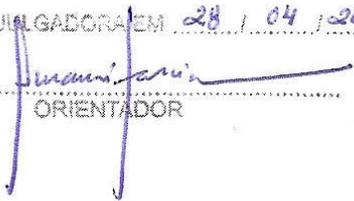


ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR MARIA ADRINA PAIXÃO DE
SOUZA DA SILVA..... E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28 / 04 / 2011


.....
ORIENTADOR

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

Maria Adrina Paixão de Souza da Silva

**Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas
Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In**

Campinas, 2011

Maria Adrina Paixão de Souza da Silva

Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In

Tese apresentada ao Curso de Doutorado da
Faculdade de Engenharia Mecânica da
Universidade Estadual de Campinas, como
requisito para a obtenção do título de Doutor
em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Engenharia de Materiais e Processos de Fabricação
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia

Campinas

2011

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

Si38s Silva, Maria Adrina Paixão de Souza da
Solidificação transitória de ligas dos sistemas monotéticos
Al-Bi, Al-Pb e Al-In / Maria Adrina Paixão de Souza da Silva –
Campinas, SP: [s.n.], 2011.

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

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Ligas de alumínio.
4. Convecção. I. Garcia, Amauri. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Transient solidification of alloys of the monotectic Al-Bi, Al-Pb
and Al-In systems

Palavras-chave em Inglês: Solidification, Microstructure, Aluminium alloys,
Convection

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, Célia Marina de Alvarenga
Freire, José Eduardo Spinelli, Otávio Fernandes Lima da Rocha

Data da defesa: 28-04-2011

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

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

TESE DE DOUTORADO

**Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas
Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In**

Autora: **Maria Adrina Paixão de Souza da Silva**

Orientador: **Dr. Amauri Garcia**

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



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



Prof. Dr. Maria Clara Filippini Ierardi
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP



Prof. Dr. José Eduardo Spinelli
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR



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

Campinas, 28 de abril de 2011

Dedico este trabalho primeiramente a **Deus**, pelo dom da vida,

aos meus pais,

Alberto Plácido Passos da Silva e Wanda Maria Paixão de Sousa,

por todos os ensinamentos e apoio incondicional,

ao meu marido e aos meus filhos,

Estillac Lins Maciel Borges Filho, Bernardo Paixão da Silva Borges e Estrela Maria Paixão da Silva Borges,

pela compreensão, carinho e força que me deram em todos os momentos,

à minha irmã,

Adriana Maria Paixão de Sousa da Silva,

pela melhor amizade, que supera tudo.

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida;

Aos meus queridos pais e avós, pelo amor, pelo carinho, pelo incentivo e pelo exemplo que me deram;

Aos meus grandes amores Estillac, Bernardo e Estrela por todo o amor, paciência, companheirismo e força que me deram quando tudo parecia impossível;

À minha irmã perfeita, pela grande amizade, companhia constante e cumplicidade;

À minha bela e unida família: tios, tias, primos, primas e afilhado por todo o amor e força que me deram durante toda essa jornada;

Ao professor Dr. Amauri Garcia, por ter me dado a oportunidade de trabalhar no GPS, pelo seu incentivo, dedicação, paciência e compreensão nos difíceis momentos que enfrentei durante essa jornada;

Aos companheiros do Grupo de Pesquisa em Solidificação: Daniel J. C. Moutinho, Elisângela dos Santos Meza, Felipe Bertelli, Leandro César de Lorena Peixoto, Leonardo Richeli Garcia, Laércio Gouvêa Gomes, Crystopher Cardoso de Brito, aos que já foram pós-graduandos e hoje atuam como pesquisadores do grupo pela troca de idéias, conhecimentos, momentos de descontração, sugestões e observações valiosas e especialmente aos meus parceiros e grandes amigos Pedro Roberto Goulart e Emmanuelle Sá Freitas pela imensa ajuda, paciência e, sobretudo, amizade, que espero preservar para sempre;

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica, em especial a Claudenete Vieira Leal e Geraldo Paladine Salustiano, pela imensa ajuda técnica e aos professores Rubens Caram Jr. e Cecília Amélia Carvalho Zavaglia pela prestatividade em ceder seus equipamentos para a realização das análises;

Aos pesquisadores que me deram suporte na França, Nathalie Mangelinck-Noël e Bernard Billia pelo apoio, incentivo à pesquisa e amizade que vêm demonstrando até hoje;

Ao CNPq, à FAPESP e à UNICAMP; e

A todas as pessoas que rezaram e torceram por mim em todos os momentos da minha vida, em especial na realização deste trabalho, muito obrigada!

“Você ganha força, coragem e confiança através de cada experiência em que você realmente para e encara o medo de frente.”
(Eleanor Roosevelt)

“Pedras no caminho? Guardo todas, um dia vou construir um castelo...”
(Fernando Pessoa)

Resumo

SILVA, Maria Adrina Paixão de Souza, *Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2011. 145p. Tese (Doutorado).

Ligas de alumínio dispersas com bismuto, chumbo e índio apresentam aplicações promissoras em componentes automotivos resistentes ao desgaste. Essas dispersões de elementos de baixa temperatura de fusão diminuem a dureza e escoam facilmente em condições de deslizamento, resultando em um comportamento tribológico favorável. Muitos estudos têm sido realizados a fim de melhor compreender as distintas morfologias obtidas pela reação monotética. Algumas pesquisas assumem que a evolução do espaçamento interfásico (λ) nas ligas monotéticas ou obedece à clássica relação utilizada para eutéticos: $\lambda^2 v = C$, ou ainda a relação de crescimento dendrítico $\lambda \cdot v^a \cdot G^b = C$, onde v é a velocidade de solidificação e C uma constante para ambos os casos, G é o gradiente de temperatura e a e b são constantes. Tais estudos utilizaram fornos de aquecimento à resistência do tipo Bridgman para produzir a solidificação direcional de ligas monotéticas. Existe uma falta de estudos consistentes no desenvolvimento microestrutural de ligas monotéticas durante condições de fluxo de calor transitório, que são de importância primordial, uma vez que esse tipo de fluxo de calor engloba a maioria dos processos industriais de solidificação. No presente estudo, foram realizados experimentos de solidificação unidirecional em regime não-estacionário com as ligas hipomonotéticas Al-0,9%Pb e Al-5,5%In, com a liga monotética Al-1,2%Pb e com as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi, Al-7,0%Bi e Al-2,1%Pb, além da análise da macrossegregação da liga monotética Al-3,2%Bi. Os parâmetros térmicos como velocidades de crescimento, taxas de resfriamento e gradientes térmicos foram determinados experimentalmente por curvas de resfriamento adquiridas ao longo do comprimento do lingote. A evolução microestrutural foi caracterizada por técnicas metalográficas e os espaçamentos foram correlacionados com os parâmetros térmicos de solidificação. Verificou-se que a lei de crescimento $\lambda^2 v = C$ é válida apenas para os casos onde há a ocorrência de partículas de soluto dispersas irregularmente na matriz e que esta lei não se aplicou nos casos onde foi observado uma frente monotética celular e morfologia de fibras e cordões de pérolas. Já a lei $\lambda \cdot v^a \cdot G^b = C$ se mostrou aplicável em todos os casos ascendentes. O aumento do teor de soluto das ligas e o fluxo convectivo induzido provocaram mudanças nas morfologias das fases, na magnitude dos espaçamentos interfásicos e nos diâmetros das partículas.

Palavras-Chave: Solidificação direcional transitória; Sistemas monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In; Convecção no líquido; Macrossegregação.

Abstract

SILVA, Maria Adrina Paixão de Souza, *Transient Solidification of Alloys of the Monotectic Al-Bi, Al-Pb and Al-In Systems*, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Brazil, 2011. 145p. Thesis (PhD Degree).

Aluminium alloys dispersed with bismuth, lead and indium show promising applications in wear-resistant automotive components. Such dispersions of low melting temperature elements decrease hardness and flow easily under sliding conditions, resulting in favorable tribological behavior. Much research has been devoted in order to better comprehend the distinct morphologies obtained by monotectic reactions. Some researches assume that the interphase spacing evolution in monotectic alloys follows the classical relationship used for eutectics: $\lambda^2 v = C$, or the dendritic growth relationship $\lambda v^a G^b = C$, where v is the solidification velocity and C a constant value for both cases, G is the thermal gradient and a and b are constants. Such studies have used Bridgman-type hot-resistance furnaces to produce the directionally solidified monotectic samples. There is a lack of consistent studies on the microstructural development of monotectic alloys during transient heat flow conditions, which are of prime importance since this class of heat flow encompasses the majority of solidification industrial processes. In the present study, directional unsteady-state solidification experiments were carried out with hypomonotectic Al-0.9wt%Pb and Al-5.5wt%In, monotectic Al-1.2wt%Pb and hypermonotectic Al-5.0wt%Bi, Al-7.0wt%Bi and Al-2.1wt%Pb alloys, besides the macrosegregation analysis of the monotectic Al-3.2wt%Bi alloy. Thermal parameters such as the growth rate, cooling rate and thermal gradient were experimentally determined by cooling curves recorded along the casting length. The microstructural evolution was characterized by metallography and the spacings were correlated with the thermal parameters. It is shown that the $\lambda^2 v = C$ growth law is valid only for the cases where there is a morphology of solute particles irregularly arranged in the matrix and it is not applied on the cases where a cellular monotectic front or fibers and strings of pearls morphologies were observed. On the other hand, $\lambda v^a G^b = C$ law seems to be able to characterize all the upward cases. The increase in the alloy solute content and induced convective flow affected the morphologies of the resulting phases, the magnitude of the interphase spacing and the diameters of the solute-rich particles.

Keywords: Unsteady-state directional solidification; Al-Bi, Al-Pb and Al-In monotectic systems; Melt convection; Macrosegregation.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1. Representação de um diagrama de fases com transformação monotética (Garcia, 2007).	8
Figura 2.2. Microestrutura de alumínio poroso produzido através do ataque eletroquímico da liga Al-10%In solidificada unidirecionalmente (Yasuda et al., 2004).	10
Figura 2.3. Diagramas de fases (a) e (b) parciais e (c) completo do sistema Al-Bi (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995).	13
Figura 2.4. Diagramas de fases (a), (b) e (c) parciais e (d) completo do sistema Al-Pb (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995).	14
Figura 2.5. Diagramas de fases (a) parcial e (b) completo do sistema Al-In (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995).	15
Figura 2.6. Solidificação unidirecional vertical de uma liga monotética: deposição inicial da fase α (Garcia, 2007).	19
Figura 2.7. Nucleação do líquido L_2 dependente do balanço das tensões superficiais a) sem molhamento; b) molhamento parcial e c) molhamento total (Garcia, 2007).	19
Figura 2.8. Representação esquemática do crescimento unidirecional de uma liga monotética (Garcia, 2007).	20
Figura 2.9. Microestruturas transversais e longitudinais obtidas da solidificação unidirecional em regime estacionário da liga Al-10%In (em porcentagem atômica) para diferentes velocidades de crescimento e fluxo magnético impostos durante a solidificação, mostrando microestruturas fibrosa e globular (Yasuda et al., 2004).	21
Figura 2.10. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra (Garcia, 2007).	23

Figura 2.11. Microestruturas obtidas na solidificação direcional da liga monotética do sistema Al-Bi mostrando (a) fibras formadas pelo bismuto na reação monotética e (b) a fase rica em bismuto arranjada na forma de cordões de pérolas (Ratke e Müller, 2005).	27
Figura 2.12. a) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Ni-11,56%Pb (porcentagem atômica), mostrando a fase L_2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (Zheng et al., 2003) e b) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-17,5%In (porcentagem em massa), mostrando as partículas de In sendo incorporadas nos contornos de uma rede celular (Kamio et al., 1984).....	28
Figura 2.13. Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-3,2%Bi solidificada em regime transitório de extração de calor, mostrando a fase L_2 na forma de partículas dispostas irregularmente na matriz (Silva et al., 2009).....	28
Figura 2.14. Crescimento monotético estacionário para os casos a) Transparente análogo succinonitrila-7,5%glicerol, com frente de crescimento a $v = 0,22 \mu\text{m/s}$ e gradiente de temperatura $G = 7,3 \text{ K/mm}$ e b) Seção transversal do crescimento direcional da liga Al-3,4%Bi, $v = 2,5 \text{ m/s}$ e $G = 15 \text{ K/mm}$ (Grugel et al., 1984).....	33
Figura 2.15. Frente de crescimento não-estacionário da succinonitrila-20%etanol, mostrando a incorporação dos glóbulos de etanol, $v = 0,27 \mu\text{m/s}$ e $G = 4,8 \text{ K/mm}$ (Grugel et al., 1984).	34
Figura 2.16. Microestrutura da liga Al-17,5%In solidificada unidirecionalmente a uma velocidade de $4,4 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ (Kamio et al., 1984).....	37
Figura 2.17. Esquema de um sistema típico monotético. Abaixo da linha binodal de equilíbrio, uma linha de nucleação foi desenhada utilizando-se as propriedades termodinâmicas e termofísicas do sistema e um modelo de nucleação similar às teorias clássicas de nucleação homogênea (Ratke, 2005).	38
Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.....	49
Figura 3.2. (A) Balança digital, (B) cadinho de carboneto de silício e (C) forno elétrico tipo mufla.	50
Figura 3.3. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos.	52

Figura 3.4. Detalhes estruturais externos e internos do dispositivo de solidificação vertical descendente.	54
Figura 3.5. Componentes utilizados no experimento para a solidificação vertical descendente e esquema de montagem.	55
Figura 3.6. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação descendente.....	56
Figura 3.7. Representação esquemática do banco experimental do dispositivo de solidificação vertical descendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido.	57
Figura 3.8. Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água.	58
Figura 3.9. Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente.	59
Figura 3.10. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação ascendente.....	60
Figura 3.11. Vista de topo da lingoteira montada mostrando o posicionamento dos termopares.	60
Figura 3.12. Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido.	61
Figura 3.13. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas (Rocha, 2003).	66
Figura 3.14. Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura de uma liga solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais; e (d) cortes transversais (Rosa, 2007).	67

Figura 3.15. Esquemas representativos das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos, mostrando (a) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c (Rosa, 2007), (b) Seção longitudinal de uma estrutura monotética (partículas) para medição de λ e d e (c) Seção longitudinal de uma estrutura monotética (fibras e cordões de pérolas) para medição de λ .	70
Figura 3.16. Imagem da furadeira de mesa utilizada para retirada dos cavacos.	71
Figura 3.17. Brocas utilizadas para furação dos lingotes.	72
Figura 3.18. Secção longitudinal dos lingotes de Al-3,2%Bi ascendente e descendente após retirada dos cavacos.	72
Figura 4.1. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi, solidificadas na forma vertical ascendente.	75
Figura 4.2. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para as ligas Al-0,9%Pb solidificada nas formas (a) vertical ascendente e (b) vertical descendente, Al-1,2%Pb solidificada nas formas (c) vertical ascendente e (d) vertical descendente e (e) Al-2,1%Pb solidificada na forma vertical ascendente.	76
Figura 4.3. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-5,5%In solidificada na forma vertical ascendente.	77
Figura 4.4. Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição da interface metal/molde para as ligas hipermonotéticas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.	78
Figura 4.5. Taxa de resfriamento à frente da isoterma <i>liquidus</i> experimental em função da posição da interface metal/molde para as ligas hipermonotéticas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.	79
Figura 4.6. Gradiente de temperatura à frente da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição da interface metal/molde para as ligas hipermonotéticas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.	79

Figura 4.7. Velocidades de deslocamento (<i>liquidus</i> e monotética) em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) e (b) hipomonotética Al-0,9%Pb; (c) e (d) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente) e (e) Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.	81
Figura 4.8. Taxa de resfriamento à frente das linhas <i>liquidus</i> e monotética experimentais em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) e (b) hipomonotética Al-0,9%Pb; (c) e (d) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente) e (e) Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.	82
Figura 4.9. Gradiente de temperatura à frente das linhas <i>liquidus</i> e monotética em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) e (b) hipomonotética Al-0,9%Pb; (c) e (d) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente) e (e) Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.	83
Figura 4.10. Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.	84
Figura 4.11. Taxa de resfriamento à frente da isoterma <i>liquidus</i> experimental em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.	84
Figura 4.12. Gradiente de temperatura à frente da isoterma <i>liquidus</i> em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.	85
Figura 4.13. Velocidades de deslocamento (<i>liquidus</i> e monotética) em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) hipomonotética Al-0,9%Pb; e (b) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente. ...	86
Figura 4.14. Taxa de resfriamento à frente das linhas <i>liquidus</i> e monotética experimentais em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) hipomonotética Al-0,9%Pb; e (b) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente).	86

Figura 4.15. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-5,0%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.	88
Figura 4.16. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-7,0%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.	89
Figura 4.17. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-0,9%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.	90
Figura 4.18. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-0,9%Pb solidificada no dispositivo vertical descendente.	91
Figura 4.19. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-1,2%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.	92
Figura 4.20. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-1,2%Pb solidificada no dispositivo vertical descendente.	93
Figura 4.21. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.	94
Figura 4.22. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-5,5%In solidificada no dispositivo vertical ascendente.	95
Figura 4.23. Microestrutura transversal da liga Al-0,9%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.	96
Figura 4.24. Microestrutura transversal e detalhe microestrutural da liga Al-5,5%In solidificada no dispositivo vertical ascendente.	96
Figura 4.25. Espaçamentos interfásicos em função da posição para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.	98
Figura 4.26. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.	99
Figura 4.27. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ para as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi e para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.	101

Figura 4.28. Diâmetro das partículas de Bi em função da velocidade de crescimento para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.....	102
Figura 4.29. Diâmetro das partículas de Bi em função da velocidade de crescimento para as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi e para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.....	103
Figura 4.30. Espaçamentos interfásicos em função da posição para as ligas (a) Al-0,9%Pb, (b) Al-1,2%Pb e (c) Al-2,1%Pb solidificadas na forma vertical ascendente.....	105
Figura 4.31. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-0,9%Pb solidificada na forma vertical ascendente.....	106
Figura 4.32. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga monotética Al-1,2%Pb solidificada na forma vertical ascendente.....	107
Figura 4.33. Evolução dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipermonotética Al-2,1%Pb solidificada na forma vertical ascendente.....	108
Figura 4.34. Evolução dos espaçamentos interfásicos (a) globulares e (b) fibrosos em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb, monotética Al-1,2%Pb e hipermonotética Al-2,1%Pb solidificadas na forma vertical ascendente.....	110
Figura 4.35. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb, monotética Al-1,2%Pb e hipermonotética Al-2,1%Pb solidificadas na forma vertical ascendente, apresentando estruturas de (a) partículas esféricas e (b) fibras e cordões de pérolas.....	111
Figura 4.36. Diâmetro das partículas de Pb em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical ascendente.....	112

Figura 4.37. Espaçamentos interfásicos em função (a) da velocidade de crescimento, (b) da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ e (c) diâmetro das partículas em função da velocidade de crescimento para as ligas monotéticas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.	113
Figura 4.38. Espaçamentos interfásicos em função da posição para as ligas (a) Al-0,9%Pb e (b) Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical descendente.	114
Figura 4.39. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-0,9%Pb solidificada na forma vertical descendente.	115
Figura 4.40. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga monotética Al-1,2%Pb solidificada na forma vertical descendente.	116
Figura 4.41. Evolução dos espaçamentos interfásicos (a) globulares e (b) fibrosos em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical descendente.	119
Figura 4.42. Diâmetro das partículas de Pb em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical descendente.	120
Figura 4.43. Espaçamentos interfásicos em função (a) da velocidade de crescimento e (b) diâmetro das partículas em função da velocidade de crescimento para as ligas monotéticas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical descendente.	121
Figura 4.44. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-5,5%In solidificadas na forma vertical ascendente.	122
Figura 4.45. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada na forma vertical ascendente.	123

Figura 4.46. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ para as ligas hipomonotética Al-5,5%In solidificadas na forma vertical ascendente, apresentando estruturas para (a) frente monotética celular e (b) partículas dispersas na matriz.	124
Figura 4.47. Diâmetro das partículas de In em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificadas na forma vertical ascendente.....	125
Figura 4.48. Perfil de concentração de Bi ao longo do lingote da liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.....	126
Figura 4.49. Perfil de concentração de Bi ao longo do lingote da liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical descendente.....	126
Figura 4.50. Microestruturas longitudinais de amostras (a) do topo (posição 5 mm) e (b) do fundo do lingote (posição 150 mm) da liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente.	127

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Energias interfaciais em alguns monotéticos (Derby e Favier, 1983).	30
Tabela 2.2. Valores para a constante C encontrados em diversos estudos.	31
Tabela 3.1. Resultados das análises químicas realizadas.	53
Tabela 3.2. Ensaios experimentais realizados com ligas do sistema Al-Bi, Al-Pb e Al-In.....	64

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

C	Composição	[% em peso]
C	Constante	[m ³ /s]
C _L ou c _L	Percentagem de soluto na fase líquida	[% em peso]
C _o	Concentração de soluto	[% em peso]
C _M ou c _m	Composição monotética	[% em peso]
c _S	Percentagem de soluto na fase sólida	[% em peso]
D	Diâmetro	[m]
G	Aceleração da gravidade	[m/s ²]
F _M	Força de Marangoni	Kg.m/s ²
G _L	Gradiente térmico frente à isoterma <i>liquidus</i>	[K/m]
G	Gradiente térmico	[K/m]
L	Líquido	[adimensional]
L ₁	Fase líquida	[adimensional]
L ₂	Fase líquida	[adimensional]
m _L	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[°C/%]
m _S	Inclinação da linha <i>solidus</i>	[°C/%]
P	Posição	[m]
R	Raio	[m]
R ²	Coefficiente de correlação	[adimensional]
S	Sólido	[adimensional]
\dot{T}	Taxa de resfriamento	[K/s]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
T _M	Temperatura monotética	[K]
T _N	Temperatura de nucleação	[K]
T _C	Temperatura consoluta ou crítica	[K]
T _e	Temperatura eutética	[K]
T _L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[K]
T _v	Temperatura de vazamento	[°C]
v _L	Velocidade de deslocamento da isoterma <i>liquidus</i>	[m/s]

V	Velocidade de solidificação de frente monotética	[m/s]
v_g	Velocidade de deslocamento	[m/s]
V	Voltagem	[V]

Letras Gregas

ΔT_v	Superaquecimento	[K]
α	Fase sólida	[adimensional]
B	Fase sólida	[adimensional]
λ	Espaçamento interfásico	[m]
λ_c	Espaçamento celular	[m]
M	Viscosidade	[N.s.m ⁻²]
ρ	Densidade	[kg/m ³]
σ	Tensão superficial/Energia Interfacial	[J/m ²]
θ	Ângulo de molhamento	[graus]

Superescritos

A	Constante	[adimensional]
B	Constante	[adimensional]

Subscritos

L	Líquido
M ou m	Monotético
S ou s	Sólido

Abreviações

Max.	Máximo
Min.	Mínimo
CFC	Cúbico de faces centradas
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica
LPM	Litros por minuto
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional

Siglas

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
FEM	<i>Faculdade de Engenharia Mecânica</i>
GPS	<i>Grupo de Pesquisa em Solidificação</i>
ISA	<i>Instrument Society of America</i>

Sumário

Introdução.....	1
Revisão Bibliográfica.....	6
Materiais e Métodos.....	48
Resultados e Discussões.....	74
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	129
Referências Bibliográficas.....	135

Capítulo 1

Introdução

1.1. Considerações Iniciais

As ligas monotéticas têm como característica determinante a solubilidade limitada no estado líquido. Algumas dessas ligas possuem especial importância, como as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e índio, utilizadas como componentes automotivos autolubrificantes (Ratke et al., 1995, Wang et al., 2003, Phanikumar et al., 2004). O bismuto, o chumbo e o índio dispersos na matriz de alumínio apresentam baixo ponto de fusão, o que reduz a dureza do material, porém melhoram o desempenho em serviço frente ao desgaste abrasivo, uma vez que podem fluir facilmente em condições de deslizamento. O somatório dessas características resulta em um comportamento tribológico favorável.

Das ligas para mancais utilizadas hoje na indústria automobilística, destaca-se o bronze com chumbo distribuído irregularmente. Os carros do futuro requerem um material de mancal com coeficientes de fricção e desgaste mais baixos, além de poder sustentar pressões dinâmicas mais altas comparadas às oferecidas pelas ligas bronze-chumbo (Ratke, 2005). Além disso, investigações recentes apontaram a possibilidade da fabricação de alumínio poroso com poros profundos utilizando-se ligas monotéticas e ataque eletroquímico, uma vez que com esse método

é possível produzir meios porosos anisotrópicos com tamanhos de poros entre 5 a 20 μm , menores do que os obtidos através de procedimentos clássicos para fabricação de materiais porosos (Yasuda et al., 2004, 2006).

As distintas morfologias dos sistemas monotéticos têm sido alvo de intensos estudos (Grugel e Hellawell, 1981, Grugel et al., 1984; Kamio et al., 1984; Derby e Favier, 1983; Calberg e Bergman, 1985; Kaukler et al., 1997; Yang et al., 2001; Ozawa et al., 2004; Ratke e Müller, 2005, Ratke, 2005; An et al., 2006; Silva et al., 2009 A, 2009 B, 2010; Li et al., 2009) durante as últimas décadas. Um dos parâmetros microestruturais normalmente investigado é o espaçamento interfásico, λ , sendo bastante comum a utilização da clássica relação para crescimento de sistemas eutéticos de Jackson e Hunt (Garcia, 2007; Stöcker e Ratke, 1999): $\lambda^2 v = C$ para representá-lo, ou ainda a relação de crescimento dendrítico proposta por Calberg e Bergman (1985), $\lambda \cdot v^a \cdot G^b = C$, onde v é a velocidade de solidificação e C uma constante para ambos os casos, G é o gradiente de temperatura e a e b são constantes. Não há uniformidade nos valores de C determinados experimentalmente nos diversos trabalhos que se propuseram a encontrar uma relação $\lambda \times v$. A imensa maioria destes estudos é baseada na utilização de dispositivos de solidificação do tipo Bridgman que impõe um regime estacionário de extração de calor. Por outro lado, nota-se a necessidade da caracterização de processos de solidificação de ligas monotéticas em condições transitórias, o que tende a aproximar as experiências da realidade industrial.

Os estudos de estruturas metalográficas foram impulsionados com o desenvolvimento da metalografia ótica assistida por controle computacional, e com o uso da microscopia eletrônica de varredura, permitindo a obtenção de resultados expressivos para compreensão de fenômenos antes pouco compreendidos. Ao se controlar, rigorosamente, o processo de solidificação, obter-se-ão materiais com propriedades controladas em faixas cada vez mais estreitas, e com esses melhores recursos metalográficos fica facilitado o estabelecimento de relações mais confiáveis entre microestrutura e propriedades.

Sabe-se que, uma vez fixada a composição de uma liga (C_0), a microestrutura bruta de solidificação e conseqüentemente as propriedades serão função das variáveis térmicas da solidificação, como velocidade de solidificação (v), gradiente térmico (G), taxa de resfriamento

(\dot{T}), que por sua vez determinarão o grau de super-resfriamento constitucional (SRC) (Garcia, 2007). Estas variáveis podem ser correlacionadas com aspectos quantitativos da microestrutura resultante, determinados pela metalografia quantitativa, ótica e eletrônica. Portanto, o processo de solidificação e as características do material a ser solidificado interferem diretamente na formação da macroestrutura e da microestrutura, o que determinará as propriedades do produto final. Ao contrário do que se acreditava, a conformação plástica dos lingotes não elimina necessariamente os eventuais defeitos provindos do processo de solidificação. Portanto, peças obtidas por processos de conformação plástica apresentam características mecânicas que dependem de aspectos intrínsecos de sua microestrutura de solidificação, como tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, lamelares ou fibrosos, e defeitos, como heterogeneidades de composição química, do tamanho e forma das inclusões e da formação e distribuição de porosidade (Quaresma, 2000).

Constata-se na literatura uma escassez de trabalhos científicos que enfatizem a solidificação de ligas monotéticas em condições transitórias de extração de calor, levando em consideração os efeitos do escoamento das partículas ricas em soluto no volume líquido remanescente, e correlacionando os parâmetros térmicos de solidificação medidos com as estruturas monotéticas obtidas. São também escassos os estudos que analisam a influência da direção de crescimento nos espaçamentos interfásicos e nas dimensões das partículas de bismuto, chumbo e índio. Neste sentido o Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, estabeleceu um programa de pesquisas tanto teóricas quanto experimentais, no qual se insere o presente trabalho, objetivando contribuir para a compreensão das interações entre variáveis térmicas da solidificação transitória e as estruturas geradas. Para tanto, dois dispositivos de solidificação unidirecional vêm sendo utilizados com configurações, vertical ascendente e descendente, para crescimento de estruturas de solidificação, a favor e contra a força gravitacional.

A utilização do dispositivo de solidificação ascendente, dependendo das características do soluto em relação ao solvente, permite a análise de situações de estabilidade do metal líquido, quando não ocorre movimento no líquido nem por diferenças de densidade provocadas por gradientes de temperatura nem por gradientes de concentração. A situação de crescimento no

sentido descendente, por sua vez, estabelece sempre condições de instabilidade induzidas por diferenças de temperatura. Em ambas as situações citadas, solutos mais densos ou menos densos rejeitados na interface de crescimento induzem correntes convectivas por decantação ou flutuação do líquido rico em soluto rejeitado. As estruturas brutas de solidificação resultantes destas condições de solidificação podem, depois da devida caracterização metalográfica, ser comparadas tanto com resultados obtidos para condições estacionárias de solidificação quanto com modelos de crescimento da literatura, os quais podem ser devidamente discutidos no que tange à sua aplicabilidade à solidificação transitória.

1.2. Objetivos

Considerando a importância das ligas monotéticas, particularmente em aplicações tribológicas, aliada à ausência de estudos de caracterização de monotéticos em condições de solidificação transitória e à importância de se estudar os efeitos da convecção no líquido causada tanto por gradientes de temperatura, quanto por gradientes de concentração nas estruturas monotéticas, o presente trabalho foi planejado com o objetivo de desenvolver análises experimentais de correlação entre parâmetros da microestrutura de ligas monotéticas e variáveis térmicas da solidificação transitória, para o que foram estabelecidas as seguintes metas:

1. Revisão crítica e atualizada da literatura no que diz respeito às técnicas de solidificação unidirecional desenvolvidas para regimes estacionário e transitório de fluxo de calor, à formação da microestrutura monotética, aos modelos de crescimento e à influência das correntes convectivas nas estruturas brutas de solidificação;

2. Realização de experimentos de solidificação unidirecional vertical descendente e ascendente em condições transitórias de extração de calor, utilizando dispositivos refrigerados à água e ligas dos sistemas monotéticos binários Al-Bi, Al-Pb e Al-In;

3. Caracterização experimental das microestruturas resultantes e quantificação dos parâmetros microestruturais - espaçamentos interfásicos e diâmetros das partículas ricas em soluto, através de técnicas metalográficas;

4. Determinação das variáveis térmicas da solidificação (v , G e \dot{T}) a partir dos registros térmicos experimentais da solidificação unidirecional em regime transitório de extração de calor;

5. Correlação dos parâmetros microestruturais experimentais com as variáveis térmicas de solidificação para as ligas dos sistemas Al-Bi, Al-Pb e Al-In e determinação de equações experimentais de crescimento;

6. Investigação da morfologia monotética predominante e verificação da aplicabilidade de relações de crescimento eutético e celular/dendrítico utilizadas para crescimento monotético;

7. Análise da influência do teor de soluto nos espaçamentos interfásicos e nos diâmetros das ligas Al-Bi e Al-Pb, solidificadas em regime transitório de extração de calor;

8. Comparação dos resultados experimentais obtidos para os parâmetros microestruturais das ligas estudadas com resultados já existentes para ligas monotéticas Al-Bi também solidificadas em condições transitórias de extração de calor;

9. Investigação dos efeitos da convecção no líquido na microestrutura de ligas do sistema monotético Al-Pb através da comparação entre resultados para solidificação vertical ascendente e os obtidos para a solidificação descendente;

10. Análise da macrossegregação de uma liga monotética solidificada nas formas vertical ascendente e descendente.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Sistemas Monotéticos Binários

2.1.1. Considerações Iniciais

Alguns diagramas de fases de sistemas metálicos que contém ligas de interesse em engenharia podem apresentar características de solubilidade limitada no estado líquido, os quais são chamados sistemas monotéticos. Esses sistemas formam um conjunto extenso de ligas, em que algumas delas possuem um conjunto de interessantes propriedades físicas e químicas, como as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e índio.

Em ligas que possuem essa peculiaridade, a reação monotética acontece quando um líquido de concentração M é resfriado através do patamar monotético T_m e o líquido de composição L_1 se decompõe em uma fase sólida α e uma fase líquida de composição L_2 , ou seja:



conforme pode ser observado no esquema de um sistema monotético simples da Figura 2.1 (Garcia, 2007). Os sistemas monotéticos se assemelham aos eutéticos, onde um líquido se decompõe em duas fases sólidas (Derby e Favier, 1983; Stöcker e Ratke, 1999).

O líquido homogêneo L_1 , ao atingir a composição monotética, transforma-se em uma fase sólida rica em A e líquido L_2 rico em B. As ligas monotéticas possuem características próprias, com os elementos A e B sendo praticamente insolúveis um no outro no estado sólido, e os líquidos L_1 e L_2 com densidades bastante diferentes. Há também a ocorrência de um amplo “*gap*” de miscibilidade no estado líquido no diagrama, nas ligas hipermonotéticas. Dessa maneira, não é nem um pouco fácil obter uma fundição homogênea de ligas desse sistema, com composições dentro do intervalo líquido imiscível de solidificação, acompanhada de densa segregação gravitacional antes do começo da solidificação monotética (He et al., 2008; Yang et al., 2001; Suh e Lee, 1995).

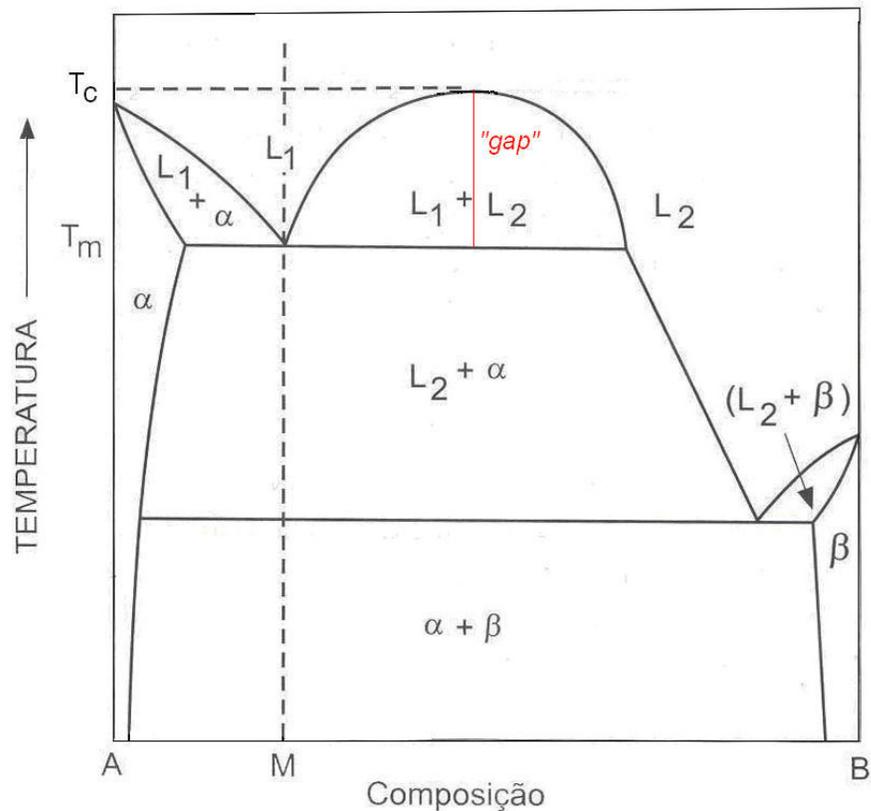


Figura 2.1. Representação de um diagrama de fases com transformação monotética (Garcia, 2007).

De acordo com Grugel e colaboradores (1984) é relevante levar-se em conta em sistemas constitucionais característicos em que a reação monotética ocorre, as seguintes considerações, observando-se a Figura 2.1:

- I. As formas das curvas de energia livre e composição para um “*gap*” de miscibilidade líquido e o ponto de fusão sólido mais alto, α , são tais que o patamar monotético avança ao longo de um amplo intervalo de composições e a composição monotética, M , se encontra próxima a α ; isso significa que a fração volumétrica da fase L_2 é geralmente baixa ($\leq 10\%$). Observa-se também que em alguns poucos casos em que a razão volumétrica é mais alta, como, por exemplo, na liga Cu-35%Pb, que a “Temperatura Consoluta ou Crítica”, T_c , não se encontra tão acima de T_m , embora o diagrama comparativo da liga Cu-Tl (cobre-tálio) seja uma exceção nesse respeito;

- II. Existe tipicamente um amplo intervalo de temperaturas entre o patamar monotético e a (usual) reação eutética terminal, $L_2 \leftrightarrow \alpha + \beta$ da Figura 2.1. O produto da reação monotética, então, permanece no campo $\alpha + L_2$ por longos períodos durante resfriamentos subseqüentes e são então suscetíveis a perturbações, modificando a estrutura em formação;

- III. Além dos dados do diagrama de fases, pode-se também apontar algumas diferenças importantes das ligas monotéticas no que diz respeito às energias de superfície relativas entre os metais base e os produtos das fases. Quando um produto das fases é um líquido, a interface L_1L_2 possuirá baixa energia de superfície e muito mais mobilidade do que as interfaces sólido-líquido. Além disso, não pode haver correlações cristalográficas entre os produtos das fases, como é comum em ligas eutéticas.

Recentemente, as ligas monotéticas atraíram atenção devido aos seus potenciais únicos de aplicações, incluindo materiais para mancais, catalisadores, ímãs permanentes e finas partículas supercondutoras, entre outras (Ran et al., 2006; Zhao et al., 2000; Zheng et al., 2003). Investigações recentes também apontaram a possibilidade da fabricação de alumínio poroso com poros profundos utilizando-se ligas monotéticas e ataque eletroquímico (Yasuda et al., 2004, 2006). Materiais porosos possuem grande potencial para aplicações práticas devido às suas características específicas, que incluem ampla área superficial com respeito ao seu volume, penetração de fluidos, habilidade de manter fluidos em seus poros e alta relação desgaste/peso.

Estruturas fibrosas alinhadas têm sido produzidas através da solidificação unidirecional de ligas monotéticas, e existem vantagens nessa estrutura: a primeira é a forma da fase minoritária (cilíndrica); a outra é que algumas ligas monotéticas como as ligas dos sistemas Al-Bi, Al-Pb e Al-In, por exemplo, são dúcteis e a estrutura solidificada pode ser modificada através de técnicas de deformação plástica. Se a fase fibrosa minoritária é removida da matriz, uma estrutura alinhada de poros profundos na matriz pode ser fabricada. Utilizando-se materiais monotéticos para a fabricação de poros, é possível produzir meios porosos anisotrópicos com tamanhos de

poros entre 5 a 20 μm . Esse tamanho é menor do que o obtido através de procedimentos clássicos para fabricação de materiais porosos (que varia de 50 a 100 μm) (Yasuda et al., 2004, 2006). A Figura 2.2 apresenta uma microestrutura de alumínio poroso produzido através do ataque eletroquímico da liga Al-10,0%In solidificada unidirecionalmente.

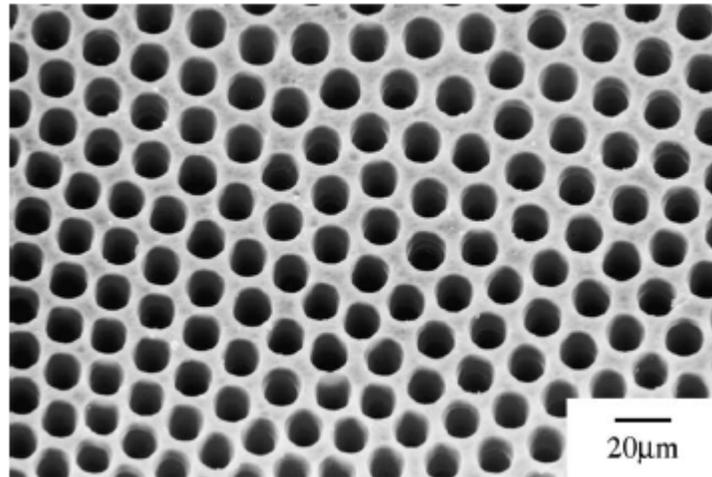


Figura 2.2. Microestrutura de alumínio poroso produzido através do ataque eletroquímico da liga Al-10%In solidificada unidirecionalmente (Yasuda et al., 2004).

Dentre as ligas monotéticas existentes, destacam-se as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e índio, que favorecem o comportamento tribológico e apresentam aplicações promissoras em componentes automotivos (Ran et al., 2006; Ratke et al., 1995, Wang e Wei, 2003). Tais dispersões de elementos de baixa temperatura de fusão diminuem a dureza e escoam facilmente em condições de deslizamento, resultando em um comportamento tribológico favorável (Phanikumar et al., 2004). Além disso, ligas como Al-Bi e Al-In são tidas como materiais úteis para a fabricação de leves supercondutores *in situ* (Yang et al., 2001).

2.1.2. Os Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In e os seus Diagramas de Fases

Conforme já mencionado anteriormente, as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e índio têm sido atualmente estudadas como candidatas potenciais para a produção de avançados mancais automotivos (Phanikumar et al., 2004). O material dos mancais é composto de uma matriz dura e tenaz, que sustenta a alta pressão da combustão, e de leves partículas uniformemente distribuídas que devem, principalmente, embutir partículas de sujeira e poeira decorrentes do uso dentro do motor. As ligas utilizadas hoje nos motores de carros são formadas de bronze com chumbo distribuído irregularmente. Os carros futuros requerem um material do mancal com um baixo coeficiente de atrito e também algo que possa sustentar altas pressões dinâmicas comparadas com as propriedades oferecidas pelas ligas bronze-chumbo (Ratke et al., 1995). Para esses futuros motores, as ligas monotéticas como as ligas dos sistemas Al-Bi, Al-Pb e Al-In se adequam perfeitamente, devido à compatibilidade de suas propriedades com as requeridas para essa aplicação. Apesar de que a cada ano a produção industrial tem encontrado alternativas para o uso do chumbo, inclusive com a proibição da utilização desse metal em muitos países, o baixo custo desse material aliado às suas excelentes propriedades tribológicas fazem com que este material ainda seja estudado e considerado como elemento de liga substituto das ligas existentes hoje utilizadas na fabricação de mancais automotivos e objetivo de estudos avaliando sua microestrutura e propriedades mecânicas (Ran et al., 2006; Zhao et al., 2000).

As ligas Al-Bi, Al-Pb e Al-In, cujos diagramas são apresentados nas Figura 2.3, 2.4 e 2.5 são materiais potenciais para a fabricação tanto de mancais automotivos quanto para a fabricação de supercondutores, como já foi mencionado (Yang et al., 2001). Os diagramas de fases são simples, envolvendo uma estrutura eutética, monotética e um gap de miscibilidade no líquido. Quando as ligas monotéticas desses sistemas são resfriadas da fase L_1 até a temperatura monotética (T_M), o líquido se decompõe em equilíbrio simultaneamente em uma fase sólida (α) composta de alumínio quase puro (a pequena depressão do ponto de fusão e a proximidade da composição monotética aos elementos puros sugerem que a solubilidade do alumínio no bismuto, chumbo e índio é virtualmente nula (ASM International, 2001)) e um líquido L_2 . Sabe-se, através de informações anteriores que para sistemas monotéticos existe um amplo intervalo de

temperaturas entre a linha monotética horizontal e a reação eutética terminal (em torno de 400 °C para a liga Al-Bi, 300 °C para a liga Al-Pb e 500 °C para a Al-In). Como consequência, o produto da reação monotética resulta no campo $\alpha + L_2$ para tempos relativamente longos durante resfriamentos subseqüentes, sendo susceptível a perturbações (Grugel et al., 1984). Os diagramas de fases parciais dos sistemas, também apresentados nas Figuras 2.3, 2.4 e 2.5 elucidam a descrição do que é a reação monotética. Esses diagramas (obtido pelos cálculos computacionais do Thermo-Calc (Sundman et al., 1995)) identificam as fases, temperaturas e composições que foram anteriormente mencionadas.

A imiscibilidade é observada no líquido abaixo de uma temperatura crítica (T_c) de 1037° C para o Al-Bi, 1427° C para o Al-Pb e 945° C para o Al-In, conforme também indicado nas Figuras 2.3, 2.4 e 2.5. As solubilidades sólidas nas soluções sólidas terminais são extremamente limitadas. Para o caso do Al-Bi, menos de 0,4% de Bi (romboédrico) se dissolve no Al (CFC) à temperatura monotética. Para o Al-Pb, a solubilidade sólida é da ordem de 0,15 a 0,20% de Pb (CFC) no Al (CFC), e para o Al-In, essa solubilidade é de aproximadamente 0,23% de In (tetragonal) no Al (CFC) (ASM International, 2001; Mondolfo, 1976; Murray, 1983).

Após todas as explicações sobre os sistemas monotéticos, observou-se que a transformação monotética, que envolve a nucleação simultânea e crescimento cooperativo de duas ou mais fases dentro de uma fase líquida, fornece uma intrigante e complicada transformação de fundamental interesse no estudo da solidificação.

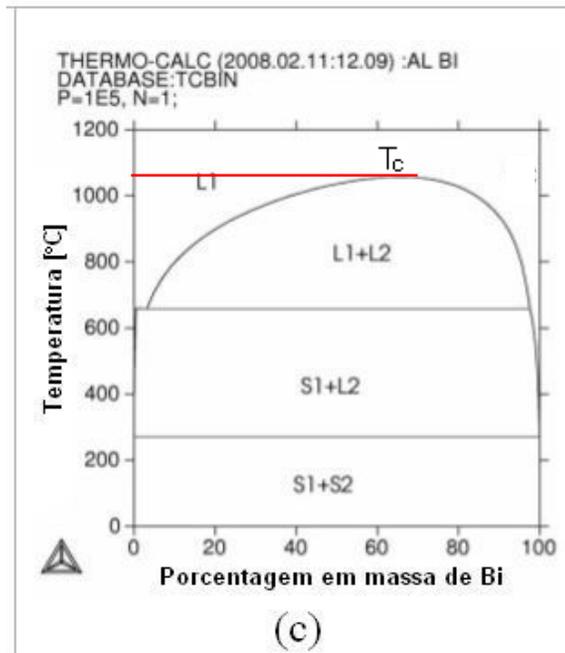
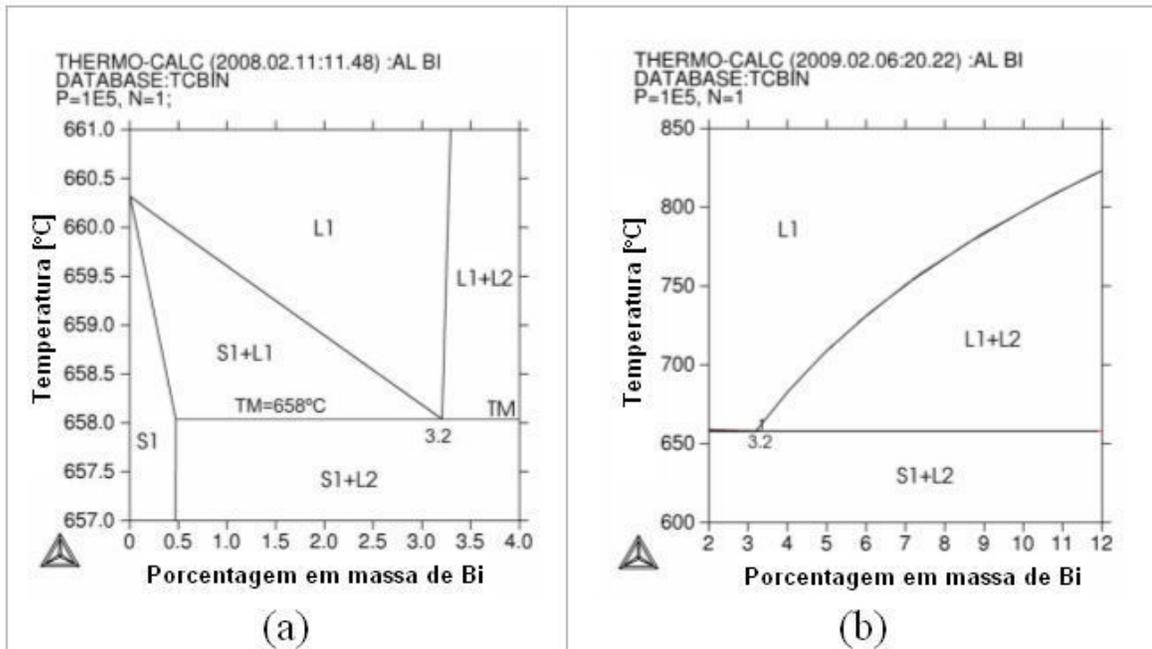


Figura 2.3. Diagramas de fases (a) e (b) parciais e (c) completo do sistema Al-Bi (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995).

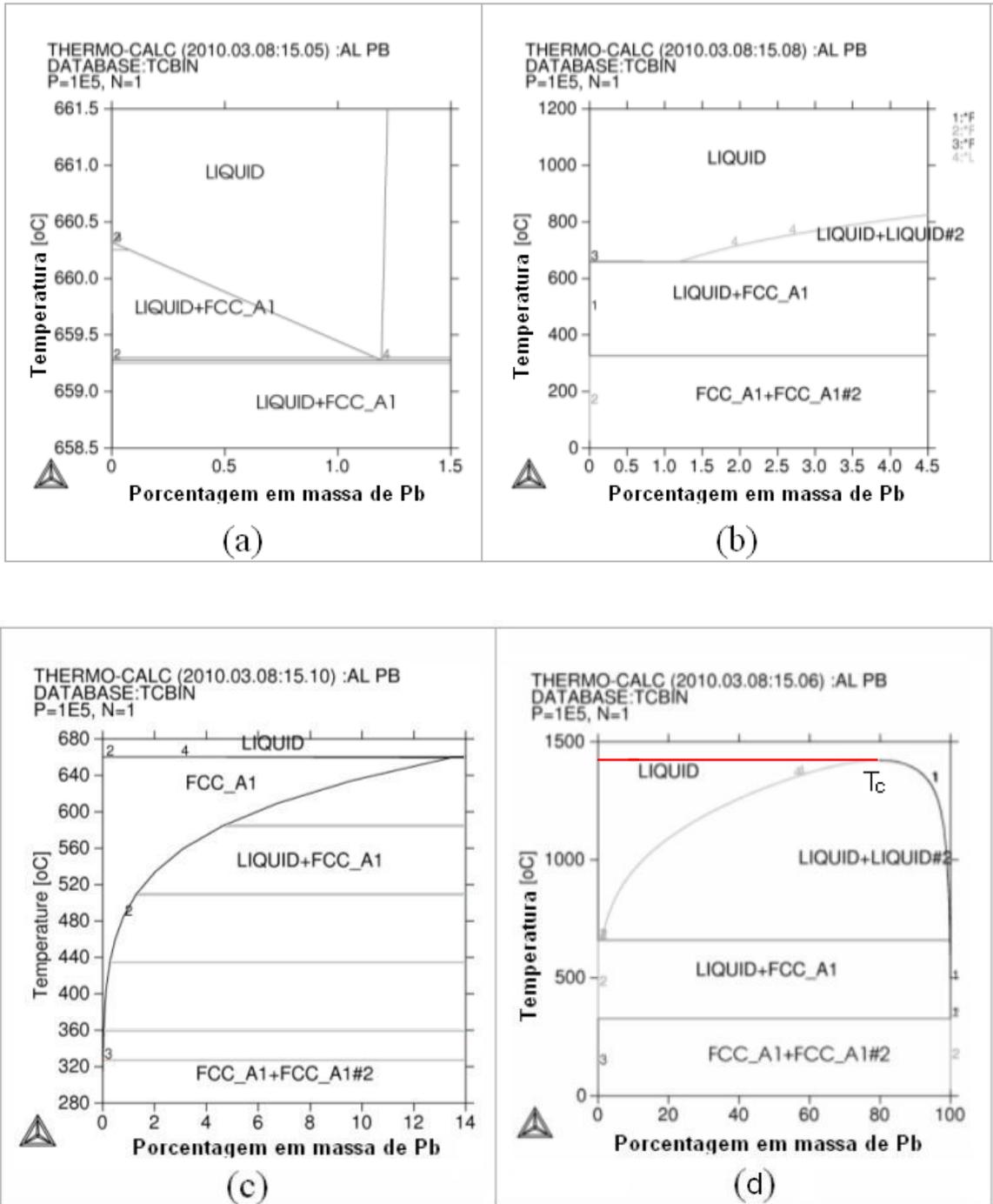


Figura 2.4. Diagramas de fases (a), (b) e (c) parciais e (d) completo do sistema Al-Pb (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995).

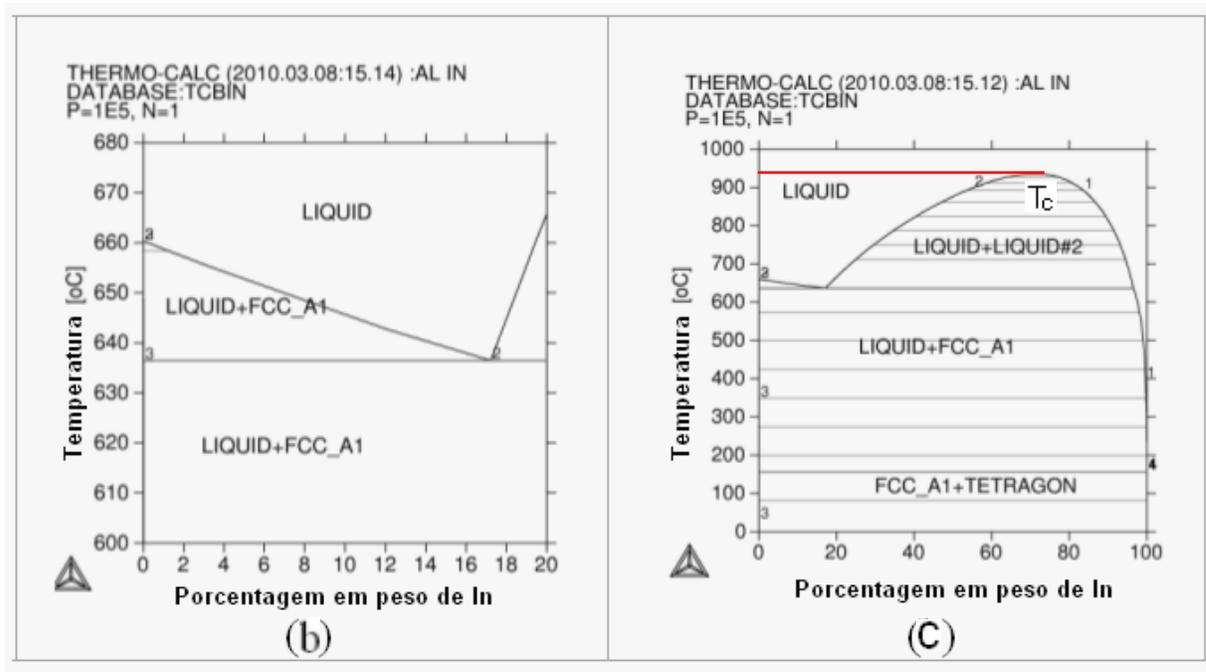


Figura 2.5. Diagramas de fases (a) parcial e (b) completo do sistema Al-In (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995).

2.2. Solidificação de Ligas Monotéticas

2.2.1. Considerações Iniciais

A reação monotética é semelhante à reação eutética (onde o líquido solidifica com a deposição de duas soluções sólidas, α e β , ou seja, $L \rightarrow \alpha + \beta$), exceto pelo fato de que uma das fases decorrente de reação é uma fase líquida. Aparentemente todo diagrama de fases monotético produz uma quantidade de fase sólida maior do que a fase líquida, o que significa que a maioria dos sistemas monotéticos produzirá uma microestrutura constituída de matriz contínua de fase sólida, na qual o líquido se encontra distribuído de forma descontínua, ficando isolado em bolsões dentro da matriz.

Acompanhando o resfriamento da liga de composição M apresentada na Figura 2.1, vê-se que acima de T_m é constituída de líquido homogêneo e, ao atingir o patamar monotético, a liga atinge o limite da região de coexistência de $\alpha + L_2$, e quando essas fases nucleiam passam a existir três fases presentes à temperatura T_m . Utilizando-se da regra das fases, observa-se que esta reação possui zero graus de liberdade, o que significa que a temperatura deve permanecer constante até que o líquido L_1 tenha se decomposto completamente em $\alpha + L_2$. A fase sólida se apresenta na forma de cristais dendríticos de α , e o líquido que a origina fica supersaturado em função da rejeição do componente B pela fase α . Se ocorrer a nucleação do líquido L_2 nas vizinhanças dos cristais de α e esse líquido for suficiente para envolver completamente o sólido, o crescimento desses cristais de α pode ser interrompido. Entretanto, isso vai depender da densidade de L_2 com relação a L_1 e também do grau de molhabilidade de L_2 sobre os cristais de α , que em geral não é elevado. Se o líquido L_2 atuar efetivamente como uma barreira ao crescimento, novos cristais de α são nucleados a partir do líquido L_1 e conseqüentemente também serão envolvidos por L_2 , e assim sucessivamente até que α e L_2 estejam presentes em quantidades previstas pela Regra da Alavanca. Com a continuidade do resfriamento, a produção de sólido α continuará a crescer até que se atinja o patamar eutético do diagrama da Figura 2.1, quando o líquido remanescente solidificará com composição eutética (Garcia, 2007).

2.2.2. Solidificação Direcional de Ligas Monotéticas

A seguir, serão apresentados os modelos que regem a solidificação de ligas monotéticas em regime estacionário:

Os produtos da reação monotética são distribuídos aleatoriamente na microestrutura formada, nos casos em que a solidificação não é controlada. No entanto, é possível conferir um padrão microestrutural geometricamente regular a uma liga monotética quando o resfriamento é realizado em condições de fluxo de calor estacionário.

Considere-se a mesma liga de composição M da Figura 2.1 solidificada direcionalmente na forma vertical e à velocidade constante. Quando a fonte de aquecimento é movida para cima ao longo da amostra, a temperatura de sua parte mais inferior cai rapidamente a T_m , dando condições para a formação do sólido α , a partir do líquido L_1 , conforme mostra o esquema da Figura 2.6. O líquido adjacente à interface sólido/líquido é enriquecido do componente B em função da rejeição de soluto e torna-se dessa forma supersaturado em relação ao líquido L_1 , e partículas de L_2 são nucleadas no sentido de aliviar essa saturação. As posições de nucleação dessas partículas vão depender das magnitudes das tensões superficiais σ_{α/L_1} , σ_{α/L_2} e σ_{L_1/L_2} , e a microestrutura resultante vai depender das relações entre essas energias interfaciais, da diferença de densidade entre os dois líquidos L_1 e L_2 e da velocidade de avanço da interface sólido/líquido.

Se a magnitude das tensões superficiais é tal que:

$$\sigma_{\alpha/L_2} < \sigma_{\alpha/L_1} + \sigma_{L_1/L_2} \quad (2.2)$$

a fase L_2 não terá condições de nuclear no substrato sólido (α) e conseqüentemente deverá nuclear dentro do líquido L_1 , conforme indicado na Figura 2.7 a). Se essas partículas nucleadas irão flutuar ou mover-se em sentido contrário ao do crescimento, dependerá da diferença de

densidade entre os dois líquidos, e a velocidade de seu deslocamento (v_g) é dada pela relação de Stokes:

$$v_g = \frac{2gr^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\mu_1} \quad (2.3)$$

onde r é o raio das partículas, ρ_1 e ρ_2 respectivamente as densidades dos líquidos L_1 e L_2 , μ_1 a viscosidade do líquido L_1 . Se v_g for maior do que a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido (v), as partículas têm condições de flutuar até o topo das amostras sem serem aprisionadas pela interface. Nessas condições a fase α vai sendo progressivamente depositada na parte mais baixa da amostra e a fase β será localizada na parte superior da amostra.

Outras alternativas de microestruturas de solidificação podem ser obtidas, se a velocidade da interface for maior do que v_g . Nesse caso, as partículas são forçadas a entrar em contato com a fase sólida α , e, com a continuidade do crescimento de α e a conseqüente rejeição de átomos do componente B que acompanha esse crescimento, as partículas vão ficando envolvidas por α e os átomos de B continuam a alimentar as partículas de L_2 que crescem de forma alongada na direção de crescimento, conforme mostram esquematicamente a Figura 2.8.

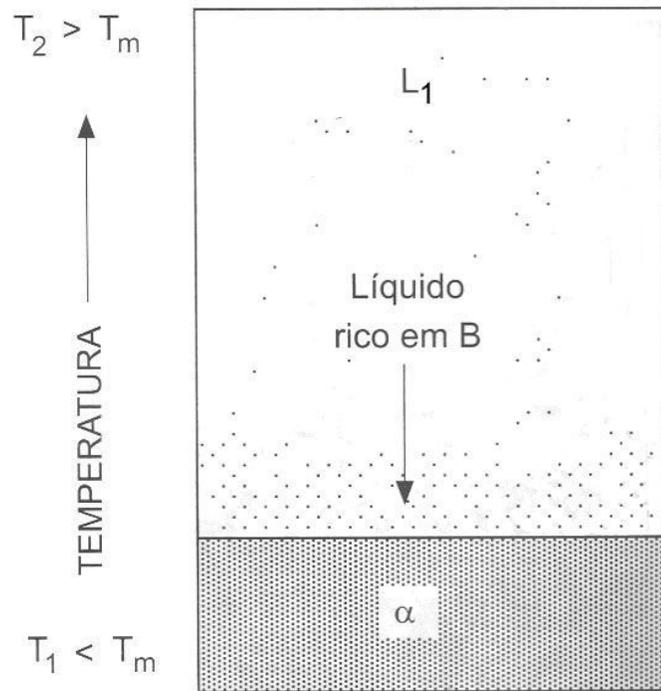


Figura 2.6. Solidificação unidirecional vertical de uma liga monotética: deposição inicial da fase α (Garcia, 2007).

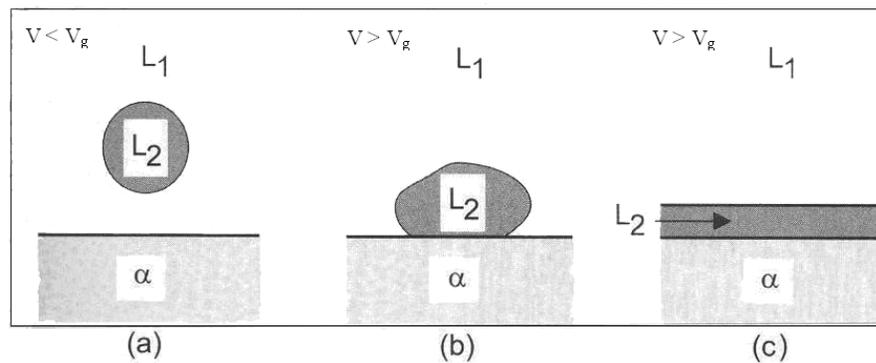


Figura 2.7. Nucleação do líquido L_2 dependente do balanço das tensões superficiais a) sem molhamento; b) molhamento parcial e c) molhamento total (Garcia, 2007).

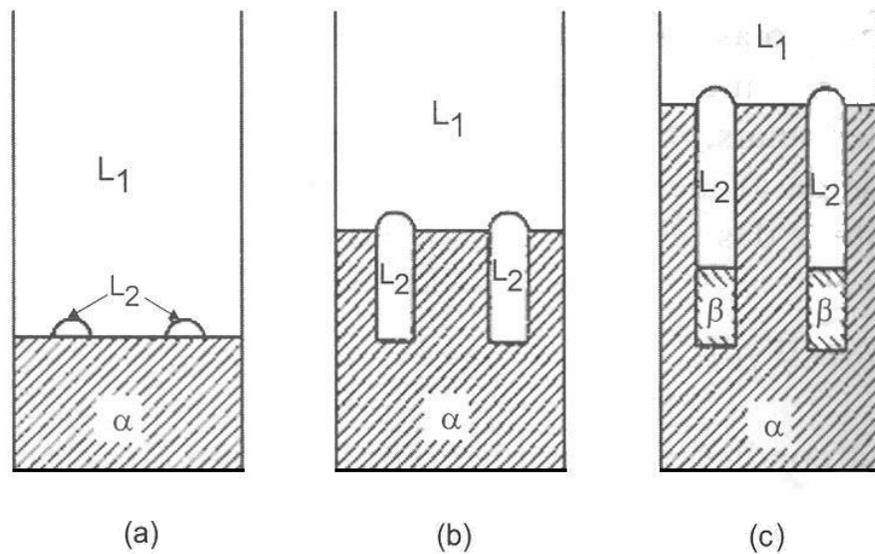


Figura 2.8. Representação esquemática do crescimento unidirecional de uma liga monotética (Garcia, 2007).

Com a continuidade do resfriamento desde a temperatura monotética até o patamar eutético, uma certa quantidade de α é formada a partir do líquido L_2 e se deposita sobre a fase α já existente na interface L_2/α , o que faz com que o raio dessas barras cilíndricas de L_2 diminua ao longo do resfriamento, até que finalmente L_2 solidifique completamente através da reação eutética. Em função das pequenas distâncias de difusão envolvidas dentro de cada barra cilíndrica de L_2 , os produtos da reação eutética separam-se completamente, com α sendo depositado sobre a fase α já existente e β se mantendo como fibra contínua (Garcia, 2007). De acordo com alguns autores (Chadwick, 1965; Derby e Favier, 1983; Grugel e Hellawell, 1981; Ratke e Muller, 2005; Yang et al., 2001), a distância entre os centros de fibras de β adjacentes (λ_m) tem a mesma dependência funcional com a velocidade de crescimento exibida no crescimento de eutéticos regulares, ou seja, $\lambda_m \propto v^{-a}$, onde $a \approx 1/2$. A Figura 2.9 apresenta a microestrutura do monotético alumínio-índio mostrando o crescimento de partículas e de fibras unidirecionais.

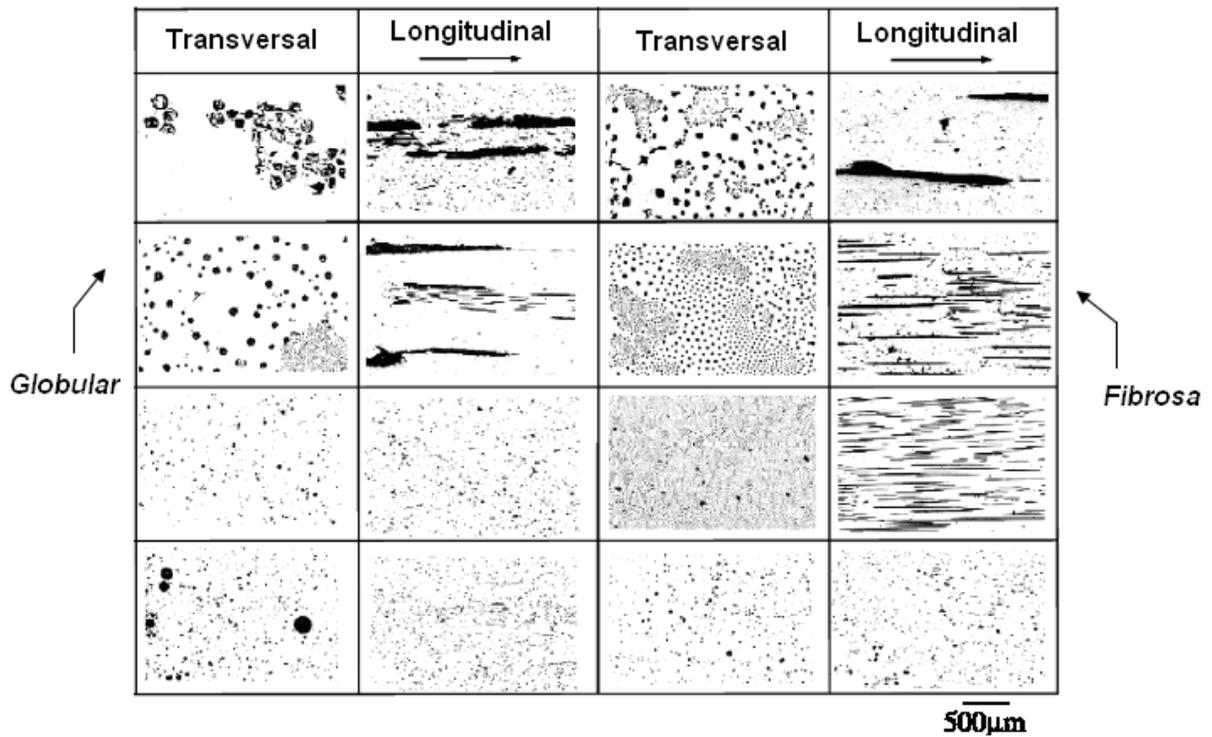


Figura 2.9. Microestruturas transversais e longitudinais obtidas da solidificação unidirecional em regime estacionário da liga Al-10%In (em porcentagem atômica) para diferentes velocidades de crescimento e fluxo magnético impostos durante a solidificação, mostrando microestruturas fibrosa e globular (Yasuda et al., 2004).

Uma microestrutura fibrosa também poderá ser obtida se a nucleação das partículas de L_2 se der na forma mostrada na Figura 2.7 b), e que é entendido se:

$$\sigma_{\alpha/L_2} = \sigma_{\alpha/L_1} + \sigma_{L_1/L_2} \cos \theta \quad (2.4)$$

onde θ é o ângulo de molhamento. Nesse caso, uma vez que L_2 tenha nucleado na interface sólido/líquido, os átomos de B rejeitados pelo crescimento de α difundem-se para a gota de L_2 , que cresce de forma alongada simultaneamente com a fase α e novamente uma estrutura fibrosa é obtida.

Se o ângulo de molhamento for zero, ou seja, ocorra afinidade físico-química total entre L_2 e α , que é o caso da seguinte relação entre as tensões superficiais:

$$\sigma_{\alpha/L_1} > \sigma_{\alpha/L_2} + \sigma_{L_1/L_2} \quad (2.5)$$

um filme de L_2 irá cobrir completamente a fase sólida α , conforme mostra a Figura 2.7 c). Nessas condições, o processo de solidificação prosseguirá provavelmente com o crescimento intermitente de α à frente da interface L_2/L_1 e terminando com o subsequente resfriamento do líquido L_2 até o patamar eutético (Garcia, 2007).

Idealmente, a descrição completa da solidificação incluiria análises de transferência de calor e massa com modelos de caracterização da macroestrutura e da microestrutura, permitindo assim responder a questões primordiais da influência de variáveis de processo na qualidade dos produtos gerados, objetivando-se alcançar a programação prévia da produção. A formação de poros durante a solidificação, o cálculo de contração, a morfologia homogênea da microestrutura, o controle da macroestrutura e finalmente toda a cinética envolvida no processo de solidificação representam alguns dos fatores influentes que podem ser analisados de forma mais aprofundada com a utilização de métodos matemáticos de análise da solidificação e de trabalhos experimentais devidamente instrumentados.

No aspecto experimental, a técnica da solidificação unidirecional tem sido bastante utilizada em estudos de caracterização de aspectos da macroestrutura, da microestrutura e de análise da segregação de soluto. Estes estudos podem ser divididos em duas categorias: aqueles que tratam da solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor e os que abordam a solidificação em regime transitório. Na primeira situação, o gradiente de temperatura, G , e a velocidade de crescimento, v , são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento, como nos experimentos com a técnica Bridgman/Stockbarger, ilustrada no esquema da Figura 2.10 (Garcia, 2007). Esta é uma técnica extremamente útil na determinação de relações quantitativas entre aspectos da microestrutura, como os espaçamentos interdendríticos e as variáveis térmicas da solidificação, já que permite analisar a influência de cada variável de

influência de forma independente, e permite um mapeamento experimental de parâmetros microestruturais em um espectro mais amplo da amostra solidificada. A grande maioria dos resultados experimentais de espaçamentos dendríticos e os correspondentes modelos teóricos de crescimento dendrítico existentes na literatura enquadram-se dentro desta categoria de análise (Rosa, 2007).

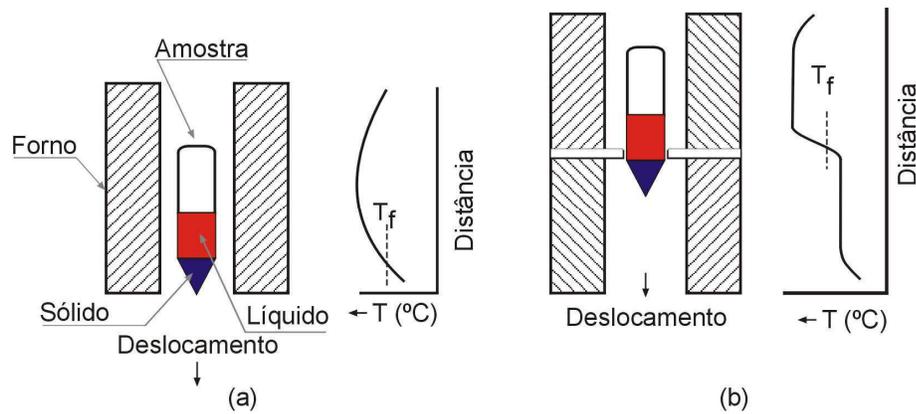


Figura 2.10. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra (Garcia, 2007).

Entretanto, a análise da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor é de fundamental importância, uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação. Nesta condição tanto o gradiente de temperatura quanto à velocidade de crescimento variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Na literatura são raros, por exemplo, os modelos teóricos de crescimento celular e dendrítico que são desenvolvidos especificamente para esta situação, e mesmo assim estes poucos modelos ou ainda não foram validados por resultados experimentais, ou foram comparados com resultados muito particularizados. Esta situação não permite ainda que se possa concluir sobre suas aplicabilidades a ligas metálicas de diversas composições químicas, e a uma faixa expressiva de situações térmicas de solidificação (Rosa, 2007).

Dados estes fatos, a solidificação em regime transitório de ligas fundidas tem sido o objeto de estudos extensivos (Goulart, 2010; Silva, 2008; Rosa, 2007; Spinelli, 2005; Rocha, 2003A, 2003B, 2003C; Ferreira, 2003; Osório, 2003). Como um meio importante de estudar as modernas teorias de solidificação, essas técnicas de solidificação se tornaram um dos focos da ciência dos materiais e pesquisas de engenharia. Interesses na evolução estrutural e seleção de fases têm sido acrescidos devido ao interesse técnico e científico do processo de solidificação em condições de fluxo de calor transitório. Pesquisas têm sido extensivamente realizadas em diferentes sistemas, incluindo ligas eutécticas, peritéticas, compostos metálicos e soluções sólidas. No entanto, comparados aos sistemas de ligas acima o comportamento da solidificação de ligas monotéticas em condições de fluxo de calor transitório foram pouco estudados até o momento, e, como já mencionado, essas ligas têm atraído atenção pelo seu potencial único de aplicações, particularmente como material para mancais (Ran et al., 2006; Zhao et al., 2000; Suh et al., 1995; Zheng et al., 2003).

2.2.2.1. Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

A solidificação unidirecional vertical ascendente tem como fundamento receber o metal líquido e possibilitar a solidificação de forma que a extração de calor necessária para a transformação do líquido em sólido ocorra de forma vertical e de baixo para cima. Com a solidificação evoluindo em sentido contrário ao da ação da gravidade, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Outro aspecto interessante e típico deste tipo de solidificação é que, quando o soluto rejeitado na solidificação provoca a formação de um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido, a solidificação se processa de forma completamente estável sob 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 ocorrem correntes convectivas, nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de massa específica. Isto permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desta variável, pois a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente por condução térmica

unidimensional. Este processo permite ainda que sejam programados experimentos para analisar a influência do superaquecimento no metal líquido e para investigar o papel da resistência térmica de contato metal/molde na estrutura de solidificação.

2.2.2.2. Solidificação Unidirecional Vertical Descendente

A solidificação unidirecional vertical descendente é bastante similar à solidificação ascendente quanto à sua estruturação; entretanto, a refrigeração é localizada no topo do lingote. Nestas condições, a solidificação dar-se-á no mesmo sentido da ação da força gravitacional, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote 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 ascendente. Outra diferença essencial consiste sempre na presença de algum movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção à base do lingote que é isolada termicamente, o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Naturalmente que, se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior densidade do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo por diferenças de massa específica. A solidificação vertical descendente é importante para fazer o contraponto com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas sobre o arranjo da estrutura de solidificação, mostrando as diferenças quando se solidificam ligas de mesma composição.

2.3. Microestruturas e Leis de Crescimento

2.3.1. Considerações Iniciais

Como já mencionado, a reação monotética $L_1 \rightarrow \alpha + L_2$, na qual um líquido L_1 se decompõe em um sólido α e um outro líquido L_2 é observada em uma larga classe de ligas que exibe em seus diagramas de fases um *gap* de miscibilidade no líquido ou estado fundido. A reação ocorre a uma temperatura fixa (temperatura monotética) e composições abaixo das condições de equilíbrio. A reação monotética é bastante similar à eutética, na qual os produtos finais são ambos sólidos. A microestrutura resultante da solidificação direcional das ligas de um sistema monotético dependerá, entre outros fatores, da composição química da liga e da dinâmica do processo de solidificação.

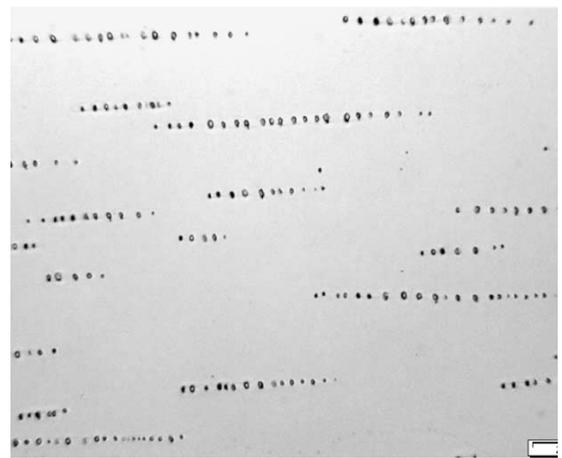
Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação. Pode-se passar, por exemplo, da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas em decorrência de alterações nos parâmetros térmicos do sistema metal/molde, durante a solidificação. O soluto ou o solvente é segregado nesta interface sólido-líquido, o que provoca uma distribuição não uniforme no líquido à frente da interface, originando a sua instabilidade. Este acúmulo de teor de soluto à frente da interface sólido/líquido promove o surgimento de um fenômeno favorável à nucleação e responsável por sua gradativa instabilidade, conhecido como super-resfriamento constitucional. Dependendo do valor do SRC, a instabilidade causada na interface sólido/líquido dá origem a diferentes morfologias (Goulart, 2005).

Ligas de composição monotética podem ser solidificadas direcionalmente, desenvolvendo uma microestrutura fibrosa (como em alguns eutéticos). O regime de crescimento fibroso é restrito a velocidades baixas e altos gradientes de temperatura à frente da interface sólido/líquido. Freqüentemente, entretanto, as fibras da fase minoritária L_2 aparecem na forma de *cordões de pérolas*. Dependendo da forma da binodal (curva que separa a região de duas fases da região

homogênea) e dos parâmetros de solidificação, alguns regimes de crescimento podem ser observados: crescimento fibroso composto ou cordões de pérolas (Figura 2.11), crescimento dendrítico (ou celular) com a fase L_2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (ou celular) - também chamado crescimento irregular - (Figura 2.12), uma mistura dos dois tipos e partículas dispostas irregularmente na matriz (Figura 2.13) (Ratke, 2005, Kamio et al., 1984; He et al., 2008; Stöcker e Ratke, 1999). Os tipos de morfologias existentes em estruturas monotéticas, suas transições e leis de crescimento serão apresentadas a seguir.

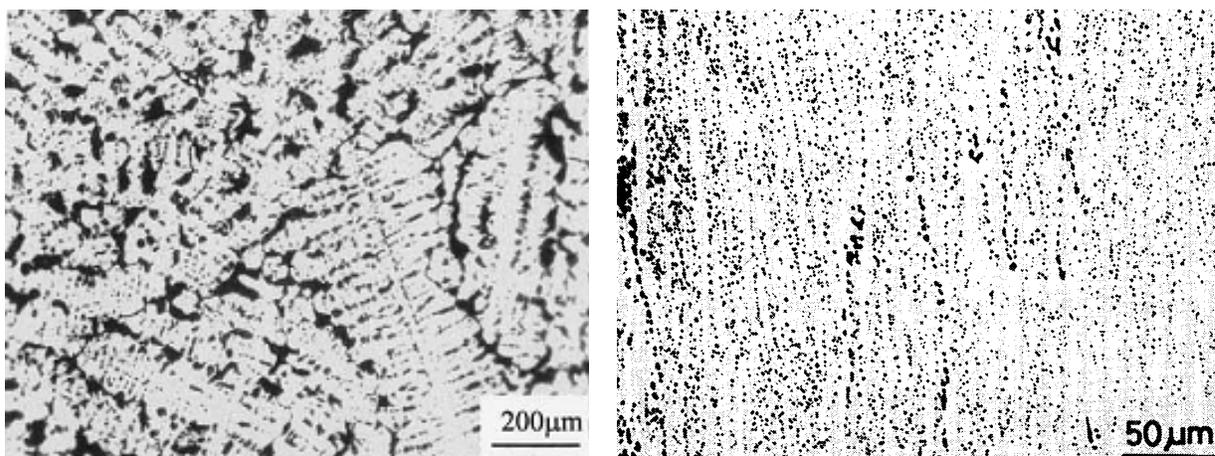


(a)



(b)

Figura 2.11. Microestruturas obtidas na solidificação direcional da liga monotética do sistema Al-Bi mostrando (a) fibras formadas pelo bismuto na reação monotética e (b) a fase rica em bismuto arranjada na forma de cordões de pérolas (Ratke e Müller, 2005).



(a)

(b)

Figura 2.12. a) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Ni-11,56%Pb (porcentagem atômica), mostrando a fase L_2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (Zheng et al., 2003) e b) Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-17,5%In (porcentagem em massa), mostrando as partículas de In sendo incorporadas nos contornos de uma rede celular (Kamio et al., 1984).

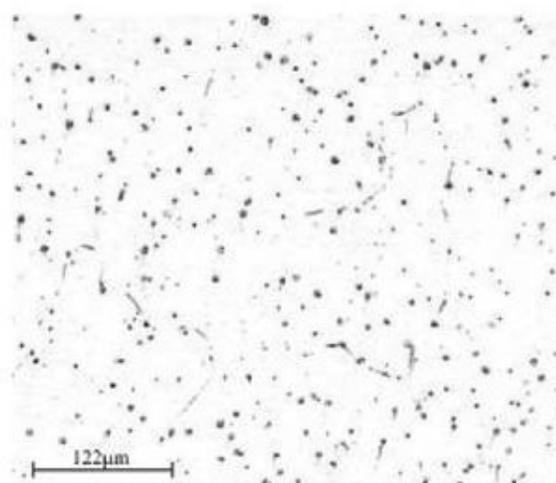


Figura 2.13. Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Al-3,2%Bi solidificada em regime transitório de extração de calor, mostrando a fase L_2 na forma de partículas dispostas irregularmente na matriz (Silva et al., 2009).

2.3.2. Estruturas Monotéticas

Monotéticos e eutéticos possuem essencialmente os mesmos mecanismos de crescimento. Chadwick (1965) sugeriu que para um sistema monotético obedecer ao modelo de crescimento válido para eutéticos regulares, uma reação com três fases constituintes (α , L_1 e L_2) deve ocorrer na interface de solidificação. Ele concluiu que isso acontecerá se as energias interfaciais σ_{α/L_1} , σ_{α/L_2} e σ_{L_1/L_2} entre as fases seja tal que $\sigma_{\alpha/L_2} < \sigma_{\alpha/L_1} + \sigma_{L_1/L_2}$. Isso permitiria que partículas do novo líquido (L_2) molhem a superfície do sólido (α), contrariamente ao que fora apresentado na equação 2.2.

Já Livingston e Cline (1969) obtiveram sucesso no crescimento de estruturas monotéticas fibrosas no sistema Cu-Pb, discordando de Chadwick quanto à relação entre as energias interfaciais e determinando que as energias interfaciais apropriadas satisfazem a equação 2.2, conforme pode ser visto na Tabela 2.1. Eles propuseram que apesar de não existir molhamento, o mecanismo de solidificação da interface permitiu a nucleação do líquido (L_2) acima da interface e então permitiu a formação das fibras. Essas fibras apresentaram uma morfologia altamente irregular ao contrário daquelas esperadas pelo modelo de crescimento eutético. Moldover e Cahn (1979) argumentaram que o contato foi possível em sistemas de “não-molhamento” durante a solidificação de modo que se L_2 não pode molhar o sólido ele é repelido por uma pressão de desarticulação, a frente móvel sólida deve trabalhar contra a viscosidade para empurrar essas partículas líquidas e então impedir o contato. Se o trabalho requerido for maior do que o causado pela pressão de desarticulação, o contato irá ocorrer. Eles sugeriram que uma velocidade de crescimento crítica controla a morfologia do monotético, ou seja, morfologias fibrosas prevalecem para valores acima de uma determinada velocidade de solidificação.

Tabela 2.1. Energias interfaciais em alguns monotéticos (Derby e Favier, 1983).

Sistema	$\sigma_{\alpha/L2}$ (J.m ⁻²)	$\sigma_{\alpha/L1}$ (J.m ⁻²)	$\sigma_{L1/L2}$ (J.m ⁻²)	Morfologia
Al-Bi	0,06	0,16	0,23	Regular
Al-In	0,04	0,16	0,24	Regular
Cd-Ga	0,03	0,10	0,13	Irregular
Cu-Pb	0,02	0,26	0,35	Irregular
Cu-Pb	0,04	—	—	—
Zn-Bi	0,06	0,09	0,12	Regular

Grugel e Hellawell (1981), em seus estudos sobre a reação monotética, descobriram que a maioria dos monotéticos obedece à relação entre os espaçamentos interfásicos (λ) e a velocidade de crescimento (v), quando solidificados direcionalmente. A relação

$$\lambda^2 v = C \quad (C = \text{constante}) \quad (2.6)$$

é a mesma obedecida por eutéticos regulares e prevista pela solução de Jackson e Hunt (Jackson e Hunt, 1967) do modelo de crescimento eutético. Os sistemas monotéticos podem ser divididos em dois tipos. O primeiro de sistemas monotéticos que obedecem ao modelo com concordância razoável e o segundo, embora obedecem à relação da equação 2.6, possuem constantes C determinadas experimentalmente de ordens de magnitude diferentes daquelas previstas pelo modelo em questão. A tabela 2.2 mostra os valores de C encontrados pelo modelo de Jackson e Hunt em diversos estudos realizados. Muitos resultados foram obtidos na literatura para as ligas Al-Bi, mas pouquíssimos ou nenhum resultado foi encontrado para as ligas Al-Pb e Al-In.

Tabela 2.2. Valores para a constante C encontrados em diversos estudos.

Sistema	Regime de solidificação	C (m ³ /s)	Autor(es)
Al-Bi	Estacionário	2,5 x 10 ⁻¹⁴	Grugel et al. (Grugel et al., 1981)
Al-Bi	Estacionário	3,4 x 10 ⁻¹⁴	Ratke e Müller (Ratke e Müller, 2005)
Al-Bi	Estacionário	2,5 x 10 ⁻¹⁷	Derby e Favier (Derby e Favier, 1983)
Al-Bi	Estacionário	2,2 x 10 ⁻¹⁵	Yang et al. (Yang et al., 2001)
Al-Bi	Transitório – solidificações ascendente e descendente	1,5 x 10 ⁻¹²	Silva et al. (Silva et al., 2009 A)
Al-In	Estacionário	7,9 x 10 ⁻¹⁶	Kamio et al. (Kamio et al., 1984)

Em relação aos dois tipos de sistemas monotéticos, o primeiro grupo forma estrutura regular fibrosa, enquanto o segundo forma somente fibras de uma ramificação irregular acima de uma velocidade de crescimento crítica. Esses monotéticos irregulares parecem estar associados a pequenos “*gaps*” de miscibilidade no líquido. Utilizando a teoria de Moldover e Cahn do ponto de molhamento crítico, Grugel e Hellawell desenvolveram um modelo para comportamento monotético para explicar seus resultados, que diz que monotéticos com um largo “*gap*” de miscibilidade irão obedecer à condição de molhamento de Cahn e, portanto, serão quase que indistinguíveis de eutéticos quando comparados em relação à equação 2.2 (ou seja, regulares), enquanto que aqueles com pequeno “*gap*” de miscibilidade não molham e, portanto, formam fibras através de um mecanismo de envelopamento como proposto por Livingston e Cline (1969) (irregulares). Isso significa que, para o caso de monotéticos irregulares, a fase L₂ nucleia acima da interface e é empurrada pela pressão de desarticulação, acima de uma velocidade ou tamanho críticos para os quais a partícula líquida não pode mais ser empurrada e é absorvida pelo sólido. Entretanto, como o envelopamento ocorre, a partícula líquida continua a crescer e nunca é completamente rodeada, formando, então uma fibra normal à interface.

De acordo com Derby e Favier (1983), é difícil uma validação do modelo de molhamento do comportamento monotético de Grugel e Hellawell devido à escassez de energias interfaciais determinadas experimentalmente. Pelos resultados disponíveis e utilizando-se várias

extrapolações empíricas foi proposta uma tabela das energias interfaciais apropriadas para cinco sistemas-exemplo, conforme mostrado na Tabela 2.1, onde pode ser inferida alguma correlação entre o modelo de molhamento e as morfologias observadas. Como pode ser visto, nenhuma correlação óbvia ocorre mesmo considerando uma generosa margem de erro.

Pela Tabela 2.1 pode ser visto que o modelo de molhamento não explica as morfologias regulares e irregulares observadas. Um problema adicional é a aparente falta de molhamento mesmo em monotéticos regulares. Essa falta de molhamento não parece ser um parâmetro crítico no processo de solidificação quando uma interface sólido/líquido móvel é considerada. Sendo assim, Derby e Favier (1983) propuseram um novo modelo, também baseado no modelo de crescimento eutético de Jackson e Hunt. O modelo assume que a morfologia monotética regular ocorre se uma interface de crescimento isotérmico planar é possível, portanto, permitindo um mecanismo difusional cooperativo como ocorre com os eutéticos. Se essa geometria interfacial não ocorrer devido a um super-resfriamento insuficiente na frente da fase líquida, então uma morfologia fibrosa irregular ocorre por algum outro mecanismo.

Como monotéticos irregulares possuem uma morfologia fibrosa, algumas formas de crescimento compartilhado podem ocorrer. Se existe uma larga discrepância nos super-resfriamentos, como o modelo implica, então o efeito do gradiente de temperatura de crescimento será para ocasionar um avanço na fase líquida. Essa fase líder é análoga às que foram propostas para eutéticos facetados/difusos, que também podem formar estruturas fibrosas irregulares.

Grugel et al. (1984), em seus estudos sobre a solidificação de ligas monotéticas – microestruturas e espaçamentos interfásicos, concluíram os seguintes aspectos:

✓ As reações monotéticas se encontram em uma de duas categorias propostas por eles: **Tipo A**: Um arranjo bem alinhado, uniformemente espaçado de fibras de L_2 na matriz α – mas apenas em velocidades de crescimento $\leq 5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e com altos gradientes de temperatura. Esse tipo de estrutura (Figura 2.14) é o produto da difusão lateral estável junto à frente de crescimento, e é, portanto, comparável às muitas reações eutéticas e pressupõe alguns balanços de energia de superfície entre as três fases. **Tipo B**: A reação não acontece de maneira estável em

qualquer velocidade de solidificação, mas desenvolve glóbulos grosseiros interconectados da fase L_2 para baixas velocidades de crescimento (Figura 2.15), se tornando mais obviamente alinhados para velocidades rápidas, quando o crescimento não é tão cooperativo. Os espaçamentos interfásicos a uma dada taxa de crescimento são tipicamente uma ordem de magnitude maiores do que os sistemas do tipo A e como pode ser visto na Figura 2.15 a fase minoritária L_2 não molha de início a matriz sólida, mas parece ser empurrada para cima de frente de crescimento ou é incorporada desigualmente. Deve haver difusão fracamente conjugada entre as fases dos produtos, mas nunca ocorre em regime estacionário e é bastante distinto daquele observado nos materiais do tipo A.

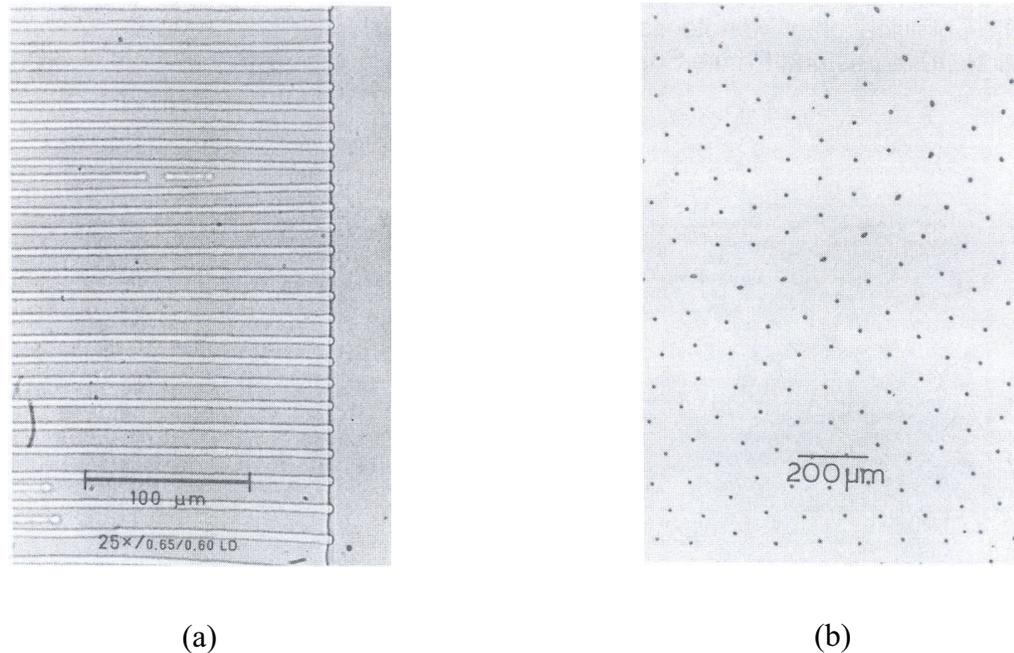


Figura 2.14. Crescimento monotético estacionário para os casos a) Transparente análogo succinonitrila-7,5%glicerol, com frente de crescimento a $v = 0,22 \mu\text{m/s}$ e gradiente de temperatura $G = 7,3 \text{ K/mm}$ e b) Seção transversal do crescimento direcional da liga Al-3,4%Bi, $v = 2,5 \text{ m/s}$ e $G = 15 \text{ K/mm}$ (Grugel et al., 1984).

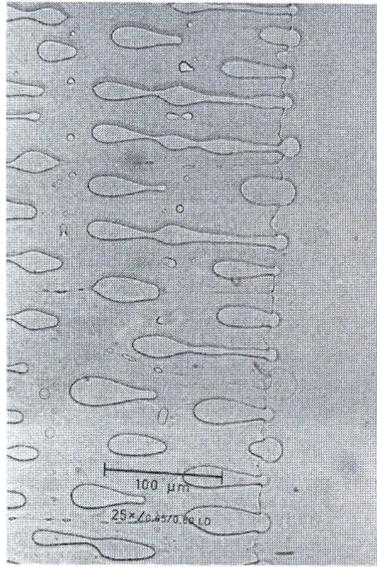


Figura 2.15. Frente de crescimento não-estacionário da succinonitrila-20%etanol, mostrando a incorporação dos glóbulos de etanol, $v = 0,27 \mu\text{m/s}$ e $G = 4,8 \text{ K/mm}$ (Grugel et al., 1984).

✓ A formação ou não de estruturas lamelares alinhadas se correlaciona com a razão entre a temperatura monotética T_M e a temperatura líquida consoluta (ou crítica) T_C . Se o valor de T_M/T_C é perto ou maior que 0,9, haverá uma transição no comportamento do crescimento, transformando as estruturas de regulares alinhadas para irregulares. Isso significa que se uma liga monotética, como Ga-Pb, Al-Bi, Al-In, etc. possui uma diferença relativamente larga entre a temperatura crítica e a linha da transformação monotética, o crescimento estacionário ocorrerá e haverá a formação de uma estrutura regular. Se o contrário ocorrer, o crescimento instável aparecerá e estruturas irregulares serão produzidas.

✓ O crescimento das estruturas parecem seguir a relação $\lambda^2 v = C$, como nas reações eutéticas, e o crescimento estável das ligas monotéticas produzem um produto $\lambda^2 v$ levemente maior quando comparado com ligas eutéticas.

✓ O crescimento estável se quebra a baixas taxas de resfriamento por faixas de perturbações locais e/ou longas na frente da reação. Reações posteriores de rompimento do produto sólido/líquido resultam então em partículas da fase líquida minoritária dispersas aleatoriamente ou periodicamente.

Calberg e Bergman (1985) se mostraram contrários à posição de Derby e Favier (1983) de que o tipo de estrutura monotética irregular possui um mecanismo similar ao da formação de eutéticos facetados/não-facetados. De acordo com os autores, o líquido, L_2 , precipitando na frente de solidificação, não pode adotar sua morfologia final durante a precipitação devido à forte tendência de um líquido contido em outro líquido minimizar a energia interfacial assumindo uma forma esférica. A tendência do líquido L_2 crescer em um super-resfriamento mais baixo que o sólido α , como uma consequência teórica do pressuposto de não-molhamento, deve, portanto, somente resultar em grandes quantidades de L_2 sem a influência da morfologia. Partículas alongadas de L_2 , algumas vezes encontradas nas interfaces tratadas por têmpera são, na opinião dos autores, formadas durante a própria têmpera.

Alguns estudos foram feitos a fim de analisar a relação entre os espaçamentos fibrosos λ , a velocidade de crescimento v e o gradiente de temperaturas G , e então notou-se que a lei de crescimento utilizada para algumas estruturas monotéticas irregulares não é apenas similar à lei de crescimento de eutéticos, mas também muito similar à relação para crescimento dendrítico:

$$\lambda.v^a.G^b = C \quad (a, b \text{ e } C = \text{constantes}) \quad (2.7)$$

Esses mesmos autores, ao estudarem o sistema Pb-Sn, encontraram valores de a e b iguais a 0,45 e 0,33, respectivamente.

Coriell e colaboradores (1997) estenderam o modelo de Derby e Favier para melhor tratar algumas especialidades de ligas imiscíveis (como as que possuem grande diferença de densidades entre as fases), e embora tenham estudado detalhadamente o modelo de Jackson e Hunt para crescimento composto (modificando a análise de Jackson e Hunt para permitir um coeficiente de difusão infinito na fase L_2), eles concluíram que para a liga estudada (Al-In) existia uma larga discrepância entre a teoria e os experimentos. Em seus trabalhos eles ignoraram a influência da convecção nos espaçamentos interfásicos. Dessa maneira, Stöcker e Ratke (1999) desenvolveram um novo modelo, também baseado na aproximação de Jackson e Hunt para eutéticos, mas que

utiliza, entretanto, alguns recursos específicos das ligas imiscíveis, ou seja, que uma das fases concomitantemente em crescimento, a fase L_2 é um líquido e, portanto, a convecção deve ter um papel proeminente no transporte total de massa acima da interface monotética. Com o desenvolvimento do modelo, eles chegaram à conclusão de que a forma da interface é muito importante para o campo de escoamento e o campo de concentração na frente dos contornos da fase e, sendo assim, a suposição de uma frente de solidificação planar sem convecção superficial e o uso da teoria clássica de Jackson e Hunt para crescimento monotético não são exequíveis para cálculos microestruturais.

Conforme já estudado por alguns autores, a solidificação de ligas monotéticas leva a diferentes microestruturas dependendo da velocidade de solidificação e dos gradientes de temperatura acima da interface sólido/líquido. A reação monotética, já anteriormente descrita, pode levar a microestrutura de fibras da fase L_2 imersas na matriz sólida quase pura. Também se observa que a fase L_2 também pode se arranjar na forma de cordões de pérolas. Em termos gerais, pode-se dizer que para um dado gradiente de temperaturas a transição de fibras para cordões de pérolas ocorre com o aumento da velocidade de solidificação (Ratke e Müller, 2005).

A origem dessa transição ainda se encontra em discussão. Toloui et al. (1982) consideraram a instabilidade das fibras de Rayleigh como a origem dos cordões de pérolas, enquanto Majumdar e Chattopadhyay (1996) discutiu uma variante dessa instabilidade descrita por Mullins e Nichols (1965). Em seu estudo, Majumdar e Chattopadhyay sugeriram que a transição de fibras para cordões de pérolas é um tipo de instabilidade de Rayleigh atrás de frente de solidificação descrita por um modelo desenvolvido por Nichols e Mullins. Eles discutiram vários mecanismos pelos quais um cilindro pode se tornar instável se perturbações da superfície aparecerem (axiais, azimutais). Jonhston e Parr (1978) acreditam que os cordões de pérolas são uma consequência da ruptura das fibras de acordo com as oscilações de temperatura à frente da reação monotética. Posteriormente, baseado nos estudos anteriores, Ratke (2005) e Ratke e Müller (2005) apresentaram algumas novas considerações em relação à transição de fibras para cordões de pérolas, baseados na proposta de Majumdar e Chattopadhyay. Eles mantiveram a idéia básica, mas assumiram que a difusão de volume dentro das fibras é o mecanismo de transporte relevante, uma vez que as fibras de fase L_2 mudam a sua concentração ainda durante o resfriamento da

temperatura monotética para a eutética por difusão de volume do soluto nas fibras L_2 para uma quantidade apreciável. Sendo assim, é natural assumir que a difusão de volume também é importante durante a evolução das perturbações.

Kamio et al. (1984), ao realizarem experimentos de solidificação direcional com a liga Al-17,5%In a baixas velocidades, observaram que fibras e cordões de partículas de fase L_2 coexistem, conforme mostra a Figura 2.16, diferentemente do que fora descrito por Grugel et al. (1981), onde estes afirmam que compostos fibrosos são encontrados para velocidades abaixo de $5,0 \times 10^{-6}$ m/s e partículas alinhadas da fase L_2 são encontradas na faixa de velocidades de $5,0$ a $10,0 \times 10^{-6}$ m/s. Kamio et al. explicam que o arranjo de partículas alinhadas de L_2 pode ter sido formado por estrangulamento, ruptura e esferoidização das fibras de L_2 durante o resfriamento abaixo da temperatura monotética.

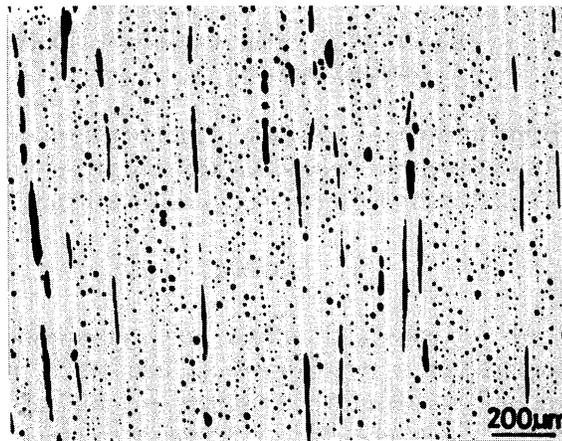


Figura 2.16. Microestrutura da liga Al-17,5%In solidificada unidirecionalmente a uma velocidade de $4,4 \times 10^{-6}$ m/s (Kamio et al., 1984).

Considerando-se que não há nenhum modelo que diga respeito à ocorrência da estrutura de partículas dispostas ao acaso na matriz, Ratke (2005) propôs um modelo. O autor acredita que esta idéia representa o mecanismo básico de arranjo de partículas irregulares encontrada com tanta freqüência em ligas monotéticas e hipermonotéticas.

Primeiramente, considerou-se o resfriamento de uma liga de composição monotética, conforme mostra a Figura 2.17. Ao atingir a temperatura monotética, a situação de equilíbrio não acontece uma vez que para nuclear a fase sólida de concentração C_s algum super-resfriamento é necessário. Uma vez que esse super-resfriamento abaixo da temperatura monotética é suficiente para nuclear a fase sólida primária, a concentração da liga fundida segue a extensão metaestável da linha *liquidus*. Lá, o líquido metaestável L_1 se encontra em equilíbrio com o sólido metaestável, cuja composição é $C_s < C < C^*_s$. A frente de crescimento dessa fase primária será planar, uma vez que o gradiente é alto e a velocidade é baixa.

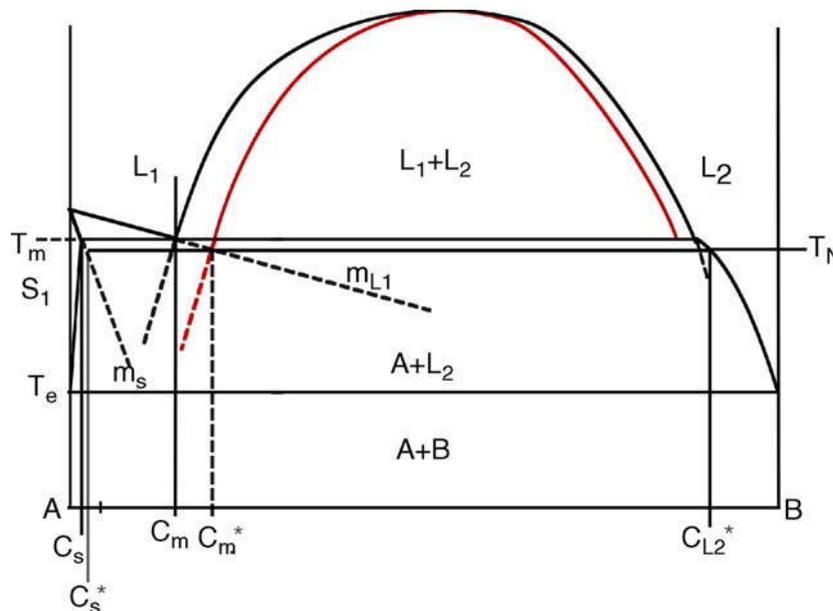


Figura 2.17. Esquema de um sistema típico monotético. Abaixo da linha binodal de equilíbrio, uma linha de nucleação foi desenhada utilizando-se as propriedades termodinâmicas e termofísicas do sistema e um modelo de nucleação similar às teorias clássicas de nucleação homogênea (Ratke, 2005).

Acima dessa frente, uma camada rica em B cresce e pode ser calculada, levando a um decaimento exponencial do perfil de soluto à frente da interface, caso o crescimento seja estacionário. Uma vez que a solidificação direcional é induzida à velocidade e gradiente de temperaturas fixos, a interface sólido-líquido se move e o líquido se enriquece ainda mais do componente B até que acima da frente de solidificação a extensão metaestável da linha liquidus

cruze a linha de nucleação. Lá haverá a coexistência de três fases metaestáveis que serão similares às três fases em equilíbrio à temperatura monotética, com as composições C^*_s , C^*_m e $C^*_{L_2}$. Isso significa que partículas de L_2 nuclearão acima da frente de solidificação. Uma vez que esses núcleos são produzidos, eles podem crescer dentro da camada de soluto. O crescimento leva a uma diminuição de B nos contornos das camadas, o que indica um aumento da temperatura local.

Quanto à linha binodal, esta limita as duas fases em equilíbrio dos dois líquidos imiscíveis L_1 e L_2 . Resfriar uma liga de composição hipermonotética dentro do *gap* de miscibilidade não leva imediatamente à formação de dois líquidos, mas requer uma energia de ativação e, portanto, um certo super-resfriamento. O super-resfriamento necessário para se atingir uma decomposição líquido-líquido varia com a concentração de uma forma esquematizada na Figura 2.17. Pode-se calcular a linha de decomposição spinodal usando-se teorias clássicas de nucleação homogênea.

A nucleação do líquido L_2 acima da frente de solidificação normalmente não levaria a partículas, mas sim a tubos esféricos ou hemisférios, dependendo do ângulo de molhamento entre o sólido e o líquido L_2 . Os núcleos de L_2 crescem rapidamente (super-resfriamentos altos comparados com a frente monotética) por difusão do soluto. Durante o crescimento dos precipitados de L_2 a frente de solidificação avança ainda mais com a velocidade.

A competição do crescimento de L_2 e o avanço da fase sólida determinarão então se crescerão fibras ou partículas dispostas irregularmente na matriz aparecerão. Se a frente de solidificação se move mais rapidamente que o crescimento das partículas, o avanço dessa frente incorpora as partículas, aumenta-as ainda mais (por enriquecimento destas com soluto) e então uma fase primária interfacial ao líquido aparecerá. A temperatura interfacial volta então ao nível monotético. Maiores avanços levam a um amontoado de material B, nucleação de partículas na camada limite rica em soluto, tal como antes. Por essas nucleações repetidas de partículas de L_2 em uma camada limite supersaturada de sólido A em crescimento e coberta de partículas nucleadas, uma estrutura irregular é produzida.

Se a frente de solidificação de move mais lentamente comparada ao crescimento das partículas, fibras podem ser formadas. A interação solutal entre essas fibras rearranjará, após algum crescimento cooperativo, similar aos eutéticos, o espaçamento fibroso inicialmente irregular para um regular, através de mecanismos já discutidos anteriormente.

2.3.3. Estruturas Celulares

A propagação da frente de solidificação ocorre com formatos que dependem das condições de crescimento. Se uma liga binária for solidificada com ligeiro grau de super-resfriamento constitucional, a frente sólido/líquido planar pode se desestabilizar favorecendo o início e o desenvolvimento do crescimento da frente na forma celular. Com o início do processo de instabilização da interface sólido/líquido ocorre a formação de protuberâncias que se projetam a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento.

Ao crescer, estas protuberâncias rejeitam o soluto e a concentração lateral da mesma é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, as protuberâncias adquirem uma forma estável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma morfologia celular. Portanto, o crescimento de células regulares dá-se a velocidades baixas e perpendicularmente à interface sólido/líquido e na direção de extração do fluxo de calor, sendo praticamente independente da orientação cristalográfica. Com o aumento do grau de super-resfriamento constitucional ocorrem instabilidades de maior ordem com surgimento de braços secundários que caracterizam a rede dendrítica.

A caracterização e o controle destas microestruturas e de suas transições que evoluem durante a solidificação são de grande interesse, tendo em vista sua influência imediata nas propriedades finais dos componentes solidificados. A medição do espaçamento entre as células formadas é um parâmetro microestrutural importante (Hunt, 1979; Rocha et al., 2003A; Rosa,

2007), e fortemente dependente do gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus (G_L) e da velocidade de deslocamento dessa isoterma (v_L) (Rosa, 2007).

Contudo, estudos focando o espaçamento celular são escassos na literatura para condições transitórias de extração de calor. Rocha et al. (Rocha et al., 2003A), Rosa et al. (Rosa et al., 2006; Rosa, 2007), Goulart et al. (Goulart et al., 2008) e Silva et al. (Silva et al., 2009 B) recentemente, realizaram experimentos de solidificação com as ligas hipoeutéticas Sn-Pb, Pb-Sb e Al-Fe, e com a liga hipomonotética Al-2,0%Bi, respectivamente. Enquanto Rocha et al. (2003A) e Rosa et al. (2006) observaram que a solidificação sob condições não-estacionárias os espaçamentos celulares diminuíam quando o conteúdo de soluto era aumentado, Goulart e co-autores (2008) encontraram que o espaçamento celular era independente do conteúdo de ferro na liga. Em todos os casos, a variação no espaçamento celular com as taxas de resfriamento e velocidades de crescimento fora caracterizado por leis de potência de -0,55 e -1,1, respectivamente.

2.3.4. Influência da Convecção na Microestrutura

A convecção do metal líquido atua principalmente quando o metal é vazado no interior das lingoteira ou do molde, ocorrendo a dissipação desse movimento forçado ainda antes do progresso significativo da solidificação. Essa agitação do líquido pode ter conseqüências, como o aprisionamento de gases, a formação de óxidos, a erosão do molde e a influência significativa sobre a estrutura bruta de solidificação (Garcia, 2007).

É bastante comum a visualização da turbulência no momento do vazamento quando da utilização de compostos transparentes. Dessa forma, a simulação das variáveis do processo permite a avaliação dos efeitos da convecção sobre o sólido formado. No processo de lingotamento contínuo essa ação exerce uma influência regular sobre a solidificação já que o vazamento é efetuado segundo regime contínuo. Assim, o líquido superaquecido penetra profundamente no volume de metal líquido e torna mais eficiente a troca térmica neste meio. É

importante ressaltar que mesmo diferenças de temperatura pequenas, podem produzir efeitos convectivos apreciáveis.

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

Processos de solidificação unidirecional podem sofrer ação da convecção. Quando realizado na forma vertical ascendente, a convecção no líquido atua de maneira minimizada, ou inexistente se não houver gradientes de concentração formadores de instabilidades. Em contrapartida, se for realizado horizontalmente, a perda de superaquecimento será mais rápida e o efeito convectivo será maximizado.

Em forno vertical de crescimento de cristais, com a zona fria voltada para cima (sentido contrário ao do vetor g da aceleração da gravidade), um elemento de massa líquida próximo desta zona (que é onde o cristal sólido está se formando), diminui de volume (portanto aumentando de densidade), e é deslocado por um elemento mais quente o que ocasiona seu afundamento em direção a zona quente. Ao mesmo tempo, um elemento de massa líquida do fundo aumenta de volume (o que causa a diminuição de sua densidade), e é deslocado por um elemento mais frio, subindo em direção a zona fria. Esta combinação de efeitos causa uma circulação no líquido fazendo-o misturar-se, o que reduz a camada de cristalização no líquido próxima da interface sólida. Além disto, o fluxo conduz calor através do líquido, reduzindo o gradiente térmico necessário ao crescimento do cristal. Num ambiente em microgravidade onde g é próximo de zero, estes fenômenos são muito reduzidos, permitindo o crescimento de cristais maiores e mais homogêneos.

Quanto aos fluxos convectivos de origem constitucional, estes são causados pela gravidade. Dessa maneira, a avaliação dessas correntes se torna mais fácil com a realização de experimentos de solidificação descendente, com indução de campos magnéticos transversais e com a utilização de ambientes em microgravidade.

Outro tipo de processo convectivo, chamado de convecção de Marangoni, aparece pelo fato da tensão superficial em um fluido, ser dependente da temperatura. Como todo processo de solidificação requer um gradiente térmico através da interface sólido-líquido, aparecerá um fluxo radial da região de baixa tensão superficial para a região de alta tensão superficial. Este é um tipo de convecção independente da gravidade que, na Terra, é mascarado pela convecção térmica ou pela convecção constitucional.

A convecção exerce grande influência na formação das estruturas monotéticas finais. Em seus estudos, Ratke (2003) propôs um modo adicional de transporte de massa à frente da interface monotética, assumindo que o efeito termocapilar causa convecção na interface entre a fase líquida L_2 e a matriz fundida L_1 . A convecção de Marangoni irá induzir correntes convectivas que terão um efeito significativo na microestrutura, ou seja, o arranjo microestrutural dependerá da ação conjunta da nucleação e do crescimento difusional das partículas, das colisões e coagulações e da separação parcial de fases devido aos efeitos de Stökes e Marangoni (Ratke et al., 1995; Zhao e Ratke, 2004; Zhao et al., 2004). O movimento das partículas pode causar uma rápida separação das duas fases líquidas e um efeito de engrossamento devido às colisões e coagulações entre as partículas. O engrossamento das partículas aumenta o espaçamento interfásico. Ratke et al. (1995) também investigaram o movimento de Marangoni em um grande número de partículas de bismuto durante experimentos de solidificação direcional com as ligas de líquidos imiscíveis Al-Si-Bi. Eles examinaram a interação hidrodinâmica das partículas e, portanto, os processos de colisões e coagulações entre elas. As microestruturas resultantes mostraram claramente que as partículas de Bi se moveram por movimentação de Marangoni.

Schaffer et al. (2008) apresentaram em estudo de crescimento em um experimento num forno do tipo Bridgman para uma liga hipermonotética Al-8%Bi que as partículas L_2 ricas em bismuto são predominantemente induzidas pelos efeitos da convecção termosolutal de Marangoni

para as partículas menores e por convecção solutal de Marangoni e/ou difusão repulsiva para as maiores. Eles mostraram que na maioria dos casos as partículas maiores foram empurradas pela frente monotética. Também foi apontado nesse estudo que a difusão repulsiva acoplada que faz com que as partículas grandes se movam coletivamente sobre a frente monotética podem causar seu aprisionamento quando a morfologia da frente é perturbada. As partículas da frente monotética são empurradas para os contornos das células levando ao seu aprisionamento. Em outro estudo, onde Schaffer et al. (2008) investigaram a decomposição spinodal in situ das ligas hipermonotéticas Al-6,0%Bi e Al-8,0%Bi, os autores sugeriram que o controle do gradiente térmico pode ajudar a contrabalançar a sedimentação das partículas, viabilizando a solidificação de ligas hipermonotéticas com uma distribuição homogênea da fase rica em bismuto. O gradiente de temperaturas deve ser controlado para promover a oposição entre a força de Marangoni (F_M) e a gravidade (g). A ascensão e sedimentação das partículas de L_2 refletirá no gradiente e no raio das partículas dependentes do balanço entre g e F_M .

He et al. (2008) também observaram durante experimentos com campo magnético induzido na liga Al-12,0%Bi, que com a aplicação do campo são reduzidos os fluxos devido à rejeição do soluto e ao efeito termocapilar, fazendo com que a transferência de soluto seja controlada principalmente por difusão. Consequentemente, o crescimento conjunto no sistema monotético que seria fase rica em Al sólida e fase rica em bismuto líquida crescendo cooperativamente ocorre com o crescimento de uma frente monotética celular de solidificação, com partículas ricas em bismuto sendo repelidas e aprisionadas na região intercelular. Em outro estudo, Li e Zhao (2009) realizaram experimentos de solidificação direcional com a liga Al-5,0%Pb em um forno do tipo Bridgman com campo magnético induzido. Os resultados indicaram que o campo magnético afeta a formação da microestrutura principalmente pela supressão de movimentos convectivos. Isso causou uma distribuição mais uniforme da velocidade de nucleação e da densidade numérica das partículas da fase minoritária ao longo do lingote, além de também causar um decréscimo no tamanho máximo da partícula à frente da interface de solidificação.

Um modelo foi proposto por Tegze et al. (2005) de maneira a solucionar o problema da separação das fases líquidas binárias no sistema Al-Bi. O modelo é capaz de calcular a convecção no líquido, levando em conta a composição e as forças capilares dependentes da temperatura. Os

autores reportaram que a coagulação é significativamente acelerada pelos efeitos convectivos. Além disso, foi reportado que o movimento de Marangoni afeta a distribuição do tamanho das partículas.

Em estudos realizados com a liga Al-10%In sob campo magnético induzido, Yasuda et al. (2006), observou-se que o campo magnético estático reduziu a convecção de líquido da frente de solidificação e aumentou o aprisionamento das partículas de índio pela matriz de alumínio. Essa redução e aumento resultou em crescimento conjunto

Observa-se, entretanto, na literatura, a escassez de trabalhos que avaliem a influência dos efeitos convectivos na solidificação em condições transitórias de fluxo de calor. Um dos trabalhos que estuda essa influência foi desenvolvido por Silva et al. (Silva et al., 2009 A; Silva et al., 2009 B), realizado para a liga monotética Al-Bi utilizando-se dispositivos de solidificação unidirecional ascendente e descendente. Os resultados experimentais obtidos mostraram um que o valor de C ($1,7 \times 10^{-12}$ m³/s) encontrado utilizando-se a relação de Jackson e Hunt para crescimento eutético aplicada às ligas monotéticas, $\lambda^2 v = C$ é bem maior do que os encontrados para crescimento sob condições estacionárias de transição de calor. As velocidades de crescimento bem mais altas encontradas nos sistemas de solidificação em regime transitório fazem com que os movimentos convectivos sejam bem mais significativos do que os de regime estacionário.

2.3.4.1. Influência de Gravidade na Formação das Estruturas Monotéticas

Ligas monotéticas possuem um “*gap*” de miscibilidade onde as fases líquidas L_1 e L_2 são mutuamente insolúveis. A diferença de densidades entre as fases L_1 e L_2 tende a ser grande. Dessa maneira, é esperado que a microestrutura de uma liga monotética seja afetada pela gravidade. A solidificação de materiais sob microgravidade parece ser o método mais apropriado para obtenção de ligas com microestruturas homogêneas, uma vez que a convecção térmica e a segregação induzida pela gravidade podem ser desconsideradas. De fato, há estudos que reportam

que ligas (como o eutético Sn-Pb e o peritético Nd-Fe-B) solidificados sob microgravidade podem levar a ligas com microestruturas homogêneas (Motegi et al., 1997; Ozawa et al., 2004). Em contraste, existem vários casos em que ligas hipermonotéticas solidificadas sob microgravidade exibiram segregação considerável, como no caso de ligas solidificadas em gravidade normal (Grugel e Kim, 1999; Ratke et al., 1995; Bune et al., 2000).

Muitos experimentos foram realizados em meio com microgravidade para determinar a influência do nível gravitacional na microestrutura de sistemas monotéticos. Por exemplo, no que diz respeito à solidificação unidirecional das ligas Cu-Pb e Bi-Ga, Dhindaw et al. (1988) encontraram que o espaçamento interfásico fibroso da fase L_2 sob uma condição de baixa gravidade ($10^{-2} g$) foi maior do que aquele sob meio gravitacional normal. Entretanto, em seus experimentos, a velocidade de crescimento foi bastante alta para preservar uma interface planar sólido/líquido estável durante a solidificação direcional. Aoi et al. (2001) examinaram a influência da direção de crescimento no comportamento das fases primária e monotética L_2 na liga monotética Cu-Pb, com experimentos realizados nas formas ascendente e descendente, de maneira a estudar a influência da gravidade em um meio gravitacional de $1g$. Eles concluíram que a microestrutura formada pelo crescimento monotético não depende da direção de crescimento. Dessa forma, afirmam que a gravidade não tem influência o processo de redistribuição de soluto do crescimento monotético.

Ozawa et al. (2004), em seus estudos de solidificação da liga hipermonotética Al-20%Pb sob condições de gravidade normal e microgravidade, concluíram que houve uma sedimentação substancial da fase rica em chumbo em posições mais baixas do lingote sob condições de gravidade normal. Nenhuma sedimentação das partículas de chumbo foi observada na amostra solidificada sob condições de microgravidade. Além disso, enquanto o número de partículas de chumbo na posição central do lingote foi maior do que o das bordas, a microestrutura das amostras solidificadas sob condições de microgravidade representou a distribuição uniforme de partículas em uma matriz.

2.3.4.2. Refusão a Laser de Ligas Monotéticas

Quanto às técnicas de solidificação, a técnica convencional para produção de ligas de alumínio (como Al-Pb, Al-Bi e Al-Sn) leva a uma microestrutura grosseira com segregação e sedimentação da fase mais pesada, que pode ser evitada na presença de forte convecção. Técnicas como processamento magneto-hidrodinâmico (um fluido ou gás cortando as linhas de um campo magnético) levam vantagem sobre a convecção para produzir uma dispersão uniforme de uma fase leve na matriz metálica. Sendo assim, tem-se utilizado formação de ligas superficiais a laser seguidas por refusão a laser para se produzir dispersões uniformes de uma fase leve na superfície do material desejado. Phanikumar e colaboradores (2004) realizaram um estudo com uma liga hipermonotética do sistema Al-Bi com formação de ligas superficiais a laser seguidas por refusão a laser. Compararam os resultados com cálculos computacionais de um modelo que integra escoamento de calor e fluido, assim como separação de fases e que foi desenvolvido para estimar a distribuição do tamanho das partículas de bismuto durante a refusão a laser. Eles chegaram à conclusão de que o tamanho das partículas de bismuto para ligas refundidas em três diferentes velocidades de varredura mostraram que maiores velocidades de varredura produzem partículas de bismuto mais refinadas e distribuídas na matriz. A distribuição e o tamanho das partículas de bismuto foram calculados levando-se em conta nucleação e crescimento simultâneos por difusão, seguidos por convecção dirigida por coalescência das partículas. A concordância entre os resultados experimentais e computacionais reforça a importância da convecção na evolução da microestrutura final.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A metodologia experimental para as análises das ligas utilizadas neste trabalho consiste de sete etapas básicas: i. Corte dos metais puros; ii. Cálculo das massas e pesagem dos metais (estequiometria); iii. Primeira fusão e homogeneização das ligas; iv. Vazamento na lingoteira do dispositivo de solidificação escolhido; v. Solidificação natural e posterior refusão, já no dispositivo de solidificação; vi. Início do experimento com a refrigeração da chapa molde e registro dos dados térmicos; vii. Cortes transversais e longitudinais do lingote solidificado, retirando as amostras necessárias para análise metalográfica (macroestrutura e microestrutura) e macrossegregação. O fluxo do procedimento experimental é apresentado na Figura 3.1.

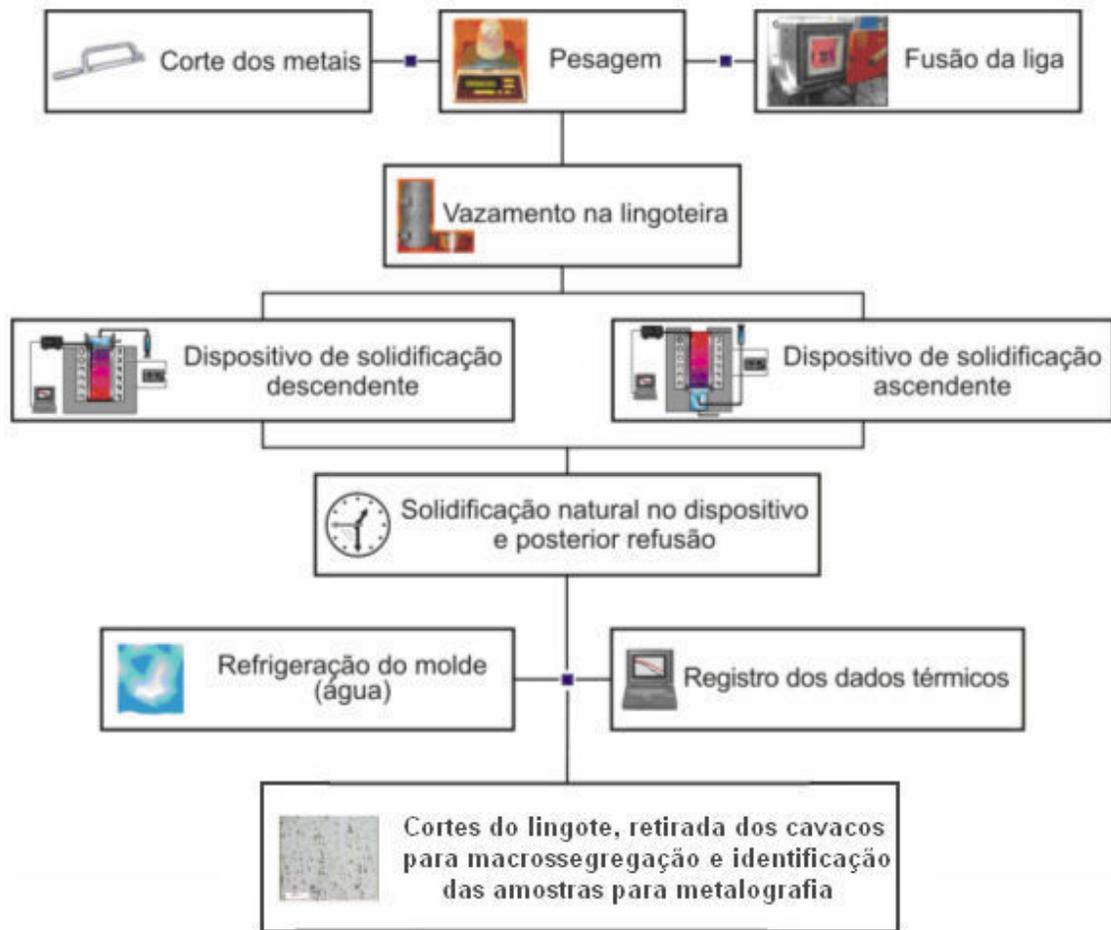


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.

3.1. Equipamentos e Materiais Utilizados

Para os cortes dos metais puros foi utilizada uma serra de fita, fabricação Franho, modelo FM-50, com boa capacidade de refrigeração e elevado acabamento superficial. Após os cortes, os metais foram pesados em uma balança eletrônica de precisão, necessária para o exato balanço de massas na elaboração de ligas (estequiometria). Os cadinhos de carboneto de silício, modelo AS-08 da linha Blackstar, fornecidos pela Morganite do Brasil Ltda., receberam os metais já pesados e foram levados ao forno tipo mufla, da marca Brasimet com temperatura máxima de trabalho de 1.300 °C, interior revestido de placas refratárias e controle de processamento de temperatura, para

a primeira fundição e homogeneização da liga analisada. Os cadinhos de carboneto de silício foram previamente revestidos com uma camada de material refratário (alumina) para evitar a contaminação das ligas e aumentar a durabilidade do cadinho. Além disso, no momento da preparação da liga no forno, o bismuto, o chumbo e o índio foram utilizados em pedaços para minimizar a oxidação e conseqüente descalibração da liga. A Figura 3.2. apresenta os equipamentos e materiais utilizados nesta etapa de preparação da liga.



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

Após a primeira fusão e homogeneização das ligas, foi vertido metal suficiente para completar o volume da lingoteira já montada em um dos dispositivos de solidificação. O metal líquido já dentro da lingoteira foi solidificado naturalmente, e na seqüência, o metal foi novamente fundido utilizando as resistências elétricas do próprio forno de solidificação até atingir uma temperatura superior à estipulada para o início do experimento, quando as resistências foram desligadas. Devido à inércia térmica das resistências elétricas, as temperaturas no metal líquido continuaram subindo, necessitando de alguns instantes para chegarem ao equilíbrio e posterior queda gradual da temperatura. No instante em que a temperatura alcançou a temperatura de vazamento (T_v), foi acionada a refrigeração forçada à água na chapa molde, ficando nesta condição de resfriamento até a solidificação do volume total do metal líquido. Todo o monitoramento e registros térmicos foram feitos através de termopares localizados dentro da lingoteira e com o sistema de aquisição de dados.

Os termopares especificados para solidificação de ligas metálicas devem resistir a altas temperaturas, identificados por letras segundo a I.S.A. (Instrument Society of America) e adotados como padrão americano na ANSI C96 (1975). Foram utilizados termopares tipo K para todas as ligas analisadas, com bainha de inox de diâmetro externo de 1,5 mm.

O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos da marca Lynx, sistema ADS1000 apresenta uma configuração que permite leitura e aquisição direta de temperatura em até dezesseis canais de entrada e de saída. Este sistema possui um software, AqDados, do mesmo fabricante, que realiza as medições em tempo real dos termopares e as transforma em dados digitais.

Um rotâmetro de acrílico, com quilha flutuadora de aço inoxidável 304 e com faixa de medição de 4 a 36 LPM, fabricado pela Key Instruments, foi utilizado para o controle do fluxo de água que escoa através da câmara de refrigeração de ambos os dispositivos utilizados, controlando a vazão para todos os experimentos. O equipamento, mostrado na Figura 3.3, apresenta variação de $\pm 2\%$ em relação ao fundo de escala e é projetado para temperaturas limites da ordem de 70°C.



Figura 3.3. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos.

As ligas utilizadas, pertencentes aos sistemas binários Al-Bi, Al-Pb e Al-In foram as hipomonotéticas Al-0,9%Pb e Al-5,5%In, monotéticas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi e hipermonotéticas Al-5,0%Bi, Al-7,0%Bi e Al-2,1%Pb. As Figuras 2.3, 2.4 e 2.5 apresentam os diagramas de equilíbrio parcial e completo dos sistemas binários Al-Bi, Al-Pb e Al-In.

As ligas produzidas em laboratório pelo cálculo do balanço de massa dos metais passaram pelo critério de análise química para aferição da composição do soluto. Esse critério diz respeito à correção do teor de soluto desejado pela dissolução de amostras (cavacos) retirados de uma posição de aproximadamente 23 mm a partir da base do lingote pronto, cujas análises foram realizadas na empresa CQA (Centro de Qualidade Analítica Ltda.), utilizando a metodologia ASTM E34 (2002) - ICP AES (espectrometria de plasma indutivamente acoplado a espectrômetro de emissão óptica).

Devido à oxidação do material soluto durante a preparação da liga, a adição deste é feita diretamente na lingoteira, um pouco antes do início do experimento, a fim de garantir a

composição química desejada. Dessa maneira, apenas o lingote possui a liga pronta, uma vez que não há sobras de liga, fazendo com que a análise química seja proveniente de cavacos retirados do lingote pronto. A posição de aproximadamente 23 mm representa o ponto onde geralmente se tem a composição nominal da liga. Oscilações e diferenças de composições podem ocorrer devido às segregações de soluto que podem ocorrer durante os experimentos de solidificação.

A Tabela 3.1 apresenta os resultados das análises feitas para cada uma das ligas estudadas.

Tabela 3.1. Resultados das análises químicas realizadas.

PARÂMETRO	CONDIÇÕES DE RECEBIMENTO: TEMPERATURA	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	RESULTADOS (% EM PESO)
Al-3,2%Bi Asc. (Bi)	26 °C	0,01	2,61
Al-3,2%Bi Desc. (Bi)	26 °C	0,01	1,06
Al-5,0%Bi Asc (Bi)	25 °C	0,01	4,93
Al-7,0%Bi Asc (Bi)	25 °C	0,01	6,97
Al-0,9%Pb Asc (Pb)	25 °C	0,01	0,93
Al-0,9%Pb Desc (Pb)	25 °C	0,01	0,82
Al-1,2%Pb Asc (Pb)	26 °C	0,01	1,17
Al-1,2%Pb Desc (Pb)	26 °C	0,01	1,19
Al-2,1%Pb Asc (Pb)	26 °C	0,01	2,1
Al-5,5%In Asc (In)	26 °C	0,01	5,99

3.2. Dispositivo de Solidificação Descendente

O dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente está montado sobre uma estrutura de aço na forma de uma bancada projetada para amenizar os efeitos advindos da vibração do conjunto durante os experimentos. Para tanto, pés estabilizadores (comercialmente conhecidos como “vibrastop”) estão instalados na base da bancada. Na estrutura do forno existe um tubo mecânico de aço carbono sem costura, com parede de 10 mm de espessura e diâmetro externo de 300 mm. O fundo é formado por uma chapa, também de aço carbono, no formato circular, soldada no tubo. A tampa do forno objetiva a redução das perdas de calor pela parte superior do equipamento.

Junto às paredes internas do tubo de aço e também sobre o fundo soldado, existe uma camada uniforme de aproximadamente 70 mm de cimento refratário, composto de 40% de alumina e o restante composto de uma mistura de vermicolita e argila expandida com adição de cimento aluminoso, o que garante uma massa específica de $0,8 \text{ g/cm}^3$, segundo o fabricante (Tecnolita Refratários Ltda.). Esta camada de cimento refratário é necessária para o isolamento térmico das paredes e do fundo do forno. A Figura 3.4 apresenta o forno utilizado para este dispositivo montado sobre a mesa de aço e os detalhes internos do forno como os suportes refratários para as resistências elétricas, o refratário lateral e as duas zonas de aquecimento.

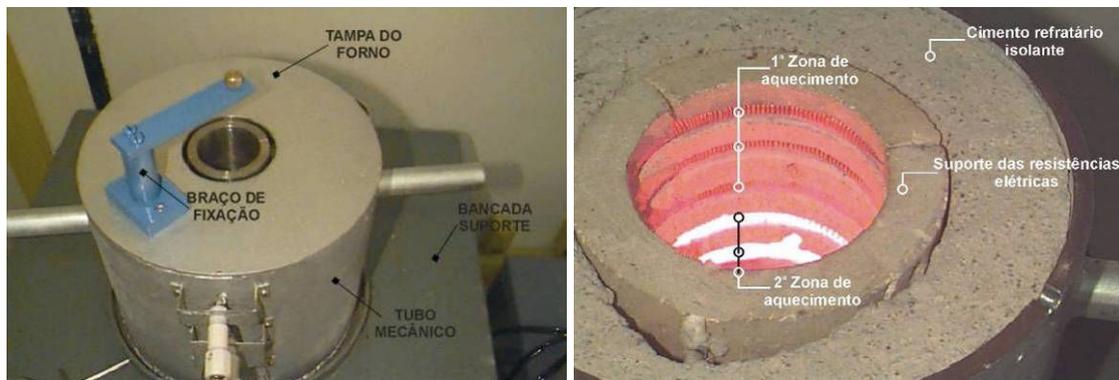


Figura 3.4. Detalhes estruturais externos e internos do dispositivo de solidificação vertical descendente.

As temperaturas inferiores e superiores da cavidade do forno são monitoradas através de termopares tipo J (par metálico Ferro/Constantan) estrategicamente posicionados para cada uma das zonas de aquecimento. Os controladores de potência foram montados em um painel com dois mostradores de visualização. A montagem pode fornecer temperaturas máximas próximas a 1000°C, quando alimentada em tensão elétrica de 220V.

Os componentes necessários para os experimentos, além do forno descrito, são formados por quatro peças fabricadas em aço inoxidável AISI 310: uma lingoteira bipartida, com 157 mm de altura por 77 mm de diâmetro externo por 60 mm de diâmetro interno e conicidade de 0,5° no comprimento, uma base de apoio, uma câmara de refrigeração e uma tampa da câmara de refrigeração. A Figura 3.5 apresenta a montagem deste conjunto de peças. Além destes componentes, também foram utilizados parafusos para fechamento das laterais da lingoteira, anel de vedação de borracha para alta temperatura e engates rápidos metálicos para ligação da câmara de refrigeração com a entrada de água.

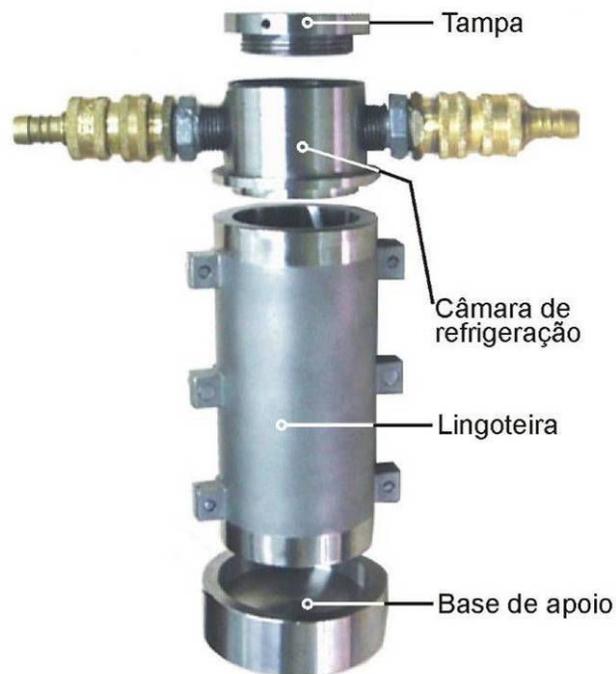


Figura 3.5. Componentes utilizados no experimento para a solidificação vertical descendente e esquema de montagem.

As temperaturas no metal fundido foram monitoradas durante a solidificação através de um conjunto de termopares localizados no metal líquido em diversas posições em relação à interface metal/câmara de refrigeração. Todos os termopares foram conectados por um cabo coaxial em um registrador de dados interligado a um computador. Os dados de temperaturas foram adquiridos automaticamente. Os termopares foram posicionados perpendiculares ao fluxo de calor. Este posicionamento foi adotado devido ao fato dessa configuração minimizar os erros de distorção da temperatura real. Portanto, quando instalados os termopares paralelos às isoterms no metal, os erros tornam-se menos agravados do que na situação de posicionamento na direção preferencial do fluxo de calor. Um exemplo de esquema de posicionamento dos termopares é apresentado Figura 3.6 (Piwonka, 2000).

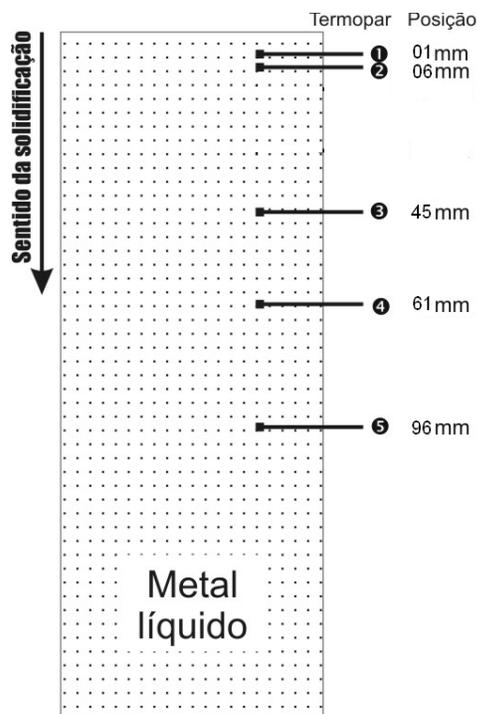


Figura 3.6. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação descendente.

A Figura 3.7 mostra uma representação esquemática dos equipamentos envolvidos na montagem completa do banco de ensaios.

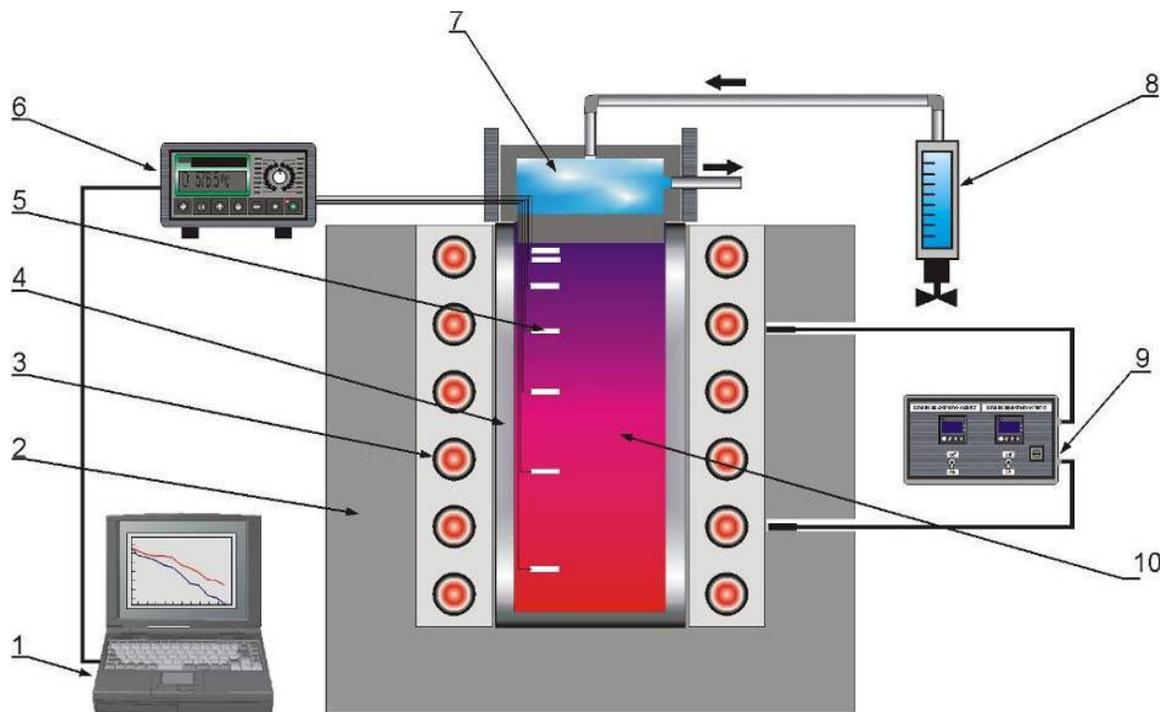


Figura 3.7. Representação esquemática do banco experimental do dispositivo de solidificação vertical descendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido.

3.3. Dispositivo de Solidificação Ascendente

A estrutura do forno consiste em um tubo mecânico de aço carbono sem costura, com parede de 10 mm de espessura e diâmetro externo de 300 mm. O fundo é formado por uma chapa também de aço carbono no formato circular, soldada no tubo. Diferente do forno de solidificação descendente, este dispositivo possui um furo no centro da base por onde ocorre a entrada de água usada como refrigerante do sistema de solidificação. O dispositivo está montado sobre uma

bancada de aço com pés estabilizadores comercialmente conhecidos como “vibrastop”, amenizando os efeitos da vibração durante os experimentos.

O forno é constituído de resistências elétricas laterais com potência controlada, que permitem obter diferentes níveis de superaquecimento no metal líquido. Esse dispositivo, mostrado na Figura 3.8, apresenta um bom isolamento térmico evitando perdas de calor pelas laterais da lingoteira, que impede a possibilidade de nucleação de cristais nas paredes e à frente da interface de crescimento.

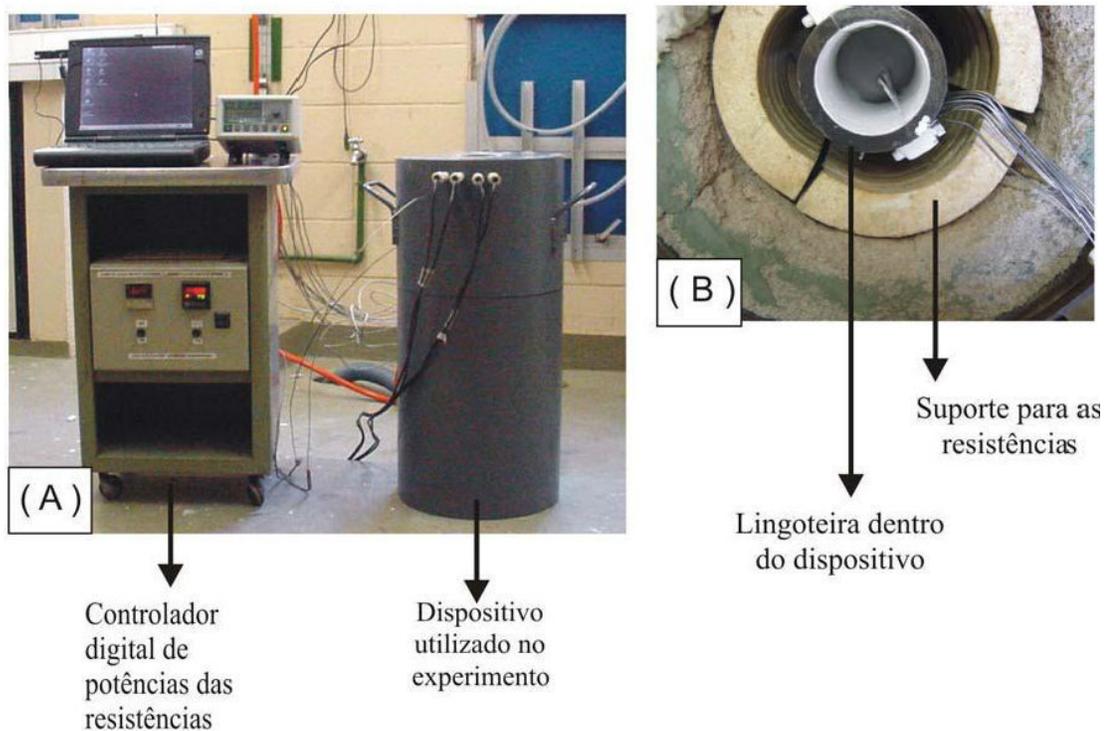


Figura 3.8. Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água.

Uma lingoteira com diâmetro interno de 60 mm, altura de 160 mm e espessura de parede de 5 mm, fabricada em aço inoxidável AISI 310 e uma chapa molde com espessura de 3 mm, fabricada em aço carbono 1020, foram introduzidas no interior do forno vertical para receber o metal líquido permitindo a solidificação no seu interior. A lingoteira possui na sua lateral oito furos de 1,5mm de diâmetro utilizados para a passagem dos termopares que registram a evolução

das temperaturas do metal. A extração de calor foi realizada pela base da lingoteira através da chapa molde refrigerada a água, sendo esta a principal diferença desta lingoteira comparada a do dispositivo de solidificação descendente, descrito no item anterior. Para dificultar ainda mais qualquer possibilidade de vazamento de metal pela lingoteira, utilizou-se anéis de grafite na junção da base da lingoteira com a chapa-molde para vedação. A Figura 3.9 apresenta a lingoteira e a chapa molde utilizada. Inúmeros trabalhos foram desenvolvidos pelo Grupo de Pesquisa em Solidificação – GPS – UNICAMP, ao longo dos últimos anos utilizando esta metodologia (Goulart, 2010; Silva, 2008; Rosa, 2007; Spinelli, 2005; Rocha, 2003A, 2003B, 2003C; Ferreira, 2003; Osório, 2003).



Figura 3.9. Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente.

Um exemplo de esquema de posicionamento dos termopares localizados no metal líquido, em relação à interface metal/câmara de refrigeração é apresentado Figura 3.10 e uma vista do topo da lingoteira montada mostrando o posicionamento dos termopares é apresentada na Figura 3.11.

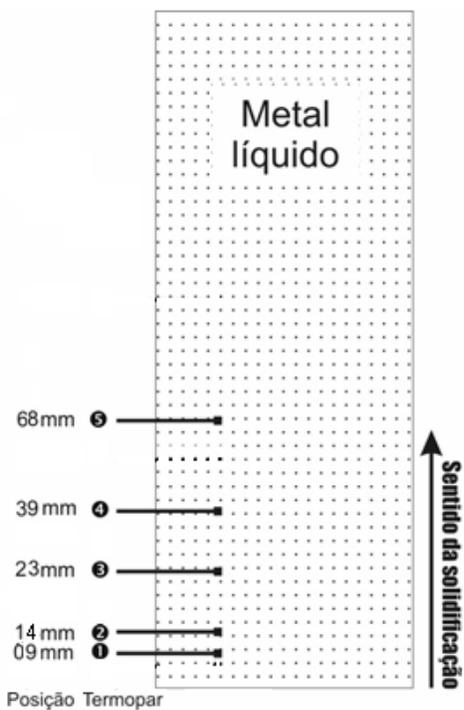


Figura 3.10. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação ascendente.



Figura 3.11. Vista de topo da lingoteira montada mostrando o posicionamento dos termopares.

O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente deste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 3.12. Os controles de temperatura, registrador de dados

térmicos e o rotâmetro são os mesmos utilizados no dispositivo de solidificação descendente, descritos anteriormente.

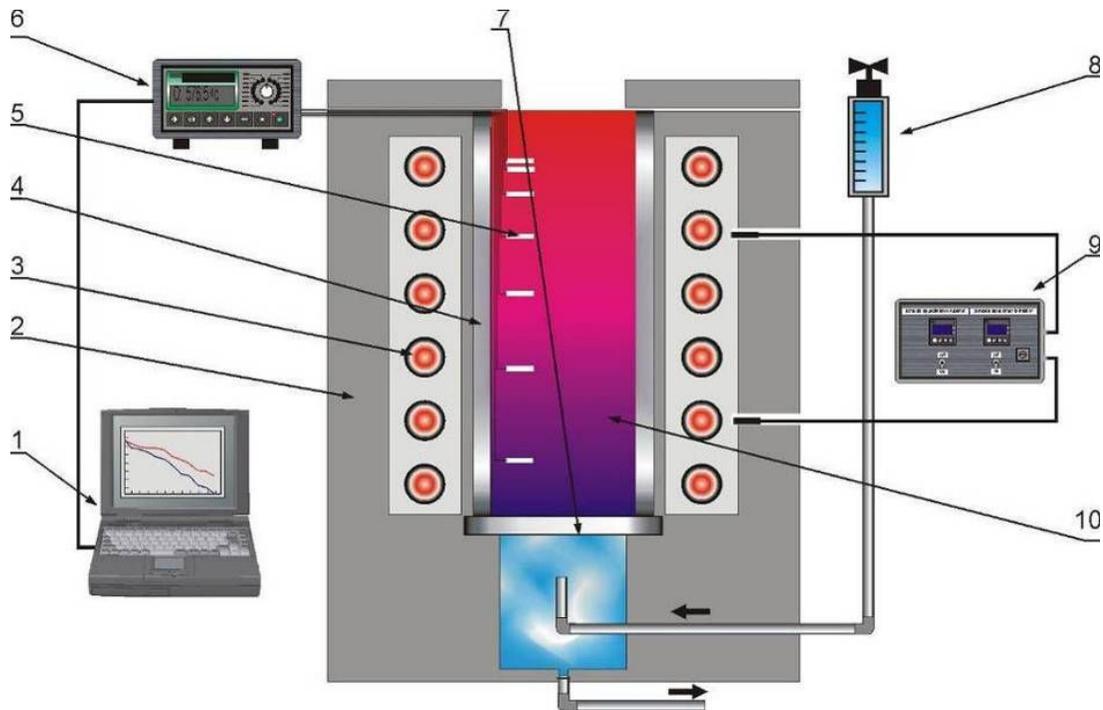


Figura 3.12. Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido.

3.4. Ensaio Realizados

Para determinação dos parâmetros térmicos de solidificação das ligas (velocidade de deslocamento das isothermas liquidus e monotética (v e v_L), gradiente térmico (G) e taxa de resfriamento (\dot{T}), caracterização experimental da macroestrutura e microestruturas resultantes e a quantificação dos parâmetros microestruturais e caracterização dos crescimentos, foram realizados oito diferentes experimentos: com as ligas hipomonotéticas Al-0,9%Pb (em condições

de solidificação ascendente e descendente) e Al-5,5%In, monotética Al-1,2%Pb (em condições de solidificação ascendente e descendente) e hipermonotéticas Al-5,0%Bi, Al-7,0%Bi e Al-2,1%Pb, além da investigação dos efeitos da convecção no líquido na formação da macro e da microestrutura da solidificação das ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb para condições de solidificação vertical ascendente e descendente.

As ligas hipermonotéticas Al-Bi foram escolhidas de modo a ampliar o espectro de experimentos utilizando o sistema Al-Bi já feito em trabalhos anteriores – ligas hipomonotética e monotética - (Silva, 2009 A; Silva, 2009 B). As ligas Al-Pb foram escolhidas seguindo a mesma seqüência utilizada para as ligas Al-Bi (ligas hipomonotética, monotética e hipermonotética). Quanto à liga Al-In, apenas uma liga hipomonotética pôde ser produzida, pois não há índio disponível no mercado brasileiro e este teve de ser importado da França. O custo de 250 g de índio é de 500 euros em média, o que dificulta a obtenção de uma grande quantidade deste material para realização de diversos experimentos. A composição monotética da liga Al-In contém 17,5% de índio, conforme mostra o diagrama de fases da Figura 2.5, o que utilizaria uma maior quantidade de índio do que uma liga hipomonotética. Além disso, a oxidação do índio durante os experimentos de solidificação (em torno de 70% de In) é bem maior que a do bismuto (em torno de 10% de Bi) e de chumbo (em torno de 60% de Pb) – oxidação medida pela diferença entre os cálculos estequiométricos feitos e a composição química verificada após a realização de experimentos preliminares –, sendo necessária a adição de grande quantidade de material além da calculada estequiometricamente para a obtenção de uma liga com maior quantidade de índio.

Para a macrossegregação das partículas de Bi, foram realizadas análises químicas ao longo dos lingotes da liga Al-3,2%Bi solidificada nos dispositivos vertical ascendente e descendente realizados em trabalhos anteriores (Silva, 2009 A; Silva, 2009 B), utilizando o mesmo método de dissolução feito para a aferição das composições das ligas estudadas.

A Tabela 3.2 apresenta a relação dos experimentos de solidificação unidirecional realizados com a indicação dos experimentos analisados, o dispositivo utilizado, a composição nominal da liga, as temperaturas da linha *liquidus* (para as ligas hipo e hipermonotéticas) ou monotética (para

a liga Al-1,2%Pb) no equilíbrio (T_L ou T_M), de vazamento (T_v) com o respectivo percentual do superaquecimento acima da temperatura *liquidus* ($\Delta T_v\%$); e as condições do experimento: vazão de água para a refrigeração do molde medida pelo rotâmetro, voltagem utilizada no forno de solidificação vertical e a macroestrutura obtida com os defeitos visuais apresentados nos lingotes solidificados, devido aos efeitos de contração do metal.

Para as ligas do sistema Al-Bi e para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb foi parametrizado um superaquecimento de 5% acima das temperaturas *liquidus* e monotética e para as ligas hipermonotética Al-2,1%Pb e hipomonotética Al-5,5%In foram parametrizados superaquecimentos de 10% e 3% acima das temperaturas *liquidus*, respectivamente. O termopar de referência, para verificação da temperatura de início dos experimentos foi o termopar mais próximo de fonte de extração de calor para todas as ligas analisadas em ambos os dispositivos de solidificação unidirecional vertical.

Além desses experimentos, ainda foram realizados experimentos adicionais no intuito de ampliar a faixa de velocidades obtidas para as ligas monotéticas Al-3,2%Bi e Al-1,2%Pb (apresentados na Tabela 3.2). Três experimentos para a liga Al-3,2%Bi foram realizados: dois utilizando-se o dispositivo de solidificação vertical ascendente, com injeção de ar comprimido em diferentes vazões no lugar da água e um sem resfriamento induzido (resfriamento natural dentro do forno tipo mufla), a fim de diminuir a taxa de resfriamento e um experimento para a liga Al-1,2%Pb foi realizado em um forno do tipo Bridgman localizado na FEM-Unicamp (Souza, 2005) para análise da solidificação dessa liga em condições estacionárias de extração de calor.

Os experimentos realizados para a liga Al-3,2%Bi ao ar, apesar apresentarem visivelmente macroestrutura direcional da base até uma posição considerável do lingote, apresentaram rechupe no meio deste, fato que não garante, na realidade, direcionalidade da extração de calor desses experimentos. O experimento realizado com resfriamento sem indução, além do rechupe no meio do lingote apresentou em sua microestrutura formação de estrutura eutética com o ferro residual do alumínio comercial utilizado para a realização do experimento, devido a taxas baixas impostas. Por fim, o experimento realizado no forno do tipo Bridgman necessita de mais ajustes,

como a inserção de um termopar no interior do cadinho do experimento, a fim da verificação dentro do metal líquido do gradiente de temperaturas estabelecido para o experimento.

Tabela 3.2. Ensaios experimentais realizados com ligas do sistema Al-Bi, Al-Pb e Al-In.

Ensaio	Dispositivo	Liga	Temperaturas (°C)			Condições do experimento		
			T _L ou T _M	T _v	ΔT _v (%)	Vazão (LPM)	Voltagem (V)	Macroestrutura
1	Ascendente (Ar)	Al-3,2%Bi	658,0	690	5,00	27	220	Rechupe no meio do lingote
2	Ascendente (Ar)	Al-3,2%Bi	658,0	690	5,00	14	220	Rechupe no meio do lingote
3	Ascendente (Forno)	Al-3,2%Bi	658,0	690	5,00	—	220	Rechupe no meio do lingote e formação de eutético com o Fe
4	Ascendente (Água)	Al-5,0%Bi	708,6	744	5,00	27	220	Direcional
5	Ascendente (Água)	Al-7,0%Bi	750	788	5,00	27	220	Direcional
6	Ascendente (Água)	Al-0,9%Pb	659,6	692	≈ 5	27	220	Direcional
7	Descendente (Água)	Al-0,9%Pb	659,6	692	≈ 5	27	220	Direcional
8	Ascendente (Água)	Al-1,2%Pb	659,0	692	5,00	27	220	Direcional
9	Descendente (Água)	Al-1,2%Pb	659,0	692	5,00	27	220	Direcional
10	Bridgman	Al-1,2%Pb	659,0	—	—	—	—	Faltam ajustes operacionais
11	Ascendente (Água)	Al-2,1%Pb	720,6	798	10,00	27	220	Direcional
12	Ascendente (Água)	Al-5,5%In	652,2	671	3,00	27	220	Direcional

3.4.1. Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação

As variáveis térmicas de solidificação (v_L , G_L e \dot{T} para as ligas hipo e hipermonotéticas e v , G e \dot{T} para a liga monotética) foram determinadas experimentalmente após a obtenção das curvas de resfriamento durante a solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

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

- A taxa de resfriamento (\dot{T}), para cada posição dos termopares, foi obtida experimentalmente a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) ou monotética (T_M) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, e pelo resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L ou T_M e dos tempos correspondentes, isto é $\dot{T} = dT/dt$. Procedimento semelhante é utilizado por Okamoto e Kishitake (Okamoto e Kishitake, 1975).

- Os gradientes de temperatura (G_L ou G), para cada posição dos termopares foram obtidos através dos valores das velocidades e taxas de resfriamento, ou seja, $G = \frac{\dot{T}}{V}$, e é válida apenas para os casos ascendentes, onde a extração de calor é realizada apenas por condução.

A Figura 3.13 representa de forma esquemática os procedimentos aplicados para determinar v_L e \dot{T} .

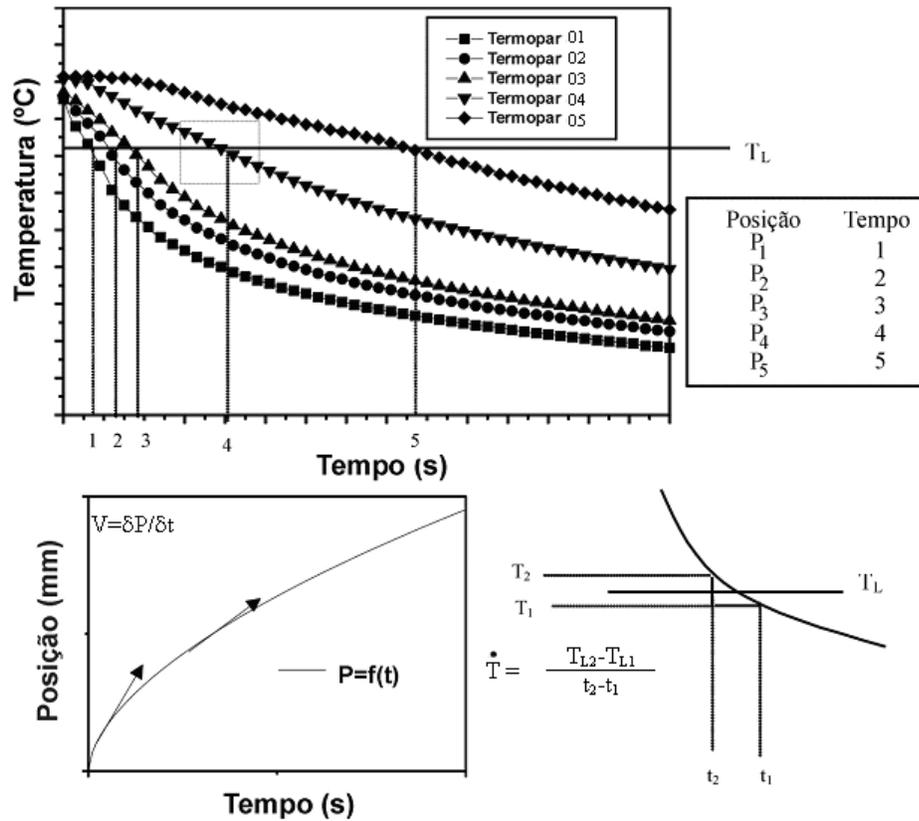


Figura 3.13. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas (Rocha, 2003).

3.5. Caracterizações Macro e Microestruturais

A Figura 3.14 apresenta um lingote cilíndrico seccionado ao meio, utilizado para a revelação da macroestrutura, e a seqüência de retirada das amostras usadas para a obtenção das microestruturas. Os cortes das amostras para as microestruturas foram localizados no centro do lingote, local onde uma eventual perda de direcionalidade da estrutura devido à fuga de calor

pelas paredes laterais da lingoteira é minimizada. Os cortes foram feitos nos sentidos longitudinais e transversais ao fluxo de calor para todas as ligas analisadas.

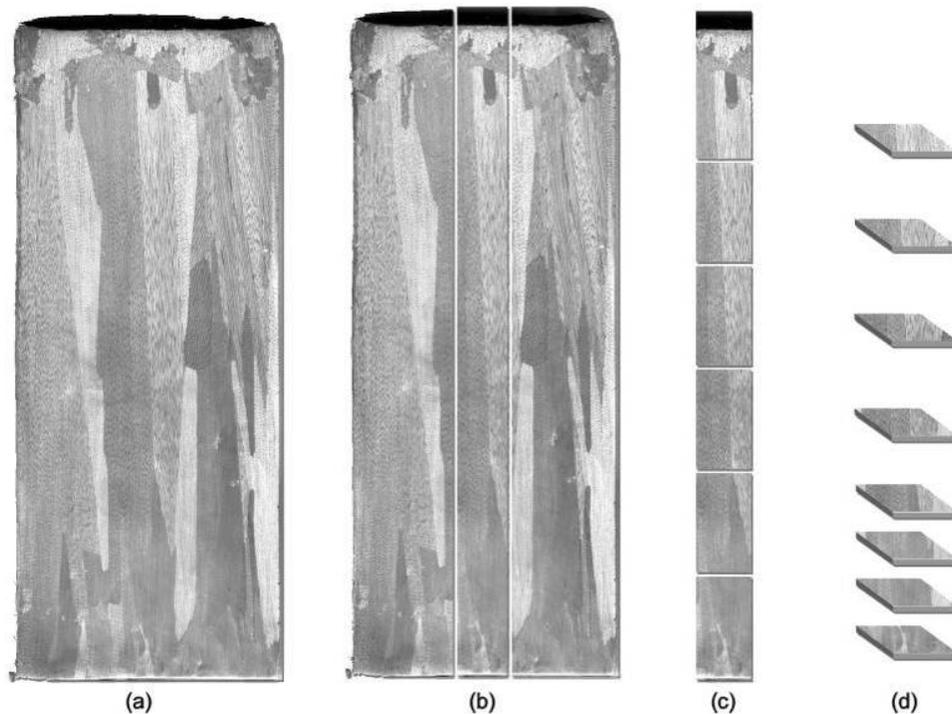


Figura 3.14. Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura de uma liga solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais; e (d) cortes transversais (Rosa, 2007).

3.5.1. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Macroestruturas

Após o lingote ser seccionado ao meio, realizou-se o processo de lixamento, com as lixas usadas seguindo a seqüência de crescimento da granulometria: 100, 230, 320, 400 e 600 para posterior ataque químico. O reagente químico utilizado, sugerido pela norma ASTM – E340 (2000), é constituído de 5 ml de água destilada, 5 ml de ácido fluorídrico (HF), 30 ml de ácido nítrico (HNO_3) e 60 ml de ácido clorídrico (HCl), também chamado de reagente de Poulton. A

amostra foi atacada por contato na superfície da amostra com algodão embebido no reagente químico durante alguns segundos e, logo após, limpa em água corrente para retirada do óxido formado na superfície. Foi necessária a repetição do ataque químico por algumas vezes até que a estrutura fosse revelada.

3.5.2. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Microestruturas

Após os cortes, as amostras foram identificadas com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/molde e embutidas em resina acrílica com baixa temperatura da cura para posterior análise metalográfica.

As ligas dos sistemas Al-Bi, Al-Pb e Al-In possuem certa dificuldade de preparação para metalografia, pelo fato dos elementos bismuto, chumbo e índio serem metais muito macios, o que dificulta a utilização da seqüência padrão de crescimento da granulometria durante o lixamento para a preparação das amostras para análise microestrutural. Sendo assim, as amostras embutidas foram lixadas apenas pela lixa de granulometria 1200 em lixadeiras rotativas com a limpeza em ultra-som.

Com as amostras lixadas e limpas, novamente no ultra-som, estas foram polidas com abrasivo (pasta de diamante) de granulometrias 0,1 μm e 0,25 μm . O polimento também foi realizado com o auxílio de politrizes rotativas tornando assim a superfície a ser analisada pronta para ao ataque químico. Para a revelação das microestruturas das ligas foi utilizado o seguinte reagente químico: 0,5% HF diluído em água (ASTM E 407, 1999).

Em seguida, foram realizadas análises microscópicas utilizando-se o software Leica Quantimet Q500 MC (Leica Imaging Systems Ltd. Cambridge, Inglaterra), interconectado ao microscópio óptico Neophot -32. (Carl Zeiss, Esslingen, Alemanha) e o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JXA-840A com um detector EDAX, NORAN, System Six 1.5.

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem um crescimento bastante irregular das células ou dendritas, principalmente no início do processo. Por esse motivo, foi utilizado o método do triângulo (Gündüz e Çardili, 2002) para medidas diretas dos espaçamentos celulares nas posições iniciais a partir da base do lingote para a(s) liga(s) em que houve a ocorrência de células. Já para o caso das estruturas monotéticas, onde as condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem uma estrutura formada por fibras ou partículas de bismuto, chumbo ou índio, as medições foram feitas a partir das amostras longitudinais, pela média da distância horizontal entre partículas e/ou fibras ricas em soluto, adotando como referência o centro de cada partícula/fibra. Para estes casos, foram feitas em média 50 medições para cada uma das posições escolhidas na medição dos espaçamentos interfásicos e sua margem de distribuição. No caso de ocorrência de partículas, também foi medida a evolução do diâmetro (d) destas ao longo do lingote.

Os métodos utilizados para as medições dos parâmetros microestruturais encontram-se esquematizados na Figura 3.15.

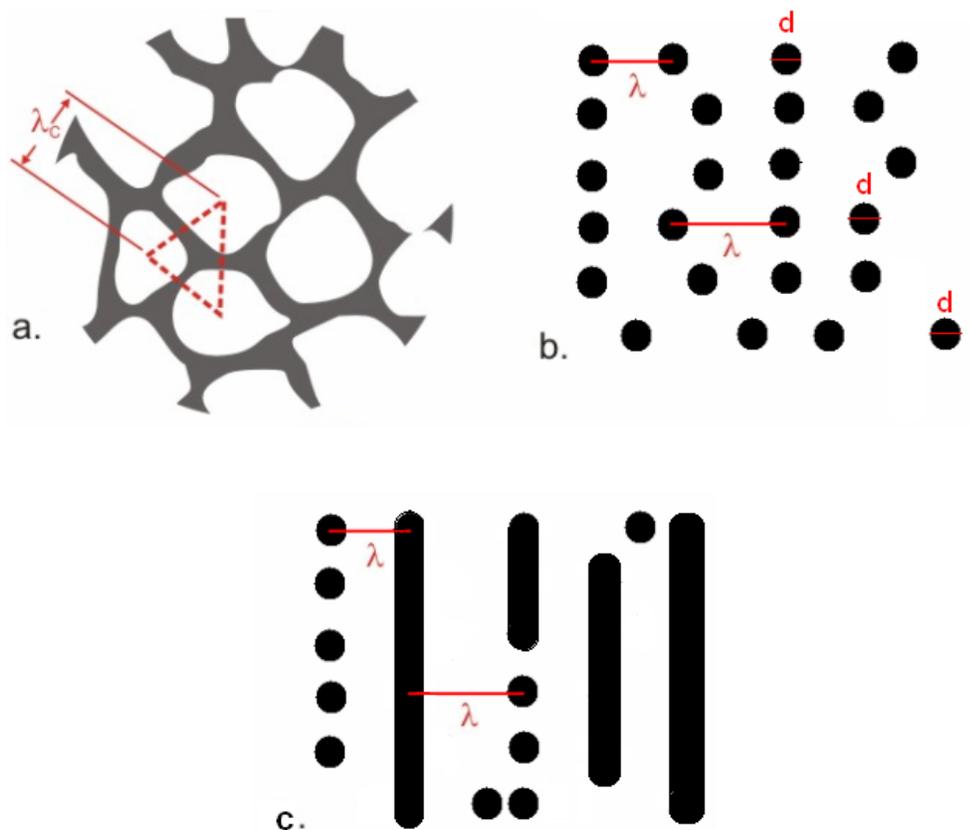


Figura 3.15. Esquemas representativos das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos, mostrando (a) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c (Rosa, 2007), (b) Seção longitudinal de uma estrutura monotética (partículas) para medição de λ e d e (c) Seção longitudinal de uma estrutura monotética (fibras e cordões de pérolas) para medição de λ .

3.6. Realização da Análise da Macrossegregação da Liga Monotética Al-3,2%Bi

Dados os resultados experimentais obtidos em trabalhos anteriores para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada nos dispositivos verticais ascendente e descendente (Silva, 2009 A; Silva, 2009 B), viu-se a necessidade de uma varredura de composições ao longo dos lingotes para verificação dos perfis de composições ao longo destes. Como a análise realizada por fluorescência de raios X não apresentou resultados satisfatórios devido à remoção das partículas de bismuto durante o processo de lixamento (metodologia típica para realização das análises

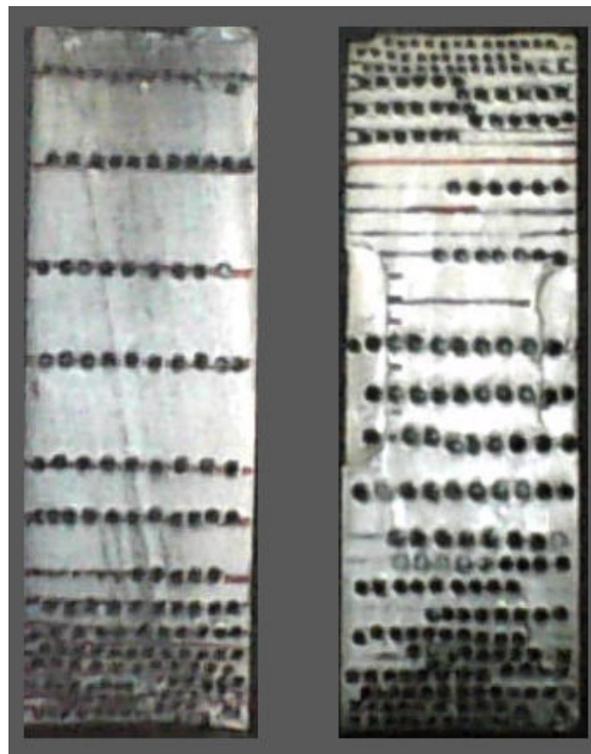
utilizando esse processo), a alternativa encontrada consistiu na retirada de cavacos de material de uma secção longitudinal do lingote pronto, utilizando-se uma furadeira-fresadora de mesa Sanches Blanes modelo FF20 – Manual e brocas finais de 1,5 mm a 3 mm de diâmetro, conforme mostram as Figuras 3.16 e 3.17. Vários furos para cada uma das várias posições escolhidas ao longo do lingote foram feitos para retirada do cavaco. O cavaco aprisionado nas ranhuras e o pó resultante do processo de furação também foram coletados e considerados na análise. A Figura 3.18 mostra uma imagem da secção longitudinal do lingote após a retirada dos cavacos.



Figura 3.16. Imagem da furadeira de mesa utilizada para retirada dos cavacos.



Figura 3.17. Brocas utilizadas para furação dos lingotes.



(a)

(b)

Figura 3.18. Secção longitudinal dos lingotes de Al-3,2%Bi ascendente e descendente após retirada dos cavacos.

Após a retirada dos cavacos, com peso médio de 1,5 a 3,0 g e posterior identificação destes, foi feita a análise química posição por posição na empresa CQA, a mesma que realizou as análises das composições químicas de todas as ligas utilizadas neste trabalho. Os resultados obtidos foram transformados em gráficos de composição química de Bi (%) versus posição no lingote a partir da base refrigerada.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1. Variáveis Térmicas de Solidificação

Para cada liga solidificada foram obtidos os mapeamentos de temperaturas considerando-se termopares posicionados ao longo do comprimento dos lingotes, através dos quais foram determinadas experimentalmente as taxas de resfriamento (\dot{T}) e as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (v_L) e da frente monotética (v).

4.1.1 Perfis de Temperaturas

a) Ligas Al-Bi

A Figura 4.1 (a) e (b) apresenta o histórico térmico monitorado durante os experimentos com as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.

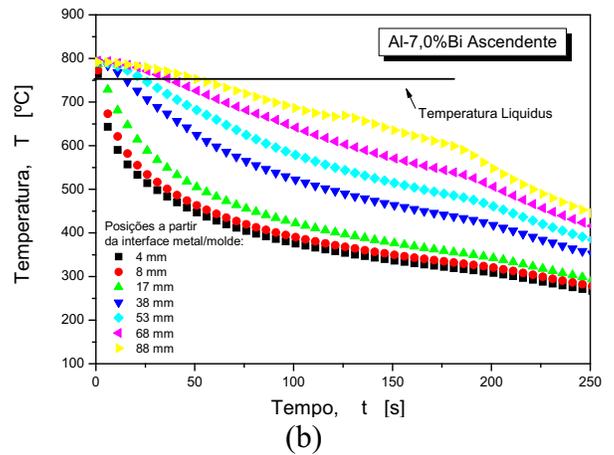
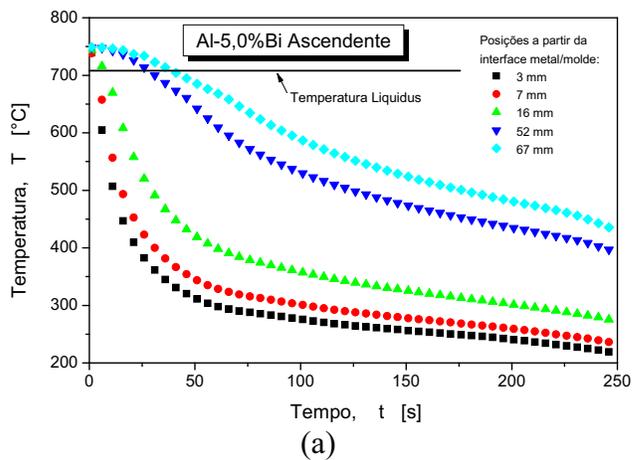


Figura 4.1. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi, solidificadas na forma vertical ascendente.

b) Ligas Al-Pb

A Figura 4.2 (a), (b), (c), (d) e (e) apresenta o histórico térmico monitorado durante os experimentos com a liga hipomonotética Al-0,9%Pb, com a liga monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos de solidificação verticais ascendente e descendente) e com a liga hipermonotética Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo de solidificação vertical ascendente.

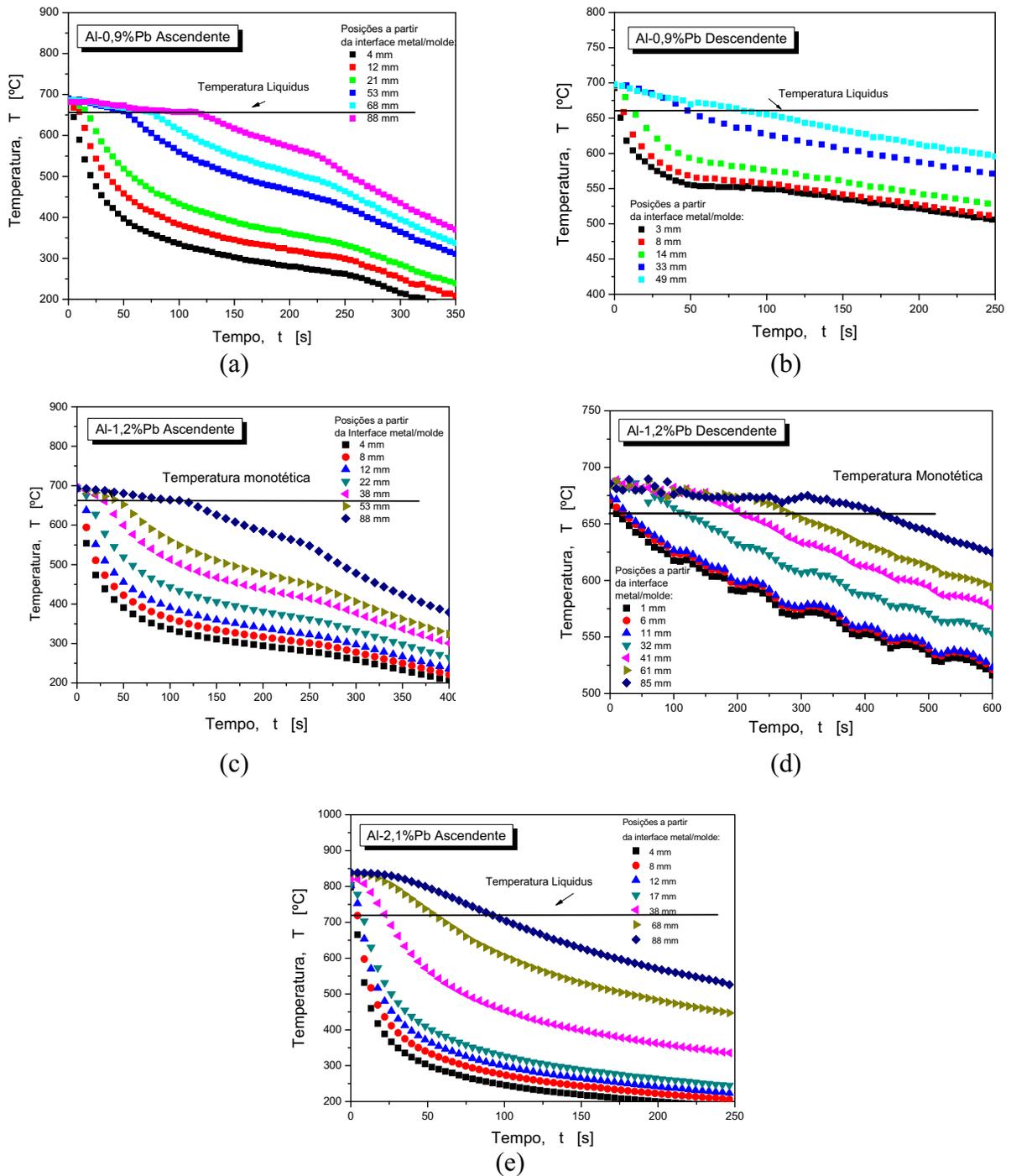


Figura 4.2. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para as ligas Al-0,9%Pb solidificada nas formas (a) vertical ascendente e (b) vertical descendente, Al-1,2%Pb solidificada nas formas (c) vertical ascendente e (d) vertical descendente e (e) Al-2,1%Pb solidificada na forma vertical ascendente.

c) Liga Al-In

A Figura 4.3 apresenta o histórico térmico monitorado durante o experimento com a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada na forma vertical ascendente.

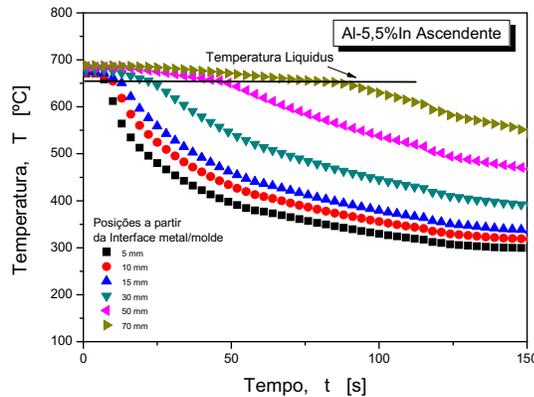


Figura 4.3. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-5,5%In solidificada na forma vertical ascendente.

4.1.2. Determinação das Velocidades, Taxas de Resfriamento e Gradientes de Temperatura

As leituras dos termopares foram utilizadas para gerar gráficos de posição no lingote a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente tanto à frente *liquidus* (no caso das ligas hipo e hipermonotéticas) quanto à frente monotética passando por cada termopar. Uma técnica de ajuste por curva nesses pontos experimentais gerou funções de potência relacionando posição com o tempo. A partir das funções de potência representativas dos pontos experimentais na forma $P = a \cdot (t)^b$, através das derivadas em função do tempo, obtêm-se valores para ambas as velocidades de deslocamento; da isoterma *liquidus* (v_L) ou da frente monotética (v). Também são apresentados, para todas as composições, o comportamento experimental das taxas de resfriamento com a posição. Essa taxa é determinada considerando-se a inclinação da curva de resfriamento experimental imediatamente após a passagem da frente *liquidus* (ou

monotética) por cada termopar. Os gradientes de temperatura foram determinados a partir dos valores das velocidades e taxas de resfriamento, ou seja, $G = \frac{\dot{T}}{V}$.

No caso dos experimentos de solidificação vertical descendente são induzidos movimentos convectivos de origem térmica e constitucional. Dessa forma, a determinação dos gradientes de temperatura não pode ser feita baseada na relação entre taxa de resfriamento e velocidade de deslocamento da frente monotética, uma vez que esse procedimento é válido para fronteiras onde a transferência de calor se dá exclusivamente por condução térmica (Garcia, 2007).

a) Ligas Al-Bi

As Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 mostram os gráficos das velocidades de deslocamento da isoterma liquidus (v_L), taxas de resfriamento e gradientes de temperatura, respectivamente, em função do tempo correspondente às frentes liquidus passando por cada termopar para as ligas Al-Bi estudadas. Uma técnica de ajuste por curva nesses pontos experimentais gerou as funções do tipo potência apresentadas.

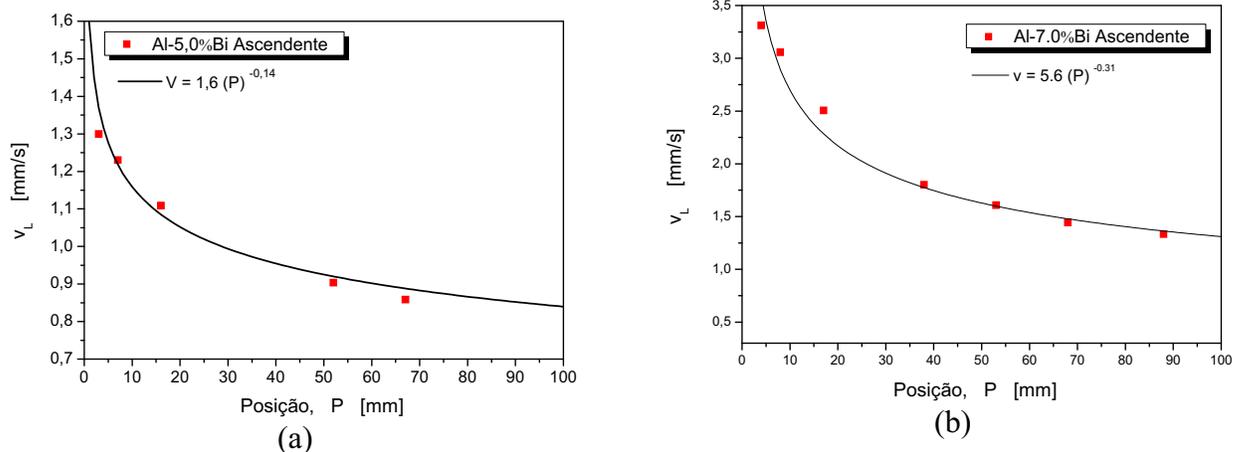


Figura 4.4. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição da interface metal/molde para as ligas hipermonotéticas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.

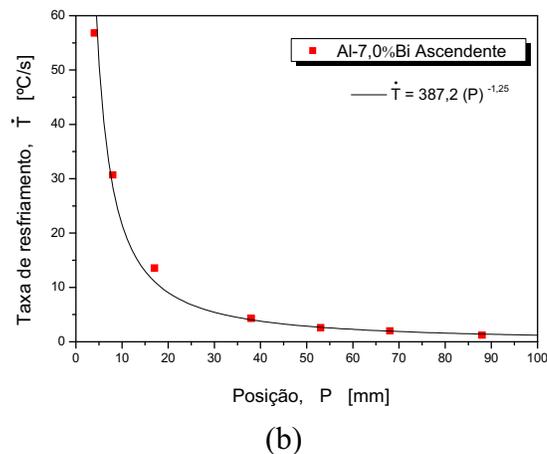
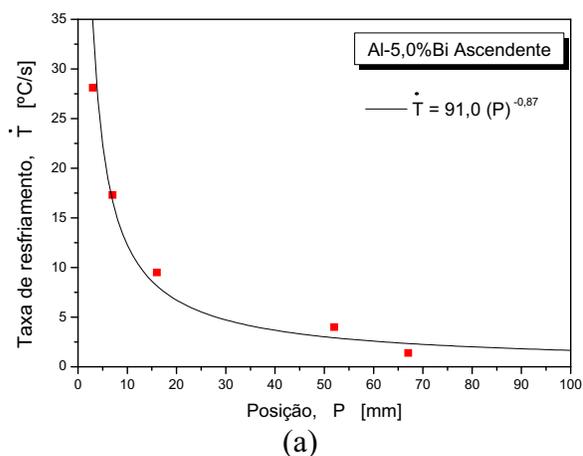


Figura 4.5. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição da interface metal/molde para as ligas hipermonotéticas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.

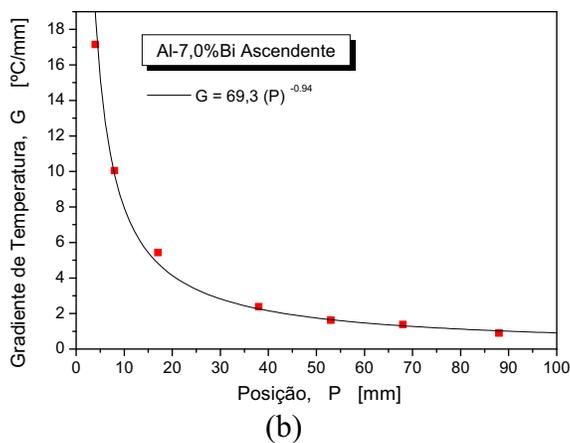
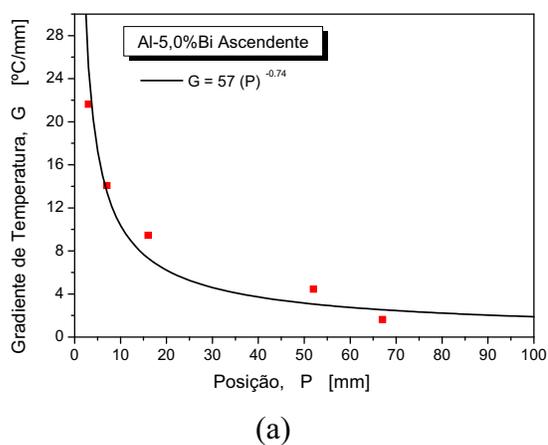
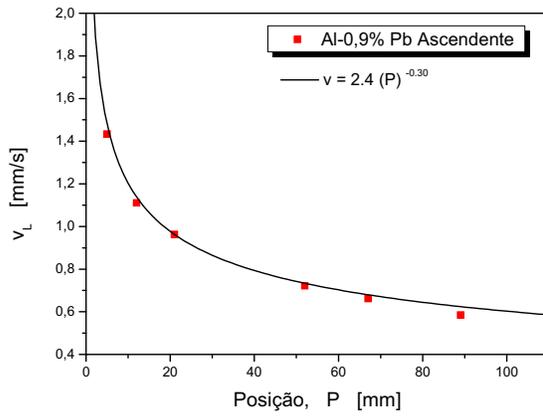


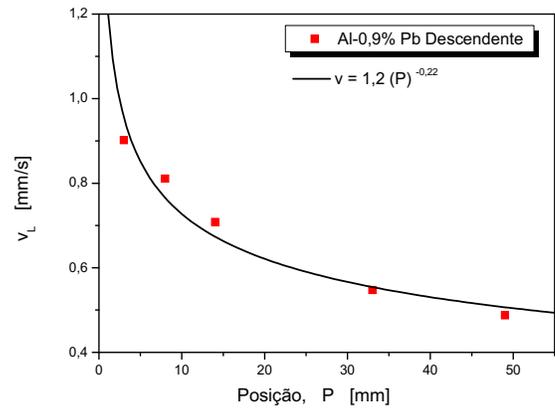
Figura 4.6. Gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição da interface metal/molde para as ligas hipermonotéticas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente.

b) Ligas Al-Pb

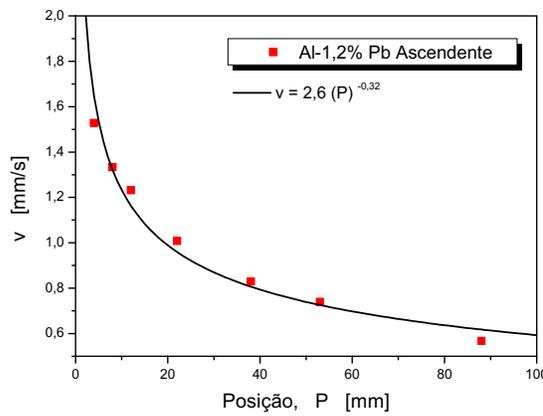
As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam os gráficos das velocidades de deslocamento da isoterma liquidus (v_L) e monotética (v), taxas de resfriamento e gradientes de temperatura, respectivamente, em função do tempo correspondente às frentes liquidus passando por cada termopar para as ligas Al-Pb estudadas. Uma técnica de ajuste por curva nesses pontos experimentais gerou as funções do tipo potência apresentadas.



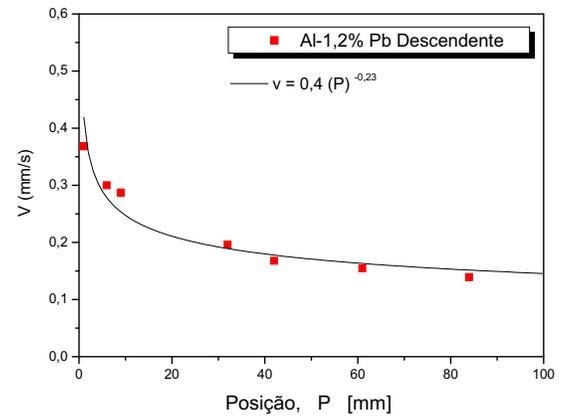
(a)



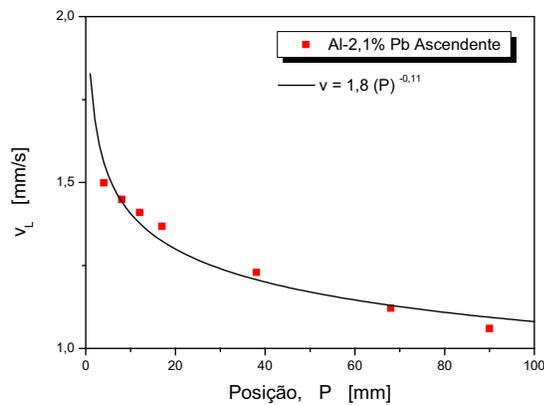
(b)



(c)

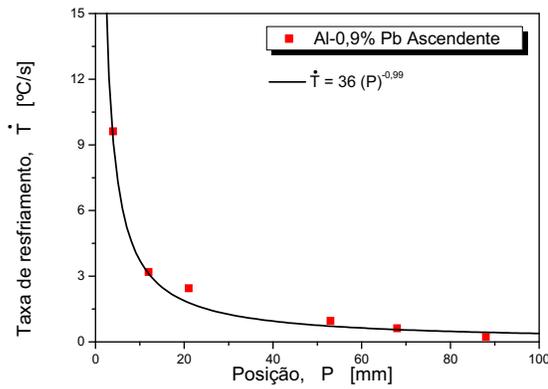


(d)

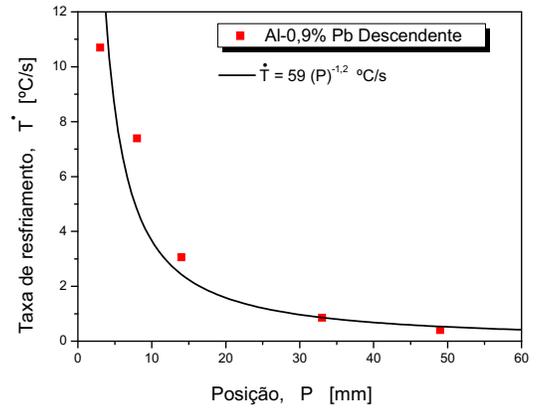


(e)

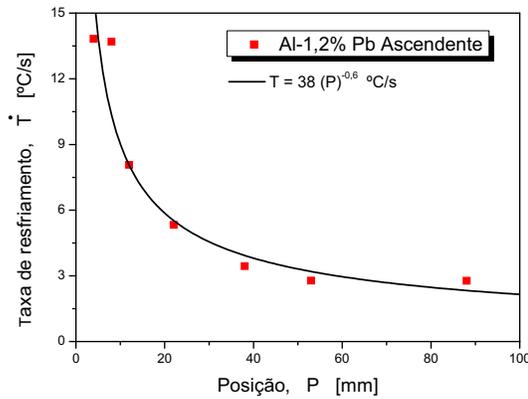
Figura 4.7. Velocidades de deslocamento (*liquidus* e monotética) em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) e (b) hipomonotética Al-0,9%Pb; (c) e (d) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente) e (e) Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.



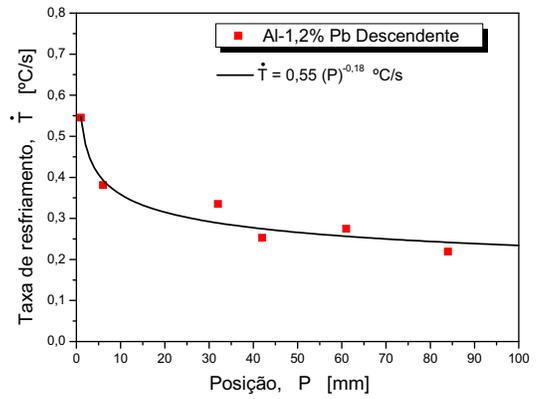
(a)



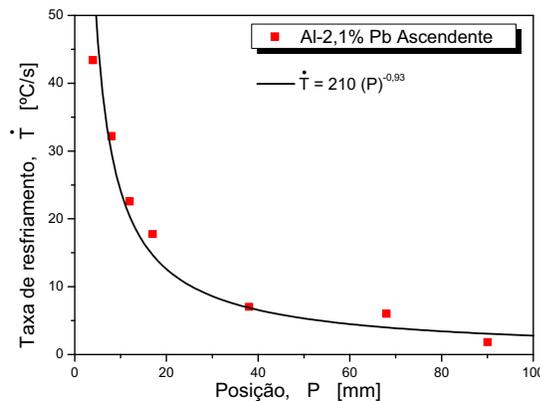
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.8. Taxa de resfriamento à frente das linhas *liquidus* e monotética experimentais em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) e (b) hipomonotética Al-0,9%Pb; (c) e (d) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente) e (e) Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

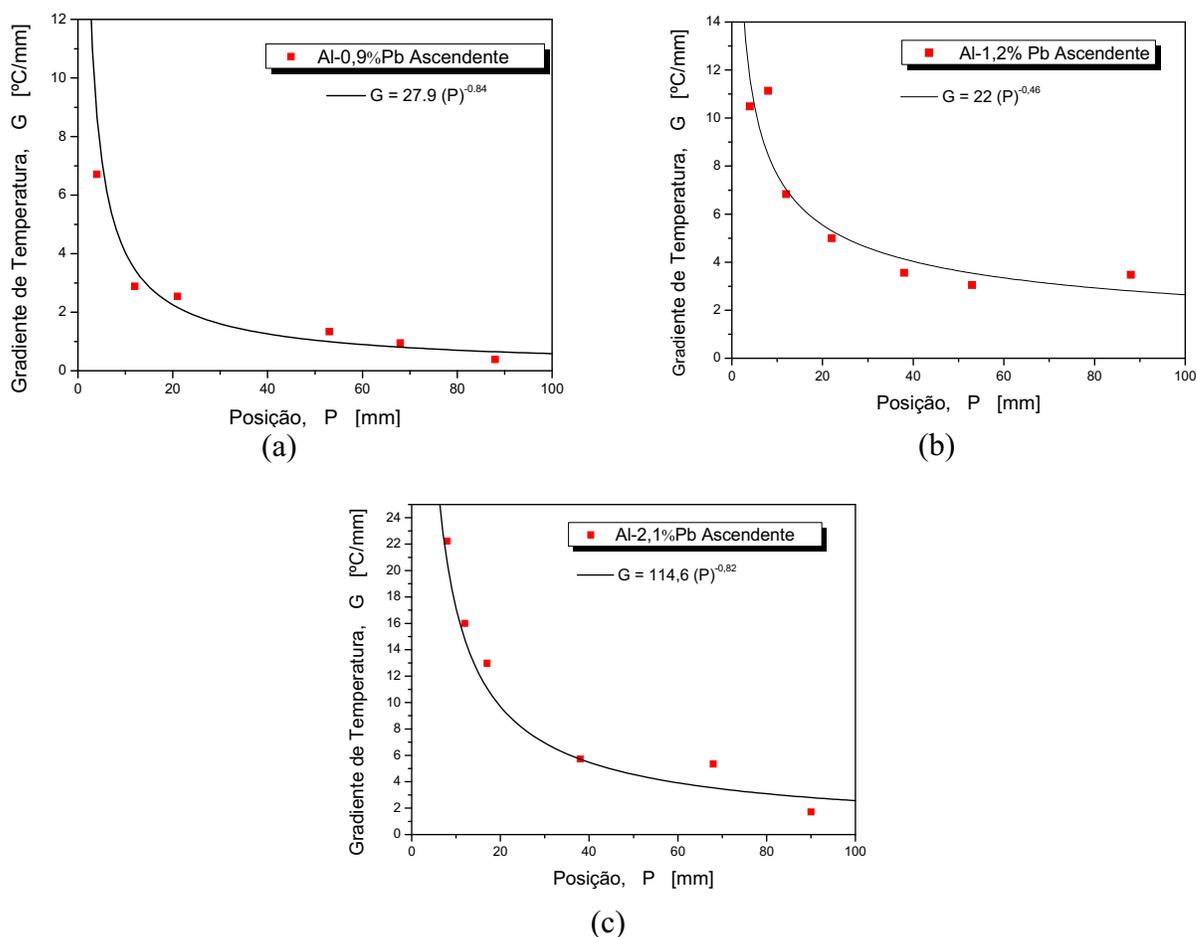


Figura 4.9. Gradiente de temperatura à frente das linhas *liquidus* e monotética em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) e (b) hipomonotética Al-0,9%Pb; (c) e (d) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente) e (e) Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

c) Liga Al-In

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 mostram os gráficos das velocidades de deslocamento da isoterma liquidus (v_L), taxas de resfriamento e gradientes de temperatura, respectivamente, em função do tempo correspondente às frentes liquidus passando por cada termopar para a liga Al-In estudada. Uma técnica de ajuste por curva nesses pontos experimentais gerou as funções do tipo potência apresentadas.

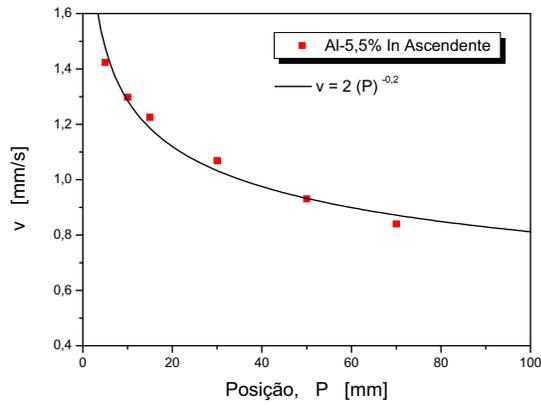


Figura 4.10. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

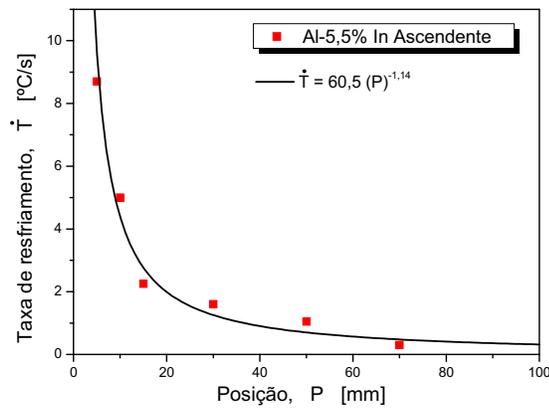


Figura 4.11. Taxa de resfriamento à frente da isoterma liquidus experimental em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

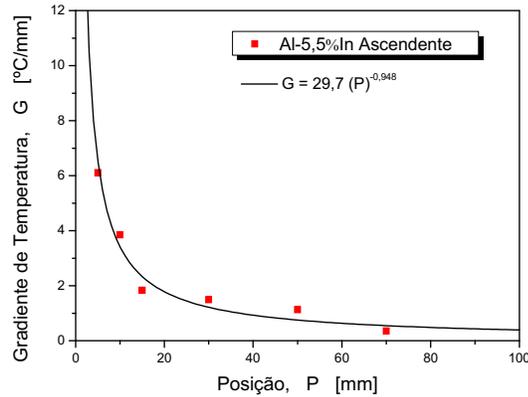
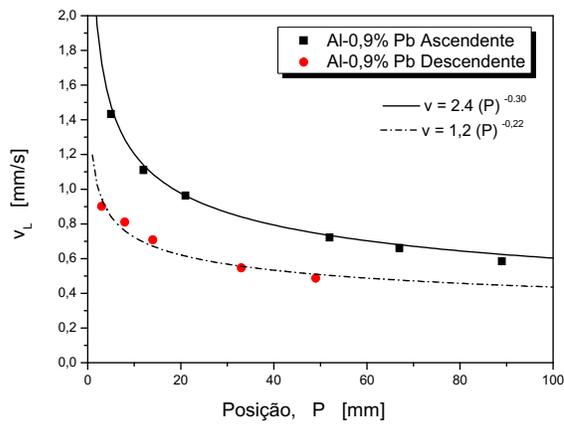
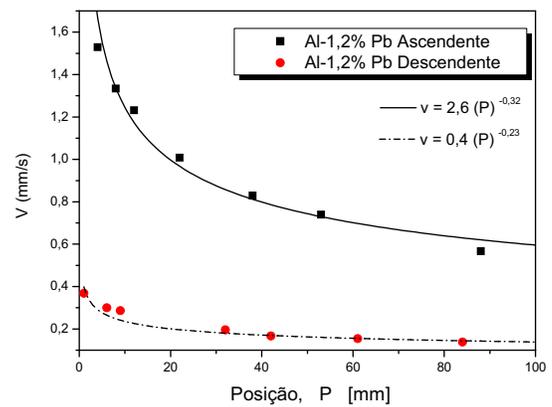


Figura 4.12. Gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

Ao se comparar os resultados obtidos decorrentes das solidificações nas formas ascendente e descendente, conforme mostram as Figuras 4.13 e 4.14, observa-se uma diminuição tanto nos valores de velocidade quanto nos de taxa de resfriamento para o caso descendente, que é explicado pelo fato de que durante a solidificação vertical descendente a contração do metal aliada ao peso próprio do mesmo e posterior descolamento, ocasionam a formação de um espaço físico separando o metal e o molde (*gap*). Esta separação física entre o metal e o molde cria uma resistência térmica à passagem de calor em direção ao molde, o que justifica os menores valores encontrados em relação aos casos ascendentes (Ferreira et al., 2006).

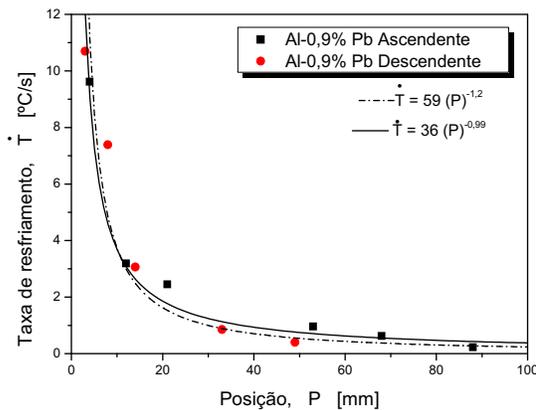


(a)

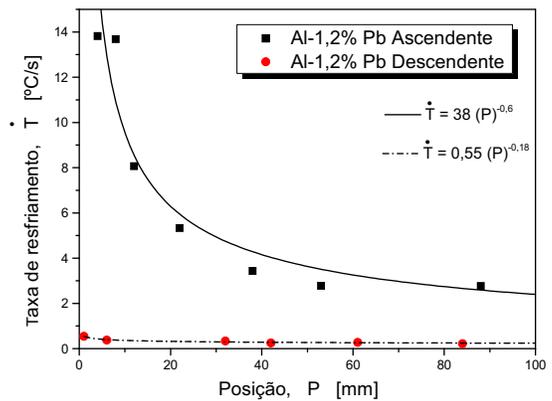


(b)

Figura 4.13. Velocidades de deslocamento (*liquidus* e monotética) em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) hipomonotética Al-0,9%Pb; e (b) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente).



(a)



(b)

Figura 4.14. Taxa de resfriamento à frente das linhas *liquidus* e monotética experimentais em função da posição da interface metal/molde para as ligas: (a) hipomonotética Al-0,9%Pb; e (b) monotética Al-1,2%Pb (ambas solidificadas nos dispositivos unidirecionais ascendente e descendente).

4.2. Macroestruturas e Microestruturas das Ligas

As Figuras 4.15 a 4.22 apresentam as macroestruturas e microestruturas típicas obtidas após análise metalográfica das ligas Al-Bi hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi, Al-Pb hipomonotética Al-0,9%Pb (solidificada nas formas vertical ascendente e descendente), monotética Al-1,2%Pb (também solidificada nas formas vertical ascendente e descendente) e hipermonotética Al-2,1%Pb e hipomonotética Al-5,5%In. Já as Figuras 4.23 e 4.24 apresentam microestruturas transversais das ligas Al-0,9%Pb e Al-5,5%In solidificadas na forma vertical ascendente, respectivamente.

Observando-se as macroestruturas das Figuras 4.15 a 4.22, nota-se que o crescimento colunar prevaleceu ao longo do comprimento dos lingotes. Alguns desvios em relação à direção preferencial de crescimento e rupturas de grãos, observados nas macroestruturas referente aos experimentos envolvendo solidificação vertical descendente, indicam que correntes convectivas estão presentes nessa configuração e, como consequência deste escoamento natural de fluido, ocorrem perturbações que geram um certo desalinhamento ocasional dos grãos colunares, embora de um modo geral prevaleça o crescimento unidirecional vertical. Nessas mesmas figuras, as imagens longitudinais escolhidas (imagens dos microscópios ótico e eletrônico de varredura) se referem a diferentes posições a partir da superfície refrigerada para que se possa avaliar o efeito da variação de parâmetros térmicos de solidificação ao longo do comprimento do lingote na microestrutura resultante. O molde refrigerado à água impõe valores mais altos de taxas de resfriamento próximas à base do lingote e um perfil decrescente desse parâmetro ao longo do comprimento do lingote, devido ao aumento da resistência térmica da camada solidificada com o aumento da distância a partir da base do lingote (Rocha, 2003). Essa influência se reflete na microestrutura das ligas analisadas, com espaçamentos menores e menores partículas na base do lingote e maiores à medida que se aproxima do topo do lingote, considerando-se a respectiva morfologia encontrada para cada liga.

De acordo com Ratke (2005), as morfologias observadas nas Figuras 4.15 a 4.22 (partículas esféricas de bismuto, *droplets*, nas Figuras 4.15 e 4.16, partículas esféricas e fibras de chumbo -

incluindo transição de uma morfologia para outra - nas Figuras 4.17 a 4.19, fibras de chumbo na Figura 4.21 e células e partículas esféricas de índio na Figura 4.22) podem ser explicadas pela competição entre o crescimento da fase minoritária e o avanço da fase sólida. Ela determinará se fibras irão prevalecer ou partículas aparecerão. Se a frente de solidificação se move mais rápido do que o crescimento das partículas, a frente que avança irá incorporar as partículas. Se a frente de solidificação se move mais lentamente que o crescimento destas, fibras podem se formar.

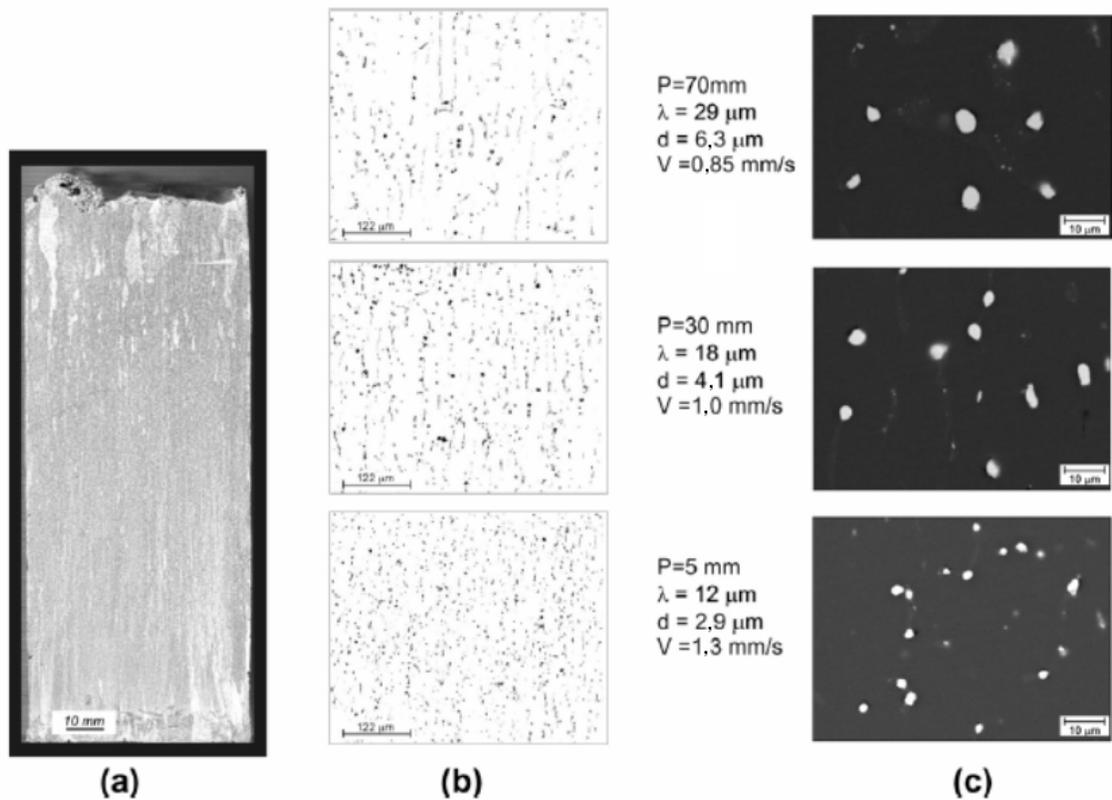


Figura 4.15. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-5,0%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.

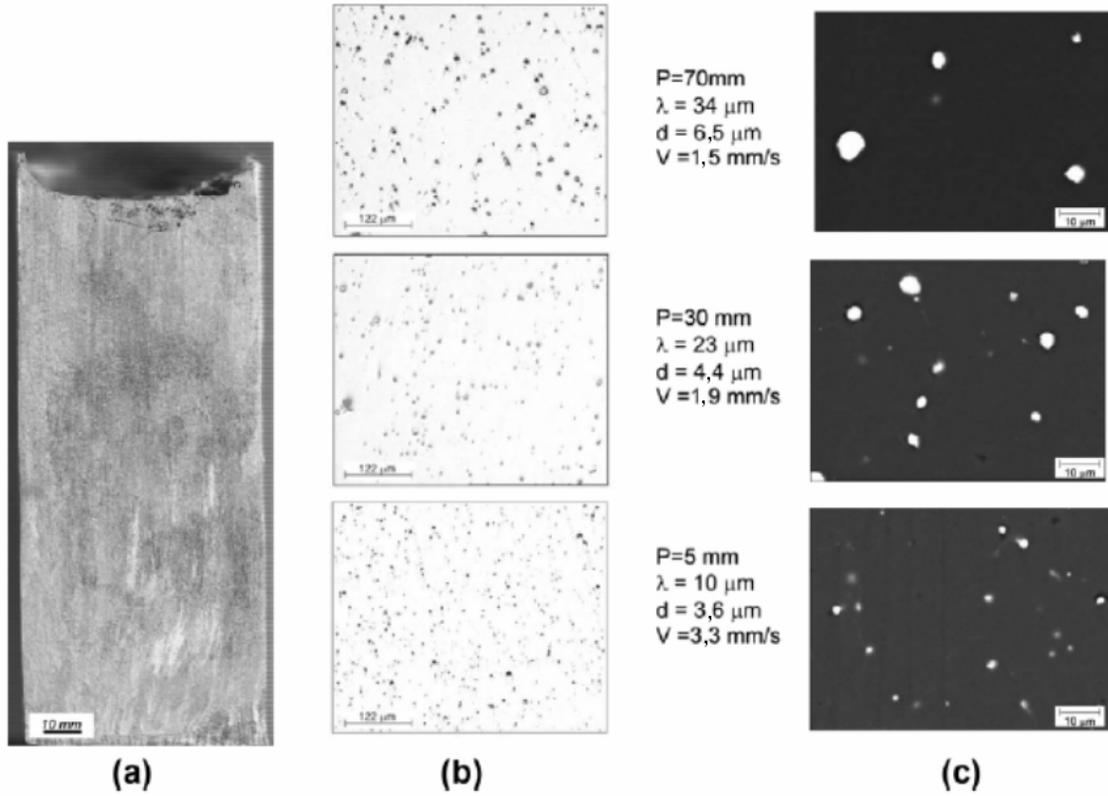


Figura 4.16. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-7,0%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.

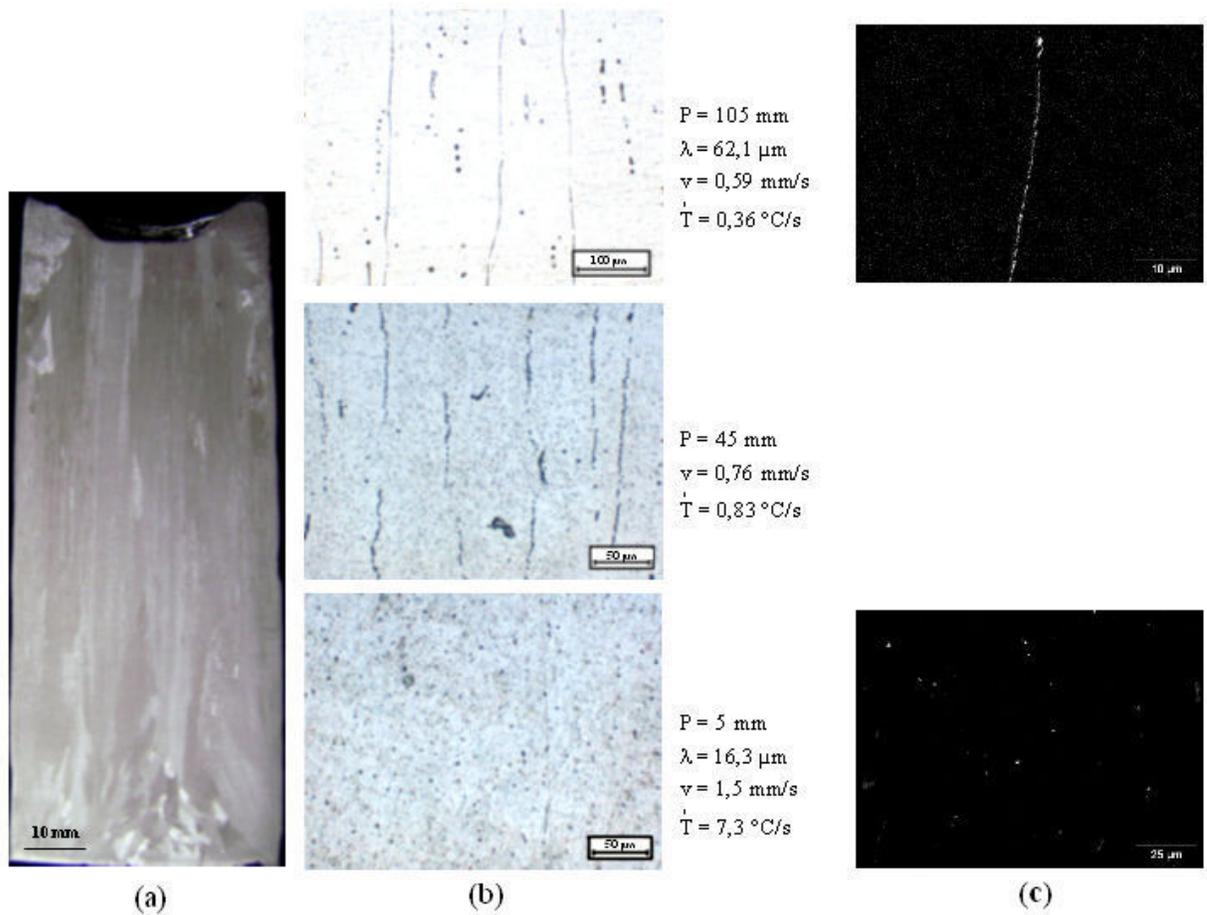


Figura 4.17. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-0,9%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

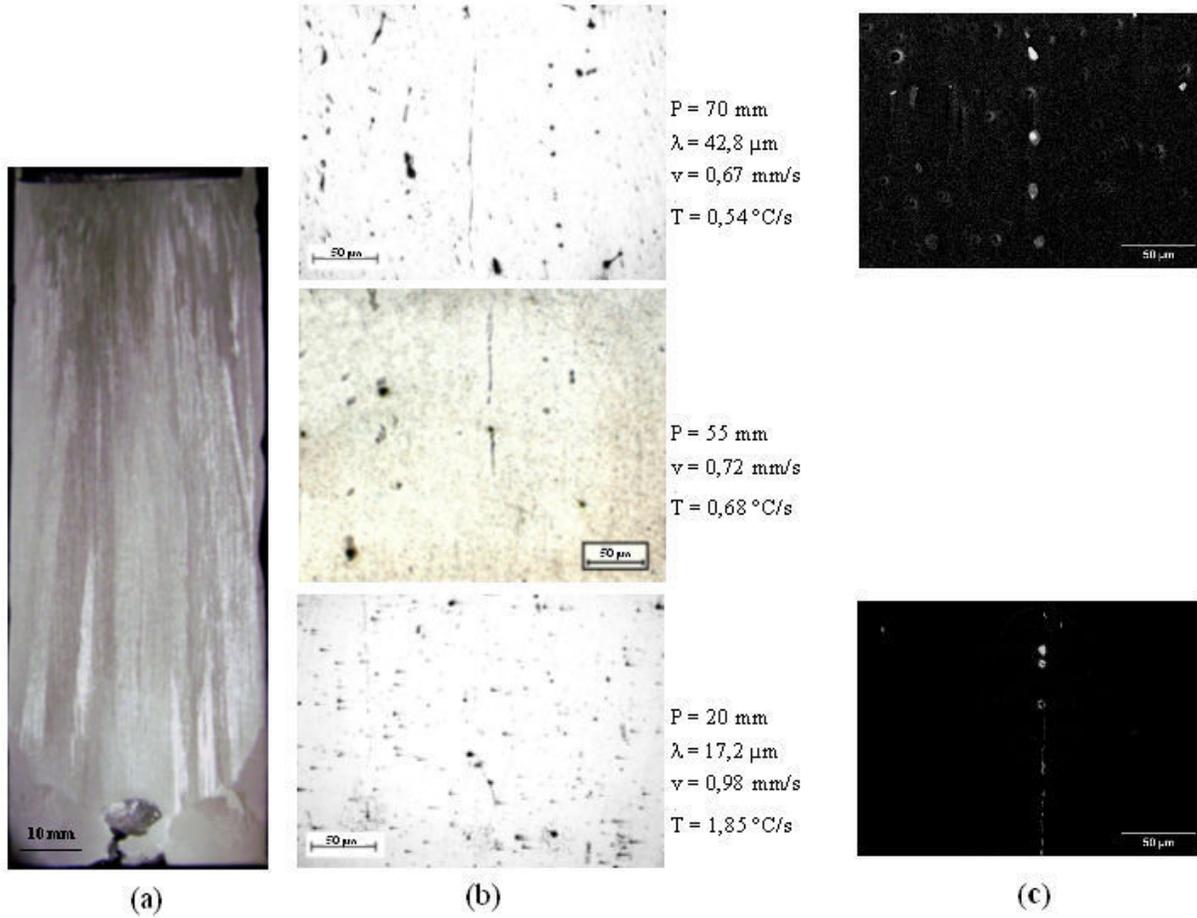


Figura 4.18. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-0,9%Pb solidificada no dispositivo vertical descendente.

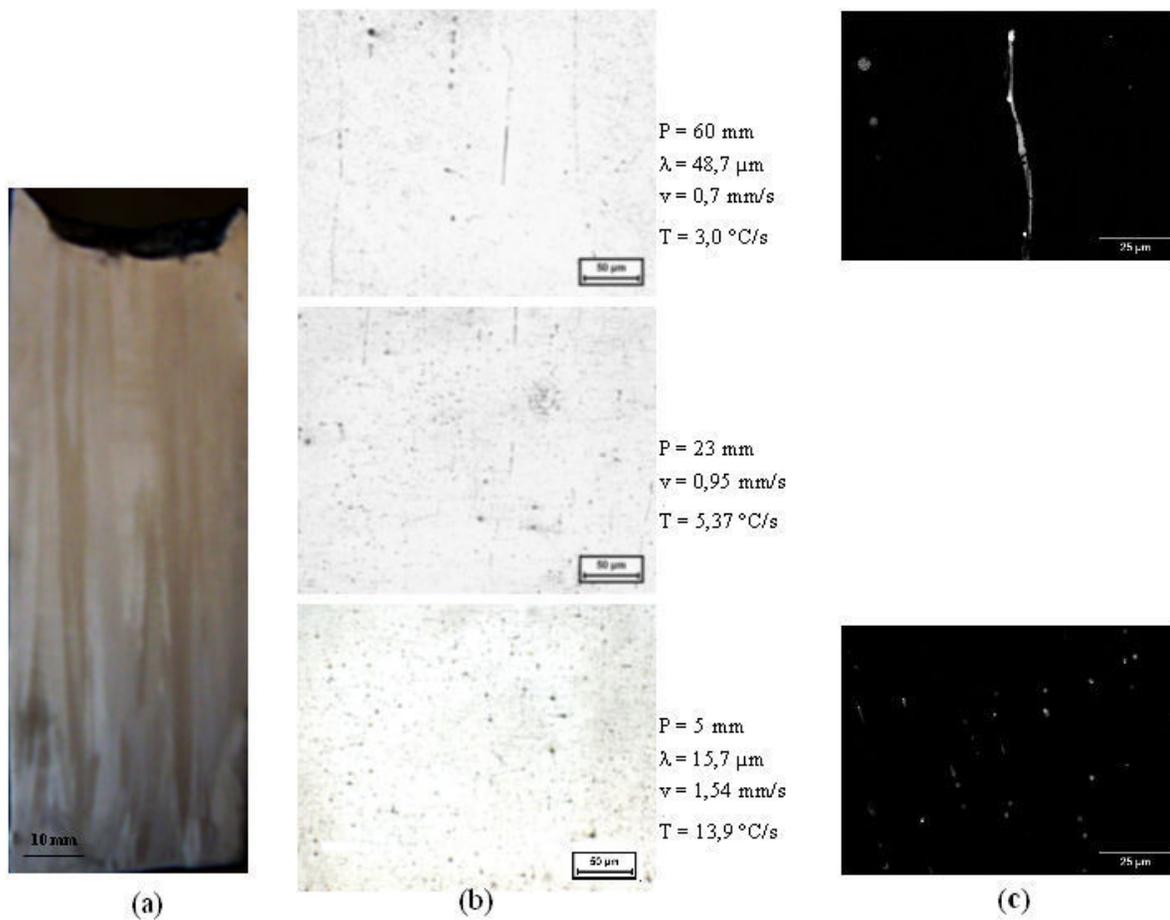


Figura 4.19. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-1,2%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

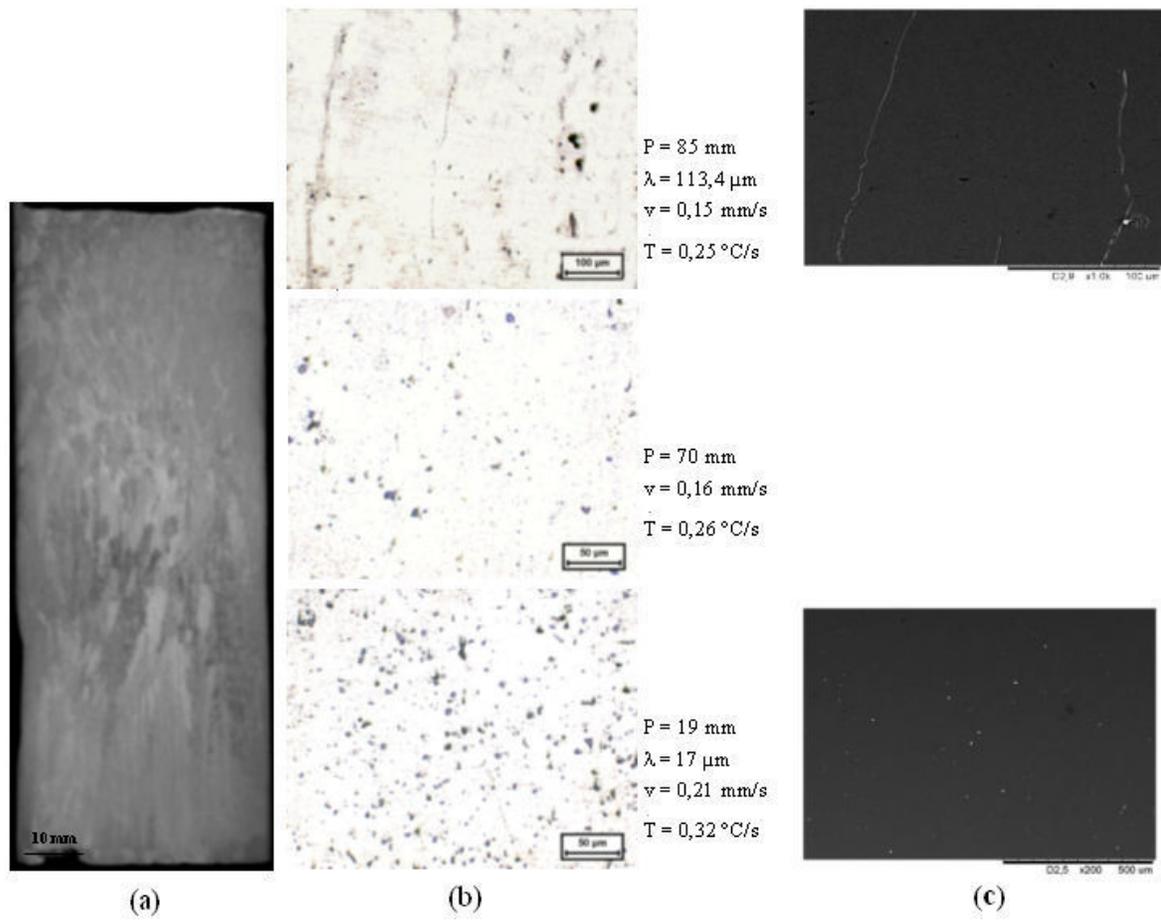


Figura 4.20. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-1,2%Pb solidificada no dispositivo vertical descendente.

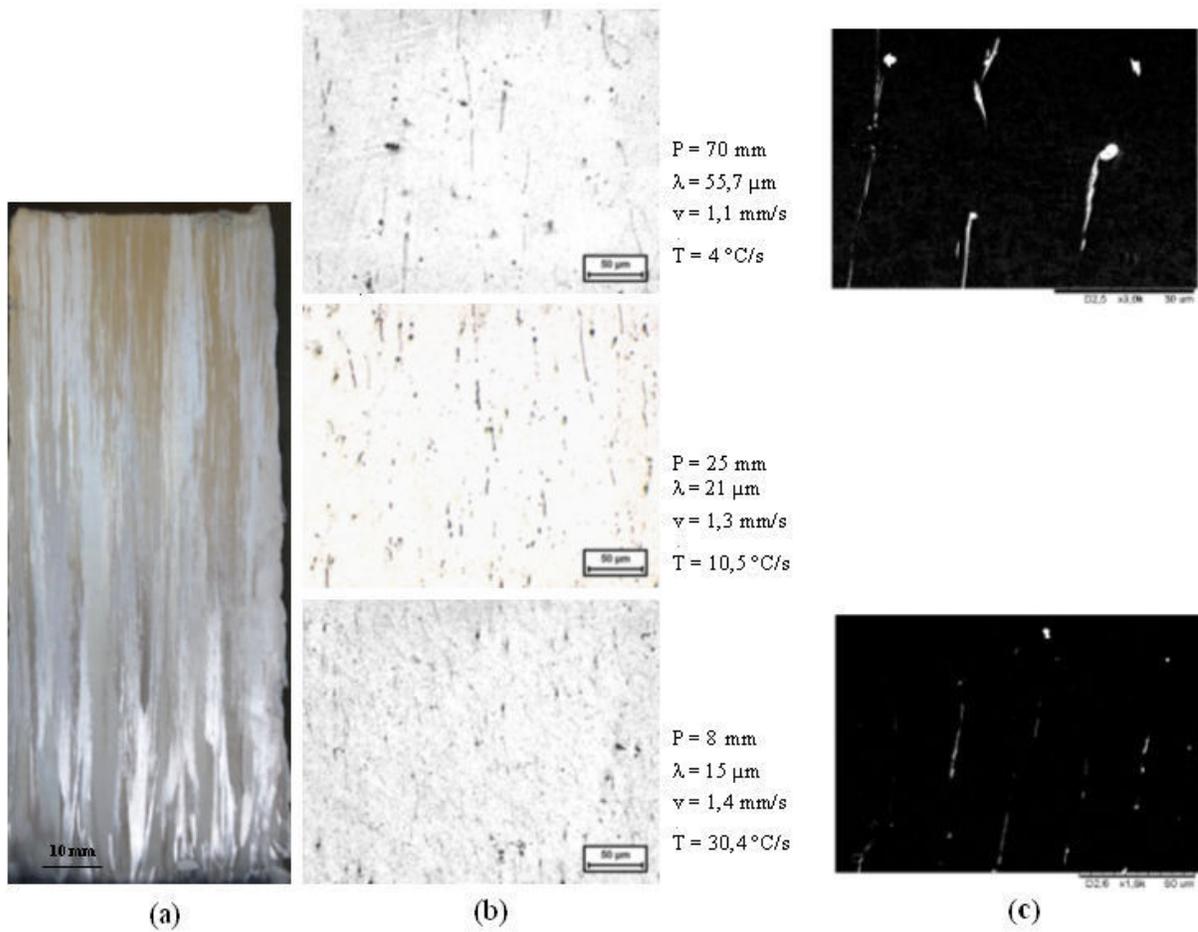


Figura 4.21. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-2,1%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

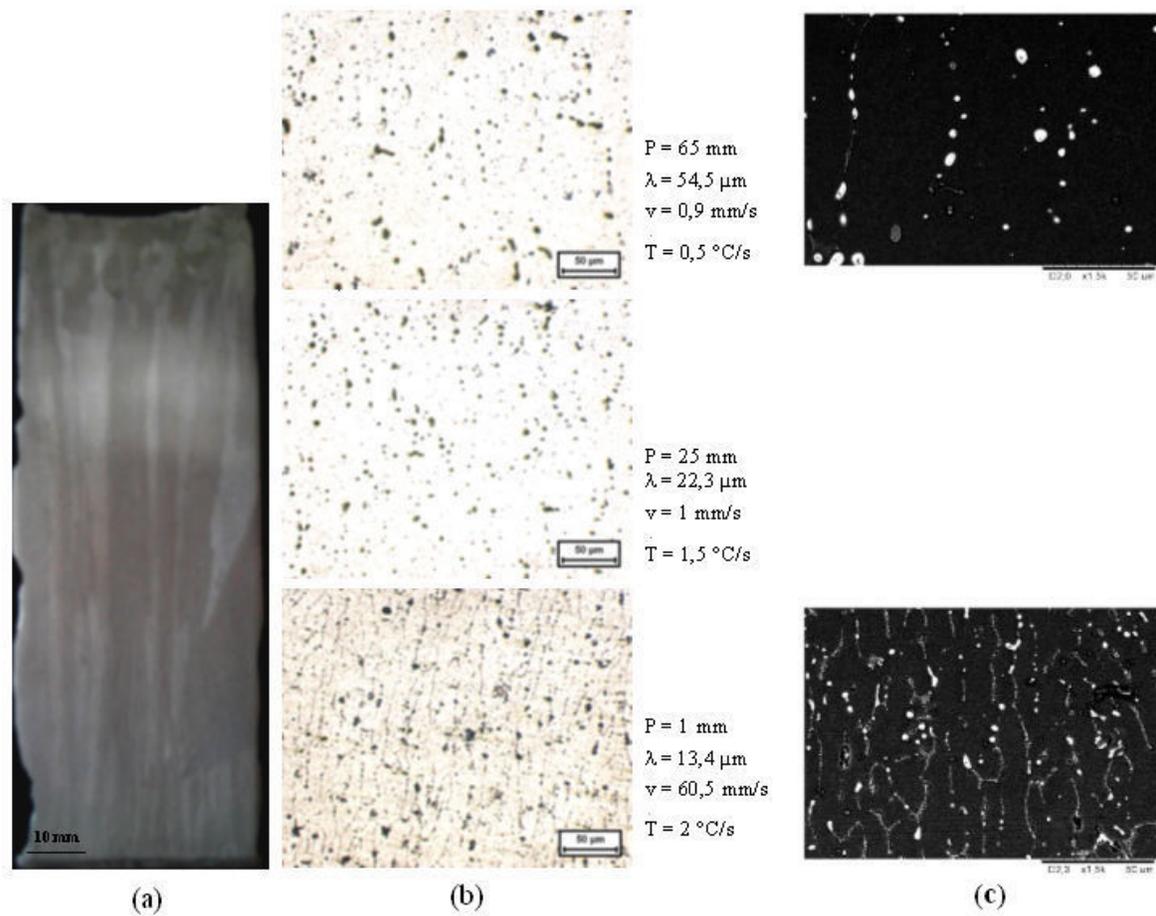
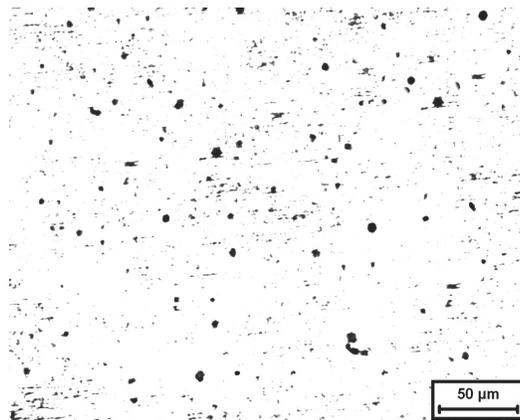


Figura 4.22. (a) Macroestrutura, (b) microestrutura longitudinal e (c) detalhe microestrutural da liga Al-5,5%In solidificada no dispositivo vertical ascendente.



P = 95 mm

Figura 4.23. Microestrutura transversal da liga Al-0,9%Pb solidificada no dispositivo vertical ascendente.

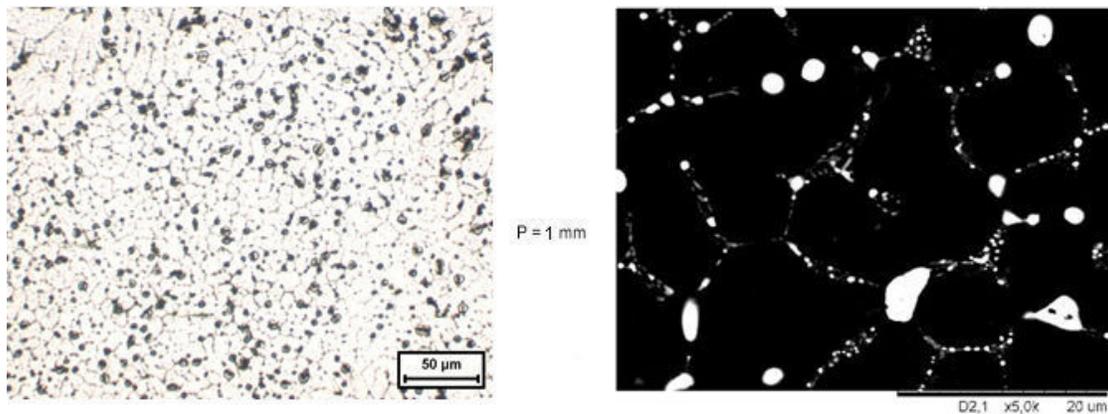


Figura 4.24. Microestrutura transversal e detalhe microestrutural da liga Al-5,5%In solidificada no dispositivo vertical ascendente.

Como já mencionado anteriormente, o molde refrigerado a água impõe valores mais altos de taxas de resfriamento para posições mais próximas à superfície resfriada do lingote e um perfil decrescente ao longo do comprimento do lingote devido ao aumento da resistência térmica da camada solidificada (Rocha, 2003), que se traduz no comportamento das ligas, com menores espaçamentos e menores partículas da fase minoritária próximos à base e maiores próximos ao

topo do lingote. Para o caso de ligas hipermonotéticas com morfologia de partículas, as partículas de L_2 crescem inicialmente por difusão e logo ficam grandes o suficiente para o transporte por convecção de Marangoni (Tegze et al., 2005; Ratke et al., 1995). Durante o transporte, as partículas interagem e coalescem, formando partículas ainda maiores. A frequência de interação entre as partículas pode influenciar significativamente o tamanho e a distribuição final das partículas dentro da matriz de alumínio. Já para o caso da ligas hipermonotéticas com morfologia de fibras, as partículas coalescidas (fibras de L_2) são continuamente acrescidas de material, formando fibras ainda mais longas e definidas.

Schaffer et al. (2008) apresentaram em estudo de crescimento em um experimento num forno do tipo Bridgman para uma liga hipermonotética Al-8%Bi que as partículas L_2 ricas em bismuto são predominantemente induzidas pelos efeitos da convecção termosolutal de Marangoni para as partículas menores e por convecção solutal de Marangoni e/ou difusão repulsiva para as maiores. Eles mostraram que na maioria dos casos as partículas maiores foram empurradas pela frente monotética. Também foi apontado nesse estudo que a difusão repulsiva acoplada que faz com que as partículas grandes se movam coletivamente sobre a frente monotética podem causar seu aprisionamento quando a morfologia da frente é perturbada. Esse pode ser o caso dos resultados experimentais apresentados para as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi, Al-7,0%Bi e para a liga hipomonotética Al-5,5%In, os quais foram caracterizados por uma frente monotética celular, como mostrado nas Figuras 4.15, 4.16, 4.22 e 4.24. As partículas da frente monotética são empurradas para os contornos das células levando ao seu aprisionamento. He et al. (2008) também observaram durante experimentos com campo magnético induzido na liga Al-12,0%Bi que com a aplicação do campo são reduzidos os fluxos devido à rejeição do soluto e ao efeito termocapilar, fazendo com que a transferência de soluto seja controlada principalmente por difusão. Conseqüentemente, o crescimento conjunto no sistema monotético que seria fase rica em Al sólida e fase rica em bismuto líquida crescendo cooperativamente ocorre com o crescimento de uma frente monotética celular de solidificação, com partículas ricas em bismuto sendo repelidas e aprisionadas na região intercelular.

4.3. Correlações entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais

4.3.1. Ligas Al-Bi

Os gráficos das Figuras 4.25 (a) e (b) apresentam os valores dos espaçamentos interfásicos medidos para as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi, respectivamente, solidificadas no dispositivo vertical ascendente. Para as ligas analisadas, os espaçamentos interfásicos aumentam com a posição (P) a partir da interface metal/câmara para o interior do lingote, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.

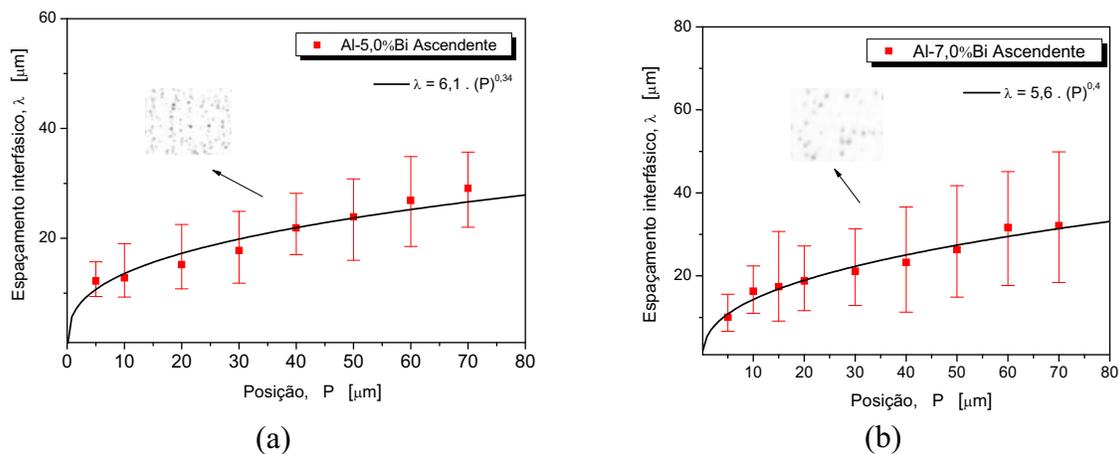
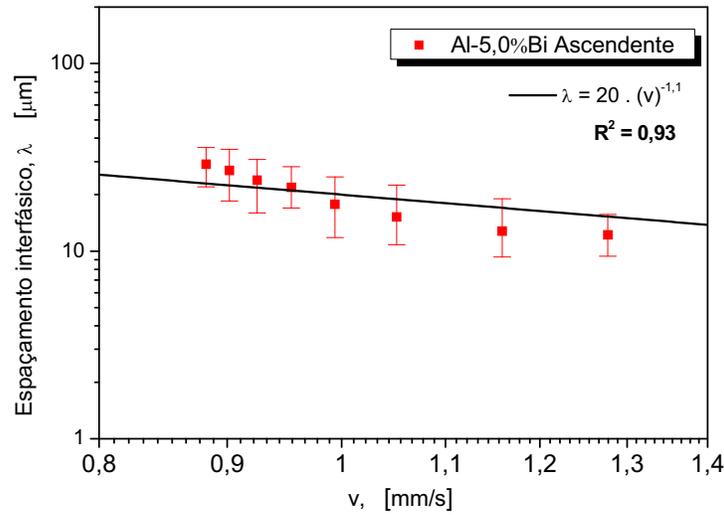


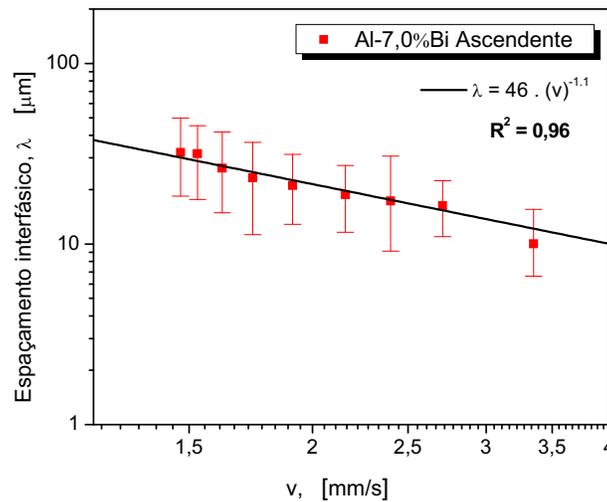
Figura 4.25. Espaçamentos interfásicos em função da posição para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.

As Figuras 4.26 (a) e (b) apresentam os valores experimentais dos espaçamentos interfásicos medidos nas microestruturas apresentadas anteriormente em função da velocidade para as ligas estudadas. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas representam um ajuste a esses pontos, com os espaçamentos sendo expressos como uma função potência da velocidade. Além disso, para cada uma das medidas experimentais são apresentados

os desvios máximo e mínimo em relação à média. R^2 é o coeficiente de correlação que indica o grau de ajuste da reta aos pontos experimentais.



(a)



(b)

Figura 4.26. Espaços interfásicos em função da velocidade de crescimento para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.

Como pôde ser observado nas Figuras 4.15 e 4.16, a morfologia das ligas é caracterizada por partículas aprisionadas nos contornos das células em uma frente monotética celular, sendo assim o espaçamento interfásico das partículas de bismuto apresentado na Figura 4.26 é

fortemente dependente da morfologia da matriz de alumínio, que apresentou características tipicamente celulares para ambas as composições hipermonotéticas examinadas. Dessa maneira, a correlação λ versus v em relação às ligas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi foi representada pelo expoente -1,1, o qual já foi reportado como expoente representativo da variação do espaçamento celular com a velocidade de crescimento pela primeira vez para ligas diluídas Sn-Pb (Rocha, 2003) e recentemente para ligas diluídas Pb-Sb (Rosa et al., 2006; Rosa, 2007), ligas Al-Fe de composição hipoeutética (Goulart et al., 2008) e para ligas hipomonotéticas Al-Bi (Silva et al., 2009 B).

A fim de analisar a relação entre os espaçamentos interfásicos λ , a velocidade de crescimento v e o gradiente de temperaturas G , a Figura 4.27 apresenta os valores médios experimentais dos espaçamentos interfásicos medidos para as duas ligas Al-Bi hipermonotéticas analisadas e comparadas com a liga monotética Al-3.2%Bi estudada em trabalhos anteriores (Silva et al., 2009 A; Silva et al., 2009 B) em função da relação para crescimento dendrítico $\lambda.v^a.G^b = C$, conforme proposto por Calberg e Bergman (1985). O modelo, que foi desenvolvido para solidificação em regime estacionário, propõe expoentes específicos para serem usados nesse tipo de correlação (-0,25 para G e -0,125 para v).

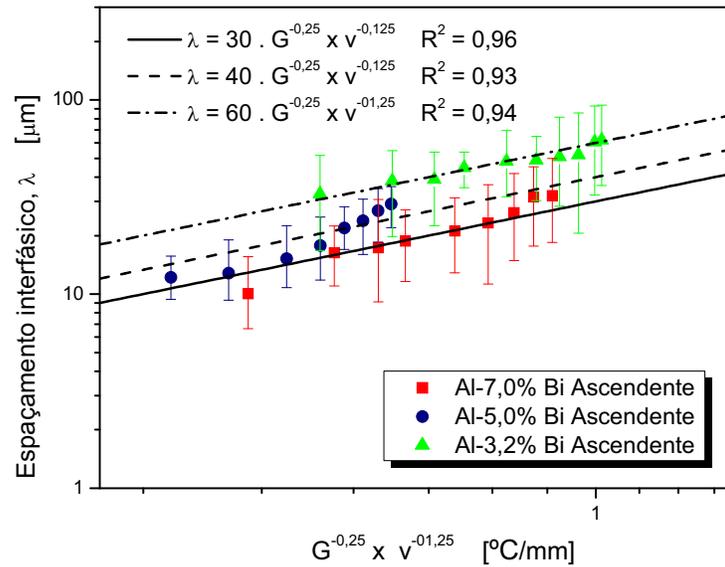
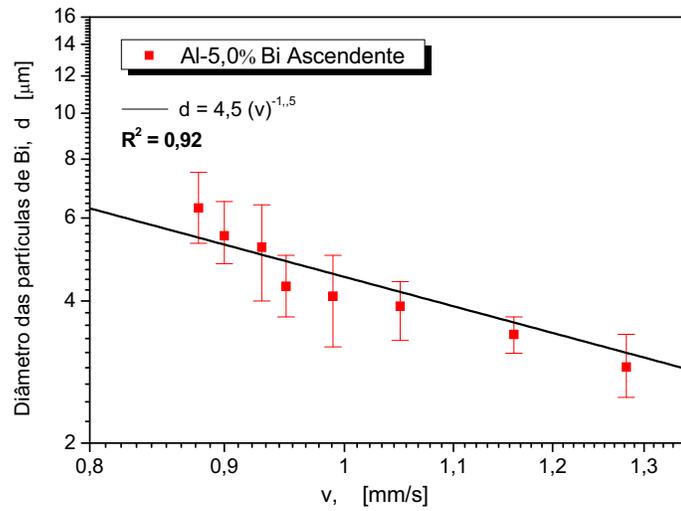


Figura 4.27. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ para as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi e para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.

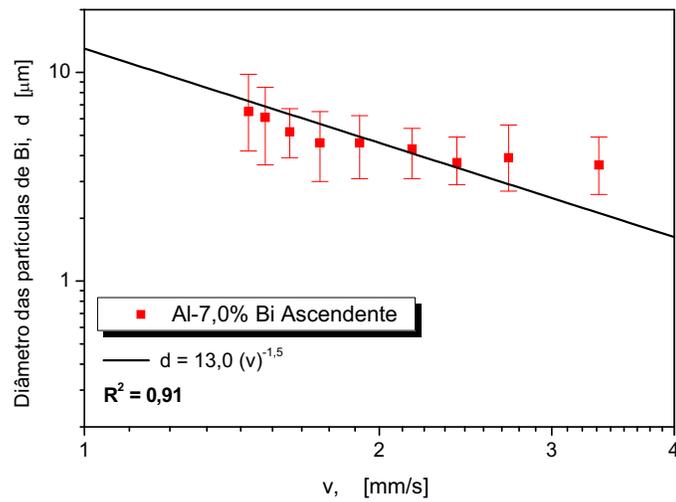
No presente trabalho, que foi realizado sob condições transitórias de extração de calor e em um intervalo de velocidades significativamente maior do que aqueles obtidos em crescimento Bridgman, os mesmos expoentes foram obtidos em ambos os casos. A dependência do espaçamento desses dois parâmetros térmicos de solidificação permite uma análise mais extensa a ser desenvolvida em relação à influência do teor de soluto na magnitude do espaçamento interfásico, que parece diminuir com o aumento do teor de soluto. À medida que se aumenta o teor de soluto, maiores velocidades de crescimento foram obtidas, como pôde ser visto na Figura 4.25. Isso induzirá menores espaçamentos interfásicos para a liga Al-7,0%Bi se comparados com a liga Al-5,0%Bi para posições equivalentes. Isso provavelmente irá melhorar a distribuição final de bismuto resultando em espaçamentos interfásicos menores.

A Figura 4.28 (a) e (b) apresenta as correlações entre o diâmetro médio das partículas e a velocidade de crescimento e a Figura 4.29 mostra a comparação entre essas correlações para as ligas hipermonotéticas estudadas e entre a liga monotética Al-3.2%Bi estudada em trabalhos anteriores (Silva et al., 2009 A; Silva et al., 2009 B). Como foi previamente reportado por Yang e Liu (2001), uma expressão do tipo potência define a distribuição dos tamanhos das partículas ao

longo do lingote. Os limites experimentais máximos e mínimos representam as variações dos diâmetros encontradas para a mesma posição no lingote.



(a)



(b)

Figura 4.28. Diâmetro das partículas de Bi em função da velocidade de crescimento para as ligas (a) Al-5,0%Bi e (b) Al-7,0%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.

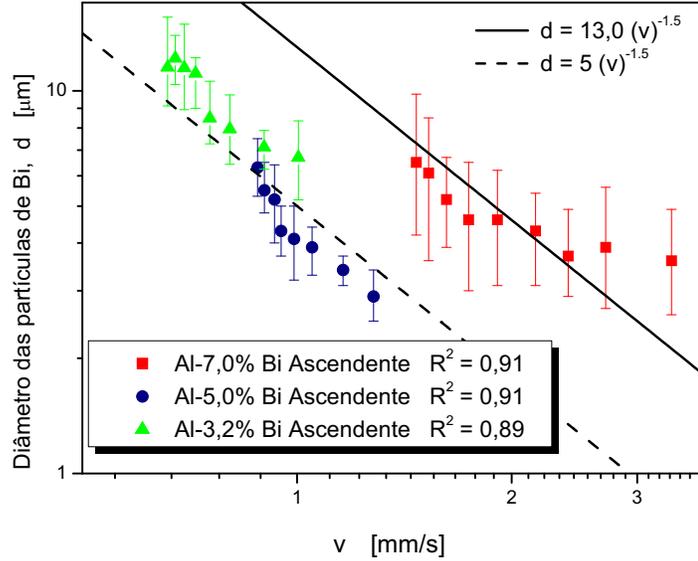


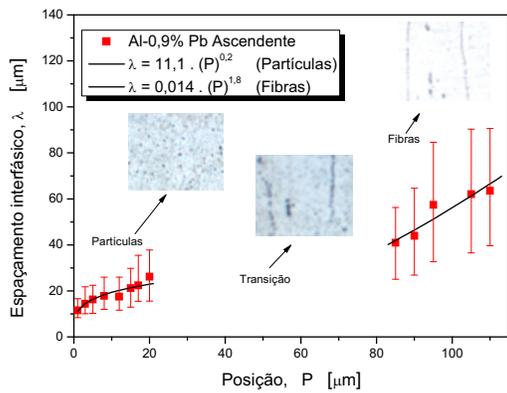
Figura 4.29. Diâmetro das partículas de Bi em função da velocidade de crescimento para as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi e para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.

Uma função do tipo potência com expoente -1,5 caracteriza a variação experimental do diâmetro das partículas ricas em bismuto em relação à velocidade de crescimento ao longo da solidificação em regime transitório tanto das ligas hipermonotéticas quanto da liga monotética (Silva et al., 2009 A; Silva et al., 2009 B; Silva et al., 2010). A Figura 4.29 mostra que a liga hipermonotética Al-7,0%Bi apresenta um intervalo significativamente mais alto de velocidades de crescimento em relação às outras duas ligas e então uma lei experimental do tipo potência foi proposta particularmente para essa liga. Por outro lado, uma única lei experimental é capaz de representar a evolução do diâmetro das partículas de bismuto para a liga monotética Al-3,2%Bi e para a liga hipermonotética Al-5,0%Bi. Comparando-se os valores médios dos diâmetros das partículas, observa-se que os diâmetros das partículas de Bi para a liga Al-7,0%Bi são maiores comparados aos das outras duas ligas analisadas, apesar de terem sido obtidos em condições de maiores valores de velocidade de crescimento. Durante a solidificação unidirecional vertical das ligas Al-Bi, a fase L_2 (mais densa que a L_1) tende a decantar em direção à frente de solidificação. Ligas de maior concentração de bismuto tendem a desenvolver camadas mais enriquecidas de soluto no líquido imediatamente acima da frente de solidificação e, como consequência, partículas mais grosseiras de bismuto são formadas, como as encontradas na liga Al-7,0%Bi.

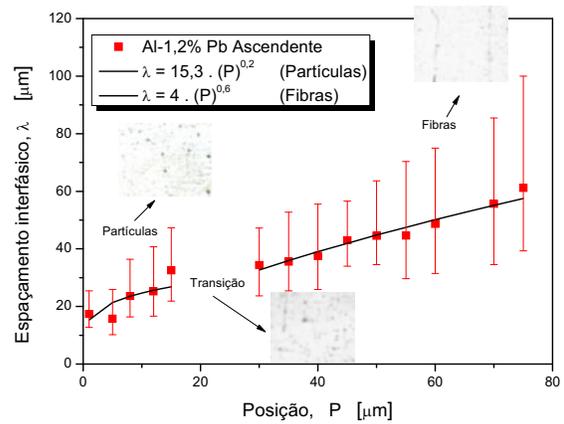
Essas partículas continuarão a aumentar devido a coagulações seqüentes e difusão local do Bi do líquido L_1 adjacente.

4.3.2. Ligas Al-Pb

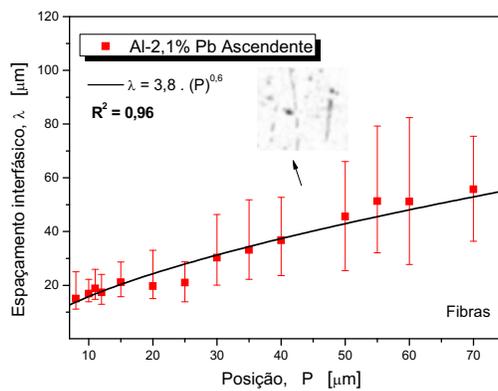
Os gráficos das Figuras 4.30 (a), (b) e (c) apresentam os valores médios dos espaçamentos interfásicos medidos para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb, monotética Al-1,2%Pb e hipermonotética Al-2,1%Pb, respectivamente, solidificadas no dispositivo vertical ascendente. Neste estudo, para os dois primeiros casos a microestrutura resultante próxima ao fundo do lingote é formada por uma mistura de partículas ricas em chumbo dispersas em uma matriz rica em alumínio, que prevalece até determinada distância da superfície refrigerada do lingote (20 mm para a liga Al-0,9%Pb e 15 mm para a liga Al-1,2%Pb), coexistindo com fibras ricas em chumbo em outra região (entre 20 mm e 85 mm do fundo do lingote para a liga Al-0,9%Pb e entre 15 mm e 30 mm do fundo do lingote para a liga Al-1,2%Pb), caracterizando uma região de transição. Fibras ricas em chumbo e *cordões de pérolas* (sequência de partículas alinhadas) são as morfologias predominantes para posições mais altas (acima de 85 mm até o topo do lingote para a liga hipomonotética e acima de 30 mm para a liga monotética). Para o terceiro caso, a microestrutura resultante é constituída por fibras ricas em bismuto dispersas em uma matriz rica em alumínio. Novamente, para as ligas analisadas, os espaçamentos interfásicos aumentam com a posição (P) a partir da interface metal/câmara para o interior do lingote, para cada região de morfologia estável, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.



(a)



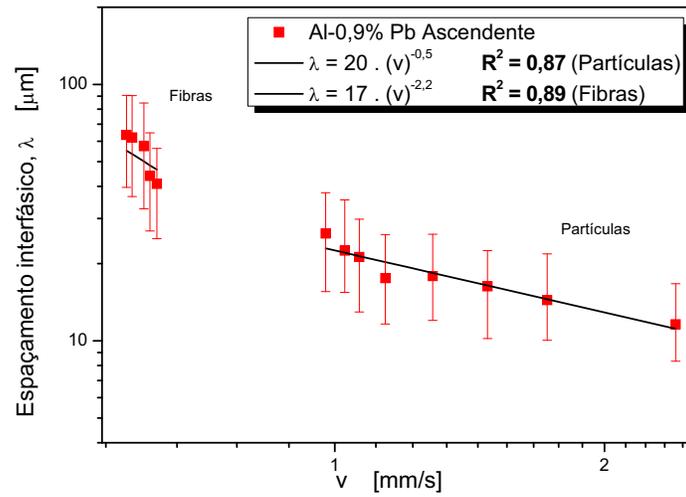
(b)



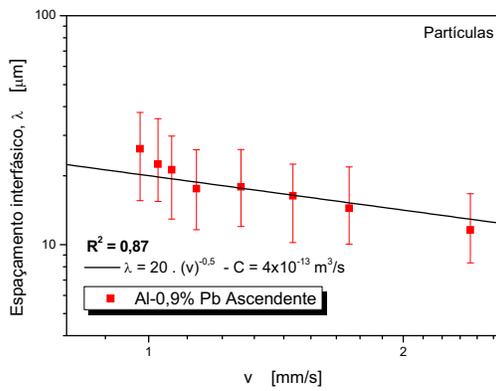
(c)

Figura 4.30. Espaços interfasicos em função da posição para as ligas (a) Al-0,9%Pb, (b) Al-1,2%Pb e (c) Al-2,1%Pb solidificadas na forma vertical ascendente.

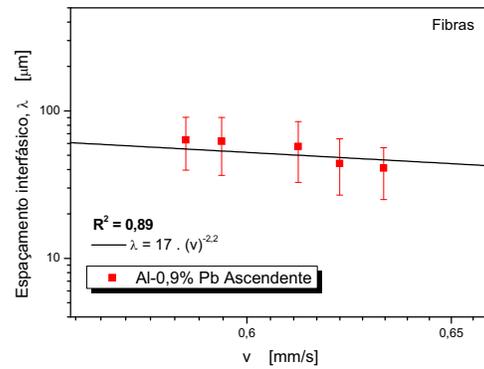
As Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 apresentam os valores médios experimentais dos espaçamentos interfasicos em função da velocidade para as ligas analisadas.



(a)

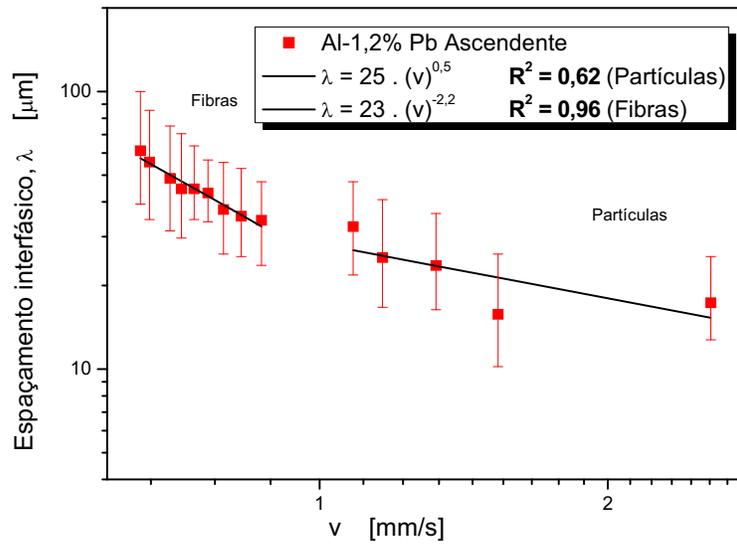


(b)

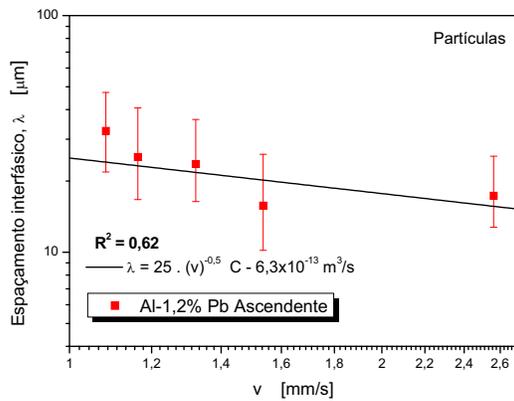


(c)

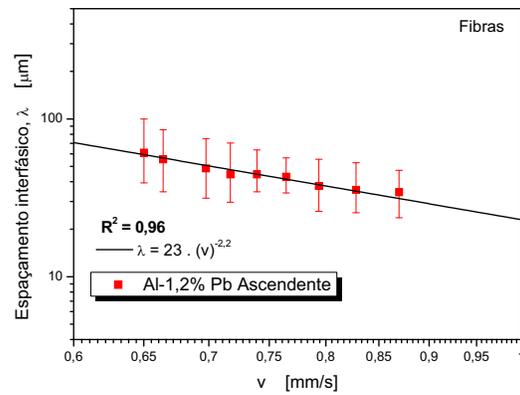
Figura 4.31. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-0,9%Pb solidificada na forma vertical ascendente.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.32. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga monotética Al-1,2%Pb solidificada na forma vertical ascendente.

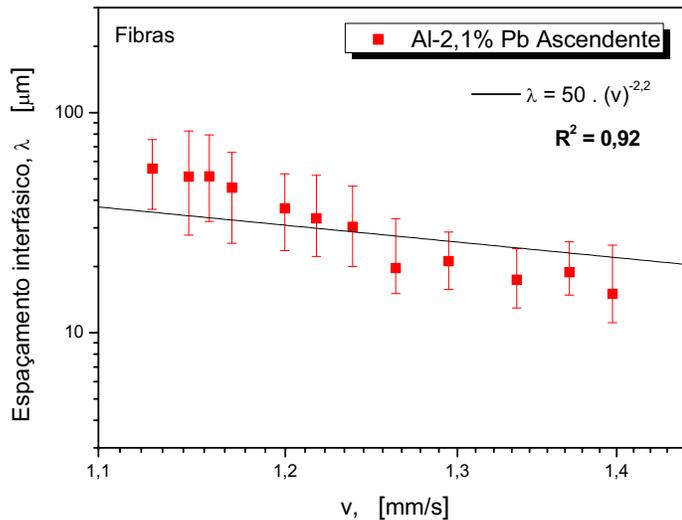


Figura 4.33. Evolução dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipermonotética Al-2,1%Pb solidificada na forma vertical ascendente.

Ao se analisar os gráficos das Figuras 4.31, observa-se que velocidades de crescimento maiores que 1,0 mm/s estão relacionadas à formação de partículas ricas em chumbo. A transição das fases de partículas para fibras ricas em chumbo é caracterizada por velocidades na faixa de 0,65 a 0,95 mm/s e a fase do tipo fibrosa rica em chumbo prevalece para velocidades de crescimento menores que 0,65 mm/s. Já na Figura 4.32, essas velocidades são maiores que 1,1 mm/s para a formação de partículas, entre 0,87 e 1,06 mm/s para a transição das fases e abaixo de 0,87 para a formação da fase fibrosa.

Conforme dito anteriormente, de acordo com Ratke (2005), a competição entre o crescimento da fase minoritária e o avanço da fase sólida determinará se prevalecerão fibras ou arranjos irregulares de partículas na estrutura da liga. Se a frente de solidificação se mover mais rápido que o crescimento das partículas o avanço da frente incorporará essas partículas. Caso contrário, fibras poderão ser formadas.

Alguns autores (Chadwick, 1965; Derby e Favier, 1983; Grugel e Hellawell, 1981; Ratke e Muller, 2005; Yang et al., 2001) afirmam que quando uma liga monotética solidifica com uma estrutura fibrosa, seu crescimento é análogo ao eutético, com duas fases crescendo lado a lado

simultaneamente. Assim, o modelo de Jackson-Hunt para crescimento eutético parece ser aplicável para tais condições. Por outro lado, modelos apropriados para descrever o crescimento monotético e a distribuição da estrutura das partículas ainda estão em desenvolvimento. A relação proposta por Jackson e Hunt (1966) é $\lambda^2 v = C$, a qual seria válida para monotéticos fibrosos e para eutéticos. As funções experimentais mostradas nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 podem ser resumidas na Figura 4.34 (a) e (b), a qual mostra as funções experimentais para evolução do espaçamento interfásico obtidas dos resultados experimentais das ligas estudadas. A relação única $\lambda = 23,5(v)^{-0.5}$ foi encontrada para a estrutura de partículas enquanto que para a região fibrosa foi caracterizada também por funções do tipo potência de v , porém com um expoente maior, $-2,2$. Enquanto a relação de Jackson-Hunt caracteriza o crescimento das partículas esféricas, tendo sido encontrado um valor de C de $5,5 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$, esta não é capaz de englobar o crescimento fibroso durante a solidificação direcional em regime transitório das ligas Al-0,9%Pb, Al-1,2%Pb e Al-2,1%Pb.

O valor de C encontrado é maior do que outros valores de C encontrados para crescimento monotético em regime estacionário (Ratke e Müller, 2005; Derby et al., 1983; Yang et al., 2001; Grugel et al., 1981). Isso pode ser explicado como consequência de velocidades de solidificação bem mais altas impostas pelos experimentos de solidificação realizados neste trabalho, sendo estas muito mais compatíveis com aquelas praticadas em condições industriais. Em um estudo de crescimentos estacionário e não-estacionário de ligas monotéticas, Grugel et al. (1984) reportou que os valores das constantes C da lei $\lambda^2 v = C$, diferem de uma a duas ordens de magnitude, com os materiais examinados em condições não estacionárias, resultando em espaçamentos interfásicos mais grosseiros para qualquer velocidade de crescimento. Tais fatos apresentam concordância com os valores experimentais de C determinados neste estudo.

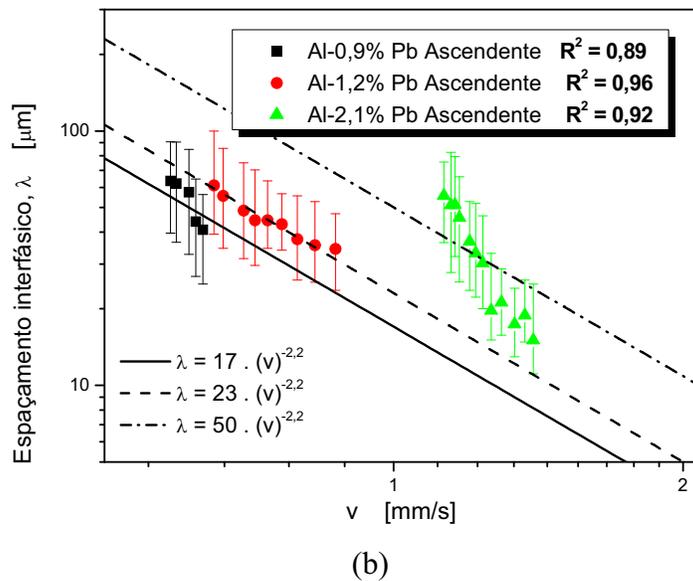
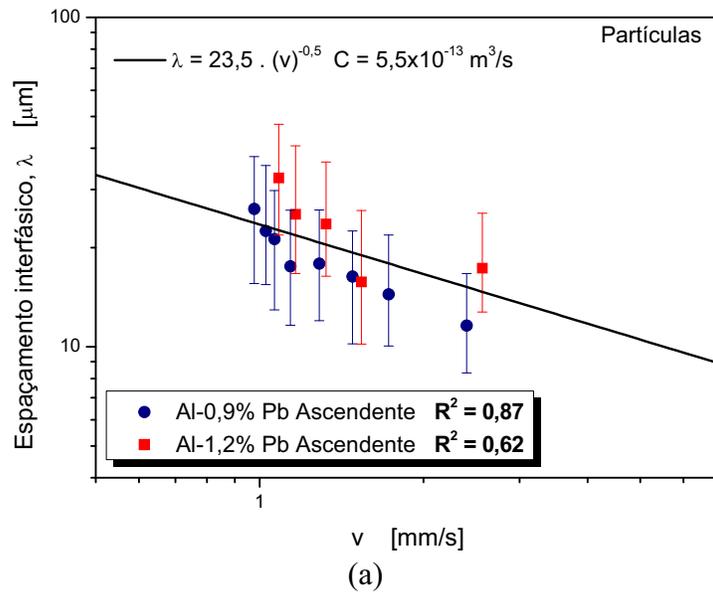


Figura 4.34. Evolução dos espaçamentos interfásicos (a) globulares e (b) fibrosos em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb, monotética Al-1,2%Pb e hipermonotética Al-2,1%Pb solidificadas na forma vertical ascendente.

Como pode ser observado em todas as Figuras apresentadas para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente, apesar dos perfis de velocidade de solidificação serem praticamente iguais, o início da transição da

morfologia de partículas para fibras ocorre para uma faixa de velocidades maior na liga Al-1,2%Pb. Apesar da pouca diferença de teor de soluto entre as duas ligas, nota-se que o aumento do teor de soluto antecipa a transição de morfologia de partículas para fibras de chumbo. Conforme atestado por Lang (1972), o aumento do teor de chumbo em uma liga Al-Pb aumenta a fluidez dessa liga. Isso pode se traduzir na morfologia desta, já que com melhores condições de escoamento há maior facilidade para coalescimento das fibras quando estas se encontram em condições preferenciais de formação. Os resultados apresentados para a liga Al-2,1%Pb ratificam a teoria, já que com o aumento do teor de soluto para 2,1% de chumbo resultou em uma morfologia totalmente fibrosa, sem transições.

A Figura 4.35 mostra os valores médios experimentais dos espaçamentos interfásicos medidos para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb, monotética Al-1,2%Pb e hipermonotética Al-2,1%Pb em função da relação para crescimento dendrítico $\lambda = C \cdot G^{-0,25} \cdot v^{-0,125}$. A relação proposta pode ser representada por uma única lei experimental tanto para o caso de estrutura de partículas quanto para a de fibras.

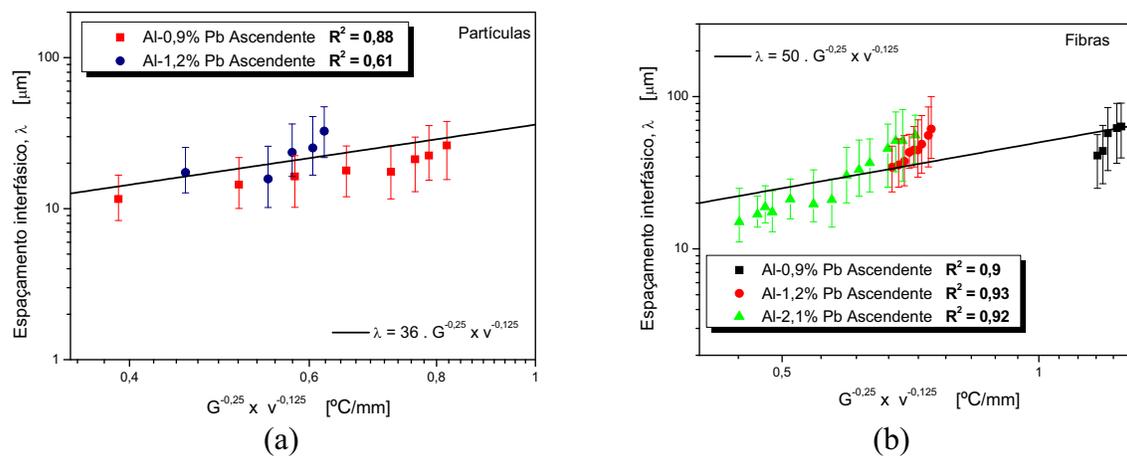


Figura 4.35. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb, monotética Al-1,2%Pb e hipermonotética Al-2,1%Pb solidificadas na forma vertical ascendente, apresentando estruturas de (a) partículas esféricas e (b) fibras e cordões de pérolas.

A correlação entre o diâmetro médio das partículas de chumbo e a velocidade de crescimento é apresentada na Figura 4.36. Uma função do tipo potência também definiu a distribuição do tamanho das partículas ao longo do lingote. O tamanho das partículas possui uma dependência funcional de v caracterizada pelo expoente $-1,5$, o mesmo encontrado para as ligas hipermonotéticas Al-Bi estudadas neste trabalho e para a liga monotética Al-Bi estudada anteriormente (Silva et al., 2009 A; Silva et al., 2009 B).

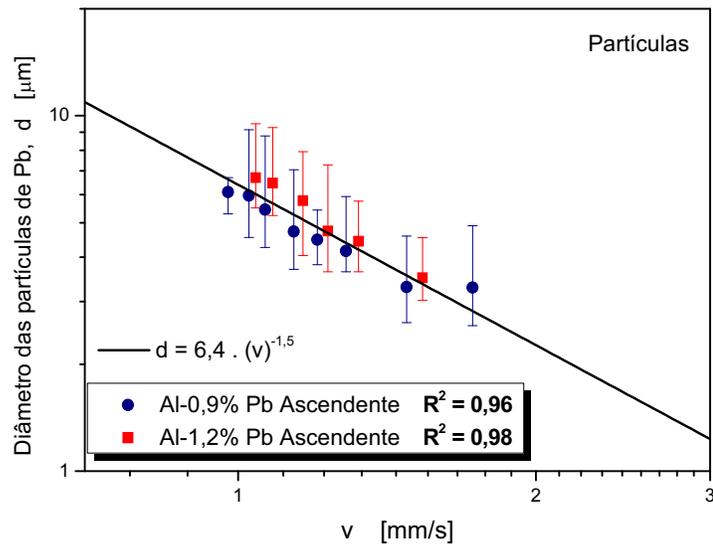


Figura 4.36. Diâmetro das partículas de Pb em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical ascendente.

Ao se comparar os espaçamentos interfásicos e os diâmetros das partículas em função da velocidade de crescimento e da relação $\lambda = C \cdot G^{-0,25} \cdot v^{-0,125}$ para as ligas monotéticas Al-3,2%Bi e Al-1,2%Pb, conforme mostra a Figura 4.37, observa-se que para uma mesma composição (monotética) de ligas diferentes, a liga monotética Al-1,2%Pb apresentou maiores velocidades de crescimento. Da mesma maneira que ocorreu nas ligas hipermonotéticas Al-Bi, isso induzirá a menores espaçamentos interfásicos para a liga Al-1,2%Pb se comparados com a liga Al-3,2%Bi para posições equivalentes do lingote, o que provavelmente irá melhorar a distribuição final das partículas resultando nessa diminuição dos espaçamentos. Em relação ao diâmetro das partículas em função da velocidade, este permanece o mesmo para ambos os casos, ou seja, podem ser representados por uma única lei experimental, com expoente $-1,5$.

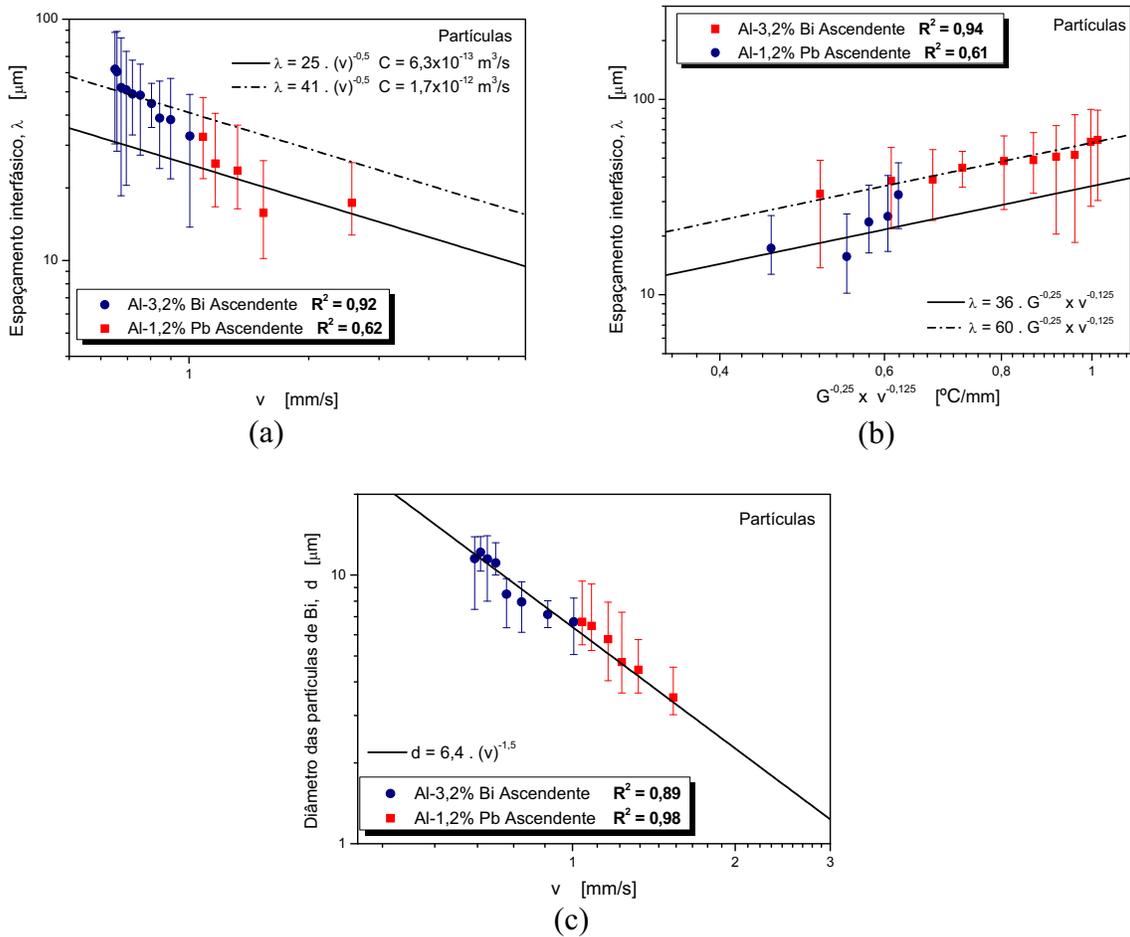


Figura 4.37. Espaçamentos interfásicos em função (a) da velocidade de crescimento, (b) da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ e (c) diâmetro das partulas em função da velocidade de crescimento para as ligas monotéticas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical ascendente.

As Figuras 4.38 (a) e (b) apresentam os valores dos espaçamentos interfásicos medidos para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb, respectivamente, solidificadas no dispositivo vertical descendente. Da mesma forma que para o caso ascendente, a microestrutura resultante próxima ao fundo do lingote é formada por uma mistura de partulas ricas em chumbo dispersas em uma matriz rica em alumínio. A estrutura também prevalece até determinada distância da superfície refrigerada do lingote (30 mm para a liga Al-0,9%Pb e 35 mm para a liga Al-1,2%Pb), coexistindo com fibras ricas em chumbo em outra região (entre 30 mm e 65 mm do fundo do lingote para a liga Al-0,9%Pb e entre 35 mm e 85 mm do fundo do lingote para a liga Al-1,2%Pb), caracterizando uma região de transição. Já as fibras ricas em chumbo e cordões de

pérolas são as morfologias predominantes para posições mais altas (acima de 65 mm até o topo do lingote para a liga hipomonotética e acima de 85 mm para a liga monotética). Assim como nos outros resultados, os espaçamentos interfásicos aumentam com a posição (P) a partir da interface metal/câmara para o interior do lingote, para cada região de morfologia estável, mantendo a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.

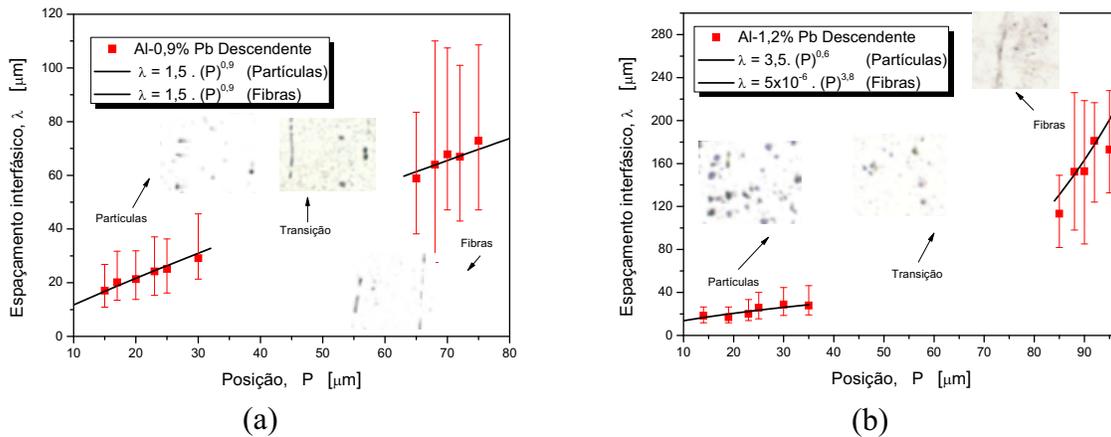
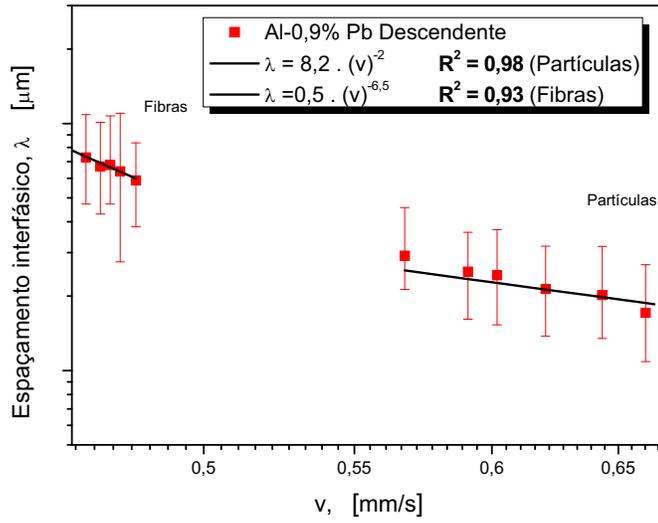
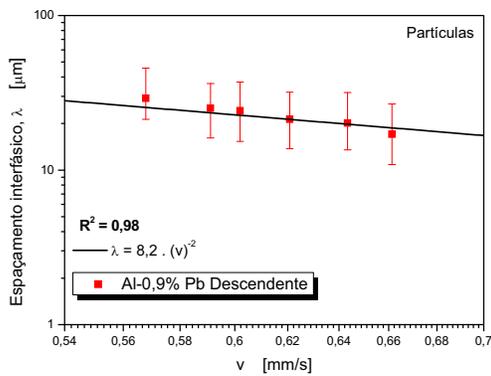


Figura 4.38. Espaçamentos interfásicos em função da posição para as ligas (a) Al-0,9%Pb e (b) Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical descendente.

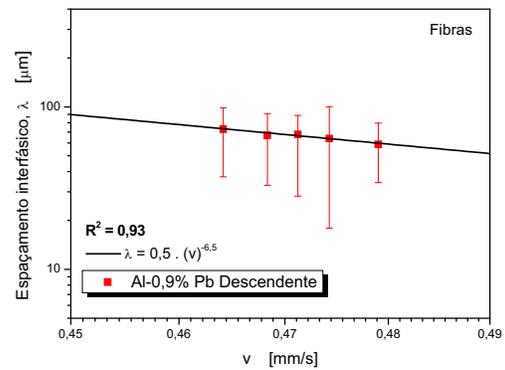
As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam os valores experimentais dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade para as ligas estudadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.39. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-0,9%Pb solidificada na forma vertical descendente.

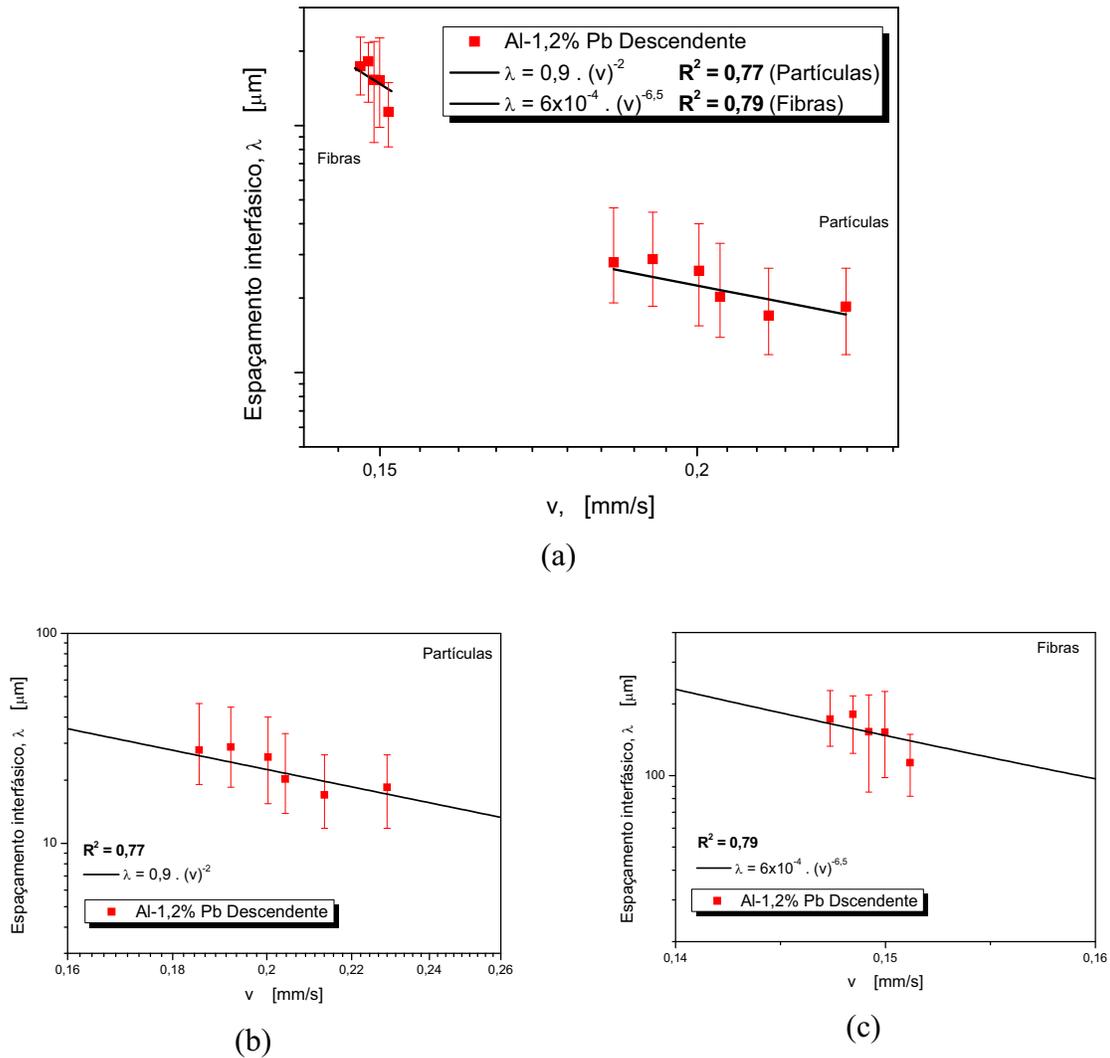


Figura 4.40. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga monotética Al-1,2%Pb solidificada na forma vertical descendente.

Analisando-se os gráficos das Figuras 4.39, observa-se que velocidades de crescimento maiores que 0,57 mm/s estão relacionadas à formação de partículas ricas em chumbo. A transição das fases de partículas para fibras ricas em chumbo é caracterizada por velocidades na faixa de 0,49 a 0,56 mm/s e a fase do tipo fibrosa rica em chumbo prevalece para velocidades de crescimento menores que 0,48 mm/s. Já na Figura 4.40, essas velocidades são maiores que 0,18 mm/s para a formação de partículas, entre 0,15 e 0,18 mm/s para a transição das fases e abaixo de

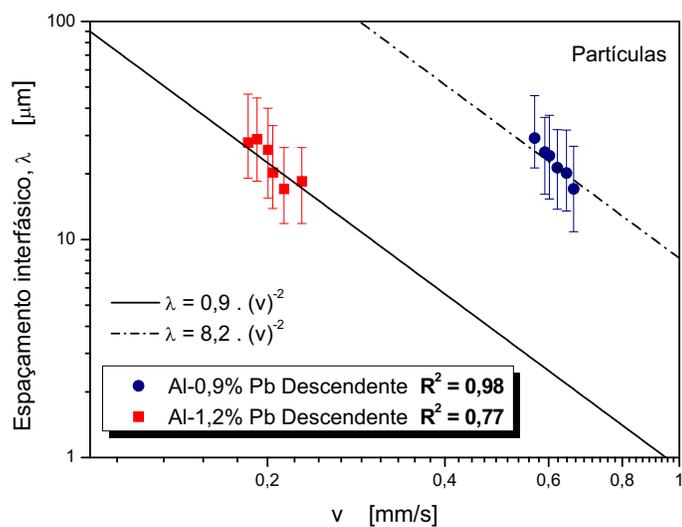
0,15 para a formação da fase fibrosa. Novamente a competição entre o crescimento da fase minoritária e o avanço da fase sólida determinará se prevalecerão fibras ou arranjos irregulares de partículas na estrutura da liga.

Durante o experimento no dispositivo de solidificação descendente em regime transitório há a formação de um *gap* entre o metal e o molde, que cria uma resistência térmica à passagem de calor em direção ao molde diminuindo a velocidade de solidificação (Ferreira,2006). Além disso, há a intensa ação de correntes convectivas de origem térmica e constitucional, que são desprezíveis no caso do dispositivo de solidificação vertical ascendente e que afetam significativamente a estrutura final da liga. Apesar das teorias relativas ao crescimento monotético afirmarem que este é similar ao eutético e que o modelo de Jackson-Hunt pareça ser aplicável a essas condições (Chadwick, 1965; Derby e Favier, 1983; Grugel e Hellawell, 1981; Ratke e Muller, 2005; Yang et al., 2001), a relação proposta $\lambda^2 v = C$ não se mostrou aplicável para a evolução do espaçamento interfásico no caso descendente. Entretanto, funções do tipo potência ($\lambda = C.v^a$), foram encontradas e com expoentes -2 e -6,5 para as estruturas de partículas e fibras, respectivamente.

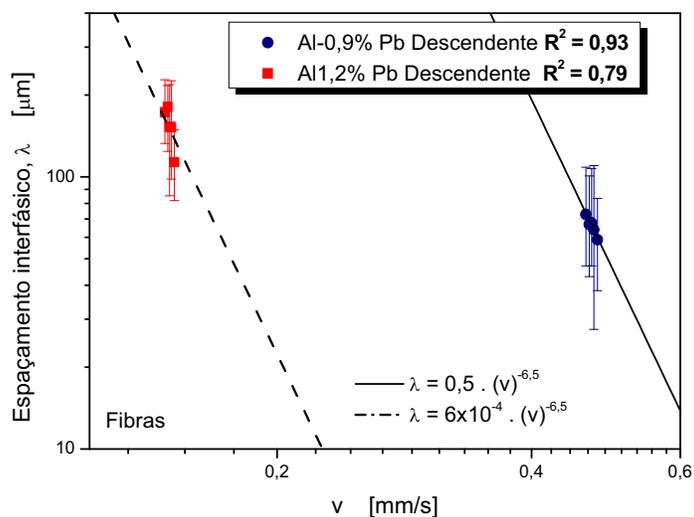
Ao se observar todas as Figuras apresentadas para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas no dispositivo unidirecional descendente, nota-se que as velocidades de solidificação para a liga monotética são bem menores do que as da liga hipomonotética, o que pode ser explicado por um maior *gap* entre o metal e o molde durante a realização do experimento com a liga monotética, que aumentou a resistência térmica à passagem de calor e diminuiu suas velocidades. Apesar disso, o aumento do teor de chumbo (que causa maior fluidez) e a tendência a acumulação de soluto no fundo do lingote ocasionada durante o experimento de solidificação descendente (convecção de Marangoni e força gravitacional atuando no mesmo sentido no caso descendente) proporcionam o “deslizamento” do chumbo em direção ao fundo do lingote e uma diminuição do teor de soluto à frente de solidificação, dificultando o coalescimento de partículas para formação de fibras, justificando a ocorrência destas apenas para posições mais distantes da base do lingote na liga Al-1,2%Pb. A comprovação de tal fato poderia ser realizada com a medição da espessura das fibras em amostras transversais

para ambos os casos. Provavelmente haverá uma maior espessura das fibras para o caso da liga monotética Al-1,2%Pb.

As funções experimentais mostradas nas Figuras 4.39 e 4.40 podem ser resumidas na Figura 4.41 (a) e (b), que mostra o comparativo entre os espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb nas morfologias globulares e fibrosas. A relação proposta por Calberg e Bergman para crescimento dendrítico (Calberg e Bergman, 1985) utilizada no caso das ligas Al-0,9%Pb e Al-1,2%Pb solidificadas no dispositivo unidirecional ascendente não pode ser aplicada para os casos descendentes, pois esta é válida apenas para os casos onde ocorre apenas condução térmica, o que não se aplica no caso dos experimentos no aparato descendente, pois neste ocorrem correntes convectivas e a determinação experimental de G não é válida nessas condições. Já a correlação entre o diâmetro médio das partículas de chumbo e a velocidade de crescimento é apresentada na Figura 4.42. Novamente, funções do tipo potência, que mostram uma dependência funcional com v também caracterizada pelo expoente $-1,5$ (o mesmo encontrado para as ligas anteriormente estudadas neste trabalho e para a liga monotética Al-Bi estudada anteriormente (Silva et al., 2009 A; Silva et al., 2009 B; Silva et al., 2010)) definiram a distribuição do tamanho das partículas ao longo do lingote.



(a)



(b)

Figura 4.41. Evolução dos espaçamentos interfásicos (a) globulares e (b) fibrosos em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical descendente.

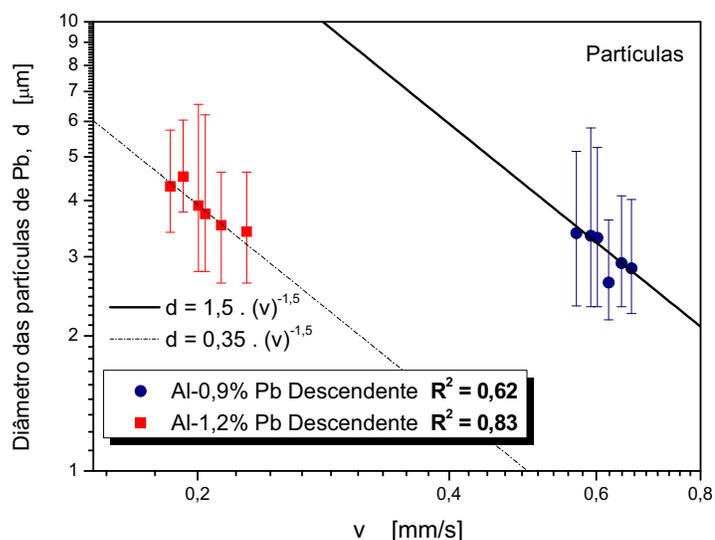


Figura 4.42. Diâmetro das partículas de Pb em função da velocidade de crescimento para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical descendente.

Ao se analisar as Figuras 4.40, 4.41 e 4.42, observa-se que, nos dois casos, para uma mesma velocidade de crescimento há uma diminuição do espaçamento interfásico e do diâmetro das partículas com o aumento do teor de chumbo. Correntes convectivas mais intensas no experimento com a liga monotética Al-1,2%Pb aliadas ao aumento do teor de chumbo (que aumenta a fluidez e juntamente com a tendência ao acúmulo de soluto no fundo do lingote para o caso descendente, provoca uma redução do teor de soluto à frente de solidificação) resultaram em leis de crescimento tão distintas para os dois casos de solidificação descendente (maiores espaçamentos interfásicos e partículas mais refinadas, para a liga monotética em relação à hipomonotética).

Ao se comparar os espaçamentos interfásicos e os diâmetros das partículas em função da velocidade de crescimento para as ligas monotéticas Al-3,2%Bi e Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical descendente, conforme mostra a Figura 4.43, observa-se que para uma mesma composição (monotética) de ligas diferentes, enquanto a liga monotética Al-3,2%Bi não apresentou influência da convecção na evolução dos espaçamentos interfásicos em relação ao caso ascendente, houve significativa mudança destes para a liga monotética Al-1,2%Pb. Além disso, para velocidades mais baixas de ambas as ligas os espaçamentos interfásicos tendem a ser

próximos. O aumento da velocidade de crescimento aumenta ainda mais a influência das correntes convectivas no chumbo, resultando em diferenças de espaçamentos ainda maiores. O mesmo ocorre em relação aos diâmetros das partículas.

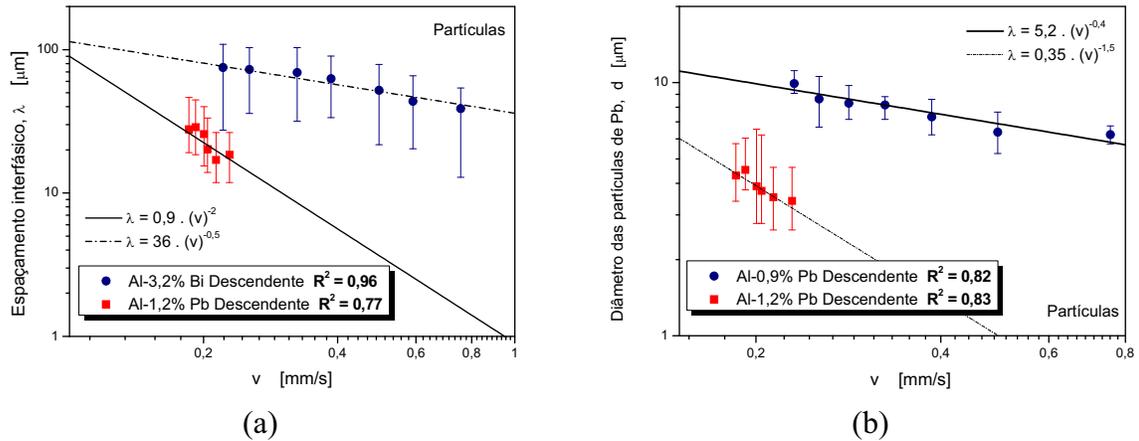


Figura 4.43. Espaçamentos interfásicos em função (a) da velocidade de crescimento e (b) diâmetro das partículas em função da velocidade de crescimento para as ligas monotéticas Al-1,2%Pb e Al-3,2%Bi solidificadas na forma vertical descendente.

4.3.3. Ligas Al-In

O gráfico da Figura 4.44 apresenta os valores dos espaçamentos interfásicos medidos para a liga hipomonotética Al-5,5%In, solidificada no dispositivo vertical ascendente. Neste estudo, os espaçamentos interfásicos aumentam com a posição (P) a partir da interface metal/câmara para o interior do lingote, para cada região de morfologia estável, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.

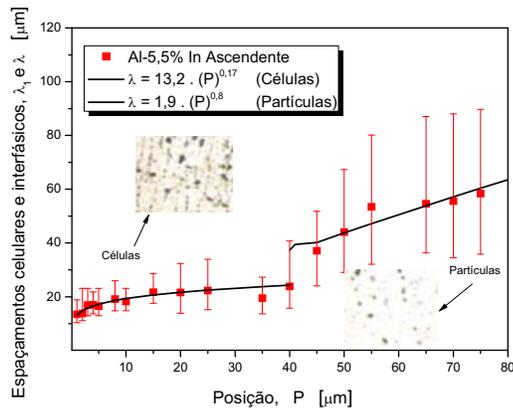


Figura 4.44. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-5,5%In solidificadas na forma vertical ascendente.

A microestrutura mais próxima ao fundo do lingote é constituída de células e partículas aprisionadas nos contornos das células em uma frente monotética celular, com partículas de In aprisionados nos contornos das células, permanecendo assim até 40 mm da superfície refrigerada do lingote. Uma morfologia caracterizada por partículas de índio dispersas na matriz de alumínio predomina para posições acima de 40 mm. A Figura 4.45 apresenta os valores experimentais dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade para a liga em questão.

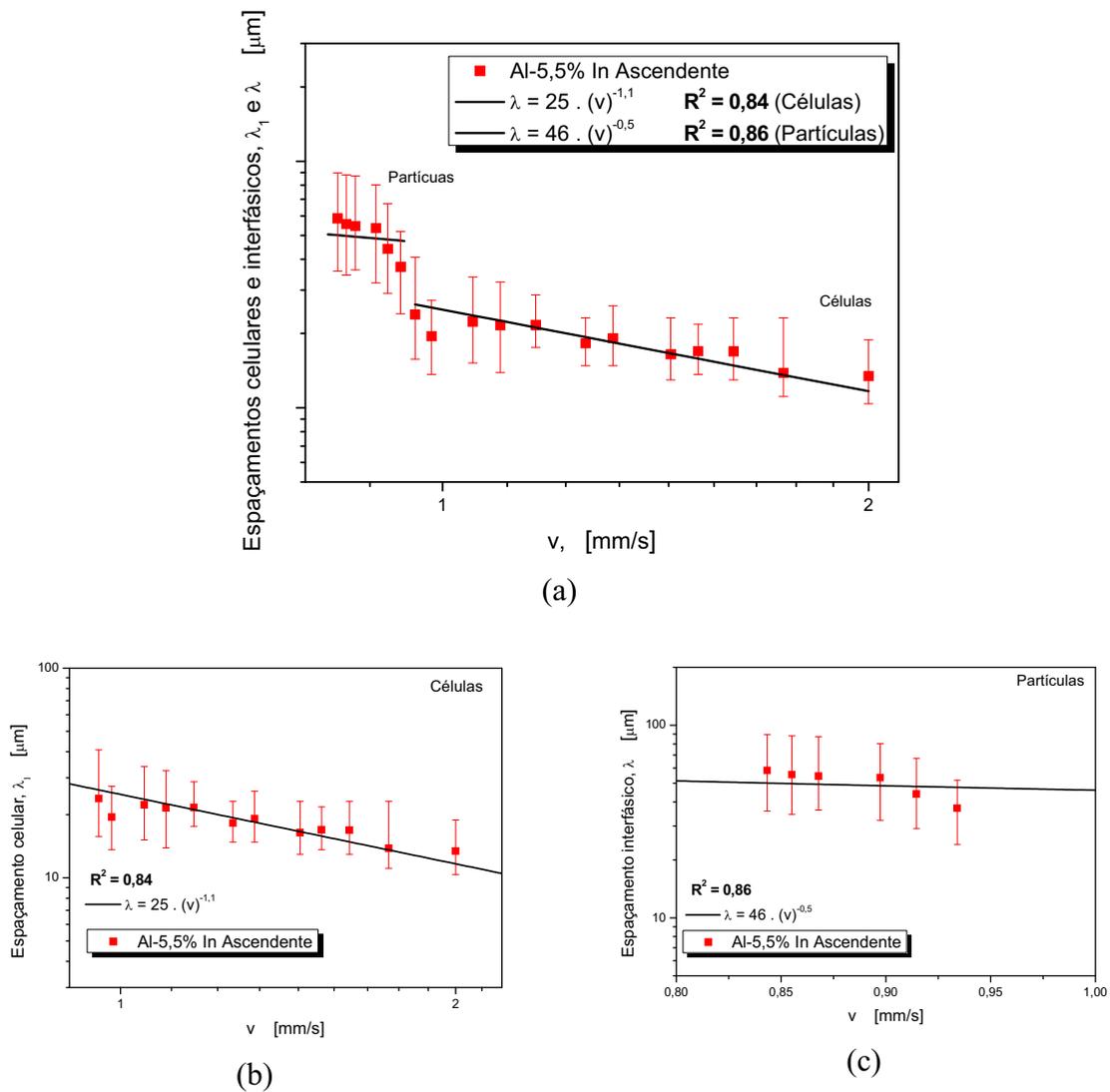


Figura 4.45. Evolução (a) total e (b) e (c) detalhada dos espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificada na forma vertical ascendente.

Para velocidades acima de 0,95 mm/s, onde a morfologia da liga é tipicamente celular seguida de partículas aprisionadas nos contornos das células em uma frente monotética celular, a correlação λ versus v em relação à liga Al-5,5%In foi representada pelo expoente -1,1, o qual já foi reportado como expoente representativo da variação do espaçamento celular com a velocidade de crescimento para ligas diluídas Sn-Pb (Rocha, 2003), Pb-Sb (Rosa et al., 2006; Rosa, 2007), ligas Al-Fe de composição hipoeutética (Goulart et al., 2008), para ligas hipomonotéticas Al-Bi

(Silva et al., 2009 B) e para as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi estudadas neste trabalho. Para velocidades maiores que 0,95 mm/s, onde a frente monotética celular desaparece e prevalece a estrutura de partículas ricas em índio dispersas na matriz de alumínio foi válida a relação proposta por Jackson e Hunt para crescimento de eutéticos $\lambda = 46 \cdot v^{-0,5}$, com valor de $C = 2,1 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$, mais uma vez maior do que os encontrados para crescimento monotético em experimentos em regime estacionário (Ratke e Müller, 2005; Derby et al., 1983; Yang et al., 2001; Grugel et al., 1981), mas em concordância com os valores encontrados para regime transitório encontrados anteriormente, inclusive para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e Al-1,2%Pb solidificadas na forma vertical ascendente analisadas neste trabalho.

A Figura 4.46 mostra os valores experimentais dos espaçamentos interfásicos medidos para a liga hipomonotética Al-5,5%In em função da relação para crescimento dendrítico $\lambda = C \cdot G^{-0,25} \cdot v^{-0,125}$, para as regiões de frente monotética celular e de partículas distribuídas na matriz. A relação proposta é aplicável em ambos os casos.

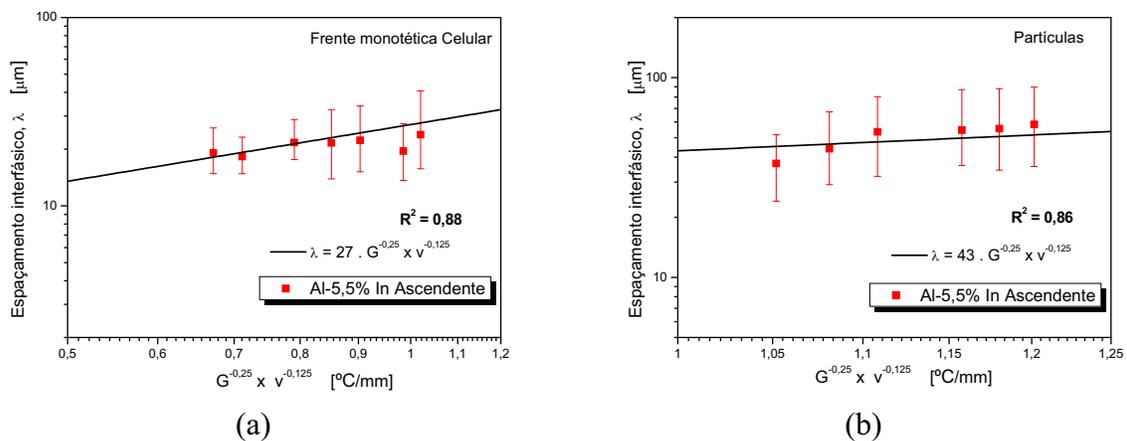


Figura 4.46. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-0,25} \times v^{-0,125}$ para as ligas hipomonotética Al-5,5%In solidificadas na forma vertical ascendente, apresentando estruturas para (a) frente monotética celular e (b) partículas dispersas na matriz.

A correlação entre o diâmetro médio das partículas de índio e a velocidade de crescimento é apresentada na Figura 4.47. Uma função do tipo potência também definiu a distribuição do tamanho das partículas ao longo do lingote. O tamanho das partículas possui uma dependência

funcional de v caracterizada pelo expoente $-1,5$, o mesmo encontrado para as ligas hipermonotéticas Al-Bi, para as ligas hipomonotéticas Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas na forma ascendente e descendente estudadas neste trabalho e para a liga monotética Al-Bi estudada anteriormente (Silva et al., 2009 A; Silva et al., 2009 B).

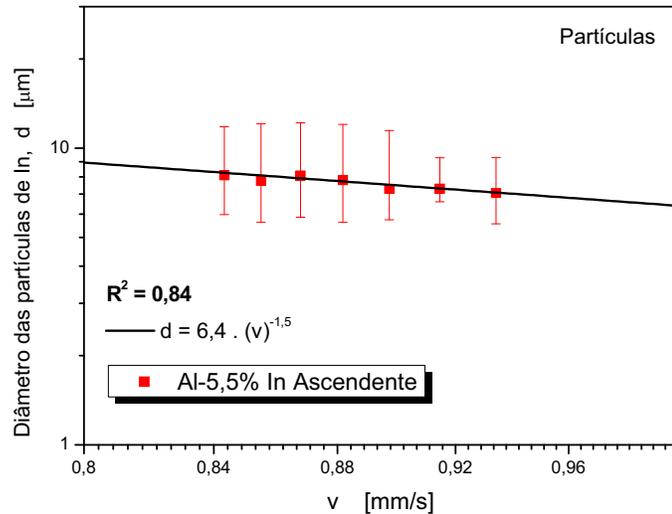


Figura 4.47. Diâmetro das partículas de In em função da velocidade de crescimento para a liga hipomonotética Al-5,5%In solidificadas na forma vertical ascendente.

4.4. Análise da Macrosegregação do Lingote Monotético Al-Bi Solidificado nas Configurações Ascendente e Descendente

A imiscibilidade existente entre o alumínio e o bismuto associada à diferença de densidades entre estes elementos sugerem a formação de zonas de acúmulo de soluto durante o processo de solidificação, o que pode refletir tanto em modificações microestruturais quanto em alterações significativas nos perfis de segregação de longo alcance. Por essa razão, analisou-se o perfil de composições ao longo dos lingotes da liga monotética Al-3,2%Bi solidificado nas formas vertical ascendente e descendente das Figuras 4.48 e 4.49.

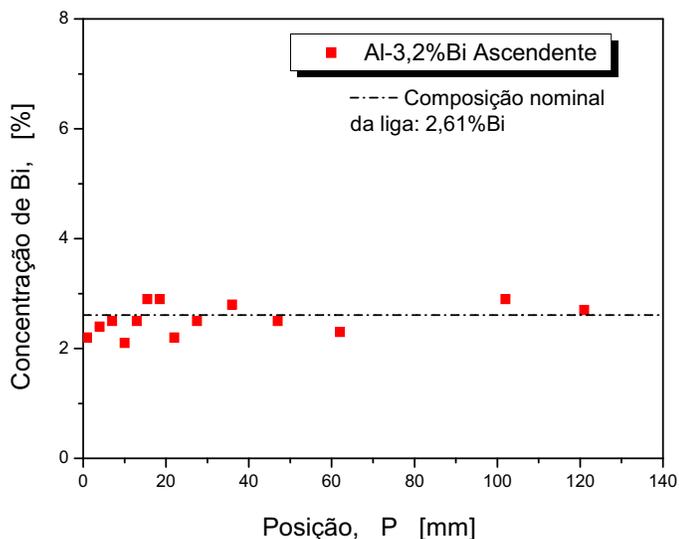


Figura 4.48. Perfil de concentração de Bi ao longo do lingote da liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente.

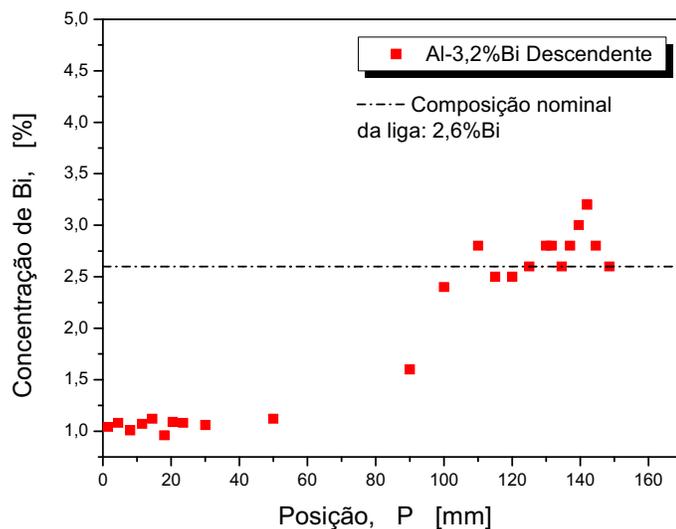


Figura 4.49. Perfil de concentração de Bi ao longo do lingote da liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical descendente.

De acordo com as figuras apresentadas, apesar da variação das composições, justificada pelo método utilizado para retirada das amostras em cada posição para realização da análise química (a retirada dos cavacos feita com broca fina impede que o peso dos cavacos para cada posição seja exatamente igual, levando a flutuações de composição ao longo do lingote), para o

caso da liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente a composição se manteve essencialmente constante ao longo do lingote. Diferentemente do caso ascendente, para a liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical descendente esse perfil aumentou com o afastamento da base refrigerada do lingote. Tal fato também pode ser comprovado pela análise microscópica do lingote descendente analisado desde regiões próximas a câmara de refrigeração até o final do lingote. A Figura 4.50 mostra a morfologia para posições próximas ao topo do lingote e a influência da sedimentação de partículas de Bi no fundo do lingote produzido com a liga Al-3,2%Bi. As microestruturas revelam a diferença entre a estrutura inicial, constituída de partículas de bismuto dispersas na matriz e a presença maciça da fase rica em Bi em uma estrutura dendrítica, bastante semelhante à estrutura apresentada na Figura 2.12 a), formando grandes “bolsões” enriquecidos deste soluto.

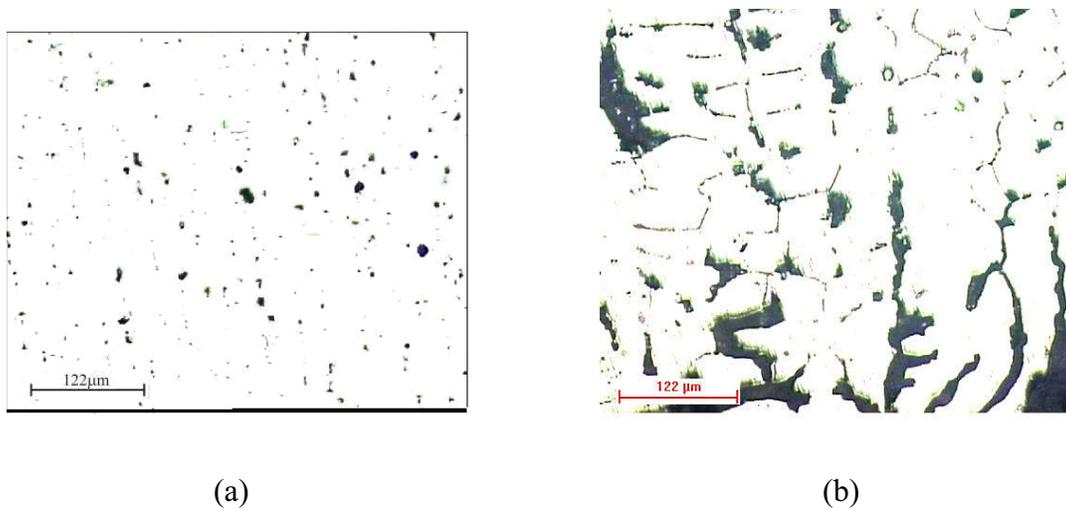


Figura 4.50. Microestruturas longitudinais de amostras (a) do topo (posição 5 mm) e (b) do fundo do lingote (posição 150 mm) da liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente.

A estabilidade da composição de bismuto ao longo do lingote para o caso ascendente e sedimentação deste no fundo do lingote para o caso descendente pode ser justificada pelo fato de que nos experimentos realizados no dispositivo unidirecional vertical ascendente a convecção de Marangoni atua no sentido da extração de calor (de baixo para cima), empurrando as partículas de bismuto para a frente de solidificação, enquanto que a gravidade atua no sentido contrário da extração de calor, puxando essas partículas para baixo. Essa competição leva as partículas a

permanecerem na frente de solidificação, levando a uma estabilidade de composição ao longo do lingote. Já para o caso descendente as duas forças atuam no mesmo sentido, fazendo com que haja sedimentação de bismuto no fundo do lingote.

Aoi e co-autores (2001) investigaram a distribuição de soluto para o monotético Cu-Pb por meio de técnicas de crescimento a favor e contra a força da gravidade. Esses autores reportam em seus resultados experimentais a forte presença de sedimentação da fase L_2 (rica em Pb) em direção à parte inferior da zona líquida considerando a configuração descendente de solidificação.

Infelizmente não existe um modelo numérico de solidificação para previsão da distribuição de soluto ao longo do lingote, já que os existentes na literatura que prevêem os perfis de segregação normal e inversa presentes em lingotes solidificados unidirecionalmente e que levam em consideração os efeitos dos transportes convectivos e difusivos durante a solidificação, inclusive considerando a sedimentação de soluto em casos onde a mesma seja favorecida, não levam em consideração as duas etapas de solidificação existente nos sistemas monotéticos (Ferreira et al., 2004 A; Ferreira et al., 2004 B).

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

5.1. Conclusões

Baseado nos resultados das investigações teóricas e experimentais conduzidas ao longo desse trabalho e somadas às comparações realizadas tendo como referência os demais estudos contidos na literatura no assunto, podem ser extraídas as seguintes conclusões:

1. Para o caso das ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi, microestruturas globulares com partículas aprisionadas nos contornos das células em uma frente monotética celular são observadas ao longo de ambos os lingotes.

2. Para as ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas nos dispositivos ascendente e descendente, em todos os casos a microestrutura resultante próxima ao fundo do lingote é formada por uma mistura de partículas ricas em chumbo dispersas em uma matriz rica em alumínio, que prevalece até determinada distância da superfície refrigerada do lingote, coexistindo com fibras ricas em chumbo em outra região, caracterizando uma região de transição e por fibras ricas em chumbo e *cordões de pérolas* para posições mais altas. Já no caso

da liga Al-2,1%Pb, notou-se que a estrutura monotética de fibras ricas em chumbo foi encontrada ao longo do lingote e nenhuma transição foi observada.

3. Para a liga Al-5,5%In, a microestrutura mais próxima ao fundo do lingote é constituída de células e partículas aprisionadas nos contornos das células em uma frente monotética celular, seguida de partículas de índio dispersas na matriz a partir de determinada posição até o topo do lingote.

4. Para os experimentos realizados com as ligas hipermonotéticas Al-5,0%Bi e Al-7,0%Bi, a correlação λ versus v foi representada pelo expoente -1,1, o qual já foi reportado como expoente representativo da variação do espaçamento celular com a velocidade de crescimento, demonstrando que o espaçamento interfásico das partículas de bismuto é fortemente dependente da morfologia da matriz de alumínio, que apresentou características tipicamente celulares para ambas as composições examinadas.

5. Em relação aos resultados das ligas hipomonotética Al-0,9%Pb, monotética Al-1,2%Pb e hipermonotética Al-2,1%Pb solidificadas no dispositivo vertical ascendente, a relação única $\lambda=23,5(v)^{-0.5}$ foi encontrada para a estrutura de partículas enquanto que para a região fibrosa foi caracterizada também por funções do tipo potência de v , com um expoente -2,2. Enquanto a relação de Jackson-Hunt caracteriza o crescimento das partículas esféricas, tendo sido encontrado um valor de C de $5,5 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{s}$, esta não é capaz de englobar o crescimento fibroso durante a solidificação direcional em regime transitório dessas ligas.

6. Quanto aos resultados das ligas hipomonotética Al-0,9%Pb e monotética Al-1,2%Pb solidificadas no dispositivo vertical descendente, a relação proposta $\lambda^2 v = C$ não se mostrou aplicável para a evolução do espaçamento interfásico no caso descendente. Funções do tipo potência ($\lambda = C.v^a$), foram encontradas, com expoentes -2 e -6,5 para as estruturas de partículas e fibras, respectivamente, o que indica que a intensa ação de correntes convectivas afetaram significativamente a estrutura final das ligas.

7. Para os resultados da liga hipomonotética Al-5,5%In, em velocidades acima de 0,95 mm/s, onde a morfologia da liga é tipicamente celular seguida de partículas aprisionadas nos contornos das células em uma frente monotética celular, a correlação λ versus v em relação à liga Al-5,5%In foi representada pelo expoente -1,1, o qual já foi reportado como expoente representativo da variação do espaçamento celular com a velocidade de crescimento. Já para velocidades maiores que 0,95 mm/s, onde a frente monotética celular desaparece e prevalece a estrutura de partículas ricas em índio dispersas na matriz de alumínio foi encontrado um valor de C de $2,1 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}$, a fim de adaptar a relação clássica utilizada para eutéticos: $\lambda^2 v = C$ (constante).

8. Para todas as ligas analisadas solidificadas no dispositivo vertical ascendente, encontrou-se também uma lei experimental que incorpora o gradiente térmico além da velocidade, na forma $\lambda \cdot v^a \cdot G^b = C$, com valores de expoentes $a = -0,25$ e $b = -0,125$, a mesma de crescimento dendrítico proposta por Calberg e Bergman (Calberg e Bergman, 1985).

9. As variações experimentais dos diâmetros das partículas de Bi, Pb e In (d) em função da velocidade de deslocamento das frentes *liquidus* e monotética (v) para as configurações ascendente e descendente foram caracterizadas por funções do tipo potência, todas com expoente -1,5.

10. Para as ligas Al-Bi, o aumento do teor de soluto diminui o espaçamento interfásico, pois esse incremento se traduz em maiores velocidades de crescimento resultando em uma melhor distribuição das partículas de bismuto e, portanto, em espaçamentos interfásicos menores. Já os diâmetros das partículas de Bi para a liga Al-7,0%Bi são maiores comparados aos das ligas Al-5,0%Bi e Al-3,2%Bi, mesmo tendo sido obtidos em condições de maiores valores de velocidade de crescimento devido ao enriquecimento de soluto no líquido imediatamente acima da frente de solidificação pela decantação da fase L_2 (mais densa que a L_1) em direção à frente de solidificação para as ligas Al-Bi.

11. O aumento do teor de soluto favorece a transição de morfologia de partículas para fibras de chumbo nos casos ascendentes, pois o seu incremento aumenta a fluidez dessa liga,

ocasionando melhores condições de escoamento, e, portanto, maior facilidade para coalescimento das fibras quando estas se encontram em condições preferenciais de formação.

12. Considerando-se as composições monotéticas, a liga Al-1,2%Pb apresentou menores espaçamentos interfásicos que a liga Al-3,2%Bi solidificadas no dispositivo ascendente. Apesar disso, os diâmetros das partículas podem ser representados por uma única lei experimental, com expoente -1,5.

13. O aumento do teor de soluto nas ligas Al-Pb solidificadas no dispositivo descendente dificultou o coalescimento de partículas para formação de fibras, apesar das menores velocidades de solidificação encontradas para a liga Al-1,2%Pb, devido à diminuição do teor de soluto à frente de solidificação, causada pela maior fluidez do chumbo e tendência à acumulação deste no fundo do lingote durante o experimento de solidificação descendente.

14. Para uma mesma velocidade de crescimento, há uma diminuição do espaçamento interfásico e do diâmetro das partículas com o aumento do teor de chumbo nas ligas Al-Pb solidificadas no dispositivo descendente, devido a correntes convectivas mais intensas no experimento com a liga monotética Al-1,2%Pb aliadas ao aumento do teor de chumbo.

15. Considerando-se as composições monotéticas das ligas Al-Bi e Al-Pb solidificadas no dispositivo descendente, enquanto a liga monotética Al-3,2%Bi não apresentou influência da convecção na evolução dos espaçamentos interfásicos em relação ao caso ascendente, houve significativa mudança destes para a liga monotética Al-1,2%Pb. Além disso, para velocidades mais baixas de ambas as ligas os espaçamentos interfásicos e os diâmetros tendem a ser próximos, o que indica que o aumento da velocidade de crescimento aumenta ainda mais a influência das correntes convectivas no chumbo, isso aliado à maior densidade do chumbo em relação ao bismuto.

16. Os resultados da análise de composição química ao longo do lingote da liga monotética Al-3,2%Bi nas condições de solidificação ascendente e descendente mostraram a uniformidade de composições ao longo do lingote para o caso ascendente e um acúmulo de soluto no fundo do

lingote para o caso descendente, confirmando o processo de sedimentação de Bi para esta condição de solidificação.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nas análises teóricas e experimentais desenvolvidas nesse trabalho, são sugeridas as seguintes abordagens de pesquisa para a realização de trabalhos futuros:

1. Aprofundamento da avaliação dos efeitos da convecção natural e/ou sedimentação no desenvolvimento microestrutural de ligas hipermonotéticas Al-Bi, por meio da utilização dos dispositivos de solidificação unidirecional descendente, comparando com os resultados para o caso ascendente obtidos neste trabalho;

2. Realização de experimentos de solidificação descendente e ascendente em ligas Al-Pb de menores e maiores teores de soluto para comprovação das leis de crescimento globular e fibroso encontradas e para procura de transição celular/monotética em ligas de menor teor de soluto;

3. Realização de experimentos de solidificação descendente e ascendente em ligas Al-In de composição monotética e de menores teores de soluto para observação e quantificação de estrutura unicamente celular (nos casos de menor teor de soluto);

4. Análise da composição química ao longo dos lingotes das ligas Al-Pb e Al-In solidificadas nos dispositivos de solidificação ascendente e descendente;

5. Realização de ensaios mecânicos, em especial de desgaste, em todas as ligas estudadas;

6. Modelagem matemática de ligas monotéticas.

5.3. Publicações/Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa

Até o presente momento, a seguinte publicação foi oriunda das pesquisas realizadas neste trabalho:

Silva, A. P.; Spinelli, J. E., Mangelinck-Nöel, N. and Garcia, A. - Microstructural development during transient directional solidification of hypermonotectic Al–Bi alloys, **Materials & Design**, v. 31, pp. 4584-4591, 2010.

Resumos publicados em anais de congressos:

Silva, A.P. ; Goulart, Pedro R. ; Spinelli, J. E. ; Garcia, A. - Microstructural evolution during the directional transient solidification of a hypomonotectic Al-0.9wt%Pb alloy. **In: VI International Materials Symposium - Materiais 2011**, Guimarães – Portugal, p. 263-263, 2011.

Referências Bibliográficas

- AN, J.; SHEN, X. X.; LU, Y.; LIU, Y. B. Microstructure and tribological properties of Al–Pb alloy modified by high current pulsed electron beam, **Wear**, v. 261, pp. 208-215, 2006;
- AOI, I.; ISHINO, M.; YOSHIDA, M.; FUKUNAGA, H.; NAKAE, H. Influence of Growth Direction on the Microstructure of Unidirectionally Solidified Cu-Pb Monotectic Alloy Using Zone-Melt Technique, **Journal of Crystal Growth**, v. 222, pp. 806-815, 2001;
- ANSI C96**. Standard designations of thermocouple materials. ANSI, 1975;
- ASM International, American Society for Metals**, ASM Alloy Phase Diagrams Center, 2001;
- ASTM E34**. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Aluminum and Aluminum-Base Alloys. ASTM International, 2002;
- ASTM E340**. Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys. ASTM International, 2000;
- ASTM E407**. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International, 1999;
- BUNE, A. V.; SEN, S.; MUKHERJEE, S.; CATALINA, A.; STEFANESCU, D. M. Effect of Melt Convection at Various Gravity Levels and Orientations on the Forces Acting on a Large Spherical Particle in the Vicinity of a Solidification Interface, **Journal of Crystal Growth**, v. 211, pp. 446-451, 2000;
- CALBERG, T.; BERGMAN, A. On the Formation of Irregular Monotectic Structures, **Scripta Metallurgica**, v. 19, pp. 333-336, 1985;
- CHADWICK, G. A. Monotectic Solidification, **British Journal of Applied Physics**, v.16, pp.1095-1097, 1965;

- CORIELL, S. R.; MITCHELL, W. F.; MURRAY, B. T.; ABDREWS, J. B.; ARIKAWA, Y. Analysis of Monotectic Growth: Infinite Diffusion in the L_2 Phase, **Journal of Crystal Growth**, v.179, pp. 647-657, 1997;
- DERBY, B.; FAVIER, J. J. A Criterion for the Determination of Monotectic Structure, **Acta Metallurgica**, v. 31, pp. 1123-1130, 1983;
- DHINDAW, B. K.; STEFANESCU, D. M.; SINGH, A. K.; CURRERI, P. A. Directional Solidification of Cu-Pb and Bi-Ga Monotectic Alloys Under Normal Gravity and During Parabolic Flight, **Metallurgical Transactions A**, v.19 A, pp.2847 - 2855, 1988;
- FERREIRA, I. L., SIQUEIRA, C. A., SANTOS, C. A., GARCIA, A. Influence of Metal/Mold Heat Transfer Coefficient on the Inverse Macrosegregation Profile of an Al6,2wt% Cu Alloy Unidirectionally Solidified, **Materials Science Forum**, v.455, pp.728 - 731, 2003;
- FERREIRA, I. L.; GARCIA, A; NESTLER, B. On the Macrosegregation in Al-Cu-Si Alloys: Numerical and Experimental Analysis, **Scripta Materialia, Reino Unido**, v. 50, n. 4, pp. 407-411, 2004 A;
- FERREIRA, I. L.; SANTOS, C. A.; VOLLER, V.; GARCIA, A. Analytical, Numerical, and Experimental Analysis of Inverse Macrosegregation during Upward Directional Solidification of Al-Cu Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, pp. 285-297, 2004 B;
- FERREIRA, I. L.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Evaluation of Heat Transfer Coefficients During Upward and Downward Transient Directional Solidification of Al-Si Alloys, **Structural and Multidisciplinary Optimization**, v. 31, pp. 241-248, 2006;
- GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações** – 2ª Edição. São Paulo: Editora da Unicamp, 2007, 400p;
- GOULART, Pedro Roberto. **Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP;

- GOULART, P. R.; CRUZ, K. S.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; CHEUNG, N. and GARCIA, A. Cellular Growth During Transient Directional Solidification of Hypoeutectic Al-Fe Alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, 2008;
- GOULART, Pedro Roberto. **Caracterização da microestrutura de solidificação de ligas Al-Fe e correlação com propriedades mecânicas**. 2010. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP;
- GÜNDÜZ M.; ÇARDILI, E. Directional of Aluminium-Copper Alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 327, pp. 167-185, 2002;
- GRUGEL, R. N.; HELLAWEEL, A. Alloy Solidification in Systems Containing a Liquid Miscibility Gap, **Metallurgical Transactions A**, v. 12 A, pp. 669-681, 1981;
- GRUGEL, R. N.; LOGRASSO, T. A.; HELLAWEEL, A. The Solidification of Monotectic Alloys – Microstructures and Phase Spacings, **Metallurgical Transactions A**, v. 15 A, pp. 1003-1012, 1984;
- GRUGEL, R. N.; KIM, S. Promoting Uniform Composite Growth in Directionally Solidified Hypermonotectic Alloys, **Advances in Space Research**, v. 24, pp. 1263-1266, 1999;
- HE, J.; ZHAO, J.; Li, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Q. Directional Solidification and Microstructural Refinement of Immiscible Alloys, **The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International**, v. 39 A, pp. 1174-1182, 2008;
- HUNT, J. D. Keynote Address: Cellular and Primary Dendrite Spacings, **International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society**, pp .3-9, 1979;
- HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. Binary Eutectic Solidification, **Transactions of the Metallurgical Society of AIME** 236, v. 1129, 1967;
- JOHNSTON, M. H.; PARR, R. A. Growth Parameters for Aligned Microstructures in Directionally Solidified Aluminum-bismuth Monotectic, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 9, pp. 1825-1828, 1978;

- KAMIO, A.; TEZUKA, H.; KUMAI, S.; TAKAHASHI, T. Unidirectional Solidification Structure of Al-In Monotectic Alloys, **Transactions of the Japan Institute of Metals**, v. 25, pp. 569-574, 1984;
- KAUKLER, W. F.; ROSEMBERGER, F.; CURRERI, P. A. In Situ Studies of Precipitate Formation in Al-Pb Monotectic Solidification by X-Ray Transmission Microscopy, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28 A, pp. 1705-1710, 1997;
- LANG, G. **Casting properties and surface tension of aluminum and binary aluminum alloys**. Pt. 1. Fluidity, *Aluminium*, v. 48, pp.664-672, 1972;
- LI, H.; ZHAO, J. Directional solidification of an Al-Pb alloy in a static magnetic field, **Computational Materials Science**, v. 46, pp. 1069-1075, 2009;
- LIVINGSTON, J. D.; CLINE, H. E. Lamellar Stability in Lead-tin Alloys, **Transactions, American Institute of Mining Engineers**, v. 245, pp.351, 1969;
- MAJUMDAR, B.; CHATTOPADHYAY, K. Rayleigh Instability and the Origin of Rows of Droplets in the Monotectic Microstructure of Zinc-Bismuth Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.27A(7), pp. 2053-2057, 1996;
- MOLDOVER, M. R.; CAHN, J. W. An Interface Phase Transition: Complete to Partial Wetting, **Science Magazine**, v.207, pp. 1073-1075, 1979.
- MONDOLFO, L. F. **Aluminum alloys : structure and properties**. Butterworths, 1976
- MOTEGI, T.; HIRAI, J.; TANJI, A.; TAKAMI, M.; KANEKO, M.; AOKI, M.; ANZAWA, S.; ANDOU, H.; TAKAHASHI, H.; TATEIWA, N.; MORITA, T. S.; KOYAMA, M.; SUZUKI, T.; SHIMIZU, J.; YODA, S.; NAKAMURA, T.; ADACHI, A; SAMEJIMA, H.; ODA, H. Solidification of Sn-Pb Eutectic System Alloy in Sounding Rocket TR-IA-4, **Japan Society of Microgravity Application**, v. 14, pp. 48, 1997.
- MURRAY, J. L. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, vol. 4, n. 3, pp. 271-273, 1983;

- NICHOLS, F. A.; MULLINS, W. W. Surface (Interface) and Volume Diffusion Contributions to Morphological Changes Driven by Capillarity, **Transactions. AIME**, v. 233, pp.1840, 1965;
- OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K. Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys, **Journal of Crystal Growth**, v. 29, pp. 137-146, 1975;
- OZAWA, S.; MOTEGI, T. Solidification of Hyper-Monotectic Al-Pb Alloy Under Microgravity Using a 1000-m Drop Shaft, **Materials Letters**, v.58, pp. 2548 - 2552, 2004;
- OSÓRIO, W. R. R.; SANTOS, C. A.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A. Mechanical Properties as a Function of Thermal Parameters and Microstructure of Zn-Al Castings, **Journal of Materials Processing Technology**, v.143/44, pp. 703 - 709, 2003;
- PIWONKA, T. S.; WOODBURY, K. A; WIEST, J. M. Modeling Casting Dimensions: Effect of Wax Rheology and Interfacial Heat Transfer, **Materials & Design**, v. 21, pp. 365-372, 2000;
- PHANIKUMAR, G.; DUTTA, P.; GALUN, R.; CHATTOPADHYAY, K. Microstructural Evolution During Remelting of Laser Surface Alloyed Hyper-Monotectic Al-Bi Alloy, **Materials Science and Engineering A**, v. 371, pp. 91-102, 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 A**, v. 31A, pp.3167-3178, 2000;
- RAN, G.; ZHOU, J.; XI, S.; LI, P. Microstructure and morphology of Al-Pb bearing alloy synthesized by mechanical alloying and hot extrusion, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 419, pp. 66-70, 2006;
- RATKE, L.; DIEFENBACH, S.; DREES, S.; ALKEMPER, J.; PRINZ, B.; ROMERO, A.; AHLBORN, H. Multi-Droplet Marangoni Motion in Immiscible Al-Si-Bi Alloys – Results of a D-2 Experiment, **Advances in Space Research**, v. 16, pp. 185-190, 1995;
- RATKE, L. The Effect of Marangoni Convection on Monotectic Growth, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34 A, pp. 449-457, 2003;

- RATKE L. Theoretical Considerations and Experiments on Microstructural Stability Regimes in Monotectic Alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, pp. 504-508, 2005;
- RATKE, L.; MULLER, A. On the Destabilisation of Fibrous Growth in Monotectic Alloys, **Scripta Materialia**, v. 54, pp. 1217-1220, 2005;
- ROCHA, Otávio F. Lima. **Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica na Solidificação Unidirecional: Caracterização da Microestrutura Dendrítica e da Evolução da Morfologia na Solidificação em Condições de Fluxo de Calor Transitório**. 2003. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP;
- ROCHA, O. L., SIQUEIRA, C.; GARCIA, A. Cellular Spacings in Unsteady-State Directionally Solidified Sn-Pb Alloys, **Materials Science and Engineering A**, v.361, p.111-118, 2003A;
- ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C.; GARCIA, A. Heat Flow Parameters Affecting Dendrite Spacings During Unsteady State Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, pp. 995-1006, 2003B;
- ROCHA, O. L.; SIQUEIRA C. A.; GARCIA, A. Cellular/Dendritic Transition During Unsteady-State Unidirectional Solidification of Sn-Pb Alloys, **Materials Science and Engineering A**, v.347,pp.59 - 69, 2003C;
- ROSA, D. M.; SPINELLI, J. E.; FERREIRA, I. L.; GARCIA, A. Cellular Growth During Transient Directional Solidification of Pb–Sb Alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 422, pp. 227–238, 2006;
- ROSA, Daniel Monteiro. **Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória**. 2007. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP;
- SCHAFFER, P. L.; MATHIESEN, R. H.; ARNBERG, L.; SABATINO, M. D.; SNIGIREV, A. In situ investigation of spinodal decomposition in hypermonotectic Al–Bi and Al–Bi– Zn alloys, **New Journal of Physics**, v. 10, pp. 1-16, 2008;

- SILVA, Maria A. P. de Souza. **Solidificação transitoria de ligas hipomonotética e monotética do sistema Al-Bi**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP;
- SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Thermal Parameters and microstructure during transient directional solidification of a monotectic Al-Bi alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 475, pp. 347-351, 2009 A;
- SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Microstructural evolution during upward and downward transient directional solidification of hypomonotectic and monotectic Al Bi alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, pp. 485-493, 2009 B;
- SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; MANGELINCK-NOËL, N.; GARCIA, A. Microstructural development during transient directional solidification of hypermonotectic Al-Bi alloys, **Materials & Design**, v. 31, pp. 4584-4591, 2010.
- SOUZA, Sandra A. S. de Araújo. **Transformações de fase e microestruturas de ligas no sistema Nb-Cr-Al**. 2005. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP;
- SPINELLI, José Eduardo. **Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb**. 2005. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP;
- STÖCKER, C.; RATKE, L. A New Jackson-Hunt Model for Monotectic Composite Growth, **Journal of Crystal Growth**, v. 203, pp. 582-593, 1999;
- SUH, Y. C.; LEE, Z. H. Nucleation of Liquid Pb-Phase in Hypermonotectic Al-Pb Melt and the Segregation of Pb-Doplets in Melt-Spun Ribbon, **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 33, pp. 1231-1237, 1995;
- SUNDMAN, B.; CHEN, Q. **ThermoCalc, STT Foundation (Foundation of Computational Thermodynamics)**, Stockholm, Sweden, 1995;
- TEGZE, G.; PUSZTAI, T.; GRANASY, L. Phase field simulation of liquid phase separation with fluid flow, **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, pp. 418-422, 2005;

- TOLOUI, B.; MACLEOD, A. J., DOUBLE, D. D., IN: LEMKEY, F. D., CLINE, H. E., MCLEAN, M., editors. Microstructural Perturbations in Directionally Solidified Al-In, Al-Bi, and Zn-Bi Monotectic Alloys, **In: Conference in situ composites IV, New York. Proceedings, Elsevier**, 1982, pp.253;
- WANG, N.; WEI, B. Phase Separation and Structural Evolution of Undercooled Fe-Sn Monotectic Alloy, **Materials Science and Engineering A**, v. 345, pp. 145-154, 2003;
- YANG, S.; LIU, W. J. Effects of Transverse Magnetic Field During Directional Solidification of Monotectic Al-6,5wt%Bi Alloy, **Journal of Materials Science**, v. 36, pp. 5351-5355, 2001;
- YASUDA, H.; OHNAKA, I.; FUJIMOTO, S.; SUGIYAMA, A.; HAYASHI, Y.; YAMAMOTO, M.; TSUCHIYAMA, A.; NAKANO, T.; UESUGI, K.; KISHIO, K. Fabrication of Porous Aluminum with Deep Pores by Using Al-In Monotectic Solidification and Electrochemical Etching, **Materials Letters**, v. 58, pp. 911-915, 2004;
- YASUDA, H.; OHNAKA, I.; FUJIMOTO, S.; TAKEZAWA, N.; TSUCHIYAMA, A.; NAKANO, T.; UESUGI, K. Fabrication of Aligned Pores in Aluminum by Electrochemical Dissolution of Monotectic Alloys Solidified Under a Magnetic Field, **Scripta Materialia**, v. 54, pp. 527-532, 2006;
- ZHENG, H.; MA, W.; ZHENG, C.; GUO, X.; LI, J. Rapid Solidification of Undercooled Monotectic Alloy Melts, **Materials Science and Engineering A**, v.330, pp.7-13, 2003;
- ZHAO, J. Z.; DREES, S.; RATKE, L. Strip casting of Al-Pb alloys — a numerical analysis, **Materials Science and Engineering A**, v. 282, pp. 262-269, 2000;.
- ZHAO, J. Z.; RATKE, L. A Model Describing the Microstructure Evolution during a Cooling of Immiscible gap, **Scripta Materialia**, v. 50, pp. 543-546, 2004;
- ZHAO, J. Z.; HE, J.; HU, Z. Q.; RATKE, L. Microstructure Evolution in Immiscible Alloys during Rapidly Directionally Solidification, **Z.Metallkunde**, v. 95, pp. 363-368, 2004.

Índice

Lista de Ilustrações	ix
Lista de Tabelas	xviii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xix
Sumário	xxii
Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1. <i>Considerações Iniciais</i>	1
1.2. <i>Objetivos</i>	4
Capítulo 2	6
Revisão Bibliográfica	6
2.1. <i>Sistemas Monotéticos Binários</i>	6
2.1.1. <i>Considerações Iniciais</i>	6
2.1.2. <i>Os Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In e os seus Diagramas de Fases</i>	11
2.2. <i>Solidificação de Ligas Monotéticas</i>	16
2.2.1. <i>Considerações Iniciais</i>	16
2.2.2. <i>Solidificação Direcional de Ligas Monotéticas</i>	17
2.2.2.1. <i>Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente</i>	24
2.2.2.2. <i>Solidificação Unidirecional Vertical Descendente</i>	25
2.3. <i>Microestruturas e Leis de Crescimento</i>	26
2.3.1. <i>Considerações Iniciais</i>	26
2.3.2. <i>Estruturas Monotéticas</i>	29
2.3.3. <i>Estruturas Celulares</i>	40
2.3.4. <i>Influência da Convecção na Microestrutura</i>	41

2.3.4.1. Influência de Gravidade na Formação das Estruturas Monotéticas	45
2.3.4.2. Refusão a Laser de Ligas Monotéticas.....	47
Capítulo 3	48
Materiais e Métodos	48
3.1. Equipamentos e Materiais Utilizados	49
3.2. Dispositivo de Solidificação Descendente	54
3.3. Dispositivo de Solidificação Ascendente.....	57
3.4. Ensaio Realizados.....	61
3.4.1. Determinação Experimental das Variáveis Térmicas de Solidificação.....	65
3.5. Caracterizações Macro e Microestruturais	66
3.5.1. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Macroestruturas.....	67
3.5.2. Procedimentos Metalográficos para a Revelação das Microestruturas	68
3.6. Realização da Análise da Macrossegregação da Liga Monotética Al-3,2%Bi	70
Capítulo 4	74
Resultados e Discussões	74
4.1. Variáveis Térmicas de Solidificação.....	74
4.1.1 Perfis de Temperaturas	74
4.1.2. Determinação das Velocidades, Taxas de Resfriamento e Gradientes de Temperatura.....	77
4.2. Macroestruturas e Microestruturas das Ligas.....	87
4.3. Correlações entre Variáveis Térmicas de Solidificação e Parâmetros Microestruturais	98
4.3.1. Ligas Al-Bi.....	98
4.3.2. Ligas Al-Pb	104
4.3.3. Ligas Al-In.....	121
4.4. Análise da Macrossegregação do Lingote Monotético Al-Bi Solidificado nas Configurações Ascendente e Descendente	125

Capítulo 5	129
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	129
5.1. <i>Conclusões</i>	129
5.2. <i>Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	133
5.3. <i>Publicações/Trabalhos Apresentados Relacionados com o Tema da Pesquisa</i>	134
Referências Bibliográficas	135