

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ INSTITUTO DE TECNOLOGIA FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MÁRCIO ROBERTO ALVES NOGUEIRA

# INFLUÊNCIA DA CONVECÇÃO TERMOSSOLUTAL NOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL HORIZONTAL DE LIGAS Sn-Pb

BELÉM 2011

## MÁRCIO ROBERTO ALVES NOGUEIRA

# INFLUÊNCIA DA CONVECÇÃO TERMOSSOLUTAL NOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL HORIZONTAL DE LIGAS Sn-Pb

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. Área de concentração Materiais e Processos de Fabricação. Orientador: Prof. Dr. Antonio Luciano Seabra Moreira

BELÉM 2011

## Dados Internacionais de catalogação na publicação (CIP), Biblioteca do Mestrado em Engenharia Mecânica/ UFPA, Belém, PA.

N778i Nogueira, Márcio Roberto Alves
Influência da Convecção Termossolutal nos Espaçamentos Dendríticos Primários Durante a Solidificação Direcional Horizontal de Ligas Sn-Pb; Orientador: Prof. Dr. Prof. Dr. Antonio Luciano Seabra Moreira. – Belém, 2011. 108f. il.
Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2011.
1. Transferência de calor. 2. Análise de microestrutura. 3. Solidificação. I. Moreira, Antonio Luciano Seabra, orientador. II. Título. CDD 19.ed. 669.94

## MÁRCIO ROBERTO ALVES NOGUEIRA

# INFLUÊNCIA DA CONVECÇÃO TERMOSSOLUTAL NOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS DURANTE A SOLIDIFICAÇÃO DIRECIONAL HORIZONTAL DE LIGAS SN-PB

Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará. Área de concentração Materiais e Processos de Fabricação.

Data de aprovação:

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio Luciano Seabra Moreira – Orientador Universidade Federal do Pará – UFPA

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

Prof. Dr. Ivaldo Leão Ferreira – Membro Externo Universidade Federal Fluminense - UFF

Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresma – Membro Interno Universidade Federal do Pará – UFPA

Ao Trino Deus pelo dom da vida, pelo seu imenso amor por nós imperfeitos seres humanos. A minha esposa Lourdes Nogueira pelo incentivo e dedicação e seu grande amor por mim. A todos da minha família pelo carinho e força em cada passo trilhado em minha vida. A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Luciano Seabra Moreira, pela oportunidade, dedicação e imensa paciência na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha, Pró-Reitor do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA pela sua incansável luta na orientação e acompanhamento dos resultados experimentais.

Aos Prof. Daniel Joaquim da Conceição Moutinho, José Nazareno Santos Silva e a todos os professores do IFPA que contribuíram na realização deste trabalho.

Aos alunos do curso de graduação em Engenharia de Materiais do IFPA pelo imenso apoio no acompanhamento das atividades experimentais.

A todos os meus familiares pelo apoio e dedicação.

Ao Coordenador do PPGEM Prof. Dr. Gustavo da Silva Vieira de Melo.

À Universidade Federal do Pará - UFPA pela oportunidade de participar do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e concluí-lo com sucesso.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará - IFPA, pelo apoio na utilização de seus laboratórios.

"A cruz era pesada, o sangue era real e o preço, extravagante. Teríamos ido você e eu à falência, então! Ele pagou por nós. Chame isto de simples. Chame de presente. Mas não diga que foi fácil." Max Lucado

### **RESUMO**

Este trabalho apresenta um estudo teórico-experimental sobre os efeitos da convecção termossolutal sobre os espaçamentos dendríticos primários de ligas hipoeutéticas Sn-Pb. Assim, um dispositivo experimental de configuração horizontal refrigerado a água foi construído e amostras do referido sistema de ligas foram solidificadas direcionalmente sob condições transientes de extração de calor. Um método teórico-experimental é aplicado para determinar as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus*, os gradientes térmicos e as taxas de resfriamento. São também apresentados resultados para os respectivos coeficientes de transferência de calor na interface metal/molde os quais foram calculados a partir de uma análise comparativa realizada entre os perfis experimentais de temperatura e valores teóricos fornecidos por um método numérico baseado em volumes finitos. Alguns modelos teóricos para a previsão dos espaçamentos dendríticos primários são comparados com os resultados experimentais obtidos. Finalmente, um estudo comparativo é realizado entre resultados encontrados neste trabalho e aqueles apresentados na literatura para os espaçamentos dendríticos primários das ligas Sn-Pb investigadas quando solidificadas direcionalmente nos sistemas verticais ascendente e descendente, sob as mesmas condições. A análise das microestruturas indica que os espaçamentos dendríticos primários são bastante influenciados pela direção de crescimento do sólido.

**Palavras-chave:** Solidificação Horizontal, Direcional, Transiente. Ligas Sn-Pb. Espaçamento Dendrítico Primário.

## ABSTRACT

In order to investigate the effect of thermosolutal convection on the primary dendritic spacings of Pb-Sn hypoeutectic alloys, horizontal directional solidification experiments have been carried out. For this purpose, a water-cooled solidification experimental apparatus was developed and specimens were solidified in unsteady state heat flow conditions. A combined theoretical and experimental approach is developed to quantitatively determine the solidification thermal parameters: tip growth rates, thermal gradients and cooling rates. The results also include transient metal/mold heat transfer coefficients, determined from comparisons between the experimental thermal profiles in castings and the simulations provided by a finite difference heat flow program. A comparison between theoretical models that predict primary dendritic spacings with the experimental results generated in this study is conducted. A comparative study between some experimental data of this work and those from the literature proposed to predict the primary dendritic spacings during upward and downward vertical unsteady-state directional solidification of Sn-Pb alloys have is presented. The observation of the microstructures has indicated that the primary dendritic spacings have been affected by the direction of growth, increasing in conditions of horizontal solidification when compared with those obtained during upward and downward vertical solidification of Sn-Pb hypoeutectic alloys analyzed.

**Keywords:** Horizontal Solidification, Directional, Unsteady-State. Sn-Pb Alloys. Primary Dendritic Spacing.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Principais eventos que ocorrem durante o processo de solidificação de um metal 24
Figura 2.2 Sistema metal/molde em um instante qualquer do processo de solidificação26
Figura 2.3 Elemento de referência representativo do sistema metal/molde
Figura 2.4 Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente
Figura 2.5 Dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente: (1) sistema de aquisição de dados; (2) material refratário; (3) resistências elétricas; (4) lingoteira; (5) termopares; (6) registrador de dados; (7) câmara refrigerada; (8) rotâmetro; (9) metal; (10) controle do forno
Figura 2.6 Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal
Figura 2.7 Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal
Figura 2.8 Macroestruturas de alumínio obtidas sob diferentes condições de convecção no líquido durante a solidificação
Figura 2.9 Mecanismo proposto por Ohno para a formação da zona coquilhada onde observam-se a estricção de grãos sobre as paredes do molde
Figura 2.10 Macroestruturas de uma placa e de um cilindro apresentando regiões formadas por grãos colunares e de um lingote indicando uma estrutura constituída basicamente por grãos equiaxiais
Figura 2.11 Transição colunar-equiaxial em liga Sn-20% Pb
Figura 2.12 Região com superresfriamento constitucional: (a) perfil de acúmulo de soluto à frente da interface S/L e (b) perfil inverso de temperatura liquidus correspondente e região superresfriada constitucionalmente
Figura 2.13 Interface com estrutura tipicamente celular
Figura 2.14 (a) Micrografia dendrítica de uma liga metálica obtida por MEV e (b) micrografia de uma estrutura dendrítica obtida com microscópio óptico
Figura 2.15 Espaçamentoss dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) e secundários ( $\lambda_2$ ) (Goulart, 2010).42
Figura 2.16 Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt

Figura 2.17 Crescimento esquemático de células ou dendritas indicando o formato esférico da
ponta da dendrita assumido por Hunt
Figura 2.18 Condições assumidas por Kurz e Fisher para determinação dos espaçamentos
celulares e dendríticos primários
Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho55
Figura 3.2 Representação esquemática do diagrama de fases do sistema Sn – Pb56
Figura 3.3 Representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional
horizontal refrigerado a água utilizado nos experimentos deste trabalho
Figura 3.4 Corte longitudinal do dispositivo utilizado neste trabalho mostrando as resistências
elétricas e o posicionamento dos termopares no interior do mesmo
Figura 3.5 Vista geral do conjunto de peças componentes do dispositivo de solidificação utilizado neste trabalho
Figura 3.6 Vazamento do metal líquido na lingoteira do dispositivo de solidificação com os
termopares posicionados a 5, 10, 15, 30 e 50 mm à frente da câmara de refrigeração 60
Figura 3.7 (a) Forno elétrico tipo mufla; (b) Cadinho; (c) Tenaz61
Figura 3.8 Registrador de temperatura tipo Almemo
Figura 3.9 Tela de iniciação do programa AMR-Software marca Almemo Data-Control.62
Figura 3.10 Termopar de Chromel-Alumel do tipo K
Figura 3.11 Balança digital de precisão empregada nos trabalhos experimentais
Figura 3.12 Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal desenvolvido por Silva
(2007) com a correspondente identificação de seus principais componentes
Figura 3.13 Curvas de resfriamento da liga Sn 5%Pb64
Figura 3.14 Curvas de resfriamento das ligas Sn 20%Pb e Sn 25%Pb65
Figura 3.15 Laboratório de preparação de amostras do MEV do Centro de Geociências da
UFPA
Figura 3.16 Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Centro de Geociências da UFPA
Figura 3.17 Procedimentos seqüenciais para: (a) fusão no forno tipo mufla; (b) vazamento na
lingoteira; (c) início do processo de refrigeração; (d) solidificação unidirecional do material 67

Figura 3.18 Tela de iniciação do programa Software Genesiswin 3269
Figura 3.19 Tela de execução do programa utilizado neste trabalho com opções de escolha dos parâmetros de simulação, inserção dos dados de vazamento e valores de h <sub>i</sub> para a liga Sn 15%Pb
Figura 3.20 Variação da temperatura em função do tempo durante a solidificação unidirecional para as sete posições de termopares em relação à superfície de refrigeração para a liga Sn 5%Pb obtidas por Spinelli
Figura 3.21 Esquema representativo para determinação de $V_L e T$
Figura 4.1 Curvas experimentais de resfriamento das ligas (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb para os termopares localizados em diferentes posições a partir da interface metal/molde. $T_V$ é a temperatura de vazamento
Figura 4.2 Curvas teóricas e experimentais de resfriamento correspondentes ao termopar localizado a 5 mm da superfície do molde das ligas (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb e respectivos valores de $h_i$
Figura 4.3 Coeficientes de transferência de calor na interface metal/molde em função do tempo para as ligas analisadas
Figura 4.4 Posição das isotermas <i>liquidus</i> a partir da interface metal/molde em função do tempo: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb
Figura 4.5 Velocidades das isotermas <i>liquidus</i> a partir da interface metal/molde em função da posição: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb
Figura 4.6 Taxas de resfriamento a partir da interface metal/molde em função da posição: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb
Figura 4.7 Gradientes térmicos a partir da interface metal/molde em função da posição: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb
Figura 4.8 Microestruturas dendríticas obtidas para a liga Sn-5%Pb: (P = 5 mm; $V_L = 1,40$ mm/s; $T_R = 29,0$ °C/s ); (P = 20 mm; $V_L = 0,65$ mm/s; $T_R = 5,49$ °C/s ); (P = 70 mm; $V_L = 0,32$ mm/s; $T_R = 1,22$ °C/s)
Figura 4.9 Microestruturas dendríticas obtidas para a liga Sn-20%Pb: (P = 5 mm; V <sub>L</sub> = 3,06 mm/s; T <sub>R</sub> = 49,36 °C/s ); (P = 20 mm; V <sub>L</sub> = 0,67 mm/s; T <sub>R</sub> = 8,14 °C/s ); (P = 70 mm; V <sub>L</sub> = 0,17 mm/s; T <sub>R</sub> = 1,60 °C/s)

Figura 4.10 Microestruturas dendríticas obtidas para a liga Sn-25%Pb: (P = 5 mm; $V_L = 0,67$
mm/s; $T_R$ = 2,90 °C/s ); (P = 20 mm; $V_L$ = 0,20 mm/s; $T_R$ = 0,55 °C/s ); (P = 70 mm; $V_L$ =
0,06 mm/s; $T_R = 0,12 \text{ °C/s}$ )
Figura 4.11 Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para as ligas Sn-Pb
estudadas
Figura 4.12 Espaçamentos dendríticos primários em função da velocidade de deslocamento da
isoterma <i>liquidus</i> das ligas Sn-Pb estudadas
Figura 4.13 Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento das ligas
Sn-Pb estudadas
Figura 4.14 Comparação entre valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos
primários em função da velocidade de deslocamento da isotermas liquidus para as ligas Sn-Pb
estudadas
Figura 4.15 Comparação entre os espaçamentos dendriticos primários experimentais (regime
transitório) e teóricos (regime estacionário) para as ligas Sn-Pb estudadas91
Figura 4.16 Influência da direção de crescimento do sólido nos espaçamentos dendríticos
primários das ligas Sn-5%Pb e Sn-20%Pb94
Figura 4.17 Representação esquemática dos efeitos da convecção termossolutal no líquido
durante a solidificação direcional vertical descendente
Figura 4.18 Representação esquemática dos efeitos da convecção termossolutal no líquido
durante a solidificação direcional horizontal95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Composição química dos metais utilizados na preparação das ligas estudadas
neste trabalho
Tabela 3.2- Descrição e dimensões das peças do dispositivo de solidificação unidirecional 59
Tabela 3.3- Resultados da análise química das ligas do sistema Sn – Pb obtidas através do
MEV
Tabela 3.4- Propriedades termofísicas das ligas estudadas    68
Tabela 4.1- Concordância obtida entre os resultados experimentais de $\lambda_1$ e valores teóricos
dos modelos utilizados neste trabalho

## NOMENCLATURA

## Letras latinas

С	calor específico [J / kg K]
CL	calor específico na fase líquida [J / kg K]
Cs	concentração de soluto na fase sólida [%]
<b>C</b> <sub>0</sub>	concentração nominal da liga [%]
<b>C</b> <sub>1</sub>	concentração no líquido [%]
D	difusividade de soluto no líquido [m <sup>2</sup> /s]
d <sub>S</sub>	derivada do espaço
dt	derivada do tempo
e	distância entre as superfícies de contato metal/molde [m]
hc	coeficiente de transferência de calor convectivo do gás [ $W / m^2.K$ ]
hg	coeficiente global de transferência de calor [ $W / m^2 K$ ]
h <sub>i</sub>	coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde [ $W  /  m^2  K$ ]
GL	gradiente de temperatura frente a isoterma liquidus[ °C/mm ]
g	fração volumétrica [adimensional]
<b>k</b> <sub>o</sub>	coeficiente de partição [%]
k <sub>g</sub>	condutividade térmica do gás [W /m K]
<b>k</b> <sub>L</sub>	condutividade térmica do líquido [ W /m K ]
<b>k</b> <sub>M</sub>	condutividade térmica no material da parede do molde [W/mK]
k <sub>S</sub>	condutividade térmica do sólido ou metal sólido [ W / m K ]
K	condutibilidade térmica do material [W / m K]
L	calor latente de fusão do material $[J / m^3]$ ou $[J / kg]$
m <sub>L</sub>	inclinação da linha liquidus
$N_0$	números de núcleos por unidade de volume
$\mathbf{q}_{\mathbf{N}}$	fluxo de calor na interface metal/molde [ $W / m^2$ ]
t	tempo de deslocamento da isoterma solidus [s]
T <sub>R</sub>	taxa de resfriamento [K] / s
T <sub>0</sub>	temperatura ambiente ou inicial do molde [K]
T <sub>is</sub>	temperatura da superfície externa do molde [K]
$T_{\rm F}$	temperatura de fusão do metal base do sistema [K]
T <sub>L</sub>	temperatura da linha liquidus da liga [K]
T <sub>im</sub>	temperatura da interface metal/molde [K]

Tv	temperatura de vazamento [K]
V	velocidade de solidificação [m / s]
$V_L$	velocidade da isoterma liquidus [m/s]
x	posição da interface sólido/líquido [m]

## Letras Gregas

ρ1	densidade no liquido [kg / m <sup>3</sup> ]
ρs	densidade no sólido [kg / m <sup>3</sup> ]
ρ <sub>C</sub>	calor latente na base volumétrica [J / m <sup>3</sup> ]
Δt	diferença de temperatura [K]
$\Delta V$	diferença de potencial [V]
ΔΤ	superaquecimento [K]
ΔT <sub>C</sub>	superesfriamento na frente colunar [K]
$\Delta T_N$	superesfriamento efetivo nos pontos de nucleação [K]

# SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DESTE TRABALHO	22
2 SOLIDIFICAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS	23
2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	23
2.2 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO	
2.3 DISPOSITIVO PARA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL EM	REGIME
TRANSIENTE	
2.3.1 Dispositivo para Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente	27
2.3.2 Dispositivo para Solidificação Unidirecional Vertical Descendente	
2.3.3 Dispositivo para Solidificação Unidirecional Horizontal	29
2.4 MACROESTRUTURAS	
2.4.1 Zona Coquilhada	
2.4.2 Zona Colunar	
2.4.3 Zona Equiaxial	35
2.4.4 Transição Colunar-Equiaxial	
2.5 MICROESTRUTURAS	40
2.6 LEIS DE CRESCIMENTO CELULAR E DENDRÍTICO PRIMÁRIO	43
2.6.1 Espaçamentos celulares e dentríticos	43
2.6.2 Modelo de Okamoto e Kishitake	45
2.6.3 Modelo de Hunt	46
2.6.4 Modelo de Kurz e Fisher	
2.6.5 Modelo de Trivedi	49
2.6.6 Modelo de Hunt e Lu	
2.6.7 Modelo de Bouchard e Kirkaldy	51
2.6.8 Considerações finais	

<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS
3.2 MATERIAIS
3.2.1 Justificativa para a utilização das ligas do sistema Sn-Pb
3.2.2 Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal
3.2.3 Equipamentos utilizados na obtenção das ligas
3.3 MÉTODOS
<b>3.3.1</b> Obtenção das ligas Sn 5%Pb, Sn 20%Pb e Sn 25%Pb e levantamento das respectivas curvas de resfriamento
<b>3.3.2</b> Obtenção dos perfis de temperatura e posterior determinação das variáveis térmicas de solidificação (h <sub>i</sub> , V <sub>L</sub> , T <sub>R</sub> )
<b>3.3.3 Procedimento experimental para determinação dos parâmetros térmicos de solidificação das ligas estudadas</b>
3.3.4 Monitoramento das temperaturas durante o processo de solidificação
$\textbf{3.3.5 Determinação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h_i)}$
<b>3.3.6 Determinação experimental da posição da isoterma liquidus em função do tempo</b> 70
<b>3.3.7 Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (V1)</b> 70
<b>3.3.8 Taxas de resfriamento</b> (T <sub>R</sub> )71
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DAS MACROESTRUTURAS
3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES
4.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO73
4.1.1 Coeficiente de Transferência de Calor Metal / Molde (hi)
4.1.2 Posição da Isotermas Liquidus
4.1.3 Velocidade da Isotermas Liquidus (VL)

4.1.4 Taxa de Resfriamento (TR)
4.1.5 Gradiente de Temperatura (GL)
4.2 DETERMINAÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS (Λ1) E CORRELAÇÃO COM OS PARÂMETROS TÉRMICOS (VL E TR)
4.2.1 Microestruturas
<b>4.2.2 Espaçamentos Dendríticos Primários (λ1)</b>
5 CONCLUSÃO
5.1 COM RELAÇÃO AOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA
INTERFACE METAL/MOLDE96
5.2 COM RELAÇÃO AOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO97
5.3 COM RELAÇÃO AOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS97
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS
REFERÊNCIAS

## **CAPITULO I**

## 1 INTRODUÇÃO

## 1.1CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nas últimas décadas, grandes esforços têm sido realizados no sentido de serem desenvolvidos materiais dotados de desempenho cada vez maior em suas propriedades mecânicas. A imensa maioria dos mesmos é obtida através do fenômeno da solidificação cuja definição pode ser entendida, essencialmente, como a mudança de estado da fase líquida para a fase sólida com conseqüente liberação de calor latente para o meio ambiente. Assim, o controle da dimensão, forma, distribuição e orientação de grãos cristalinos de materiais fundidos visando a obtenção de estruturas de solidificação compatíveis com as propriedades mecânicas exigidas, é o objetivo fundamental dos estudos realizados no campo da solidificação de metais e um dos mais importantes da metalurgia física em nossos dias (Chalmers 1964; Morando 1970; Cottrell 1975; Onno 1976; Dieter 1988; O'Dell et al 1999; Quaresma et al 2000; Rajan et al 2007). Desta maneira, o processo de fundição representa a mais importante alternativa para a fabricação de produtos metálicos acabados e semi-acabados (GARCIA, 2008).

Os parâmetros operacionais envolvidos na transformação líquido/sólido tais como sistema de liga, composição da liga, nível de superaquecimento, temperatura do molde, material do molde, coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde, dimensão da peça, presença de convecção no líquido, transporte de soluto e concentração de partículas nucleantes no líquido, variam de processo para processo. Por outro lado, as conseqüentes condições térmicas em que o fenômeno ocorre tais como gradientes de temperatura, velocidades da isoterma liquidus e taxas de resfriamento variam, igualmente, de processo para processo e em um mesmo processo as mesmas podem também depender tanto do tempo como da posição, por exemplo, em relação à interface metal/molde (Flemings 1974; Flood e Hunt 1987; Warren e Langer 1990; Wang e Beckermann 1994; Bouchard e Kirkaldy 1997; Drevet et al 2000; Trivedi et al 2001; Li et al 2006; Canté et al 2007; Ferreira et al 2008). Tais condições transientes, juntamente com as diferentes composições das ligas, conduzem a múltiplas possibilidades de obtenção de estruturas finais para um mesmo produto fundido e, por conseguinte, para o seu desempenho mecânico.

Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a modificação da interface entre o sólido e o líquido durante o processo de solidificação. Podese modificar a interface inicialmente plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas, em decorrência dos parâmetros térmicos do sistema metal/molde envolvidos durante a solidificação (Reed e Hill 1994; Meyers e Chawla 1999; Muller 2002; Sinha 2003; Rocha 2003; Santos 2006; Canté et al 2010). Nestas condições, o soluto é segregado nesta interface o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da mesma promovendo, assim, sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto estimula o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade conhecido na literatura como superresfriamento constitucional (Murakami et al 1983; Padilha e Filho 1986; Shackelford 1996; Gündüz e Çadirli 2002; Galenko et al 2007; Cruz et al 2010).

Para impedir esse superresfriamento e manter a interface na forma plana, é necessário que o gradiente do perfil real de temperaturas no líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperatura liquidus junto a essa interface. Por outro lado, a estrutura obtida na grande maioria dos processos de solidificação é a dendrítica e uma interessante forma de estudar o crescimento de dendritas em peças fundidas é através da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional (Ma et al 2000; Zhang et al 2007; Appolaire et al 2008).

Os efeitos da gravidade em relação a formação dos espaçamentos dendríticos, por exemplo, têm sido investigados através de estudos de solidificação direcional nos sistemas verticais ascendente e descendente. No sistema vertical ascendente, a mudança de fase líquido/sólido acontece em sentido contrário ao da ação da gravidade com o peso próprio do lingote, portanto, atuando no sentido de favorecer o contato térmico com a parede do molde. Durante o processo, quando o soluto rejeitado promove a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o líquido de origem, como o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, não ocorrem correntes convectivas por diferença de temperaturas e nem por diferença de concentrações de soluto, o que facilita a análise da transferência de calor uma vez que esta acontece essencialmente por condução térmica unidirecional (Peres et al 2004; Silva 2007). No caso do sistema vertical descendente a extração de calor ocorre no topo do lingote. Nestas condições, a solidificação acontece no mesmo sentido ao da ação da gravidade com o peso próprio do lingote atuando de forma a deslocá-lo do contato com o molde o que caracteriza uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao meio ambiente. Outra diferença essencial consiste sempre na presença de algum movimento convectivo uma vez que o perfil de temperaturas do líquido é crescente em direção à base do lingote, o que significa que ocorrerá, pelo menos, convecção por diferença de temperatura no líquido (SILVA, 2008).

Na literatura vigente observa-se que a grande maioria dos estudos desenvolvidos dedica-se a investigar a formação de estruturas dendríticas obtidas durante a solidificação unidirecional de materiais metálicos nos sistemas verticais ascendente e descendente considerando, no entanto, o regime estacionário de extração de calor (KUMAR et al, 1991; LOSER et al, 1993; CAHOON et al, 1998; FENG et al, 1999; ÇADIRLI e GÜNDÜZ, 2000; ÇADIRLI e GÜNDÜZ, 2002; TRIVEDI et al, 2001; SU et al, 2004; DOBRZANSKI et al, 2007; ORDORICA e RAPPAZ, 2008; GANDIN et al, 2008). Assim, poucos são os trabalhos que tratam da solidificação unidirecional em sistemas com configuração horizontal em regime transiente (BOUCHARD e KIRKALDY, 1996; BOUCHARD e KIRKALDY, 1997; QUARESMA, 2000; ROCHA, 2003; PERES et al, 2004; SÁ, 2004; SILVA, 2009) uma vez que esta é mais complexa sob o ponto de vista da determinação das variáveis térmicas de solidificação pois a convecção em função dos gradientes de composição no líquido sempre irão ocorrer. Uma importante característica da configuração horizontal é o gradiente de concentração de soluto e a densidade na direção vertical porque o líquido enriquecido de soluto decanta ao passo que os cristais livres de solvente emergem devido a força de flutuabilidade. Além disso, haverá também um gradiente vertical de temperatura logo que a convecção termossolutal começar a surgir no líquido. É importante ressaltar, entretanto, que não se podem assegurar as mesmas variáveis térmicas de solidificação ao longo de diferentes seções horizontais da base ao topo do lingote uma vez que instabilidades térmicas e diferenças de densidade no líquido induzirão correntes convectivas que serão diferentes ao longo destas seções. Este arranjo experimental é importante exatamente por este motivo, ou seja, promove o contraponto com a solidificação nos sistemas verticais ascendente e descendente permitindo a verificação da influência de correntes convectivas sobre o arranjo da estrutura de solidificação, mostrando as diferenças entre as três configurações quando são solidificadas ligas de mesma composição. Em face desta situação, torna-se extremamente importante a avaliação teórico-experimental das variáveis térmicas de solidificação (velocidades de crescimento, gradientes térmicos e taxas de resfriamento) para obter informações sobre os espaçamentos dendríticos primários no estudo da microestrutura de solidificação.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DESTE TRABALHO

Considerando o exposto e a importância do assunto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos para este trabalho:

- Revisar a literatura existente sobre o estudo de espaçamentos dendríticos primários em ligas solidificadas unidirecionalmente nos sistemas verticais ascendente e descendente assim como no sistema horizontal.
- Obter os perfis de temperatura versus tempo para as ligas Sn-5%Pb, Sn-20%Pb e Sn-25%Pb em um sistema de solidificação unidirecional horizontal refrigerado a água em condições transientes de extração de calor.
- Calcular, com base nos registros térmicos experimentais acima, os respectivos coeficientes de transferência de calor na interface metal/molde assim como as variáveis térmicas de solidificação (V<sub>L</sub>, G<sub>L</sub> e T<sub>R</sub>) para as ligas em questão determinando, dessa maneira, as equações experimentais de crescimento dendrítico das mesmas.
- Caracterizar as microestruturas das ligas estudadas quantificando os espaçamentos interdendríticos primários por meio de técnicas metalográficas.
- Avaliar os efeitos impostos por correntes convectivas termossolutais no comportamento da estrutura dendrítica das ligas analisadas.
- Comparar os resultados obtidos com modelos teórico-experimentais de crescimento dendrítico primário previstos na literatura, tanto para o regime estacionário como para o regime transitório de extração de calor.

## **CAPITULO II**

## 2 SOLIDIFICAÇÃO DE MATERIAIS METÁLICOS

## 2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A comprovada relevância científica e tecnológica do fenômeno da solidificação dos materiais metálicos e os seus inúmeros exemplos de aplicações industriais, certamente o caracterizam como o mais importante tipo de transformação de fases na cadeia produtiva da moderna indústria de fundição de nossos dias.

As propriedades mecânicas dos produtos fundidos são dependentes das condições assumidas durante o processo de solidificação que, por sua vez, são determinadas pelas propriedades termofísicas do líquido, do molde assim como pela resistência à transferência de calor na interface metal/molde. Assim, importantes estudos têm sido realizados nas últimas décadas com o objetivo de ser estabelecida, de forma sistematizada, a influência dos diversos parâmetros térmicos e operacionais envolvidos no processo de solidificação sobre a estrutura resultante buscando elevar as propriedades mecânicas e, por conseguinte, o desempenho dos materiais solidificados por meio do desenvolvimento de procedimentos experimentais e métodos matemáticos de caráter analítico e/ou numérico.

Com as crescentes exigências da indústria moderna por materiais com propriedades cada vez mais elevadas o conhecimento e, por conseguinte, o controle da cinética do processo de solidificação de metais e ligas metálicas vem a cada dia se consolidando como um objeto de estudo de extrema importância para a obtenção de materiais com propriedades homogêneas e cada vez mais adequadas à sua utilização prática. Deste modo é essencial, para uma melhor compreensão deste trabalho, uma abordagem de alguns princípios básicos que envolvem o processo de solidificação de materiais metálicos.

## 2.2 PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

O fluxograma mostrado na Figura 2.1 indica a sequência dos principais eventos que interagem durante o fenômeno da solidificação de um metal, desde o estado líquido até o produto solidificado. No que se refere ao aspecto experimental, a técnica da solidificação

unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização da macroestrutura, da microestrutura e da análise da segregação.





Fonte: (Garcia, 2007).

Estes estudos podem ser classificados em duas categorias, ou seja, aqueles que abordam a solidificação em condições permanentes de fluxo de calor e os que consideram a solidificação em regime transiente. No primeiro caso, tanto o gradiente de temperatura (G<sub>L</sub>) como a velocidade de crescimento (VL) são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do processo, como nos experimentos realizados com a técnica Bridgman/Stockbarger. Esta é uma técnica importante na determinação de relações quantitativas entre aspectos microestruturais uma vez que permite a investigação da influência de cada variável de forma independente. Na solidificação em condições transientes de fluxo de calor, o gradiente de temperatura e a velocidade de solidificação variam em função tanto do tempo como da posição no interior do metal. Como este caso leva em conta a grande maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação, a análise teórica e experimental da influência das variáveis térmicas sobre os parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para os diversos sistemas metálicos assume características de extrema relevância. Assim, muitos estudos têm sido desenvolvidos de maneira a possibilitar à análise da solidificação objetivando correlacionar as variáveis do processo com parâmetros da estrutura obtida. A Figura 2.2 apresenta de maneira esquemática o sistema metal/molde em um instante qualquer do processo de solidificação com a localização de um elemento de referência para a análise da transferência de calor nesse sistema. Os mecanismos de transferência de calor que podem ocorrer durante a solidificação são mostrados, também de maneira esquemática, no elemento de referência retirado do sistema metal/molde indicado pela Figura 2.3, isto é, condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana na interface metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o ambiente.

Nas operações industriais de fundição, dependendo do tipo de molde empregado, um ou mais desses modos de transferência de calor podem ser desconsiderados no estudo da energia térmica transferida. Os moldes refrigerados, onde a temperatura externa é mantida constante pela ação do fluido de refrigeração, e os moldes de areia que permitem a fundição de geometrias complexas a um baixo custo relativo, que não são contudo bons absorvedores de calor, podem ser citados como exemplos.

No início da solidificação, uma fina camada de metal solidifica junto às parede do molde; porém, à medida que o processo avança, forma-se um espaço físico (gap) separando o metal e o molde, o que cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. O inverso dessa resistência é conhecido como coeficiente de transferência de calor metal/molde (h<sub>i</sub>).



Figura 2.2 – Sistema metal/molde em um instante qualquer do processo de solidificação

Fonte: (Garcia, 2007).





Fonte: (Goulart, 2010).

Diversos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos visando estudar o mecanismo pelo qual o calor é transferido através da interface metal/molde durante a solidificação sob as mais variadas condições operacionais.

Os modelos apresentados para a análise deste coeficiente de transferência de calor interfacial têm sido propostos utilizando valores experimentais de temperatura juntamente com soluções analíticas (NISHIDA et al, 1986; GRIFFITHS, 2000; SANTOS *et al*, 2001) ou numéricas (HALLAM e GRIFFITHS, 2004; SAHIN et al, 2006; FERREIRA *et al*, 2008). Muitos trabalhos de natureza experimental, igualmente importantes, também têm sido realizados com o objetivo de determinar-se o referido coeficiente (HWANG *et al*, 1994; KHAN *et al*, 2000; AWEDA e ADEYEMI, 2009).

A partir da caracterização dos perfis transitórios de  $h_i$  durante a solidificação, é possível a determinação das velocidades de deslocamento das isotermas liquidus e solidus, dos gradientes térmicos e das taxas de resfriamento ao longo do processo.

## 2.3 DISPOSITIVOS PARA SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL EM REGIME TRANSIENTE

#### 2.3.1 Dispositivo para Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

A Figura 2.4 apresenta um dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água no qual um conjunto de termopares é inserido no interior do metal líquido, em diferentes posições a partir da base, permitindo o registro da evolução térmica durante todo o processo visando a determinação das variáveis térmicas de solidificação. Nesse dispositivo, a solidificação acontece em sentido contrário ao da ação da gravidade com o peso próprio do lingote atuando no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Durante o processo, quando o soluto rejeitado provoca a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume do metal líquido de origem, a solidificação se processa de forma completamente estável sob o ponto de vista de movimentação do líquido, ou seja, como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote e o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, não ocorrendo assim correntes convectivas nem por diferença de temperaturas e nem por diferença de concentrações de soluto o que facilita a análise da trassferência de calor uma vez que esta acontece essencialmente por conduçõa térmica unidirecional.



Figura 2.4 – Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente refrigerado a água

Fonte: desenvolvido por Garcia (1978) e utilizado por Siqueira (2002).

### 2.3.2 Dispositivo para Solidificação Unidirecional Vertical Descendente

Desenvolvido por Spinelli (2004), o mesmo é bastante similar ao anterior quanto à sua estruturação, entretanto, a câmara refrigerada a água é localizada no topo do lingote. Nestas condições, a solidificação acontece no mesmo sentido ao da ação da gravidade, com o peso próprio do lingote atuando no sentido de deslocá-lo do contato com a base refrigerada, o que irá configurar uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação vertical ascendente. Outra diferença essencial, segundo Spinelli (2004), consiste sempre na presença de algum movimento convectivo uma vez que o perfil de temperaturas do líquido é crescente em direção à base do lingote (isolada termicamente), o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferença de temperaturas no líquido. Naturalmente se a rejeição de soluto provocar o aparecimento de um líquido interdendrítico de maior densidade do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo por diferença de densidades. Este arranjo experimental promove o contraponto com a solidificação ascendente permitindo a verificação da influência de correntes convectivas sobre a estrutura de solidificação, mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando solidificam-se ligas de mesma composição. A Figura 2.5 mostra o dispositivo de solidificação vertical descendente.

Figura 2.5 – Dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente: (1) sistema de aquisição de dados; (2) material refratário; (3) resistências elétricas; (4) lingoteira; (5) termopares; (6) registrador de dados; (7) câmara refrigerada; (8) rotâmetro; (9) metal; (10) controle do forno



Fonte: (Spinelli 2004).

#### 2.3.3 Dispositivo para Solidificação Unidirecional Horizontal

A Figura 2.6 apresenta o dispositivo de solidificação horizontal refrigerado a água. Neste caso, o processo de solidificação pode ser conduzido de duas maneiras distintas:

- (a) A partir do vazamento de metal líquido no interior de um molde isolado termicamente, sendo o calor extraído somente por uma das paredes constituída de um bloco maciço metálico, ou de uma câmara de refrigeração.
- (b) Através de um sistema semelhante que permita fundir o metal em seu interior até que uma temperatura seja alcançada, a partir da qual inicia-se a solidificação.

No primeiro caso, a turbulência do vazamento induz correntes de convecção forçada que levam algum tempo para se dissipar e que agem com intensidades diferentes ao longo da secção do lingote. No segundo caso, garante-se, com a fusão do metal dentro do molde, uma maior estabilidade em relação ao movimento de metal líquido.

Convém ressaltar, no entanto, que as mesmas variáveis térmicas de solidificação não podem ser asseguradas ao longo de diferentes secções horizontais da base ao topo do lingote uma vez que instabilidades térmicas e diferenças de massa específica no líquido irão promover correntes convectivas que serão diferentes ao longo dessas secções. O perfil térmico da evolução da solidificação deve ser levantado em uma secção horizontal o mais próximo possível da interface metal/molde, a partir da qual serão retiradas as amostras para análise da estrutura. (QUARESMA, 2000; OSÓRIO, 2003; GOULART, 2006 e 2010).



Figura 2.6 – Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal

Fonte: (Quaresma, 2000).



Figura 2.7 – Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal

Fonte: (Silva, 2007).

#### 2.4 MACROESTRUTURAS

O estudo das macroestruturas de solidificação objetiva o controle das propriedades mecânicas dos materiais policristalinos através da forma, dimensão, distribuição e orientação dos cristais gerados no processo de formação do metal sólido, o que é possível através do estudo, entendimento, identificação e controle dos mecanismos geradores.

Conforme mencionado, a solidificação se processa pela ocorrência, no líquido, de núcleos sólidos com orientações cristalográficas aleatórias, os quais crescendo com morfologia plana, celular ou dendrítica, constituem, no final do processo, os grãos cristalinos, na maioria das vezes de dimensões macroscópicas. É, portanto, chamada macroestrutura de um metal solidificado, a caracterização dos grãos cristalinos obtidos, ou seja, suas dimensões, formas, distribuição e orientações cristalográficas.

O surgimento de uma determinada zona estrutural provém das condições em que o processo de solidificação ocorre. A seguir serão analisados os mecanismos de formação dessas zonas estruturais, os fatores que interferem em tais mecanismos, bem como as possibilidades de se manipular, na prática de fundição, tais fatores com o objetivo de se programar a estrutura resultante.



Figura 2.8 – Macroestruturas de alumínio obtidas sob diferentes condições de convecção no líquido durante a solidificação

Fonte: (Xi Li et al 2007).

#### 2.4.1 Zona Coquilhada

O gradiente de temperatura entre o líquido superaquecido e as paredes do molde no momento do vazamento pode provocar, no líquido em contato com as paredes e/ou no líquido próximo às paredes, o super-resfriamento necessário à nucleação, de modo que surge uma região energeticamente favorável à solidificação. Ocorrem então, heterogeneamente, os primeiros núcleos sólidos sobre partículas de substratos presentes e/ou sobre as paredes do molde agindo como substratos de nucleação. Na prática, observam-se baixos valores de superresfriamento, o que indica que a formação de grãos coquilhados ocorre por nucleação heterogênea.

A zona coquilhada é constituída de grãos de dimensões muito pequenas que apresentam direções cristalinas aleatórias, sendo localizados junto às paredes do molde (REED e HILL 1992). O seu controle operacional é bastante difícil uma vez que a mesma se forma nos momentos iniciais da solidificação. São quatro os mecanismos apresentados pela literatura para explicar a formação da zona coquilhada.

#### • Mecanismo de Henzel (1937)

Este mecanismo admite que a zona coquilhada surge em função de uma nucleação copiosa em uma camada de líquido superresfriado existente junto às paredes do molde, como conseqüência de gradientes térmico e composicionais. A nucleação ocorre sobre substratos, que podem ser substâncias presentes ou introduzidas no líquido bem como as paredes do molde.

#### • Mecanismo da Multiplicação Cristalina (apud Bower e Flemings 1967)

Afirmam que a formação desta zona se deve à separação de ramos dendríticos dos cristais, provocada pela presença de convecção no líquido. Segundo os mesmos, na ausência de convecção no líquido, não ocorre à formação da zona coquilhada.

#### • Mecanismo de Biloni e Morando (1968)

Verificaram que tanto a nucleação copiosa, como a multiplicação cristalina, são mecanismos responsáveis pela formação da zona coquilhada e que a participação de cada um depende das condições de extração de calor pelo molde, ou seja, em sistemas de alta extração de calor predomina o mecanismo da nucleação copiosa, enquanto que com a diminuição da taxa de extração de calor o mecanismo da multiplicação cristalina passa a ser mais importante.

### • Mecanismo de Estricção (Ohno 1970)

Segundo este autor, a zona coquilhada é formada devido a precipitação de grãos de pequenas dimensões, nucleados sobre as paredes do molde em regiões mais drasticamente resfriadas (principalmente o topo do lingote), para a região de líquido adjacente a essas paredes. Não concorda com a possibilidade de nucleação numa camada de líquido à frente das paredes do molde. Afirma, ainda, que a separação dos cristais das paredes do molde ocorre devido flutuações térmicas ou turbulências no líquido. Para que isto aconteça é necessário que exista soluto no líquido provocando a estricção dos cristais que surgem nas paredes do molde, conforme indicado na Figura 2.9.

De modo geral, pode-se dizer que lingotes obtidos em condições práticas de fundição podem apresentar zonas coquilhadas de diferentes espessuras, com grãos de diferentes dimensões, ou mesmo não apresentar esta zona em função das características operacionais e das características metalúrgicas do sistema metal/molde. Os fatores que interferem na formação da zona coquilhada podem ser avaliados através dos três mecanismos que descrevem sua formação ou seja: nucleação copiosa, multiplicação cristalina e estricção. Para isto, verifica-se a necessidade de um superresfriamento à frente da interface metal/molde que, por sua vez, para ocorrer, necessita de condições adequadas de extração de calor.



Figura 2.9 – Mecanismo proposto por Ohno para a formação da zona coquilhada onde observam-se a estricção de grãos sobre as paredes do molde.

Na ocorrência da multiplicação cristalina, considera-se necessário a presença de fatores como correntes de convecção, superaquecimento controlado assim como rugosidade superficial do molde.

Fonte: (Almeida 1999).

O crescimento equiaxial dos grãos formados por um rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação é rapidamente interrompido pela alta direcionalidade do fluxo de calor sendo retirado do sistema pelas paredes do molde e pela superfície livre do líquido. O crescimento sólido passa a ser direcional, dando origem à zona estrutural seguinte.

## 2.4.2 Zona Colunar

A zona colunar é constituída de grãos alongados segundo a direção de fluxo de calor sendo extraído do líquido, isto é, normal às paredes do molde. Tais grãos possuem dimensões bastante superiores a dos grãos da zona coquilhada, apresentando portanto direções cristalográficas fortemente orientadas. São dois os principais mecanismos apresentados para explicar a formação da zona colunar:

#### • Mecanismo de Chalmers e Walton (Walton e Chalmers 1959)

Segundo os autores a formação da zona colunar, baseia-se na existência de direções preferenciais bem definidas para um determinado cristal, ou seja, os grãos colunares são formados a partir de um crescimento seletivo e conforme a direção preferencial de crescimento de determinados grãos da zona coquilhada. Assim, os grãos coquilhados nucleados nas paredes do molde possuem uma direção preferencial de crescimento, relacionada em geral com os planos cristalográficos mais compactos. Nos instantes iniciais da solidificação, os cristais crescem com maior velocidade lateralmente, já que as paredes e regiões adjacentes são as áreas de menor temperatura. Uma vez que estas áreas estão preenchidas, o sólido cresce para frente do metal. Neste instante, os cristais que apresentarem a direção preferencial segundo o fluxo de calor, crescerão mais rapidamente que um vizinho com orientação desfavorável, chegando após de um determinado tempo a suprimi-lo. Os sobreviventes ao crescimento seletivo formaram a zona colunar.

#### • Mecanismo de Biloni e Chalmers (Biloni e Chalmers 1965; Biloni 1967)

Em trabalhos posteriores, estes pesquisadores verificaram a presença de grãos equiaxiais no metal líquido, sugerindo que nem todos os grãos da zona colunar seriam originados a partir de grãos coquilhados. Logo, os grãos colunares poderiam também ser nucleados de grãos coquilhados formados na superfície do lingote e que decantariam para o interior do líquido.

Fatores que proporcionam uma alta taxa de extração de calor, como melhor contato térmico metal/molde, maior coeficiente de transferência de calor do material do molde, altas

temperaturas de vazamento, etc., favorecem a zona colunar. Por outro lado, a presença de soluto no líquido e sua agitação desfavorecem a formação da referida zona.

Os grãos da zona colunar evoluem enquanto seu crescimento é favorecido ou até que seu crescimento seja impedido pelos grãos equiaxiais, cujos mecanismos de formação serão abordados em seguida.

### 2.4.3 Zona Equiaxial

Esta zona é caracterizada pela presença de grãos que crescem em direções cristalográficas aleatórias, isto é, por grãos equiaxiais, com dimensões maiores que os da zona coquilhada e localizados geralmente no centro do lingote. A origem de tais grãos é ainda assunto de controvérsias entre vários autores os quais, no entanto, concordam no fato de que são três as prováveis fontes da mesma: a zona seria formada por nucleação direta na frente da zona colunar em crescimento, a partir da ruptura da própria zona colunar ou ainda por crescimento de cristais originados em outras regiões do líquido e arrastados até o centro do lingote, onde cresceriam. São seis os mecanismos propostos pela literatura para explicar sua formação:

## • Mecanismo de Chalmers e Winegard (Superresfriamento Constituicional) (Chalmers e Winegard 1954)

Ao observar a ausência de zona equiaxial em metais puros e que o aumento do teor de soluto no líquido favorece a presença de grãos equiaxiais, propõem que esses grãos são nucleados diretamente no líquido diante da zona colunar em crescimento. A rejeição de soluto à frente da interface de crescimento colunar possibilita o superresfriamento constitucional do líquido nesta região, tornando viável a nucleação, admitindo-se como possível a ocorrência local, em determinadas condições, de baixa taxa de difusão de soluto no líquido, alto teor de soluto e gradientes térmicos adequados. Surgem então grãos formados com orientações cristalográficas aleatórias e morfologia dendrítica, uma vez que a solidificação ocorre na presença de superresfriamento constitucional. Portanto, o aparecimento de grãos equiaxiais centrais ocorre, nos instantes finais da solidificação, quando altos gradientes de soluto são atingidos no líquido à frente da zona colunar, até bloquearem completamente os grãos colunares.
# Mecanismo de Chalmers e Biloni (Big-Bang) (Chalmers 1963; Biloni e Chalmers 1968)

Mais tarde, Chalmers e Biloni, baseados em observações experimentais, consideraram o mecanismo do resfriamento constitucional inadequado em virtude das curvas de resfriamento obtidas para diversos materiais indicarem que apenas em lingotes submetidos a um resfriamento unidirecional e sem convecção, é que o resfriamento constitucional é suficiente para provocar nucleação na frente da zona colunar. Desta forma, propuseram a teoria do "bigbang", a qual admite que núcleos coquilhados, formados durante o vazamento nas paredes do molde e/ou em uma região de líquido adjacente às mesmas, são transportados para o centro do lingote e mantidos em uma zona de líquido superresfriado constitucionalmente, possibilitando a sobrevivência de núcleos formados no coquilhamento inicial. Tais núcleos continuam crescendo equiaxialmente, pois não estão em contato com nenhuma frente de solidificação colunar. Assim, os grãos equiaxiais são mantidos no líquido até que o seu crescimento bloqueie a evolução da zona colunar. Este mecanismo dependeria, portanto, de condições de formação dos cristais nas paredes do molde bem como de sua sobrevivência na frente da interface sólido/líquido. No entanto, alguns autores têm observado a presença de grãos equiaxiais em lingotes superaquecidos.

# Mecanismo de Jackson e Colaboradores (Multiplicação Cristalina) (Ohno 1935; Jackson et al 1966)

Estes autores estudaram a solidificação em materiais orgânicos e observaram, além dos mecanismos anteriormente apresentados, um terceiro atuando na formação de grãos equiaxiais centrais, neste caso originado a partir de grãos colunares onde parte de suas ramificações dendríticas secundárias são quebradas por efeitos de convecção, sendo liberadas para a região localizada frente à interface sólido/líquido. Esta teoria assume que a interação entre o fluxo de calor e massa no líquido pode ocasionar regiões sólidas de alta concentração de soluto, gerando redução da temperatura de fusão, que aliada a altas temperaturas proporcionam a liberação dos ramos dendríticos.

# • Mecanismo de Decantação (Southin 1967)

O autor, além de refutar as teorias anteriores, propõe uma quarta zona estrutural, que nada mais é do que a camada de grãos de estrutura dendrítica grosseira que acompanham o perfil do rechupe. Segundo Southin, os grãos equiaxiais centrais são formados a partir de dendritas ou parte de dendritas precipitadas da superfície livre para o interior do líquido, onde cresceriam constituindo a zona equiaxial central. O mecanismo é válido para metais comercialmente puros e na presença de soluto. Southin admite que pequenas vibrações na superfície livre do líquido, o próprio peso do sólido formado ou ainda a ruptura intergranular dessa camada sólida por imposição da retração para a formação do rechupe, possibilitam a precipitação de parte ou de dendritas para o interior do líquido à frente da zona colunar em crescimento. Essas dendritas, em contato com o sólido já formado, têm o seu calor rapidamente retirado por condução e tendem a crescer na direção do fluxo de calor não havendo necessidade, portanto de superresfriamento do líquido na frente de solidificação. O autor verifica que os grãos equiaxiais têm forma de cometa, isto é, forma aproximadamente equiaxial com um alongamento na mesma direção da zona colunar. Em análises de microestrutura observa que tais cometas apresentam na região aproximadamente equiaxial uma estrutura dendrítica semelhante à da quarta zona estrutural e, no alongamento, estrutura dendrítica semelhante à da zona colunar indicando semelhantes condições de crescimento.

# • Mecanismo de Ohno (Segregação de Soluto) (Ohno et al 1971;Ohno 1976)

O mecanismo apresentado por Ohno, considera que os grãos equiaxiais são formados pelo crescimento de grãos coquilhados na parede do molde, admitindo que após sua remoção das mesmas via estricção por efeito de rejeição de soluto, estes formem a zona equiaxial central. Neste caso, necessita-se de soluto e de condições favoráveis à formação da zona coquilhada.

#### • Mecanismo da Nucleação Extensiva (Robert 1983)

Este mecanismo ocorre quando potentes substratos de nucleação são inoculados no líquido. A nucleação sobre substratos eficientes requer condições energéticas pouco severas podendo ocorrer extensivamente, ou seja, em todo o volume do líquido ao mesmo tempo, desde que haja superresfriamento suficiente (geralmente pequeno). Assim, núcleos sólidos surgem em todo o volume líquido, crescendo de maneira equiaxial e simultaneamente, suprimindo a possibilidade de crescimento colunar. A nucleação extensiva pode ocorrer também via coquilhamento, em lingotes de pequenas dimensões, isto é, a estrutura pode se apresentar totalmente equiaxial devido o forte coquilhamento nos estágios iniciais da solidificação não ocorrendo, portanto, distinção entre a zona equiaxial central e a coquilhada.

Analisando os mecanismos apresentados anteriormente, observa-se que a presença da zona equiaxial central, sua extensão e as dimensões dos grãos equiaxiais dependem, basicamente das:

- Condições de nucleação, que pode ser intensa nos instantes iniciais do processo, durante toda a solidificação ou extensiva em todo o volume,
- Possibilidades de geração de novos núcleos a partir da própria zona colunar em crescimento;
- Condições de arraste dos grãos ou partículas sólidas desprendidas da zona coquilhada, da superfície livre do líquido ou da zona colunar;

• Possibilidades de sobrevivência do núcleo formado e seu crescimento.

Estas, por sua vez, dependem das características do sistema metal/molde e das condições operacionais do lingotamento.

Trabalhos de natureza teórica e/ou experimental, mais recentemente desenvolvidos, consideram a convecção no líquido e examinam com maiores detalhes o surgimento da zona equiaxial através do mecanismo da Multiplicação Cristalina. (RERKO et al, 2003; VENKATESAN et al, 2005; LIÃO et al, 2007).

Figura 2.10 – Macroestruturas de uma placa e de um cilindro apresentando regiões formadas por grãos colunares e de um lingote indicando uma estrutura constituída basicamente por grãos equiaxiais



Fonte: (Santos, 2006).





#### 2.4.4 Transição Colunar-Equiaxial

Dependendo das condições de solidificação e da composição química da liga, os lingotes e peças fundidas podem apresentar macroestruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais. Entretanto, uma estrutura mais complexa, que geralmente ocorre na solidificação em moldes metálicos, pode apresentar os dois tipos de zonas estruturais. Assim, grãos equiaxiais podem nuclear e crescer imediatamente à frente da zona colunar provocando uma transição colunar-equiaxial (TCE) através de toda extensão do plano paralelo à superfície de refrigeração do molde conforme mostrado na Figura 2.11. Essa forma estrutural mista somente acontece se for possível a nucleação e o crescimento de grãos equiaxiais à frente da interface colunar, ocasionando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais forem pequenos, eles serão adicionados a essa frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Por outro lado, se a zona superresfriada à frente da interface colunar for relativamente significativa e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais terão tempo suficiente para formar uma fração volumétrica suficientemente elevada a ponto de bloquear o crescimento colunar.





Fonte: (Silva et al., 2009).

Em função das diversas variáveis operacionais e térmicas envolvidas durante a mudança de fase líquido/sólido, ainda não existe um consenso científico bem estabelecido quanto aos mecanismos envolvidos na transição colunar-equiaxial (TCE). A referida transição, por exemplo, é dependente de várias condições térmicas associadas ao processo de solidificação como, por exemplo, sistema de liga, composição da liga, temperatura de vazamento, material do molde, temperatura do molde, coeficiente de transferência de calor na interface

metal/molde, dimensão da peça, taxa de resfriamento, gradientes térmicos, presença de convecção no líquido, transporte de soluto e concentração de partículas nucleantes que podem variar tanto com o tempo como com a posição ao longo do processo (FLOOD e HUNT, 1987; WANG e BECKERMANN, 1994; STURZ et al, 2005 e CANTÉ et al, 2007). Apesar disso, muitos trabalhos experimentais (ZIV e WEINBERG, 1989; ARES e SCHVEZOV, 2000; SIQUEIRA et al, 2003 e SILVA et al, 2009), métodos analíticos (HUNT, 1984; FLOOD e HUNT, 1987a e FLOOD e HUNT, 1987b) e métodos numéricos (WANG e BECKERMANN, 2006) têm sido apresentados nos últimos anos com o objetivo de representar os princípios físicos e/ou químicos que potencializam a TCE.

# 2.5 MICROESTRUTURAS

Os possíveis tipos de microestruturas formadas em uma liga metálica dependem diretamente das condições térmicas por meio das quais a frente de solidificação evolui durante a mudança de fase sólido/líquido. Modificações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde durante o processo de solidificação podem conduzir, por exemplo, a configuração interfacial plana dos metais puros para estruturas celulares ou dendríticas. A instabilidade da interface plana é causada pela distribuição heterogênea do líquido devido a segregação do soluto à frente da mesma. O aumento da concentração de soluto nas regiões de líquido próximas à interface sólido/líquido (S/L) determina o surgimento do fenômeno conhecido como superresfriamento constitucional (SRC) cujos efeitos contribuem para a sua conseqüente instabilidade, pois o líquido na região sob influência do SRC encontra-se instável uma vez que nessa faixa de temperaturas a fase sólida é mais estável que a fase líquida, conforme indicado na Figura 2.12. Assim, há a tendência da desestabilização da interface S/L, inicialmente plana, através da formação em frente à mesma de protuberâncias sólidas que se projetam para o líquido superresfriado até um ponto em que o superresfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento. A interface passa então para a condição de celular na qual as protuberâncias apresentam a forma de células que podem ser observadas na Figura 2.13. O crescimento celular praticamente independe da orientação cristalográfica do material.

Figura 2.12 – Região com superresfriamento constitucional: (a) perfil de acúmulo de soluto à frente da interface S/L e (b) perfil inverso de temperatura liquidus correspondente e região superresfriada constitucionalmente



Fonte: (Garcia, 2007).





Fonte: (Goulart, 2010).

À medida que as células avançam na direção do líquido começa a haver rejeição de soluto na superfície lateral das mesmas criando, da mesma forma, condições para o SRC nas regiões intercelulares. Como conseqüência, protuberâncias sólidas avançam em direções perpendiculares às células originando uma estrutura mais ramificada denominada dendrítica. Como a direção cristalográfica preferencial passa então a exercer um importante efeito, o

crescimento é desviado para essa direção e as ramificações primárias passam a se desenvolver de acordo com a mesma como mostrado na Figura 2.14 (SANTOS, 2006).



Figura 2.14 – (a) Micrografia dendrítica de uma liga metálica obtida por MEV e (b) micrografia de uma estrutura dendrítica obtida com microscópio óptico

Fonte: (Santos, 2006).

(a)

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são utilizados para determinar os efeitos das variáveis de solidificação sobre a microestrutura formada, conforme apresenta a Figura 2.15.

(b)



Figura 2.15 – Espaçamentos dendríticos primários ( $\lambda_1$ ) e secundários ( $\lambda_2$ )

É fato conhecido que os espaçamentos interdendríticos exercem uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas de ligas em seu estado bruto de solidificação,

Fonte: (Goulart, 2010).

uma vez que espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico. Além disso, para remover as diferenças de concentração provocadas por essa segregação de soluto, é prática comum a prescrição de tratamentos térmicos. Como o tempo exigido para a homogeneização diminui com o decréscimo dos espaçamentos, as condições de resfriamento que venham a favorecer a obtenção de materiais com espaçamentos menores são as mais interessantes. Nesse sentido, a determinação correta dos parâmetros que controlam esses espaçamentos durante a solidificação é fundamental. Nos processos de fundição e lingotamento, a morfologia de solidificação é tipicamente dendrítica e não se altera significativamente da superfície a outras posições da peça, exceto pelo tamanho dos espaçamentos dendríticos. A importância tecnológica desses processos justifica o intenso trabalho de pesquisa na busca de relações quantitativas entre parâmetros dos processos e os espaçamentos interdendríticos (GARCIA, 2005).

# 2.6 LEIS DE CRESCIMENTO CELULAR E DENDRÍTICO PRIMÁRIO

# 2.6.1 Espaçamentos celulares e dendríticos

Um modo adequado e bastante utilizado na determinação dos efeitos das condições de solidificação, e conseqüentemente das variáveis térmicas, sobre a microestrutura formada consiste na medida de espaçamentos celulares ou dendríticos, ou seja, a distância entre células ( $\lambda c$ ) ou braços dendríticos primários ( $\lambda_1$ ), secundários ( $\lambda_2$ ) ou de maior ordem. As investigações experimentais com compostos orgânicos demonstraram com clareza a forma de ajuste dos espaçamentos primários durante o crescimento dendrítico unidirecional. A força motriz é o superresfriamento constitucional entre duas ramificações primárias adjacentes, as quais aparentemente têm a versatilidade de ramificar o que for necessário para reduzir esse superresfriamento, até mesmo utilizando-se de um braço dendrítico terciário que passa a crescer como primário exatamente para reduzir os espaçamentos de primeira ordem. É de se esperar, que os espaçamentos primários dependam também de G<sub>L</sub> e V<sub>L</sub>, ou do produto do gradiente pela velocidade de crescimento, ou seja, da taxa de resfriamento (T<sub>R</sub> = dT/dt). Os inúmeros trabalhos da literatura apontam para este sentido, com  $\lambda_1$  sendo correlacionado com estes parâmetros tanto para situações de solidificação em condições transitórias quanto estacionárias de fluxo de calor. Já os espaçamentos dendríticos secundários, conforme mostra

a literatura, são normalmente correlacionados com o tempo local de solidificação  $t_{SL}$ (correspondente à diferença entre o tempo de passagem da isoterma liquidus e o tempo de passagem da isoterma solidus por uma determinada posição) ou com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, V<sub>L</sub>. Conforme anteriormente mencionado, a solidificação em condições transitórias de fluxo de calor são muito pouco contempladas na literatura com resultados experimentais que permitam esclarecer algumas questões tais como:

- Como os poucos modelos teóricos de crescimento dendrítico primário para solidificação transitória se comportam diante de uma maior diversidade de ligas e condições de solidificação, uma vez que a validação de muitos destes modelos é inexistente ou limitada em razão dos poucos resultados experimentais disponíveis?
- Qual a real tendência de variação dos espaçamentos dendríticos primários com o teor de soluto? (A literatura é contraditória a respeito do assunto, embora a maioria dos trabalhos indique um aumento de λ<sub>1</sub> com o aumento do teor de soluto em ligas hipoeutéticas.)
- Qual o efeito da presença de correntes convectivas no líquido interdendrítico sobre os valores dos espaçamentos dendríticos?

Uma interessante forma de estudar o crescimento de células e dendritas em peças fundidas é através da análise de estruturas brutas obtidas a partir de sistemas de solidificação unidirecional. Assim, diversos modelos teóricos, fundamentados nesses sistemas de solidificação, têm sido propostos com o objetivo de investigar os espaçamentos celulares, dendríticos primários, secundários e terciários, sendo os mesmos desenvolvidos para condições de fluxo de calor em regime permanente. Esses estudos têm estabelecido relações entre parâmetros estruturais e parâmetros térmicos de solidificação na forma generalizada pela equação abaixo:

$$(\lambda_{\rm C},\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3) = C(G_{\rm L},V_{\rm L},T_{\rm R})^{-a} \qquad \dots (2.1)$$

onde,

- C: constante que depende do tipo de liga
- a: expoente que tem sido determinado experimentalmente para uma série de ligas
- $\lambda_C$ : espaçamento celular

- $\lambda_1$ : espaçamento dendrítico primário
- $\lambda_2$ : espaçamento dendrítico secundário
- λ<sub>3</sub>: espaçamento dendrítico terciário
- G<sub>L</sub>: gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus
- V<sub>L</sub>: velocidade de deslocamento da isoterma liquidus
- T<sub>R</sub>: taxa de resfriamento

A seguir, serão apresentados alguns dos principais trabalhos desenvolvidos, e os correspondentes procedimentos adotados por seus autores, com o objetivo de descrever crescimentos celulares e dendríticos primários em ligas binárias:

#### 2.6.2 Modelo de Okamoto e Kishitake (Goulart 2010 apud Okamoto et al. 1975)

O referido modelo correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos de solidificação. Os autores admitem, como hipótese de caráter físico, que os braços dendríticos secundários crescem segundo placas que tornam-se espessas ao longo do processo de solidificação e que não ocorre difusão no sólido. O modelo de Okamoto e Kishitake (1975) é representado pela seguinte equação:

$$\lambda_{1} = 2\epsilon \left[ \frac{-m_{L}D_{L}C_{0}(1-k_{0})}{V_{L}G_{L}} \right]^{1/2} \qquad ...(2.2)$$

onde,

- $\epsilon$ : fator de correção do modelo ( $\epsilon < 1$ )
- m<sub>L</sub>: inclinação da linha liquidus
- D<sub>L</sub>: difusividade de soluto no líquido
- C<sub>0</sub>: composição de soluto na liga
- k<sub>0</sub>: coeficiente de partição de soluto
- V<sub>L</sub>: velocidade de deslocamento da isoterma liquidus
- G<sub>L</sub>: gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus

A partir de resultados experimentais obtidos com ligas binárias à base de estanho (Sn-Sb e Sn-Pb), alumínio (Al-Si, Al-Cu, Al-Sn, Al-Ni e Al-Ag) e zinco (Zn-Sn), os autores

propõem uma correlação experimental dos espaçamentos celulares e dendríticos primários em função da taxa de resfriamento, fornecida através da seguinte expressão:

$$\lambda_{1} = \frac{A}{\left(V_{L}G_{L}\right)^{1/2}}$$
...(2.3)

Em que os valores de A são calculados, para as ligas estudadas, por meio das inclinações das curvas obtidas pelos autores, variando linearmente com a raiz quadrada do teor de soluto, ou seja,  $A/Co^{1/2}$  = constante. Nessas condições, Okamoto e Kishitake (1975) determinam valores bem próximos entre as equações (2.2) e (2.3) concluindo que o valor experimental de A pode ser expresso segundo a equação (2.4):

$$A = 2\varepsilon \left[ -m_{L} D_{L} C_{0} \left( 1 - k_{0} \right) \right]^{1/2} \qquad ...(2.4)$$

# 2.6.3 Modelo de Hunt (Goulart 2010 apud Hunt, 1979)

O modelo proposto por Hunt foi o primeiro a predizer teoricamente espaçamentos celulares e dendríticos primários. O mesmo representa adequadamente a variação da temperatura na ponta da célula ou dendrita em função da velocidade de crescimento ( $V_L$ ) e taxa de resfriamento ( $T_R$ ). Para tanto, algumas simplificações de ordem física e matemática são adotadas durante o desenvolvimento do modelo, tais como:

- A solidificação ocorre em regime estacionário de extração de calor.
- As dendritas crescem com morfologia regular lisa no formato de uma elipse, conforme considerado em trabalho anteriormente apresentado por Goulart (2010) e indicado na Figura abaixo.

# Figura 2.16 – Representação esquemática da dendrita mostrando a linha do formato liso assumido pelo modelo de Hunt



Fonte: (Goulart 2010).

 O crescimento das células ou dendritas segue o esquema mostrado na Figura 2.17 o qual sugere que, durante o mesmo, a composição no líquido é homogênea na direção r, assim como a composição média no liquido é considerada igual à composição junto à interface sólido/liquido.



Figura 2.17 – Crescimento esquemático de células ou dendritas indicando o formato esférico da ponta da dendrita assumido por Hunt

Fonte: (Goulart 2010 apud Hunt, 1979).

Assim, a equação (2.5) representa o modelo teórico de Hunt, que correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos do processo de solidificação, onde  $\Gamma$  é denominado coeficiente de Gibbs-Thomson que varia de liga para liga.

$$\lambda_{1} = 2,83 \left[ \Gamma m_{L} C_{0} (1 - k_{0}) D_{L} \right]^{1/4} G_{L}^{-1/2} V_{L}^{-1/4} \qquad \dots (2.5)$$

A comprovação experimental deste modelo Rocha (apud LAPIN et al, 1997; ÇARDILI e GUNDUZ, 2000; GUNDUZ e ÇARDILI, 2002) mostra, ao contrário do que se admitia, que os espaçamentos dendríticos primários não são influenciados na mesma proporção por  $G_L$  e  $V_L$ . A Equação (2.5) mostra que  $\lambda_1$  é mais sensível às mudanças no gradiente de temperatura do que na velocidade ou composição.

Os autores compararam o referido modelo com dados experimentais para ligas Sn-Pb e Al-Cu disponíveis na literatura Rocha (apud Hunt, 1979) em condições de fluxo de calor transitório e os resultados encontrados apresentaram uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos.

# 2.6.4 Modelo de Kurz e Fisher (Goulart 2010 apud Kurz et al. 1984/1986/1989/1992)

O modelo teórico desenvolvido por Kurz e Fisher (1984-1992) permite quantificar os espaçamentos celulares e dendríticos primários em função dos parâmetros térmicos da solidificação. Os autores em questão, imaginaram que as dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse e que o tronco das mesmas é aproximadamente igual a um hexágono, conforme esquema apresentado pela Figura 2.18.



Figura 2.18 – Condições assumidas por Kurz e Fisher para determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários

Fonte: (Goulart 2010 apud Kurz et al. 1984/1986/1989/1992)

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

$$R = \frac{b^2}{a} \qquad \dots (2.6)$$

O semi-eixo "b" é proporcional ao espaçamento dendrítico primário ( $\lambda_1$ ), e o fator 0,58 é uma constante de proporcionalidade determinada pela relação geométrica do formato hexagonal do tronco da dendrita. O comprimento do semi-eixo "a" é dado pela razão entre a diferença das temperaturas da ponta (T<sup>\*</sup>) e raiz (T<sub>s</sub>') da dendrita pelo gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus, ou seja:

$$a = \frac{\Delta T'}{G_{L}} = \frac{T^{*} - T'_{S}}{G_{L}} \qquad ...(2.7)$$

onde, devido os efeitos da microsegregação, T será sempre igual à temperatura do eutético  $(T_E)$  representada na Figura 2.18.

Substituindo-se os valores de "a" e "b" na Equação (2.6), obtém-se:

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{3\Delta T'R}{G_L}} \qquad \dots (2.8)$$

O valor de R, calculado durante o desenvolvimento do referido modelo, é dado por:

$$\mathbf{R} = 2\pi \sqrt{\frac{\mathbf{D}_{\mathrm{L}}\Gamma}{\Delta \mathrm{Tk}_{0}\mathrm{V}_{\mathrm{L}}}} \qquad \dots (2.9)$$

Os autores assumem que, durante a faixa de velocidades da transição planar-celular para a transição dendrítica-planar, o valor de  $\Delta T'$  é igual a  $\Delta T$ . Assim, substituindo o valor de R, fornecido pela Equação (2.9) na Equação (2.8), obtém-se a expressão final do modelo teórico proposto por Kurz e Fisher (1984-1992) que, igualmente ao modelo de Hunt, correlaciona os espaçamentos celulares e dendríticos primários com os parâmetros térmicos da solidificação, conforme a Equação (2.10).

$$\lambda_{\rm C} = 4, 3 \left( \frac{\Gamma \Delta T D_{\rm L}}{k_0} \right)^{1/4} G_{\rm L}^{-1/2} V_{\rm L}^{-1/4} \qquad \dots (2.10)$$

# 2.6.5 Modelo de Trivedi (Goulart 2010 apud Trivedi 1984)

O modelo proposto por Trivedi foi desenvolvido a partir das considerações estabelecidas Hunt. Assim, o resultado do referido modelo é o modelo de Hunt modificado por uma constante L, que depende das perturbações harmônicas que ocorrem no sistema cujo valor, assumido pelo autor, é igual a 28. O modelo de Trivedi (2001) encontra-se apresentado na Equação (2.12), ou seja:

$$\lambda_{1} = 2\sqrt{2} \left[ L\Gamma m_{L}C_{0} \left( 1 - k_{0} \right) D_{L} \right]^{1/4} G_{L}^{-1/2} V_{L}^{-1/4} \qquad \dots (2.11)$$

O modelo em questão tem sido comprovado sob condições de solidificação em regime estacionário para ligas Sn-Pb Rocha (apud ÇARDILI e GUNDUZ, 2000) e para ligas Al-Cu

(GUNDUZ e ÇARDILI, 2002) nos quais os autores têm obtido boas aproximações entre os dados teóricos e experimentais.

# 2.6.6 Modelo de Hunt e Lu (Goulart 2010 apud Hunt et al. 1996)

Hunt e Lu apresentaram um modelo numérico com o objetivo de prever os espaçamentos celulares, os espaçamentos dendríticos primários e a transição entre as estruturas celulares e dendríticas sob condições estacionárias e transitórias de extração de calor. As hipóteses de natureza física e matemáticas admitidas pelo modelo foram às seguintes:

- A transferência de calor é assumida em um campo de temperatura linear móvel.
- A energia de superfície na interface sólido/líquido é considerada no sistema.
- O transporte de soluto no líquido é descrito através de um método de diferenças finitas dependente do tempo o qual, no entanto, despreza a difusão de soluto no sólido.

O presente modelo é representado por duas equações analíticas simplificadas, resultantes de um ajuste do modelo numérico, capazes de descrever o raio da ponta da célula ou dendrita. As expressões do modelo teórico de Hunt e Lu (1996), para espaçamentos celulares e dendríticos primários, encontram-se apresentadas, respectivamente, nas Equações de (2.12) a (2.15).

$$\lambda_{1} = 4,09k_{0}^{-0.745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T}\right)^{0.41} D_{L}^{0.59} V_{L}^{-0.59} \qquad \dots (2.12)$$

(para espaçamento celular)

$$\lambda_{1}' = 0,07798 V'^{(a-0,75)} (V' - G')^{0.75} G'^{-0,6028} \qquad \dots (2.13)$$

(para espaçamento dendrítico)

onde,

$$a = -1,131 - 0,1555 \log_{10}(G') - 0,007589 \lfloor \log_{10}(G') \rfloor^{2} \qquad \dots (2.14)$$

-2

$$\lambda_1' = \frac{\lambda_1 \Delta T}{\Gamma k_0} \qquad \dots (2.15)$$

$$G' = \frac{G_L \Gamma k_0}{\Delta T^2}$$
(2.16)

$$V' = \frac{V_L \Gamma k_0}{D_L \Delta T}$$
(2.17)

Diversos estudos de natureza experimental existentes na literatura comparam seus resultados com este modelo sob condições de crescimento em regime estacionário de extração de calor para ligas de diferentes sistemas como, por exemplo, Pb-Sb (YU et al, 1999; O'DELL et al, 1999), Al-Zn (LIN et al, 1999; FENG et al, 1999), Al-Cu (GUNDUZ e CARDILI, 2002; TRIVEDI et al, 2001; QUARESMA et al, 2000), Cu-Sn (TIEDJE, 1996), Al-Si-Cu (Rios e Caram, 1997) com boa aproximação entre os valores experimentais e teóricos. Gunduz e Çardili (2002), contudo, verificam que, para ligas Al-Cu, a boa concordância é limitada a valores intermediários sendo que, abaixo e acima de uma certa faixa de velocidades, o modelo não representa bem os resultados. Rosa et al. (2006) analisaram os espaçamentos celulares para ligas Pb-Sb e constataram que os resultados experimentais superestimam os valores previstos pelo modelo de Hunt e Lu. Em outro trabalho, Rocha et al. (2003A), constataram que, para ligas do sistema Sn-Pb, os valores experimentais para o espaçamento celular também superestimaram os valores previstos pelo referido modelo. Para o crescimento dendrítico primário, Rocha et al. (2003B) verificaram, para ligas Sn-Pb, que os valores experimentais apresentaram-se inferiores aos valores obtidos pelo modelo de Hunt e Lu (1996). Para ligas hipoeutéticas Al-Si, Peres et al. (2004) verificou que os resultados experimentais mostraram concordância com os valores previstos pelo modelo em questão.

# 2.6.7 Modelo de Bouchard e Kirkaldy (Goulart 2010 apud Bouchard et al. 1997)

Estes autores desenvolveram um modelo que correlaciona os espaçamentos dendríticos primários com os parâmetros térmicos do processo de solidificação sob condições de fluxo de calor em regime transitório. O modelo em questão leva em conta os parâmetros constitutivos dos modelos teóricos desenvolvidos anteriormente para condições estacionárias de fluxo de calor. O respectivo modelo é representado pela seguinte expressão:

$$\lambda_{1} = a_{1} \left( \frac{16C_{0}^{1/2}G_{0}\epsilon\Gamma D_{L}}{(1-k_{0})m_{L}G_{L}V_{L}} \right)^{1/2}$$
(2.18)

onde,

- $G_0\epsilon$ : parâmetro característico  $\cong 600 \times 6 \text{ Kcm}^{-1}$  (valor definido para compostos orgânicos). (Rocha 2003 apud Bouchard e Kirkaldy, 1997)
- a1: fator de correção do modelo

O modelo foi comprovado experimentalmente para ligas Al – Cu solidificadas em regime transitório de extração de calor (QUARESMA et al. 2000), no entanto, o mesmo apresentou-se superestimado em relação aos valores experimentais para um mesmo valor de a<sub>1</sub> sugerido por Bouchard e Kirkaldy (1997). Para ligas do sistema Sn-Pb, solidificadas em condições transitórias de extração de calor, os resultados experimentais obtidos para os espaçamentos dendríticos primários apresentaram uma boa concordância com os valores teóricos fornecidos pelo referido modelo (Rocha, 2003B). Posteriormente, Peres et al. (Peres, 2004) constataram que os valores experimentais de espaçamentos dendríticos primários para ligas hipoeutéticas Al-Si, solidificadas em condições estacionárias, encontram-se abaixo daqueles previstos teoricamente pelo modelo.

Quanto aos efeitos do teor de soluto da liga sobre os valores de  $\lambda_1$ , existem controvérsias na literatura. Edvanderson et al. (1976), e Spittle e Lloyd (1979), por exemplo, afirmam que  $\lambda_1$  diminui com o aumento do teor de soluto. Outros autores afirmam o contrário, como é o caso de Flemings (1974), Young e Kirkwood (1975), Okamoto e Kishitake (1975) e Bouchard e Kirkaldy (1997). A maioria dos trabalhos propostos para condições estacionárias de extração de calor afirma que o valor de  $\lambda_1$  se eleva à medida que C0 é aumentado. McCartney e Hunt (1981), por exemplo, encontraram experimentalmente uma equação para  $\lambda_1$  diretamente proporcional ao teor de silício, conforme mostra a Equação (2.19):

$$\lambda_{1} = 272 (G_{L})^{-0.55} (V_{L})^{-0.28} (C_{0})^{0.32} \qquad \dots (2.19)$$

onde, C<sub>0</sub> é o teor de Si na liga Al-Mg-Si.

2.6.8 Considerações finais

Conforme observado, somente os modelos apresentados por Hunt e Lu (1996) e por Bouchard e Kirkaldy (1997) foram desenvolvidos para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor uma vez que os demais são para regime estacionário. Finalmente, é importante salientar, que além destes existem na literatura outros modelos também considerados importantes para a determinação dos espaçamentos celulares e dendríticos primários os quais têm se mostrado bastante úteis quando aplicados em situações reais que envolvem o processo de solidificação. Entre estes, podem ser citados os modelos de Tewari e Chopra (1992), Bouchard e Kirkaldy (1996), Kirkaldy (1995); Gandin et al. (1996), Ding et al. (1997), Kaueraulf, et al. (2001), Çardili et al. (2000), Trivedi (2001), Ding e Tewari (2002), Y. Su et al (2004), Galenko et al (2007), Hitchcock et al (2007), Ordorica e Rappaz (2008), Canté et al (2010), Cruz et al (2010).

# **CAPÍTULO III**

# **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

# 3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e o método experimental utilizados no desenvolvimento deste trabalho. O fluxograma da Figura 3.1 descreve as etapas 1, 2 e 3 que representam em detalhes todo o procedimento experimental adotado desde o corte dos metais empregados na preparação das ligas analisadas até a análise microestrutural das mesmas. Logo, a primeira etapa consistiu na elaboração das ligas do sistema Sn-Pb investigadas, a segunda etapa objetivou a determinação dos parâmetros térmicos de solidificação (V<sub>L</sub>, G<sub>L</sub> e  $T_R$ ) e, finalmente, na última etapa foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos primários de cada liga estudada.

Assim, o planejamento das atividades experimentais previsto para este trabalho pode ser representado de forma resumida conforme indicado abaixo:

- Verificação do dispositivo de solidificação unidirecional horizontal;
- Preparação das ligas estudadas;
- Obtenção dos perfis de temperatura e posterior determinação das variáveis térmicas de solidificação envolvidas (h<sub>i</sub>, V<sub>L</sub>, G<sub>L</sub> e T<sub>R</sub>);
- Caracterização e quantificação dos espaçamentos dendríticos primários das ligas investigadas.



Figura 3.1 Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho

55

Fonte: Arquivo Pessoal.

# **3.2 MATERIAIS**

# 3.2.1 Justificativa para a utilização das ligas do sistema Sn-Pb

A escolha das ligas pertencentes ao sistema binário acima mencionado pode ser justificada através dos seguintes motivos:

- As suas propriedades termofísicas são bastante conhecidas como mostraremos na tabela (3.4) ainda neste capítulo.
  - As mesmas apresentam temperaturas liquidus relativamente baixas o que facilita as operações de fusão e vazamento.

As ligas estudadas neste trabalho pertencem ao sistema Sn–Pb com teores de soluto equivalentes a 5%, 20% e 25% de chumbo, conforme indicado no diagrama da Figura 3.2.



Figura 3.2 – Representação esquemática do diagrama de fases do sistema Sn-Pb.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Os materiais utilizados na elaboração das ligas analisadas encontram-se indicados na Tabela 3.1 abaixo.

**Tabela 3.1** – Composição química dos metais utilizados na preparação das ligas estudadas neste trabalho.

Metal	Cu%	Sn%	Pb%	Ni%	Si%	Mg%	Cr%	Mn%	Zn%	Fe%
Sn	0,101	98,740	00,3	0,056	0,496		0,042	0,033	0,168	0,067
Pb	0,100	00,306	98,9	0,198	0,070	0,042	0,090	0,080	0,270	0,162

Fonte: Arquivo Pessoal.

# 3.2.2 Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal

As Figuras de 3.3 a 3.6 apresentam o dispositivo de solidificação unidirecional horizontal refrigerado a água, desenvolvido por Silva (2007), utilizado neste trabalho. Construído de resistências elétricas, tem sua potência controlada a fim de estabilizar os diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido bem como proporcionar um isolamento térmico adequado evitando perdas de calor pelas laterais e base da lingoteira. A Tabela 3.2 mostra os principais componentes e respectivas dimensões do dispositivo de solidificação unidirecional horizontal refrigerado a água em questão.



Figura 3.3 – Representação esquemática do dispositivo de solidificação unidirecional horizontal refrigerado a água utilizado nos experimentos deste trabalho

Fonte: (Silva 2007).

Figura 3.4 – Corte longitudinal do dispositivo utilizado neste trabalho mostrando as resistências elétricas e o posicionamento dos termopares no interior do mesmo



Fonte: (Silva 2007).





Fonte: (Silva 2007).

N°	Descrição das peças	Dimensões (mm)
Peça 1	Chapa de aço 1020 de 3mm	200 x 60
Peça 2	Tubo de aço para saída de água	Diâmetro 35
Peça 3	Tubo de aço para entrada de água	Diâmetro 15
Peça 4	Chapa de aço 1020 de 3mm	200 x 100
Peças 5,13	Chapa de aço 1020 de 3mm	300 x 110
Peças 6,12	Tijolo refratário com cavidade para	120 x 50 x 60
	acoplamento das resistências	
Peça 7	Haste de sustentação dos termopares	200 x 25
Peça 8	Lingoteira de chapa de aço 1020 de	Base maior 80; Base
	3mm	menor 70; Altura 60;
		Comprimento 110
Peça 9	Resistência elétrica envolvendo o	Diâmetro da espira 5
	dispositivo	
Peça 10	Tijolo refratário utilizado na base do	200 x 75 x 60
	dispositivo	
Peça 11	Chapa de aço 1020 de 3mm	200 x 110
Peça 14	Massa refratária compactada na base do	Altura 50
	dispositivo	
Peça 15	Chapa de aço 1020 de 3mm	100 x 25
Peça 16	Chapa de aço 1020 de 3mm	300 x 200

Tabela 3.2 – Descrição e dimensões das peças do dispositivo de solidificação unidirecional

Fonte: (Moutinho, 2007).

Figura 3.6 – Vazamento do metal líquido na lingoteira do dispositivo de solidificação com os termopares posicionados a 5, 10, 15, 30 e 50 mm à frente da câmara de refrigeração.



Fonte: Arquivo Pessoal.

# 3.2.3 Equipamentos utilizados na obtenção das ligas

- Forno horizontal à resistência tipo mufla com temperatura de trabalho até 1250°C mostrado na Figura 3.7(a);
- Cadinho de carbeto de silício tipo AS-6 da Carbosil com capacidade de 1 litro apresentado na Figura 3.7(b);
- Tenaz ou garra metálica utilizada para introduzir e retirar o cadinho do forno durante as operações de fusão e vazamento do metal líquido indicado Figura 3.7(c);
- Registrador de temperatura tipo Almemo, modelo 2290-8, apresentando uma configuração que permite a leitura e aquisição direta de temperaturas em até cinco canais de entrada e dois canais de saída mostrado na Figura 3.8;
- AMR-Software, marca ALMEMO Data-Control, utilizado para acompanhar, registrar e armazenar os dados obtidos pelos termopares durante o processo de solidificação, além de possibilitar uma monitorização *on-line* dos dados medidos, apresentado na Figura 3.9.



Figura 3.7- (a) Forno elétrico tipo mufla; (b) Cadinho; (c) Tenaz

Fonte: Arquivo Pessoal.



Figura 3.8 - Registrador de temperatura tipo ALMEMO

Fonte: Arquivo Pessoal.



Figura 3.9 – Tela de iniciação do programa AMR-Software marca Almemo Data-Control.

- Coquilha de aço para coleta de amostras das ligas estudadas objetivando a análise química das mesmas;
- Termopares de Chromel-Alumel do tipo K, com diâmetro de 1,5 mm mostrado na Figura 3.10 e com faixa de utilização até 1260°C para mapear horizontalmente os lingotes. A escolha desse tipo de termopar pode ser justificada em função da grande faixa de utilização de temperaturas o que permitiu que o mesmo fosse utilizado para as ligas investigadas;



Figura 3.10 - Termopar de Chromel-Alumel do tipo K

• Balança digital de precisão de 0,01 mg utilizada na pesagem de metais para a elaboração das ligas mostrada na Figura 3.11.

Fonte: Arquivo Pessoal.



Figura 3.11 – Balança digital de precisão empregada nos trabalhos experimentais.

Fonte: Arquivo Pessoal.

- Haste de aço inoxidável revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização do banho por agitação;
- Espátula de aço inoxidável revestida com suspensão à base de alumina para retirada da camada de escória formada na superfície livre do banho, momentos antes do vazamento;
- Lixadora rotativa utilizada para preparar a superfície dos corpos de prova para o polimento;
- Politriz rotativa utilizada para polir os corpos de prova.



Figura 3.12 – Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal desenvolvido por Silva (2007) com a correspondente identificação de seus principais componentes.

Fonte: Arquivo Pessoal.

# 3.3 MÉTODOS

# 3.3.1 Obtenção das ligas Sn 5%Pb, Sn 20%Pb e Sn 25%Pb e levantamento das respectivas curvas de resfriamento

As ligas foram fundidas em um forno elétricas tipo mufla. Inicialmente, os respectivos materiais constituintes das ligas estudadas foram colocados manualmente na proporção adequada em um cadinho de carbeto de silício revestido internamente por uma camada protetora de tinta à base de caulim cuja composição era de 75% de caulim e 25% de água. A temperatura do forno foi programada para garantir um superaquecimento de 10% acima da temperatura liquidus das ligas.

Logo após, o cadinho foi retirado do forno e o metal líquido homogeneizado durante um tempo de aproximadamente 20 segundos. Em seguida, retirou-se uma amostra de metal para verificação da análise química das ligas. As curvas de resfriamento das ligas foram obtidas através do registro de temperaturas a cada segundo até a completa solidificação da liga. Os dados foram armazenados em um registrador de temperaturas do tipo AMR–CONTROL, marca ALMEMO. Os dados armazenados no mesmo foram tratados no software THERMOCALC V.5 USLD1 para plotagem das curvas de cada liga analisada como indicado nas Figuras 3.13 e 3.14. As composições das ligas depois foram confirmadas pelas análises químicas obtidas através de um microscópico eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva (EDS) cujos resultados encontram-se mostrados na Tabela 3.3.



Figura 3.13 - Curvas de resfriamento da liga Sn 5%Pb

Fonte: Arquivo Pessoal.



Figura 3.14 - Curvas de resfriamento das ligas Sn 20%Pb e Sn 25%Pb

Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 3.15 – Laboratório de preparação de amostras do MEV do Centro de Geociências da UFPA



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 3.16 - Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura - LABMEV do Centro de Geociências da UFPA



Fonte: Arquivo Pessoal.

MEV.				1		5				
Liga (%)	Sn	Pb	Cu	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Zn
Sn 5%Pb	94,8	4,32	0,11	0,013	0,014	0,350	0,035	0,103	0,129	0,082
Sn 20%Pb	77,5	20,37	0,16	0,062	0,048	0,426	0,05	0,073	0,163	0,173
Sn 25%Pb	74,5	24,42	0,12	0,069	0,039	0,390	0,042	0,095	0,162	0,112

**Tabela 3.3** – Resultados da análise química das ligas do sistema Sn–Pb obtidas através do

Fonte: Arquivo Pessoal.

# 3.3.2 Obtenção dos perfis de temperatura e posterior determinação das variáveis térmicas de solidificação (h<sub>i</sub>, V<sub>L</sub>, T<sub>R</sub>)

Os procedimentos definitivos para obtenção dos perfis de temperatura e posterior determinação das variáveis térmicas de solidificação (h<sub>i</sub>, V<sub>L</sub>, G<sub>L</sub>, T<sub>R</sub>) são descritos nas etapas seqüenciais conforme mostrado na Figura 3.17.

- Fusão no forno tipo mufla e posterior agitação do líquido proporcionando uma melhor homogeneização dos componentes e a uniformização da temperatura (Figura 3.17a);
- Vazamento da liga na lingoteira, devidamente aquecida, contendo os termopares devidamente posicionados visando monitorar o regime unidirecional de extração de calor (Figura 3.17b);
- Atingida a temperatura de vazamento estabelecida, 10% acima da temperatura liquidus das respectivas ligas, o dispositivo de solidificação é desligado e o processo de refrigeração é então iniciado através de um fluxo de água com vazão constante de 21,5 l/min injetado na superfície externa frontal da chapa molde do dispositivo (Figura 3.17c);
- Solidificação unidirecional do material na lingoteira (Figura 3.17d);

Figura 3.17 – Procedimentos seqüenciais para: (a) fusão no forno tipo mufla; (b) vazamento na lingoteira; (c) início do processo de refrigeração; (d) solidificação unidirecional



Fonte: Arquivo Pessoal.

# **3.3.3** Procedimento experimental para determinação dos parâmetros térmicos de solidificação das ligas estudadas

As posições dos termopares no interior do molde durante os trabalhos experimentais foram definidas objetivando monitorar a extração unidirecional de calor. Assim, as posições assumidas para os termopares, neste trabalho, durante a solidificação das ligas analisadas foram 5, 10, 15, 30 e 50 mm em relação à câmara refrigerada, medidas essas confirmadas

através de um paquímetro. Em seguida, os dados obtidos relacionados à temperatura em função do tempo foram armazenados em um registrador de temperaturas do tipo AMR – Software, marca "ALMEMO", modelo 2290 - 8.

#### 3.3.4 Monitoramento das temperaturas durante o processo de solidificação

Para cada liga analisada as temperaturas foram monitoradas durante a solidificação com base na obtenção das curvas experimentais de variação de temperatura com o tempo para diferentes posições de termopares todos conectadas por um cabo coaxial a um registrador de dados interligado a um computador a fim de verificar a eficiência da unidirecionalidade da extração de calor. As curvas obtidas são então comparadas com as geradas pelo modelo matemático de Ferreira (2004) para as respectivas ligas.

# 3.3.5 Determinação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde (h<sub>i</sub>)

Para efeito do cálculo dos valores do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde ( $h_i$ ) é utilizado o perfil térmico correspondente ao termopar mais próximo à câmara de refrigeração, posição para a qual a eventual perda de calor pelas laterais do lingote é mais improvável, o que assegura a unidirecionalidade do fluxo de calor. O método aplicado para a determinação de  $h_i$  utiliza o arquivo contendo o monitoramento experimental das temperaturas e um programa numérico, que simula as condições de solidificação unidirecional horizontal, apresentado recentemente Ferreira (2004). Os dados térmicos experimentais são comparados com aqueles simulados numericamente e, por meio de um processo iterativo, é determinado o perfil transitório de  $h_i$ , que fornece o melhor ajuste entre as curvas. As propriedades termofísicas das ligas utilizadas encontram-se apresentadas na Tabela 3.4.

Ligas	Ts	TL	Ks	K <sub>L</sub>	ℓ <sub>s</sub>	ℓ <sub>L</sub>	Cs	CL	L	m	K <sub>e</sub>
	°C	°C	W/mK	W/mK	Kg/m <sup>3</sup>	Kg/m <sup>3</sup>	J/Kg.K	J/Kg.K	J/Kg	°C/%	
Sn 5%Pb	183	224,9	65,6	32,8	7475,2	7180,9	217	253,0	59213,6	1,38	0,0656
Sn20%Pb	183	204,2	60,5	32,3	8108,0	7735,6	202,8	234,8	53809,0	1,38	0,0656
Sn25%Pb	183	202	57,3	32,1	8500,6	8106,4	194,6	222	50456,2	1,38	0,0650

 Tabela 3.4 - Propriedades termofísicas das ligas estudadas.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Algumas das principais telas de manipulação do aplicativo desenvolvido por Ferreira (2004) para o ambiente Windows utilizado neste trabalho encontram-se apresentadas nas Figuras 3.18 e 3.19.



Figura 3.18 - Tela de iniciação do programa Software Genesiswin 32 (Ferreira, 2004)

Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 3.19 – Tela de execução do programa utilizado neste trabalho com opções de escolha dos parâmetros de simulação, inserção dos dados de vazamento e valores de h<sub>i</sub> para a liga Sn 15%Pb (Ferreira, 2004)

GenesisWin32 ADV - Solução										
Sistema Binário Sn15%Pb	Progresso da Execução = 0.0%									
Parâmetros Numéricos	Dados do Vazamento	Posição dos Termopares								
Xt 0.110 [m]	Tsup = 21.00 [K] Tsup Variável	☑ T1 6.0 [mm]								
N 401	Tsup (Z) = 4268.44 .Z^2 + 725.36 .Z + 921.43 [K]	T2 11.0 [mm]								
dx 0.00027 [m]	Tief 300 [K]	T3 16.0 [mm]								
Tempo 600 [ \$ ]	Conficiente de Transferência de Calor	T4 29.0 [mm]								
dt 0.0500 [2]		T5 49.0 [mm]								
Iterações 12000	hg = 5000. x t <sup>-1</sup> [W/m2K]	T6 65.0 [mm]								
Liberação de Calor Latente Configuração da Solidificação Scheil Beta Ascendente Gravidade [m/s^2] Pressão Externa [ Pa ] Difusão Finita 0.000 Descendente 0.0000 101225.0										
🔿 Regra da Alavanca	Horizontal									
Status do Programa     Image: Modelo de Porosidades [ Após seleção digitar Ctrl+G ]       Aguardando Execução     Executa										

Fonte: Arquivo Pessoal.

# 3.3.6 Determinação experimental da posição da isoterma liquidus em função do tempo

A posição da linha liquidus em função do tempo para cada liga estudada foi obtida experimentalmente a partir da interseção das retas correspondentes à temperatura liquidus (T<sub>L</sub>) com as curvas da variação da temperatura com o tempo levantado por cada termopar conforme mostra o exemplo da Figura 3.20. Através das interseções dessa reta com as curvas da variação da temperatura com o tempo, obtém-se o tempo correspondente que pode ser definido como sendo o tempo de passagem da isoterma liquidus em cada posição do termopar.

# 3.3.7 Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (VL)

As velocidades experimentais da isoterma liquidus (V<sub>L</sub>) foram determinadas através das derivadas da função P =f (t), isto é, V<sub>L</sub> = dP/dt. A função P =f (t) é obtida conforme descrito anteriormente. Os resultados dos pares ordenados (P, t) levantados a partir do procedimento em questão permitem que seja traçado um gráfico experimental da posição da isoterma liquidus com o tempo, conforme esquematizado na Figura 3.21.

Figura 3.20 – Variação da temperatura em função do tempo durante a solidificação unidirecional para as sete posições de termopares em relação à superfície de refrigeração para a liga Sn 5%Pb obtidas por Spinelli (2005)



Fonte: Arquivo Pessoal.



Figura 3.21 - Esquema representativo para determinação de  $V_{\rm L}$  e  $\,T\,$  (Rocha, 2003)

Fonte: Arquivo Pessoal.

# 3.3.8 Taxas de resfriamento (T<sub>R</sub>)

A taxa de resfriamento  $(T_R)$  para cada posição dos termopares, em todas as composições, é obtida experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura liquidus  $(T_L)$  com os perfis térmicos em cada posição dos termopares, através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da  $T_L$  e dos tempos correspondentes, isto é, dT = dT/dt. Procedimento semelhante é utilizado por Okamoto-Kishitake (1975).
# 3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DAS MACROESTRUTURAS

Após o processo de obtenção dos lingotes procedeu-se à preparação das amostras visando à caracterização macroestrutural dos mesmos a fim de avaliar a existência e unidirecionalidade da zona colunar induzida pelas condições de solidificação, através de técnicas metalográficas tradicionais propostas na literatura.

Os lingotes foram seccionados longitudinalmente e posteriormente polidos em lixadeira manual utilizando-se lixas d'água de carbeto de silício de granulometrias variáveis em uma seqüência crescente (120, 220, 320, 400, 600, e 1200 mesh). Após a última operação de lixamento, utilizou-se álcool etílico 99ºGl na limpeza das superfícies com o objetivo de eliminarem resíduos e manchas existentes e, ao mesmo tempo, obter uma superfície seca evitando oxidação.

Finalmente, as superfícies das amostras foram atacadas com reagente químico adequado, cuja composição foi 100 ml H<sub>2</sub>O; 2 ml HCl e 10 g FeCl<sub>3</sub> (Siqueira, 2002). Os respectivos ataques foram realizados por imersão da superfície das amostras durante aproximadamente quatro minutos, tempo suficiente para que as macroestruturas de solidificação desejadas fossem perfeitamente reveladas.

# 3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DAS LIGAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO

Após a obtenção dos lingotes resultantes com superaquecimento de 10% acima da  $T_L$ , estes foram submetidos as técnicas metalográficas para quantificar os espaçamentos dendríticos primários. Para cada lingote foram retirados nove corpos de prova, nas posições 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm e 70 mm em relação à interface metal/molde.

As amostras foram embutidas com resina e atacadas quimicamente com substância Nital 5% (HNO3 +  $CH_3$ +  $CH_2$  + OH) para que estas fossem reveladas uma a uma com tempo inicial de 30 segundos para possibilitar a visualização dos espaçamentos dendríticos primários e desta forma realizar suas medições.

#### **CAPÍTULO IV**

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 4.1 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

#### 4.1.1 Coeficiente de Transferência de Calor Metal / Molde (h<sub>i</sub>)

Inicialmente, convém ressaltar, que alguns cuidados devem ser tomados ao tentar explicar-se a tendência geral do comportamento do coeficiente de transferência de calor interfacial de uma liga qualquer pois importantes fatores tais como a presença de revestimentos superficiais, orientação da superfície do fundido, propriedades termofísicas dos materiais em contato, sistema de liga, composição da liga, tensão superficial da liga no estado líquido, pré-aquecimento do molde, temperatura de vazamento, geometria e dimensão da peça, rugosidade da superfície interna do molde, afinidade físico-química entre os materiais do metal e do molde, etc são alguns daqueles que influenciam essa tendência. Somente a integração de tais fatores permitirá estabelecer o efeito do teor de soluto sobre o h<sub>i</sub>.

Para efeito de determinação dos valores de h<sub>i</sub> foi utilizado o perfil térmico referente ao termopar localizado mais próximo da superfície refrigerada (5 mm) uma vez que eventuais perdas de calor através das paredes laterais do molde são menos prováveis para esta posição, o que assegura melhores condições de unidirecionalidade para o fluxo de calor.

Dentre os métodos consagrados na literatura para determinação do coeficiente de transferência de calor na interface metal/molde, o método do confronto entre os perfis experimentais e aqueles obtidos teoricamente (Garcia, 2001) foi o selecionado para o desenvolvimento deste trabalho. O confronto entre os perfis térmicos obtidos no dispositivo de solidificação projetado e aferido por Silva (2007) e os perfis gerados pelo modelo matemático apresentado por Ferreira (2004), permitiu a determinação do perfil transitório do coeficiente de transferência de calor metal/molde para cada liga estudada.

A Figura 4.1 apresenta os resultados experimentais das curvas de resfriamento obtidos para as ligas estudadas e a Figura 4.2 compara os valores experimentais com valores teóricos fornecidos pelo método numérico anteriormente mencionado indicando a equação na forma de potência, capaz de fornecer os valores assumidos pelo coeficiente de transferência de calor interfacial durante o processo de solidificação. Pode-se observar que foi obtida uma boa

concordância entre os resultados levantados experimentalmente e os valores teóricos previstos pelo método numérico.



#### Figura 4.1 - Curvas experimentais de resfriamento das ligas (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb para os termopares localizados em diferentes posições a partir da interface metal/molde. T<sub>v</sub> é a temperatura de vazamento



(b)







Figura 4.2 - Curvas teóricas e experimentais de resfriamento correspondentes ao termopar localizado a 5 mm da superfície do molde das ligas (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb e respectivos valores de h<sub>i</sub>.







#### Fonte: Arquivo Pessoal.

A Figura 4.3 compara os perfis de h<sub>i</sub> durante a solidificação horizontal das ligas Sn-Pb investigadas. Nota-se que os mesmos sofrem uma redução nos instantes iniciais do processo, em seguida ocorre uma gradual redução em seus valores e, finalmente, estes permanecem praticamente constantes até o final da solidificação. Comparando-se os perfis apresentados, verifica-se que no caso das ligas Sn-5%Pb e Sn-20%Pb os valores de h<sub>i</sub> não são influenciados pela variação da composição das ligas, ou seja, o aumento no teor de soluto parece não afetar o processo de contração do lingote que tenderia a produzir diferentes quantidades de vazios na interface metal/molde e, por conseguinte, diferentes valores para h<sub>i</sub>. Convém salientar que, conforme ressaltado no início deste capítulo, o teor de soluto não exerce uma influência absoluta sobre os valores de h<sub>i</sub> uma vez que existe uma série de fatores considerados importantes que devem ser levados em conta no cálculo deste coeficiente, muitos dos quais variam em função do tempo e da temperatura. Além disso, diversos estudos existentes na literatura desenvolvidos objetivando a determinação de h<sub>i</sub> apresentam valores que divergem bastante entre si.

Como exemplos, podem ser citados os casos de ligas de alumínio solidificadas em moldes de aço, cobre e ferro fundido cujos valores para o referido coeficiente variam entre  $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$  e 20000 W/m<sup>2</sup>K (SAHIN et al, 2006) assim como os perfis para o coeficiente de transferência de calor interfacial de ligas Sn-Pb obtidos por Santos et al (2001) cujos valores mínimo e máximo são representados, respectivamente, pelas equações  $h_i = 8400(t)^{-0.47}$  e  $h_i = 18000(t)^{-0.47}$ .

#### Figura 4.3 - Coeficientes de transferência de calor na interface metal/molde em função do tempo para as ligas analisadas



Fonte: Arquivo Pessoal.

#### 4.1.2 Posição da Isotermas Liquidus

Para a determinação dos valores das variáveis térmicas de solidificação  $V_L$ ,  $G_L$ , e  $T_R$ , que variam tanto em função do tempo como da posição durante a solidificação, os resultados da análise térmica experimental foram utilizados para o cálculo do deslocamento das isotermas *liquidus* a partir da interface metal/molde em função do tempo, o que corresponde à passagem da frente líquida por cada termopar. Assim, com base nesses pontos experimentais foram geradas funções potência da posição em função do tempo cujos resultados encontramse apresentados na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Posição das isotermas *liquidus* a partir da interface metal/molde em função do tempo: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb



Fonte: Arquivo Pessoal.

#### 4.1.3 Velocidade da Isotermas Liquidus (VL)

A derivada da função potência da posição com relação ao tempo permitiu a obtenção dos respectivos valores experimentais para as velocidades das isotermas *liquidus* ( $V_L$ ) das ligas analisadas. Os resultados conseguidos são mostrados na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Velocidades das isotermas *liquidus* a partir da interface metal/molde em função da posição: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb



Fonte: Arquivo Pessoal.

#### 4.1.4 Taxa de Resfriamento (T<sub>R</sub>)

Por outro lado, os valores das taxas de resfriamento  $(T_R)$  foram determinados considerando os perfis experimentais de temperatura, conforme metodologia apresentada por Rocha (2003). Os resultados obtidos estão indicados na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Taxas de resfriamento a partir da interface metal/molde em função da posição: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb.



Fonte: Arquivo Pessoal.

#### 4.1.5 Gradiente de Temperatura (G<sub>L</sub>)

Finalmente, os gradientes térmicos ( $G_L$ ) referentes a cada liga estudada foram determinados através de relações analíticas entre as respectivas taxas de resfriamento e as velocidades das isotermas liquidus, ou seja,  $T_R = G_L V_L$  (Spinelli et al 2004). Os resultados encontram-se apresentados na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Gradientes térmicos a partir da interface metal/molde em função da posição: (a) Sn-5%Pb, (b) Sn-20%Pb e (c) Sn-25%Pb.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Vale destacar, por meio das observações das Figuras de 4.5 a 4.7, que os parâmetros térmicos  $V_L$ ,  $T_R$  e  $G_L$  diminuem com o avanço da isoterma *liquidus*, isto é, quanto mais próximo da base refrigerada maiores são esses parâmetros.

# 4.2 DETERMINAÇÃO DOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS ( $\Lambda_1$ ) E CORRELAÇÃO COM OS PARÂMETROS TÉRMICOS ( $V_L \in T_R$ )

#### 4.2.1 Microestruturas

As microestruturas típicas, observadas ao longo das secções transversais das ligas hipoeutéticas do sistema binário Sn-Pb solidificadas unidirecionalmente em um sistema refrigerado de configuração horizontal, apresentaram morfologia dendrítica para todas as composições examinadas. As referidas microestruturas, apresentadas na Figura 4.8, foram obtidas nas posições correspondentes a 0,5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 e 75 mm, a partir da interface metal/molde.

 $\begin{array}{l} Figura \ 4.8 - Microestruturas \ dendriticas \ obtidas \ para \ a \ liga \ Sn-5\% Pb: \ (P=5 \ mm; \ V_L=1,40 \ mm/s; \ T_R=29,0 \ ^{\circ}C/s); \ (P=20 \ mm; \ V_L=0,65 \ mm/s; \ T_R=5,49 \ ^{\circ}C/s); \ (P=70 \ mm; \ V_L=0,32 \ mm/s; \ T_R=1,22 \ ^{\circ}C/s). \end{array}$ 





P = 5 mm

P = 20 mm



P = 70 mm

Figura 4.9 - Microestruturas dendríticas obtidas para a liga Sn-20%Pb: (P = 5 mm; V<sub>L</sub> = 3,06 mm/s; T<sub>R</sub> = 49,36 °C/s ); (P = 20 mm; V<sub>L</sub> = 0,67 mm/s; T<sub>R</sub> = 8,14 °C/s ); (P = 70 mm; V<sub>L</sub> = 0,17 mm/s; T<sub>R</sub> = 1,60 °C/s).



P = 5 mm



P = 20 mm



P = 70 mm

Fonte: Arquivo Pessoal.

 $\begin{array}{l} Figura \ 4.10 \ - \ Microestruturas \ dendriticas \ obtidas \ para \ a \ liga \ Sn-25\% Pb: \ (P=5 \ mm; \ V_L=0,67 \ mm/s; \ T_R=2,90 \ ^oC/s \ ); \ (P=20 \ mm; \ V_L=0,20 \ mm/s; \ T_R=0,55 \ ^oC/s \ ); \ (P=70 \ mm; \ V_L=0,06 \ mm/s; \ T_R=0,12 \ ^oC/s). \end{array}$ 



P = 20 mm



P = 5 mm



Fonte: Arquivo Pessoal.

#### 4.2.2 Espaçamentos Dendríticos Primários (λ<sub>1</sub>)

Com base nos equipamentos e procedimentos adotados e descritos no capítulo anterior, foram realizadas as medições dos espaçamentos dendríticos primários em posições específicas a partir da interface metal/molde. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Espaçamentos dendríticos primários em função da posição para as ligas Sn-Pb estudadas.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Conforme indicado na Figura 4.11 os espaçamentos interdendríticos primários, para todas as ligas estudadas, aumentam progressivamente da interface metal/molde para o interior do lingote. As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 permitem observar que a ação do fluido de refrigeração impõe valores de velocidades, taxas de resfriamento e gradientes térmicos bastante elevados próximo à inteface metal/molde e que estes diminuem gradativamente durante a solidificação em função do aumento da resistência térmica promovida pela progressiva formação do metal sólido. Tal efeito, influencia diretamente os espaçamentos dendríticos primários determinados experimentalmente para as ligas Sn-Pb investigadas.

A Figura 4.12 apresenta os valores experimentais dos espaçamentos dendríticos primários das ligas analisadas em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*. Pode ser observado, que os espaçamentos em questão diminuem à medida que V<sub>L</sub> aumenta. Neste caso, o expoente -1,1 foi determinado para todas as ligas analisadas caracterizando assim uma lei experimental para os espaçamentos dendríticos primários com V<sub>L</sub> da forma  $\lambda_1 =$ constante (V<sub>L</sub>)<sup>-1,1</sup>. Convém ressaltar, que Rocha (2003) determinou a mesma lei experimental quando estudou espaçamentos celulares e dendríticos primários em ligas hipoeutéticas do sistema Sn-Pb, o que torna os resultados encontrados bastante coerentes para condições de regime transiente de extração de calor.

A Figura 4.13 mostra os resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos primários das ligas investigadas em função da taxa de resfriamento. Da mesma maneira que no caso anterior, os referidos espaçamentos também diminuem para valores mais elevados de T<sub>R</sub>. A mesma Figura também permite observar que o expoente –0,55 obtido para todos os casos investigados, caracteriza a lei de crescimento dos espaçamentos dendríticos primários com T<sub>R</sub>. Esse comportamento mostra uma concordância muito boa com os resultados obtidos por Bouchard e Kirkaldy (1997) e Rocha (2003) para ligas de diversos sistemas binários solidificadas em moldes verticais ascendentes sob condições transientes de extração de calor os quais são representados por equações na forma de potência em função do tempo definidas, respectivamente, por  $\lambda_1 = \text{constante} (T_R)^{-0.50} e \lambda_1 = \text{constante} (T_R)^{-0.55}$ .

A Figura 4.14 compara os resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos primários deste trabalho com modelos teóricos desenvolvidos para condições de solidificação em regime transiente de extração de calor. Os respectivos modelos são os de Hunt-Lu (1996), representado pelas equações de (2.13) a (2.17), e Bouchard-Kirkaldy (1997) fornecido pela equação (2.18) com fator de correção  $a_1 = 50$  para ligas Sn-Pb, sugerido pelos autores. Podese notar que, para a liga Sn-5%Pb, os valores teóricos obtidos com o limite superior do

modelo de Hunt-Lu para espaçamentos dendríticos primários aproximam-se bem mais dos resultados experimentais.



Figura 4.12 – Espaçamentos dendríticos primários em função da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* das ligas Sn-Pb estudadas.

Fonte: Arquivo Pessoal.

0,1

V<sub>L</sub> (mm/s)

(c)

1

Figura 4.13 – Espaçamentos dendríticos primários em função da taxa de resfriamento das ligas Sn-Pb estudadas.



Fonte: Arquivo Pessoal.

Figura 4.14 – Comparação entre valores experimentais e teóricos dos espaçamentos dendríticos primários em função da velocidade de deslocamento da isotermas *liquidus* para as ligas Sn-Pb estudadas.



Fonte: Arquivo Pessoal.

No caso da liga Sn-20%Pb observa-se que os valores teóricos fornecidos pelo limite superior do modelo de Hunt e Lu (1996) apresentam inicialmente maior concordância com os resultados levantados experimentalmente, no entanto, à medida que a velocidade de deslocamento da isotermas *liquidus* aumenta, os valores do limite inferior do referido modelo passam a mostrar-se mais aproximados dos resultados em questão. Finalmente, para a liga Sn-25%Pb verifica-se que as previsões teóricas obtidas com o limite inferior do modelo de Hunt e Lu (1996) são as que melhor se aproximam da realidade experimental pois os valores levantados com o limite superior do modelo superestimam os resultados experimentais. No que se refere ao modelo de Bouchard e Kirkaldy (1996) para espaçamentos dendríticos primários observa-se que, para as ligas Sn-5%Pb e Sn-20%Pb, os valores teóricos fornecidos pelo mesmo subestimam os resultados experimentais. Para o caso da liga Sn-25%Pb, a concordância verificada com a realidade experimental pode ser considerada razoável.

A Figura 4.15 compara os resultados obtidos experimentalmente para os espaçamentos dendríticos primários com os modelos teóricos de Hunt (1979), representado pela equação (2.5), e Kurz e Fisher (1984), fornecido pela equação (2.10), ambos desenvolvidos para condições de solidificação em regime estacionário de extração de calor. Verifica-se que os valores teóricos obtidos com o modelo de Hunt apresentam, de maneira geral para as ligas Sn-Pb analisadas, uma concordância apenas razoável quando comparados com os resultados experimentais. Por outro lado, analisando-se os valores teóricos encontrados com a aplicação do modelo de Kurz e Fisher (1984-1992) conclui-se que os mesmos apresentam, em relação aos espaçamentos dendríticos primários das ligas Sn-5%Pb e Sn-20%Pb, uma aproximação que pode ser considerada também razoável. Finalmente, para o caso da liga Sn-25%Pb, observa-se que os valores teóricos fornecidos pelo citado modelo superestimam a realidade experimental.

A Tabela 4.1 apresenta uma avaliação do grau de aproximação, obtido através da análise comparativa acima realizada, entre os resultados experimentais encontrados para os espaçamentos dendríticos primários das ligas Sn-Pb investigadas e as previsões teóricas encontradas com a aplicação dos modelos matemáticos utilizados neste trabalho.



Figura 4.15 - Comparação entre os espaçamentos dendriticos primários experimentais (regime transitório) e teóricos (regime estacionário) para as ligas Sn-Pb estudadas.

Fonte: Arquivo Pessoal.

MODELO	ANO	REGIME EXTRAÇÃO CALOR	CONCORDÂNCIA COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS (λ <sub>1</sub> )		
			Sn-5%Pb	Sn-20%Pb	Sn-25%Pb
Hunt – Lu (mín)	1996	Transiente	regular	boa	regular
Hunt – Lu (máx)	1996	Transiente	muito boa	boa	superestimada
Bouchard - Kirkaldy	1997	Transiente	subestimada	subestimada	regular
Hunt	1979	Estacionário	regular	regular	regular
Kurz - Fisher	1984	Estacionário	regular	regular	superestimada

 Tabela 4.1 – Concordância obtida entre os resultados experimentais de  $\lambda_1$  e valores teóricos dos modelos utilizados neste trabalho.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Com o objetivo de analisar-se a influência do vetor gravidade nos espacamentos dendríticos primários, a Figura 4.16 compara os resultados experimentais desses espaçamentos em função da taxa de resfriamento para as ligas Sn-5%Pb e Sn-20%Pb solidificadas direcionalmente, segundo as mesmas condições físicas e operacionais assumidas neste trabalho, em sistemas refrigerados com diferentes direções de crescimento do sólido. Os resultados experimentais apresentados para os sistemas verticais ascendente e descendente foram obtidos, respectivamente, por Rocha (2003) e Spinelli et al (2004). Pode-se observar que, conforme já era esperado, em todos os casos considerados os valores de  $\lambda_1$  diminuem à medida que a taxa de resfriamento assume níveis mais elevados. Tal fato pode ser explicado em função do fluido de refrigeração impor taxas de resfriamento bastante altas próximo à interface metal/molde as quais diminuem gradativamente durante a solidificação em função do aumento da resistência térmica promovida pela progressiva formação do metal sólido, como indicado na Figura 4.6. Por outro lado, levando-se em conta um mesmo valor para a taxa de resfriamento, verifica-se que os espaçamentos dendríticos primários são maiores quando as referidas ligas são solidificadas no sistema horizontal e menores no sistema vertical descendente. Para justificar tal fato, inicialmente é necessário ter em mente alguns dos princípios físicos relacionados ao fenômeno da solidificação de metais quando este se desenvolve em dispositivos unidirecionais com as configurações vertical ascendente, vertical descendente e horizontal os quais são apresentados no capítulo 2 deste trabalho, em seus itens 2.3.1, 2.3.2 e 2.3.3. Por outro lado, é importante salientar que no caso das ligas Sn-Pb a densidade do chumbo (soluto) equivale a 11,4 g/cm<sup>3</sup> enquanto que a do estanho (solvente) corresponde a 7,3 g/cm<sup>3</sup>. Assim, quando o processo de solidificação ocorre no sistema vertical ascendente, a transferência de calor acontece essencialmente por condução térmica unidirecional pois não existem correntes convectivas nem por diferença de temperatura e nem por diferença de concentração quando o soluto, com densidade superior a do solvente, é rejeitado. Logo, o soluto segregado promove a formação de um líquido mais denso que o volume global de metal líquido sendo o mesmo absorvido por regiões interdendríticas da frente de solidificação cujo deslocamento se dá em sentido contrário ao da ação do vetor gravidade. Por outro lado, a solidificação direcional vertical descendente sempre ocorre na presença de algum movimento convectivo o que significa que existe pelo menos convecção por diferença de temperatura no líquido. Como o soluto rejeitado provoca um líquido interdendrítico de maior densidade do que o líquido nominal, também acontece movimento convectivo por diferença de densidade. Assim, observa-se a influência de correntes convectivas no líquido adjacente à frente de solidificação que estimulam, por exemplo, o mecanismo da multiplicação cristalina por meio da quebra principalmente de braços dendríticos secundários favorecendo dessa maneira a nucleação e crescimento de grãos equiaxiais que apresentam estruturas dendríticas mais refinadas diminuindo, portanto, os espaçamentos dendríticos primários nos mesmos, como indicado na Figura 4.17.

No que se refere à solidificação direcional horizontal convém ressaltar que, no caso das ligas investigadas, a convecção ocorre devido os gradientes de concentração no líquido na direção vertical uma vez que o soluto rejeitado durante a solidificação, ao decantar em direção ao fundo do molde, eleva a densidade do líquido nominal e esta diferença de densidade proporciona convecção interdendrítica. Além disso, sempre haverá também um gradiente de temperatura na direção vertical assim que a convecção solutal surgir. Dessa maneira, a convecção termossolutal pode incentivar a formação de grãos equiaxiais igualmente através do mecanismo da multiplicação cristalina a partir da quebra, neste caso, principalmente de braços dendríticos primários de grãos colunares conforme mostrado esquematicamente na Figura 4.18. A fragmentação desses braços dendríticos primários é, possivelmente, a justificativa para o aumento dos espaçamentos dendríticos observados entre os mesmos durante a solidificação direcional horizontal em relação à solidificação direcional nos sistemas verticais, como indicado na Figura 4.16.

10<sup>3</sup> Sn-5%Pb չդ (µm) 10<sup>2</sup> 10<sup>1</sup> Horizonta Vertical ascendente Vertical descendente 10<sup>0</sup> 10 100 T<sub>R</sub> (K/s) (a) 10<sup>3</sup> Sn-20%Pb (**u**n) **b** 10<sup>2</sup> Horizontal Vertical descendente 10<sup>0</sup> 10 100 1 T<sub>R</sub> (K/s) (b)

Figura 4.16 - Influência da direção de crescimento do sólido nos espaçamentos dendríticos primários das ligas Sn-5%Pb e Sn-20%Pb.

Fonte: Arquivo Pessoal.



Figura 4.17 – Representação esquemática dos efeitos da convecção termossolutal no líquido durante a solidificação direcional vertical descendente

Fonte: Arquivo Pessoal.





Fonte: (Silva, et al 2008).

#### **CAPÍTULO V**

#### **5 CONCLUSÕES**

O estudo teórico-experimental desenvolvido neste trabalho sobre os espaçamentos dendríticos primários das ligas hipoeutéticas Sn-5%Pb, Sn-20%Pb e Sn-25%Pb solidificadas direcionalmente em um sistema refrigerado de configuração horizontal, sob condições transientes de extração de calor, permite que sejam obtidas as seguintes conclusões:

# 5.1 COM RELAÇÃO AOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA INTERFACE METAL/MOLDE

O presente estudo foi capaz de determinar satisfatoriamente os valores de h<sub>i</sub> das ligas Sn-Pb investigadas quando solidificadas direcionalmente em um sistema horizontal refrigerado a água sob condições transientes de extração de calor.

Os perfis de h<sub>i</sub> podem ser representados por equações na forma de potência em função do tempo. Os valores calculados para as ligas estudadas foram os seguintes:

- Para as ligas Sn-5% Pb e Sn-20% Pb:  $h_i = 15000 (t)^{-0.04}$
- Para a liga Sn-25% Pb:  $h_i = 2000 (t)^{-0.04}$

No caso das ligas Sn-5%Pb e Sn-20%Pb, nas condições de solidificação assumidas, os valores de h<sub>i</sub> parecem não ser influenciados pela variação da concentração de soluto. Valores bem menores para h<sub>i</sub>, no entanto, foram verificados para a liga Sn-25%Pb.

Os resultados experimentais obtidos para  $h_i$  representam valores que são válidos somente para as condições particulares em que foram medidos podendo ser utilizados, portanto, apenas como referência em outros tipos de aplicações práticas.

#### 5.2 COM RELAÇÃO AOS PARÂMETROS TÉRMICOS DE SOLIDIFICAÇÃO

Os parâmetros térmicos  $V_L$ ,  $T_R$  e  $G_L$  diminuem com o avanço da isoterma *liquidus*, isto é, quanto mais próximo da base refrigerada maiores são esses parâmetros.

Os parâmetros térmicos  $V_L$ ,  $T_R$  e  $G_L$  podem ser representados por equações na forma de potência em função da posição.

## 5.3 COM RELAÇÃO AOS ESPAÇAMENTOS DENDRÍTICOS PRIMÁRIOS

Os espaçamentos interdendríticos primários, para todas as ligas estudadas, aumentam progressivamente da interface metal/molde para o interior do lingote uma vez que a ação do fluido de refrigeração impõe valores de velocidades, taxas de resfriamento e gradientes térmicos bastante elevados próximo à inteface metal/molde sendo que estes diminuem gradativamente durante a solidificação, em função do aumento da resistência térmica promovida pela progressiva formação do metal sólido.

As equações experimentais de crescimento dendrítico das ligas estudadas podem ser representadas por equações na forma de potência em função da posição, da velocidade da isoterma *liquidus* ou da taxa de resfriamento.

As correntes convectivas termossolutais influenciam bastante o comportamento da estrutura dendrítica primária das ligas analisadas nas condições de solidificação assumidas, atuando no sentido de aumentar os valores de  $\lambda_1$ .

A concordância obtida entre os resultados experimentais encontrados para  $\lambda_1$  e valores teóricos dos modelos de crescimento dendrítico primário previstos na literatura e utilizados neste trabalho mostrou-se, de maneira geral, apenas regular.

Considerando-se uma mesma liga Sn-Pb, nas condições adotadas, os espaçamentos dendríticos primários obtidos são maiores no caso da solidificação direcional horizontal e menores na solidificação direcional vertical descendente.

Os espaçamentos dendríticos primários são bastante influenciados pela direção de crescimento do sólido, ou seja, o vetor gravidade exerce efeitos significativos sobre os mesmos.

#### 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados obtidos, as discussões realizadas e as conclusões apresentadas neste trabalho as principais linhas de pesquisa sugeridas a partir do mesmo, para a análise de espaçamentos dendríticos primários durante a solidificação horizontal unidirecional, são as seguintes:

- Analisar a influência da convecção termossolutal nos espaçamentos dendríticos secundários e terciários durante a solidificação direcional horizontal de ligas Sn-Pb considerando diferentes teores de soluto.
- (2) Investigar os efeitos da convecção termossolutal nos espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários durante a solidificação direcional horizontal de ligas de outros sistemas binários assim como de sistemas ternários de interesse levando em conta diferentes teores de soluto.
  - (3) Desenvolver estudos que correlacionem espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários de ligas de sistemas binários bem como de sistemas ternários considerando diferentes dispositivos de solidificação unidirecional (horizontal, vertical ascendente e vertical descendente), diferentes tipos de moldes (refrigerado, maciço, etc) e lingotes de diferentes dimensões.
- (4) Analisar os espaçamentos dendríticos primários, secundários e terciários de ligas binárias e ternárias através da solidificação direcional horizontal em regime transitório de extração de calor sujeita à ação da convecção termossolutal.
- (5) Investigar a influência da convecção termossolutal nas propriedades mecânicas de diferentes sistemas de ligas solidificadas direcionalmente em sistemas de configuração horizontal.
- (6) Determinação de hi para solidificação horizontal ao longo da altura da chapa molde em que h = f(x,y,z).

#### REFERÊNCIAS

ALMEIDA, A. C. O. Influência do Superaquecimento e da Altura de Vazamento na Formação da Macroestrutura de Solidificação do Alumínio e do Eutético Al-33cu em Lingoteiras de Dimensões Variáveis. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Pará, Belém, 1999.

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

APPOLAIRE, B. H. Combeau, G. Lesoult. Modeling of equiaxed growth in multicomponent alloys accounting for convection and for the globular/dendritic morphological transition. **Materials Science and Engineering A**, n.487, p.33–45, 2008.

AWEDA, J. O.; Adeyemi, M. B. Experimental determination of heat transfer coefficients during squeeze casting of aluminium. **Journal of Materials Processing Technology**. v.209, p.1477–1483, 2009.

BADILLO, A.; BECKERMANN, C. Phase-field simulation of the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification. Acta Materialia, n.54, p.2015–2026, 2006.

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

BILONI, H.; CHALMERS, B. Predendritic solidification. **Transactions of the Metallurgical Society AIME**, v. 233, p.373, 1965.

BILONI, H. Relationship between segregation substructures and casting structures. **ISI Publication**, n.110, p. 74, 1967.

BILONI, H.; CHALMERS, B. Origin of the equiaxed zone in small ingots. Journal of Material Science, v. 3, p. 139, 1968.

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

BOUCHARD, D.; KIRKALDY, J. S. Scaling of intragranular dendritic microstructure in ingot solidification. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 27B, 1996, p.101-113.

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

CHALMERS, B.; WINEGARD, W. C. Supercooling and dendritic freezing in alloys. **Transactions of the ASM**, v. 46, p. 1214, 1954.

CHALMERS, B. The structure of ingots. **The Journal of the Australian Instute of Metals**, v. 8, p. 255, 1963.

CANTÉ, M.V. et al. Experimental analysis of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al–Ni and Al–Sn alloys. **Materials Letters**, n. 61, p.2135–2138, 2007.

CANTÉ, M. V. Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni. Tese (Doutorado)- Universidade de Campinas, Campinas, 2010.

CANTÉ, M.V. et al. The correlation between dendritic microstructure and mechanical properties of directionally solidified hypoeutectic Al-Ni alloys. **Metals and Materials International**, n.16, p.39-49, 2010.

CRUZ, K.S. et al. Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of Al-Sn and Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. **Metallurgical and Materials Transactions**, n.41A, p.972-984, 2010.

CAHOON, J.R.; CHATURVEDI, M.C.; TANDON, K.N. The unidirectional solidification of Al-4 wt pct Cu ingots in microgravity. **Metallurgical and Materials Transactions,** n.29A, p.1101-1111, 1998.

CADIRLI, E.; GÜNDÜZ, M. The directional solidification of Pb-Sn alloys. Journal of Materials Science, n.35, p. 3837 – 3848, 2000.

CADIRLI, E.; GÜNDÜZ, M. Directional solidification of aluminium–copper alloys. **Materials Science and Engineering A**, n. 327, p.167–185, 2002.

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

COTTRELL, A. L. Introdução à Metalurgia Física. Lisboa: Fundação Calouste1975.

DIETER, G. E. Mechanical Metallurgy, SI Metric Edition. Singapore: McGraw-Hill Book Co, 1988.

DING, G. et al. Prediction of Average Spacing for Constrained Cellular/Dendritic Growth, Journal of Crystal Growth, v. 177, p.281-288, 1997.

DING, G. L.; TEWARI, S. N. Dendritic Morphologies of Directionally Solidified Single Crystal Along Different Crystallographic Orientations. Journal of Crystal Growth, v. 236, p. 420-428, 2002.

DONG, H.B.; LEE, P.D. Simulation of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al–Cu alloys. **Acta Materialia**, n.53, p.659 – 668, 2005.

DOBRZANSKI, L.A. et al. Effect of cooling rate on the solidification behavior of AC AlSi7Cu2 alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, n.191, p.317–320, 2007.

DREVET, B. H. et al. Solidification of aluminium-lithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection. **Journal of Crystal Growth**, n.218, p.419-433, 2000.

EDVANDERSSON, T.; FREDIKSSON, H.; SVENSSON, I. A Study of the Solidification Process in Low-Carbon Manganese Steels. **Metals Science**, p. 298-306, 1976.

FLEMINGS, M.C. Solidification Processing. New York: Mc Graw Hill, 1974.

FLOOD, S.C.; HUNT, J.D. Columnar and equiaxed growth I. A model of a columnar front with a temperature dependent velocity. **Journal of Crystal Growth**, n.82, p.543-551, (1987A).

FLOOD, S.C.; HUNT, J.D. Columnar and equiaxed growth II. Equiaxed growth ahead of a columnar front. **Journal of Crystal Growth**, n.82, p.552-560, (1987B).

FENG, J. et al. Primary cellular/dendritic spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification. Journal of Crystal Growth, v.197, 1999, p.393-395.

FERREIRA, I.L. et al. Microstructural development in a ternary Al–Cu–Si alloy during transient solidification. [s.l.:s.n.], 2008.

FERREIRA, I. L. et al. Influences of solute content, melt superheat and growth direction on the transient metal/mold interfacial heat transfer coefficient during solidification of Sn–Pb alloys. **Materials Chemistry and Physics**. v.111, p.444–454, 2008.

GARCIA, A.; PRATES, M. Mathematical Model For The Unidirectional Solidification of Metals I: Cooled Molds. **Metallurgical Transactions**, v.98, p.449-453, 1978.

GARCIA, A. Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. **Projeções**, n.23, p.13-32, 2005.

GARCIA, A. Solidificação: Fundamentos e Aplicações. Campinas,SP: Editora da Unicamp, 2007.

GOULART, P. R. Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas. Tese (Doutorado)- Universidade de Campinas, Campinas, 2010.

GOULART, P. R. et al. Mechanical properties as a function of microstructure and solidification thermal variables of Al-Si castings. **Materials Science and Engineering A**, v. 421, p. 245-253, 2006.

GALENKO, P.K. et al. Herlach. Dendritic solidification and fragmentation in undercooled Ni– Zr alloys. **Materials Science and Engineering A**, n.449–451, p.649–653, 2007.

GANDIN, C.A.; ESHELMAN, M.; TRIVEDI, R.; Orientation Dependence of Primary Dendrite Spacing. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, p. 2727-2739, 1996.

GANDIN, C.A. et al. Experimental and numerical modeling of equiaxed solidification in metallic alloys. Acta Materialia, n.56, p.3023 – 3035, 2008.

GRIFFITHS, W. D. Modelled heat transfer coefficients for Al-7wt%Si alloy castings unidirectionally solidified horizontally and vertically downwards. **Materials Science and Technology**. v.16, p.255-260, 2000.

GÜNDÜZ M.; ÇARDILI, E. Directional solidification of aluminium-copper alloys. **Materials** Science and Engineering A, v. 327, 2002, p. 167-185.

HITCHCOCK, H.; WANG, Y.; FAN, Z. Secondary solidification behaviour of the Al–Si–Mg alloy prepared by the rheo-diecasting process. **Acta Materialia**, n. 55, p.1589–1598, 2007.

HUNT, J. D. Keynote Address: Cellular and primary dendrite spacings, International conference on solidification and casting of metals. London, **Metals Society**, 1979, p.3-9.

HUNT, J. D. Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutetic. **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 75-83, 1984.

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

HWANG, J. C. et al. Measurement of heat transfer coefficient at metal/mold interface during casting. **American Foundry Society Transactions**, v.102, p.877–883, 1994.

HALLAM, C. P.; GRIFFITHS, W. D. A model of the interfacial heat-transfer coefficient for the aluminum gravity die-casting process. **Metallurgical Materials Transactions**. v.35, p.721–733, 2004.

HENZEL, F.R. Transactions of the Metallurgical Society AIME, v.124, p. 300, 1937.

JACKSON, K. A. et al. On the origin of the equiaxed zone in casting. **Transactions of the Metallurgical Society AIME**, v. 236, p. 149, 1966.

KAUERAUF, B. et al. Directional Cellular Growth of Succinonitrile-0,075wt% Acetone Bulk Samples part 2: Analysis of Cellular Pattern. **Journal of Crystal Growth**, v. 223, p. 277-284, 2001.

KIRKALDY, J. S.; LIU, L. X; KROUPA, A. Thin Film Forced Velocity Cells and Cellular/Dendrites - I. Experiments. Acta Metallurgica Materialia, v. 43, n. 8, p. 2891-2904, 1995.

KHAN, S. et al. Measurement of interface heat transfer coefficient LFC of A356 Al alloy. **American Foundry Society Transactions**. v.108, p.445–452, 2000.

KURZ, W.; FISHER, D. J. **Fundamentals of Solidification**. Switzerland: Trans Tech Public, 1984; 1986; 1989; 1992, p.85-90.

LAPIN, J. et al. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy. Scripta Materialia, v. 37, n. 1, 1997, p. 85-91.

LUDWIG, A.; WU, M. Modeling the columnar-to-equiaxed transition with a three-phase eulerian approach. Materials Science and Engineering A, n.413–414, p. 109–114, 2005.

LIAO, X. et al. Refining mechanism of the electric current pulse on the solidification structure of pure aluminum. Acta Materialia, n.55, p. 3103–3109, 2007.

LI, Xi, Y.; FAUTRELLE, Z. Ren. Influence of a high magnetic field on columnar dendrite growth during directional solidification. **Acta Materialia**, n.55, p. 5333–5347, 2007.

LIN, X. et al. History-dependent selection primary cellular/cendritic spacing during unidirectional solidification in aluminum alloys. **Acta Materialia**, v. 47, n. 11, 1999, p.3271-3280.

MORANDO, R. et al. The development of macrostruture in ingots of increasing size. **Metallurgical Trasactions**, v. 1, p. 1407-1412, 1970.

MAKKONEN, L. Spacing in solidification of dendritic arrays. Journal of Crystal Growth. v.208, 2000, p.772-778.

MCCARTNEY, D. G.; HUNT J. D. Measurements of cell and primary dendrite arm spacing in directionally solidified aluminium alloys, Acta Metallurgica, v. 29, 1981, p. 1851-1863.

Ma,D, Y. Li, S. C. Ng, H. Jones. Unidirectional Solidification of Zn-Rich Zn-Cu Peritectic Alloys - I. Microstructure Selection. Acta Materialia, n.48, p.419-431, 2000.

NISHIDA, Y; DROSTE, W; ENGLER, S. Air-gap formation process at the casting-mold interface and the heat transfer mechanism throught the gap. **Metallurgical Transactions B**.v.17, p.833-844, 1986.

MOUTINHO, D. J. C. Influência dos Parâmetros Térmicos de Solidificação na Transição Colunar/Equiaxial em Ligas do Sistema Sn-Pb Sob Condições Transitórias de Extração de Calor. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal do Pará, Belém,2007.

OHNO, A. The Solidification of Metals. Japan: Chijin Shokan, 1976.

OHNO, A. Formation mechanism of the equiaxed chill zone in ingots. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 10, p. 459, 1970.

OHNO, A.; MOTEGI, T.; SODA, H. Formation mechanism of equiaxed in cast metals. **Transactions of the Iron and Instute of Japan**, v. 11, p. 18, 1971.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. Dendritic structure in unidirectionally solidified aluminum, tin, and zinc base binary alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 29, 1975, p. 137-146.

OHNO, A. Formation Mechanism of the Equiaxed Chill Zone in Ingots. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 10, p. 459, 1976.

O'DELL, S. P.; DING, G. L.; TEWARI, S. N. Cell/dendrite distribution directionally solidified hypoeutectic Pb-Sb alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 30A, 1999, p. 2159-2165.

OSÓRIO, W. R. R. et al. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. **Journal of Materials Processing Technology**, v.143/44, p.703 - 709, 2003.

ORDORICA, M. A. S.; RAPPAZ, M. Twinned dendrite growth in binary aluminum alloys. **Acta Materialia**, n.56, p.5708 – 5718, 2008.

PADILHA,A.F. Materiais, Ciência dos Materiais e Engenharia dos Materiais. **Metalurgia**-ABM,v.46,n-391,p.454-457,1990.

PERES, M. D. Desenvolvimento da Macroestrutura e Microestrutura na Solidificação Unidirecional Transitória de Ligas Al-Si. Tese (Doutorado)- Universidade de Campinas, Campinas, 2005.

PERES, M. D.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Macrostructural and Microstructural Development in Al–Si Alloys Directionally Solidified Under Unsteady-State Conditions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 381, p.168, 2004.

QUARESMA, J. M. V.; SANTOS, C. A.; GARCIA, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings and mechanical properties. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 31A, 2000, p.3167-3178.

REED-HILL, R.E. **Príncipios de Metalurgia Física**. México: Cia Editorial Continental, S.A, 1974/1992.

RERKO, R.S.; GROH III, H. C.; BECKERMANN, C. Effect of melt convection and solid transport on macrosegregation and grain structure in equiaxed Al-Cu alloys. **Materials Science and Engineering A**, n. 347, p.186-197, 2003.

RIOS, C. T.; CARAM, R. Primary dendrite spacing as a function of directional solidification parameters in an Al-Si-Cu. **Journal of Crystal Growth**, v. 174, 1997, p. 65-69.

ROBERT, M. H. Refino de estruturas de alumínio pela adição de nióbio, zircônio e titânio via sais halogenados, e implicações nas suas proriedades mecânicas e elétricas. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica)- Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade de Campinas, 1983.

ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Cellular/Dendritic Transition During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 347, p. 59-69, 2003A.

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

ROCHA, O. F. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A.; Heat Flow Parameters Affecting Dendrite Spacings During Unsteady State Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.34A, p. 995-1006, 2003B.

ROSA, D.M. et al. Cellular growth during transient directional solidification of Pb-Sb alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, p. 227- 238, 2006.

ROSA, D. M. et al. Cellular/dendritic transition and microstructure evolution during transient directional solidification of Pb-Sb alloys. **Metallurgical and Materials Transactions**, n. 39A, p.2161-2174, 2008.

SÁ, F. et al. The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-State Directional Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys. **Materials Science Engineering A**, v. 373, p. 131-138, 2004.

SAHIN, H. M. et al. Determination of unidirectional heat transfer coefficient during unsteadystate solidification at metal casting–chill interface. **Energy Conversion & Management.** v.47, p.19–34, 2006.

SANTOS, C. A.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A. Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings. Journal of Alloys and Compounds, v.319, p.174–186, 2001.

SANTOS, R. G. Transformações de Fases em Materiais Metálicos. Campinas, SP: Unicamp, 2006.

SHACKELFORD, J. F. Materials Science for Engineers. New Jersey: Prentice Haal Inc., 1999.

SILVA, José Nazareno Santos da. **Projeto, Construção e Aferição de um Dispositivo de Solidificação Unidirecional Horizontal Refrigerado a Água**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Pará, Belém, 2007.

SIQUEIRA, C. A; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Solidification Thermal Parameters Affecting the Columnar- Equiaxed Transition. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 33, p. 2107-2118, 2002.

SIQUEIRA, C.A. CHEUNG, N. GARCIA. A. The columnar to equiaxed transition during solidification of Sn–Pb alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, n.351, p. 126–134, 2003.

SPINELLI J.E; FERREIRA, I.L.; GARCIA, A. Influence of Melt Convection on the Columnar to Equiaxed Tansition and Microstructure of Downwarrd Unsteady-State Directionally Solidified Sn-Pb Alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v 384, p 217-226, 2004 A.

SPITTLE, J. A.; LLOYD, D. M.; Dendrite Arm Spacing in Hypoeutectic Pb-Sb Alloys Directionally Solidified Under Steady and Non-steady Conditions. **Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals**, p. 15-20, 1979.

SILVA, J. N. et al. The colunnar to equiaxed transition during the horizontal directional solidification of Sn-Pb alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2009, v.478, pp.358-366.

SILVA, J.N. et al. Efeito da Convecção Termosolutal nos Espaçamentos de Braços Dendríticos Secundários da Liga Sn-15%Pb Durante a Solidificação Unidirecional Horizontal. XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT, 2008, Porto de Galinhas-PE.

SOUTHIN, R. T. Nucleation of the equiaxed zone in cast metals. Transactions of the Metallurgical Society AIME, v. 239, p. 220, 1967.

STURZ, L. et al. Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary Al alloys. **Materials Science and Engineering A**, n.413–414, p.379–383, 2005.

TEWARI, S. N.; CHOPRA, M. A. Break-down of a Planar Liquid-Solid Interface During Directional Solidification; Influence of Convection. Journal of Crystal Growth, v. 118, p. 183-192, 1992.

TIEDJE, N.; HANSEN, P. N.; PEDERSEN, A. S. Modeling of primary and secondary dendrites in a Cu-6 wt pct Sn alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, 1996, p.4084-4093.160

TRIVEDI, R.; Interdendritic Spacings. A Comparison of Theory and Experiment. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 15A, n. 6, p. 977-982, 1984.

TRIVEDI, R. et al. Microstructure development in the directionally solidified Al-4.0 wt% Cu alloy system. Science and Technology of Advanced Materials 2, 2001, p.309-320.

VENKATESAN, A.; GOPINATH, V.M.; RAJADURAI, A. Simulation of casting solidification and its grain structure prediction using FEM. Journal of Materials Processing Technology, n.168, 2005, p.10–15.

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

WANG,C.Y.; BECKERMANN,C. Prediction of columnar to equiaxed transition during diffusion-controlled dendritic alloy solidification. **Metallurgical and Materials Transactions A**, n.25A, 1994, p.1081-1093

WANG, C.Y.; BECKERMANN C. Equiaxed Dentritic Solidification with Convection. **Metallurgical Transactions**, v. 27 A, p. 2754-2792, 1996.

WARREN, J. A.; LANGER, J. S. Prediction of dendritic spacings in a directionalsolidification experiment. **Physical Review A**, v. 47, n. 4, 1993, p. 2702-2712.
YOUNG, K. P.; KIRKWOOD, D. H. The Dendrite Arm Spacing of Aluminium-Cooper Alloys Solidified under Steady-State Conditions. **Metallurgical Transactions**, v. p. 871-878, 1975.

YU, L. et al. Cellular/Dendritic Array Morphology During Directional Solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb Alloy. **Metallurgical and Materials Transaction A**, v. 30A, 1999, p.2463-2471.

Y. SU. et al. Researches on lamellar structures in the unidirectional solidified Zn–2 wt%Cu peritectic alloy. **Materials Letters**, n.58, 2004, p.2670–2674.

ZIV, I. Weinberg.F. The columnar-to-equiaxed transition in AI 3pct Cu. **Metallurgical Transactions B**, v.20B, 1989, p.731–734.

ZHANG,C. Microstructure and microsegregation in directionally solidified Mg-4Al alloy. **Intermetallics**, n.15, 2007, p.1395-1400.