

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR MARIA ADRINA PAIXÃO DE
SOUZA DA SILVA E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 17 / 07 / 2008
Amauri Garcia
ORIENTADOR

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

Solidificação Transitória de Ligas Hipomonotética e Monotética do Sistema Al-Bi

Autora: Maria Adrina Paixão de Souza da Silva
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia
Co-orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

07/2008

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

Solidificação Transitória de Ligas Hipomonotética e Monotética do Sistema Al-Bi

Autora: Maria Adrina Paixão de Souza da Silva
Orientador: Prof. Dr. Amauri Garcia
Co-orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

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

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2008
SP – Brasil

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

Si38s Silva, Maria Adrina Paixão de Souza
Solidificação Transitória de Ligas Hipomonotética e
Monotética do Sistema Al-Bi / Maria Adrina Paixão de Souza
da Silva.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Amauri Garcia.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Solidificação. 2. Microestrutura. 3. Ligas de alumínio. 4.
Bismuto. 5. Calor – Convecção. I. Garcia, Amauri. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Transient solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Bi
alloys

Palavras-chave em Inglês: Unsteady-state directional solidification; Cell spacing;
Interphase spacing; Monotectic Al-Bi alloy; Melt convection

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Maria Clara Filippini Ierardi, Otávio Fernandes Lima da Rocha

Data da defesa: 17/07/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

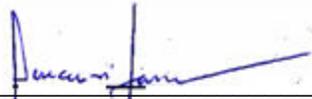
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**Solidificação Transitória de Ligas
Hipomonotética e Monotética do Sistema Al-Bi**

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



Prof. Dr. Otávio Fernandes Lima da Rocha
Centro Federal de Educação Tecnológica do Pará – CEFET-PA

Campinas, 17 de julho de 2008.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho 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 ao meu filho (meus meninos),

Estillac Lins Maciel Borges Filho e Bernardo Paixão da Silva Borges,
simplesmente por existirem e estarem sempre ao meu lado,

à minha irmã,

Adriana Maria Paixão de Sousa da Silva,
pela imensa amizade e apoio em todos os momentos.

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 meninos, meus amores Estillac e Bernardo por todo o amor, paciência, companheirismo e grande ajuda que me prestaram na realização deste trabalho;

À minha linda, inteligente e espirituosa irmã, pela grande amizade, pela companhia constante e pela 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 e paciência por aturar meus choros;

Aos amigos que fiz na Unicamp, em especial Danielle Quemmel, André Luiz Marcelo e todos do GPS, pela troca de idéias, conhecimentos, momentos de descontração, sugestões e observações valiosas, em especial ao meu co-orientador e grande amigo José Eduardo Spinelli pela imensa ajuda, paciência e, sobretudo, amizade;

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que contribuíram de forma direta e indireta para a minha formação acadêmica;

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!

“Que a inspiração chegue não depende de mim.
A única coisa que posso fazer é garantir que ela me encontre trabalhando.”
(Pablo Picasso)

RESUMO

SILVA, Maria Adrina Paixão de Souza, *Solidificação Transitória de Ligas Hipomonotética e Monotética do Sistema Al-Bi*, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008. 104 p. Dissertação (Mestrado).

Ligas de alumínio dispersas com bismuto 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 na liga monotética Al-Bi obedece à clássica relação utilizada para eutéticos: $\lambda^2 v = C$, onde v é a velocidade de solidificação e C é uma constante. Não há nenhum consenso a respeito dos valores de C encontrados. Além disso, 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 feitos experimentos de solidificação unidirecional em regime não-estacionário com as ligas hipomonotética Al-2,0%Bi e 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. Os crescimentos celular e monotético foram caracterizados por técnicas metalográficas, e os espaçamentos celulares e interfásicos correlacionados com os parâmetros térmicos de solidificação. Verificou-se que a lei de crescimento $\lambda^2 v = C$ pode ser expressa por um valor de C de $1,70 \times 10^{-12}$, que é em torno de duas ordens de magnitude maior do que aqueles reportados para o regime estacionário. Embora o fluxo convectivo induzido não tenha sido suficiente para mudanças consideráveis na magnitude dos espaçamentos interfásicos, as partículas ricas em bismuto foram afetadas pela direção do crescimento, diminuindo o diâmetro em condições de solidificação vertical descendente, quando comparadas com aquelas obtidas no modo vertical ascendente.

Palavras-Chave

Solidificação direcional transitória; Espaçamento celular; Espaçamento Interfásico; Liga monotética Al-Bi; Convecção no líquido.

ABSTRACT

SILVA, Maria Adrina Paixão de Souza, *Transient Solidification of Hypomonotectic and Monotectic Al-Bi Alloys*, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, Brazil, 2008. 104 p. Thesis (Master Degree).

Aluminium alloys dispersed with bismuth 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 reaction. Some researches assume that the phase spacing evolution in the monotectic Al-Bi alloy follows the classical relationship used for eutectics: $\lambda^2v = C$, where v is the solidification velocity and C a constant value. There is no consensus concerning the found C values. Other than, such studies have used Bridgman-type resistance heated furnaces to produce the directionally solidified monotectic samples. There is a lack of consistent studies on the microstructural development of monotectic Al-Bi alloy 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-2.0wt%Bi and monotectic Al-3.2wt%Bi alloys. The thermal parameters such as growth rates, cooling rates and thermal gradients were experimentally determined by cooling curves recorded along the casting length. The cellular and monotectic growths were characterized by metallography, being both the cell and the interphase spacing correlated with the thermal parameters. It is shown that the $\lambda^2v = C$ growth law can be expressed by a C value of $1,7 \times 10^{-12}$, which is about two orders of magnitude higher than those reported for the steady-state regime. Although the induced convective flow was not enough to considerably change the interphase spacing's magnitude, the Bi-rich particle diameters have been affected by the direction of growth, decreasing in conditions of downward vertical solidification when compared with those grown vertically upwards.

Keywords

Unsteady-state directional solidification; Cell spacing; Interphase spacing; Monotectic Al-Bi alloy; Melt convection.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	XVIII
LISTA DE TABELAS.....	XXV
NOMENCLATURA.....	XXVIII
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. <i>Considerações Iniciais</i>	1
1.2. <i>Objetivos</i>	3
CAPÍTULO 2.....	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. <i>Sistemas Monotéticos Binários</i>	5
2.2. <i>Solidificação de Ligas Monotéticas</i>	11
2.3. <i>Microestruturas e Leis de Crescimento</i>	19
CAPÍTULO 3.....	37
MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 <i>Equipamentos e Materiais Utilizados</i>	38
3.2 <i>Dispositivo de Solidificação Descendente</i>	43
3.3 <i>Dispositivo de Solidificação Ascendente</i>	47

3.4 Ensaio Realizados	50
3.5 Caracterizações Macro e Microestruturais.....	53
CAPÍTULO 4.....	57
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.1 Espaçamentos Interfásicos e Celulares: Leis Experimentais e Influência da Convecção.....	57
4.2 Análise da Macrossegregação do Lingote Monotético Al-Bi Solidificado na Configuração Descendente.....	87
CAPÍTULO 5.....	93
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
5.1 Conclusões.....	93
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Representação de um diagrama de fases com transformação monotética (Garcia, 2001). ----- 6
- Figura 2.2. Microestrutura de alumínio poroso produzido através do ataque eletroquímico da liga Al-10%In solidificada unidirecionalmente (Yasuda et al., 2004).----- 8
- Figura 2.3. Diagrama de fases a) parcial e b) completo do sistema Al-Bi (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995). ----- 10
- Figura 2.4. Solidificação unidirecional vertical de uma liga monotética: deposição inicial da fase α (Garcia, 2001).----- 13
- Figura 2.5. Nucleação do líquido L_2 dependente do balanço das tensões superficiais a) sem molhamento; b) molhamento parcial e c) molhamento total (Garcia, 2001).----- 14
- Figura 2.6. Representação esquemática do crescimento unidirecional de uma liga monotética (Garcia, 2001).----- 14
- Figura 2.7. 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). ----- 15
- Figura 2.8. 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, 2001).----- 17

Figura 2.9. 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). -----20

Figura 2.10. Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Ni-11,56%Pb (porcentagem atômica), mostrando a fase L2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (Zheng et al., 2003). -----21

Figura 2.11. Crescimento monotético estacionário de 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).-----25

Figura 2.12. 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). -----25

Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental. -----38

Figura 3.2. (A) Balança digital, (B) cadinho de carboneto de silício e (C) forno elétrico tipo mufla. -----39

Figura 3.3. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos. -----40

Figura 3.4. Curva de resfriamento experimental para a liga Al-2,0%Bi.-----41

Figura 3.5. Curva de resfriamento experimental para a liga Al-3,2%Bi.-----42

Figura 3.6. Detalhes estruturais externos e internos do dispositivo de solidificação vertical descendente. -----44

Figura 3.7. Componentes utilizados no experimento para a solidificação vertical descendente e esquema de montagem.-----45

Figura 3.8. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação descendente. -----46

Figura 3.9. 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. -----47

Figura 3.10. Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água. -----48

Figura 3.11. Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes. -----49

Figura 3.12. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação ascendente. -----49

Figura 3.13. 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. -----50

Figura 3.14. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas. -----53

Figura 3.15. 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. -----54

Figura 3.16. Esquemas representativos das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares e monotéticos, mostrando (a) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c e (b) Seção longitudinal de uma estrutura monotética (pérolas) para medição de λ . -----56

Figura 4.1. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2,0%Bi. As posições 3, 6, 11, 21, 36, 51, 66 e 87 mm são relativas à interface de contato do metal com a câmara de refrigeração durante a solidificação ascendente. -----58

Figura 4.2. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente. As posições 9, 14, 23, 39 e 68 mm são relativas à interface de contato do metal com a câmara de refrigeração durante a solidificação ascendente. -----58

Figura 4.3. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente. As posições 1, 6, 45, 61 e 86 mm são relativas à interface de contato do metal com a câmara de refrigeração durante a solidificação descendente. -----59

Figura 4.4. Posições a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente à frente *liquidus* para a liga Al-2,0%Bi. -----60

Figura 4.5. Posições a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente à frente monotética para a liga Al-3,2%Bi solidificada no sentido ascendente. -----60

Figura 4.6. Posições a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente à frente monotética para a liga Al-3,2%Bi solidificada no sentido descendente. -----61

Figura 4.7. Velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente. -----62

Figura 4.8. Velocidade da frente monotética em função da posição da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente. -----62

Figura 4.9. Velocidade da frente monotética em função da posição da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional descendente. -----63

Figura 4.10. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* experimental em função da posição para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente. -----63

Figura 4.11. Taxa de resfriamento da frente monotética experimental em função da posição para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente. -----64

Figura 4.12. Taxa de resfriamento da frente monotética experimental em função da posição para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional descendente. -----	64
Figura 4.13. Gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus em função da posição para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente. ----	65
Figura 4.14. Gradiente de temperatura junto à frente monotética em função da posição para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente. -----	65
Figura 4.15. Macroestruturas das ligas Al-2,0%Bi e 3,2%Bi solidificadas nos dispositivos: (a) e (b): vertical ascendente e (c): vertical descendente. -----	67
Figura 4.16. Microestruturas obtidas na solidificação unidirecional da liga Al-2,0%Bi ao longo do comprimento do lingote. -----	68
Figura 4.17. Microestruturas obtidas na solidificação unidirecional vertical ascendente da liga Al-3,2%Bi ao longo do comprimento do lingote, mostrando (a) Microestruturas longitudinais ao longo do comprimento do lingote e (b) Detalhes microestruturais das partículas circulares de bismuto (imagens do MEV). -----	69
Figura 4.18. Microestruturas obtidas na solidificação unidirecional vertical descendente da liga Al-3,2%Bi, mostrando microestruturas longitudinais ao longo do comprimento do lingote. 70	
Figura 4.19. Imagem da liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente vista por meio do MEV. -----	71
Figura 4.20. Difractogramas dos pontos 1, 2, 3 e 4 da amostra da Figura 4.17. -----	72
Figura 4.21. Varredura de campo de composição realizada utilizando-se o método EDS. -	73
Figura 4.22. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente. -----	74
Figura 4.23. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical descendente. -----	75

Figura 4.24. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente.-----	76
Figura 4.25. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente. -----	76
Figura 4.26. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2%Bi solidificada nas formas vertical ascendente e descendente. -----	78
Figura 4.27. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-1/4} \times v^{-1/8}$ para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente.-----	79
Figura 4.28. Diâmetro das partículas de bismuto versus velocidade de deslocamento da frente monotética para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente. -	80
Figura 4.29. Diâmetro das partículas de bismuto versus velocidade de deslocamento da frente monotética para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente.	80
Figura 4.30. Comparação dos diâmetros de Bi medidos para ambas as configurações estudadas.-----	82
Figura 4.31. Comparação do acúmulo de bismuto no líquido para as configurações descendente e ascendente.-----	82
Figura 4.32. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.-----	83
Figura 4.33. Espaçamentos celulares em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para a liga Al-2,0%Bi.-----	84
Figura 4.34. Espaçamentos celulares em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2,0%Bi. -----	85
Figura 4.35. Comparação dos valores experimentais (fluxo de calor transitório) e teóricos (fluxo de calor transitório) dos espaçamentos celulares em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para a liga Al-2,0%Bi. -----	86

Figura 4.36. Comparação dos valores experimentais (fluxo de calor transitório) e teóricos (fluxo de calor estacionário) dos espaçamentos celulares em função da da relação $G_L^{-1/2} \times V_L^{-1/4}$ para a liga Al-2,0%Bi. -----87

Figura 4.37. Microestrutura longitudinal de amostra do fundo do lingote (posição 150 mm) da liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente. -----88

Figura 4.38. Curva entálpica da liga Al-3,2%Bi.-----89

Figura 4.39. Variação do calor específico em função da temperatura para a liga Al-3,2%Bi.
-----90

Figura 4.40. Confronto entre perfis térmicos teóricos e experimentais da solidificação descendente da liga Al-3,2%Bi.. -----91

Figura 4.41. Resultado de simulação dos campos de concentração decorrentes da solidificação descendente da liga Al-3,2%Bi. A escala de cores indica as concentrações correspondentes de Bi ao longo do volume de cálculo. -----91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Energias interfaciais em alguns monotéticos (Derby e Favier, 1983). -----	22
Tabela 2.2. Modelos teóricos de crescimento celular (λ_c) e dendrítico primário (λ_1). -----	30
Tabela 3.1. Propriedades termofísicas das ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi usadas nas análises experimentais (Thermocalc – Sundman et al., 1995). -----	42
Tabela 3.2 (cont.). Propriedades termofísicas das ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi usadas nas análises experimentais (Thermocalc – Sundman et al., 1995). -----	43
Tabela 3.3. Ensaios experimentais realizados para as ligas do sistema Al-Bi. -----	51
Tabela 4.1. Valores de C para a lei de crescimento monotético da liga Al-Bi. -----	77

NOMENCLATURA

Letras Latinas

c	Calor específico	[J/(kg.K)]
C	Constante	[m ³ /s]
C_L	Percentagem de soluto na fase líquida em equilíbrio	[% em peso]
C_o	Concentração de soluto	[% em peso]
C_S	Percentagem de soluto na fase sólida em equilíbrio	[% em peso]
C_M	Composição monotética	[% em peso]
d	Diâmetro	[m]
D_L	Difusividade de soluto no líquido	[m ² /s]
g	Aceleração da gravidade	[m/s ²]
G_L	Gradiente térmico frente à isoterma <i>liquidus</i>	[K/m]
G	Gradiente térmico	[K/m]
h_i	Coefficiente de transferência de calor na interface metal/molde	[W/(m ² .K)]
k	Condutividade térmica	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
k_o	Coefficiente de partição	[adimensional]
L	Calor latente de fusão	[J/kg]
L_1	Fase líquida	[adimensional]
L_2	Fase líquida	[adimensional]
m_L	Inclinação da linha <i>liquidus</i>	[°C/%]
P	Posição	[m]
r	Raio	[m]
\dot{T}	Taxa de resfriamento	[K/s]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
T_M	Temperatura monotética	[K]
T_C	Temperatura consoluta ou crítica	[K]
T_f	Temperatura de fusão	[K]

T_i	Temperatura de início do experimento	[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

Γ	Coefficiente de Gibbs-Thomson	[K.m]
ΔS	Calor latente de fusão	[J.kg ⁻¹]
ΔS	Entropia de fusão	[K]
ΔT_v	Superaquecimento	[K]
ΔT	Super-resfriamento	[K]
α	Fase sólida	[adimensional]
β	Fase sólida	[adimensional]
β_T	Coefficiente de expansão térmica	[1/°C]
λ	Espaçamento interfásico	[m]
λ_c	Espaçamento celular	[m]
λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[m]
μ	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	Monotético
S	Sólido

Abreviações

Max.	Máximo
Min.	Mínimo
CFC	Cúbico de faces centradas

EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
LPM	Litros por minuto
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional

Siglas

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ASM	<i>American Society for Metals</i>
ANSI	<i>American National Standards Institute</i>
ISA	<i>Instrument Society of America</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

Ligas Al-Bi com uma fase rica em bismuto dispersa na matriz rica em alumínio possuem promissoras aplicações na fabricação de componentes com aplicação tribológica. O bismuto disperso na matriz apresenta baixo ponto de fusão, o que reduz a dureza do material, porém pode melhorar o desempenho em serviço frente ao desgaste abrasivo, uma vez que pode fluir facilmente em condições de deslizamento. O somatório dessas características resulta em um comportamento tribológico favorável. As ligas Al-Bi, além disso, são consideradas potenciais substitutas para materiais contendo adições de chumbo.

As distintas morfologias dos sistemas monotéticos têm sido alvo de intensos estudos (Grugel e Hellawell, 1981, Grugel et al., 1984; Derby e Favier, 1983; Calberg e Bergman, 1985; Yang et al., 2001; Ratke e Müller, 2005, Ratke, 2005) durante as últimas décadas. Um dos parâmetros microestruturais normalmente investigado é o espaçamento interfásico, sendo bastante comum a utilização da clássica relação para crescimento de sistemas eutéticos de Jackson e Hunt (Garcia, 2001; Stöcker e Ratke, 1999): $\lambda^2 v = C$ para representá-lo, onde v é a velocidade de solidificação e C uma constante. 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, obtêm-se materiais com propriedades controladas em faixas cada vez mais estreitas.

Estudos recentes têm mostrado que há variáveis significativas para o controle da solidificação, como velocidades da solidificação (v), gradientes térmico (G), taxas de resfriamento (\dot{T}), o grau de super-resfriamento constitucional (SRC) e a concentração de soluto (C_0) (Garcia, 2001). Estas variáveis podem ser correlacionadas com a forma da microestrutura apresentada, descrita pela metalografia quantitativa, ótica e eletrônica.

O processo de solidificação e as características do material a ser solidificado interferem, diretamente, na formação da estrutura, que determinará as propriedades do produto final. Ao contrário do que se acreditava, a conformação plástica dos lingotes não necessariamente elimina os eventuais defeitos provindos do processo de solidificação. Estas peças, portanto, apresentam características mecânicas que dependem de aspectos descritos na sua microestrutura, como tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, lamelares ou fibrosos, e defeitos, como heterogeneidades de composição química, do tamanho e forma das inclusões, da porosidade que por sua vez é função das condições de solidificação, e que afetam, portanto, as propriedades mecânicas da peça fundida (Quaresma, 2000).

Constata-se na literatura uma escassez de trabalhos científicos que enfatizem a solidificação em condições transitórias de extração de calor, levando em consideração os efeitos do escoamento das partículas ricas em bismuto no volume líquido remanescente, e correlacionando os parâmetros medidos com as estruturas monotéticas obtidas. Soma-se a isto a quase inexistência de estudos que analisem a influência da direção de crescimento nos espaçamentos interfásicos e nas dimensões das partículas de bismuto. 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 ascendente e descendente para crescimento de estruturas de solidificação.

A utilização do dispositivo de solidificação ascendente 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 permite, por sua vez, o alcance de condições de instabilidade quanto ao movimento do líquido durante o processo de solidificação. Em ambas as situações citadas, solutos mais densos ou menos densos poderão induzir 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 tanto com modelos de crescimento celular e interfásico da literatura, os quais podem ser devidamente discutidos no que tange à sua aplicabilidade à solidificação transitória.

1.2. Objetivos

Considerando a escassez de trabalhos de avaliação da microestrutura do monotético Al-Bi formada sob condições transitórias de solidificação, aliada 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 e no comportamento das variáveis térmicas da solidificação, o presente trabalho foi planejado no sentido de desenvolver análises experimentais para as quais foram estabelecidos os seguintes objetivos:

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 celular e monotético e à influência das correntes convectivas nas estruturas brutas de fusão;

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 do sistema binário Al-Bi;

3. Caracterização experimental das microestruturas resultantes e quantificação dos seguintes parâmetros microestruturais para as ligas analisadas: espaçamentos celulares, espaçamentos interfásicos e diâmetros das partículas de bismuto, através de técnicas metalográficas;

4. Determinação das variáveis térmicas da solidificação (v , G e \dot{T}) a partir dos registros térmicos experimentais e comparação dos mesmos com as previsões teóricas de um modelo numérico que analisa a evolução 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 Al-Bi, e determinação de equações experimentais de crescimento;

6. Investigação da morfologia monotética predominante e verificação da aplicabilidade de relações de crescimento eutético e dendrítico aplicadas ao crescimento monotético;

7. Validação dos modelos teóricos de crescimento celular, previstos na literatura para regime estacionário e transitório com os resultados experimentais obtidos neste trabalho;

8. Investigação dos efeitos da convecção no líquido na microestrutura do monotético Al-3,2%Bi através da comparação entre resultados para solidificação vertical ascendente e os obtidos para a solidificação 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 parcial 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 Cu-Pb, Al-Pb, Al-Bi e Al-In.

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, 2001). 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 (Yang et al., 2001).

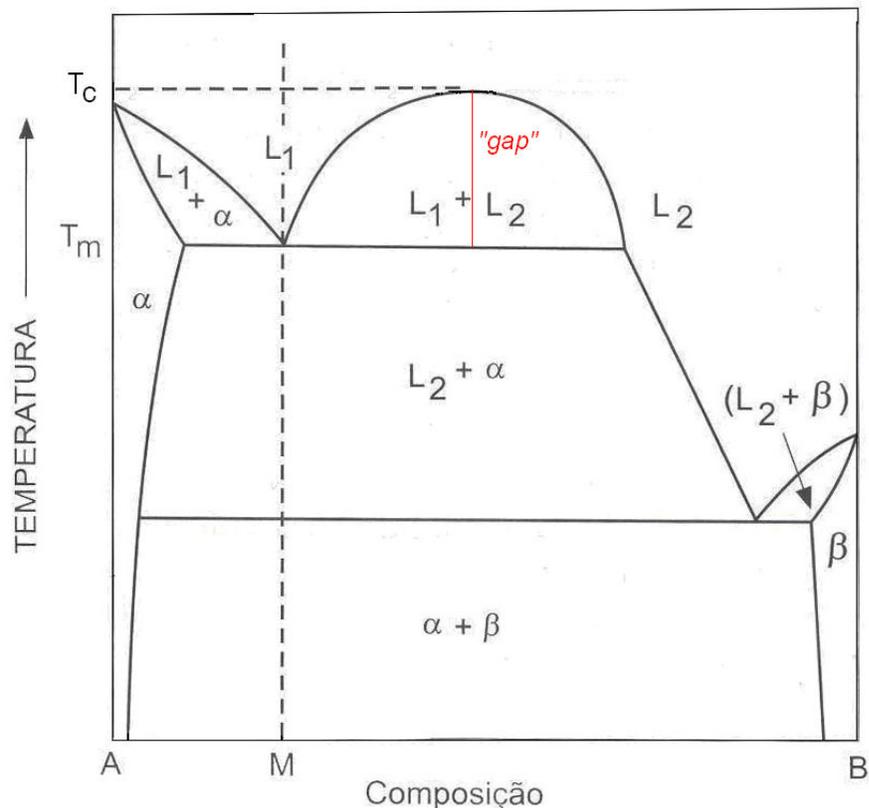


Figura 2.1. Representação de um diagrama de fases com transformação monotética (Garcia, 2001).

De acordo com Grugel e colaboradores (Grugel et al., 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 e esferoidizações.
- 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 (Zheng et al., 2003). Além disso, investigações recentes 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 resistência/peso.

Estruturas fibrosas alinhadas têm sido produzidas através da solidificação unidirecional de ligas monotéticas, e existem vantagens nessa estrutura: a primeira é que a forma da fase minoritária é cilíndrica porque está líquida enquanto a fase majoritária solidifica; a outra é que algumas ligas monotéticas como a Al-Bi, 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%In solidificada unidirecionalmente.

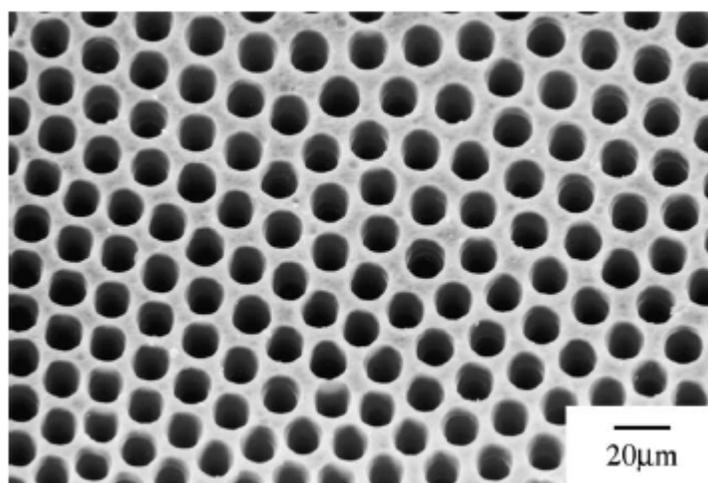


Figura 2.2. Microestrutura de alumínio poroso produzido através do ataque eletroquímico da liga Al-10%In solidificada unidirecionalmente (Yasuda et al., 2004).

Dentre as ligas monotéticas existentes, destacam-se as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e estanho, que favorecem o comportamento tribológico e apresentam aplicações promissoras em componentes automotivos (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-Pb e Cu-Pb são consideradas como bons materiais resistentes ao desgaste e 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 A Liga Monotética Al-Bi e o seu Diagrama de Fases

Conforme já mencionado anteriormente, as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e estanho 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 a liga Al-Bi se adequam perfeitamente, devido à compatibilidade de suas propriedades com as requeridas para essa aplicação. Além disso, como 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, tem-se avaliado a utilização do bismuto (não tóxico) em substituição ao chumbo (tóxico) para a produção de ligas.

A liga Al-Bi, cujo diagrama é apresentado na Figura 2.3, que contém uma reação monotética seguida de um domínio da imiscibilidade no líquido, é um material potencial para a fabricação tanto de mancais automotivos quanto para a fabricação de supercondutores, como já fora mencionado (Yang et al., 2001). Seu diagrama de fases é simples, envolvendo uma estrutura eutética, monotética e um gap de miscibilidade no líquido. Quando uma liga monotética Al-Bi é resfriada 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 eutética ao bismuto puro sugerem que a solubilidade do alumínio no bismuto 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). Como consequência, o produto da reação monotética resulta no campo $\alpha + L_2$ para tempos relativamente longos durante resfriamentos subseqüentes, sendo susceptível a perturbações e esferoidização (Grugel et al., 1984). O diagrama de fases

parcial do sistema Al-Bi, apresentado na Figura 2.3 a) elucida a descrição do que é a reação monotética. Esse diagrama (obtido pelos cálculos computacionais do Thermo-Calc (Sundman et al., 1995)) identifica as fases, temperaturas e composições que foram anteriormente mencionadas.

A imiscibilidade é observada no líquido abaixo de uma temperatura crítica de 1037° C. As solubilidades sólidas nas soluções sólidas terminais, CFC (Al) e romboédrica (Bi) são extremamente limitadas. Menos de 0,4% de Bi se dissolve no Al à temperatura monotética. Através de estudos eletroquímicos e calorimétricos, observou-se que o término do líquido da reação monotética se localiza a aproximadamente 97,6% em peso de Bi (ASM International, 2001).

Após todas as explanações 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 fase de fundamental interesse no estudo da solidificação.

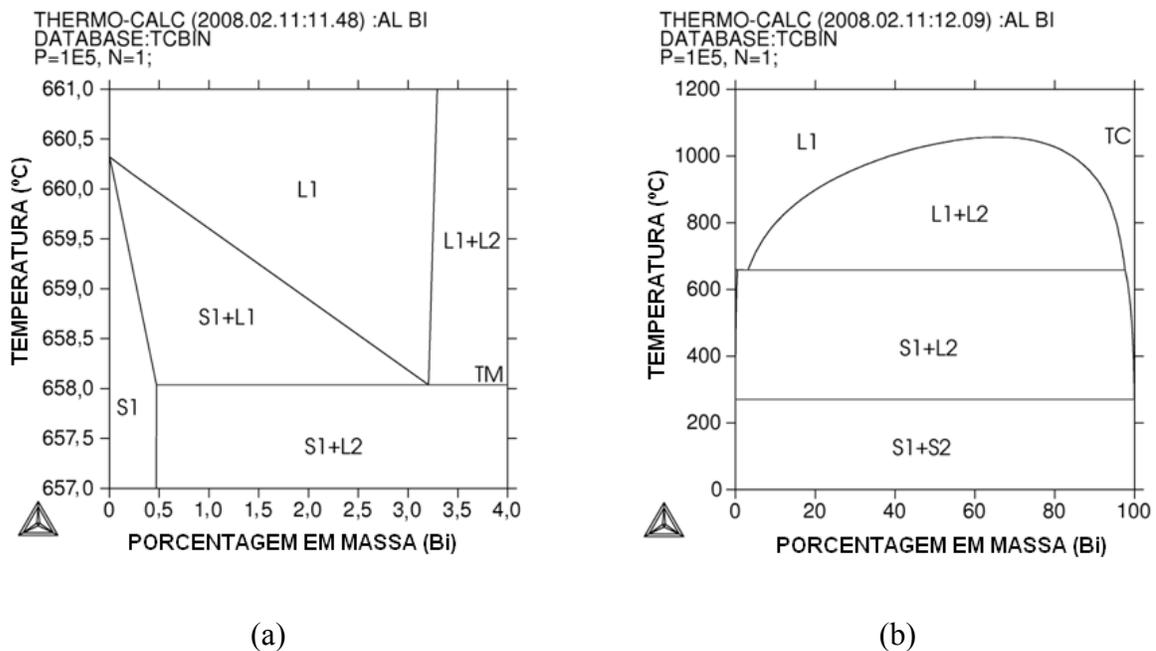


Figura 2.3. Diagrama de fases a) parcial e b) completo do sistema Al-Bi (Thermo-Calc – Sundman et al., 1995).

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, 2001).

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 2.4. 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 gotas de L_2 são nucleadas no sentido de aliviar essa saturação. As posições de nucleação dessas gotas 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 2.5 a). Se essas gotas 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 gotas, 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 gotas 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 gotas 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 gotas vão ficando envolvidas por α e os átomos de B continuam a alimentar as gotas de L_2 que crescem de forma alongada na direção de crescimento, conforme mostram esquematicamente as Figuras 2.5 b) e c) e a Figura 2.6.

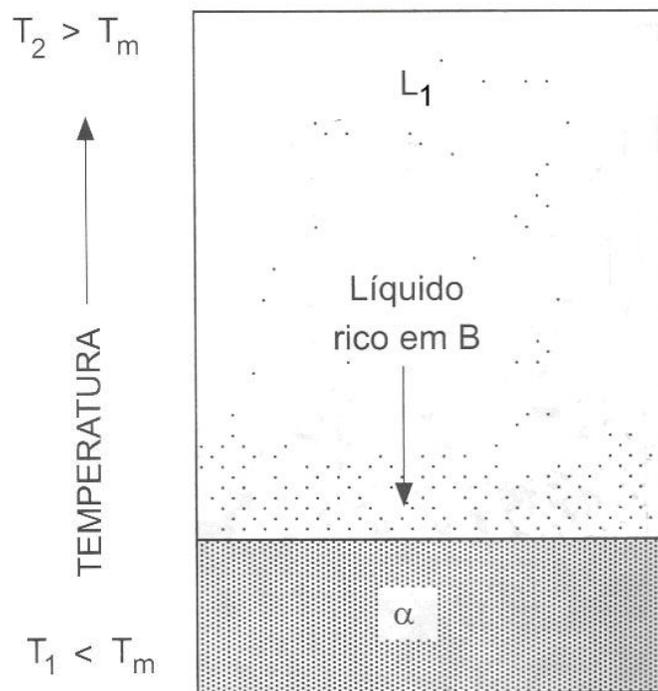


Figura 2.4. Solidificação unidirecional vertical de uma liga monotética: deposição inicial da fase α (Garcia, 2001).

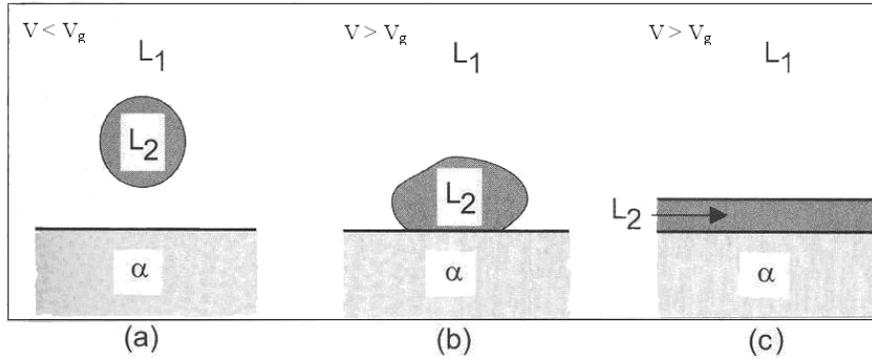


Figura 2.5. Nucleação do líquido L_2 dependente do balanço das tensões superficiais a) sem molhamento; b) molhamento parcial e c) molhamento total (Garcia, 2001).

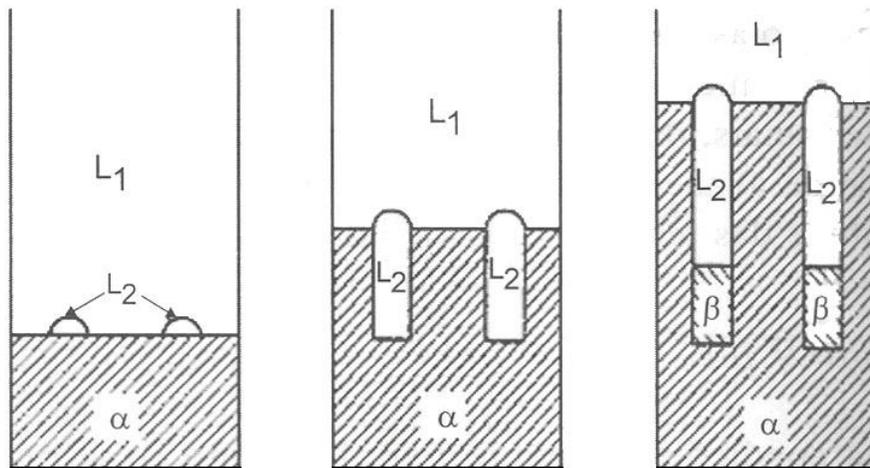


Figura 2.6. Representação esquemática do crescimento unidirecional de uma liga monotética (Garcia, 2001).

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. 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 $a \approx 1/2$ (Garcia, 2001). A Figura 2.7

apresenta a microestrutura do monotético alumínio-índio mostrando o crescimento de gotas e de fibras unidirecionais.

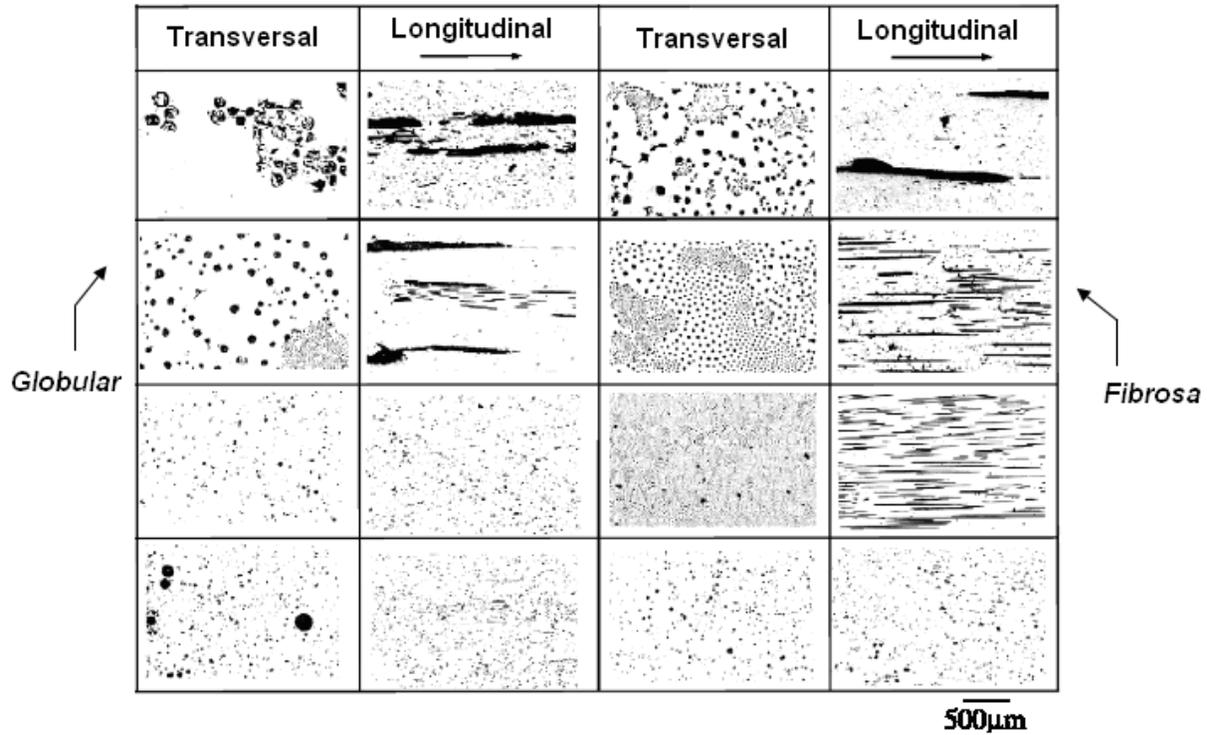


Figura 2.7. Microestruturas transversais e longitudinais obtidas da solidificação unidirecional em regime estacionário da liga Al-10%In (em porcentagem atômica) para diferentes velocidades de crescimento e fluxo magnético impostos durante a solidificação, mostrando microestruturas fibrosa e globular (Yasuda et al., 2004).

Uma microestrutura fibrosa também poderá ser obtida se a nucleação das gotas de L_2 se der na forma mostrada na Figura 2.5 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:

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

um filme de L_2 irá cobrir completamente a fase sólida α , conforme mostra a Figura 2.5 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, 2001).

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 2.8 (Garcia, 2001). 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).

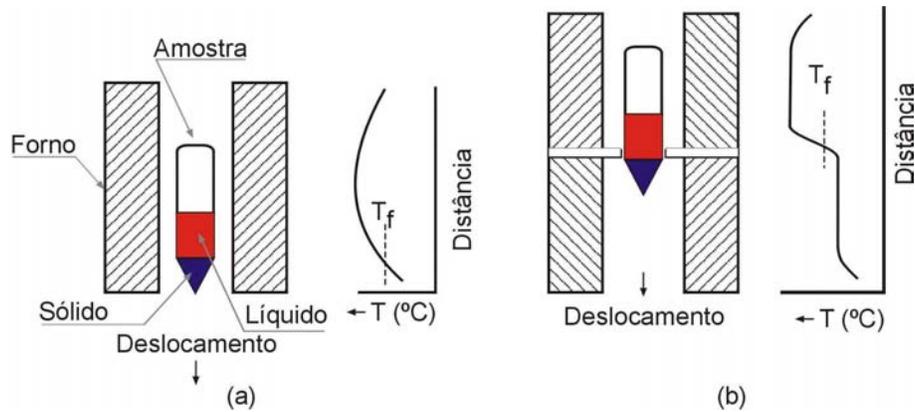


Figura 2.8. Técnicas experimentais de solidificação unidirecional em condições estacionárias de fluxo de calor: (a) vertical com deslocamento do forno; (b) vertical com deslocamento da amostra (Garcia, 2001).

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).

A solidificação em regime transitório de ligas fundidas tem sido o objeto de estudos extensivos (Rocha, 2003A; Spinelli, 2005, Rosa, 2007). 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 eutéticas, peritéticas, compostos metálicos e soluções sólidas.

No entanto, comparados aos sistemas de ligas acima o comportamento da solidificação de ligas monotéticas, em especial da liga Al-Bi, 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 (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.

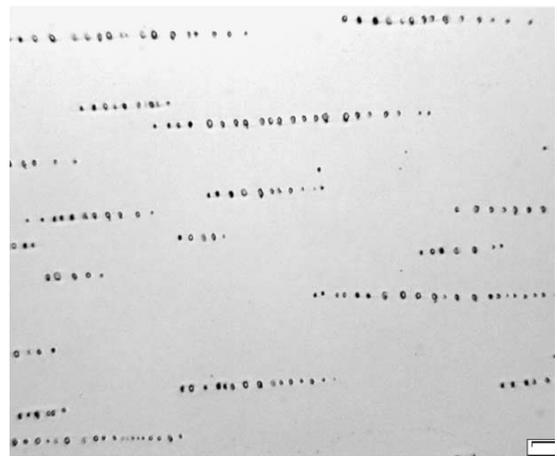
Os tipos de microestruturas presentes em uma liga estão fortemente relacionados com a evolução da forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L) durante o processo de solidificação. Pode-se passar, por exemplo, da forma plana dos metais puros para estruturas celulares e dendríticas em decorrência 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 e velocidades baixas e altos gradientes de temperatura à frente da interface sólido/líquido. Frequentemente, 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, três regimes de crescimento podem ser observados: crescimento fibroso composto ou cordões de pérolas (Figura 2.9), 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 2.10) e uma mistura dos dois tipos (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 2.9. 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).

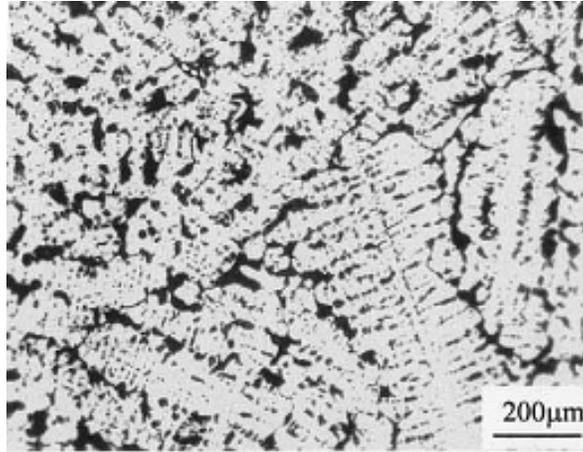


Figura 2.10. Estrutura obtida na solidificação direcional da liga Ni-11,56%Pb (porcentagem atômica), mostrando a fase L2 sendo deformada ou incorporada como partículas dentro da rede dendrítica (Zheng et al., 2003).

2.3.2 Estruturas Monotéticas

Monotéticos e eutéticos possuem essencialmente os mesmos mecanismos de crescimento. Chadwick (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 (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. Cahn (Moldover e Cahn, 1979) argumentou 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. Cahn sugeriu 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 (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 (Garcia, 2001) 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, como é o caso do sistema Al-Bi. Para esse sistema, pelo modelo de Jackson e Hunt, assumindo-se para a liga um coeficiente de difusão de 10^{-9} m²/s, obtém-se um valor de C de $2,2 \times 10^{-14}$ m³/s, enquanto Ratke e Müller (Ratke e Müller, 2005) encontraram um valor de C

de $3,4 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$, Derby e Favier (Derby e Favier, 1983) um valor de $2,5 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$, Yang et al. (Yang et al., 2001) $2,2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{s}$ e Grugel et al. (Grugel et al., 1984) $2,5 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$.

O primeiro grupo forma estrutura regular fibrosa enquanto que 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 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 a 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 L_2 nucleia acima da interface e é empurrada pela pressão de desarticulação, acima de uma velocidade ou tamanho críticos 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 (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. Entretanto, 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.

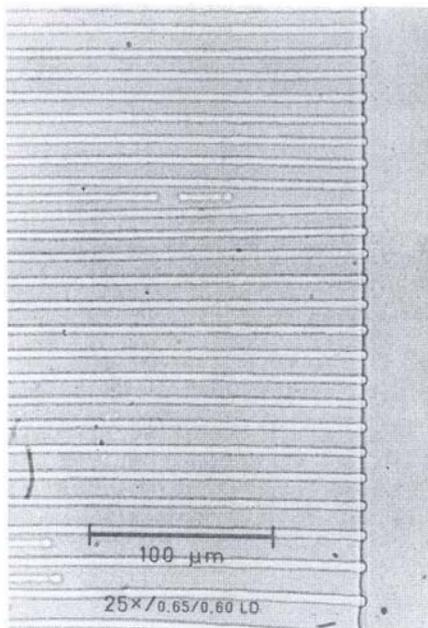
Pela Tabela 2.1 pode ser visto que o modelo de molhamento não explica as morfologias regulares e irregulares observadas. Um problema adicional é a aparente falta de molhamento mesmo em monotéticos regulares. Essa falta de molhamento não parece ser um parâmetro crítico no processo de solidificação quando 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.

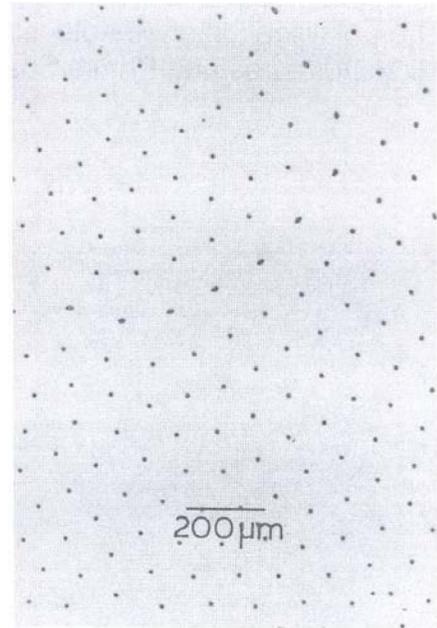
Como monotéticos irregulares possuem uma morfologia fibrosa, algumas formas de crescimento compartilhado podem ocorrer. Se existe uma larga discrepância nos super-resfriamentos, como o modelo implica, então o efeito do gradiente de temperatura de crescimento será para ocasionar um avanço na fase líquida.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

Grugel et al. (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 $\leq 5 \mu\text{m.s}^{-1}$ e com altos gradientes de temperatura. Esse tipo de estrutura (Figura 2.11) 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 2.12), 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 2.12, 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.



(a)



(b)

Figura 2.11. Crescimento monotético estacionário de 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).

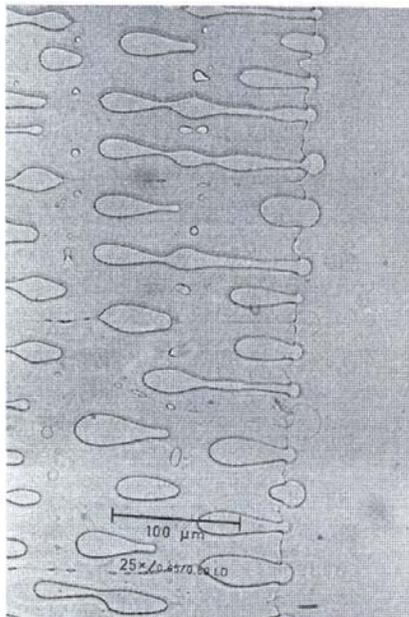


Figura 2.12. Frente de crescimento não-estacionário da succinonitrila-20%etanol, mostrando a incorporação dos glóbulos de etanol, $v = 0,27 \mu\text{m/s}$ e $G = 4,8 \text{ K/mm}$ (Grugel et al., 1984).

✓ 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 (Calberg e Bergman, 1984) se mostraram contrários à posição de Derby e Favier (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 (Coriell et al., 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 (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. (Toloui et al., 1982) consideraram a instabilidade das fibras de Rayleigh como a origem dos cordões de pérolas,

enquanto Majumdar e Chattopadhyay (Majumdar e Chattopadhyay, 1996) discutiu uma variante dessa instabilidade descrita por Mullins e Nichols (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 (Ratke, 2005) e Ratke e Müller (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.

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 uma protuberância que se projeta a partir da interface no líquido super-resfriado, até um ponto em que o super-resfriamento seja apenas necessário para manter a força motriz do crescimento.

Ao crescer, esta protuberância rejeita o soluto e a concentração lateral da mesma é maior do que em qualquer outro ponto do líquido. Nessas condições, a protuberância adquire uma forma estável que se estende por toda a interface, que degenera de uma situação plana a uma 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) e Goulart et al. (Goulart et al., 2008) recentemente, realizaram experimentos de solidificação com as ligas hipoeutéticas Sn-Pb, Pb-Sb e Al-Fe, respectivamente. Enquanto Rocha et al. (2003A) e Rosa et al. (2006) observaram que a solidificação sob condições não-estacionárias os espaçamentos celulares diminuía 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.

Feng et al. (Feng et al., 1999) analisaram o crescimento celular para a liga Al-4,95%Zn durante a solidificação unidirecional em um forno do tipo Bridgman. Foram encontradas boas concordâncias entre os espaçamentos celulares experimentais e os propostos pelo modelo de Hunt-Lu (1996). De mesmo modo, Sturz et al. (Sturz et al., 2004) investigaram uma liga diluída transparente de succinonitrila-acetona, solidificada sob condições difusas a bordo de uma missão espacial. Considerando tal regime como estacionário, o espaçamento celular médio de 210 μm foi comparado com diferentes modelos e o modelo de Hunt-Lu obteve a melhor concordância. O modelo de Hunt-Lu para o crescimento celular foi analisado recentemente sob a condição transiente de fluxo de calor por Rocha et al. para ligas diluídas de Sn-Pb. O modelo, de um modo geral, subestima os valores experimentais e as inclinações das curvas teóricas são significativamente mais baixas que as experimentais observadas. As previsões teóricas fornecidas

pelos modelos de Hunt e Kurz-Fisher (Kurz e Fisher, 1981, 1984, 1986, 1989, 1992) (fluxo estacionário) superestimam os espaçamentos celulares experimentais (Rocha, 2003A; Rocha 2003C).

2.3.3.1 Modelos Teóricos de Crescimento Celular (λ_c) e/ou Dendrítico Primário (λ_1)

A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos modelos teóricos apresentados na literatura para o crescimento dos espaçamentos celulares e dendríticos.

Tabela 2.2. Modelos teóricos de crescimento celular (λ_c) e dendrítico primário (λ_1).

Autor (es)	Modelo Matemático	Ano	Fluxo de Calor
Hunt	λ_c ou $\lambda_1 = 2,83.[\Gamma.m_L.C_0.(1-k_0).D_L]^{1/4}.G_L^{-1/2}.v_L^{-1/4}$	1979	estacionário
Kurz e Fisher	λ_c ou $\lambda_1 = 4,3.\left(\frac{\Gamma.\Delta T.D_L}{k_0}\right)^{1/4}.G_L^{-1/2}.v_L^{-1/4}$	1981	estacionário
Trivedi	λ_c ou $\lambda_1 = 2,83.[L.\Gamma.m_L.C_0.(1-k_0).D_L]^{1/4}.G_L^{-1/2}.v_L^{-1/4}$	1984	estacionário
Hunt e Lu	$\lambda_c = 4,09.k_0^{-0,745}.\left(\frac{\Gamma}{\Delta T}\right)^{0,41}.D^{0,59}.v_L^{-0,59}$ <p style="text-align: center;">(celular)</p> $\lambda_1' = 0,07798.v'^{(a-0,75)}.(v'.G')^{0,75}.G'^{-0,6028}$ <p style="text-align: center;">, (dendrítico)</p> <p>onde: $a = -1,131 - 0,1555.\log_{10}(G') - 0,007589.[\log_{10}(G')]^2$;</p> $\lambda_1' = \frac{\lambda_1.\Delta T}{\Gamma.k_0} ; G' = \frac{G_L.\Gamma.k_0}{\Delta T^2} \quad v' = \frac{v_L.\Gamma.k_0}{D_L.\Delta T}$	1996	estacionário e transitório

2.3.3.1.1 Solidificação em Condição de Fluxo de Calor Estacionário

a. Modelo de Hunt

O modelo de Hunt (1979) foi o primeiro modelo desenvolvido para cálculos teóricos de espaçamentos celulares e dendríticos primários. Esse modelo descreve satisfatoriamente uma variação complexa da temperatura na ponta da célula ou da dendrita com a velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (v_L) e taxa de resfriamento (\dot{T}). Varias simplificações de natureza física e matemática foram levadas em consideração durante a elaboração do modelo,

como: a solidificação em regime de extração de calor estacionário; as células ou dendritas crescem com morfologia regular lisa no formato de uma elipse, considerada em trabalho anterior por Burden e Hunt (Burden e Hunt, 1974), sugerindo ainda que durante seu crescimento a composição no líquido é homogênea na direção do raio da ponta da célula ou da dendrita. Assim como a composição média no líquido foi considerada igual à composição junto à interface sólido/líquido.

Assim sendo, a expressão da Equação 2.8 define o modelo teórico de Hunt, que correlaciona os espaçamentos celulares ou dendríticos primários com as variáveis térmicas da solidificação.

$$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 2,83 \cdot [\Gamma \cdot m_L \cdot C_0 \cdot (1 - k_0) \cdot D_L]^{1/4} \cdot G_L^{-1/2} \cdot v_L^{-1/4} \quad (2.8)$$

onde $\Gamma = \sigma/\Delta S$ é o coeficiente de Gibbs-Thomson, no qual σ é a tensão superficial da interface e ΔS é a entropia de fusão por unidade de volume, m_L é a inclinação da linha *liquidus*, C_0 é a concentração do soluto, k_0 é o coeficiente de redistribuição de soluto dado pela relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a concentração de soluto no líquido (C_L) a uma dada temperatura dentro do intervalo de solidificação, D_L é a difusividade de soluto no líquido, G_L é o gradiente de temperatura no líquido, v_L é a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

b. Modelo de Kurz-Fisher

Kurz e Fisher (Kurz e Fisher, 1992) também desenvolveram um modelo teórico que permite quantificar os espaçamentos celulares ou dendríticos primários em função das variáveis térmicas da solidificação. Para formular essa correlação, os autores conceberam que as células ou dendritas crescem com morfologia semelhante a uma elipse e que o tronco das mesmas é aproximadamente igual a um hexágono.

O modelo correlaciona os espaçamentos celulares ou dendríticos primários com as variáveis térmicas da solidificação com os mesmos expoentes para v_L e G_L encontrados por Hunt, conforme a Equação 2.9:

$$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 4,3 \cdot \left(\frac{\Gamma \cdot \Delta T \cdot D_L}{k_0} \right)^{1/4} \cdot G_L^{-1/2} \cdot v_L^{-1/4} \quad (2.9)$$

onde ΔT é a diferença entre a temperatura da linha *liquidus* e a temperatura da linha *solidus*.

c. Modelo de Trivedi

O modelo de Trivedi (Trivedi, 1984) foi desenvolvido baseado nas considerações assumidas por Hunt. Portanto, o resultado do modelo em questão é o modelo de Hunt modificado por uma constante L, que depende das perturbações harmônicas do sistema, cujo valor, assumido pelo autor, é igual a 28. O modelo de Trivedi encontra-se apresentado na Equação 2.10:

$$\lambda_c \text{ ou } \lambda_1 = 2,83 \cdot [L \cdot \Gamma \cdot m_L \cdot C_0 \cdot (1 - k_0) \cdot D_L]^{1/4} \cdot G_L^{-1/2} \cdot v_L^{-1/4} \quad (2.10)$$

2.3.3.1.2 Solidificação em Condição de Fluxo de Calor Transitório

Modelo de Hunt-Lu

Hunt e Lu (Hunt e Lu, 1996) desenvolveram um modelo numérico para previsão de espaçamentos celulares, dendríticos primários e a transição entre as estruturas em regime estacionário e transitório de extração de calor. Considerações de naturezas físicas e matemáticas mais próximas da realidade são incluídas no modelo, como: a transferência de calor é considerada um campo de temperatura linear móvel; a energia de superfície na interface sólido/líquido é incluída no sistema e; os autores resolvem o problema de transporte de soluto no líquido utilizando um método de diferenças finitas dependente do tempo, sendo que a difusão no sólido é desprezada.

O presente modelo é apresentado por meio de duas equações analíticas simplificadas que são os resultados de um ajuste do modelo numérico e representam o raio da ponta da dendrita. Portanto, para que os valores calculados a partir das respectivas equações possam ser comparados com resultados experimentais de espaçamentos dendríticos, eles precisam ser multiplicados por duas ou quatro vezes, cujos fatores representam os mínimos e máximos de uma faixa de valores.

A expressão do modelo teórico de Hunt-Lu para espaçamentos celulares e dendríticos primários encontra-se apresentado nas Equações 2.11 e 2.12, respectivamente:

$$\lambda_c = 4,09.k_0^{-0,745} \left(\frac{\Gamma}{\Delta T} \right)^{0,41} .D^{0,59} .v_L^{-0,59} \quad , \text{ para os espaçamentos celulares; e} \quad (2.12)$$

$$\lambda_1' = 0,07798.v'^{(a-0,75)} .(v'.G')^{0,75} .G'^{-0,6028} \quad , \text{ para os espaçamentos dendríticos,} \quad (2.13)$$

onde,

$$a = -1,131 - 0,1555.\log_{10}(G') - 0,007589.[\log_{10}(G')]^2 \quad , \quad \lambda_1' = \frac{\lambda_1.\Delta T}{\Gamma.k_0} \quad , \quad G' = \frac{G_L.\Gamma.k_0}{\Delta T^2} \quad e \quad v' = \frac{v_L.\Gamma.k_0}{D_L.\Delta T}$$

Vários estudos experimentais descritos na literatura comparam seus resultados com o presente modelo sob condições de crescimento em regime estacionário de extração de calor para ligas de diferentes sistemas: Pb-Sb (Yu et al., 1999; O'Dell et al., 1999), succinonitrila-acetona (Wan et al., 1997; Ding et al., 1997), Al-Zn (Lin et al., 1999; Feng et al., 1999), Al-Cu (Gündüz e Çardili, 2002; Trivedi et al., 2001); Cu-Sn (Tiedje, 1996). Boas concordâncias entre os dados experimentais e teóricos têm sido obtidas. Entretanto, Gündüz e Çardili (2002) verificaram que, para ligas Al-Cu esta boa concordância é restrita a valores intermediários de velocidade de crescimento. Abaixo e acima de certa faixa de velocidades o modelo não representa bem os resultados.

Rosa et al. (Rosa et al., 2006) mostram que o modelo de crescimento de Hunt e Lu não apresenta boa similaridade com os resultados experimentais observados para espaçamentos celulares, em estudo desenvolvido para o caso da solidificação transitória vertical ascendente de ligas do sistema Pb-Sb.

Em contrapartida, Rocha et al. (Rocha et al., 2003B) observam para solidificação transitória de ligas Al-Cu que os resultados experimentais dos espaçamentos dendríticos primários ficam entre os limites mínimo e máximo propostos por Hunt e Lu. Nesse mesmo sentido, Peres et al. (Peres et al., 2004) examinou a solidificação transitória de ligas hipoeutéticas Al-Si e observou que os resultados experimentais de espaçamentos dendríticos primários ficaram compreendidos também entre os perfis máximo e mínimo calculados pelo modelo de Hunt e Lu.

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, 2001).

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.

Também se observa na literatura a escassez de trabalhos que avaliem a influência dos efeitos convectivos na solidificação em condições transitórias de fluxo de calor. Por exemplo, os

principais modelos teóricos de crescimento dendrítico publicados na literatura não levam em consideração à presença de movimentos convectivos, baseando-se puramente nos mecanismos de transporte de espécies por difusão (Garcia, 2001; Rosa, 2007; Spinelli, 2005).

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, 1999; Ratke, 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. (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. (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.

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 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 (Phanikumar et al., 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 e 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 da liga; 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). O fluxo do procedimento experimental é apresentado na Figura 3.1

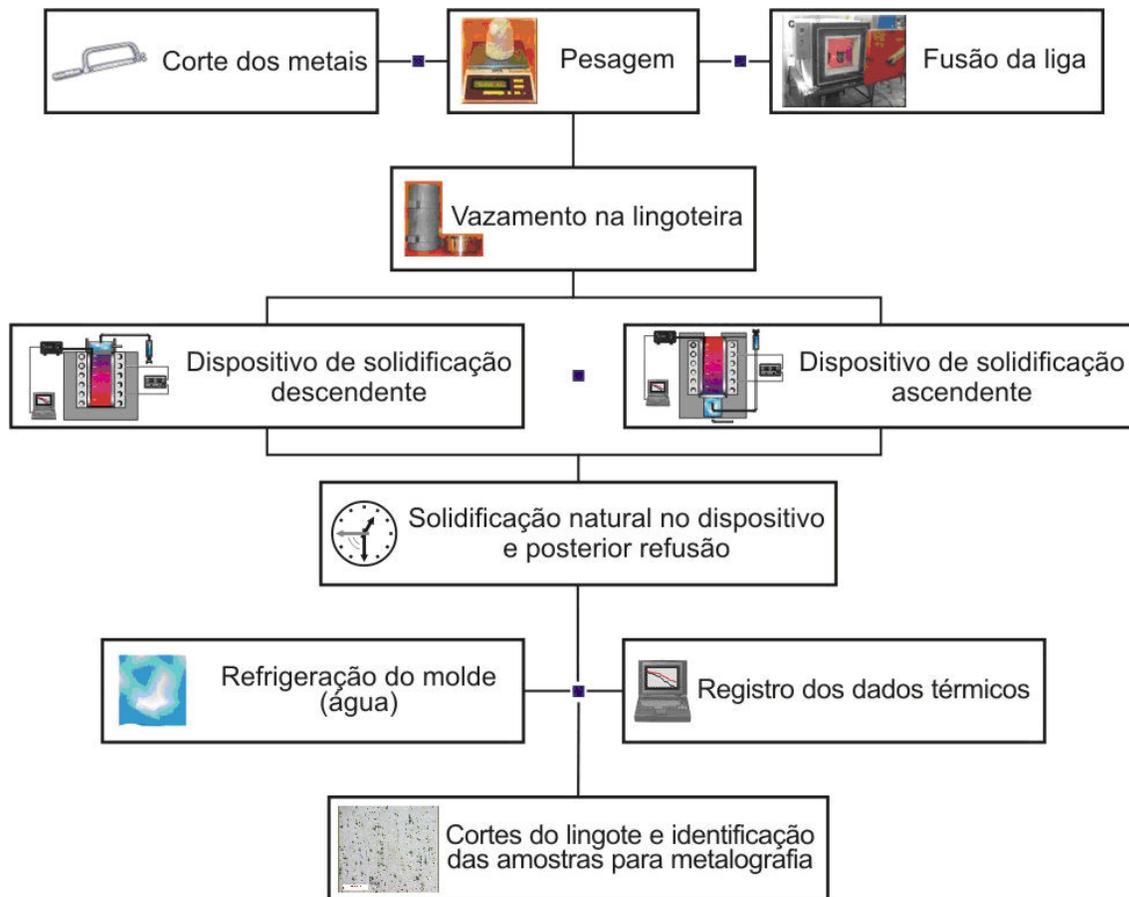


Figura 3.1. Fluxograma do procedimento experimental.

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). O cadinho 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 foi utilizado 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 da liga, 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 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 C96–1964. Foram utilizados termopares tipo K para as ligas do sistema Al-Bi, com bainha de inox de diâmetro externo de 1,5 mm.

O sistema de aquisição de dados para registro dos perfis térmicos da marca ALMEMO, modelo 3290-8, apresenta uma configuração que permite leitura e aquisição direta de temperatura em até oito canais de entrada e dois canais de saída. Este sistema possui um software, 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 escoava 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 .

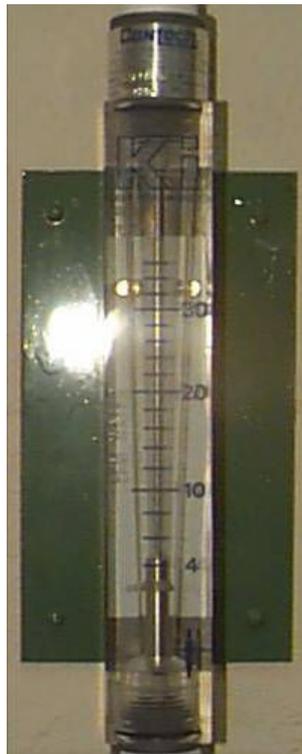


Figura 3.3. Rotâmetro controlador da vazão de água utilizada nos experimentos.

As ligas utilizadas, pertencentes ao sistema binário Al-Bi, foram as com concentrações 2% (hipomonotética) e 3,2% (monotética) em massa de bismuto. A Figura 2.3 apresenta os diagramas de equilíbrio parcial e completo do sistema binário Al-Bi.

As ligas produzidas em laboratório pelo cálculo do balanço de massa dos metais passaram pelo critério de análise térmica para aferição da composição do soluto. Esse critério diz respeito à correção do teor de soluto desejado tomando como referência as linhas de transformação *liquidus* e monotética fornecida pelos diagramas de equilíbrio do sistema binário Al-Bi, já apresentado na Figura 2.3. As Figuras 3.4 e 3.5 apresentam as curvas de resfriamento experimentais para as ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi, respectivamente. A transformação eutética do binário Al-Bi não foi detectada pelo método de análise térmica utilizado neste trabalho. Por esta razão, não é apresentada nas Figuras 3.4 e 3.5.

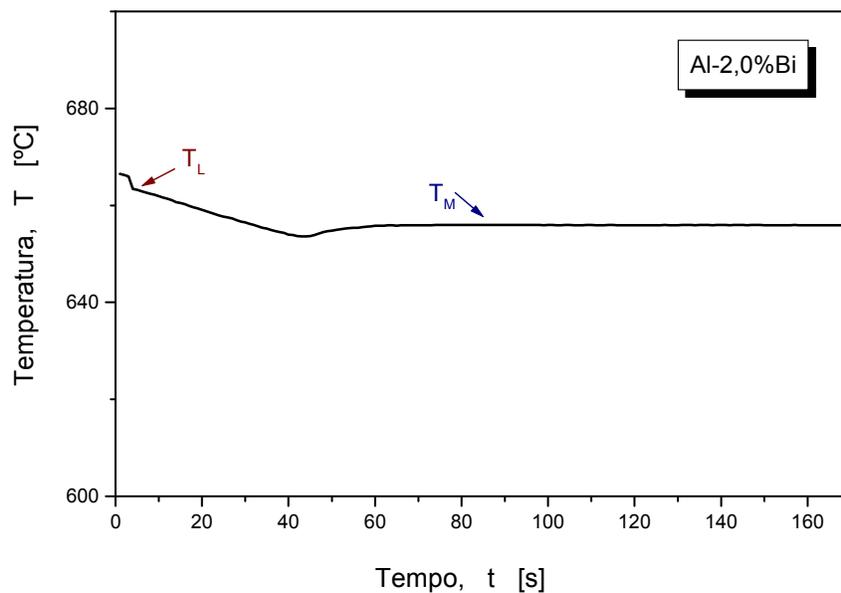


Figura 3.4. Curva de resfriamento experimental para a liga Al-2,0%Bi.

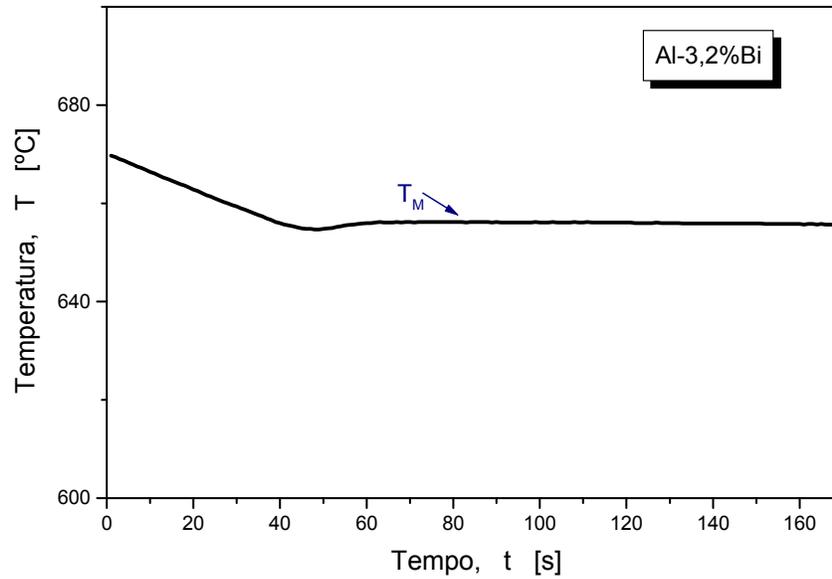


Figura 3.5. Curva de resfriamento experimental para a liga Al-3,2%Bi.

A Tabela 3.1 apresenta as propriedades termofísicas das ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi utilizadas neste trabalho.

Tabela 3.1. Propriedades termofísicas das ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi usadas nas análises experimentais (Thermocalc – Sundman et al., 1995).

Propriedades	Símbolo	Al-2,0%Bi	Al-3,2%Bi
Difusividade do Soluta [m ² .s ⁻¹]	D _L	3,9 x 10 ⁻⁹	
Coefficiente de Gibbs-Thomson [m.K]	Γ	9,8 x 10 ⁻⁷	–
Temperatura de Fusão do Solvente [°C]	T _f	660,2	
Temperatura Liquidus [°C]	T _L	659,0	–
Temperatura Monotética [°C]	T _M	658,0	
Inclinação da Linha Liquidus [°C/wt pct]	m _L	0,73	–
Coefficiente de Partição	k ₀	0,141	–
Condutividade Térmica [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	k _S / k _L	–	215,2 / 89,5
Calor Específico [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]	c _S / c _L	–	1047,2 / 1144,0

Tabela 3.2 (cont.). Propriedades termofísicas das ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi usadas nas análises experimentais (Thermocalc – Sundman et al., 1995).

Propriedades	Símbolo	Al-2,0%Bi	Al-3.2%Bi
Densidade [kg.m ⁻³]	ρ_S / ρ_L	–	2781,4 / 2626,0
Calor Latente de Fusão [J.kg ⁻¹]	ΔH	–	387000
Composição Monotética [wt %]	CM	–	3,2
Coefficiente de Expansão Térmica [1/°C]	β_T	–	2,32 x 10 ⁻⁵
Viscosidade [N.s.m ⁻²]	μ	–	1,142 x 10 ⁻³

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 g/cm³, 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 3.6 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.

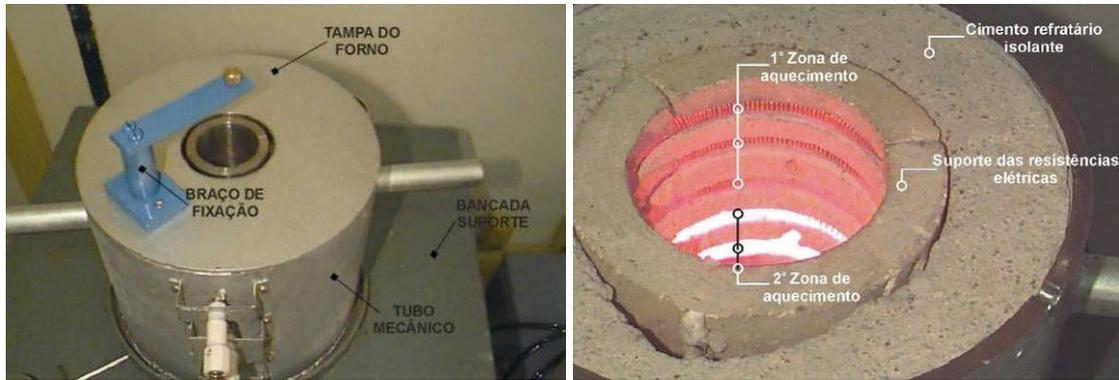


Figura 3.6. Detalhes estruturais externos e internos do dispositivo de solidificação vertical descendente.

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 3.7 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.

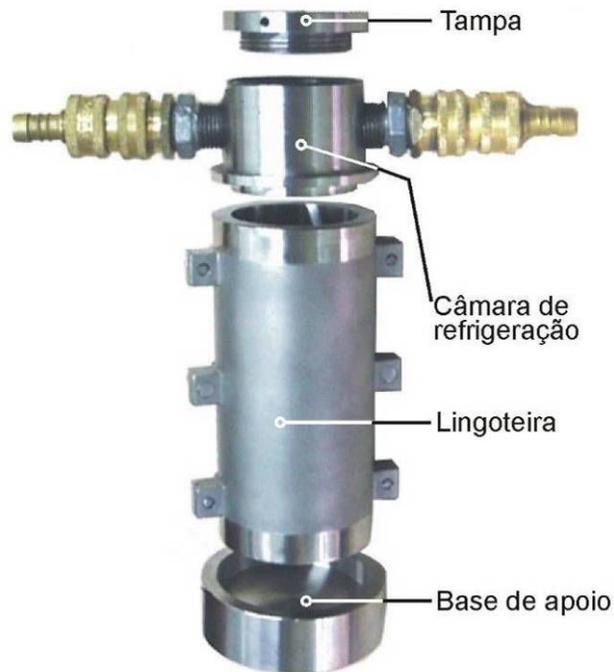


Figura 3.7. Componentes utilizados no experimento para a solidificação vertical descendente e esquema de montagem.

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 isotermais 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 3.8 (Piwonka, 2000).

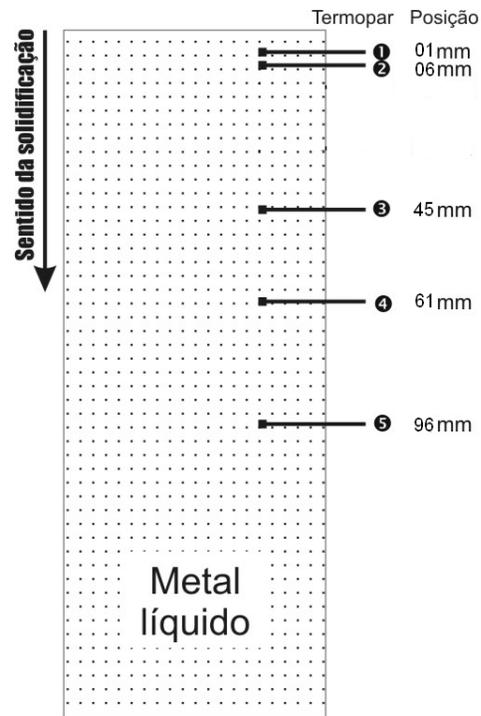


Figura 3.8. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação descendente.

A Figura 3.9 mostra uma representação esquemática dos equipamentos envolvidos na montagem completa do banco de ensaios.

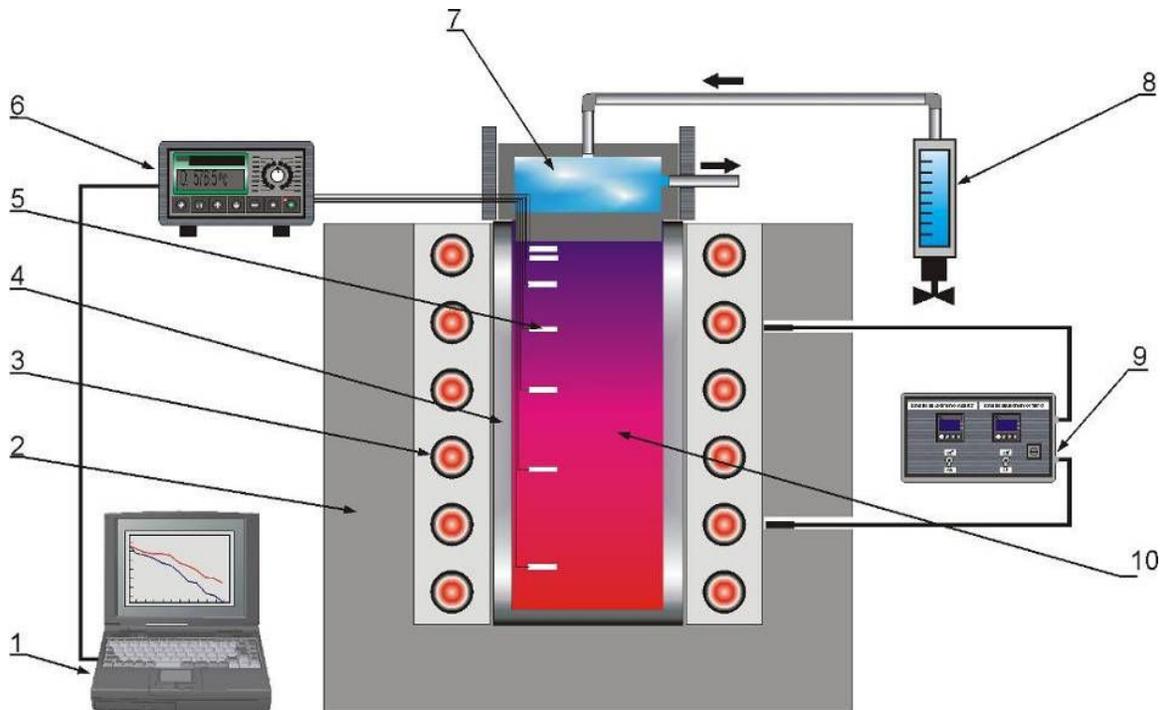


Figura 3.9. Representação esquemática do banco experimental do dispositivo de solidificação vertical descendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 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 3.10, 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.

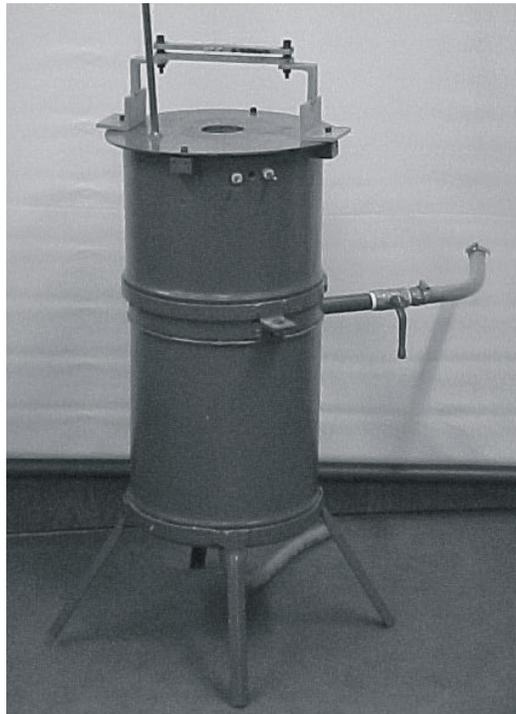


Figura 3.10. Dispositivo de solidificação vertical ascendente refrigerado a água.

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. A Figura 3.11 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 (Rosa, 2007; Spinelli, 2005; Rosa, 2004; Rocha, 2003A, 2003B, 2003C; Ferreira, 2003; Osório, 2003).

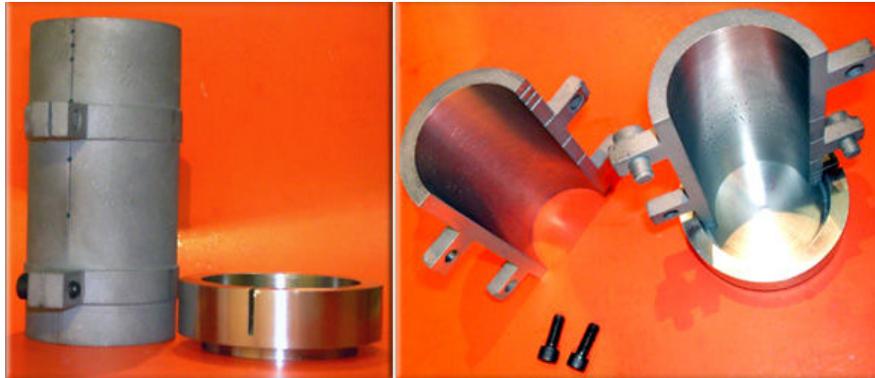


Figura 3.11. Lingoteira e a chapa molde, ambas em aço inoxidável, utilizadas na solidificação ascendente e obtenção dos lingotes resultantes.

As temperaturas no metal fundido foram monitoradas durante a solidificação através de um conjunto de termopares localizados no metal líquido nas seguintes posições em relação à interface metal/câmara de refrigeração, conforme pode ser esquematizado na Figura 3.12.

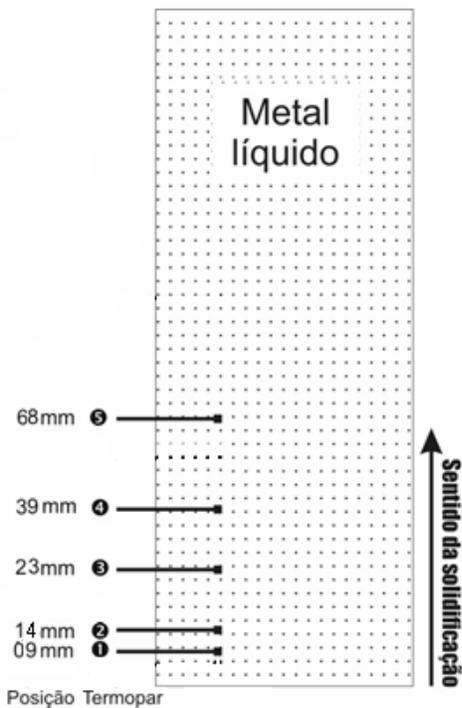


Figura 3.12. Técnica adotada e esquema de posicionamento dos termopares de monitoramento para o dispositivo de solidificação ascendente.

O sistema completo utilizado no processo de solidificação ascendente deste trabalho encontra-se esquematizado na Figura 3.13. Os controles de temperatura, registrador de dados térmicos e o rotâmetro são os mesmos utilizados no dispositivo de solidificação descendente, descritos anteriormente.

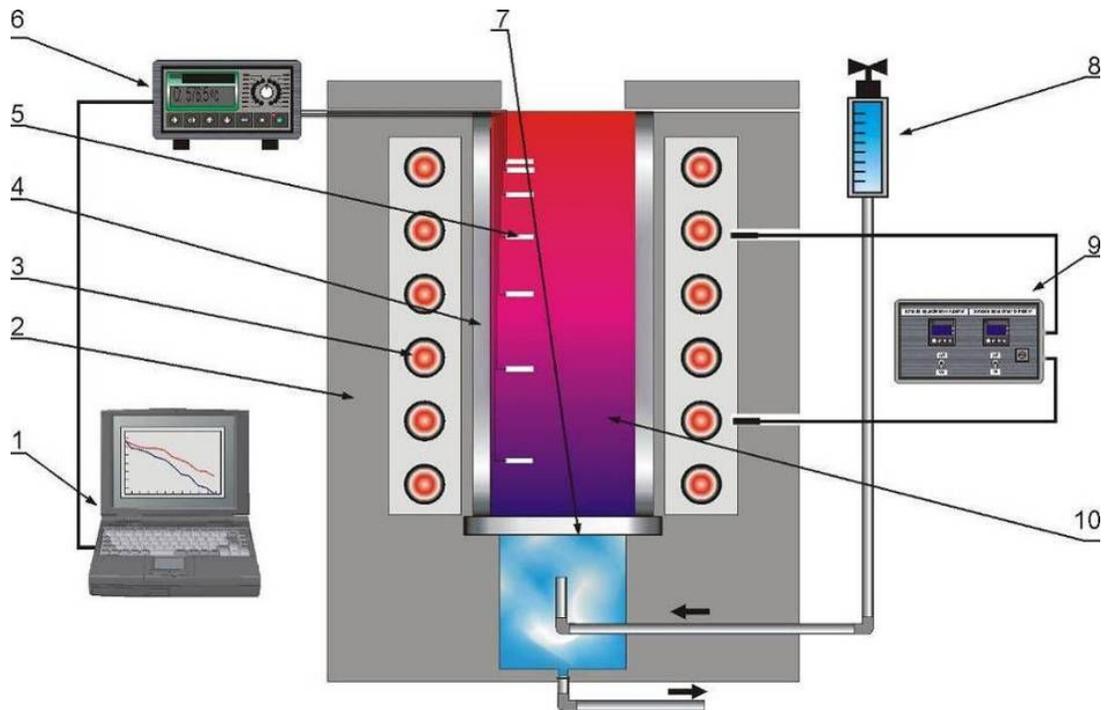


Figura 3.13. Representação esquemática do dispositivo de solidificação ascendente: 1. Aquisição via computador; 2. Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termosensores; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Rotâmetro; 9. Controle de potência do forno, 10. Metal líquido.

3.4 Ensaios Realizados

Foram realizados três diferentes experimentos: um com a liga hipomonotética Al-2,0%Bi, para: determinação dos parâmetros térmicos de solidificação dessa liga (velocidade de deslocamento da isoterma liquidus (v_L), gradiente térmico (G_L) e taxa de resfriamento (\dot{T})), caracterização experimental da macroestrutura e microestruturas resultantes e a quantificação dos parâmetros microestruturais e caracterização do crescimento celular (espaçamento celular = λ_C) da liga e dois experimentos com a liga monotética Al-3,2%Bi (um ascendente e um descendente), para: determinação dos parâmetros térmicos de solidificação: velocidade da frente monotética

(v), gradiente térmico (G) e taxa de resfriamento (\dot{T}), caracterização experimental das macroestruturas e microestruturas resultantes e a quantificação dos parâmetros microestruturais. Esses resultados foram utilizados para: correlação dos espaçamentos interfásicos (λ) com os parâmetros térmicos de solidificação e verificação da aplicabilidade da lei eutética $\lambda^2 v = C$, estudo da dependência do diâmetro das partículas (gotas) ricas em bismuto em relação aos parâmetros térmicos de solidificação e investigação dos efeitos da convecção no líquido na formação da macro e da microestrutura da solidificação da liga monotética Al-3,2%Bi para condições de solidificação vertical ascendente e descendente.

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 a liga Al-2,0%Bi) ou monotética (para a liga Al-3,2%Bi) no equilíbrio (T_L ou T_M), de vazamento (T_v) com o respectivo percentual do superaquecimento acima da temperatura *liquidus* (ΔT_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 Al-2,0%Bi foi parametrizado um superaquecimento de 3% acima da temperatura *liquidus* e para a liga monotética Al-3,2%Bi, um superaquecimento de 5% acima da temperatura monotética. 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.

Tabela 3.3. Ensaios experimentais realizados para as ligas do sistema Al-Bi.

Ensaio	Dispositivo	Liga	Temperaturas (°C)			Condições do experimento		
			T_L ou T_M	T_v	ΔT_v (%)	Vazão (LPM)	Voltagem (V)	Macroestrutura
1	Ascendente	Al-2,0%Bi	659,0	681	3,00	27	220	Direcional
2	Ascendente	Al-3,2%Bi	658,0	690	5,00	27	220	Direcional
3	Descendente	Al-3,2%Bi	658,0	690	5,00	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 a liga Al-2,0%Bi e v , G e \dot{T} para a liga Al-3,2%Bi) 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 $\dot{T} = dT/dt$.

- 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, $G = \frac{\dot{T}}{V}$.

A Figura 3.14 representa de forma esquemática os procedimentos aplicados para determinar v_L e \dot{T} .

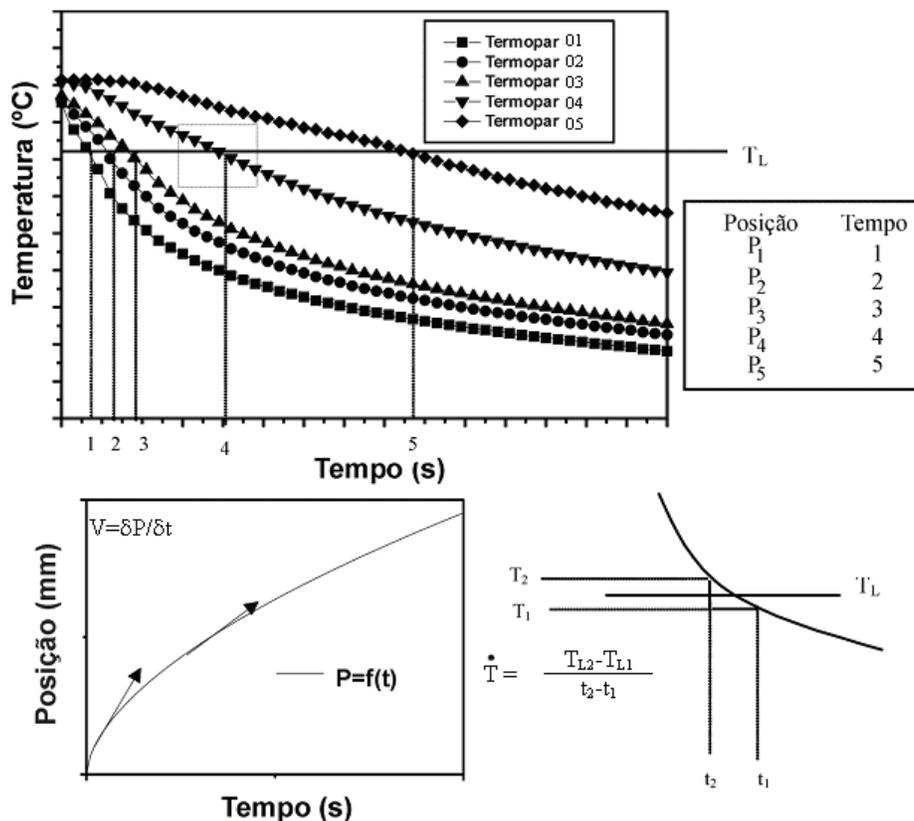


Figura 3.14. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas.

3.5 Caracterizações Macro e Microestruturais

A Figura 3.15 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.

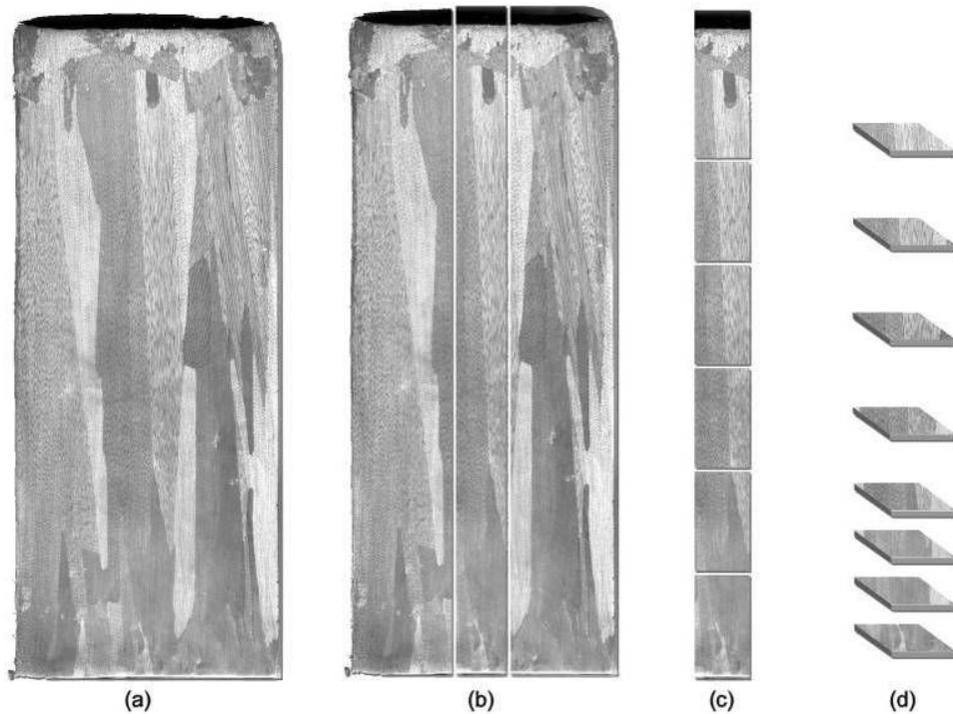


Figura 3.15. Representação esquemática da obtenção das amostras para macroestruturas e microestruturas: (a) macroestrutura de uma liga solidificada no dispositivo vertical ascendente; (b) cortes para obtenção de amostras para a metalografia; (c) cortes longitudinais; e (d) cortes transversais.

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 e 400, para posterior ataque químico. O reagente químico utilizado, sugerido pela norma ASTM – E 340 (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 Pouton. 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 do sistema Al-Bi possuem certa dificuldade de preparação para metalografia, pelo fato do bismuto ser um metal muito macio, 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 de 0,1 μm e solução de sílica coloidal (OPS). 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 através do sistema de processamento de imagens Neophot 32 (Carl Zeiss, Esslingen, Germany) e Leica Quantimet 500 MC (Leica Imaging Systems Ltd, Cambridge, England), utilizado para a quantificação das microestruturas.

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 na liga hipomonotética Al-2,0%Bi, com uma amostragem de 40 medições para cada uma das posições escolhidas. Já para o caso das estruturas monotéticas, onde as condições de solidificação com fluxo de calor transitório impõem uma estrutura formada por fibras ou gotas de bismuto, as medições foram feitas a partir das amostras longitudinais, pela média da distância horizontal entre partículas de bismuto, adotando como referência o centro de cada partícula. Para este caso, foram feitas 50 medições para cada uma das posições escolhidas na medição dos espaçamentos interfásicos e sua margem de distribuição. Os métodos utilizados para as medições dos parâmetros microestruturais encontram-se esquematizados na Figura 3.16.

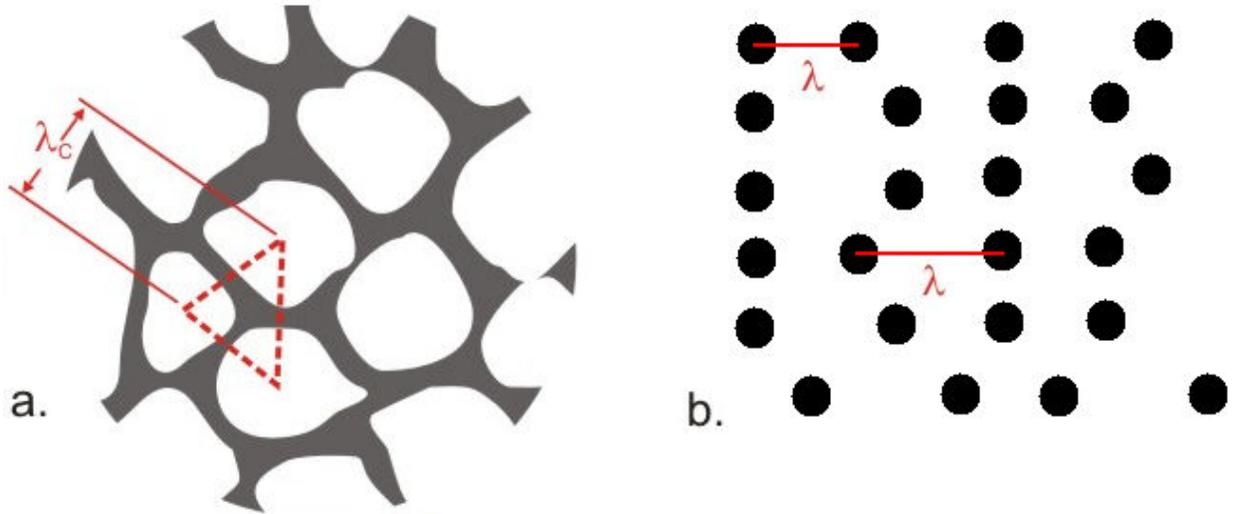


Figura 3.16. Esquemas representativos das técnicas utilizadas para quantificar os espaçamentos celulares e monotéticos, mostrando (a) Seção transversal de uma estrutura celular para medição de λ_c e (b) Seção longitudinal de uma estrutura monotética (pérolas) para medição de λ .

Ainda para o caso da liga monotética Al-3,2%Bi, utilizou-se para a medição da composição de bismuto (ratificação da existência da estrutura monotética) o método de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios – X (EDS). O método realiza uma medição da energia associada ao feixe de elétrons que incide sobre o material a ser analisado. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que elemento está sendo observado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Espaçamentos Interfásicos e Celulares: Leis Experimentais e Influência da Convecção

4.1.1 Determinação das Variáveis Térmicas de Solidificação

Para cada liga solidificada foram obtidos os mapeamentos de temperaturas considerando-se as posições dos termopares no metal líquido, 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).

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam o histórico térmico monitorado durante o experimento com a liga hipomonotética Al-2,0%Bi solidificada no sentido ascendente e as ligas monotéticas Al-3,2%Bi solidificada nos sentidos vertical ascendente e descendente. No caso da liga Al-2,0%Bi, quando atingida a temperatura *liquidus* tem-se início a liberação de calor latente de fusão, levando em consideração as diversas posições monitoradas ao longo do processo.

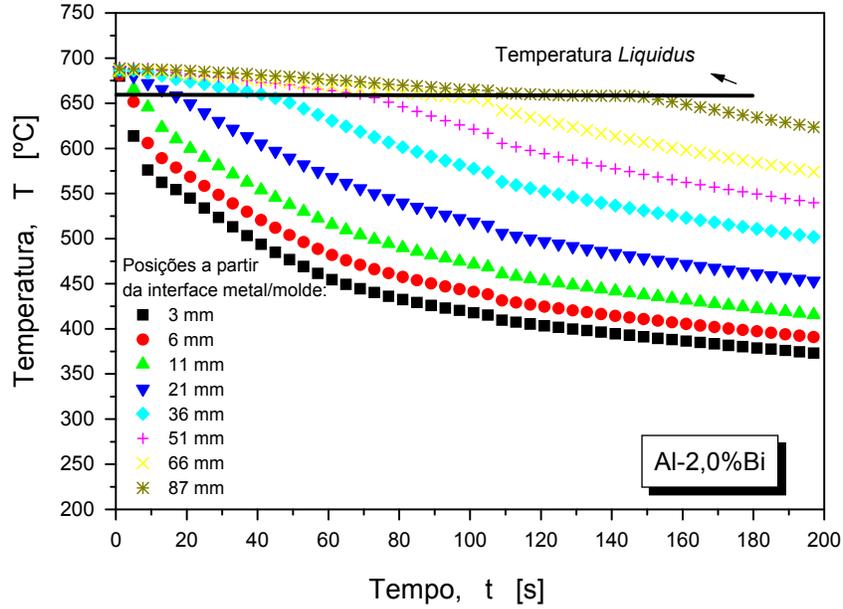


Figura 4.1. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2,0%Bi. As posições 3, 6, 11, 21, 36, 51, 66 e 87 mm são relativas à interface de contato do metal com a câmara de refrigeração durante a solidificação ascendente.

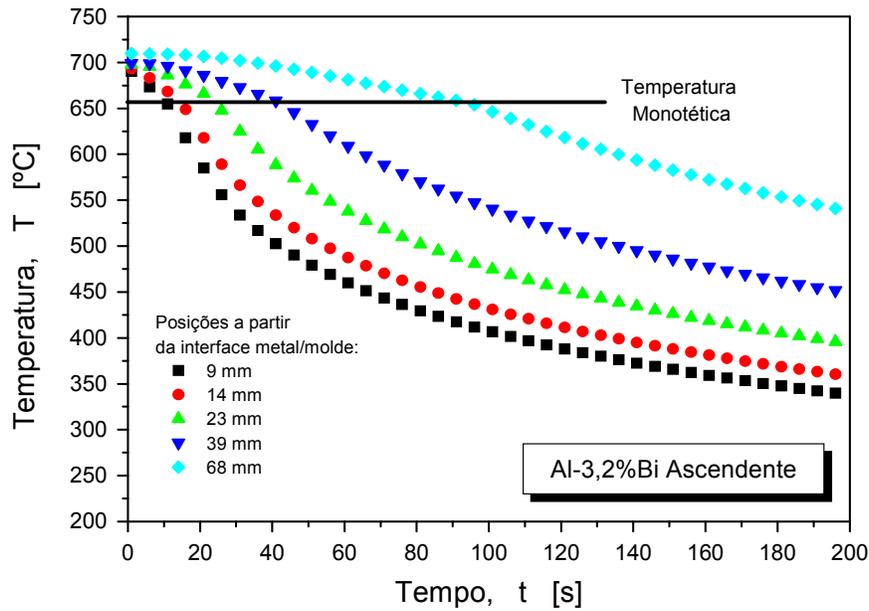


Figura 4.2. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente. As posições 9, 14, 23, 39 e 68 mm são relativas à interface de contato do metal com a câmara de refrigeração durante a solidificação ascendente.

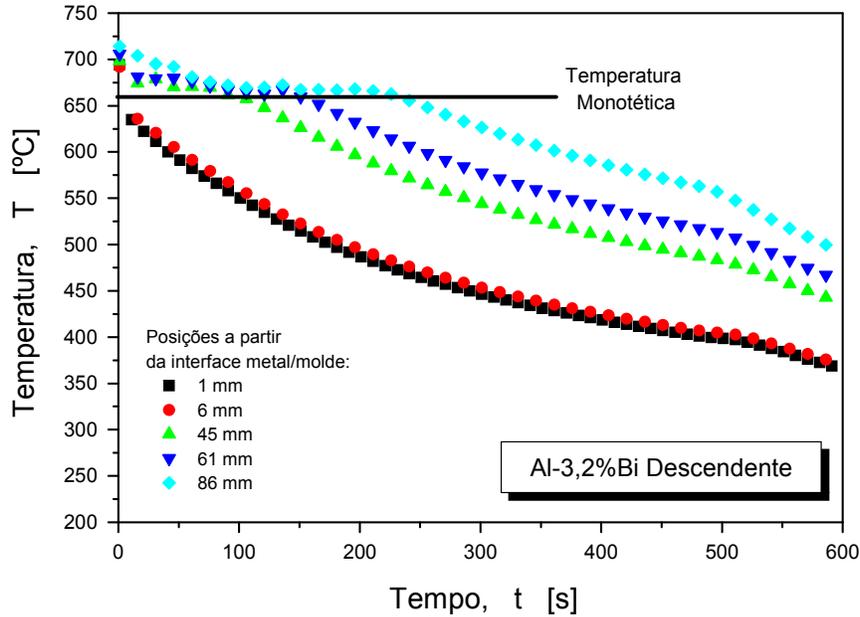


Figura 4.3. Curvas de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente. As posições 1, 6, 45, 61 e 86 mm são relativas à interface de contato do metal com a câmara de refrigeração durante a solidificação descendente.

As leituras dos termopares foram utilizadas para gerar um gráfico de posição no lingote a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente tanto à frente *liquidus* (no caso da liga Al-2,0%Bi) quanto à frente monotética (para o caso da liga Al-3,2%Bi, solidificada nos modos vertical ascendente e descendente) passando por cada termopar. Uma técnica de ajuste por curva nesses pontos experimentais gerou uma função de potência da posição pelo tempo, como mostram as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

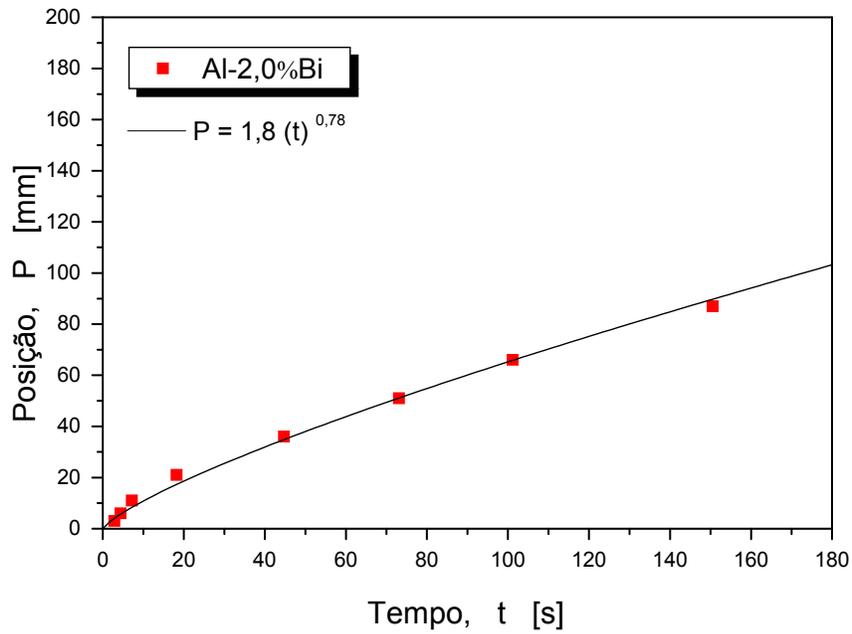


Figura 4.4. Posições a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente à frente *liquidus* para a liga Al-2,0%Bi.

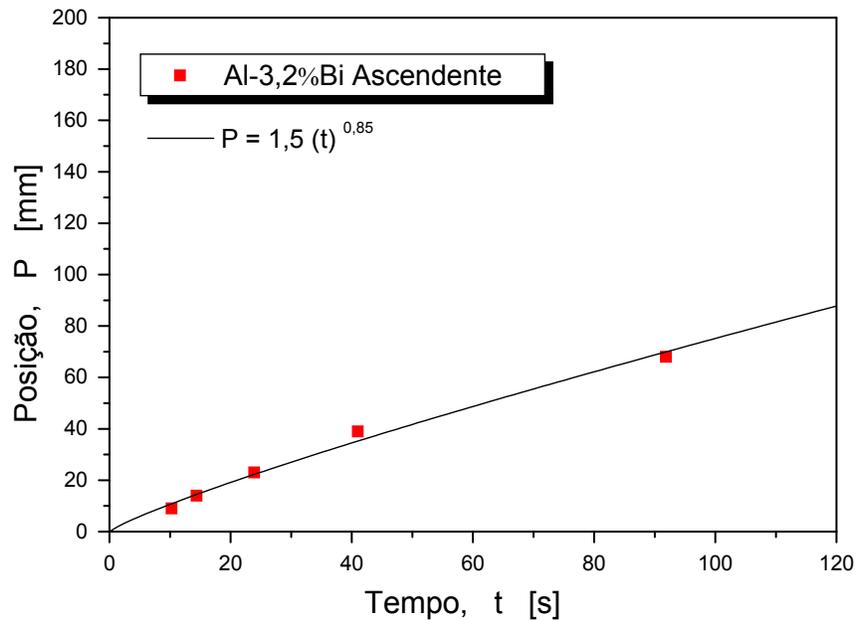


Figura 4.5. Posições a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente à frente monotética para a liga Al-3,2%Bi solidificada no sentido ascendente.

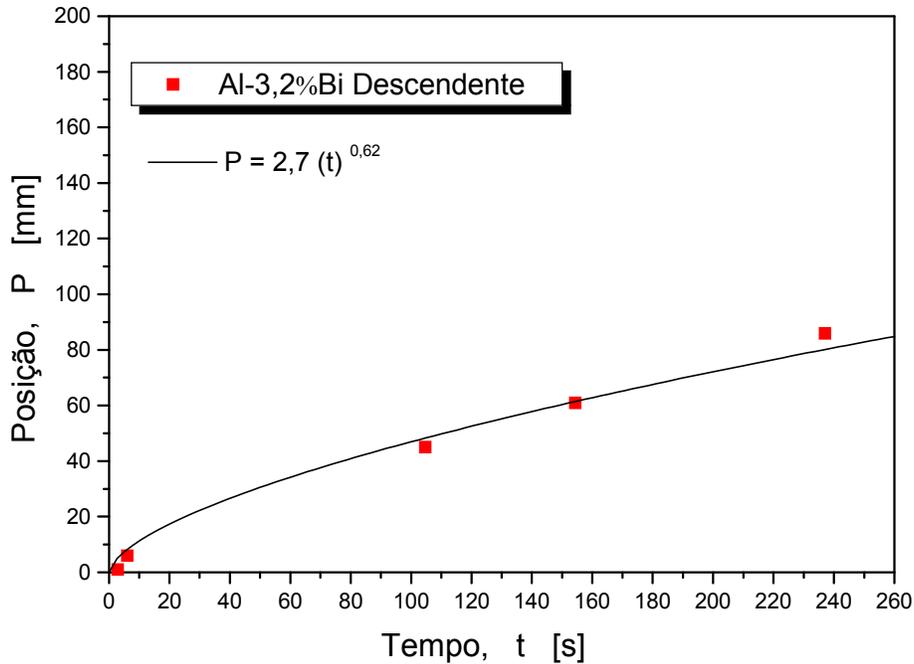


Figura 4.6. Posições a partir da interface metal/molde em função do tempo correspondente à frente monotética para a liga Al-3,2%Bi solidificada no sentido descendente.

A partir das funções de potência representativas dos pontos experimentais na forma $P = a.(t)^b$, que são derivadas em função do tempo, obtêm-se valores para ambas as velocidades de deslocamento da isoterma liquidus (v_L) ou da frente monotética (v), conforme apresentado na Figura 4.7, 4.8 e 4.9. Já as Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam, para todas as composições, o comportamento experimental das taxas de resfriamento com a posição. Os gradientes de temperatura foram determinados a partir dos valores das velocidades e taxas de resfriamento, ou seja, $G = \frac{\dot{T}}{V}$ e são apresentados nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

No caso da experiência de solidificação vertical descendente com o monotético Al-3,2%Bi foram induzidos escoamentos 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 transferência de calor exclusivamente por condução térmica (Garcia, 2001).

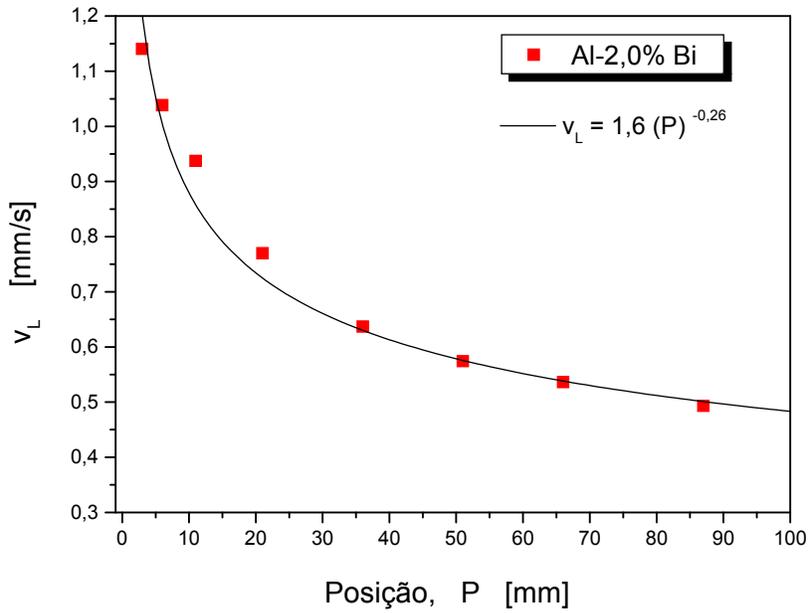


Figura 4.7. Velocidade de deslocamento da isoterma liquidus em função da posição da interface metal/molde para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

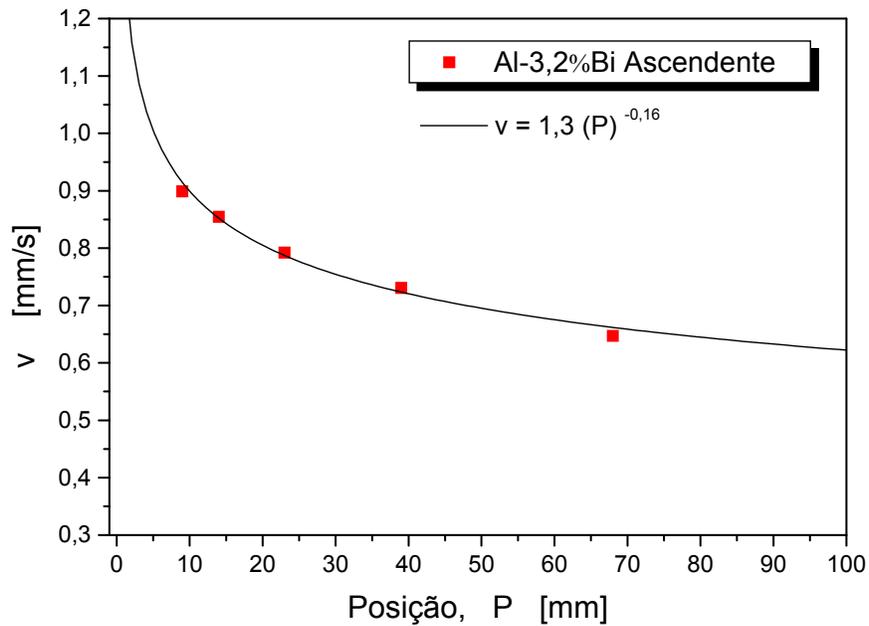


Figura 4.8. Velocidade da frente monotética em função da posição da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

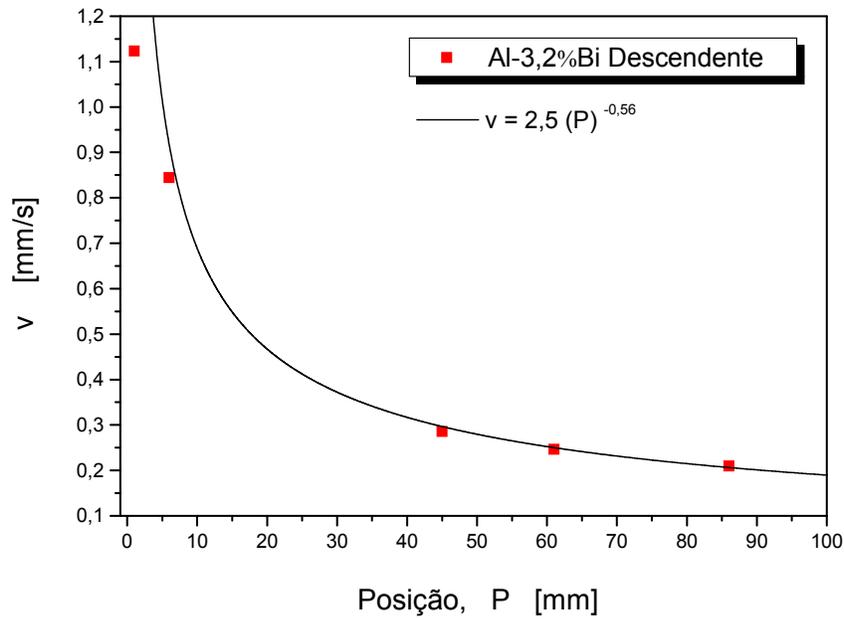


Figura 4.9. Velocidade da frente monotética em função da posição da interface metal/molde para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional descendente.

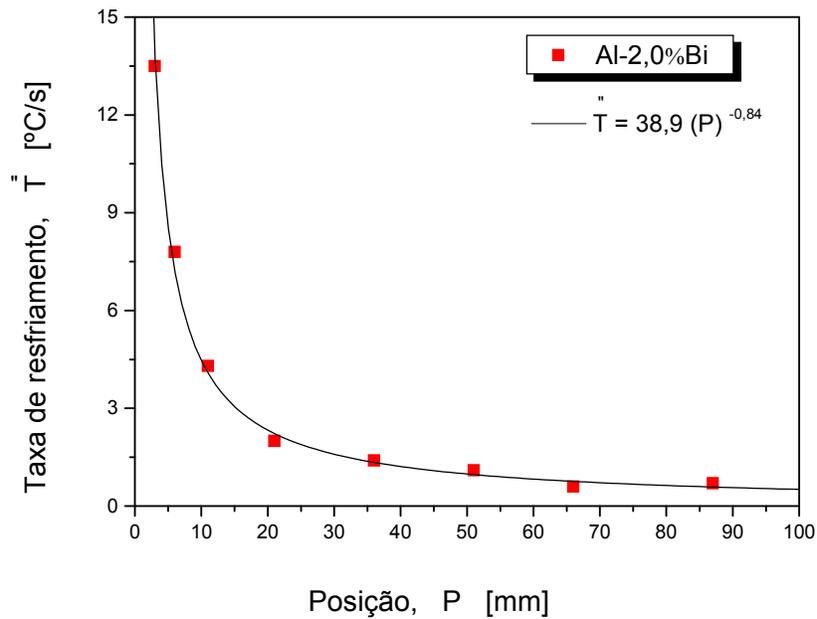


Figura 4.10. Taxa de resfriamento à frente da isoterma liquidus experimental em função da posição para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

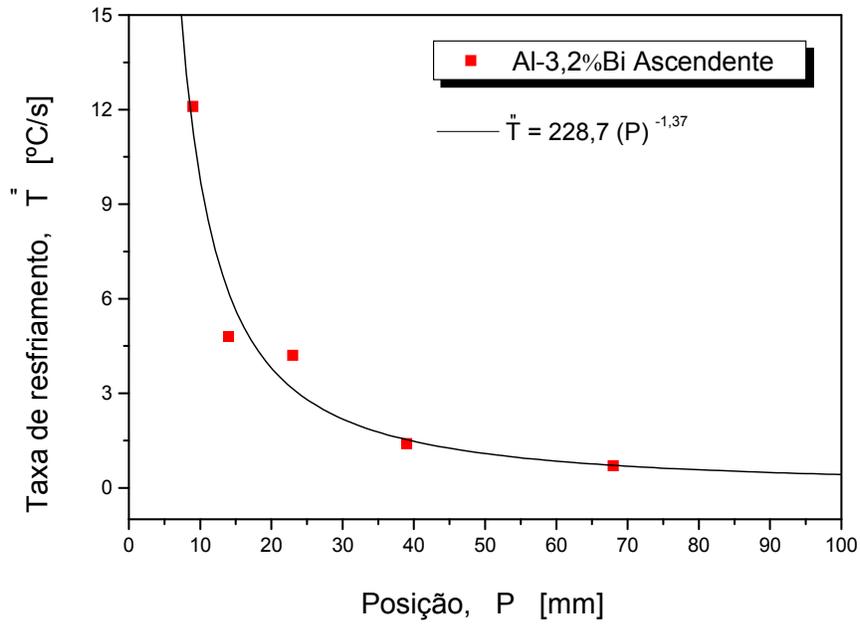


Figura 4.11. Taxa de resfriamento da frente monotética experimental em função da posição para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

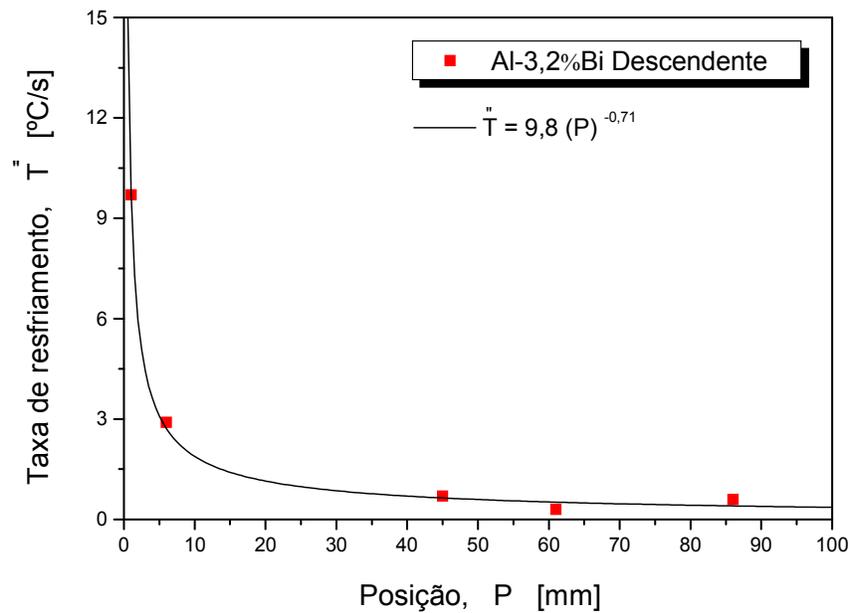


Figura 4.12. Taxa de resfriamento da frente monotética experimental em função da posição para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional descendente.

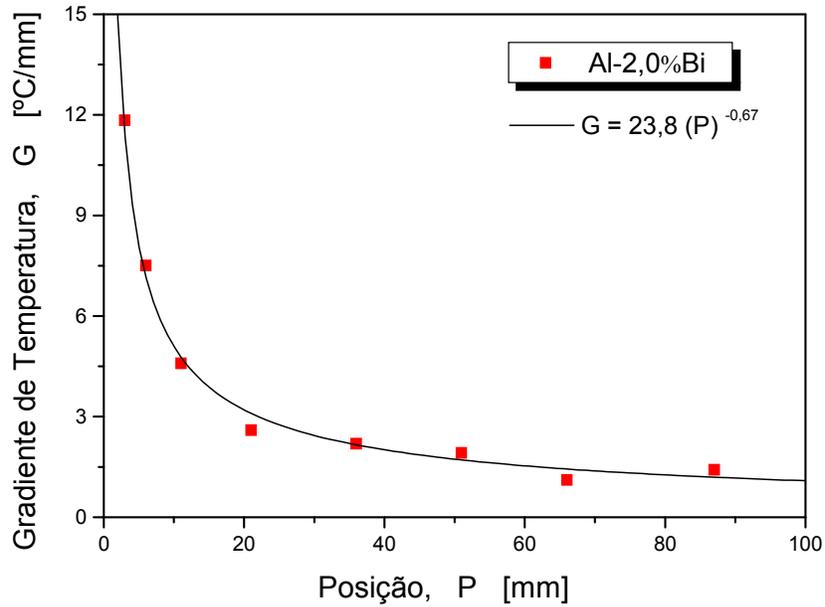


Figura 4.13. Gradiente de temperatura à frente da isoterma liquidus em função da posição para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

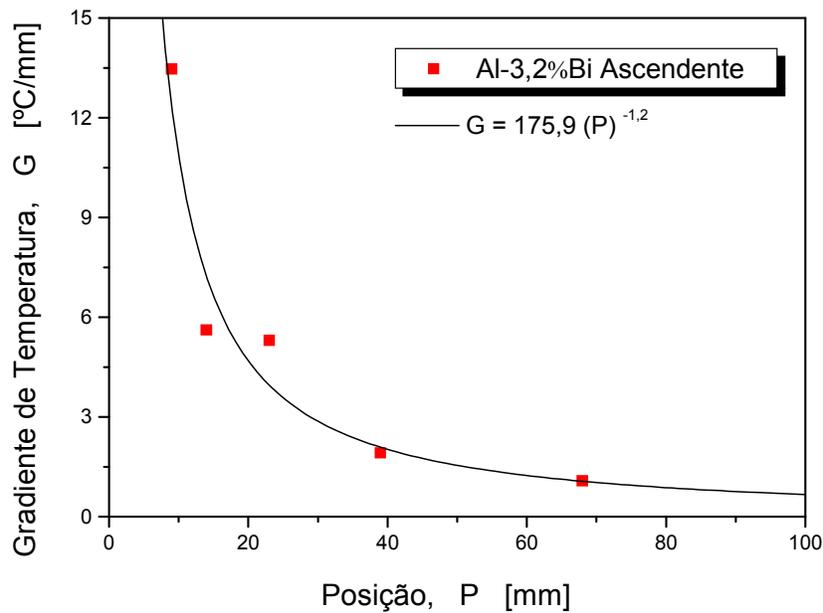


Figura 4.14. Gradiente de temperatura junto à frente monotética em função da posição para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

Ao se comparar os resultados obtidos decorrentes das solidificações nas formas ascendente e descendente, 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).

4.1.2 Macroestruturas das Ligas Al-Bi

A Figura 4.15 apresenta as macroestruturas reveladas para as ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi solidificadas nas formas ascendente e descendente. Nota-se que em todos os casos o crescimento colunar prevaleceu ao longo de todo o lingote. Os desvios em relação à direção preferencial de crescimento, observados na terceira macroestrutura (referente à solidificação vertical descendente da liga monotética Al-3,2%Bi), indicam que correntes convectivas foram estimuladas nessa configuração e, como consequência deste escoamento natural de fluido, prevaleceu um crescimento desalinhado dos grãos colunares, embora de um modo geral prevaleça o crescimento unidirecional vertical.

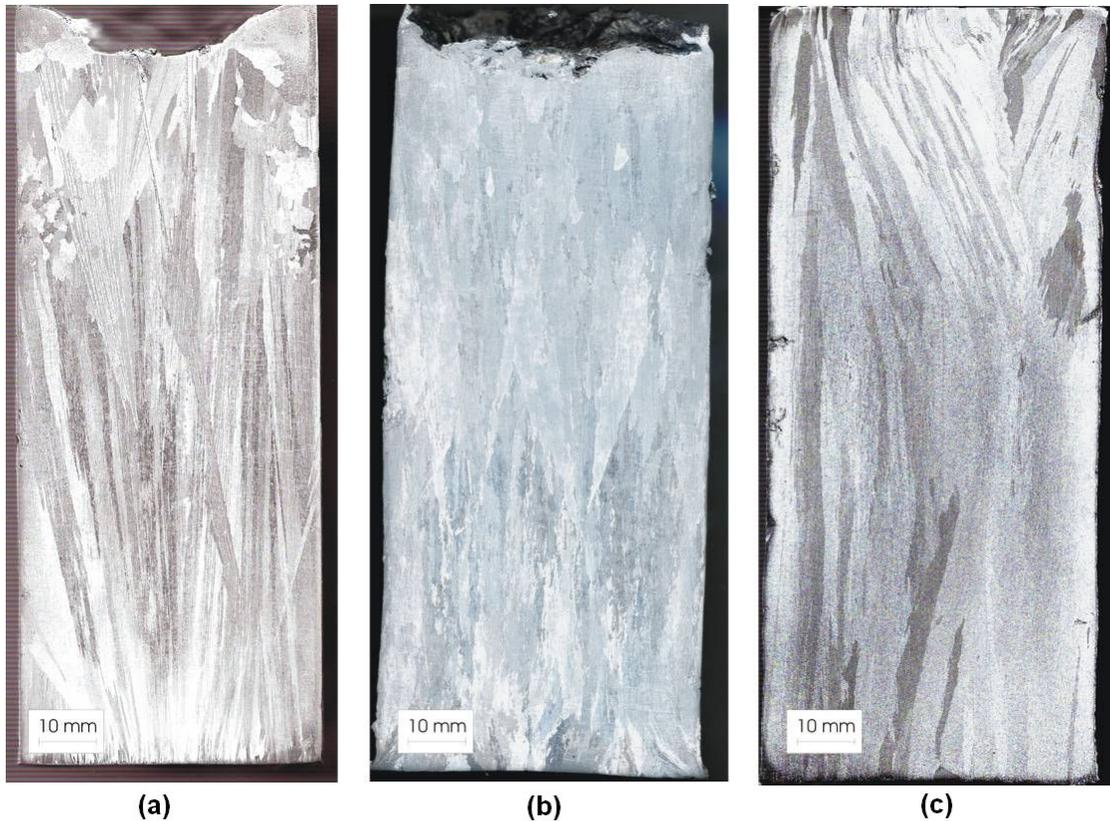
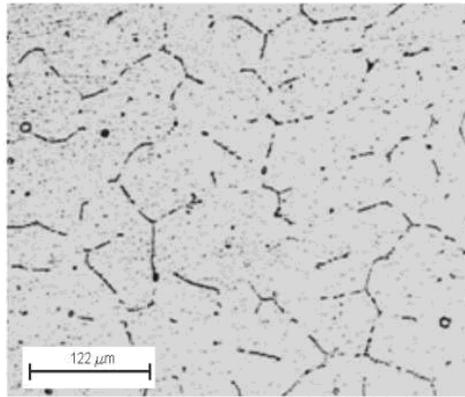


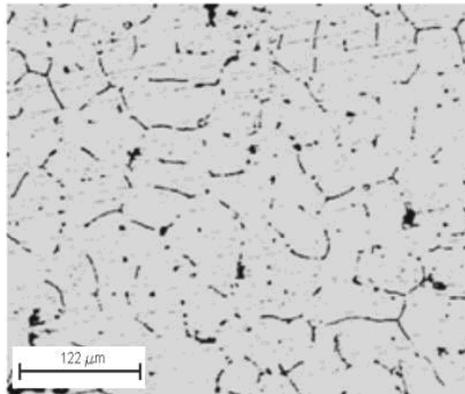
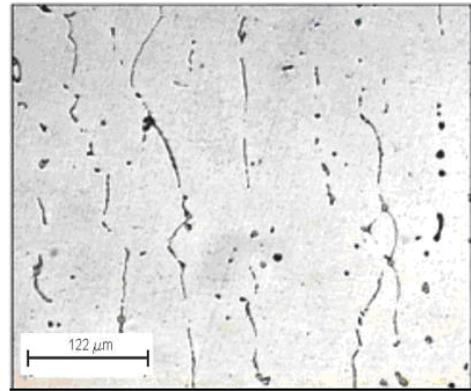
Figura 4.15. Macroestruturas das ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi solidificadas nos dispositivos: (a) e (b): vertical ascendente e (c): vertical descendente.

4.1.3 Microestruturas das Ligas Al-Bi

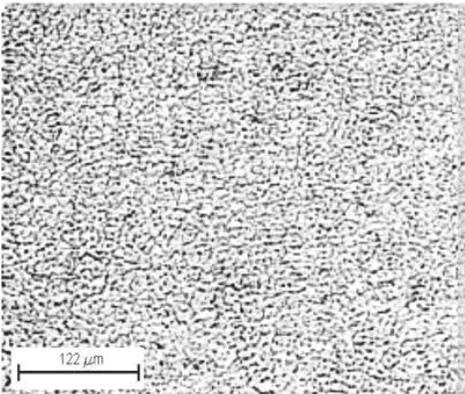
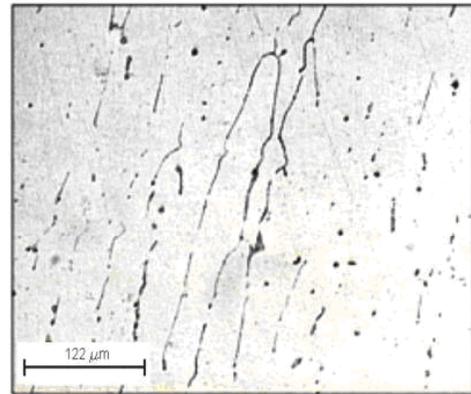
Microestruturas típicas das ligas Al-2,0%Bi e Al-3,2%Bi (solidificação ascendente e descendente) são mostradas nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente. No caso do lingote da liga Al-2,0%Bi, as imagens são mostradas nas seções transversais e longitudinais. Apesar das taxas de resfriamento relativamente altas impostas pelo aparato de solidificação direcional refrigerado a água utilizado no experimento, microestruturas celulares prevaleceram ao longo de todo o lingote e nenhuma transição celular/dendrítica foi observada. Já no caso da liga Al-3,2%Bi, nota-se que a estrutura monotética de gotas ricas em bismuto é encontrada ao longo do lingote tanto no caso da solidificação ascendente quanto descendente.



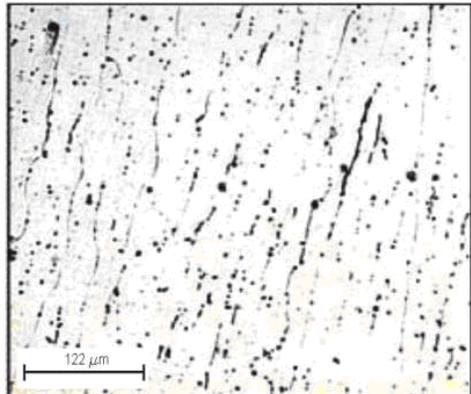
$P = 75 \text{ mm}$
 $\lambda_1 = 74,7 \text{ } \mu\text{m}$
 $V_L = 0,5 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 0,7 \text{ } ^\circ\text{C/s}$



$P = 30 \text{ mm}$
 $\lambda_1 = 53,6 \text{ } \mu\text{m}$
 $V_L = 0,7 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 1,6 \text{ } ^\circ\text{C/s}$



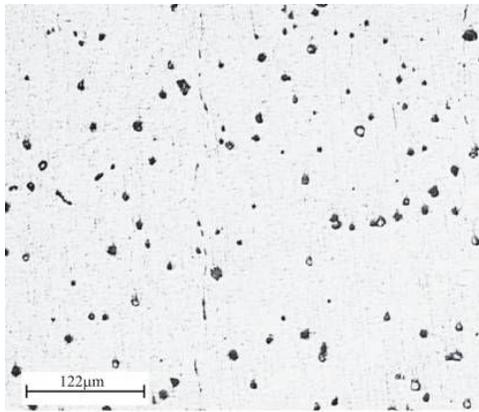
$P = 5 \text{ mm}$
 $\lambda_1 = 29,7 \text{ } \mu\text{m}$
 $V_L = 1,1 \text{ mm/s}$
 $\dot{T} = 8,6 \text{ } ^\circ\text{C/s}$



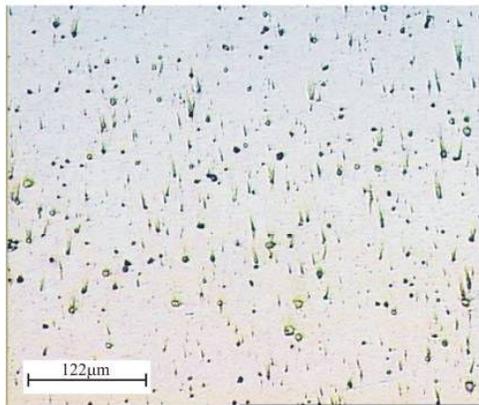
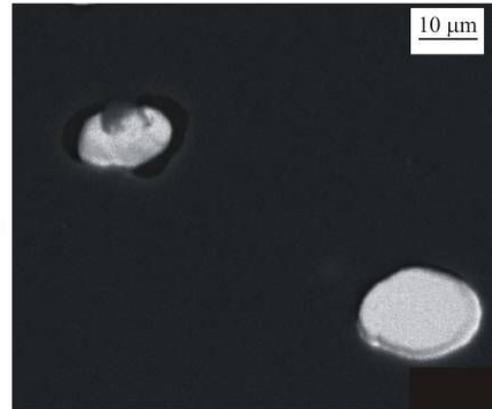
SEÇÃO TRANSVERSAL

SEÇÃO LONGITUDINAL

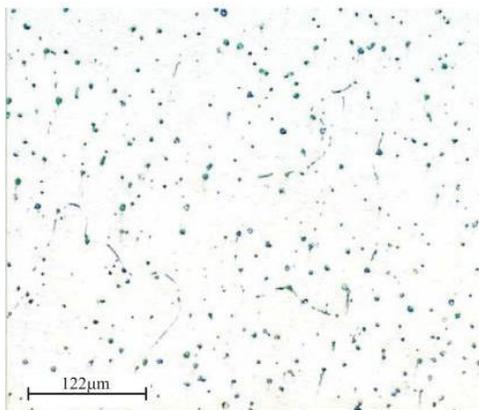
Figura 4.16. Microestruturas obtidas na solidificação unidirecional da liga Al-2,0%Bi ao longo do comprimento do lingote.



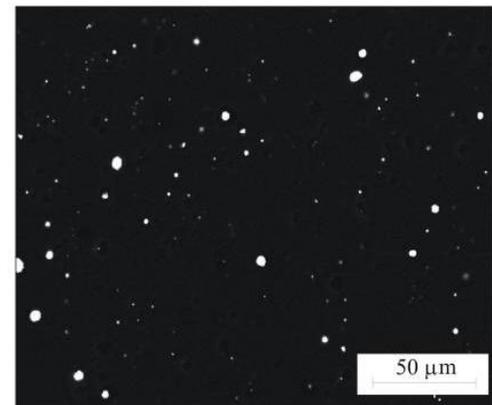
$P = 70 \text{ mm}$
 $\lambda = 60 \text{ μm}$
 $d = 11,5 \text{ μm}$
 $v = 0,7 \text{ mm/s}$



$P = 30 \text{ mm}$
 $\lambda = 48 \text{ μm}$
 $d = 8,5 \text{ μm}$
 $v = 0,8 \text{ mm/s}$



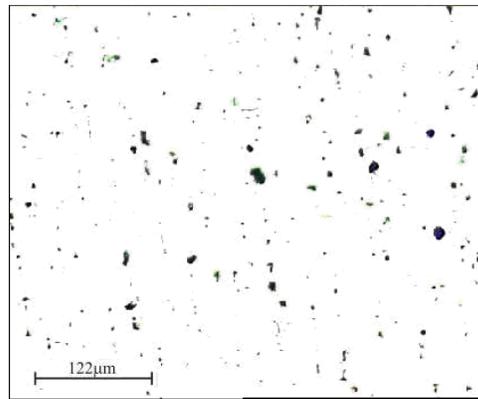
$P = 5 \text{ mm}$
 $\lambda = 33 \text{ μm}$
 $d = 6,7 \text{ μm}$
 $v = 1,0 \text{ mm/s}$



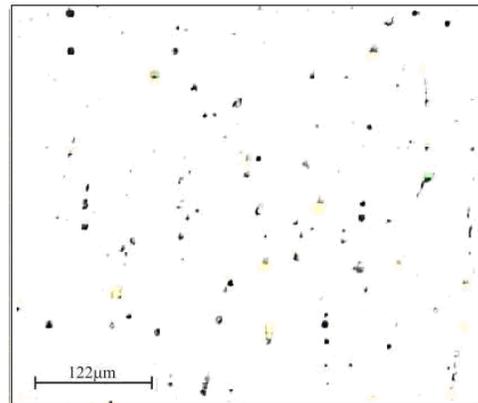
(a)

(b)

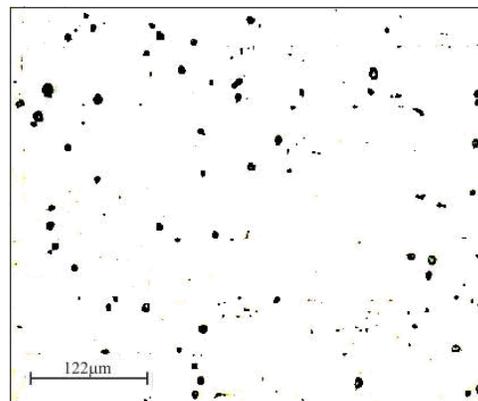
Figura 4.17. Microestruturas obtidas na solidificação unidirecional vertical ascendente da liga Al-3,2%Bi ao longo do comprimento do lingote, mostrando (a) Microestruturas longitudinais ao longo do comprimento do lingote e (b) Detalhes microestruturais das partículas circulares de bismuto (imagens do MEV).



$P = 5 \text{ mm}$
 $\lambda = 31,4 \text{ } \mu\text{m}$
 $d = 5,6 \text{ } \mu\text{m}$
 $v = 1,2 \text{ mm/s}$



$P = 30 \text{ mm}$
 $\lambda = 62,8 \text{ } \mu\text{m}$
 $d = 8 \text{ } \mu\text{m}$
 $v = 0,4 \text{ mm/s}$



$P = 75 \text{ mm}$
 $\lambda = 75 \text{ } \mu\text{m}$
 $d = 9,75 \text{ } \mu\text{m}$
 $v = 0,2 \text{ mm/s}$

Figura 4.18. Microestruturas obtidas na solidificação unidirecional vertical descendente da liga Al-3,2%Bi, mostrando microestruturas longitudinais ao longo do comprimento do lingote.

A Figura 4.17 (b) apresenta detalhes de seção longitudinal da liga Al-3,2%Bi solidificada direcionalmente no dispositivo vertical ascendente, nas posições de aproximadamente 5 e 70 mm da interface metal/molde. A morfologia das partículas de bismuto pode ser explicada pela estabilidade do diagrama proposto por Ratke e Müller (Ratke e Müller, 2005), onde o limite de estabilidade foi definido como uma função do gradiente de temperatura (variando de 2 °C/mm a

11 °C/mm) e das velocidades de solidificação (de 0,3 $\mu\text{m/s}$ a 6,0 $\mu\text{m/s}$). Eles sugeriram que tanto “pérolas” de bismuto quanto estruturas irregulares devem ocorrer a altas velocidades de solidificação ou baixos gradientes. Já no caso da imposição de baixas velocidades ou altos gradientes, são esperadas ocorrências de fibras de bismuto. Assim, no caso de imposição de altas velocidades (como aquelas obtidas por meio dos experimentos realizados nesse trabalho) são obtidas fases ricas em bismuto, organizadas na forma de “gotas”, tendendo ao formato esférico.

4.1.4 Microsondagem por EDS das Estruturas Monotéticas

As Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 apresentam a análise feita pelo método de EDS (em 4 pontos distintos) para a ratificação de que as partículas observadas nas microestruturas da Figura 4.17 são basicamente fases enriquecidas em bismuto. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em regiões muito reduzidas ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. Porém, o diâmetro mínimo para a microsondagem pontual com o EDS utilizado neste trabalho é de 1 μm , o que significa que dados relativos a constituintes com dimensões inferiores ou próximas a este valor não são totalmente confiáveis, podendo traduzir a influência de composição das vizinhanças do componente que se deseja determinar.

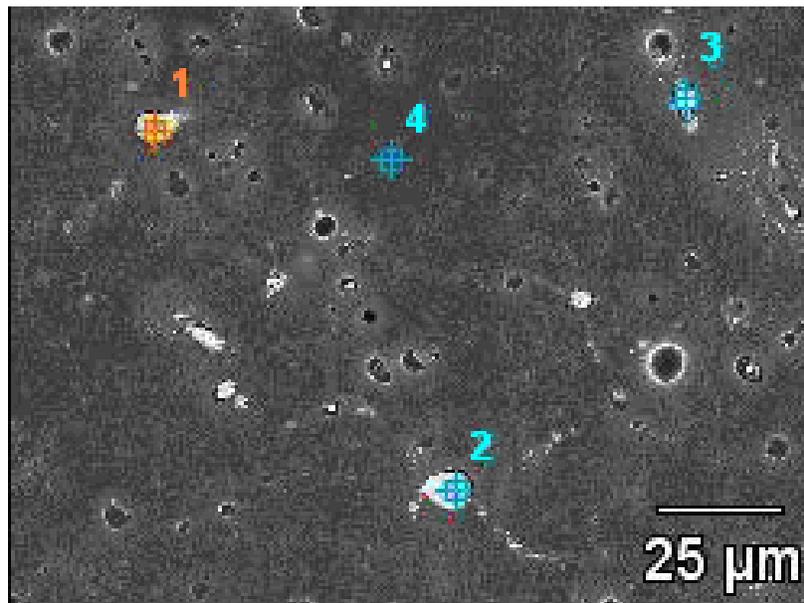


Figura 4.19. Imagem da liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente vista por meio do MEV.

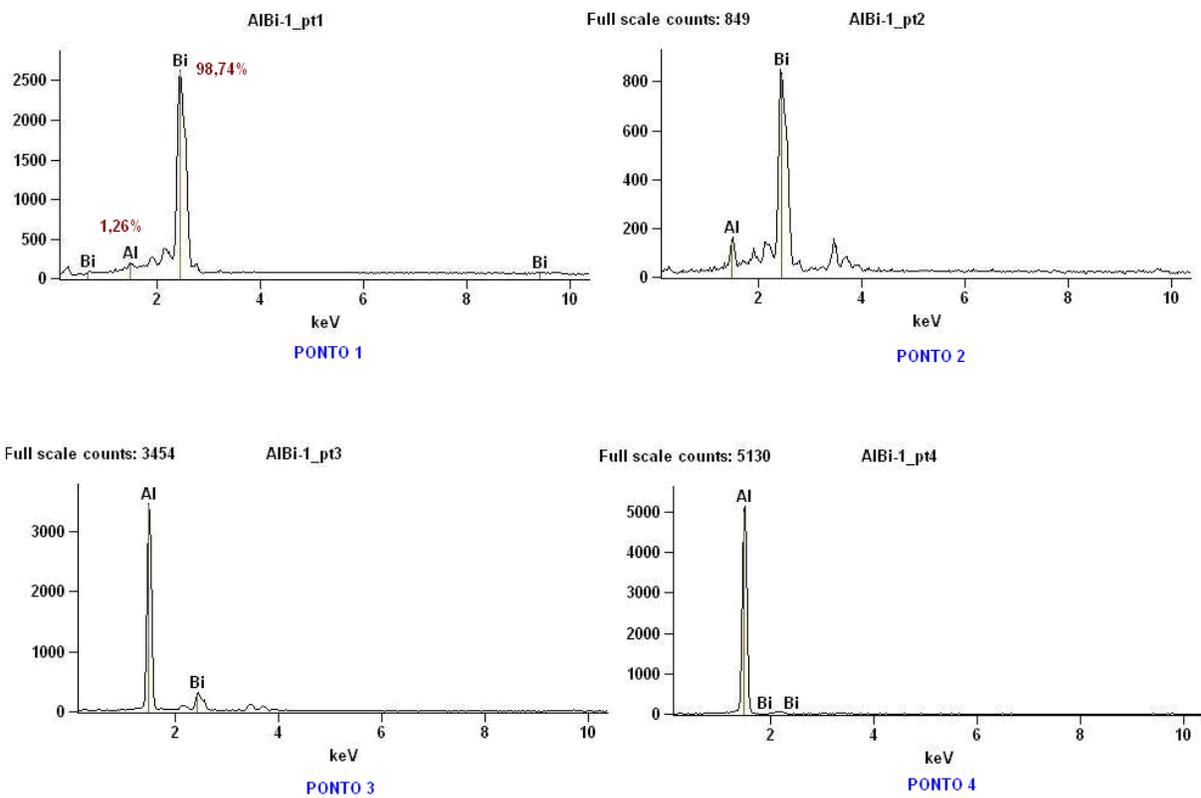


Figura 4.20. Difratogramas dos pontos 1, 2, 3 e 4 da amostra da Figura 4.17.

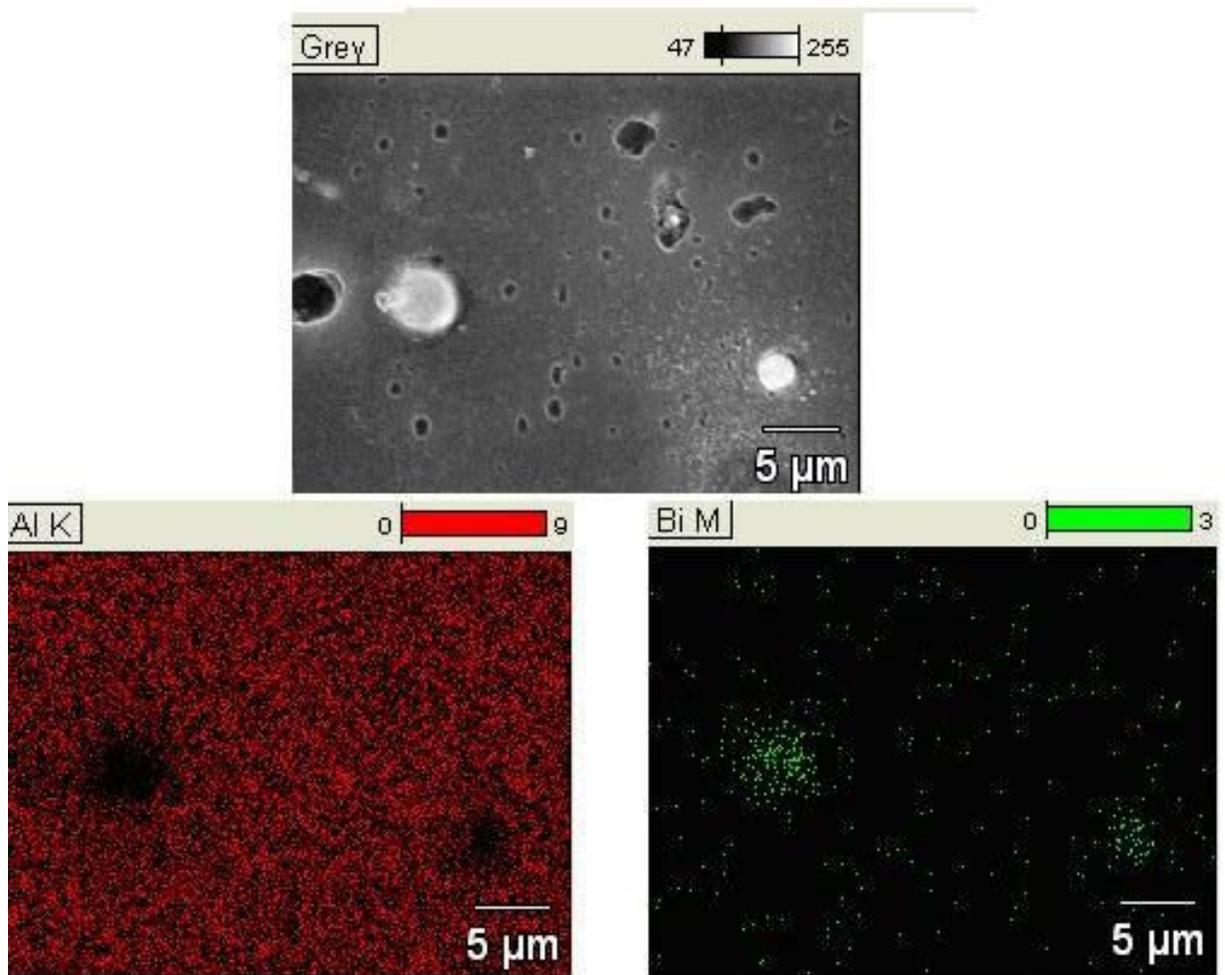


Figura 4.21. Varredura de campo de composição realizada utilizando-se o método EDS.

Analisando-se as Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, observa-se, por exemplo, que o ponto 1 da Figura 4.20, é constituído de bismuto quase puro (98,74%). Como a “gota” de Bi possui dimensões muito pequenas (próximas da resolução mínima da microsonda EDS), resíduos de Al da vizinhança estão presentes na composição (1,26%), conforme o primeiro difratograma da Figura 4.20. O mesmo acontece com os pontos 2, 3 e 4. A Figura 4.21 apresenta uma varredura em que primeiramente, para a amostra analisada, verifica-se a existência de alumínio (vermelho) e em seguida a existência de bismuto (verde).

4.1.5 Correlações entre as Variáveis Térmicas de Solidificação e os Parâmetros Microestruturais

4.1.5.1 Estruturas Monotéticas

O molde refrigerado a água impõe valores mais altos de taxas de resfriamento próximo 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). Essa influência se traduz no crescimento da liga monotética Al-3,2%Bi, com menores espaçamentos interfásicos e menores partículas de bismuto próximos à base e maiores próximos ao topo do lingote.

Os gráficos das Figuras 4.22, e 4.23 apresentam os valores médios dos espaçamentos interfásicos medidos para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada nos dispositivos vertical ascendente e descendente. 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. Uma mesma lei representa os crescimentos em função da posição para a liga analisada.

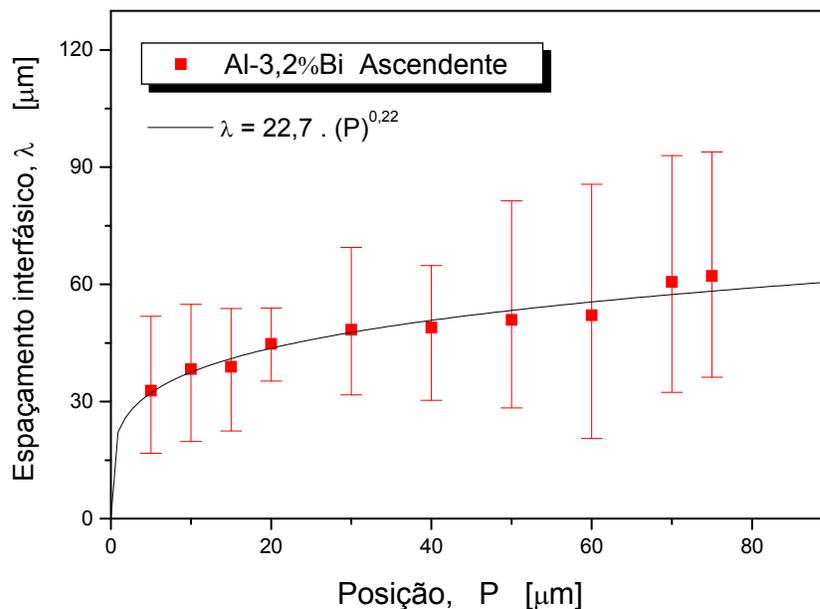


Figura 4.22. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

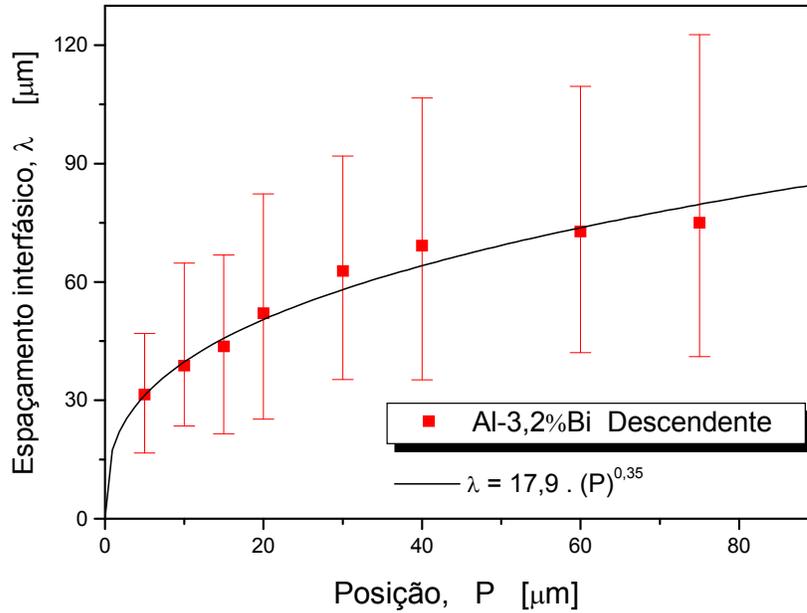


Figura 4.23. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical descendente.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam os valores médios experimentais dos espaçamentos interfásicos medidos nas microestruturas apresentadas anteriormente em função da velocidade. 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.

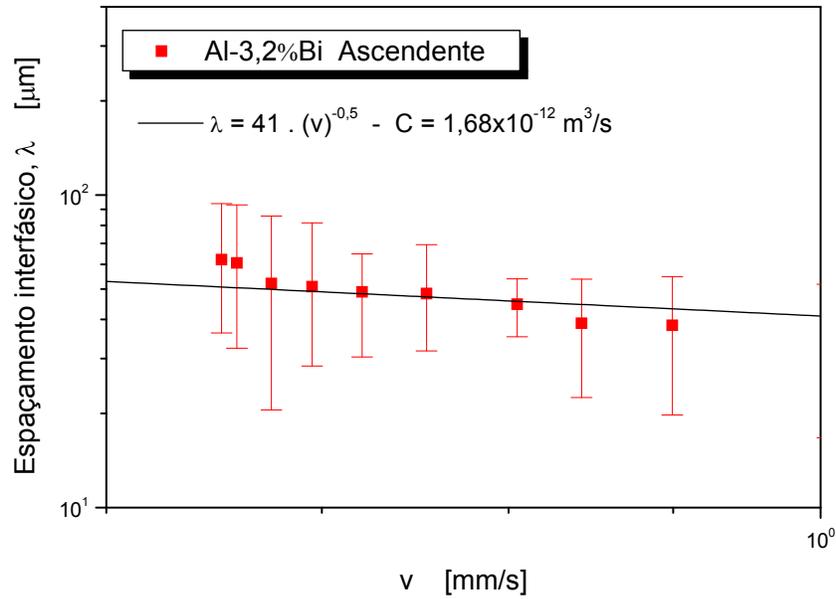


Figura 4.24. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente.

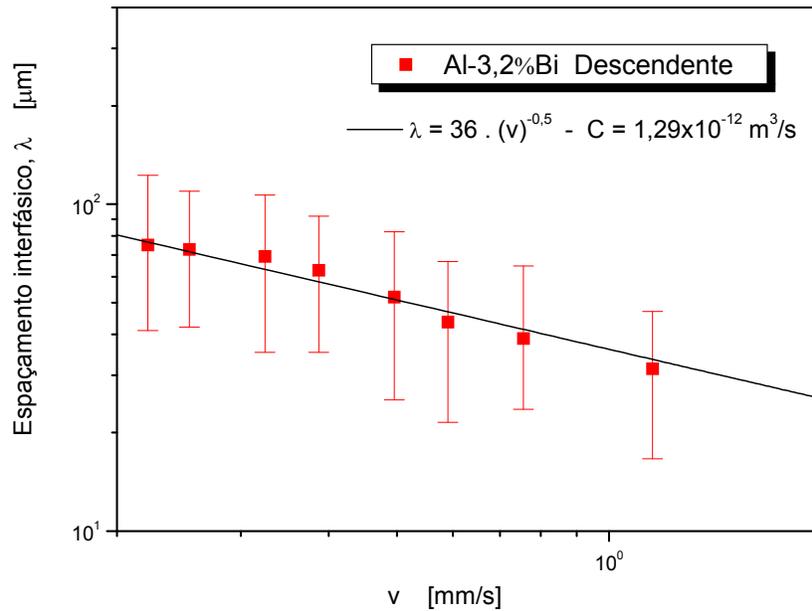


Figura 4.25. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente.

Para esses experimentos, foi encontrado um valor de C de $1,7 \times 10^{-12}$ para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente e um valor de C de $1,3 \times 10^{-12}$ para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical descendente, a fim de adaptar a

relação clássica utilizada para eutéticos: $\lambda^2 v = C$ (constante). Tais valores são maiores do que outros valores de C encontrados para crescimento monotético (Ratke e Müller, 2005; Derby et al., 1983; Yang et al., 2001; Grugel et al., 1981), conforme mostra a Tabela 4.1. Isso pode ser explicado como uma 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 crescimento estacionário e não-estacionário de ligas monotéticas, Grugel et al. (Grugel et al., 1984) reportou que os valores de $\lambda^2 v$ 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.

Tabela 4.1. Valores de C para a lei de crescimento monotético da liga Al-Bi.

Valor de C (m^3/s)	Faixa de Velocidades ($\mu m/s$)	Condições de Fluxo de Calor	Referência
$3,4 \times 10^{-14}$	0,4 – 1,6	Estacionário	Ratke e Müller, 2005
$2,2 \times 10^{-15}$	1,1 – 7,2	Estacionário	Yang et al., 2001
$2,5 \times 10^{-14}$	< 5 $\mu m/s$	Estacionário	Grugel et al., 1981
$1,7 \times 10^{-12}$	600 - 1200	Transitório	<i>Presente Trabalho – solidificação ascendente</i>
$1,3 \times 10^{-12}$	200 – 1200	Transitório	<i>Presente Trabalho – solidificação descendente</i>

A Figura 4.26 apresenta a comparação entre os espaçamentos interfásicos obtidos para o monotético Al-3,2%Bi solidificado nas formas ascendente e descendente. Como se pode observar, as ligas analisadas, em ambos os sentidos de solidificação podem ser representadas por uma mesma lei experimental (uma média entre as outras duas leis), uma vez que as faixas de espaçamentos mínimo e máximo se confundem para ambos os casos. O comportamento dos espaçamentos interfásicos é essencialmente o mesmo para ambas as configurações, o que demonstra que as correntes convectivas induzidas na solidificação descendente são de pouca ou nenhuma influência sobre λ .

Os resultados da solidificação descendente permitiram ampliar o espectro de velocidades analisadas, validando a relação $\lambda_m \propto v^{-a}$, onde $a \approx 1/2$ (Garcia, 2001) para velocidades inferiores às obtidas na configuração ascendente.

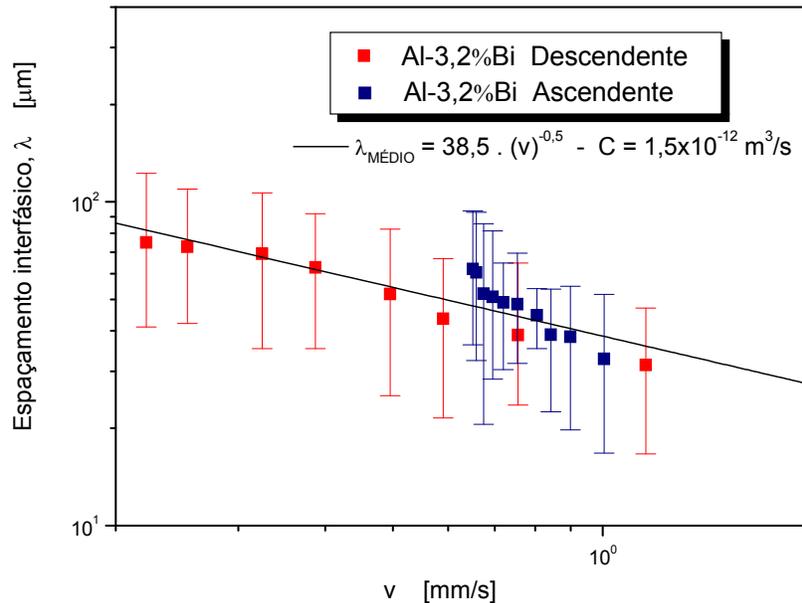


Figura 4.26. Espaçamentos interfásicos em função da velocidade de crescimento para a liga Al-3,2%Bi solidificada nas formas vertical ascendente e descendente.

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 a liga Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente em função da relação para crescimento dendrítico $\lambda \cdot v^a \cdot G^b = C$, conforme proposto por Calberg e Bergman (Calberg e Bergman, 1985). Mais uma vez, os pontos apresentam os resultados experimentais e as linhas representam um ajuste a esses pontos, com os espaçamentos sendo expressos como uma função potência da velocidade, e, para cada uma das medidas experimentais são apresentados os desvios máximo e mínimo em relação à média.

Observa-se que ao se fazer o ajuste aos pontos experimentais, encontrou-se para expoentes da lei $\lambda \cdot v^a \cdot G^b = C$, valores de $a = -1/4$ e $b = -1/8$ para essa liga. A relação proposta é válida apenas para os casos onde ocorre apenas condução térmica, portanto não pode ser utilizada para o caso da solidificação da liga monotética Al-3,2%Bi no dispositivo descendente, uma vez que

nesse ocorrem correntes convectivas e a determinação experimental de G não é válida nessas condições.

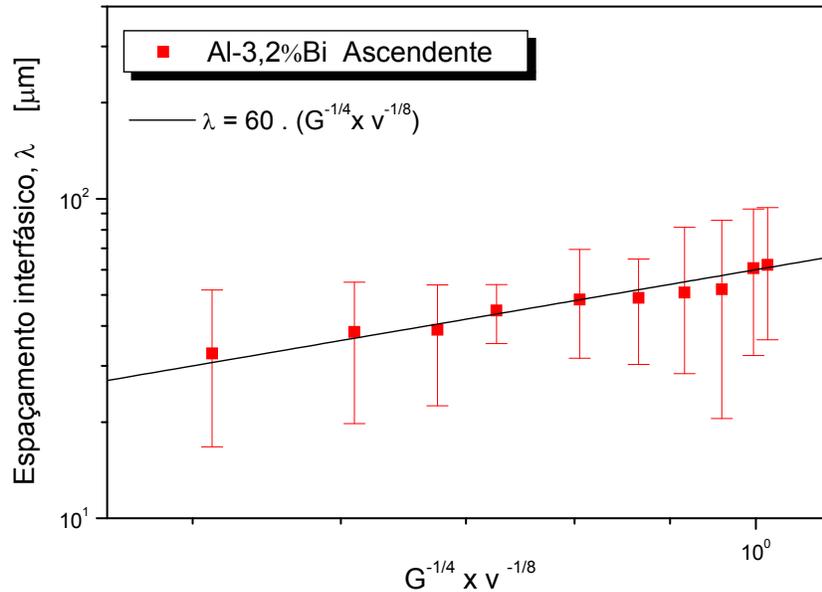


Figura 4.27. Espaçamentos interfásicos em função da relação $G^{-1/4} \times v^{-1/8}$ para a liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente.

As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam as variações experimentais dos diâmetros das partículas de Bi (d) em função da velocidade de deslocamento da frente monotética (v) para as configurações ascendente e descendente, respectivamente. Os valores de máximo e mínimo são representados pelas barras de erro inseridas nos gráficos. Funções do tipo potência caracterizam estas variações com expoentes $-1,5$ e $-0,4$ para os casos ascendente e descendente, respectivamente. Yang et al. (Yang et al., 2001) também obtiveram uma relação de dependência do tipo potência, caracterizada ao longo do lingote Al-6,5%Bi solidificado unidirecionalmente. Tais autores não apresentaram as expressões obtidas, apenas indicando a evolução na forma de potência. As instabilidades térmicas da frente de solidificação, consequência do regime transitório de extração de calor, parecem estar associadas à significativa dispersão de valores em torno dos diâmetros médios, representados pelos pontos de máximo e mínimo em ambas as Figuras 4.28 e 4.29.

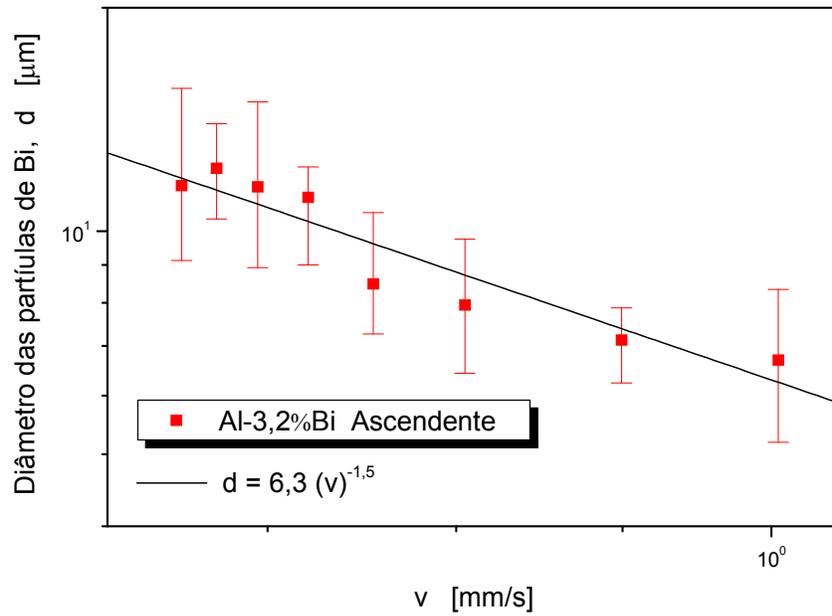


Figura 4.28. Diâmetro das partículas de bismuto versus velocidade de deslocamento da frente monotética para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical ascendente.

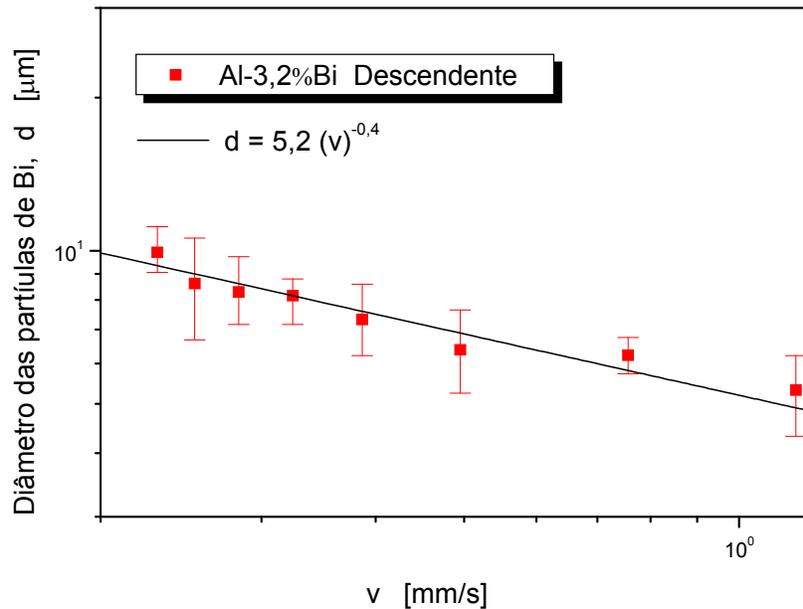


Figura 4.29. Diâmetro das partículas de bismuto versus velocidade de deslocamento da frente monotética para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente.

A Figura 4.30 apresenta uma comparação entre as variações dos diâmetros medidos para a solidificação ascendente e descendente. A sedimentação da fase L_2 (rica em Bi e mais densa que o líquido) na solidificação descendente reduz o teor de Bi na fronteira líquido/sólido diminuindo

a alimentação de Bi na etapa de crescimento e, como conseqüência, partículas de diâmetros menores são originadas comparativamente ao caso ascendente. Nesse último caso (ascendente), o Bi acumula-se na frente de solidificação, permitindo o crescimento de partículas de maior diâmetro. O esquema da Figura 4.31 apresenta uma comparação entre os modos de solidificação ascendente e descendente, enfatizando o contraste quanto à distribuição de bismuto no líquido.

A compatibilidade entre as cinéticas de avanço da frente de solidificação e da decantação das partículas ricas em Bi é de fundamental importância para a magnitude das partículas de Bi no processo de solidificação descendente, ou seja, se esses deslocamentos são de mesma ordem, a frente monotética pode englobar essas partículas antes que as mesmas atinjam a parte inferior do volume líquido, minimizando o efeito de acúmulo de soluto no fundo do lingote. A Figura 4.30 sugere que para velocidades de deslocamento da frente monotética acima de 1,2 mm/s as partículas obtidas em ambas as situações experimentais (a favor ou contra a gravidade) apresentarão dimensões bastante próximas. Nesse caso, validações experimentais adicionais fazem-se necessárias em estudos futuros.

Em condições similares de cinética de solidificação espera-se uma incidência de núcleos sólidos também similares nas solidificações ascendente e descendente. O espaçamento interfásico é medido considerando-se a distância entre centros da fase rica em bismuto, que são originadas a partir desses núcleos. Assim não é de se esperar variações significativas nos espaçamentos interfásicos nas duas configurações. Entretanto, quando se trata de diâmetro das partículas de Bi, a influência da convecção no caso descendente prejudica o crescimento induzindo menores diâmetros de partículas.

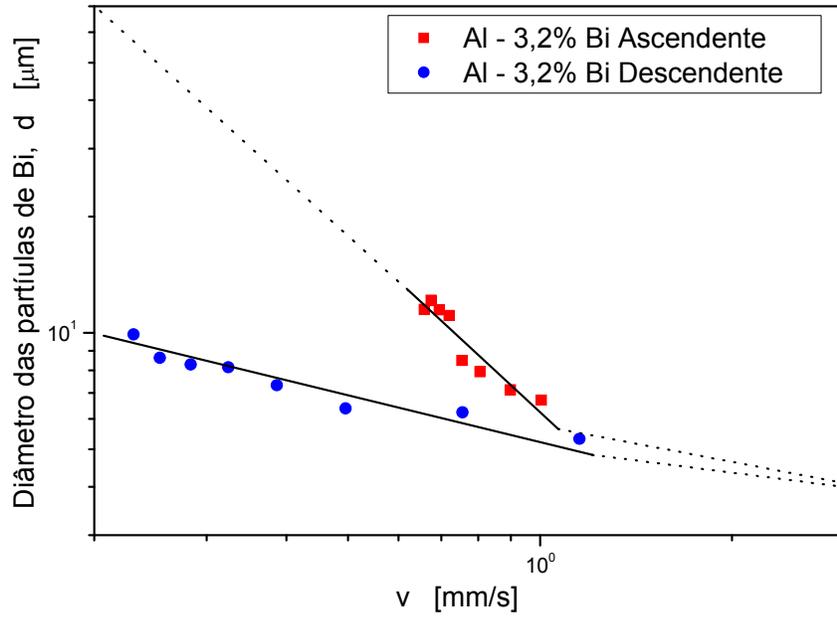


Figura 4.30. Comparação dos diâmetros de Bi medidos para ambas as configurações estudadas.

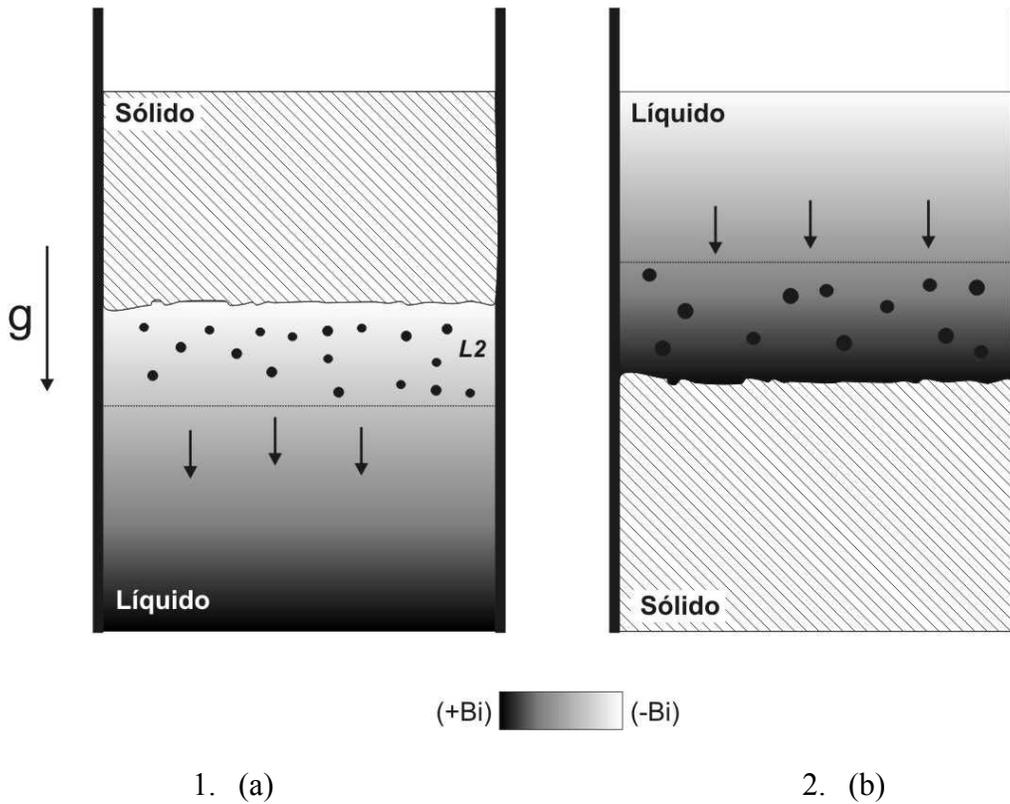


Figura 4.31. Comparação do acúmulo de bismuto no líquido para as configurações descendente e ascendente.

Contrariamente aos resultados obtidos neste trabalho, Aoi e co-autores (Aoi, 2001) reportaram que a microestrutura monotética da liga Cu-Pb não depende da direção de crescimento, sendo esta contra ou a favor da força da gravidade. Esses mesmos autores observaram também a sedimentação da fase L_2 (rica em chumbo) durante o processo de solidificação descendente da liga Cu-37,7%Pb. Por sua vez, Yang et al. (Yang et al., 2001) reportaram que tanto o espaçamento interfásico quanto o diâmetro das fibras de bismuto diminuíram em função da aplicação de um campo magnético transversal durante a solidificação da liga Al-6,5%Bi.

4.1.5.2 Estruturas Celulares

O gráfico da Figura 4.32 apresenta os valores médios dos espaçamentos celulares medidos para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada nos dispositivos vertical ascendente. Também para esta liga, os espaçamentos interfásicos aumentam com a posição (P) a partir 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. Uma mesma lei representa o crescimento em função da posição.

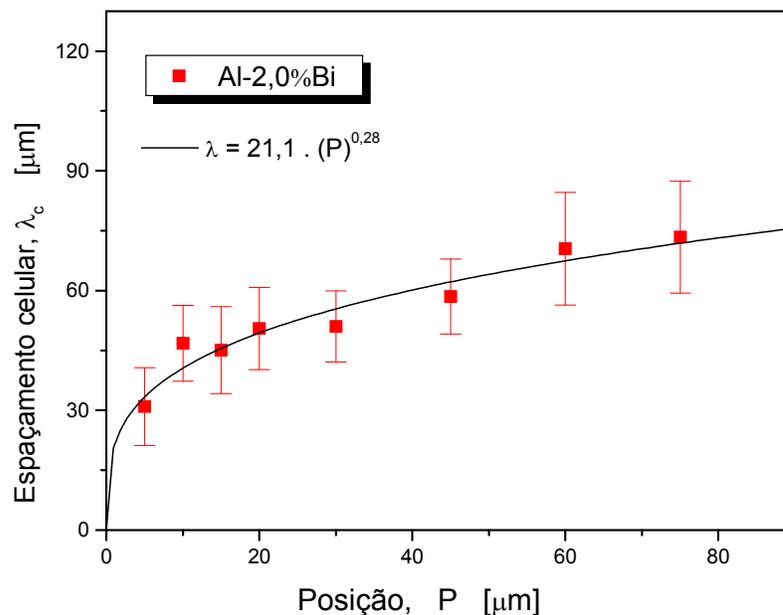


Figura 4.32. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-2,0%Bi solidificada no dispositivo unidirecional vertical ascendente.

As dependências dos espaçamentos celulares da liga Al-2,0%Bi em relação às velocidades de deslocamento da isoterma liquidus e taxas de resfriamento são visualizadas nas Figuras 4.33 e 4.34, onde são apresentados espaçamentos médios juntamente com suas variações padrão máxima e mínima. As linhas representam funções potência empíricas que ajustam os pontos experimentais. As variações do espaçamento celular com a velocidade de resfriamento e taxas de resfriamento referentes ao lingote da liga Al-2,0%Bi são caracterizados por funções potência de -0,55 e -1,1, respectivamente, os mesmos encontrados por Rocha et al. (Rocha et al., 2003), Rosa et al. (Rosa et al., 2006) e Goulart et al. (Goulart et al., 2008), referentes ao crescimento celular de ligas Sn-Pb, Pb-Sb e Al-Fe, solidificadas direcionalmente em condições de regime transitório. Isso mostra uma boa concordância com as observações de Bouchard e Kirkaldy (Bouchard e Kirkaldy, 1997), que concluíram que para condições de fluxo de calor transitório uma relação exponencial seria a melhor para gerar os resultados experimentais existentes.

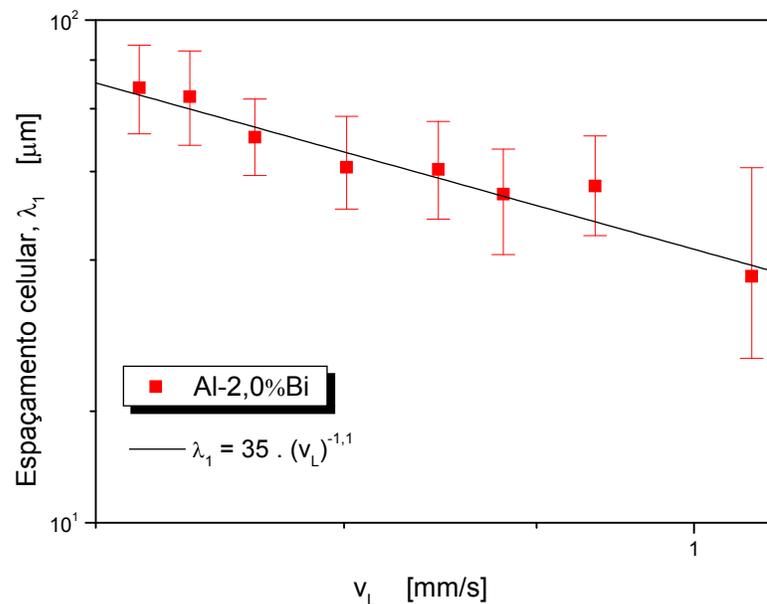


Figura 4.33. Espaçamentos celulares em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para a liga Al-2,0%Bi.

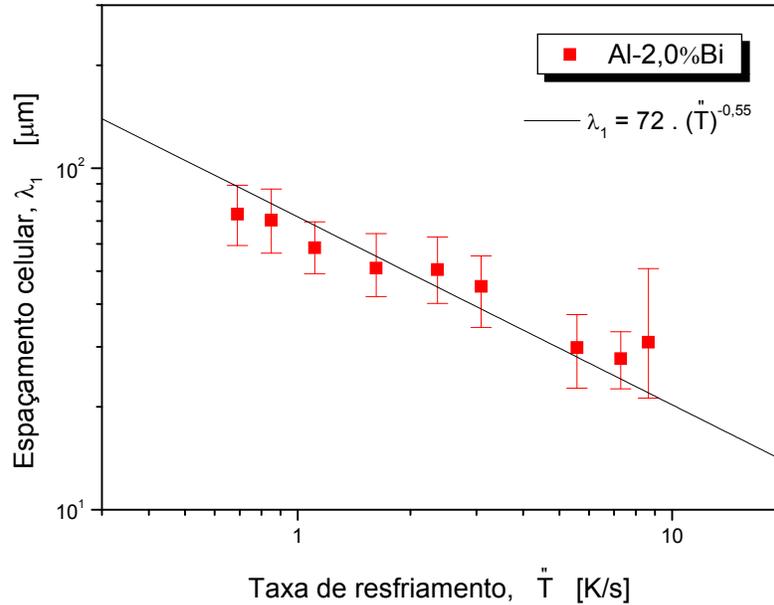


Figura 4.34. Espaçamentos celulares em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2,0%Bi.

• Comparação com os Modelos Teóricos de Crescimento

A Figura 4.35 compara os espaçamentos celulares experimentais em função da velocidade com as previsões teóricas do modelo de Hunt-Lu (Hunt e Lu, 1996). Os pontos experimentais se encontram abaixo das faixas de mínimo e máximo de valores teóricos previstos por tal modelo. Pode ser visto também que as inclinações das curvas teóricas são menores do que as observadas experimentalmente, ou seja, a diferença teórica/experimental tende a aumentar com o aumento da velocidade. Tal fato se encontra de acordo com um estudo recente conduzido por Goulart e colaboradores (Goulart, 2008), os quais realizaram experimentos de crescimento celular durante a solidificação em regime transitório para ligas hipoeutéticas Al-Fe. Nesse trabalho também foi encontrado que valores teóricos previstos pelo modelo de Hunt-Lu superestimaram os experimentais. Por outro lado, Lin et al. (Lin et al., 1999) investigaram espaçamentos celulares e dendríticos primários durante crescimento estável de ligas de alumínio, como Al-Cu, Al-Zn e Al-Mn e observaram uma excelente concordância entre os resultados experimentais e o modelo de Hunt-Lu, especialmente no caso de espaçamentos celulares.

Rocha et al. (Rocha et al., 2003) e Rosa et al. (Rosa et al., 2006) realizaram experimentos de crescimento celular durante a solidificação em regime transitório para ligas Sn-Pb e Pb-Pb, respectivamente. Para as ligas Sn-Pb, a rejeição do soluto no líquido induziu a um aumento na

densidade do líquido, inibindo a convecção na zona pastosa e nas regiões intercelulares. Para ligas Pb-Sb essa rejeição induziu a uma redução na densidade do líquido, o que causou movimento convectivo. Apesar dessas diferenças, em ambos os estudos as previsões do modelo de Hunt-Lu subestimaram os valores experimentais.

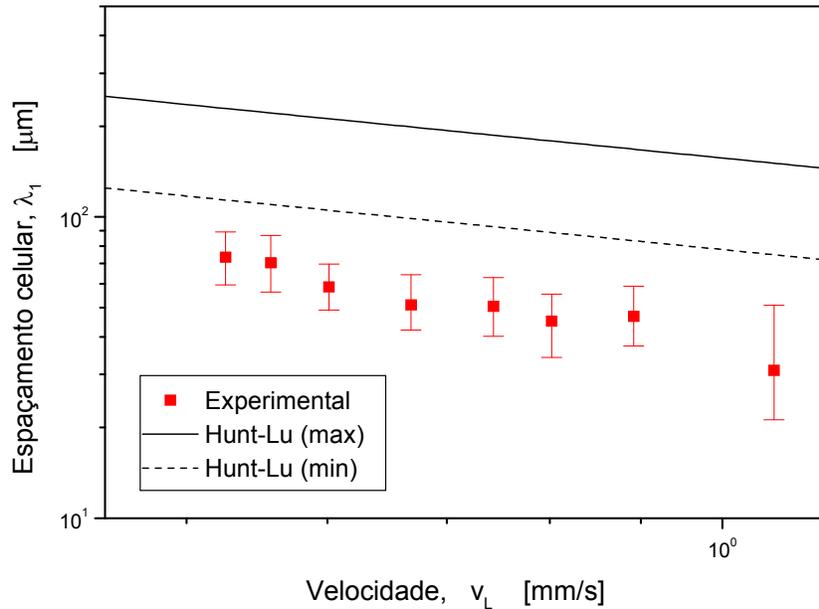


Figura 4.35. Comparação dos valores experimentais (fluxo de calor transitório) e teóricos (fluxo de calor transitório) dos espaçamentos celulares em função da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus para a liga Al-2,0%Bi.

A fim de analisar como os principais modelos teóricos de previsão de crescimento celular em regime estacionário diferem dos resultados experimentais de solidificação transitória, uma comparação foi feita na Figura 4.36. Pode-se perceber que os valores experimentais se encontram entre os cálculos realizados com o modelo de Kurz-Fisher e o de Hunt e tendem a se ajustar ao modelo de Trivedi. Goulart et al. (Goulart et al., 2008) verificou a aplicabilidade desses modelos de crescimento celular em regime estacionário em relação aos seus resultados com as ligas Al-Fe, e concluiu que o modelo de Trivedi também se aproximou mais de seus resultados experimentais.

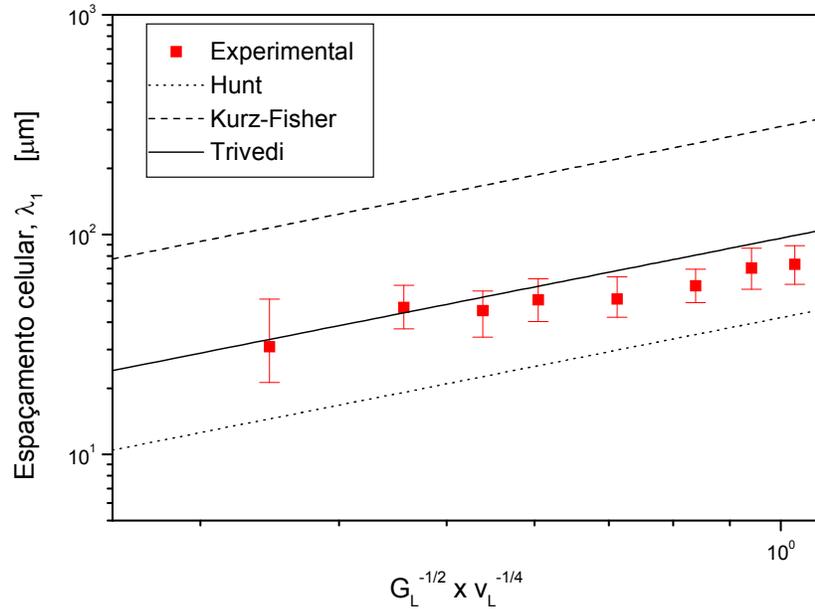


Figura 4.36. Comparação dos valores experimentais (fluxo de calor transitório) e teóricos (fluxo de calor estacionário) dos espaçamentos celulares em função da da relação $G_L^{-1/2} \times V_L^{-1/4}$ para a liga Al-2,0%Bi.

4.2 Análise da Macrossegregação do Lingote Monotético Al-Bi Solidificado na Configuração 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. No caso da solidificação descendente, a convecção natural pode afetar a distribuição final de soluto do lingote solidificado. Por essa razão, o lingote solidificado nestas condições foi microscopicamente analisado desde regiões próximas a câmara de refrigeração até o final do lingote. A Figura 4.37 mostra a influência da sedimentação de partículas de Bi no fundo do lingote produzido com a liga Al-3,2%Bi. A microestrutura revela a presença maciça da fase rica em Bi, formando grandes “bolsões” enriquecidos deste soluto.

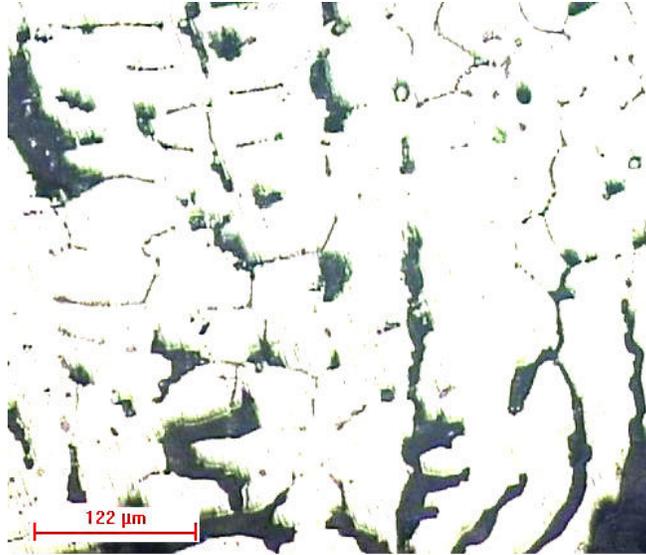


Figura 4.37. Microestrutura longitudinal de amostra do fundo do lingote (posição 150 mm) da liga Al-3,2%Bi solidificada na forma vertical descendente.

Aoi e co-autores (Aoi, 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 a parte inferior da zona líquida considerando a configuração descendente de solidificação.

Um modelo numérico de solidificação para previsão da distribuição de soluto ao longo do lingote foi utilizado nesta etapa do trabalho (Ferreira et al., 2004 A; Ferreira et al., 2004 B). Esse modelo é capaz de prever os perfis de segregação normal e inversa presentes em lingotes solidificados unidirecionalmente e leva 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.

O referido modelo incorpora propriedades termofísicas distintas para as fases sólida e líquida e é baseado na determinação do coeficiente variável de transferência de calor na interface metal/molde (h_i). Para tanto, é utilizado o método do confronto teórico experimental de perfis térmicos, que é uma forma indireta de determinação de h_i . O mesmo consiste em mapear experimentalmente as temperaturas em determinados pontos do molde e/ou do metal ao longo da solidificação e, posteriormente, confrontar os perfis de temperatura ou curvas de resfriamento

experimentais com as curvas teóricas simuladas através de um modelo numérico de solidificação, que tenha sido prévia e devidamente aferido.

O software Thermo-Calc (Sundman et al., 1995) foi utilizado para geração dos diagramas de fase e através da interface desse software com Fortran/C foram recalculados os dados gerados obtendo-se resultados mais confiáveis. Assim, as tendências não-lineares das linhas liquidus e solidus do diagrama de fases puderam ser respeitadas e levadas em consideração nos cálculos. Outras propriedades termofísicas também foram obtidas por meio de cálculos realizados no Thermo-Calc. As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam algumas das propriedades necessárias como dados de entrada para o modelo utilizado.

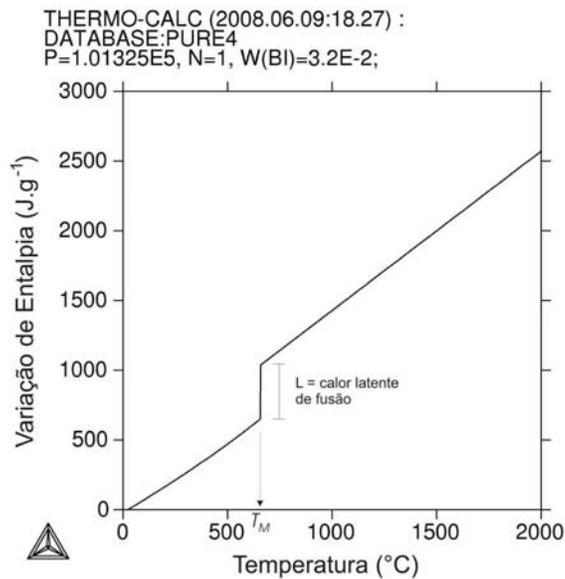


Figura 4.38. Curva entálpica da liga Al-3,2%Bi.

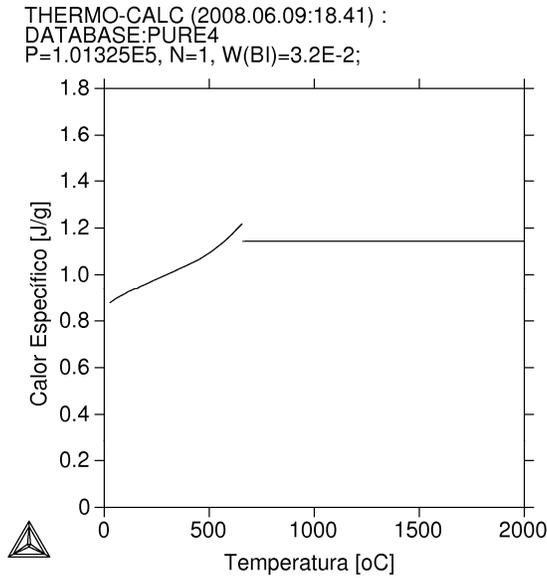


Figura 4.39. Variação do calor específico em função da temperatura para a liga Al-3,2%Bi.

O coeficiente transitório de transferência de calor, determinado por meio do confronto entre perfis térmicos teóricos e experimentais (Figura 4.40), foi utilizado como condição de contorno na interface entre a câmara de refrigeração e o metal líquido. Com isso, a distribuição de bismuto foi calculada ao longo do lingote solidificado no sentido descendente. Conforme pode ser observado com auxílio da escala de cores na Figura 4.41, prevê-se um acúmulo de soluto no fundo do lingote estudado (regiões em amarelo). Esse resultado de simulação confirma o processo de sedimentação de Bi, conforme esquematizado na Figura 4.31, considerando a condição de solidificação descendente.

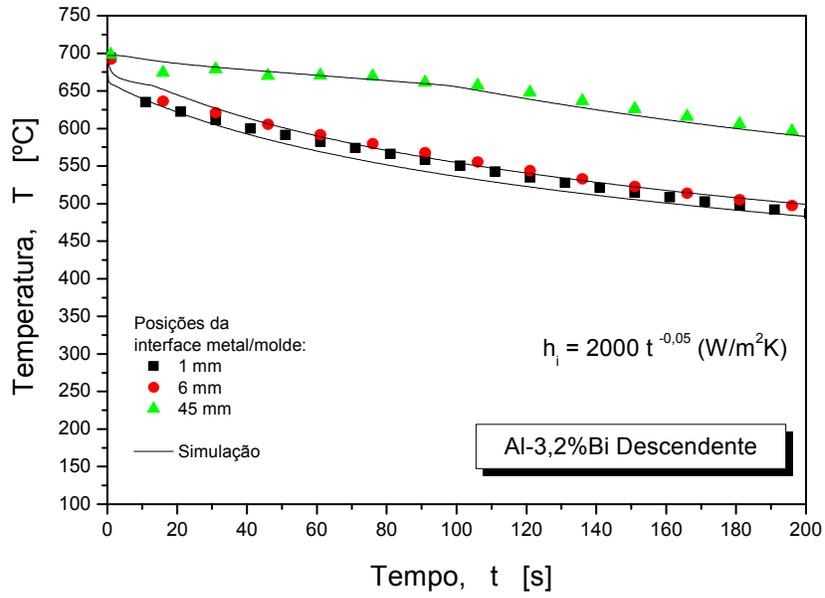


Figura 4.40. Confronto entre perfis térmicos teóricos e experimentais da solidificação descendente da liga Al-3,2%Bi.

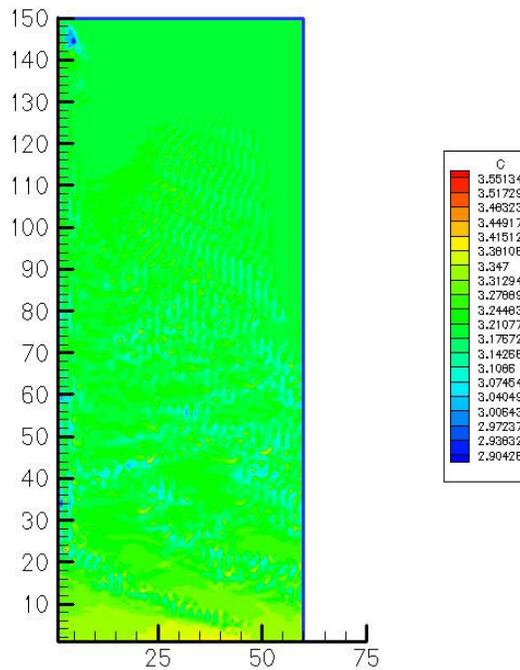


Figura 4.41. Resultado de simulação dos campos de concentração decorrentes da solidificação descendente da liga Al-3,2%Bi. A escala de cores indica as concentrações correspondentes de Bi ao longo do volume de cálculo.

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 da liga hipomonotética Al-2,0%Bi, microestruturas celulares prevaleceram ao longo de todo o lingote e nenhuma transição celular/dendrítica foi observada. Já no caso da liga Al-3,2%Bi, notou-se que a estrutura monotética de gotas ricas em bismuto foi encontrada ao longo do lingote tanto no caso da solidificação ascendente quanto descendente.

2. Para os experimentos realizados com a liga monotética Al-3,2%Bi, foi encontrado um valor de C de $1,7 \times 10^{-12}$ para a solidificação no dispositivo vertical ascendente e um valor de C de $1,3 \times 10^{-12}$ para a solidificação no dispositivo vertical descendente, a fim de adaptar a relação clássica utilizada para eutéticos: $\lambda^2 v = C$ (constante). O comportamento dos espaçamentos interfásicos é essencialmente o mesmo para ambas as configurações, o que demonstra que as correntes convectivas induzidas na solidificação descendente são de pouca ou nenhuma influência sobre λ e que faz com que ambos os sentidos possam ser representados por uma única lei experimental, $\lambda = 38,5 (v^{-0,5})$.

3. Para a liga monotética Al-3,2%Bi solidificada no dispositivo vertical ascendente, encontrou-se também uma lei experimental que incorpora o gradiente térmico além da velocidade, na forma $\lambda.v^a.G^b = C$, com valores de expoentes $a = -1/4$ e $b = -1/8$.

4. As variações experimentais dos diâmetros das partículas de Bi (d) em função da velocidade de deslocamento da frente monotética (v) para as configurações ascendente e descendente foram caracterizadas por funções do tipo potência, $d = 6,3 (v^{-1,5})$. $d = 5,2 (v^{-0,4})$, respectivamente.

5. Para o caso da solidificação descendente da liga Al-3,2%Bi, houve uma redução nas dimensões das partículas em consequência do processo de sedimentação, que favoreceu o enriquecimento de bismuto na parte inferior do volume líquido.

6. A variação dos espaçamentos celulares (caracterizados para a liga Al-2,0%Bi) em função da taxa de resfriamento e da velocidade de deslocamento da isoterma liquidus, para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi é caracterizada por expoentes experimentais de -0,55 e -1,1, respectivamente.

7. O modelo teórico proposto por Trivedi (estacionário) apresentou melhor concordância com os valores experimentais dos espaçamentos experimentais celulares em relação aos demais modelos testados para a liga hipomonotética Al-2,0%Bi. O modelo de Hunt (estacionário) subestimou os valores experimentais dos espaçamentos celulares, enquanto os modelos de Kurz-Fisher (estacionário) e Hunt-Lu (transitório) superestimaram os valores experimentais.

8. O modelo numérico de solidificação utilizado para previsão da distribuição de soluto ao longo do lingote na soldificação da liga monotética Al-3,2%Bi na condição de solidificação descendente previu um acúmulo de soluto no fundo do lingote estudado (regiões em amarelo), 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 ascendente e descendente;

2. Realização de experimentos de solidificação descendente e ascendente em ligas Al-Bi para determinação do perfil de macrosegregação ao longo do comprimento do lingote;

3. Caracterização experimental das microestruturas brutas de solidificação e quantificação de parâmetros microestruturais como, por exemplo, espaçamentos interfásicos para ligas monotéticas do sistema Al-In.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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;

ASM International, American Society for Metals, ASM Alloy Phase Diagrams Center, 2001;

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;

Bouchard, D.; Kirkaldy, J.S. Prediction of Dendrite Arm Spacings in Unsteady and Steady-State Heat Flow of Unidirectionally Solidified Binary Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28B, p. 651-663, 1997;

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;

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

Carlberg, 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.; Andrews, 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.19A, p.2847 - 2855, 1988.
- Ding, G.; Huang W.; Lin, X.; Zhou, Y. Prediction of Average Spacing for Constrained Cellular/Dendritic Growth, *Journal of Crystal Growth*, v. 177, pp. 281-288, 1997.
- Feng, J; Huang, W.D.; Lin, X.; Pan, Q.Y; Li, T.; Zhou, Y.H. Primary Cellular/Dendritic Spacing Selection of Al-Zn Alloy During Unidirectional Solidification. *Journal of Crystal Growth*, v. 197, pp. 393-395, 1999;
- 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.

- 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*. São Paulo: Editora da Unicamp, 2001, 399p;
- Goulart, P. R. *Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Ligas Hipoeutéticas Al-Si*. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2005. Dissertação (Mestrado);
- 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. *J Alloys Compd*, (2008) in press;
- Gündüz M.; Çardili, E. Directional of Aluminium-Copper Alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 327, pp. 167-185, 2002;
- Grugel, R. N.; Hellawell, A. Alloy Solidification in Systems Containing a Liquid Miscibility Gap, *Metallurgical Transactions A*, v. 12A, pp. 669-681, 1981;
- Grugel, R. N.; Lograsso, T. A.; Hellawell, A. The Solidification of Monotectic Alloys – Microstructures and Phase Spacings, *Metallurgical Transactions A*, v. 15A, pp. 1003-1012, 1984;
- Grugel, R. N.; Kim, S. Promoting Uniform Composite Growth in Directionally Solidified Hypermonotectic Alloys, *Advanced Space Research*, v. 24, n. 10, pp. 1263-1266, 1999;
- 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.; Lu, S. Z. Numerical Modeling of Cellular Array Growth: Spacing and Structure Predictions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 611-623, 1996;

- Johnston, M. H.; Parr, R. A. Growth Parameters for Aligned Microstructures in Directionally Solidified Aluminum-bismuth Monotectic. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 9, n°. 12, pp. 1825-1828, 1978;
- Kurz, W.; Fisher, J. Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing, *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 11-20, 1981;
- Kurz, W.; Fisher, J. D. *Fundamentals of Solidification*. Switzerland: Trans Tech. pp.85-90, Public., 1981/1984/1986/1989/1992;
- Lin, X.; Huang, W.; Feng, J.; Li, T.; Zhou Y.H. History-Dependent Selection Primary Cellular/Dendritic Spacing During Unidirectional Solidification In Aluminum Alloys, *Acta Materialia*, v. 47, n. 11, pp.3271-3280, 1999;
- 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, n. 4435, pp. 1073-1075, 1979.
- 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.
- 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.

- O'Dell, S. P.; Ding G. I. and Tewari, S. N. Cell/Dendrite Distribution Directionally Solidified Hypoeutectic Pb-Sb Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 30A, pp. 2159-2165, 1999.
- 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, n.C, p.703 - 709, 2003.
- Peres, M. D.; Siqueira, C. A.; Garcia, A. Macrostructural and Microstructural Development in Al-Si Alloys Directionally Solidified Under Unsteady-State Conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 381, pp. 168-181, 2004;
- 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*, v. 31A, pp.3167-3178, 2000.
- 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, *Advanced Space Research*, v. 16, n. 7, pp. 185-190, 1995;
- 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, O. F. L. 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. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2003. Tese (Doutorado);
- Rocha, O. F. 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, n.1-2, p.59 - 69, 2003C.
- Rosa, D. M. Caracterização da Microestrutura Dendrítica na Solidificação Vertical Descendente de Ligas Al-Cu. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2004. Dissertação (Mestrado);
- 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, D. M. Estruturas Celulares, Transição Celular/Dendrítica e Estruturas Dendríticas na Solidificação Unidirecional Transitória. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2007. Tese (Doutorado);
- Spinelli, J. E. Influência da Convecção no Líquido nas Variáveis Térmicas e Estruturais na Solidificação Descendente de Ligas Sn-Pb. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2005. Tese (Doutorado);
- Stöcker, C.; Ratke, L. A New Jackson-Hunt Model for Monotectic Composite Growth, *Journal of Crystal Growth*, v. 203, pp. 582-593, 1999.

- Sturz, L.; Zimmermann, G.; Mathes, M.; Rex, S.; Kauerauf, B. Analysis of Diffusive Cellular Patterns in Directional Solidification of Bulk Samples. *Metallurgical and Materials Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 35A, p. 239-246, 2004.
- Sundman, B.; Chen, Q. ThermoCalc, STT Foundation (Foundation of Computational Thermodynamics), Stockholm, Sweden, 1995.
- Tiedje, N.; Hansen P. N. And Pedersen A. S. Modeling of Primary and Secondary Dendrites in a Cu-6 wt pct Sn Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 27A, pp. 4084-4093, 1996.
- 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.
- Trivedi, R. Interdendritic Spacings. A Comparison of Theory and Experiment, *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 15A, n. 6, pp. 977-982, 1984;
- Trivedi, R.; Liu S.; Mazumder P.; Simsek, E. Microstructure Development in the Directionally Solidified Al-4.0 wt% Cu Alloy System, *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 2, pp. 309-320, 2001.
- Wan, X.; Han Q. And Hunt J. D. Different Growth Regimes During Directional Dendritic Growth, *Acta Materials*, v.45, n.10, pp. 3975-3979, 1997.
- 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, *Jorunal 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;

Yu, L.; Ding, G. L.; Reye, J.; Ojha, S. N.; Tewari, S. N. Cellular/Dendritic Array Morphology During Directional Solidification of Pb-5.8 wt Pct Sb alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.30A, pp.2463-2471, 1999.

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.