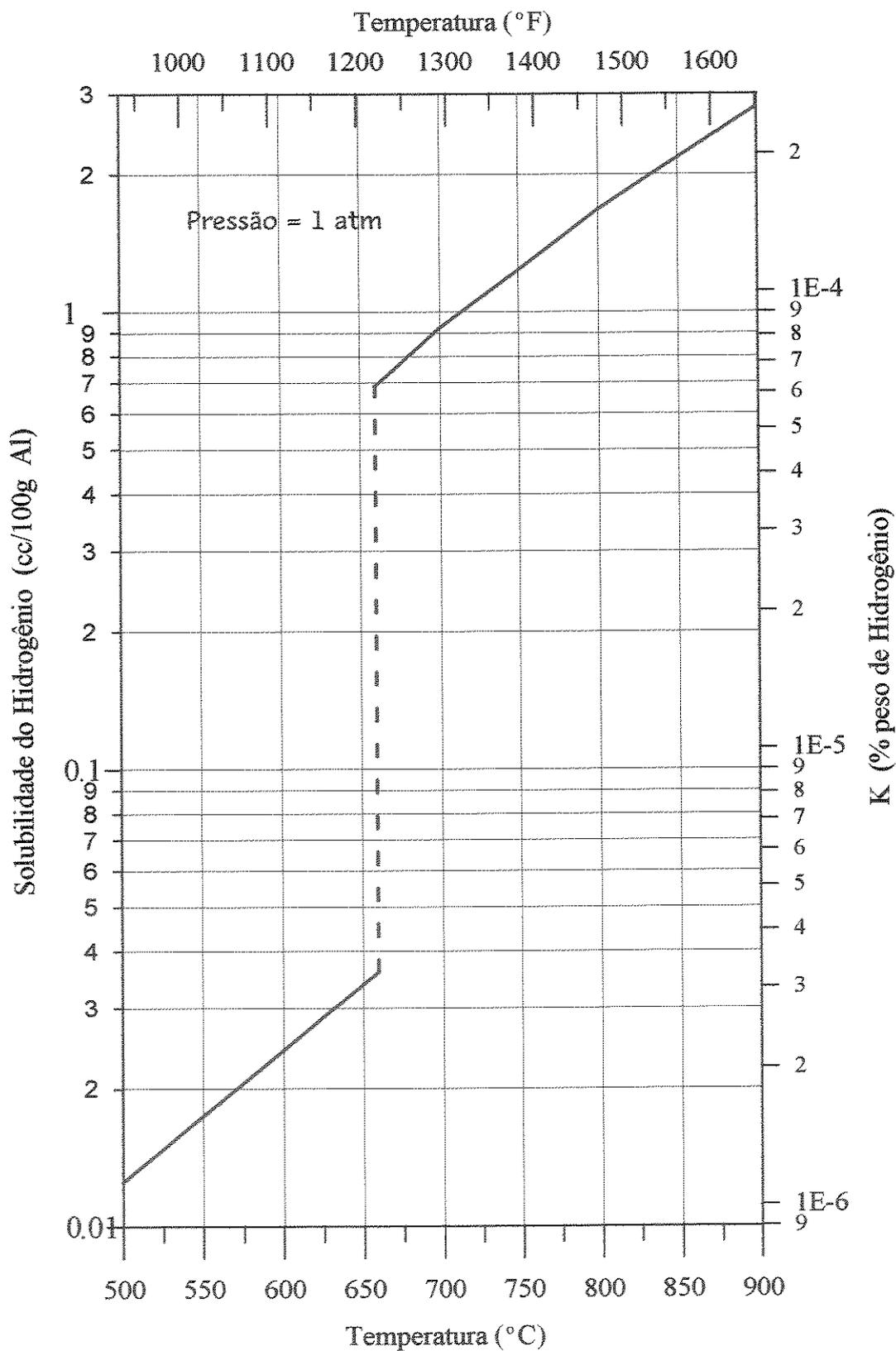


ANEXO 4 - Diagrama parcial de fases em equilíbrio da liga Al-Cu.



Metals Handbook, 1973.

ANEXO 5 - Solubilidade do hidrogênio no alumínio



APÊNDICE

Símbolo	Significado	unidade
A	área da seção transversal	m^2
a	constante	
Bi	número de Biot = $(hi\Delta t)/k$	-
B_o	constante	
c	calor específico	J/kgK
C	concentração	% em peso
D	coeficiente de difusão	m^2/s
E	energia	J
F_o	número de Fourier = $(k\Delta t)/\rho c\Delta x^2$	-
f	fração em peso	-
g	fração volumétrica	
G	gradiente de temperatura	$^{\circ}C/m$
H	entalpia	J/m^3
hi	coeficiente de transferência de calor	W/m^2K
k_o	coeficiente de partição	-
k	limite de solubilidade	cc/100g Al
K	constante de equilíbrio	cc/100g Al, % em peso
k	condutividade	$W/m.K$
L	comprimento da zona pastosa	m
L_f	calor latente de fusão do metal	J/m^3
m	massa	kg
M	parâmetro de engrossamento	
m	inclinação da linha <i>liquidus</i>	K/% em peso
n	constante	-
P	pressão	N/m^2
ΔP	queda de pressão dentro da zona pastosa	N/m^2
q	fluxo de calor latente	$J/m^3 s$
R	taxa de resfriamento	$^{\circ}C/s$
R	constante dos gases perfeitos	$J/K.mol$
r	raio	m
S	solubilidade	cc/100g Al, % em peso
S	entalpia de fusão	$J/(m^3K)$
t	tempo	s
T	temperatura do metal	$^{\circ}C$
t_{local}	tempo local de solidificação	s
v	volume	m^3
V	velocidade	m/s
x	comprimento, posição para sistema unidirecional	m

Ω	constante equação Clyne Kurz	-
Δ	variação diferença	-
β	coeficiente de contração volumétrica	-
α	difusividade térmica = $k/c\rho$	m^2/s
ε	emissividade	-
γ	constante da equação de Brody-Flemings	-
σ	constante de Stefan-bolzmann = $5,669 \times 10^{-8}$	W/m^2K^4
σ	tensão superficial gás/líquido	N/m
ϕ	massa de gás saturado	g
Γ	coeficiente de Gibbs-Thompson	$m.K$
∂	diferencial parcial	-
ρ	densidade	kg/m^3
λ	espaçamento interdendrítico	$m, \mu m$

Sub-índices

<i>c</i>	metal
<i>m</i>	molde
<i>i</i>	referente à posição
<i>l</i>	referente ao tempo
<i>eut</i>	eutético
<i>liq</i>	líquido
<i>sol</i>	sólido
<i>gas</i>	gás
<i>atm</i>	atmosférica
<i>M</i>	metal base
<i>H, Hidrogênio</i>	hidrogênio
<i>Cu</i>	cobre
<i>poro</i>	poro
σ	tensão superficial
<i>metalostatica</i>	metalostática
<i>fluxo</i>	fluxo interdendrítico
<i>constante</i>	constante
<i>exp</i>	experimental
<i>vol</i>	volumétrico
<i>cd</i>	crítica
<i>1</i>	primário
<i>2</i>	secundário

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **AMPUERO, J.; HOADLEY, A.; RAPPAZ, M.** - In: **Proceedings of V Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes**, Warredale, PA, p. 449-454, **1991**.
2. **AMSTALDEN, J.F.** - Análise da formação de coquilhamento inverso e do número de nódulos de grafita durante a solidificação de ferros fundidos nodulares hipoeutético. Campinas, **1995**. 112p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.
3. **ANAYALEBECHI, P.N.** - Thecniques for Determination of the Hydrogen Content in Aluminium and its Alloys. Light Metals, p.1025-1046, **1991**.
4. **ANAYALEBECHI, P.N.; ROUNS, T.N.; SANDERS Jr., R.E.** - Effects of Cooling Rate and Grain Refining on Constituent Phase Particle Size in As-Cast 3004 Alloy. In: **Proceedings Light Metals**, p.821-850, **1991**.
5. **ANSERSON, D.A.; GRANGER, D.A.; AVERY, R.R.** - The ALCOA TELEGAS II instrument - In: **Proceedings of Light Metals**, p 769-773, **1990**.
6. **APELIAN, D.; FLEMINGS, M.C.; MEHRABIAN, R.** - Specific permeability of partially solidified dendritic networks of Al-Si alloys. Metallurgical Transactions, v.5, p.2533-2537, **1974**.
7. **ARGO, D.; GRUZLESKI, J.E.** - Porosity in Modified Aluminum Alloy Casting. AFS Transactions, v.96, p.65-73, **1988**.
8. **BASU, B.; SEKHAR, J.A** - Modeling of Multidimensional Solidification of an Alloy. Metallurgical Transactions, v.20A, p.1833-1845, **1989**.
9. **BENNON, W.D.; INCROPERA, F. P.** - A Continuum model for momentum, heat and species transport in binary solid-liquid phase change systems - 1. Model formulation. Int. Heat Mass Transfer, v. 30, nº 10, p.2161-2170, **1987**.
10. **BOWER, T.F.; BRODY, H. D.; FLEMINGS, M.C.** - Measurements of Solute Redistribution in Dendritic Solidification. Transactions AIME, v. 236, p.624-634, **1966**. -
11. **CAMPBELL, J.** - Castings. 1.e. Oxford, Butterworth-Heinemann, **1991**.
12. **CAMPBELL, J.** - On the origin of porosity in long freezing range alloys. Bristh Foundryman, p.147-158, **1969**. -
13. **CARMAN, P.C.** - Fluid flow granular beds. Transactions Institute Chemical Engeneheiring, v.15, p.150-166, **1937**. -
14. **CHANG, E.; KUO, Y.S.** - Semi-Empirical Analysis of Thermal Parameters for Porosity Formation in A201 Al Alloy Casting. AFS Transactions, v.102, p.167-172, **1994**.

15. **CHEN, X.G.; ENGLER, S.** - Formation of Gas Porosity in Aluminium Alloys. AFS Transactions, v.102, p.673-682, **1994**.
16. **CHIANG, K.C.; TSAI, H.L.** - Shrinkage-induced fluid flow and domain change in two-dimensional alloy solidification. Int. Heat Mass Transfer, v. 35, nº 7, p.1763-1770, **1992**.
17. **CHIESA, F.** - Measurement of the Thermal Conductance at the Mold/Metal Interface of Permanent Molds. AFS Transactions, v. 98, p.193-200, **1990**.
18. **CHIOU, I.J.; TSAI, H.L.** - Modeling of Porosity Formation in Castings. AFS Transactions, v.98, p.823-830, **1990**.
19. **COMBEAU, H.; CARPENTIER, D.; LACAZE, J.; LESOULT, G.** - Modelling of microporosity formation in aluminium alloys castings. Materials Science and Engineering, v.173 A, p.155-159, **1993**.
20. **CORNS, R.R.; RACK, T.P.** - Practical Implementation of Aluminum Degassing Using a New Non-Toxic Gas Mixture. AFS Transactions, v. 97, p.983-988, **1989**.
21. **CROFT, D.R., LILLEY, D. G.** - Heat Transfer Calculation Using Finite Difference Equation. In: Proceedings Applied Science Publisher Ltda, Londres, **1977**.
22. **DAOXIN, J.; LECOMTE-BECKERS, J.; HABRAKEN, L.** - Modeling Micropore Formation during Directional Solidification. C.R.M.; nº 59, p.25-34, **1982**.
23. **DAVIES, J.L.** - Feeding Range Determination by Numerically Computed Heat Distribution. AFS Cast Metals Journal, v. 11, p.33-44, **1975**.
24. **DAVIES, J.L. ; KONDIC, V.** - Mechanisms of formation of shrinkage cavities on castings. The British Foundryman, p.39-43, **1976**.
25. **EMADI, D.; GRUZLESKI, J.E** - Effects of Casting and Melt Variables on Porosity in Directionally-Solidified Al-Si Alloys. AFS Transactions, v.102, p.307-312, **1994**.
26. **EMADI, D.; GRUZLESKI, J.E.; TOGURI, J.M.** - The Effect of Na e Sr Modification on Surface Tension and Volumetric Shrinkage of A356 Alloy and Their Influence on Porosity Formation. - Metallurgical Transactions, v.24 B, p.1055-1063, **1993**.
27. **ESAKA, H.** - Dendrite Growth and Spacing in Succinonitrile-Acetone Alloys. Lausanne, Tese (Doutorado) - Escola Federal Politécnica de Lausanne, p.154, **1986**.
28. **ESAKA, H.; KURZ, W.; TRIVEDI, R.** - Evolution of primary dendrite spacing in succinonitrile acetone alloys. In: Proceedings of Third International Conference organised by Department of Metallurgy, University of Sheffield, v.1, p.198-201, **1987**.
29. **FANG, Q.T.; ANAYALEBECHI, P.N.; O'MALLEY, R.J.; GRANGER, D.A.** - Effect of solidification conditions on hydrogen porosity formation in indirectionally solidified aluminium alloys. In: Proceedings of Third International Conference organised by Department of Metallurgy, University of Sheffield, v.1, p.33-36, **1987**.

30. **FANG, Q.T.; GRANGER, D.A.** - Porosity Formation in Modified and Unmodified A356 Alloy Casting. AFS Transactions, v.97, p.989-1000, **1989**.
31. **FEURER, U.**- Influence of Alloy Composition and Solidification Conditions on Dendrite Arm Spacing, Feeding and Hot Tearing Properties of Aluminium Alloys. In: **Proceedings** The Symposium on Quality Control of Engineering Alloys, Delft, p.131-145, **1977**.
32. **FLEMINGS, M.C.** - Solidification Processing. 1ed. New York, Ed. McGraw-Hill, **1974**.
33. **FLEMINGS, M.C.; NEREO, G.E.** - Macrosegregation: Part 1. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 239, p.1449-1461, **1967**.
34. **FLOOD, S.D.; HUNT, J.D.** - A Model of a Casting. Applied Scientific Research, v. 44, p.27-44, **1987**.
35. **FUOCO, R.; GOLDENSTEIN, H.; GRUZLESKI, J.E.** - Evaluation of Effect of Modification-Induced Eutetic Undercooling on Microporosity Formation in 356 Al Alloy. AFS Transactions, v.102, p.297-306, **1994**.
36. **GARCIA, A.; CLYNE, T.W.** - A versatile technique for characterization of metal/mould heat transfer and correlation with thermal and structural effects. In: **Proceedings** of Solidification Technology in the foundry and cast house, Coventry, The Metals Society, p. 33-39, **1980**.
37. **GEIGER, G. H.; POIRIER, D.R.** - Transport Phenomena in Metallurgy. 1 Ed. Massachusetts, Addison Wesley Publishing, **1973**.
38. **GEYING, A.; LIXIN, L.** - Dendritic Spacing in Unidirectionally Solidified Al-Cu Alloy. Journal of Crystal Growth, v. 80, p.383-392, **1987**.
39. **GRIFFITH, G.; NASSERSHARIF, B.** - Comparison of One-Dimensional Interface-Following and Enthalpy Methods for the Numerical Solution of Phase Change. Numerical Heat Transfer, part B, v.99, p.477-483, **1991**.
40. **GUPTA, A.K.; SAXEMA, B.K.; TIWARI, S.N.; MALHOTRA, S.L.** - Review: Pore formation in cast metals and alloys. Journal of Materials Science, v. 27, p. 853-862, **1992**.
41. **HAN, S.H.; TRIVEDI, R.** - Primary Spacing Selection in Directionally Solidified Alloys. Acta Metallurgica Materialia, v. 42, n°1, p.25-41, **1994**.
42. **HANSEN, P.N.; HARTMANN, G.C.; STURM, J.C.** - Elimination of Shrinkage Defects through Use of Computer Simulation. AFS Transactions, v.99, p.477-483, **1991**.
43. **HANSEN, P.N.; SAHM, P.R.** - How to model and simulate the feeding process in casting to predict shrinkage and porosity formation. In: **Proceedings IV Modeling of Casting and Welding Processes**, **1988**.
44. **HENZEL, J.G., KEVERIAN, J.** -The Theory and Application of a Digital Computer in predicting solidification Patterns, Journal of Metals, v.17, p.561-568, **1965**.

45. **HO, C.T.; CHENG, C.J.; SEKHAR, J.A.** - Solidification Microporosity in Directionally Solidified Multicomponent Nickel Aluminide. Metallurgical Transactions A, v.22, p.225-234, 1991.
46. **HOSEON, Y.; VISKANTA, R.** - Effect of anisotropic permeability on the transport process during solidification of a binary mixture. Int. J. Heat Mass Transfer, v.35, nº10, p.2335-2346, 1992.
47. **HUANG, H.; BERRY, J.T.** - Evaluation of Criteria Functions to Minimize Microporosity Formation In Long-Freezing Range Alloys. AFS Transactions, v. 101, p.669-675, 1993.
48. **HUANG, H.; SURI, V.K.; HILL, J.L.; BERRY, J.T.** - Issues in thermal Contact and Phase Change in Porosity Prediction. Transactions of the ASME, v. 115, p. 2-7, 1993.
49. **HUNT, J.D.** - Solidification and Casting of Metals Society, London, p.3, 1979. -
50. **JACOBI, H.** - Crystallization of Steel. In: Symposium Casting and Solidification of Steel, Guildford, England, v.1, p.111, 1977.
51. **JONG, S.H.; HWANG, W.S.** - Study of Functional Relation-ship of Fraction of solid with Temperature in Mushy Range for A356 al Alloy. AFS Transactions, v.100, p.939-946, 1992.
52. **KALLIEN, L.H.; STURM, J.C.; ODOR, F.; BELLITY, P.** - Optimization of Casting Process through Simulation for Aluminium Casting. AFS Transactions, v.100, p.1067-1077, 1992.
53. **KAO, S.T.; CHANG, E.; LEE, Y.W.** - Simplified method of porosity prediction in directionally solidified Al-4,5%Cu alloy. Materials Science and Technology, v.11, p.933-938, 1995.
54. **KATTAMIS, T.Z.; COUGHLIN, J.; FLEMINGS, M.C.** - Transactions Metallurgical Soc. AIME, v. 69, p.1504, 1967. -
55. **KING, F.** - Aluminium and its Alloys. John Wiley e Sons, N.Y.; p.28-29, 1987.
56. **KIRKWOOD, D. H.** - Materials Science and Engineering, v. 73, LI ; 1985.-
57. **KLEMP III, T.** - A Simplified Approach to Degassing of Common Investment Casting Alloys. AFS Transactions, v. 97, p. 1009-1024, 1989.
58. **KRISHNAN, M.; SHARMA, D.R.G.** - Determination of Heat Transfer Coefficient Between Casting and Chill in Unidirectional Heat Flow. AFS Transactions, v. 102, p.769-774, 1994.
59. **KUBO, K.; PEHLKE, R.D.** - Mathematical Modeling of Porosity Formation in Solidification. Metallurgical Transactions, v.16B, p.359-366, 1985.
60. **KURZ, W. ; FISHER, D.J.** - Acta Metallurgica, v. 29, p.11, 1981. -

61. **KURZ, W.; FISHER, D.J.** - Fundamentals of Solidification. 3ed. Switzerland, Trans Tech Publications, 1992.
62. **KUZNETSOV, A.V.; VAFAI, K.** - Development and investigation of three-phase model of the mushy zone for analysis of porosity formation in solidifying castings. Int. J. Mass Transfer, v. 38, nº 14, p. 2557-2567, 1995.
63. **LA ORCHAN, W.; MULAZIMOGLU, M.H.; GRUZLESKI, J.E.** - Quantification of the Reduced Pressure Test. AFS Transactions, v. 99, p. 653-656, 1991.
64. **LA ORCHAN, W.; GRUZLESKI, J.E.** - Grain Refinement, Modification and Melt Hydrogen - Their Effects on Microporosity, Skinkage and Impact Properties in A356 Alloy. AFS Transactions, v.100, p. 415-424, 1992.
65. **LASLAZ, G.; LATYP.** - Gas Porosity and Metal Cleanliness in Aluminum Casting Alloys. AFS Transactions, v.99, p. 83-90, 1991.
66. **LAURENT, V.; RIGAUT, C.** - Experimental and Numerical Study of Criteria Functions for Predicting Microporosity in Cast Aluminium Alloys. AFS Transactions, v. 100, p.647-655, 1992.
67. **LECOMTE-BECKERS, J.** - Study of Microporosity Formation in Nickel-Base Superalloys. Metallurgical Transactions, v.19A, p.2341-2348, 1988.
68. **LECOMTE-BECKERS, J.** - Study of Solidification Features of Nickel-Base Superalloys in Relation with Composition. Metallurgical Transactions, v.19A, p.2333-2340, 1988.
69. **LEE, Y.W.; CHANG, E.; CHIEU, C.F.** - Modeling of Feeding Behavior of Solidifying Al-7Si-0.3 Mg Alloy Plate Casting. Metallurgical Transactions, v.21B, p.715-722, 1990.
70. **LEE, Y.W.; CHANG, Y.W.; LIN, Y.L.; YEH, C.H.** - Correlation of Feeding and Mechanical Properties of A206 Aluminum Alloy Plate Casting. AFS Transactions, v.98, p. 935-941, 1990.
71. **MAPLES, A.L.; POIRIER, D.R.** - Convection in Two-Phase Zone of Solidifying Alloys. Metallurgical Transactions, v.15B, p.163-171, 1984.
72. **McCARTNEY, D.G.; HUNT, J.D.** - Acta Metallurgica, v.29, p.1851-1863, Metals Reference Book, 5 ed, Londres, 1981. -
73. **MEHRABIAN, R.; KEANE, M.; FLEMINGS, M.C.** - Metallurgical Transactions, v. 1, p.1209-1220, 1970. -
74. **MELO, M.L.N.M.** - Análise Numérica da Variação da Permeabilidade de Canais Interdendríticos Durante a Solidificação de Ligas Metálicas. Campinas, 1991. 120p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica de Campinas, UNICAMP.
75. **MINAKAWA, S.; SAMARASEKERA, I.V.; WEINBERG, F.** - Centerline Porosity in Plate Castings. Metallurgical Transactions, v.16B, p.823-829, 1985.

76. MONTEIRO, A.A.; PAIVA, M.A.; CORREA, A.V.O.; CORREA, E.R.; ALBERTIN, E.; FUOCO, R. - Microporosity: Formation Mechanisms and Typical Morphologies in modified and Unmodified 356 Aluminum Alloy. 60 th WORD FOUNDRY CONGRESS, v.31, p. 1-13, 1993.
77. MULAZIMOGLU, M.H.; HANDIAK, N.; GRUZLESKI, J.E. - Some Observations on the Reduced Pressure Test and Hydrogen Concentration of Modified A356 Alloy. AFS Transactions, v.97, p. 225-232, 1989.
78. MURAKAMI, K.; SHIRAIISHI, T.; OKAMOTO, T. - Fluid flow in interdendritic space in cubic alloys. Acta Metallurgica, v.32, p.1423-1428, 1984.
79. MURAKAMI, K.; SHIRAIISHI, T.; OKAMOTO, T.- Interdendritic fluid flow to normal primary dendrite arms in cubic alloys. Acta Metallurgica, v.31, p.1417-1424, 1983.
80. NASSER-RAFI, R.; DESAMUKH, R.; POIRIER, D.R. - Flow of interdendritic liquid and permeability in Pb-20 wt pct Sn alloys. Metallurgical Transactions, v.16 A, p.2263-2271, 1985.
81. NEFF, D.V.; COOPER, P.V. - Clean Metal for Aluminum Foundries: New Technology Using a Rotor Degasser Filter Pump. AFS Transaction, v.98, p.579-585, 1990.
82. NIELD, D.A.; BEJAN, A - Convection in Porous Media. Ed. Springer-Verlag, New York; 1992.
83. NYAMA, E.; UCHIDA, T.; MORIKAWA, M.; SAITO, S. - Predicting Shrinkage in Large Steel Castings from Temperature Gradient Calculations. AFS Internat. Cast Metals Journal, v.6, p.16-22, 1981.
84. NYAMA, E.; UCHIDA, T.; MORIKAWA, M.; SAITO, S.- A Method of Shrinkage Prediction and Its Application to Steel Casting Practice. AFS Internat. Cast Metals Journal, v.7, p.52-63, 1982.
85. OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. - Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys. Journal of Crystal Growth, v.29, p. 137-146, 1975.
86. OPIE, W.R.; GRANT, N.J. - Hydrogen Solubility In Aluminum and Some Aluminum Alloys. Transactions AIME, v.188, p. 1257-1241, 1950.
87. PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. - Técnicas de Análise Micro Estrutural. Ed. Hemus Ltda, São Paulo, 1985.
88. PAN, E.N.; CHIOU, H.S.; LIAO, G.J. - Effects of Modification and Solidification Conditions on the Feeding Behavior of A356 Al Alloy. AFS Transactions, v. 95, p. 605-621, 1991.
89. PAN, E.N.; HSIEH, M.W.; JANG, S.S.; LOPER JR, C.R. - Study of the Influence of Processing Parameters on the Microstructure and Properties of A356 Aluminum Alloy. AFS Transactions, v.97, p. 397-414, 1989.

90. PAN, E.N.; LIN, C.S.; LOPER Jr., C.R. - Effects of Solidification Parameters on the Feeding Efficiency of A356 Aluminum Alloy. AFS Transactions. v. 98, p.735-746, 1990.
91. PATHAK, S.D.; PRABHAKAR, O. - Phenomenological Analysis of Feeding in Aluminum Base Alloys. AFS Transactions, v.84, p. 671-680, 1984.
92. PEHLKE, R.D.; JAYARAJAN, A; WADA, H. - Summary of Thermal Properties for Casting Alloys and Mold Materials. Universidade of Michigan, Ann Arbor, MTIS-PB83-211003, 1992.
93. PELLINI, W.S. - Factors which determine riser adequacy and feeding range. Transactions of American Foundryman's Society, v.61, p. 61-80, 1953.
94. PIRES, O.S.; PRATES, M. - Gases em Metais. Revista de Tecnologia e Desenvolvimento Industriais. v. 2, nº 8, p. 14-20, 1971.
95. PIWONKA, T.S.; FLEMINGS, M.C. - Pore Formation in Solidification. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v.236, p. 1157-1165, 1966.
96. POIRIER, D.R. - Permeability for flow of interdendritic liquid columnar - Dendritic Alloys. Metallurgical Transactions, v.15 B, p.245-255, 1987.
97. POIRIER, D.R.; ANDREWS, M.M. - Modeling Macrosegregation and Porosity in Steel Casting. In: Proceedings 1st International Steel Foundry Congress, J. M. Svoboda, W. M. Froelich. STEEL FOUNDERS SOCIETY OF AMERICA, Des Plaines, p.- 307-322, 1984.
98. POIRIER, D.R.; NANDAPURKAR, P.J.; GANASEN, S. - The Energy and Solute Conservation Equations for Dendritic Solidification. Metallurgical Transactions, v. 22 B, p.899-900, 1991.
99. POIRIER, D.R.; SPEISER, R. - Metallurgical Transactions, v.18A,p. 1156-1160, 1987. -
100. POIRIER, D.R.; YEUM, K. - Modelling interdendritic porosity. In: Proceedings of Solidification Processing, Sheffield, England, v.1, p.26-28, September, 1987b.
101. POIRIER, D.R.; YEUM, K.; MAPLES, A.L. - A Thermodynamic Prediction for Microporosity Formation in Aluminum-Rich Al-Cu Alloys. Metallurgical Transactions, v.18A, p. 1979-1987, 1987a.
102. PRATES, M.; DAVIES, G.J. - Solidificação de Metais e suas ligas. 1 ed. Rio de Janeiro, ED. Livros Técnicos e Científicos, 1978.
103. PRATT, R.C; JONES, H.; DAVIES, G.J. - Effect of process variables on microstructure and solidification kinetics in static and centrifugal casting of Al-Cu alloys. In: Proceedings of Solidification Processing, Sheffield, England, v.1, p. 349-352, 1987.
104. PRESCOTT, P. J.; INCROPERA, F. P. - Numerical Simulation of a Solidifying Pb-Sn Alloy: The Effects of Cooling Rate on Thermosolutal Convection and Macrosegregation. Metallurgical Transactions, v. 22 B, p.529-540, 1991.

105. **RAPPAZ, M.; STEFANESCU, D.M.** - Modeling of Microstructural Evolution. Metals Handbook, v. 15 - Casting, p. 883-891, 1988.
106. **RIZZO, E.M.S.** - Análise numérica e experimental da solidificação de aço rápido M2 no processo de fundição de precisão. Campinas, 1994. 186p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP.
107. **RIZZO, E.M.S.; MELO, M.L.N.M.; SANTOS, R.G.** - Análise Numérico/Experimental de um Processo de Fundição de Precisão. In: Anais do I Workshop Brasileiro de Fundição de Precisão, Porto Alegre, 1993. Anais. p. 188-195.
108. **ROUSSET, P.; RAPPAZ, M.; HANNART, B.** - Modeling of Inverse Segregation and Porosity Formation in Directionally Solidified Aluminum Alloys. Metallurgical and Materials Transactions, v. 26 A, p.2349-2358, 1995.
109. **RUAN, Y.; LIU, J.C.; CHU, M.G.; RICHMOND, O.** - A Deforming Finite Element Thermal Model for Aluminum Alloy Solidification. In: First International Conference on Transport Phenomena in Processing, p. 297-306, 1982.
110. **SAHN, P.R.; HANSEN, P.N.** - Numerical Simulation and Modeling of Casting and Solidification Process for Foundry and Casthouse. Aachen, Ed. CIATF, 1984.
111. **SALAS, G.B.; RAMÍREZ, J.V.; NOGUEZ, A.M.E.; ROBERT, T.N.** -Dendrite Arm Spacing-Local Solidification Time Relationship: An Experimental Model for A70-30 Brass and its Comparison with some Theoretical Models. Scripta Metallurgica et Materialia, v.32, nº. 2, p. 295-299, 1995.
112. **SAMUEL, A.M.; SAMUEL, F.H.** - Porosity Factor in Quality Aluminum Castings. AFS Transactions, v. 100, p. 657-666, 1992.
113. **SANTOS, R.G.** - Determinação da permeabilidade de canais interdendríticos quando o fluxo de metal é normal aos ramos primários. Anais do 44º Congresso Anual da ABM, p.243, 253, 1989.
114. **SANTOS, R.G.** - Desenvolvimento de um método para a determinação da permeabilidade de canais interdendríticos. Anais do 43º Congresso Anual da ABM, p.75-86, 1988.
115. **SANTOS, R.G.; MELO, M.L.N.M.** - Simulação de Solidificação de Metais e Ligas através da Aplicação de um Método Numérico. Anais do IX CBECMAT, p. 823-826, 1990.
116. **SASIKUMAR, R.** - Computer Simulation of Microestrutural Evolution in Colunar Castings. Cast Metals, v. 2, nº4, p.214-222, 1990.
117. **SIENKO, M.J.; PLANE, R.A** - Química. Companhia Editora Nacional, São Paulo, 7ª edição.
118. **SIGWORTH, G.K.; ENGH, T.A.** - Chemical and Kinetic Factors Related to Hydrogen Removal from Aluminium. Metallurgical Transactions, v. 13 B, p.447-460, 1982.

119. **SIGWORTH, G.K.; SHIVKUMAR, S.; APELIAN, D.** - The Influence of Molten Metal Processing on Mechanical Properties of Cast AL-SI-Mg Alloys, AFS Transaction, v.97, p. 811-824, **1989**.
120. **SIGWORTH, G.K.; WANG, C.** - Evolution of Porosity During Solidification, Part 1: A Literature Review. AFS Transactions, v. 100, p. 979-987, **1992a**.
121. **SIGWORTH, G.K.; WANG, C.** - Evolution of Porosity During Solidification, Part 2: A Theoretical Analysis. AFS Transactions, v. 100, p. 989-1004, **1992b**.
122. **SIGWORTH, G.K.; WANG, C.** - Evolution of Porosity in Long Freezing Range Alloys. Metallurgical Transactions, v. 24 B, p.365-377, **1993b**.
123. **SIGWORTH, G.K.; WANG, C.** - Mechanisms of Porosity Formation during Solidification: A Theoretical Analysis. Metallurgical Transactions, v. 24 B, p.349-364, **1993a**.
124. **SIGWORTH, G.K.; WANG, C.; HUANG, H.; BERRY, J.T.** - Porosity Formation in Modified and Unmodified Al-Si Alloy Castings. AFS Transactions, v.104, p.245-261, **1994**.
125. **STEFANESCU, D.M., UPADHYA, G.; BANDYOPADHYA, D.** - Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Casting. Metallurgical Transactions, v.21a, p. 997 - 1005, **1990**.
126. **STREAT, N.; WEINBERG, F.** - Interdendritic fluid flow in a lead tin alloy. Metallurgical Transactions, v.7 B, p. 417 - 423, **1976**.
127. **SURI, V.K.; HUANG, H.; BERRY, J.T.; HILL, J.L.** - Applicability of Thermal Parameter-Based Porosity Criteria to Long-Freezing-Range Aluminium Alloys. AFS Transactions, v.100, p.399-407, **1992**.
128. **SURI, V.K.; PAUL, A. J.** - Modeling and Prediction of Micro/Macro-Scale Defects in Castings. AFS Transactions, v. 101, p. 949-954, **1993**.
129. **SURI, V.K.; PAUL, A. J.; BERRY, J. T.** - Determination of Correlation Factors for Prediction of Shrinkage in Castings- Part I : Prediction of Microporosity in Casting; a Generalized Criterion. AFS Transactions, v.102, p. 861-867, **1994**.
130. **TALBOT, D.E.J.** - Effects of Hydrogen in Aluminium, Magnesium, Copper, and Their Alloys. International Metallurgical Reviews, v.20, p.166-184, **1975**.
131. **TALBOT, D.E.J.** Influence of hydrogen on quality of aluminium alloy ingots. In: Proceedings of Third International Conference organised by Department of Metallurgy, University of Sheffield, v.1, p. 29-32, **1987**
132. **THEVOZ, P.; DESBIOLES, J.L.; RAPPAZ, M.** Modeling of Equiaxed Microstructure in Formation in Cast. Metallurgical and Material Transactions, v. 20A, p. 311 - 322, **1989**.
133. **THOMAS, P.M.; GRUZLESKI, J.E.** Metallurgical transactions B, v.98, p.139-141, **1978**.

134. **TRIVEDI, R.** - Interdendritic Spacing: Part II. A Comparison of Theory and Experiment. Metallurgical Transactions, v.15 A, p.977-982, **1984**.
135. **TYNELIUS, K.; MAJOR, J.K.; APELIAN, D.** - A Parametric Study of Microporosity in the A356 Casting Alloy System. AFS Transactions, v. 104, p.401-413, **1993**.
136. **UPADHYAYA, G.S.; DUBE, R.K.** - Problems in Metallurgical Thermodynamics as Kinetics. Ed. Pergamon Press, Londres, 1^a ed.; **1977** (Internacional Series on Materials Science and Technology, v.25 - Editor: D.W.HOPKINS, M.Sc.), p. 144-146.
137. **VISWANATHAN, S.; BRODY, H.D.** - Microporosity in Grain-Refined Aluminum-4,5% Copper Alloys and Its Relation to Casting Practice. AFS Transactions, v.100, p.685-696, **1992**.
138. **VOLLER, V.R.; SUNDARRAJ, S.** - A Model of inverse segregation: the role of microporosity. Int. j. Heat Transfer, v. 38, n^o 6, p. 1009-1018, **1995**.
139. **VOLLER, V.R.; SWAMINATHAN, C.R.** - General Source-Based Method for Solidification Phase Change. Numerical Heat Transfer, Part B, v. 19, p. 175- 189, **1991**.
140. **WALTHER, W.D.; ADAMS, C.M.; TAYLOR, H.F.** - Mechanism for Pore Formation in Solidifying Metals. Transactions American Foundryman's Society, v. 64, p.658-664, **1956**.
141. **WANQI, J.** - Further Discussion on the Solute Redistribution during Dendritic solidification of Binary Alloy. Metallurgical and Materials Transactions, v.25B, p. 731 -739, **1994**.
142. **YEUM, K.; POIRIER, D.R.** - Predicting Microporosity in Aluminum Alloys. Light Metals, TMS, Warrendale, PA, p. 469-476, **1988**.
143. **YOUNG, K.P.; KIRKWOOD, D.H.** - The Dendrite Arm Spacing of Aluminum-Copper Alloys Solidified Under Steady-State Conditions. Metallurgical Transactions, v.6 A, p.197-205, **1975**.
144. **ZOU, J.; SHIVKUMAR, S.; APELIAN, D.** - Modeling of Microstructure Evolution and Microporosity Formation in Cast Aluminum Alloys. AFS Transactions, v. 98 , p.871-878, **1990**.