



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
CENTRO TECNOLÓGICO  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO  
DE POROSIDADE, MICROSSEGREGAÇÃO  
E PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE EM  
LIGA BINÁRIA Al-1%Fe E SUA RELAÇÃO  
COM AS VARIÁVEIS DE SOLIDIFICAÇÃO**

UNIVERSIDADE  
FEDERAL  
FLUMINENSE

**ALUNO: BRUNO SILVA DANTAS  
ORIENTADOR: Prof. Dr. ALEXANDRE FURTADO  
FERREIRA**

**Volta Redonda  
2022**

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA**  
**REDONDA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**METALÚRGICA**

**Bruno Silva Dantas**

**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DE**  
**POROSIDADE, MICROSSEGREGAÇÃO E PARTÍCULAS DE SEGUNDA**  
**FASE EM LIGA BINÁRIA Al-1%Fe E SUA RELAÇÃO COM AS VARIÁVEIS**  
**DE SOLIDIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

**Orientador:** Alexandre Furtado Ferreira.

**Volta Redonda**  
**2022**

**Bruno Silva Dantas**

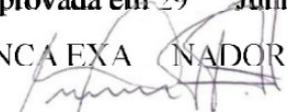
**ANÁLISE EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DE POROSIDADE,  
MICROSSEGREGAÇÃO E PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE EM LIGA  
BINÁRIA Al-1%Fe E SUA RELAÇÃO COM AS VARIÁVEIS DE  
SOLIDIFICAÇÃO**

Dissertação de Mestrado  
apresentada ao Programa de Pós-  
graduação em Engenharia  
Metalúrgica da Universidade Federal  
Fluminense, como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

Dissertação aprovada em 29 Junho 2022.

BANCA EXA MINADORA

  
\_\_\_\_\_  
**Alexandre Furtado Ferreira**

Universidade Federal Fluminense



\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Wesley Luiz da Silva**

Universidade Federal Fluminense



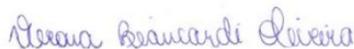
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Fábio José Bento Brum**

Universidade Federal Fluminense



\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Ingrid Meirelles Salvino Tomaszewski**

FATEC



\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Verona Biancardi Oliveira**

UERJ

Volta Redonda

2022

## RESUMO

As ligas de Al-Fe vêm sendo empregadas nos últimos anos em aplicações de cunho estrutural, na indústria automotiva e aeroespacial, sendo materiais de baixo custo, possuindo uma densidade baixa, em torno de  $5,5 \text{ g/cm}^3$ , e boa condutividade elétrica atrelados a uma excelente resistência à corrosão em atmosferas oxidantes e sulfetantes. Possuí excelentes propriedades mecânicas e estabilidade química mesmo em altas temperaturas. Os estudos preliminares validam os efeitos das variáveis térmicas envolvidas no processo de solidificação como: a velocidade da solidificação ( $V_L$ ), gradiente térmico sólido/líquido ( $G_L$ ), taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ) tem relevância no controle da solidificação e por sua vez geram impacto direto na microestrutura do material. O objetivo do presente trabalho foi correlacionar das variáveis térmicas da liga Al-1%Fe, sob condições transientes de extração de calor, com os dados obtidos de porosidade, microsegregação e de espaçamento celular. Foram retiradas amostras das posições (5, 10, 15, 20, 35, 45, 60 e 85)mm do lingote da liga em questão, confeccionado em regime de solidificação unidirecional vertical ascendente. A análise da microestrutura comprovou a existência de uma morfologia celular por toda a extensão do lingote. A quantificação dos poros foi realizada por meio do software ImageJ acompanhado da técnica de tomografia percebendo um aumento gradativo conforme há o avanço da posição bem como do espaçamento celular. Pertinente à microsegregação, esta foi realizada por meio da técnica MEV/EDS o qual fora realizada a varredura entre os centros de grãos gerando um perfil crescente de concentração. Adicionalmente identificação de fases foi realizada em duas etapas a primeira realizou a varredura dos elementos em diversos pontos das amostras como forma de quantificar os elementos existentes. A técnica do DRX fez a varredura de toda à área das amostras por meio de emissões de feixes de raios-X que então apontaram, neste regime de solidificação adotado as fases de Al, Fe,  $Al_2O_3$ ,  $Al_3Fe$  ao longo da estrutura do material.

**Palavras-chave:** Liga Al-1%Fe; Porosidade; Partículas de segunda fase; Microsegregação; Variáveis Térmicas.

## ABSTRACT

Al-Fe alloys have been used in recent years in structural applications in the automotive and aerospace industry, being low cost materials, having a low density, around  $5.5 \text{ g/cm}^3$ , and good electrical conductivity linked to excellent corrosion resistance in oxidizing and sulfidic atmospheres. It has excellent mechanical properties and chemical stability even at high temperatures. Preliminary studies validate the effects of the thermal variables involved in the solidification process, such as: solidification velocity ( $V_L$ ), solid/liquid thermal gradient ( $G_L$ ), cooling rate ( $\dot{T}$ ) has relevance in the control of solidification and in turn generate direct impact on the microstructure of the material. The objective of this work was to correlate the thermal variables of the Al-1%Fe alloy, under transient heat extraction conditions, with the data obtained from porosity, microsegregation and cell spacing and phases. Samples were taken from the positions (5, 10, 15, 20, 35, 45, 60 and 85)mm from the ingot of the alloy in question, made in an ascending vertical unidirectional solidification regime. Microstructure analysis confirmed the existence of a cellular morphology throughout the length of the ingot. Pore quantification was performed using the ImageJ software accompanied by the tomography technique, perceiving a gradual increase as position as well as cell spacing advances. Pertinent to microsegregation, this was performed using the SEM/EDS technique, which was performed by scanning between the grain centers, thus generating an increasing concentration profile. Additionally, phase identification was performed in two stages, the first performed the scanning of the elements at several points of the samples as a way to quantify the existing elements. The DRX technique scanned the entire sample area by means of X-ray beam emissions, which then pointed out, in this solidification regime adopted the phases of Al, Fe,  $Al_2O_3$ ,  $Al_3Fe$  along the material structure.

**Keywords:** Al-1%Fe alloy, porosity, second phase particles, microsegregation, thermal variables.

## LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

Símbolo / Abreviatura	Descrição	Unidade
$\Gamma$	Coeficiente de Gibbs-Thompson	m.K
$\Delta t$	Diferença dos tempos	s
$\Delta T$	Diferença das temperaturas	°C
$\Delta T_0$	Intervalo de solidificação de equilíbrio	°C
$\varepsilon$	Emissividade	adimensional
$\lambda_c$	Espaçamento Celular	$\mu\text{m}$
$\lambda_1$	Espaçamento dendrítico primário	$\mu\text{m}$
$\lambda_2$	Espaçamento dendrítico secundário	$\mu\text{m}$
$\lambda_3$	Espaçamento dendrítico terciário	$\mu\text{m}$
$\mu\text{m}$	Micrometro, unidade métrica	$\mu\text{m}$
$C_0$	Concentração inicial	%peso
CFC	Cúbico de Face Centrada	adimensional
$C_s$	Concentração de soluto no sólido formado	% em peso
$C_{sm}$	concentração máxima de soluto no sólido em equilíbrio	% em peso
$D_L$	Difusividade do soluto no líquido	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$D_S$	Difusividade do soluto no sólido	$\text{m}^2.\text{s}$
EDS	Espectroscopia de Energia dispersiva	adimensional
$f_E$	Fração de eutético	% em peso
$f_S$	Fração sólida	% em peso
G	Gradiente térmico	°C/m
$\varepsilon$	Alongamento de engenharia	adimensional
Go $\varepsilon$	Parâmetro característico	$\cong 600 \times 6 \text{k/cm}$
$G_L$	Gradiente de Temperatura <i>liquidus</i>	°C/mm
$h_i$	Coeficiente de transferência de calor metal/molde	$\text{W/m}^2 \text{ K}$
hg	Coeficiente global de transferência de calor	$\text{W/m}^2 \text{ K}$
$K_{eq}$	Coeficiente de partição em equilíbrio	adimensional
$K_{ef}$	Coeficiente de partição efetivo	adimensional

L	Comprimento do elemento de referência	$\mu\text{m}$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura	Adimensional
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão	Adimensional
min	Minuto, unidade de tempo	min
$m_L$	Coefficiente de inclinação da linha <i>liquidus</i>	$^{\circ}\text{C}/\%\text{peso}$
MO	Microscopia Ótica	Adimensional
P	Posição	m
t	Tempo	s
$T_f$	Temperatura de fusão	$^{\circ}\text{C}$
$T_L$	Temperatura <i>liquidus</i>	$^{\circ}\text{C}$
$t_f$	Tempo local de solidificação	s
$T_s$	Temperatura <i>solidus</i>	$^{\circ}\text{C}$
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento	$^{\circ}\text{C}/\text{s}$
$V_L$	Velocidade da Solidificação	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases Al-Fe (Karttner e Burton,1993).....	22
Figura 2 - A micrografia mostra uma liga Al- 1,5%Fe cuja superfície foi refundida por laser. A parte inferior constitui as células da material base (KEONG, 1979).....	23
Figura 3 – Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (GARCIA, 2007). .....	25
Figura 4 - Curva de resfriamento lento (a) metal puro e (b) solução sólida (OLIVEIRA, 2018). .....	26
Figura 5 - Etapas da solidificação de metais (LAMAT, 2015). .....	27
Figura 6 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (FARIA, 2015). .....	29
Figura 7 - Sistema de solidificação unidirecional vertical ascendente (GOULART, 2010). .....	30
Figura 8 - Determinação das temperaturas liquidus e solidus. (a) Utilizando o Diagrama de fases e (b) Utilizando análise experimental. (DIAS FILHO et al., 2015). .....	31
Figura 9 - Curvas de resfriamento Curva posição x Tempo (DIAS FILHO et al., 2015). .....	32
Figura 10 - Velocidade de solidificação, $V_L$ (mm/s) (GOULART, 2010; DIAS FILHO et al., 2015). .....	33
Figura 11 - Taxa de resfriamento, ( $^{\circ}\text{C} / \text{s}$ ) (GOULART, 2010; DIAS FILHO et al., 2015). .....	33
Figura 12 - Gradiente térmico, $GL$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) (DIAS FILHO, 2015). .....	34
Figura 13 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação. (GOULART, 2010). .....	35
Figura 14 - a) Microestrutura do alumínio comercialmente puro (Oliveira,2009) e; b) Microestrutura da liga binária de Al-Fe (GOULART, 2010). .....	35
Figura 15 - Esquema representativo dos espaçamentos (a) interdendríticas (b) celulares (ROSA, et al., 2006;SILVA, 2008). .....	36
Figura 16 - Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumida por Hunt (1979). .....	37
Figura 17 - Esquema de crescimento dendrítico apontando as direções do movimento de soluto (GARCIA, 2007). .....	39
Figura 18 - Esquema de formação positiva e negativa de segregação quando há variação de velocidade (STEFANESCU, 2009). .....	39
Figura 19 - Microsegregação para elementos de lenta e rápida difusão (OHNO et al.,2015). .....	41
Figura 20 - Relação entre a segregação e a velocidade de convecção (LIU et al.,2014). .....	42
Figura 21 - Efeito da supersaturação sobre a microsegregação (TANG e XUE, 2009). .....	42
Figura 22 - Representação esquemática da microsegregação e evolução da fração sólida na zona pastosa, adaptado de Kurz, (1984). .....	44
Figura 23 - Perfil de concentração de soluto no final da solidificação para mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido (GARCIA, 2007). .....	47
Figura 24 - Representação do comprimento do elemento de volume da estrutura celular, adaptado de Kurz, ( KURZ, 1984). .....	49
Figura 25 - Estrutura esquemática da deformação heterogênea na região de interface entre matriz e partículas grosseiras (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004, modificado). .....	51
Figura 26 - Porosidade no alumínio em diferentes proporções (SOUZA, 2015). .....	52
Figura 27 - Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendríticas primárias (branco), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinza) e (c) microporos (preto) (ATWOOD,1999). .....	53
Figura 28 - Desenho esquemático da nucleação de poro entre braços dendríticos secundários. No detalhe, a nucleação e o crescimento deste e, em primeiro plano, seu desprendimento (BOEIRA, 2009). .....	54
Figura 29 - Solubilidade de hidrogênio em alumínio (MARTINS, 2008). .....	55
Figura 30 - Microporosidades formadas pela interconexão das plaquetas de fase $\beta$ - $Al_5FeSi$ (MALAVAZI 2013). .....	56

Figura 31 - Diagrama de gás e contração apresentando a relação entre pressão do gás, tensão hidrostática devida à contração e núcleos, na nucleação e crescimento dos poros (Adaptado de Campbell 2003).	61
Figura 32 - Morfologias dos três diferentes tipos de poros sendo, (a) gás, (b) combinação gás e contração e (c) contração (Gruzleski 1990).	62
Figura 33 - Efeito do hidrogênio na quantidade de microporos para três tempos locais de solidificação em liga A356. Note-se que a porcentagem de porosidade aumenta com a quantidade de hidrogênio e com o tempo local de solidificação (Adaptado de TYNELIUS, 1993).	64
Figura 34 -Organograma de execução de procedimentos.	66
Figura 35 - Posição dos termopares na lingoteira vista lateral (GARÇÃO, 2018).	67
Figura 36 - Posição dos termopares na lingoteira vista do topo (GARÇÃO, 2018).	68
Figura 37 - Representação esquemática da obtenção das amostras para análise. (a) corte para a macroestrutura; (b) Corte para microestrutura (GARÇÃO, 2018).	69
Figura 38 - Representação dos caminhos para medir os perfis de concentração de soluto, adaptado de Martorano (1998).	71
Figura 39 - Representação do caminho utilizado para realização das microanálises de microsegregação da liga Al-1%Fe.	72
Figura 40 - Pontos analisados pela microssonda para a obtenção de concentração da liga (A) Al-1%Fe e esquema (B) Al-1%Fe. (MEZA, 2012).	73
Figura 41 - Análise de EDS mostrando o caminho da varredura (a) e os valores pontuais para a posição de fração sólida 0,2(b).	73
Figura 42 - Exemplo de tabela do MEV de valores das concentrações obtidas em cada ponto do caminho escolhido para as ligas Al-Fe (MEZA, 2012).	74
Figura 43 - Interface de aquisição de imagem no software.	76
Figura 44 - Conforme a interface marca-se process em seguida Binary e Make Binary.	77
Figura 45 - Alteração dos tons da micrografia a evidenciando em tons mais escuros.	78
Figura 46 - Procedimento de Análise das Partículas da Micrografia.	79
Figura 47 - Parâmetros do Analyze Particles.	80
Figura 48 - Representação para medidas dos espaçamentos celulares por meio do método do triângulo.	81
Figura 49 - a) imagem original e seu histograma apresentando apenas um pico; b) imagem com o contraste melhorado, mostrando 3 regiões distintas representando cada uma das fases (MARCOMINI et al., 2011).	82
Figura 50 - Difratômetro de Raios-X marca SHIMADZU.	83
Figura 51 - Curva de Resfriamento Lento.	84
Figura 52 - Perfil térmico Al-1%Fe.	85
Figura 53 - Posição versus Tempo.	87
Figura 54 - Velocidade de solidificação em função do tempo.	88
Figura 55 - Velocidade de solidificação (VL) versus posição (P).	89
Figura 56 - Taxa de Resfriamento versus posição.	90
Figura 57 - Gradiente térmico em função da Posição.	91
Figura 58 - Microestruturas celulares obtidas para a liga binária de Al-1%Fe com um aumento de 500x.	94
Figura 59 - Espaçamentos celulares em função da posição.	95
Figura 60 - Gráficos de: Espaçamento versus (a) taxa de resfriamento; (b) velocidade de solidificação e; (c) gradiente térmico.	97
Figura 61 - Porosidade encontrada na liga binária de Al-1%Fe amplificação de 500x por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura.	98
Figura 62 - Micrografia da amostra da posição 10 e 85mm em ampliação x500 obtida podendo acompanhar .	99
Figura 63 - Porosidade ao longo da posição.	100
Figura 64 - Gráfico de Porosidade versus (a) Taxa de Resfriamento, (b) Velocidade de Solidificação e (c) Gradiente Térmico.	102
Figura 65 -Aumento do volume da porosidade por contração nas posições 5mm( esquerda) e 85mm (direita).	103

Figura 66 - Representação do Coeficiente de Distribuição Efetivo frente a velocidade de solidificação. ....	104
Figura 67 - Microsegração de Fe – Liga Al-1%Fe.....	105
Figura 68 – Concentração de soluto em função da fração sólida entre os dados experimentais e o $k_{ef}$ . ....	106
Figura 69 – Comparação de dados entre o $k_{ef}$ e $k_{eq}$ . ....	107
Figura 70 – (a) A esquerda temos a amostra em 60mm numa ampliação de 500x e a direita (b) temos a amostra em 60mm numa ampliação de 2000x. ....	108
Figura 71 – Partículas intermetálicas em forma de agulha. ....	109
Figura 72 – Difractogramas da amostra da liga Al-1%Fe gerada por meio da técnica de DRX. ....	111

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 Principais propriedades do alumínio no estado recozido (DAVIS, 1990 e HATCH, 1984). .....	20
Tabela 2 - Procedimentos metalográficos para análise estrutural (GOULART,2010; ROHDE,2010; VANDER VOORT, 1984). .....	70
Tabela 3 – Posição versus tempo local de solidificação.....	86
Tabela 4– Porosidade(%) versus Posição (mm).....	99
Tabela 5 - Parâmetros utilizados nas condições de coleta de dados para análise DRX.....	110

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
1.1 Motivação.....	17
1.2 Objetivos .....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Ligas de Alumínio .....	19
2.1.1 Características Gerais .....	19
2.1.2 Propriedades e Aplicações do Alumínio da Série 1XXX .....	19
2.1.3 O Processo de Solidificação .....	25
2.2 Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente.....	29
2.2.1 Determinação da Curva de Resfriamento Lento.....	31
2.2.2 Tempo de Passagem da Isoterma <i>Liquidus</i> (t).....	32
2.2.3 Velocidade de Solidificação, $V_L$ (mm/s).....	32
2.2.4 Taxa de Resfriamento, $\dot{T}$ (°C/s).....	33
2.2.5 Gradiente Térmico, $G_L$ (°C/mm).....	34
2.3 Caracterização Microestrutural.....	34
2.4 Modelos de Crescimento da Microestrutura.....	36
2.5 O Fenômeno da Segregação .....	38
2.5.1 Microsegregação .....	40
2.5.2 Modelos de Microsegregação.....	44
2.6 Partículas de Segunda Fase .....	49
2.7 Porosidade .....	51
2.7.1 Microporosidade .....	57
3.1 Equipamentos e Procedimentos .....	67
3.2 Preparo das Amostras.....	69
3.3 Análise Microestrutural .....	70
3.4 Medição da Microsegregação .....	70
3.6 Determinação do Espaçamento Celular .....	81
3.6 Identificação de Fases da Liga Al-1%Fe.....	82
4 RESULTADOS .....	84
4.1 Curva de Resfriamento Lento.....	84
4.2 Curva de Resfriamento Forçado da Liga Binária Al-1%Fe .....	85
4.3 Tempo de Passagem da Isoterma <i>Liquidus</i> .....	87
4.4 Velocidade da Solidificação, $V_L$ (mm/s) .....	88
4.5 Determinação da Taxa de Resfriamento, $\dot{T}$ (°C/s) .....	90

4.6 Gradiente térmico, $G_L$ (°C/mm) .....	91
4.2 Microestrutura da liga binária de Al-1%Fe .....	92
4.3 Porosidade ao Longo do Lingote .....	97
4.4 Análise da Microsegregação .....	104
4.5 Identificação de Fases por Microscopia Eletrônica de Varredura .....	108
5 CONCLUSÃO .....	112
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	113

## 1 INTRODUÇÃO

O alumínio é um metal encontrado em vários produtos no nosso cotidiano, tais como aviões, barcos, automóveis bem como em objetos menores como latas de bebida e panelas. É encontrado facilmente na natureza e o terceiro elemento com mais abundância na crosta terrestre.

Na indústria global o consumo de alumínio é da ordem de 57 milhões de toneladas, sendo que 70% desta produção estão divididas na China, Rússia e Canadá, sendo dividido nos segmentos de embalagem (25%), transporte (22%), construção civil (20%), de acordo com os dados do World Metal Statistics (2006).

Conforme a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) o Brasil conta como a terceira maior reserva de bauxita do mundo tendo o minério ótimas qualidades, representando 2,5% das vendas externas brasileiras (ABAL, 2017). No ano de 2018 houve uma queda de produção nacional do alumínio primário somando um total de 659 mil toneladas, queda está em torno de 17% quando comparada a 2017 que veio a produzir 801,7 mil toneladas. Esta queda ocorre diante do impacto do preço da energia elétrica e em função das condições macroeconômicas e mercadológicas desfavoráveis desde 2016 (CBA, 2018).

Diversas são as aplicações do alumínio, sendo utilizados vastamente na constituição de carrocerias, na indústria de haletados para radiadores ou por exemplo em processos de estampagem incremental. Possui alta resistência a corrosão, sendo ainda um material dúctil, resistente e com baixo peso específico (DALEFFE, 2008; ABAL, 2017).

A fusão dos metais e sua solidificação compreendem estágios relevantes no alcance de tipos distintos de materiais utilizados no cotidiano. A compreensão da solidificação dos materiais especificamente de metais e ligas tem como meta não só buscar melhores características de aplicação, mas também a análise, correção e prevenção de patologias que vem a aparecer durante o processo de solidificação nos sistemas metal/molde.

Vários são os estudos já realizados que concluem que o controle das variáveis térmicas durante a solidificação define as características e microestruturas do produto em seu estágio final. A primeira etapa deste processo é a temperatura inicial do metal utilizado e os mecanismos de dispersão de energia térmica. Relevante complementar que o molde não só traz o formato do material, mas também atua como um meio de absorção de calor e sua transferência de calor, sendo este molde contribuinte para a mudança do

estado de agregação. A alteração dos procedimentos produtivos, como variáveis térmicas, mecanismos de transferência de calor, processo de solidificação possuem vínculo direto com o arranjo microestrutural final (GARÇÃO, 2018)

Garcia (2007) expõe que os pontos principais para um correto controle da solidificação são: velocidade da solidificação ( $V_L$ ), gradiente térmico ( $G_L$ ), concentração ( $C_o$ ), redistribuição de soluto e taxa de resfriamento ( $\dot{T}$ ). Como já mencionado estas ponderações estão vinculadas com a microestrutura que irá ser encontrada e que pode ser avaliada conforme a aplicação de técnicas de metalografia (GOULART, 2005; GARCIA, 2007; GOULART, 2010; DIAS FILHO et.at., 2015; ARANGO, 2016 e FERREIRA, 2017).

A microestrutura típica de um metal são mescladas entre dendríticas e celulares. Possuindo espaçamentos entre as ramificações próximas, permitindo assim a análise quantitativa da estrutura. Sabe-se que microestruturas com tamanhos reduzidos contribuem com uma distribuição homogênea dos segregados, bem como de inclusões e poros que não foram completamente eliminados durante a etapa de solidificação (GOULART, 2010).

Pesquisas já realizadas concluíram que os espaçamentos celulares e dendríticos reduzem conforme há o aumento da velocidade de solidificação e da taxa de resfriamento (HUNT, 1979; HUNT e LU 1996; BOUCHARD e KIRKALDY, 1997), uma vez que essas condições sejam favorecidas, contribuem para obtenção de produtos com melhor resistência mecânica.

É importante a compreensão das variáveis térmicas e sua correlação com as variações da microestrutura que elas acarretam, uma vez que, estão diretamente vinculadas às características finais do produto (KIRKALDY e BOUCHARD, 1997).

Entender a magnitude das variáveis térmicas transitórias e sua correlação com as variações microestruturais é fundamental uma vez que tem direta relação com as características finais do produto (KIRKALDY E BOUCHARD, 1997). Dos estudos disponíveis na literatura sobre as ligas hipoeutéticas de Al-Fe destacam-se:

Moreira et al. (2008) determinou os efeitos de adições de percentuais de ferro no alumínio eletrocondutor [Al-EC], no que tange a formação da macroestrutura, assim como o tamanho das células, e sua interferência na condutividade elétrica do material. Foi utilizado liga Al-0,05%Cu-0,11%Fe sendo posteriormente alterada para teores de Fe (0,40;0,80;1,10 e 1,60) %. As ligas foram preparadas fundidas em um cadinho de carbetto de silício, num forno tipo mufla e vazadas em um molde no formato “U”. Foram

utilizados para verificar a temperatura de vazamento termopares do tipo “k”. Destaca-se entre os resultados encontrados que as ligas com os teores de Fe possuem um percentual inferior a 0,8% possuem melhor condutividade elétrica e que o maior tamanho celular foi identificado na liga Al-0,05%Cu-0,11%Fe0,80%.

Goulart (2010) realizou a solidificação de ligas hipoeutéticas de Al-Fe as solidificando de forma unidirecional vertical ascendente em situações transitórias de fluxo de extração de calor. Com o objetivo de avaliar a micro/macroestrutura e propriedades mecânicas através de correlações com as variáveis térmicas de solidificação, como por exemplo, velocidades de solidificação e taxa de resfriamento. A fim de também investigar a natureza dos intermetálicos Al-Fe existentes na microestrutura, foram realizadas análises nas ligas produzidas por meio da difração de Raios-X e por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi observado que as estruturas celulares predominaram em todas as ligas Al-Fe estudadas. Os espaçamentos celulares mensurados ao longo da dimensão dos fundidos foram correlacionados com os resultados obtidos nos ensaios de tração. Pode-se concluir, a partir do trabalho de Goulart (2010), que o limite de resistência à tração, o limite de escoamento e o alongamento específico cresceram conforme ocorria o decréscimo do espaçamento celular, por outro lado, o alongamento específico reduziu com o aumento do teor de Fe da liga.

Bertoni et al. (2015) estudaram a liga Al-1,5%Fe que foi tratada por meio da refusão superficial à laser (RSL) para aprimorar suas características superficiais, tais como: redução da rugosidade, aumento da dureza e aumento da resistência à corrosão. A identificação dessa liga e das fases presentes foi realizada pelo difratograma de raios-X com um ângulo de incidência rasante (DRXIR) tendo como função a profundidade. A superfície tratada teve sua caracterização microestrutural realizada por MEV, MO e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Os dados descobertos foram a identificação de fases simples e metaestáveis, como o AlN,  $Al_{2,144}O_3$ , e o  $Al_2O_3$ , numa camada variável de (0,6 a 7,8)  $\mu\text{m}$ , como efeito da alta velocidade de resfriamento e do tratamento de RSL ter sido feito em atmosfera não controlada e sem gás de proteção.

Garção (2018) desenvolveu um estudo em caráter experimental em que foi determinado as variáveis térmicas na solidificação do alumínio comercialmente puro (AA1050) e da liga binária Al-1%Fe, em condições transientes à extração de calor, objetivando comparar o efeito da adição de Fe no desenvolvimento macro/microestrutural e propriedades mecânicas. As referidas variáveis térmicas vieram a serem determinadas de forma experimental utilizando perfis de temperatura em todo o lingote durante um

processo de solidificação unidirecional ascendente. Amostras foram retiradas de pontos distintos do lingote, concluindo que o Al-1%Fe apresentou uma microestrutura do tipo celular. Quanto as variáveis térmicas, a adição de Fe no Al-puro trouxe uma majoração de 2,5% na velocidade de solidificação, que procedeu a uma redução de cerca de, 28% na taxa de resfriamento e gradiente térmico. Sobre às propriedades mecânicas, a adição de 1% de Fe gerou em 9% de crescimento no limite de resistência à tração, 38% de crescimento na microdureza e uma queda em 20% do alongamento total, quando relacionada com o alumínio comercialmente puro. Isso veio a ocorrer devido à adição de Fe ao material puro que gerou um decréscimo no tamanho das células e consequentemente a diminuição dos espaçamentos celulares.

Moreira (2017) estudou um método de quantificação de porosidade em ligas de alumínio fundidas, utilizando o software LEICA LAS EZ V4.8 para análise de imagem. Foram geradas 16 amostras utilizando a liga de alumínio composta por 92,4% de Al, 7% de Si e 0,6% de Mg, que possui níveis de porosidade distintos. Transcorrida a preparação metalográfica, foram gerados 10 campos microestruturais aleatórios em cada uma das 16 amostras, sendo então realizada a quantificação de porosidade por meio do software mencionado acima. Como forma de validar o método apresentado, veio a ser realizada uma análise de profundidade em cada uma das amostras concluindo que os valores obtidos eram similares aos do primeiro método, apresentando um erro de 5%.

Este trabalho tem como diferencial o desenvolvimento de perfis de microsegregação, quantitativo de porosidade e partículas de segunda fase na liga binária Al-1%Fe confrontados com os dados das variáveis térmicas (taxa de resfriamento, gradiente térmico, tempo local de solidificação e velocidade de solidificação) já conhecidas do material.

## **1.1 Motivação**

Durante o processo de solidificação há a formação de defeitos cristalinos, estes comuns a qualquer tipo de estrutura e que variam em sua quantidade de acordo com o tipo de material, tais como a formação de precipitados e poros.

Diante do baixo custo de aquisição tanto do ferro como do alumínio estes são utilizados em diversas aplicações na indústria, seja na área de bens de consumo como na indústria alimentícia, produzindo assim desde folhas para proteção de alimentos até chapas para usos diversos. A adição do elemento ferro gera uma liga com melhorias em

suas propriedades à altas temperaturas, resistência mecânica, tenacidade, plasticidade, resistência à fadiga e corrosão, quando comparada com o alumínio puro.

Tornando então interessante estudar e caracterizar este material, quanto a sua estrutura, porosidade e segregação dos elementos. Obtendo assim neste estudo o levantamento diverso de informações relevantes que podem ser utilizados pela comunidade científica e industrial.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral analisar a formação microestrutural da liga binária Al-1%Fe aprofundando por sua vez o estudo da rejeição do soluto (microsegregação), partículas de segunda fase e o desenvolvimento de porosidade correlacionados às variáveis térmicas.

Os objetivos específicos são relacionados abaixo:

- Determinação da porosidade em pontos determinados ao longo do lingote por meio da microscopia ótica atrelado ao software LEICA LAS EZ V4.8;
- Determinação das partículas de segunda fase utilizando o MEV-EDS;
- Determinar o espaçamento celular ao longo do lingote;
- Determinar os perfis de microsegregação por meio do MEV/EDS (técnica Line Scan);
- Confrontar os perfis de microsegregação gerados pelo MEV/EDS com o modelo de SCHEIL;
- Correlacionar os dados de porosidade, partículas de segunda fase e microsegregação com as variáveis térmicas de solidificação;
- Qualificar os elementos das partículas de segunda fase;
- Analisar a influência das variáveis térmicas na porosidade do material e;
- Averiguar a influência das variáveis térmicas na microsegregação da liga binária Al-Fe .

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Ligas de Alumínio**

#### **2.1.1 Características Gerais**

O alumínio é um metal não ferroso com um vasto consumo industrial em escala global, sendo o elemento mais abundante na crosta terrestre. Possui versatilidade e ótimas propriedades, assim como as suas ligas existentes, permitindo por sua vez um “n” número de aplicações comerciais, seja na indústria automobilística, aeronáutica, de construção ou de usos gerais. Podendo atender perfeitamente na utilização de produtos complexos e sustentáveis (TOTTEN, 2003).

É um elemento de alta condutividade térmica e elétrica, tendo como vantagens a sua resistência à oxidação progressiva, justificada pelos átomos da superfície que se combinam com o oxigênio da atmosfera formando uma camada de óxido protetor que impede a progressão da deterioração do material. Sua confecção atrelada a determinados tratamentos térmicos ou elementos de liga tornam o material resistente à corrosão em meios agressivos (VENTURA,2009).

Vários são os elementos de liga utilizados em conjunto com o alumínio, tais como: zinco, cobre, ferro, silício e o magnésio. Todos estes elementos, podem ser utilizados em combinações e concentrações distintas que influenciam uma microestrutura e propriedades mecânicas finais da liga gerada (SMITH, 2013). Estas ligas são divididas em dois grupos sendo estes as ligas de fundição em que os componentes são gerados por meio do vazamento e posterior solidificação e o segundo grupo as ligas de deformação plástica que são vazadas em moldes em formato de lingotes ou billets sendo conformadas posteriormente (VASUDEVAN, 2012).

#### **2.1.2 Propriedades e Aplicações do Alumínio da Série 1XXX**

A classificação dada pela Aluminium Association as ligas de alumínio são designadas por um sistema de quatro dígitos. A série 1XXX possui uma composição de no mínimo 99,00% de alumínio com naturais (DAVIS, 1993; BRESCIANI, 1997).

São ainda divididas em dois outros grupos: tratáveis termicamente, nas quais são aplicados tratamentos térmicos para aumentar sua resistência mecânica e as não tratáveis

termicamente, cujas propriedades mecânicas somente podem ser tratadas a frio. As ligas pertencentes a série 1XXX são das do tipo trabalháveis não termicamente, sendo apresentado na Tabela 1, algumas propriedades para o alumínio comercialmente puro (AA1100 - 99,00% de Al, AA1050 - 99,50% de Al e AA1070 - 99,70% de Al) e para o alumínio super puro (AA1199 - 99,995% de Al) (HATCH, 1984).

Tabela 1 Principais propriedades do alumínio no estado recozido (DAVIS, 1990 e HATCH, 1984).

Principais propriedades	Classificação do alumínio			
	AA1100	AA1050	AA1070	AA1199
Número atômico	13	13	13	13
Peso atômico	26,98	26,98	26,98	26,98
Estrutura cristalina	CFC	CFC	CFC	CFC
Parâmetro de rede (Å)	–	–	–	4,04
Ponto de fusão (°C)	657	658,4	658,9	660,24
Densidade a 20 °C da liga (g/cm <sup>3</sup> )	2,710	2,705	2,703	2,698
Condutividade elétrica a 20 °C da liga (IACS)	59,0%	61,3%	–	64,5%
Resistividade elétrica a 20 °C da liga (nΩ.m)	29,2	28,1	–	26,7
Calor específico a 20 °C da liga (J/kg.K)	904	900	–	900
Condutividade térmica a 20 °C da liga (W/m.K)	222	231	–	243
Limite de resistência a tração (MPa)	90	76	–	45
Limite de escoamento (MPa)	34	28	–	10
Alongamento (%)	35	39	–	50
Módulo de elasticidade (GPa) – (tração)	69	69	–	62
(cisalhamento)	26	25	–	25
Resistência à fadiga (MPa)	34	–	–	–
Dureza (HB)	23	–	20	15

### 2.1.2.1 Sistema Al-Fe

O ferro é comumente apontado como uma impureza nas ligas de alumínio, sendo sua solubilidade muito baixa, em torno de 0,03-0,05% de seu peso na temperatura eutética a 655°C (MONDOLFO, 1976) e uma alta solubilidade em alumínio fundido (líquido) conforme pode ser visto na Figura 1. Existente nas ligas de alumínio comerciais, mesmo nas puras, por conta da contaminação advinda do uso de ferramentas de aço utilizados na fabricação ou presentes na sucata ou em materiais usados na fusão (WANG, 1995).

Porém por vezes o ferro é somado de forma deliberada em algumas ligas de alumínio, com objetivo de melhorar as propriedades mecânicas à altas temperaturas (MONDOLFO, 1976). Nas situações de fundição em moldes de aço (Die Casting), o teor de aço é mantido em um percentual superior a 1% com objetivo de aprimorar a vida dos moldes, por meio da redução do ataque do alumínio à superfície. Também é utilizado como elementos de liga para alguns produtos especiais como chapas para estampagem profunda, folhas para proteção de alimentos, condutores elétricos e etc (ZEIGLER, 1974).

Nestas situações as características finais são modificadas de acordo como o ferro está presente no alumínio. O percentual de Fe em solução sólida advinda das condições de resfriamento é importante, uma vez que as propriedades estão diretamente vinculadas as fases precipitadas durante a solidificação (LAKNER, 1990). O percentual de Fe em solução sólida cresce com o crescimento da taxa de resfriamento e acréscimo do conteúdo de ferro nas ligas de alumínio, atenta-se, entretanto, que o ferro não excede de forma considerável a solubilidade existente em equilíbrio. Significa, portanto, que o Fe em sua grande maioria pode ser localizado nas fases intermetálicas (GRIGER, 1990).

Nas ligas binárias de Al-Fe em que o elemento ferro seja de até 40% em peso, em condições de equilíbrio de solidificação e taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ )  $\leq 0,015\%$  °C/s. O ferro presente na liga, em sua totalidade, além do seu limite de solubilidade, forma um eutético do tipo simples com a fase intermetálica estável  $Al_3Fe$  (4,5% de volume de intermetálico a aproximadamente 1,8% do peso de Fe e em torno de 652°C) de acordo como demonstrado no diagrama de equilíbrio Al-Fe da Figura 1 (TIRYAKIOGLU, 2014).

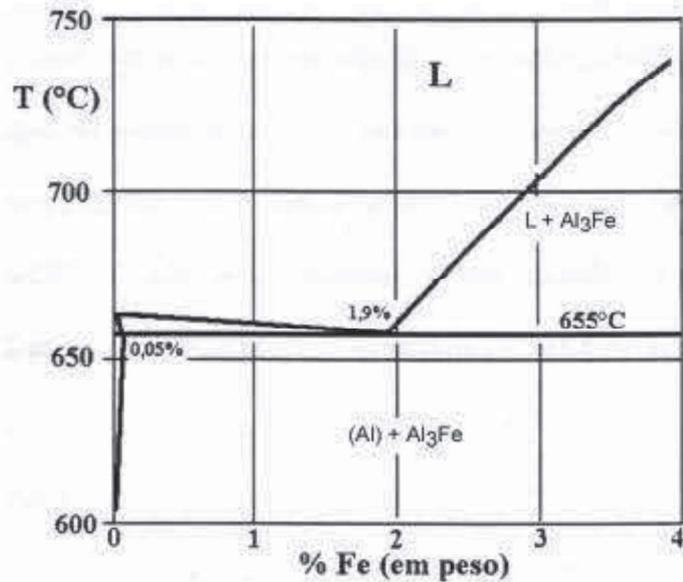


Figura 1 - Diagrama de fases Al-Fe (Karttner e Burton,1993).

Diante de um resfriamento mais intenso,  $\dot{T} > 1 \text{ } ^\circ\text{C/s}$  o eutético passa a ser substituído pelo eutético metaestável Al-Al<sub>6</sub>Fe, a 2,8% em de peso de Fe numa proporção de intermetálico de 20% em volume. Estudos (GRIGER, 1990, ALLEN, 1998, ALLEN, 2001) anteriores indicam que há ocorrência de outros três intermetálicos binários, na forma de precipitados binários interdendríticos, sendo estes: Al<sub>x</sub>Fe (x = 5,0 a 5,8), Al<sub>9</sub>Fe<sub>2</sub>, e Al<sub>m</sub>Fe ( m= 4,0 a 4,4).

Destaca-se que a solubilidade do Fe no Al em condições de equilíbrio é reduzida (0,05%) em comparação com as condições metaestáveis em que pode chegar a atingir até 8% uma vez que aplicadas elevadas taxas de resfriamento como no caso de processos de solidificação rápida (GREMAUD, 1990).

Nas condições de solidificação em que o processo ocorre sem equilíbrio, há possibilidade de existir uma ampla faixa de fase Al-Fe termodinamicamente metaestáveis, devido a possuírem valores reduzidos de super-resfriamento do que a fase Al<sub>3</sub>Fe nas etapas de nucleação e crescimento. Desta forma, em peças fundidas/lingotadas de ligas Al-Fe a soma entre a taxa de resfriamento e composição química local possibilita a obtenção de regiões com arranjos microestruturais diversos, imbuídos de fases de equilíbrio e intermetálicos metaestáveis (KEONG, 1979, AHRAVCI, 1998). Quanto aos intermetálicos, a distribuição de intermetálicos secundários ou ternários (Figura 2), possuem relação direta e crítica nas propriedades de ligas Al-Fe, inclusive na tenacidade, resistência à fadiga, resistência mecânica, plasticidade e resistência a corrosão

(HATCH,1984, WANG, 1995, ALLEN, 1998, HASENCLEVER, J, 2004, AMBAT, 2006).

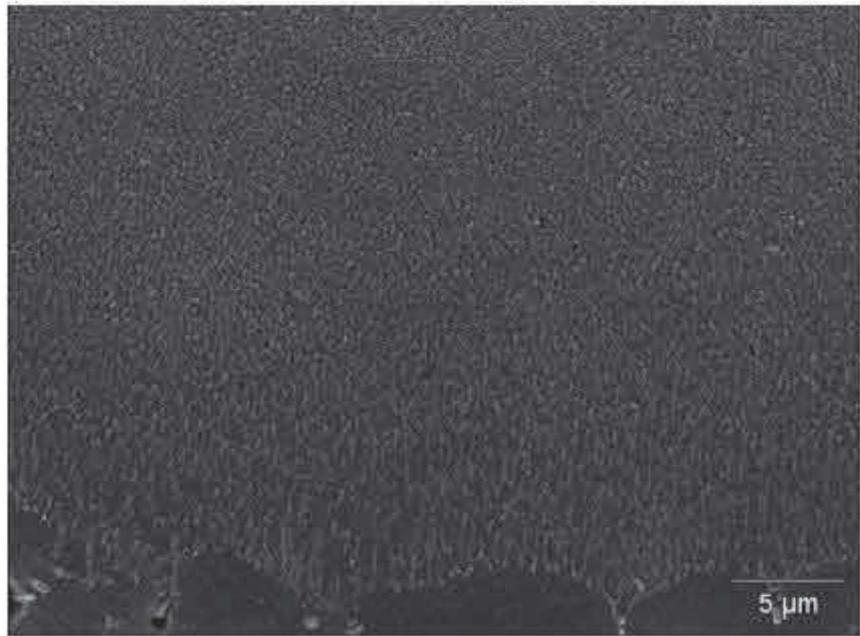


Figura 2 - A micrografia mostra uma liga Al- 1,5%Fe cuja superfície foi refundida por laser. A parte inferior constitui as células da material base (KEONG, 1979).

No caso das ligas hipereutéticas possuindo até 9% do peso em Fe, há um aumento na taxa de resfriamento o qual suprime a formação de  $Al_3Fe$  (40,7% Fe, densidade 3,896 g/cm<sup>3</sup>), que vem a ser substituída por  $Al_6Fe$  (25,6% Fe, densidade 3,45 g/cm<sup>3</sup>). Por tal motivo a conformação de ligas Al-Fe passam a ser prejudicadas quanto há partículas grosseiras de  $Al_3Fe$ , pois estas tendem a gerar trincas e conseqüentemente fissuras que reduzem a formabilidade, situação esta que não ocorre na presença de  $Al_6Fe$  finamente dispersa (MONDOLFO, 1976).

Por meio de estudos Liang et al. (1995) utilizou o processo de Bridgman em solidificação estacionária de fluxo de calor, no caso das ligas próximas de uma composição eutética, na qual uma reação eutética de equilíbrio (Al- $Al_3Fe$ ) acontece em velocidades de crescimento inferiores a 7 mm/min, enquanto situações eutéticas metaestáveis (Al- $Al_6Fe$ ) ocorrem em velocidades superiores a 7 mm/min.

Nas ligas hipereutéticas com até 9% em peso de Fe, há a supressão da formação da fase estável  $Al_3Fe$  (40,7%Fe, densidade 3,896g/cm<sup>3</sup>), devido ao aumento na taxa de resfriamento, vindo essa fase a ser substituída pela  $Al_6Fe$  (25,6%Fe, densidade 3,45g/

cm<sup>3</sup>) e por fim, com taxas de resfriamento relativamente elevadas como pode ser acompanhado em processos por refusão com laser, percebeu-se uma microestrutura constituída unicamente de dendritas de uma solução sólida de Fe em Al (fase  $\alpha$ ) com pequenos espaçamentos interdendríticos primários (GREMAUD, 1990).

Miki et al. (1975), em análises experimentais com ligas hipoeutéticas, administraram faixas de valores de taxas de resfriamento para a estabilidade dos diversos intermetálicos: Al<sub>3</sub>Fe para taxas menores que 1°C/s; Al<sub>6</sub>Fe de 1°C/s a 10°C/s e Al<sub>m</sub>Fe para taxas superiores a 10°C/s. Os estudiosos também apontam a necessidade de um aumento nas taxas de resfriamento para a estabilidade da fase metaestável conforme o teor de Fe na liga é aumentado. Resultados similares foram apontados por Young e Clyne (1981) na solidificação controlada de uma liga Al-1%Fe. Griger et al. (1990) mediram o valor de “m” do intermetálico Al<sub>m</sub>Fe e sugeriram que possa ser fixado em 4,0, ou seja Al<sub>4</sub>Fe.

Allen et al. (1998) realizaram um trabalho de revisão em que abordam a formação das fases intermetálicas na solidificação de ligas Al-Fe, onde apresentam resultados tanto de experimentos desenvolvidas em condições estacionárias de solidificação, por meio da técnica Bridgman de crescimento, quanto de trabalhos baseados em resultados principalmente obtidos no lingotamento contínuo de ligas Al-Fe, isto é, em condições de solidificação transitória. Esse trabalho de revisão destaca a presença de uma correlação entre as variáveis térmicas do processo de solidificação e a ocorrência de fases de equilíbrio ou de fases metaestáveis.

### 2.1.3 O Processo de Solidificação

A Figura 3, expõe os principais fatores e também eventos que vem a interagir no processo de solidificação de um metal, de seu estado líquido até o produto final solidificado.

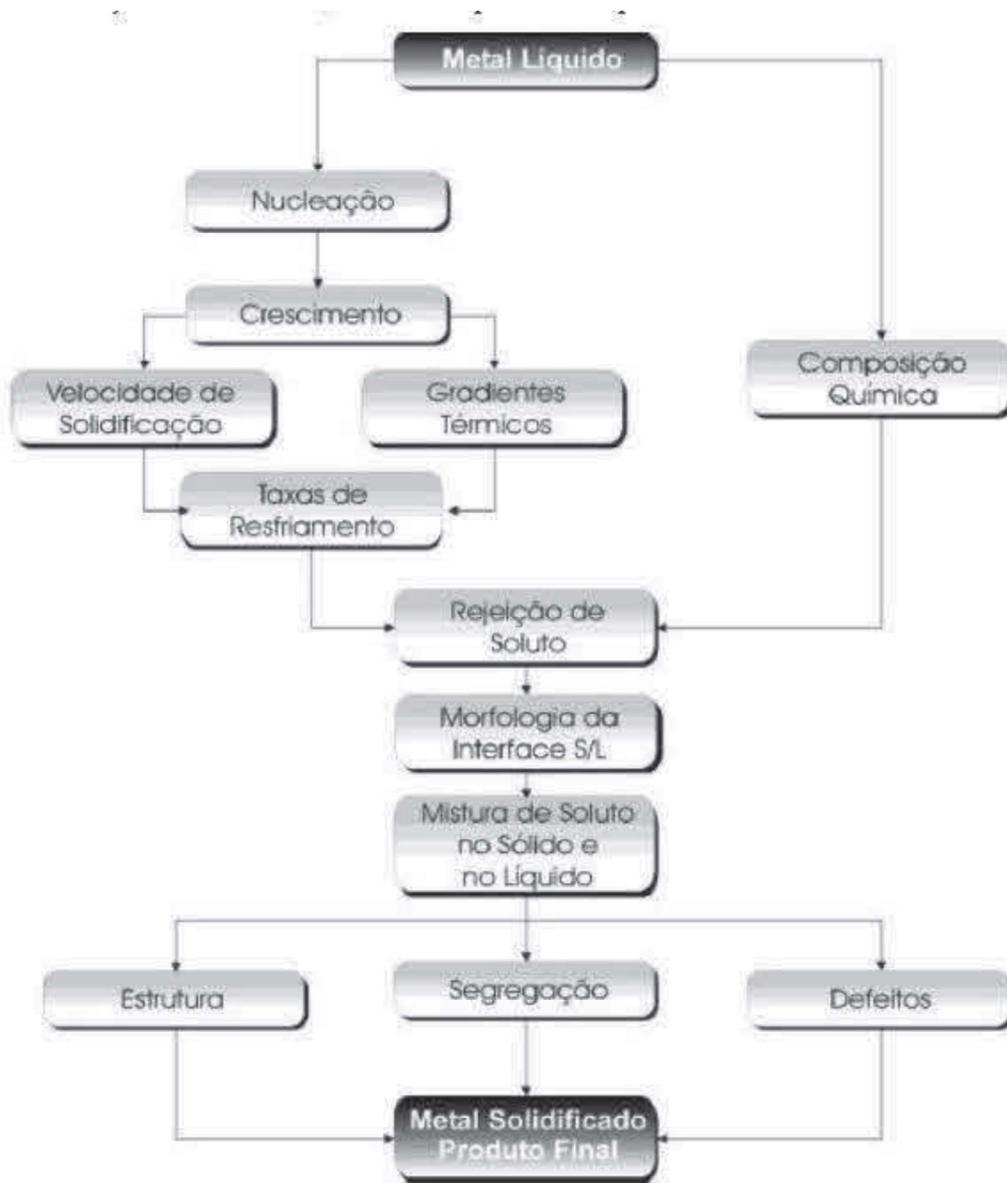


Figura 3 – Encadeamento de fatores e eventos durante a solidificação de um metal (GARCIA, 2007).

O entendimento da teoria de solidificação é de extrema importância para o planejamento dos processos de fundição e lingotamento, visto que as estruturas de

solidificação são dependentes das variáveis e parâmetros térmicos do processo de solidificação, tais como: o coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ), a velocidade de evolução da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ), os gradientes térmicos ( $G_L$ ), parâmetros como as taxas de resfriamento ( $\dot{T}$ ), e tempo local de solidificação ( $t_{sl}$ ). Essas variáveis interferem de forma direta na estrutura macro e microestrutural bruta de solidificação, ou seja, no tamanho das células, espaçamentos dendríticos ou celulares, espaçamentos lamelares ou fibrosos, das heterogeneidades de composição química, do tamanho, forma e distribuição de inclusões de porosidade formadas entre outras. De acordo com o tipo de regime de extração de calor, esses parâmetros ou variáveis podem ser fixados com apenas um deles alterando em função do tempo (regime permanente). Ou ainda, todos podem variar simultaneamente com o tempo que compreende o regime transiente (GARCIA, 2007).

O início da solidificação parte da transformação da fase líquida para a sólida, variando num momento inicial de acordo com a composição química existente no material. Materiais comercialmente puros possuem uma temperatura de fusão/solidificação ( $T_f$ ), sendo os limites acima e abaixo deste ponto determinam seu estado sólido ou líquido, conforme pode ser visto na Figura 4(a), sendo que no caso das ligas metálicas, a solidificação é determinada pelas temperaturas *liquidus* ( $T_L$ ), e *solidus* ( $T_s$ ), conforme Figura 04 (b). O material em seu estado líquido não é transformado de forma instantânea indiferente dos pontos ( $T_L$ ) e ( $T_s$ ).

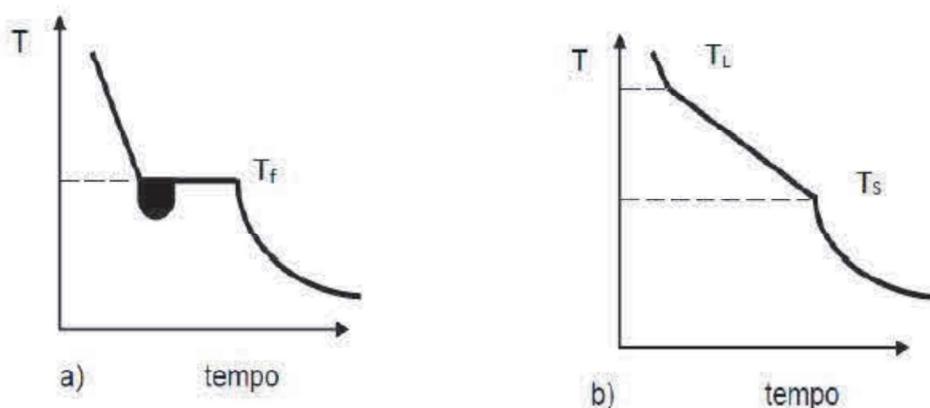


Figura 4 - Curva de resfriamento lento (a) metal puro e (b) solução sólida (OLIVEIRA, 2018).

A nucleação pode ocorrer de uma nucleação homogênea ou heterogênea. Sendo que na primeira ocorre a nucleação do material da fase sólida em um meio líquido, não

existindo intervenção ou a contribuição energética de elementos ou agentes dissemelhantes ao sistema. No segundo tipo de nucleação, heterogênea, a fase sólida tem sua nucleação também num meio líquido, porém com a contribuição energética de elementos estranhos, como impurezas, inclusões que serão estudadas mais à frente, parede do molde, inoculantes e aditivos, que correspondem aos casos mais comuns (FURTADO, 2007; GARCIA 2007).

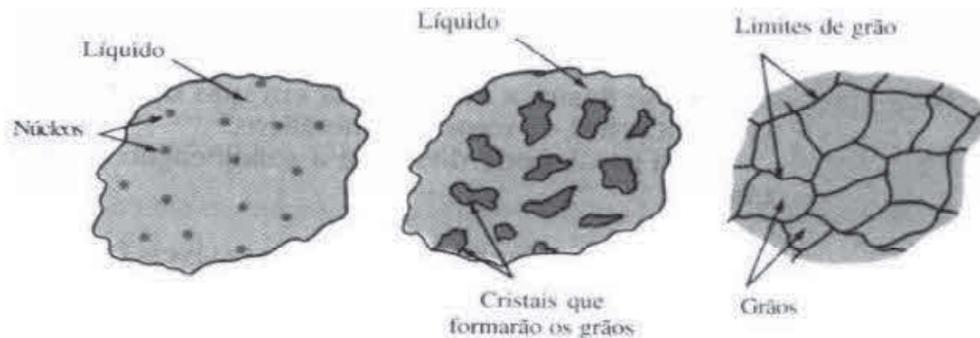


Figura 5 - Etapas da solidificação de metais (LAMAT, 2015).

Na macroestrutura é gerada uma película separadora também conhecida como gap entre o metal e o molde utilizado, ocorre em função de mecanismos associados às interações físico-químicas do metal com o molde. Ocorre desta forma uma contração do metal ao mesmo tempo em que se percebe uma expansão do molde, que cria uma resistência térmica à passagem do calor em direção ao molde. Essa situação inversa é o coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ) e sua determinação pode ocorrer por meio de diversos métodos tais como: a) cinética de solidificação unidirecional controlada; b) confronto de perfil térmico teóricos/experimentais; c) medidas de temperatura e vazão em moldes refrigerados e; d) medidas de parâmetros da microestrutura de solidificação (GARCIA, 2007). Quanto a resistência térmica na interface metal/molde possui variações conforme o tempo e no caso de moldes refrigerados tem sua representação por meio de um coeficiente global de transferência de calor ( $h_g$ ), que absorve as resistências térmicas metal/molde, da espessura do molde refrigerado e do fluido de refrigeração.

Da caracterização dos perfis transitórios, seja de  $h_i$  ou  $h_g$  durante o processo de solidificação é possível determinar as velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus* e *solidus*, dos gradientes térmicos e das taxas de resfriamento em todo o processo. Porém, é necessário não só a determinação experimental, mas também a utilização de

modelos analíticos e numéricos de solidificação, que tem sua precisão de cálculos exigida conforme o tipo de sistema metal/molde empregado.

De forma significativa o desenvolvimento dos defeitos, tanto na macroestrutura como na microestrutura tem influência direta nas características do material e no processo de solidificação, pois as propriedades do produto final são determinadas pela sua estrutura que é formada uma vez que seja transcorrida a solidificação (GARCIA, 2007).

Pertinente a caracterização da macroestrutura e da microestrutura (alvo deste trabalho), assim como da análise de segregação, a técnica de solidificação unidirecional é vastamente usada, sendo estudada nas condições estacionárias de fluxo de calor (GOULART, 2010; LI, 1997; SPITTLE; BROWN, 1995; WANG; TRIVEDI, 2011) e em regime transitório (CARVALHO et al., 2013; ROCHA; SIQUEIRA; GARCIA, 2003<sup>a</sup>, 2003<sup>b</sup>; SILVA et al., 2011).

A solidificação nas condições estacionárias de fluxo de calor,  $G_L$  e  $V_L$  são controlados e mantidos constantes durante o procedimento, como as utilizadas nas técnicas Bridgman e Stockbarger, que permitem analisar a influência de cada variável independentemente, tornando assim possível a determinação de relações quantitativas entre os aspectos da microestrutura (GOULART, 2010; JOAO DIAS FARIA, 2005).

Em relação a solidificação transitória de fluxo de calor  $G_L$  e  $V_L$  variam com o tempo e a posição dentro do metal, mas de forma interdependente ( $T = G_L$  e  $V_L$ ), que engloba boa parte dos processos industriais que tem relação a solidificação, ou seja, torna-se de suma importância a compreensão teórica e experimental do impacto que as variáveis térmicas de solidificação sobre as características da macroestrutura e da microestrutura de diversos sistemas metálicos (GOULART, 2010). Durante a correlação das variáveis com a estrutura final do material, são usados aparatos experimentais que mapeiam termicamente o processo de solidificação, neste caso unidirecional vertical ascendente (SANTOS et al., 2014).

Os principais fatores e também eventos que acontecem e interatuam enquanto ocorre a solidificação de um metal, partindo do seu estado líquido até o estado sólido, são representados na Figura 3, já apresentada anteriormente. Destaca-se que uma vez fixada a composição química da liga, a microestrutura final do material será determinada pelo progresso do processo de solidificação.

Na Figura 6 é realizada a representação das formas de transferência de calor que podem vir acontecer durante o processo de solidificação de materiais num regime transitório: condução térmica no metal e no molde, transferência newtoniana na interface metal/molde, convecção no metal líquido e na interface molde/ambiente e radiação térmica do molde para o meio ambiente (GARCIA, 2007).

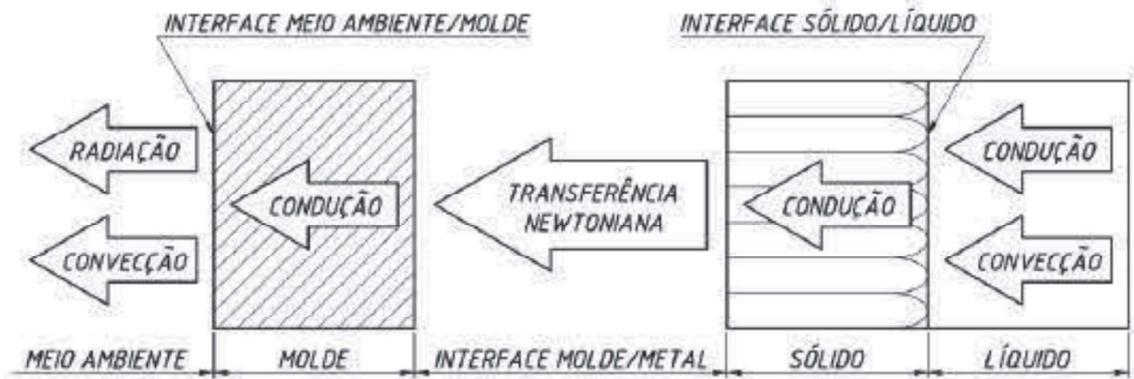


Figura 6 - Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde (FARIA, 2015).

Destaca-se que, de acordo com o molde utilizado durante o processo de lingotamento ou fundição, alguns dos modos transitórios referentes a transferência de calor podem ser ignorados durante uma análise global da energia térmica que vem a ser transferida, como no caso dos moldes refrigerados, que fazem a temperatura externa ser constante em função da circulação do fluido de refrigeração ou também no caso dos moldes refratários, como daqueles constituídos de areia que possibilitam a fundição de peças mais complexas e com um baixo custo relativo, porém não sendo bons absorventes de calor (GARCIA, 2007).

Iniciado o processo de solidificação, uma fina camada de metal solidifica-se ligado a parede do molde e conforme a solidificação avança, é gerado um espaço físico que separa o metal e o molde (*gap*). Isso ocorre devido à resistência térmica ao fluxo de calor que permeia em direção ao molde, sendo a compreensão inversa compreendida como coeficiente de transferência de calor metal/molde ( $h_i$ ).

## 2.2 Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

Pertencente aos tipos de solidificação existe a solidificação unidirecional vertical ascendente, aplicada no material Al-1%Fe aqui estudado em trabalho de dissertação

(GARÇÃO, 2018). Este tipo de solidificação acontece em condições em que o regime é transiente ao fluxo de calor aplicado, sendo utilizado um sistema de refrigeração num ponto inferior do dispositivo utilizado durante o processo que pode ser visto na Figura 7.

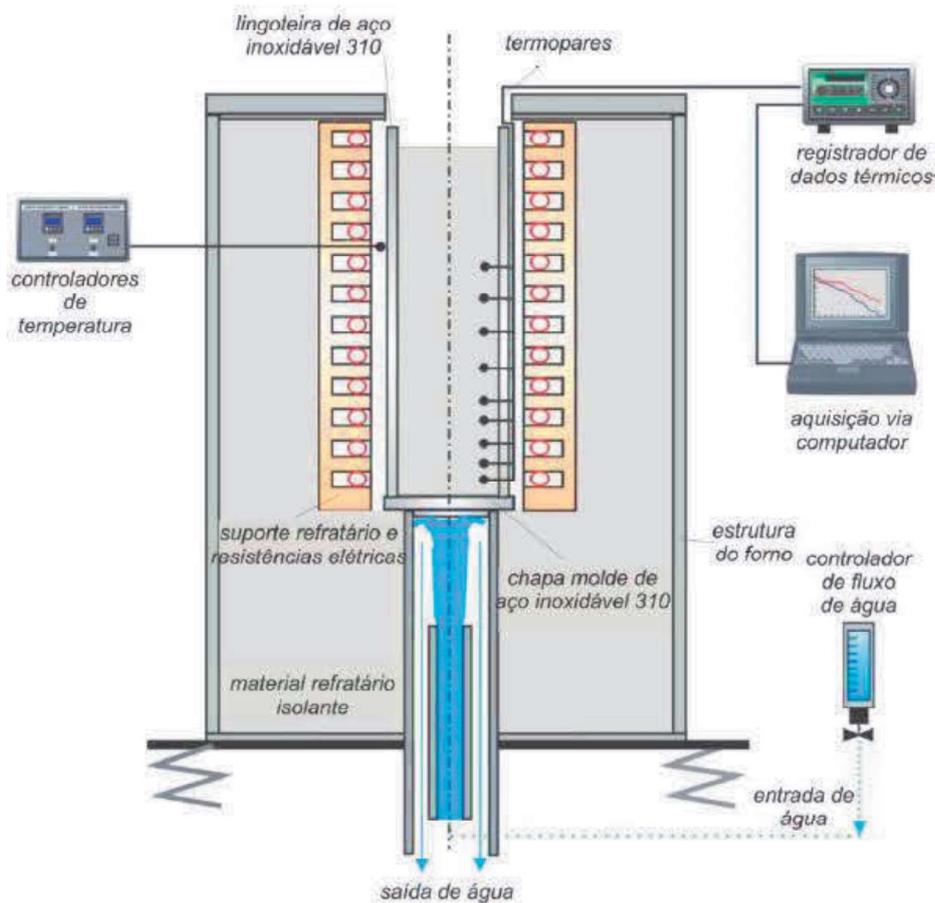


Figura 7 - Sistema de solidificação unidirecional vertical ascendente (GOULART, 2010).

O dispositivo em questão veio ser projetado com objetivo de receber o metal líquido possibilitando a solidificação de forma que a mesma ocorra no sentido contrário ao da gravidade favorecendo, desta forma, o contato do metal líquido com a base refrigerada devido ao seu peso.

Conforme o soluto é rejeitado na solidificação é gerado um líquido interdendrítico mais denso que o volume global de metal líquido em relação a movimentação do líquido, ocorrendo a solidificação neste ponto de forma estável. O perfil de temperaturas no líquido é crescente e vai em direção ao topo do lingote e o líquido mais denso observado perto da fronteira em que ocorre a transformação sólido/líquido, não ocorrendo correntes

convectivas seja pela diferença de temperatura ou pela diferença da massa específica, situação que acontece devido à direção crescente ascendente (indo ao topo do lingote) conforme explicado anteriormente (ROSA, 2007).

Conforme apontado por Garção (2018) veio a ser empregado um sistema de monitoramento que registrava as temperaturas em todo o processo de solidificação. Sistema este composto por termopares inseridos de forma prévia no molde em posições distintas a partir da base do molde. O sistema empregado tem como objetivo analisar a influência do super resfriamento empregado e a transferência de calor que existe dentro do lingote devido à condução térmica unidirecional (OSÓRIO, 2005; SÁ, 2004; ROCHA, 2003).

A grande maioria dos sistemas industriais pertinentes à área de solidificação envolve condições em regime transitório a extração do calor, sendo para tanto relevante o estudo das influências das variáveis térmicas sobre os parâmetros macroestruturais e microestruturais e os defeitos gerados durante esse processo (GARÇÃO, 2018).

### 2.2.1 Determinação da Curva de Resfriamento Lento.

É realizada a determinação das temperaturas *liquidus* ( $T_L$ ) e *solidus* ( $T_S$ ) ou a própria temperatura de fusão ( $T_f$ ), em materiais que sejam comercialmente puros de duas formas ou extraídas através do diagrama de fase ou experimentalmente por meio do processo de fundição onde é realizado o monitoramento do seu resfriamento lento (curva de resfriamento lento), conforme apresentado na Figura 8 (a) e (b), respectivamente.

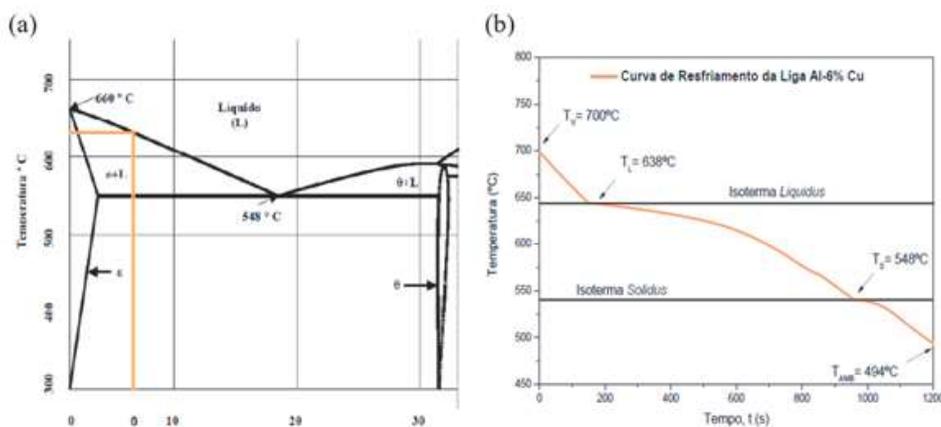


Figura 8 - Determinação das temperaturas *liquidus* e *solidus*. (a) Utilizando o Diagrama de fases e (b) Utilizando análise experimental. (DIAS FILHO et al., 2015).

### 2.2.2 Tempo de Passagem da Isoterma *Liquidus* (t).

A variável de solidificação referente ao tempo de passagem da isoterma *liquidus*(t) pode ser obtido através do cruzamento das retas equivalentes em cada uma das temperaturas *liquidus* ( $T_L$ ) ou temperatura de fusão ( $T_f$ ). As curvas de resfriamento em cada posição são ocupadas pelos seus respectivos termopares (P), conforme ilustrado na Figura 09(a). Os produto dos pares ordenados (P, t) resulta na função  $P = f(t)$ , que pode ser acompanhado na Figura 09 (b), em que a posição é dada em função do tempo de passagem da isoterma *liquidus*.

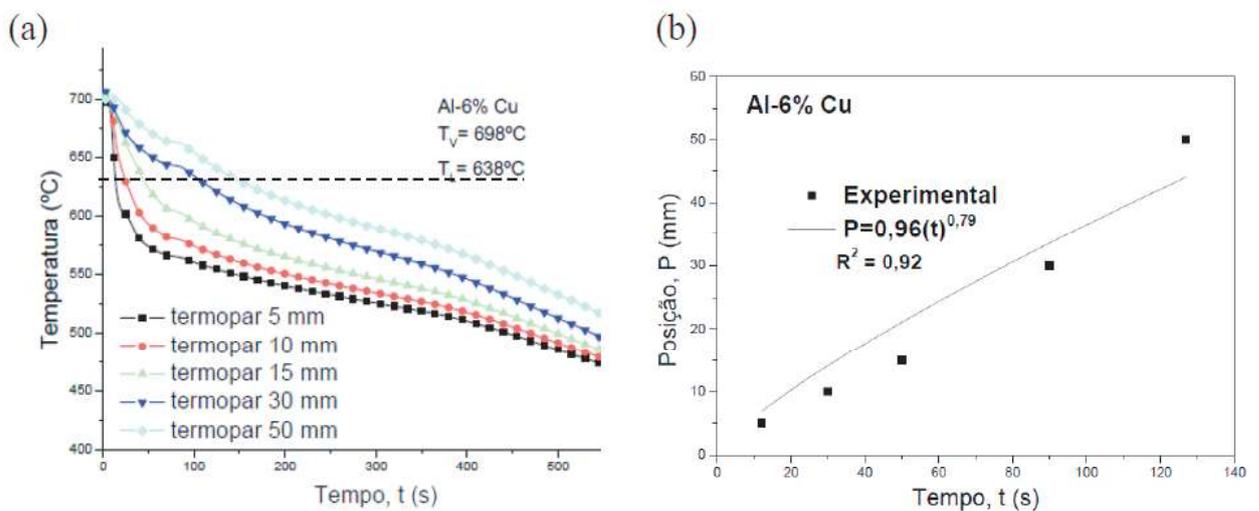


Figura 9 - Curvas de resfriamento Curva posição x Tempo (DIAS FILHO et al., 2015).

### 2.2.3 Velocidade de Solidificação, $V_L$ (mm/s).

A velocidade de solidificação ( $V_L$ ) compreende como o avanço da interface líquido/sólido que pode vir a ser obtida pela derivada da função  $P = f(t)$ . Assim, a  $\partial P/\partial t$ , pode obter os dados experimentais para as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* ( $V_L$ ) partindo da interface metal/molde em função da posição, conforme apresentado na Figura 10.

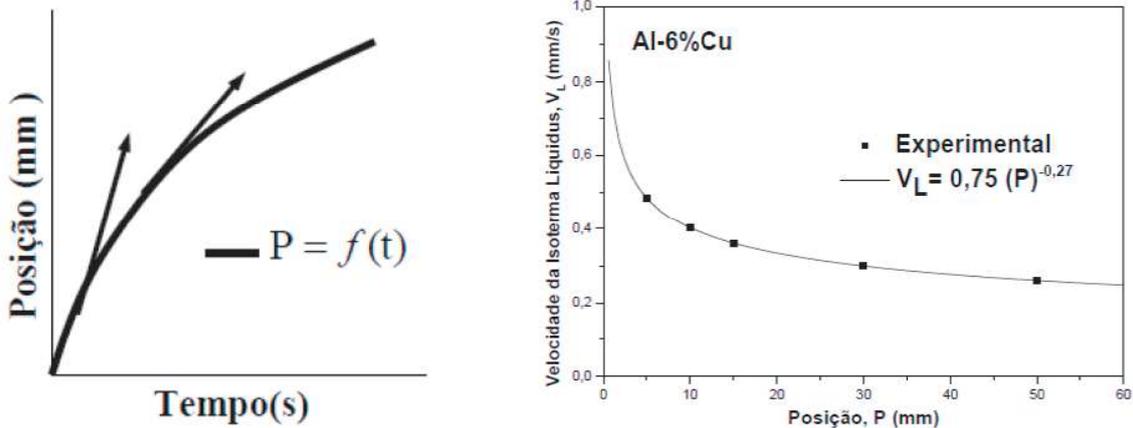


Figura 10 - Velocidade de solidificação,  $V_L$  (mm/s) (GOULART, 2010; DIAS FILHO et al., 2015).

### 2.2.4 Taxa de Resfriamento, $\dot{T}$ ( $^{\circ}\text{C/s}$ ).

A taxa de resfriamento é calculada de acordo com cada posição dos termopares aplicando a equação (01), onde o cálculo consiste no quociente das temperaturas, imediatamente antes e depois da  $T_L$  e dos tempos correspondentes (OKAMOTO et al., 1975) conforme ilustra a Figura 11.

$$\dot{T} = \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (01)$$

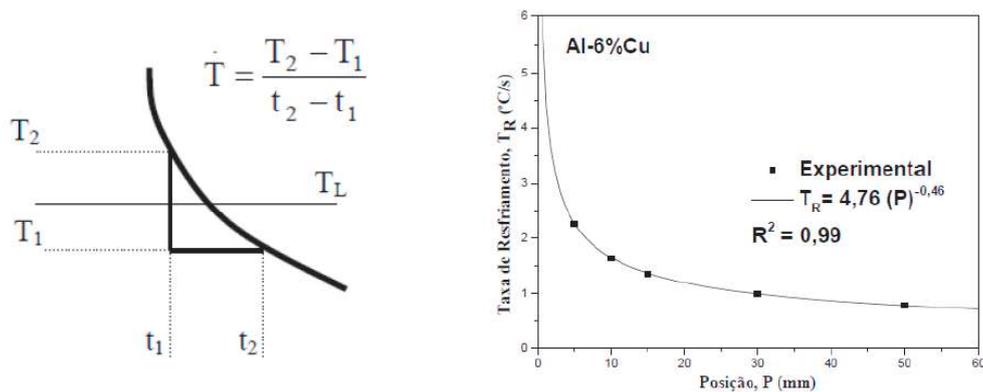


Figura 11 - Taxa de resfriamento, ( $^{\circ}\text{C/s}$ ) (GOULART, 2010; DIAS FILHO et al., 2015).

### 2.2.5 Gradiente Térmico, $G_L$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ ).

O gradiente térmico ( $G_L$ ) refere-se a variação de temperatura do líquido frente à isoterma *liquidus* são determinados através da relação analítica entre as respectivas taxas de resfriamento e as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus*, apresentado na equação (02) e exposta na Figura 12 (GARCIA, 2007).

$$G_L = \dot{T}.V_L \quad (02)$$

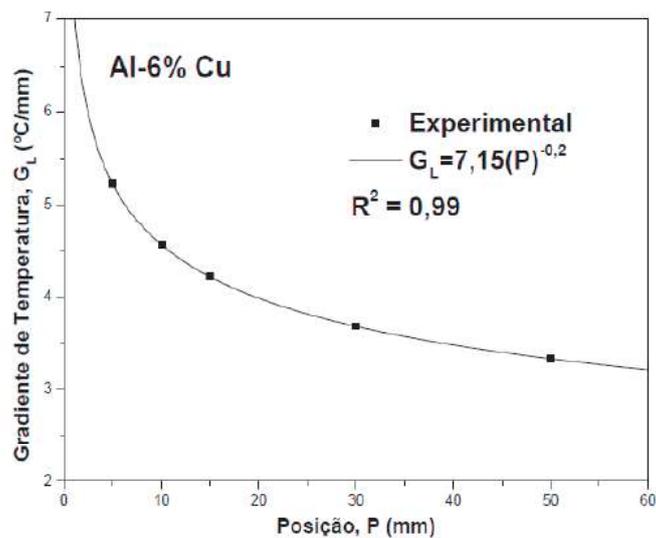


Figura 12 - Gradiente térmico,  $G_L$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) (DIAS FILHO, 2015).

A Figura 12 representa por sua vez a curva experimental de gradiente térmico tendo como relação a posição do termopar.

### 2.3 Caracterização Microestrutural

Durante o processo de solidificação percebe-se a evolução da forma da interface *liquidus/solidus* a qual está profundamente interligada as tipificações da microestrutura existente em um material puro ou numa liga no decorrer da solidificação.

Goulard (2010) afirma que em conformidade com o super-resfriamento, diversas morfologias podem ser observadas através do valor de SRC, que de acordo com a ordem

crecente do valor, são chamadas por: planar, celular e dendrítica, segundo é exibido na Figura 13.

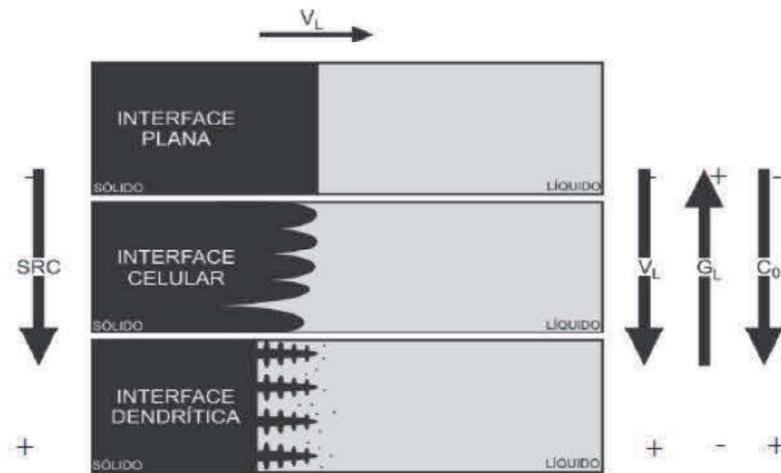


Figura 13 - Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação. (GOULART, 2010).

A Figura 13 traz a possibilidade de estimar, referente a interface *liquidus/solidus* que o material tende a ser dendrítico conforma há majoração do percentual de soluto no material bem como a velocidade de solidificação e o super resfriamento empregado.

Em contrapartida, em como é realizada a redução dos métodos em condições controladas, a morfologia do material tende a mudar conforme pode ser acompanhado na Figura 14.

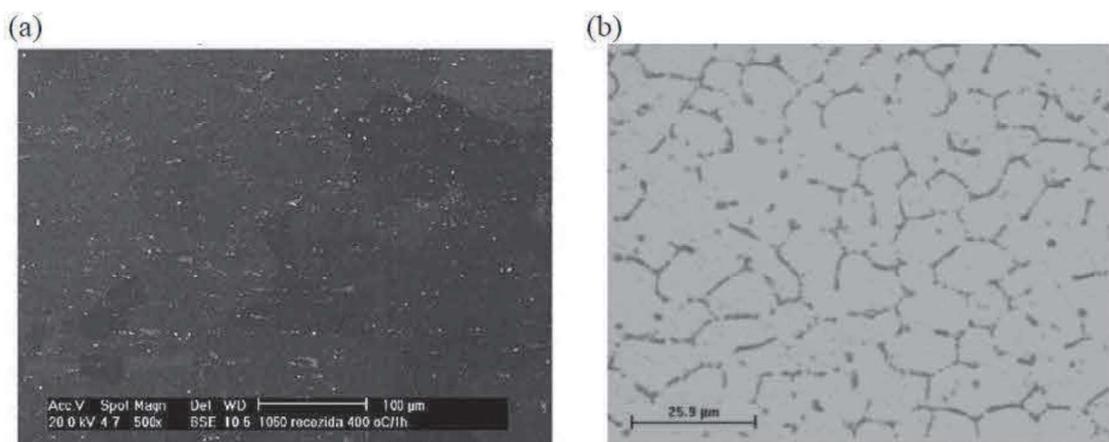


Figura 14 - a) Microestrutura do alumínio comercialmente puro (Oliveira,2009) e; b) Microestrutura da liga binária de Al-Fe (GOULART, 2010).

Como acompanhado na Figura 14 a morfologia tende a ser tipo planar quando um material tido como comercialmente puro é diluído em baixos percentuais de concentração

de soluto passando a ter uma morfologia celular como demonstrado por Goulart (2010), Da Silva (2008).

As estruturas dendríticas uma vez desenvolvidas possuem três níveis de subdivisões, a saber: braço primário, secundário e terciário (FERREIRA, 2005) como observado na Figura 15. As mensurações destes espaçamentos interdendríticas e celulares são usados numa caracterização da microestrutura formada durante o procedimento de solidificação.

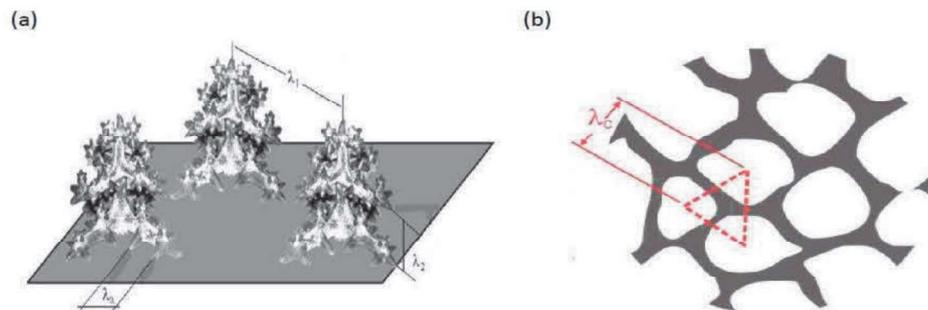


Figura 15 - Esquema representativo dos espaçamentos (a) interdendríticas (b) celulares (ROSA, et al., 2006; SILVA, 2008).

Os espaços entre esses braços, podem ser definidos como entre as radicações dos braços das dendritas, como acompanhado na Figura 15 (a), enquanto os intervalos entre os centros das células são denominados como espaçamentos celulares Figura 15(b).

#### 2.4 Modelos de Crescimento da Microestrutura.

Em relação às análises de espaçamentos dendríticos primários, com base na taxa de resfriamento é empregado a Equação (03) (ROCHA, 2003; PERES, 2004; ROSA, 2007, DA SILVA, 2008 e GARÇÃO, 2018).

$$\lambda_1 = A. (T)^{-0,55} \quad (03)$$

Nesta fórmula A representa uma constante que representa a variação dos espaçamentos dendríticos primários, podendo ser aplica também nas variações dos espaçamentos celulares, levando em consideração também a taxa de resfriamento (DIAS FILHO, 2015).

Existem variações de métodos de análise do crescimento das células, estes por análise de estruturas brutas geradas pelo sistema de solidificação unidirecional. Para tal modelos teóricos foram criados para serem aplicados no sistema de solidificação unidirecional objetivando analisar a influência das variáveis térmicas nos espaçamentos celulares e dendríticos primários tanto em condições transientes como estacionárias de fluxo de calor.

Hunt (1979) desenvolveu o primeiro modelo para acompanhar a evolução dos espaçamentos tanto celulares quanto dendríticos primários. Hunt assume que o formato da dendritas ou células vinha crescer com a morfologia regular, lisa e em formato de elipse. O modelo ainda considera a forma de crescimento compreendendo ainda que a composição do líquido era homogênea em direção ao raio ( $r$ ) do braço das dendritas como pode ser acompanhado na Figura 16.

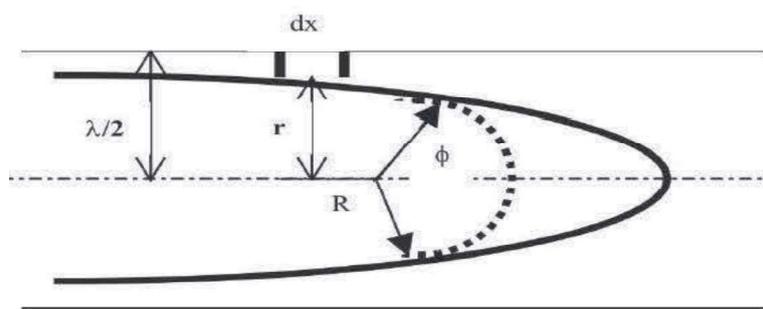


Figura 16 - Vista esquemática do crescimento celular ou dendrítico mostrando o formato hipotético esférico da ponta da dendrita assumida por Hunt (1979).

Kurz e Fisher (KURZ, 1981) em seus estudos concluíram que as células ou as dendritas crescem com morfologia semelhante à de uma elipse, sendo o tronco das mesmas similar a um hexágono. Estes criaram um modelo teórico de previsão de crescimento que incluía as variáveis térmicas, com os mesmos expoentes estabelecidos por Hunt.

Hunt e Lu (HUNT, 1996) desenvolveram um modelo que prediz os espaçamentos dendríticos primários ou celulares em situação transiente ao fluxo de calor. Neste modelo os autores sanaram a problemática da redistribuição de soluto no líquido utilizando o método de diferença finitas dependente do tempo, desprezando por sua vez a difusão do sólido.

## 2.5 O Fenômeno da Segregação

Numa análise global, a segregação tem a capacidade de modificar as propriedades físicas e químicas de forma pontual e de acordo com a escala em que a segregação ocorre esta pode ser classificada em dois tipos: macrossegregação e microsegregação. De forma simples a macrossegregação pode ser observada em nível macroscópico (diretamente no lingote) em escalas variáveis de alguns milímetros a vários centímetros (CAMPOS FILHO e DAVIES, 1978), enquanto a microsegregação, ponto de análise deste trabalho, é acompanhada num nível microscópico (contornos celulares e estruturas interdendríticas ou intercelulares), compreendendo por sua vez como uma variação do percentual químico num nível microestrutural (GOMES, 2012), afetando desta forma, as características mecânicas e a resistência a corrosão de uma liga (XIE et al, 1999) o que justifica a relevância quanto ao estudo dos padrões de microsegregação de uma liga objetivando gerar melhores propriedades do material.

No que tange a macrossegregação Garcia (2007), discursa que as forças motrizes são: contração do volume específico do metal durante a solidificação; as diferenças de massa específica causada pela formação de uma fase sólida ou diante da diferença de composição; forças de origem externa ao sistema metal/molde, como em exemplo, a ação das forças centrífugas ou a aplicação de campos eletromagnéticos, deformação da fase solidificada por ação de tensões térmicas ou por conta da pressão e formação de bolhas de gás.

A não uniformidade de concentração em curto alcance de ligas, como as existentes entre células, ramificações dendríticas e células, há a microsegregação. A microsegregação, portanto, ocorre por conta da diferença de solubilidade entre as fases existentes no material (TRIGUEIRO, 2013).

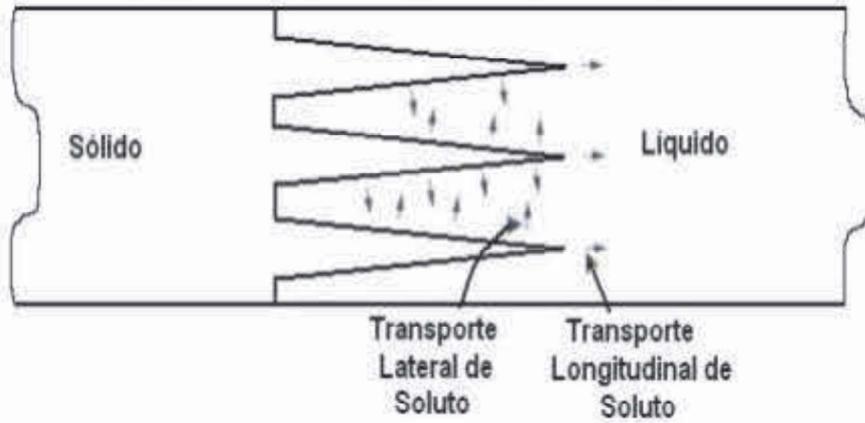


Figura 17 - Esquema de crescimento dendrítico apontando as direções do movimento de soluto (GARCIA, 2007).

O transporte de soluto longitudinal pode ser acompanhado na Figura 17, ocorrendo de forma paralela às ramificações existentes ou aos eixos dendríticos primários provocando por sua vez a macrossegregação, enquanto a rejeição lateral do soluto em direção perpendicular a esses eixos é responsável pela microssegregação (PARADELA,2016).

Stefanescu (2009) expõe que a maior parte dos processos de solidificação não ocorre em velocidade constante e uma vez que, a velocidade ou o acúmulo de soluto na camada limite varia de forma periódica, conclui-se que mudanças também periódicas de composição vêm a serem produzidas.

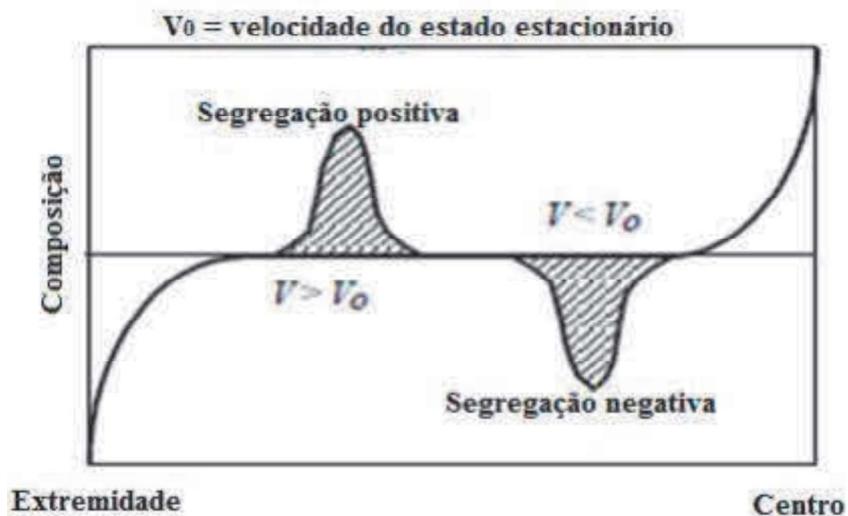


Figura 18 - Esquema de formação positiva e negativa de segregação quando há variação de velocidade (STEFANESCU, 2009).

A Figura 18, expõe que a velocidade de solidificação ( $V_L$ ) é aumentada ( $V_L > V_0$ ), assim um maior valor de  $K$  vem a controlar a rejeição de soluto, o que desta forma, produz uma concentração maior que a média, ou seja, há uma segregação positiva, pois a velocidade de segregação é maior. A segregação negativa é então a situação em que a velocidade vem a ser diminuída bruscamente.

Por meio de um tratamento térmico de homogeneização a segregação pode ser reduzida significativamente, uma vez que as distâncias a serem controladas são em torno de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Fator este impeditivo na macrossegregação uma vez que a heterogeneidade química se apresenta em nível macroscópico e suas distâncias tendem a variar da superfície ao centro da peça fundida, o que traz como inviável qualquer tipo de tratamento térmico de homogeneização (FERREIRA, 2004).

### 2.5.1 Microssegregação

Também conhecida como segregação curto alcance, compreende uma alteração de composição química do material em razão da rejeição de soluto seja nas ramificações celulares como dendríticas ou nos contornos celulares.

Associamos a microssegregação a variações na composição de soluto localizadas numa escala que seja inferior as dimensões do cristal gerando com isso, gradientes de concentração na fase primária da microestrutura. Podendo por sua vez ocorrer alterações químicas marcantes que vão gerar precipitação de fases secundárias em proporções superiores as previstas pelo diagrama de equilíbrio do material.

Ohno (OHNO et al., 2015) indica quanto a microssegregação em elementos de lenta e rápida difusividade no meio líquido, utilizando o modelo de campo de fase que veio a ser proposto nos trabalhos de Fix (1983), Langer (1986), Collins e Levine (1985) que vieram a serem mencionados por Mauri (MAURI, 2012), sendo esta uma ferramenta favorável para gerar simulações do processo de solidificação como um todo.

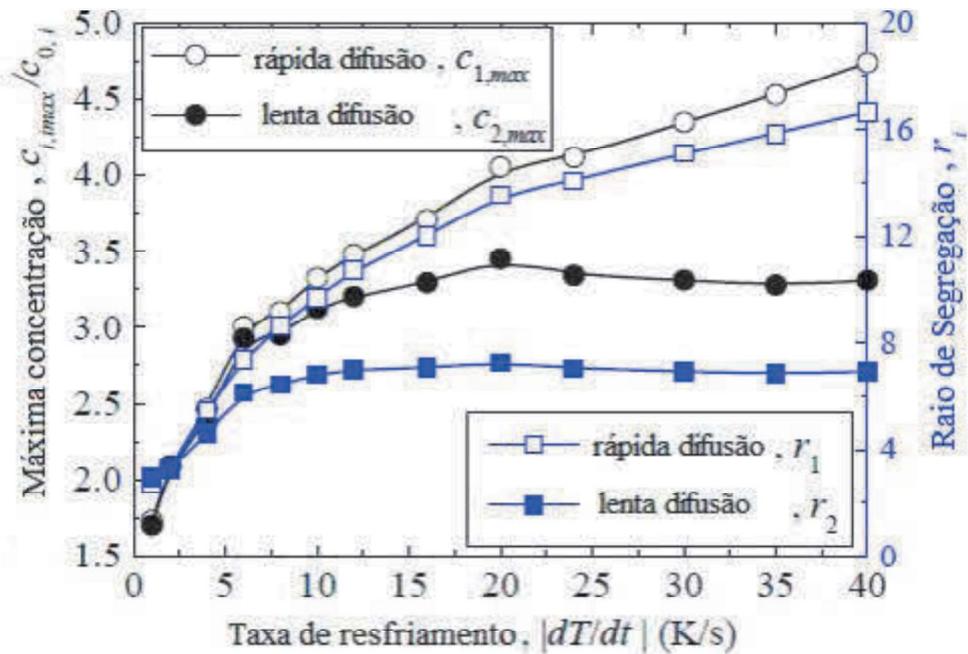


Figura 19 - Microsegregação para elementos de lenta e rápida difusão (OHNO et al.,2015).

Na Figura 19, acompanha-se as dependências das concentrações e segregações em relação a taxa de resfriamento. A partir da taxa de resfriamento de 6 K/s acompanha-se que os elementos de baixa difusividade têm uma microsegregação sempre inferior aos de rápida difusão, mesmo para altas taxas.

Liu (LIU et al., 2014) em seu trabalho conclui que a segregação pode vir a variar de acordo com a velocidade da convecção, ou seja, quando a velocidade é nula a segregação é máxima e o aumento desta velocidade reduz os efeitos da segregação, conforme pode ser acompanhado na Figura 20.

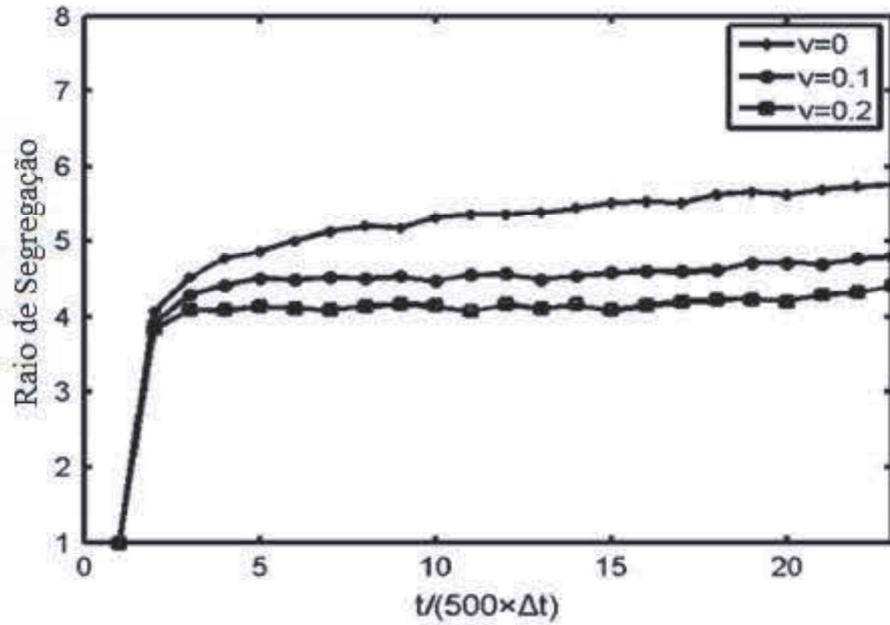


Figura 20 - Relação entre a segregação e a velocidade de convecção (LIU et al.,2014).

Com relação a Figura 20 isso acontece devido ao fluxo promover a difusão no líquido, principalmente frente a interface, que gera uma concentração mais homogênea.

Tang (TANG e XUE, 2009) estudam o crescimento dendrítico, para as distinções de concentrações de soluto e super-resfriamentos. Concluindo que a supersaturação é um relevante parâmetro para o crescimento dendrítico, sob condições isotérmicas, conforme pode ser acompanhando na Figura 21.

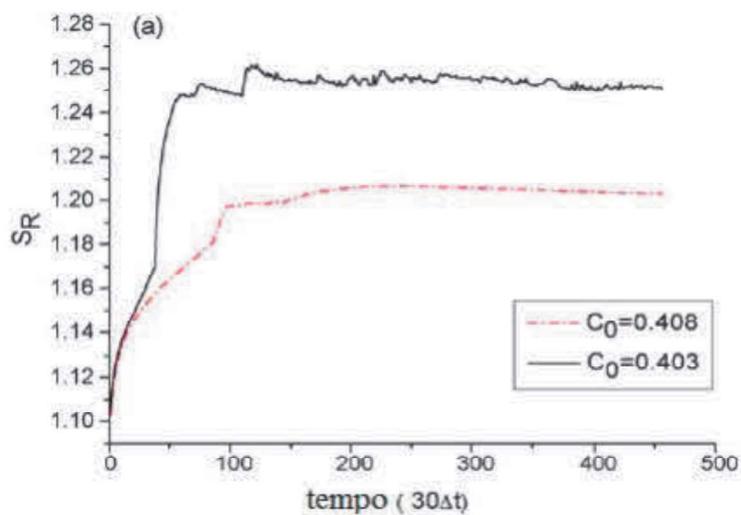


Figura 21 - Efeito da supersaturação sobre a microsegregação (TANG e XUE, 2009).

Na Figura 21 percebe-se que a microsegregação ( $S_r$ ) está diretamente influenciada pela supersaturação, onde a menor concentração possui uma taxa de crescimento dendrítico maior do que para a alta, ou seja, a microsegregação cresce, devido ao tempo ser menor para a difusão do soluto e o líquido interdendrítico passa a ficar mais saturado (Tang e XUE, 2009).

Meza et al. (2013) de forma experimental estudaram os efeitos da velocidade na microsegregação, das ligas hipoeutéicas Al-Fe e Al-Cu, em situação de solidificação direcional. Havendo um papel relevante da velocidade no perfil de microsegregação.

De acordo com Garcia (2007) a microsegregação pode ser de três tipos distintos: No caso das ligas de Al-Fe que desenvolvem uma estrutura celular a microsegregação aqui é classificada como intercelular, que ocorre nos espaços intercelulares, no qual destaca-se como nódulos de segregação, estes ricos em soluto; Interdendríticas quando ocorre à redistribuição de soluto por toda a rede emaranhada dendrítica e de uma complexidade maior que das formações celulares e; Integranular que é gerada diante da redistribuição de soluto em conjunto aos contornos de celulares, geralmente essa segregação possui segundas fases frágeis ou especialmente fracas a altas temperaturas, o que pode vir a gerar uma problemática para os lingotes que serão laminados ou forjados.

Vários foram os estudos já realizados correlacionando a microestrutura e a microsegregação em ligas binárias (DEHNAVI e colaboradores, 2014, SARREAL e ABBASCHIAN, 1986, PERES, 2005). Estes estudos produziram conhecimento relevante quanto a influência dos parâmetros térmicos nos modelos microestruturais e microsegregação desejados no processo de fabricação. Destaca-se que apesar das ligas comerciais serem multicomponentes e vastamente utilizadas, há uma produção literária reduzida deste campo.

Em relação a solubilidade do soluto no sólido, quando esta for menor que a do líquido, uma região rica em soluto é gerada à frente da interface líquido/sólido no processo de solidificação. Há o desenvolvimento de modelos teóricos de redistribuição de soluto tais como a equação de Scheil apontam que em ligas, que possuem uma reação eutética, a máxima concentração do soluto que pode ser atingido pelo líquido intercelular é a composição eutética (LATHBAI E LLOYD, 2002).

## 2.5.2 Modelos de Microsegregação

A alteração da composição química que ocorre dentro dos limites dos contornos das células, ou seja, entre ramificações celulares ou dendríticas compreende como microsegregação. A Figura 22, demonstra de forma esquemática a influência da microsegregação para solidificação fora do equilíbrio, sobre a evolução da fração sólida da zona pastosa.

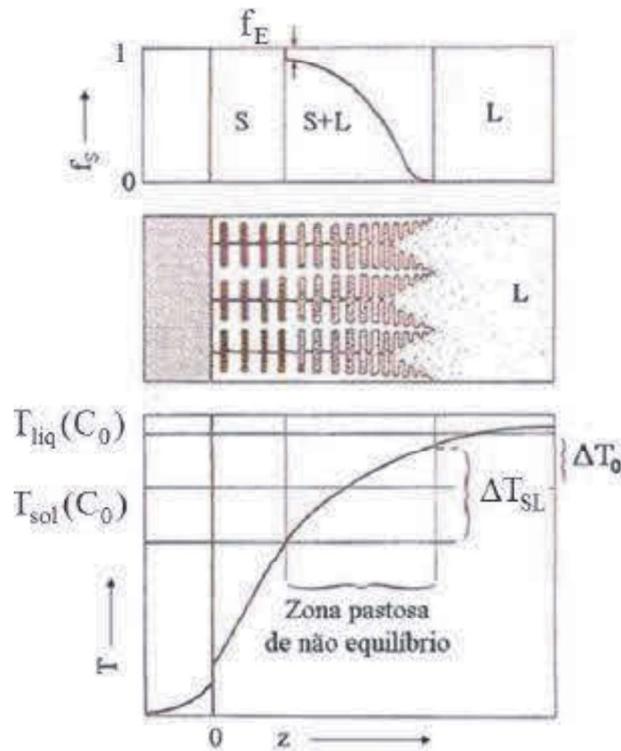


Figura 22 - Representação esquemática da microsegregação e evolução da fração sólida na zona pastosa, adaptado de Kurz, (1984).

O intervalo de solidificação de equilíbrio,  $\Delta T_0$ , excetuando as situações da regra da alavanca, a qual não corresponde ao intervalo de solidificação,  $\Delta T_{SL}$  que compreende o local em que a zona pastosa vem a se desenvolver. Nas situações em que haja presença de dendritas as mesmas precisam de um super resfriamento que é determinado pela estabilidade de ponta, onde as mesmas tem concentrações mais elevadas do que o  $\frac{C_0}{k'}$ , devido a uma solidificação em não equilíbrio. Isso leva à precipitação de fases interdendríticas e celulares eutéticas de fração e volume,  $f_E$ , mesmo numa situação em que a composição existente não esteja numa linha eutética (MEZA, 2012). Em relação à

zona colunar, como apresentado na Figura 15, a fração sólida de volume de  $f_s$ , seguirá uma curva em forma de S.

O modelo de solidificação em equilíbrio é presumido um estado de equilíbrio existente na interface sólido/líquido em todo o curso do processo. Significa desta forma, que qualquer resistência ao transporte de átomos entre a fase sólida e a líquida é desprezível. Neste modelo de solidificação em equilíbrio, haverá difusão completa nas fases líquida e sólida, ou seja, o produto final terá uma composição homogênea idêntica à do líquido original (GARCIA, 2001).

As proposições utilizadas para que seja alcançada uma solidificação em equilíbrio são impossíveis de conseguirem ser aplicadas em processos reais de solidificação. O modelo de Scheil-Gulliver por sua vez é melhor compatível com as condições reais de fundição de uma liga. Os pontos a serem cumpridos para que haja uma solidificação em equilíbrio (SCHEIL, 1942) desse modelo são:

- Super resfriamento desprezível durante a solidificação;
- Difusão total do soluto no líquido;
- Nenhuma difusão no sólido e;
- Elemento de volume fixo.

A ocorrência deste fenômeno da microsegregação vem sendo investigado no que tange o desenvolvimento de ferramentas de sua quantificação. Mortorano (1998) realizou em seus estudos uma revisão na literatura sobre este fenômeno, técnicas experimentais para medição, efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação bem como modelos analíticos e numéricos que são estudados para descrevê-lo. Em regra, esses modelos não trazem em consideração o efeito da cinética de solidificação no perfil de concentrações resultante, destacando um estudo realizado por Zhang et al. (2007), que leva tal situação em consideração, relacionando a concentração de soluto com a velocidade de solidificação, porém para velocidades de solidificação muito baixas, 15  $\mu\text{m/s}$ , 50  $\mu\text{m/s}$  e 200  $\mu\text{m/s}$  para uma liga composta por Mg-4%Al. Zhang fez uma correlação com os dados experimentais obtidos pelo Modelo de Scheil e concluiu em seus experimentos que há discrepâncias substanciais entre os resultados experimentais e os encontrados pela equação de Scheil, pois este não leva em consideração a difusão de retorno do Al na fase sólida. O aumento da taxa de resfriamento percebe-se que os dados experimentais se aproximam do Modelo de Scheil (MEZA, 2012).

Há modelos analíticos de microsegregação, que representam o transporte de soluto rejeitado durante a solidificação de ligas, comparam a fração sólida formada com a concentração de soluto ou com a temperatura. Diversas formulações foram desenvolvidas por pesquisadores para cada situação de solidificação. Tais modelos são tratados matematicamente em duas situações: solidificação em condições de equilíbrio e solidificação fora de equilíbrio

A fração sólida neste trabalho será expressa em função da temperatura e a análise da microsegregação será expressa em função da concentração de soluto.

O comportamento da solidificação pode ser representado pela Regra da Alavanca (Kurz, 1984) que considera o equilíbrio termodinâmico do sistema, desta forma, a composição química mante-se constante dentro de cada fase na qual há completa difusão de soluto tanto em sua fase sólida como na fase líquida. Conforme a Regra da Alavanca a fração sólida é dada pela equação (10):

$$f_s = \left( \frac{1}{1 - k'} \right) \cdot \left( \frac{T_{liq} - T}{T_f - T} \right) \quad (10)$$

Onde  $T_f$  é a temperatura de fusão do solvente,  $k'$  é o coeficiente de redistribuição do soluto.

A concentração de soluto no sólido formado,  $C_s$ , é calculada, neste caso pela equação (11):

$$C_s = \frac{k' \cdot C_0}{1 - (1 - k') \cdot f_s} \quad (11)$$

Onde  $C_0$  é a composição nominal do soluto.

A equação de Scheil (GARCIA, 2007) é a mais relevante em situações que a difusão de retorno do soluto no sólido pode ser desprezada e a ação da convecção no metal líquido assegura a completa mistura do soluto (concentração do tipo uniforme) apresentado na equação (12) a seguir:

$$f_s = 1 - \left( \frac{T_f - T}{T_f - T_{liq}} \right)^{\frac{1}{k' - 1}} \quad (12)$$

Ainda sobre a equação de Scheil, quanto aos termos da concentração de soluto no sólido é apresentado pela equação (13):

$$C_S = k_{eq} \cdot C_0 \cdot (1 - f_S)^{k_{eq}-1} \quad (13)$$

A Figura 23 mostra o perfil de soluto resultante da solidificação de uma liga nas condições apresentadas. A difusão de retorno é desprezada, o soluto que vem a ser rejeitado no líquido durante o processo de solidificação será sempre considerado como homogeneamente distribuído no líquido.

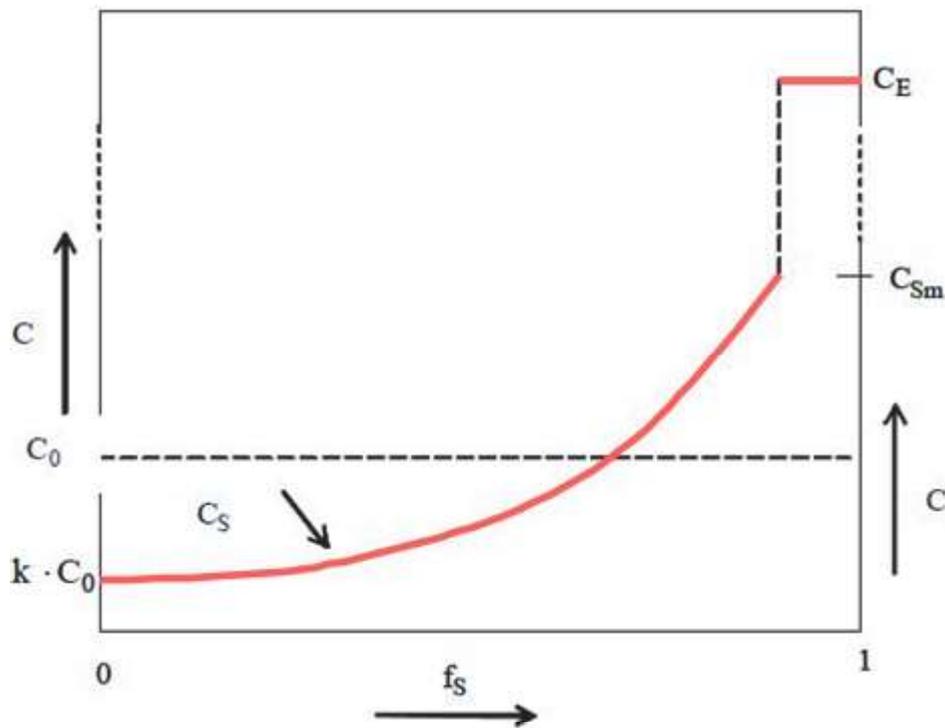


Figura 23 - Perfil de concentração de soluto no final da solidificação para mistura completa no líquido e ausência de difusão no sólido (GARCIA, 2007).

Percebe-se então, na Figura 23, que a cada avanço na fronteira sólido/líquido entendesse como se uma nova liga de composição mais rica que a anterior em soluto fosse submetida à solidificação, respeitando sempre o limite imposto pelo diagrama de fases, que nesta situação, é o líquido de composição eutética em equilíbrio com o sólido de composição C<sub>Sm</sub>. Deste ponto em diante, todo o líquido remanescente faz parte da composição eutética que irá gerar um determinado volume de sólido desta composição na extremidade final da amostra, como apresentado na Figura 23, sendo C<sub>E</sub> é a

concentração eutética,  $C_s$  a concentração de soluto no sólido,  $C_0$  é a composição nominal da liga,  $k$ .  $C_0$  compreende à composição do primeiro sólido formado e  $C_{sm}$  composição do sólido limite dado pelo diagrama de fases (MEZA, 2012).

Nas situações em que haja solução sólida intersticial, não se pode assumir a possibilidade de não ocorrer difusão de retorno de soluto no sólido. Diante da alta mobilidade atômica do soluto intersticial, é preciso quantificar as modificações do perfil de concentração do soluto em cada momento, devendo para tanto, levar em consideração a difusão de retorno no sólido gerado. Brody e Flemings (BRODY, 1966) apresentaram uma solução matemática que leva em consideração a difusão no estado sólido, apresentada pela Equação (14):

$$f_s = \left( \frac{1}{1-2\alpha k} \right) \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T_f - T}{T_f - T_{liq}} \right)^{\left( \frac{1-2\alpha k}{k'-1} \right)} \right] \quad (14)$$

Onde o parâmetro  $\alpha$  é definido por:

$$\alpha = \frac{D_s \cdot t_{SL}}{(L)^2}$$

Sendo que  $D_s$  é a difusividade do soluto no sólido,  $t_{SL}$  o tempo local de solidificação,  $T$  representa a taxa de resfriamento,  $L$  o comprimento do elemento de volume tomado como referência para a análise da microsegregação, ou seja,  $L = \frac{\lambda_c}{2}$  se for celular e  $L = \frac{\lambda_2}{2}$  se dendrítico, onde  $\lambda_c$  ou  $\lambda_2$  são respectivamente, os valores dos espaçamentos celular e dendrítico secundário, (KURZ, 1984), como pode ser acompanhado na Figura 24, para os casos de estruturas celulares.

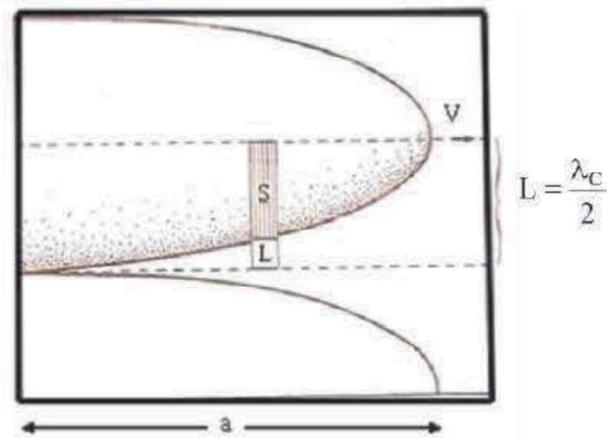


Figura 24 - Representação do comprimento do elemento de volume da estrutura celular, adaptado de Kurz, ( KURZ, 1984).

A concentração de soluto no sólido, nestas hipóteses é encontrado pela Equação (15):

$$C_s = k \cdot C_0 \cdot [1 - (1 - 2 \cdot \alpha \cdot k) \cdot f_s]^{\frac{k-1}{1-2 \cdot \alpha \cdot k}} \quad (15)$$

Se  $\alpha$  na equação acima tender a zero, esta então irá se aproximar da Equação de Scheil, porém, quando a difusão no sólido é completa (onde  $\alpha$  tende ao infinito), a composição no sólido deve se aproximar da equação de equilíbrio, Regra da Alavanca. Quando  $\alpha = \infty$ , a referida equação coincide com a de equilíbrio.

## 2.6 Partículas de Segunda Fase

É de extrema relevância o estudo de partículas de segunda fase (também conhecidas como precipitados ou inclusões) não só para o entendimento da microestrutura de deformação das ligas de alumínio, mas também da consequente microestrutura resultante após o fim do processo. Todas as ligas de alumínio têm em sua microestrutura partículas de segunda fase, as quais influenciam a microestrutura de recristalização. Fora isso, o devido conhecimento da formação e da distribuição dessas

partículas na estrutura do material pode ser usado para comandar o desenvolvimento microestrutural nos processos termodinâmicos e de solidificação (GONÇALVES, 2003).

As partículas de segunda fase vêm a influenciar nas propriedades mecânicas dos metais (endurecimento, resistência mecânica entre outras), tanto na apresentação de barreiras ao movimento das discordâncias como na criação destas. A dispersão destas partículas na matriz possui maior influência na natureza da estrutura e do defeito que é gerado pela deformação plástica (MOULD et al., 1967).

Nas precipitações em ligas, as ponderações são complicadas pois a matriz usualmente contém uma considerável quantia de soluto, o qual altera a distribuição de discordâncias, quando há uma comparação com o metal puro. Uma liga contendo uma maior quantidade de partículas de segunda fase apresenta maior densidade de discordâncias do que uma liga isente destas partículas (PADILHA, 2005). Podendo ser grosseiras (maiores que  $1\mu\text{m}$ ) ou micrométricas (menores que  $1\mu\text{m}$ ) sendo que as partículas finas (menores que  $1000\text{Å}$ ) inibem o desenvolvimento de uma estrutura celular durante a deformação assim a deformação requerida para iniciar uma estrutura celular é maior que em um corresponde no mesmo metal, porém monofásico e o tamanho celular é menor para a deformação apresentada. A densidade das discordâncias é aumentada, também quando comparada ao metal monofásico e uma grande porcentagem de discordâncias está situada dentro das células (separado por paredes das células).

Relevante às partículas micrométricas quando indeformáveis em relação à matriz, é sujeita a um processo de conformação em que as regiões ao seu redor têm sua densidade de discordâncias elevada e um gradiente de deformação passa a ser produzido ao redor dessas partículas, como pode ser observado na Figura 25. Esta zona pode ter como dimensões cerca de uma vez o diâmetro da partícula, uma banda de deformação que pode alcançar dez vezes o tamanho da partícula a associado a ela (GONÇALVES, 2003).

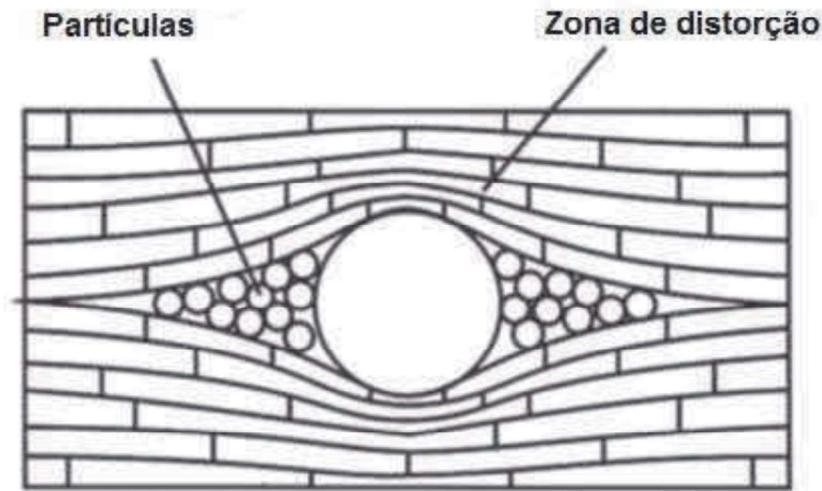


Figura 25 - Estrutura esquemática da deformação heterogênea na região de interface entre matriz e partículas grosseiras (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004, modificado).

De forma resumida, as partículas de segunda fase são originárias na imiscibilidade, ou seja, quando são adicionados átomos, estes insolúveis ou em quantidade acima do limite de solubilidade do material que constitui o solvente.

## 2.7 Porosidade

Conforme Puparattanapong e Limmaneevichitr (2016), a fluidez e mobilidade são fatores importantes na fundição das ligas de alumínio o que irá gerar uma liga sem a formação de defeitos tais como fissuras, segregações ou tendência de formação de porosidade a qual vamos discutir neste trabalho.

Desta forma, no que é pertinente a porosidade, esta é definida como grandes vazios ou cavidades, que se forma dentro do metal em seu processo de solidificação, considerando está o defeito mais comum nas ligas de alumínio e ferro fundidos. Este defeito está relacionado com propriedades mecânicas pobres, como menor tensão de ruptura, redução na ductilidade e resistência à fadiga, etc (AMMAR, 2008).

O desenvolvimento das porosidades na estrutura pode vir a ocorrer por diversos mecanismos como absorção e segregação do hidrogênio, que gera porosidades por gases, uma alimentação inadequada objetivando a supressão das contrações volumétricas que

podem ocorrer durante a solidificação (rechupes) (VIANA; NETO, 2013). Especificamente os rechupes são gerados por contrações do metal na solidificação, tendo efeitos macroscópicos e se apresentam na última região da peça a se solidificar, possuindo formato irregular (CAMPBELL, 2009).

O aglomerado de cavidades é denominado então microporosidade (Figura 26), constituindo em torno de 1% do volume total do material, sendo em boa parte das aplicações industriais exigido um nível menor que 0,5% em volume (RANDING, 1994).

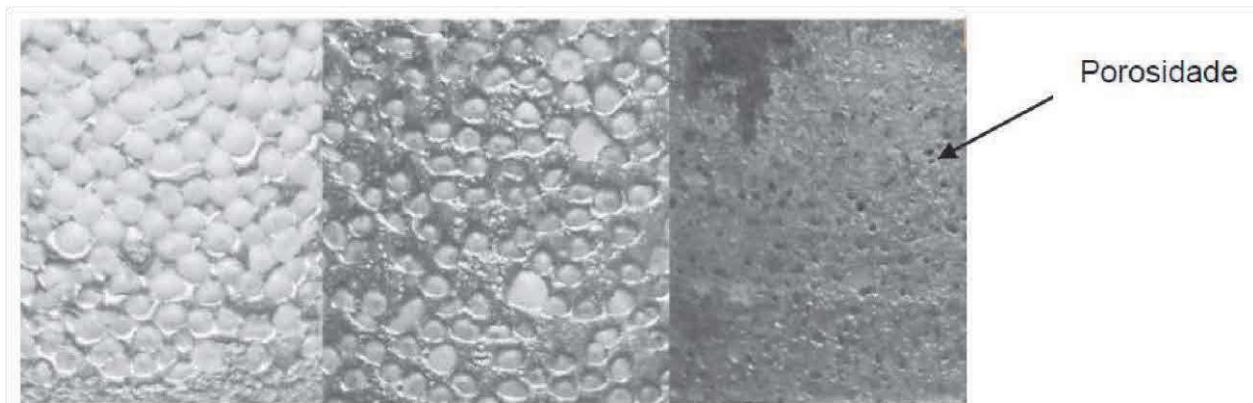


Figura 26 - Porosidade no alumínio em diferentes proporções (SOUZA, 2015).

Na situação do alumínio fundido, a microporosidade formadas entre as dendritas ou células conforme poder ser acompanhada na Figura 27 é comumente atribuída ao desenvolvimento do hidrogênio gasoso ao longo da estrutura (LEE, 2001 e VISWANATHAN, 1988) e/ou a contração proveniente da solidificação.

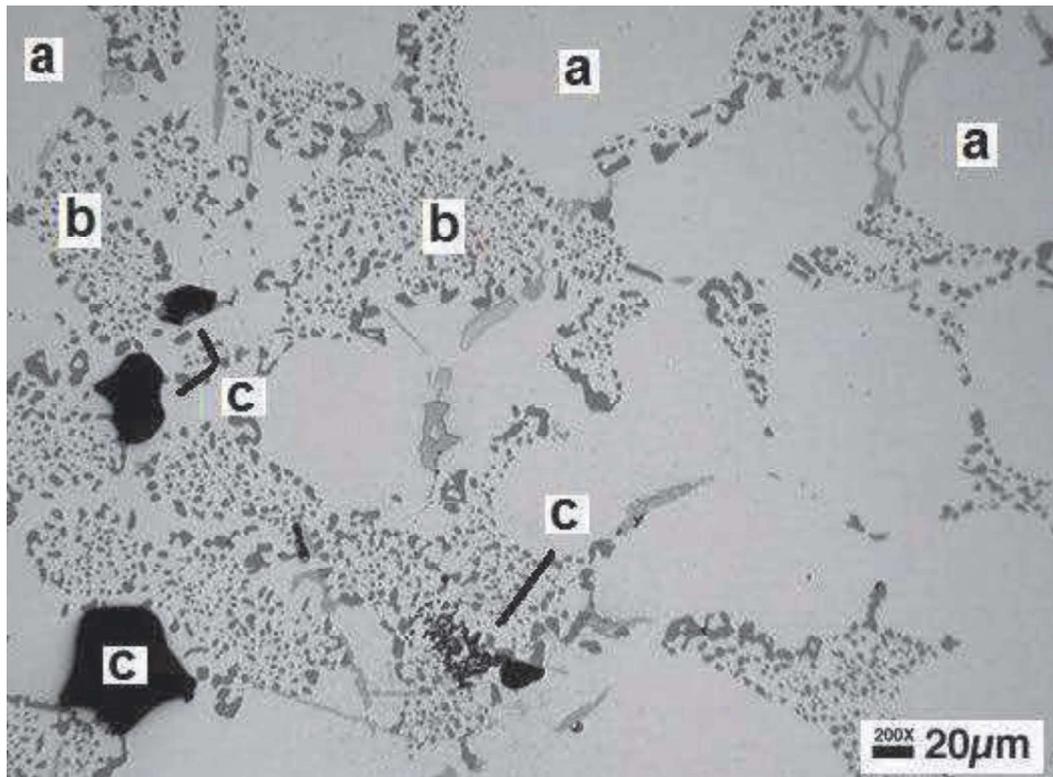


Figura 27 - Microporosidade em Al-7%Si (A356). Neste exemplo existem três fases presentes, sendo: (a) matriz constituída por ramificações dendríticas primárias (branco), (b) eutético entre fase rica em alumínio e silício (cinza) e (c) microporos (preto) (ATWOOD,1999).

Em complementação a Figura 27, percebeu-se nos estudos de Atwood (1999) que os poros se formavam antes quando banhados com sódio ou estrôncio que quando em banhos que não possuíam tais elementos. Situação essa, relevante uma vez que assumia-se que a porosidade era formada nos estágios finais da solidificação (quando a fração sólida era superior a 70%) devido a ação das tensões provocadas pela contração e insuficiência de líquido para alimentar o processo de solidificação, presumindo-se desta forma, que a alimentação da solidificação não é fator crucial na formação dos microporos (MOUTINHO, 2012).

Em estudos Kubo e Pehlke (1986) assumiram que a porosidade vem a ser formando diante da pressão de equilíbrio do gás no metal líquido vem a exceder a pressão mecânica em algum ponto dentro da zona pastosa, vindo a determinar que a pressão local do metal através de diferenças finitas na forma explícita. Por meio da relação de pressões usadas em modelos analíticos, determinaram a pressão do gás. A principal aproximação

cita um diâmetro inicial do poro similar à metade do espaçamento dendrítico secundário, como esquematizado na Figura 28.

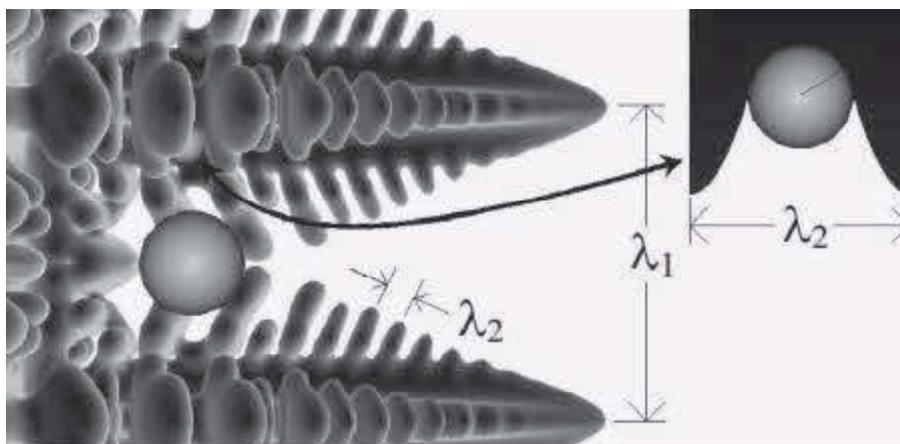


Figura 28 - Desenho esquemático da nucleação de poro entre braços dendríticos secundários. No detalhe, a nucleação e o crescimento deste e, em primeiro plano, seu desprendimento (BOEIRA, 2009).

Tem sua classificação em três categorias: por concentração, causada por gases e pela oclusão de ar no molde (SINHORETI, 2001).

a) Porosidade por concentração: pode ocorrer pela concentração do líquido, concentração da solidificação no material e concentração no estado sólido. No primeiro caso ocorre devido ao aumento da densidade conforme há o resfriamento do material. No segundo caso, a porosidade que vem a ocorrer devido a concentração da solidificação pode ser devido ao também aumento de a densidade, porém neste caso, relacionada à transformação da fase líquida à sólida, compactando sua estrutura cristalina. O terceiro caso, a porosidade advinda da concentração no estado sólido, ocorre pela contração dos materiais sólidos com a queda de temperatura no resfriamento, porém uma vez que ocorre num percentual ínfimo, tende a ser desprezada (MELO, 1996).

b) Porosidade por gases: no material alumínio, é averiguada uma grande solubilidade do hidrogênio, pois os metais tendem a absorver gases da atmosfera em seu estado líquido, como acompanhado na Figura 29. Entretanto, no decorrer da solidificação, a solubilidade decai absurdamente, fazendo com que o elemento hidrogênio seja dispensado para as últimas porções líquidas, gerando poros ao longo das regiões interdendríticas (MOREIRA e FUOCO, 2016) este tipo de porosidade gera formas esféricas de superfície lisa e ocorre devido ao campo de tensões que é formado durante a

contração do metal na solidificação, o que gera superfícies dendríticas. Neste defeito não há contato com o ar e não há também alterações na coloração do metal (RODRIGUES, 2016).

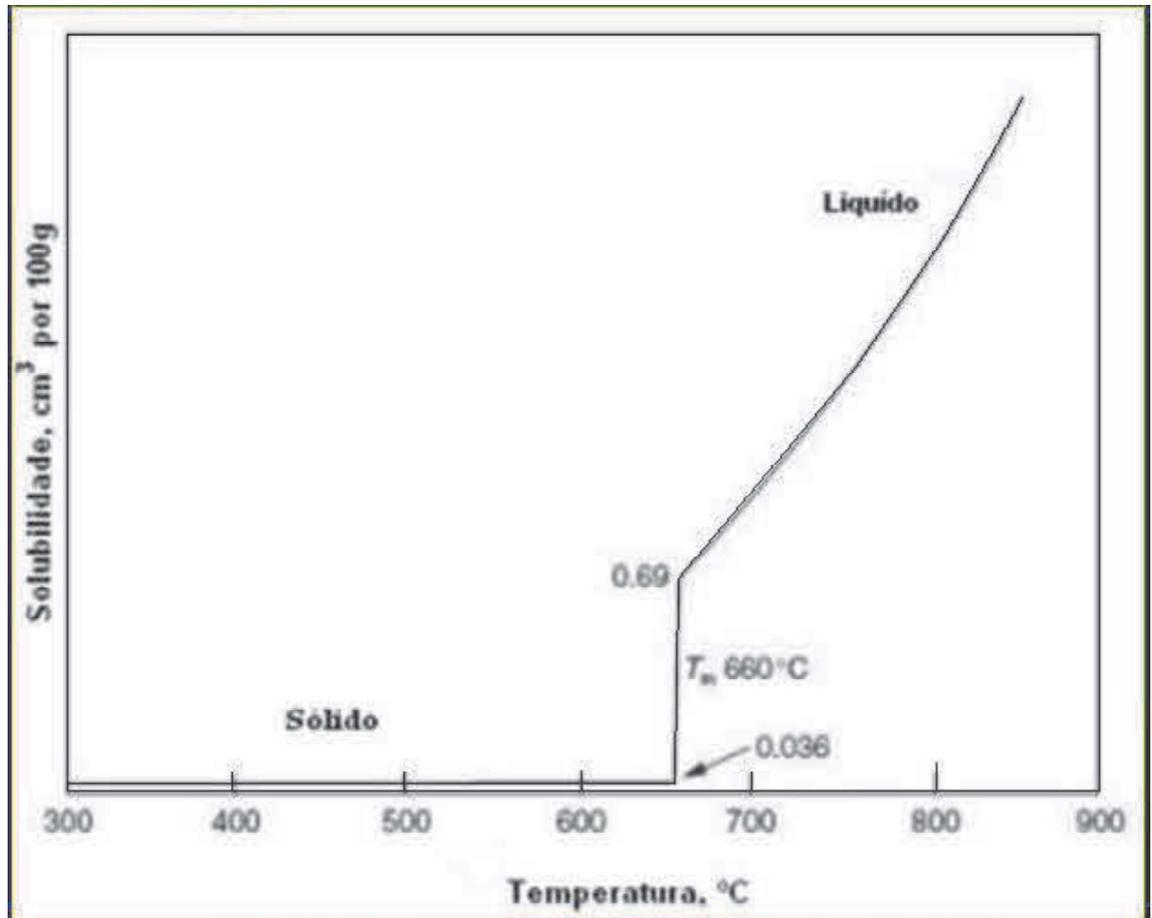


Figura 29 - Solubilidade de hidrogênio em alumínio (MARTINS, 2008).

Referente a Figura 29 acima percebe-se o quão impactante é a solubilidade quando o alumínio chega em seu ponto. Em seguida a solubilidade de hidrogênio está diretamente vinculada de forma proporcional à temperatura.

O hidrogênio dissolvido no banho metálico pode ocorrer pela atmosfera do forno gerando hidrogênio livre; pelos materiais de carga, diante dos contaminantes sujeitos a oxidação; devido a componentes externos como os usados nos utensílios para a fundição; pela velocidade de envase do material líquido, que em função do fluxo turbulento o ar pode penetrar na cavidade moldante; e em função do excesso de humidade no molde que

por sua vez gera um aumento do percentual de hidrogênio na vaporização (OLIVEIRA, 2010).

A porosidade age diretamente na densidade do material, uma vez que as regiões que são ocupadas por poros são preenchidas com gás, que podem gerar em dificuldades em certas utilizações (GREEG; SING, 1997). A celeridade do resfriamento do fundido tem relação com a formação de porosidade. Num resfriamento rápido a taxa de solubilidade de hidrogênio reduz de forma drástica, fazendo com que haja uma grande problemática na alocação do hidrogênio no alumínio. Por outro lado, num resfriamento mais lento, o hidrogênio possui uma melhor solubilidade quando há um intervalo de tempo maior, provocando por sua vez uma concentração maior de poros no fundido.

Conforme comprovou Malavazi (2013), este ao realizar estudos em ligas de Al-Si hipoeutéticas com a presença da impureza Fe, relacionou diretamente o crescimento das microporosidades e a formação das partículas intermetálicas de  $\beta\text{Al}_5\text{FeSi}$  no processo de solidificação. Na Figura 30, é destacado a interrupção do fluxo de metal nas regiões interdendríticas nas fases  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ , percebendo-se a morfologia das plaquetas, que ficaram interconectadas e desta forma, impedindo a alimentação pelo metal fundido gerando por sua vez as microporosidades.

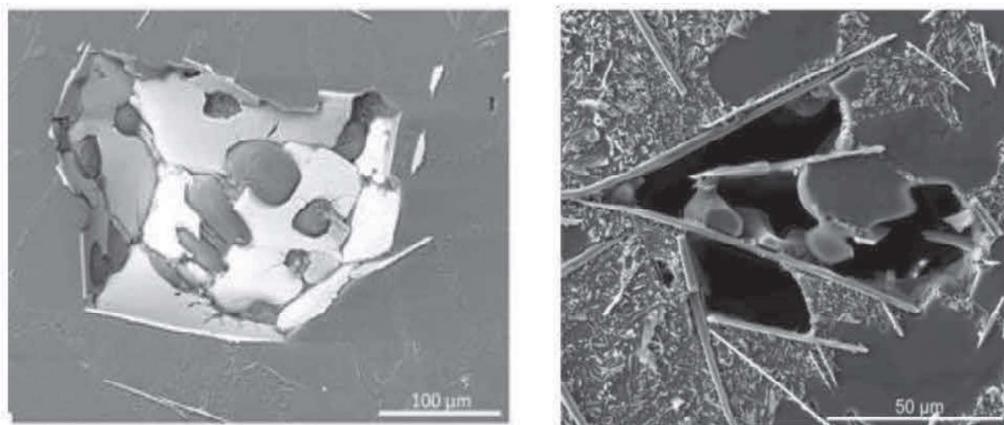


Figura 30 - Microporosidades formadas pela interconexão das plaquetas de fase  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  (MALAVAZI 2013).

c) Porosidade por oclusão de ar no molde: também denominada, porosidade por pressão de retorno, pode gerar grandes depressões côncavas na parte interna do molde. Compreende a incapacidade do ar em evadir-se dos poros do molde. O ar retido no fundido possui forma de “bolsa” na face da peça (MELO, 1996).

Materiais que contribuem com a redução da porosidade por vezes são custosos nos processos metalúrgicos, fazendo com que haja a busca por elementos que possuam não só eficiência quanto a esta função, mas também sejam mais viáveis num uso em larga escala. Um dos procedimentos é a desgaseificação que é um procedimento de injeção de um gás inerte (argônio ou nitrogênio para o uso nos alumínio) no material fundido no estado líquido, sendo utilizado uma lança de grafite (LEVY, 2018). Transcorrido a adição de gás no material, as bolhas que são formadas pelo gás durante a ação mecânica, vão arrastar as bolhas de nitrogênio líquido para superfície e permitir uma homogeneização da composição. Compreende ser um processo simples, devendo a lança ser submetida a um preaquecimento para que não haja solidificação no local da inclusão em função da variação de temperatura (OLIVEIRA, 2010).

A eficiência do processo está vinculada às dimensões da bolha, sendo as que possuem diâmetro de até 5mm para remoção do hidrogênio pois as superiores a 20 e 30%.

Um percentual alto destas bolhas diminutas permite que haja uma maior proximidade dos átomos de hidrogênio, ou seja, um distanciamento menor entre o banho de alumínio e a superfície da bolha, fazendo com que a bolha esteja supersaturada de hidrogênio, aumentando sua eficiência. Nesta situação a taxa de desgaseificação apenas poderá ser aumentada diante do aumento do fluxo de gás. A eficiência da desgaseificação está vinculada à dimensão das bolhas e é mais favorável quando a concentração de hidrogênio no banho metálico é reduzida (OLIVEIRA, 2010).

### **2.7.1 Microporosidade**

Durante o processo de fundição e solidificação de uma liga de alumínio o desenvolvimento de microporosidade pode vir a gerar problemas relevantes na fabricação de produtos com um bom nível de qualidade. Todas as características vêm a afetar as propriedades mecânicas finais, os espaçamentos celulares e dendríticos, os padrões de segregação, natureza, tamanho, distribuição e morfologia dos precipitados bem como a porosidade, objetivo de estudo deste trabalho. A porosidade gera também um efeito deletério na usinabilidade e propriedades de superfície dos lingotes de alumínio (WEILER, 2009 e; SHAFYEI, 2006).

Conforme Li (2004) desenvolve em seu trabalho, a porosidade existente nas peças de alumínio é resultado comum de dois fenômenos: alimentação insuficiente e/ou

precipitação de hidrogênio durante o processo de solidificação. Por conta de sua baixa solubilidade, os átomos de hidrogênio rejeitados pela fase sólida vêm a enriquecer de forma contínua o metal fundido em torno da fase sólida que já foi formada. Quando, por sua vez, o líquido atinge a fase crítica de hidrogênio, passam a serem formadas bolhas de moléculas de hidrogênio e, de acordo com a quantidade, do hidrogênio no local, pressão parcial e difusividade gasosa, essas bolhas passam a crescer ou se dissolvem em torno do metal fundido. Uma vez que a alimentação ocorra através da zona pastosa da liga consegue impedir que a contração ocorra como porosidade.

Piwonka (et al. 2000) discursa que a porosidade é gerada devido a impossibilidade do líquido de preencher as regiões onde os poros são formados. Em ligas que possuam largas faixas de solidificação, de acordo com a fração sólida local, alguns mecanismos diferentes de alimentação podem vir a serem identificados.

#### **2.7.1.2 Porosidade Devido à Contração**

Durante a fase de solidificação do alumínio há uma redução volumétrica de 7% em virtude da diferença de massa específica entre as fases líquidas e sólidas. Conforme o material fundido resfria as regiões solidificadas igualam esta contração por meio da alimentação de líquido do seu entorno em metais um intervalo grande de solidificação, o líquido flui pela zona pastosa por meio dos pequenos canais interdendríticos.

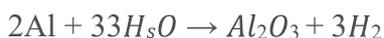
A eficácia da alimentação líquida diminui conforme a solidificação avança, pois nestes canais os espaços são estreitos. A tensão necessária para forçar o líquido por entre a malha dendrítica e celular são altas que isolam as áreas de abastecimento do metal em seu estado líquido. Os volumes isolados em estado líquido causam um aumento das tensões durante o resfriamento.

Em função da mesma situação a nucleação homogênea de poro gasoso não é possível que venham a gerar fratura na rede em seu entorno, a menos que haja uma fonte de núcleos de fratura. Nesta situação, um poro de contração pode ser gerado e crescer de forma instantânea para que as tensões no líquido venham a ser controladas. O poro pode permanecer crescendo com o auxílio de qualquer contração adicional, sendo que, na ausência de núcleos poderá haver possibilidade de rompimentos bruscos nas estruturas como forma de equilibrar o sistema (CAMPBELL, 2003).

A formação da contração é apresentada na Figura 35, sendo que, na ausência de gás (casos de fundição à vácuo por exemplo) a pressão de gás ( $P_G$ ) é igual a zero. Uma vez que o componente seja mal alimentado em algum ponto do processo de solidificação a contração pode vir a causar uma tensão hidrostática no líquido. A tensão aumentará ao longo da linha AF, auxiliada pelos núcleos 1, um poro ser gerado na pressão  $P_1$ , que corresponde ao ponto F. Os núcleos então vem a aliviar a tensão existente na área do contorno, podendo assim levar ao crescimento do poro. A área que será sujeita a essa influência pode ser grande o suficiente, abrangendo vários milímetros ou como um caso de macro contração que abrangerá vários centímetros, desde que, haja tensão hidrostática que esteja afastada da contração venha a contribuir com o seu crescimento. Os fatores que podem vir a promover a formação de poros em situações de contração volumétrica podem também induzirem a formação de trincas de contração (PIWONKA, 2002).

### 2.7.1.1 Porosidade Gasosa

O alumínio em seu estado líquido reage com os vapores d'água que é encontrado na atmosfera e produz óxido de alumínio e hidrogênio gasoso, conforme a reação abaixo (TALBOT, 1975).



O produto desta reação, no caso hidrogênio diatômico pode escapar para a atmosfera ou dissolver no banho. A porosidade do tipo gasosa ocorre durante o processo de solidificação diante da diferença na solubilidade do hidrogênio gasoso quando no alumínio líquido e no sólido (aproximadamente 0,7 e 0,04 cm<sup>3</sup>/100g, respectivamente, no ponto de fusão). Durante a solidificação os átomos de hidrogênio são rejeitados durante a fase solidificada para a fase líquida, que se tornam rapidamente enriquecidas em gás. O hidrogênio ao ser dissolvido gera uma pressão, apresentada pela Lei de Sievert e desta forma, o poro é formado quando esta pressão é igual à soma das pressões existentes no sistema: pressão atmosférica, pressão metalostática e pressão proveniente da tensão superficial.

A Lei de Sievert não leva em consideração as adversidades vinculadas com a nucleação do poro. No caso, a nucleação homogênea de poros gasosos, precisa da formação de bolhas microscópicas de gás, um átomo por vez, por meio da difusão no banho líquido. A cinética nesta situação é dificultada e indica uma reduzida variação das bolhas, um tamanho menor e assim uma pressão referente a tensão superficial extremamente alta, por se relacionar inversamente ao tamanho do poro. Para um raio de vários diâmetros atômicos (CAMPBELL, 2003) calcula-se a pressão interna de um poro num banho de alumínio em aproximadamente 30.000 atm. A importância destas pressões aponta a dificuldade do processo de nucleação homogênea dos poros sendo possível presumir que não ocorra (MOUTINHO, 2019).

A nucleação de poros pode ser simplificada se ocorrer a nucleação heterogênea na superfície externa e ainda que a pressão possa ser reduzida, se a bolha inicial se formar em uma fenda ou entalhe indicando assim que em óxidos de alumínio que possuem várias cavidades, espaços e fendas a pressão interna gerada nos poros necessita ser relativamente maior que a pressão externa para possibilitar a formação do poro. As confirmações experimentais destes cálculos (CHEN, 1994) comprovam que pequenas pressões de saturação são o bastante para o desenvolvimento da formação de bolhas de hidrogênio tanto no alumínio comercialmente puro quanto em ligas comuns de alumínio. Não há, portanto, conforme discursa a literatura dificuldade na nucleação de poros gasosos advindos de um número suficiente de núcleos (MOUTINHO, 2019).

O poro uma vez que nucleado, tem seu crescimento dependente da difusão do hidrogênio no metal, tanto no líquido como no sólido, para dentro do poro. A forte dependência da difusão aponta que, o tamanho final do poro gasoso é relacionado tanto ao tempo possível para o crescimento (tempo necessário entre a nucleação e o final da solidificação) quanto à quantidade de hidrogênio existente no líquido (SHAHANI, 1992).

Chambell (2003) apresente a formação dos poros gasosos por meio do diagrama de gás e contração presente na Figura 31.



difusão de hidrogênio na região vizinha do líquido que vai ao interior do poro reduz a pressão gasosa para o ponto D, local este onde o poro continua a crescer por conta da contração e difusão do hidrogênio. Indiferente se o poro se forma pela contração, desenvolvimento gasoso ou por ambos, o núcleo 1 será sempre um local preferencial de nucleação por requerer uma pressão menos ( $P_1$ ). Isso ocorrendo principalmente na nucleação homogênea, demonstrada pela Equação (20).

$$P_1 < P_2 \ll P_3 \quad (20)$$

Indiferente da causa da pressão gerada, seja por gás, contração ou combinação destes não há mudança na magnitude de  $P_1$  (MOUTINHO, 2019).

A nucleação e o crescimento dos poros são auxiliados pela pressão gasosa e pela contração. No caso, a pressão gasosa exerce uma força de dentro para e a tensão hidrostática, no caso, negativa, de fora para dentro. No caso em questão o poro vem a crescer pela difusão de hidrogênio durante o banho, assim como pelo intermédio da contração no metal líquido no entorno dos poros (LEE, 2001).

#### 2.7.1.4 Importância da Evolução Gasosa e Contração Intercelular

As diferenças morfológicas podem ser utilizadas para determinar e identificar os diferentes tipos de porosidade como pode ser visto na Figura 32 (GRUZLESKI, 1990).

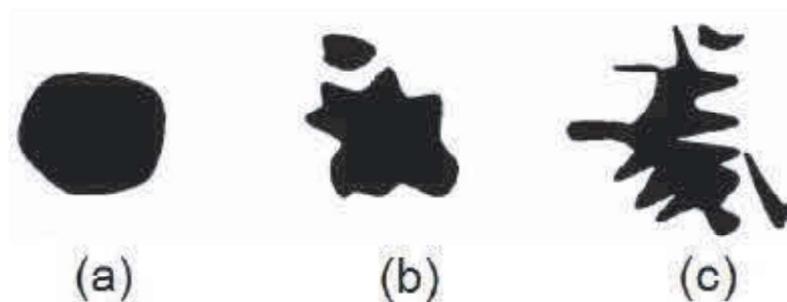


Figura 32 - Morfologias dos três diferentes tipos de poros sendo, (a) gás, (b) combinação gás e contração e (c) contração (Gruzleski 1990).

Como pode ser acompanhado na Figura 32, a porosidade gasosa forma bolhas, normalmente com cantos arredondados e um formato esférico. As bolhas do tipo gasosa estão habitualmente distribuídas uniformemente ao longo do componente. Os poros advindos da contração são formados entre os braços dendríticos possuindo superfície bem irregular, aparecendo como um grupo de poros de tamanho diminuto devido aos efeitos da seção os poros formados pela combinação do gás com a contração possuem uma morfologia intermediária entre esses dois tipos.

Whittenberger e Rhines (WHITTENBERG,1952), foram pioneiros no estudo da microporosidade estudando a importância do gás e da concentração no desenvolvimento de poros nos produtos fundidos de magnésio. Há por parte do elemento gasoso (fração mais volátil) vaporiza mais rapidamente vindo após o borbulhamento pressupor a ausência total do gás. Especificamente em situações em que o metal ou a liga produzida fora borbulhada da maneira relatada acima e em seguida solidificado sem exposição a um gás solúvel, o lingote produzido é totalmente livre de porosidade visível, ou seja, nenhuma porosidade vem a ser detectada pela fratura, micrografia ou exame metalográfico.

Na ausência de contração Whittenberger e Rhines (WHITTENBERG,1952), utilizaram em suas análises ligas ricas no elemento bismuto, que se expandiam durante o resfriamento. Nesta situação foram encontradas microporosidades em todas as amostras durante o processo de resfriamento, ou seja, concluindo que o gás dissolvido é essencial para a formação da microporosidade ao passo que a contração não.

### 2.7.1.5 Fatores que Influenciam na Formação da Porosidade

Como um dos parâmetros mais importantes na formação da porosidade nas ligas de alumínio, temos o hidrogênio. Num estudo realizado por Tynelius (TYNELIUS, 1993), na liga A3456, foi concluído que o hidrogênio é um dos elementos determinantes em todos os parâmetros estudados (velocidade de solidificação, modificação e espaçamento celular). No caso das ligas de alumínio, indiferente do sistema de preenchimento, o montante de hidrogênio direcionará o aparecimento da microporosidade. Há possibilidade de desenvolver um componente com capacidade reduzida de porosidade diante de um sistema que tenha uma alimentação adequada e um preenchimento com banho e baixa quantidade de hidrogênio.

Seu efeito, no entanto, se torna aparente quando alcança a denominada quantidade limiar de hidrogênio (THOMAS, 1978), sendo assim, abaixo deste limiar há uma quantidade diminuta e constante de microporos (FANG, 1989) e acima há um aumento significativo de hidrogênio o que gera um crescimento do volume percentual de porosidade e do tamanho dos poros como pode ser acompanhando na Figura 33.

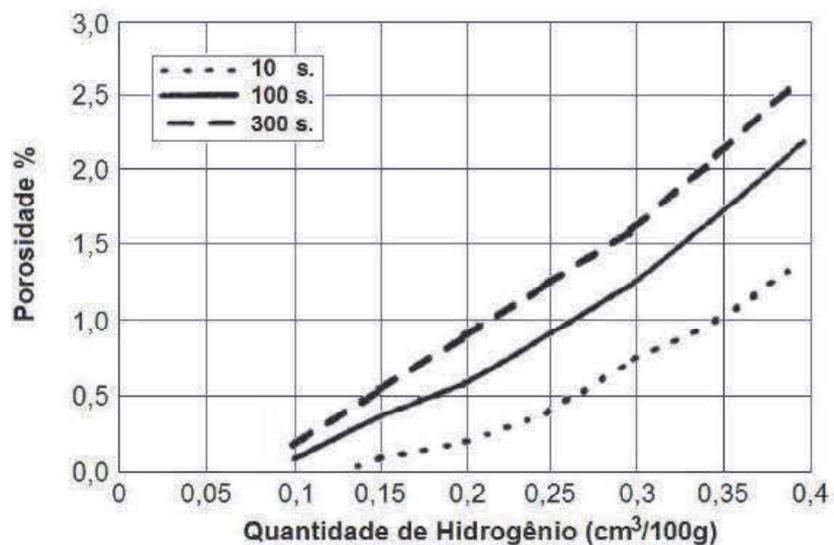


Figura 33 - Efeito do hidrogênio na quantidade de microporos para três tempos locais de solidificação em liga A356. Note-se que a percentagem de porosidade aumenta com a quantidade de hidrogênio e com o tempo local de solidificação (Adaptado de TYNELIUS, 1993).

Pertinente a densidade dos poros (número de poros por unidade de área) não há ainda clareza nos dados levantados, compreendendo Tynelius (1993) que para pequenos tempos locais de solidificação e diminutos espaçamentos dendríticos primários há um aumento na densidade de poros (poros/cm<sup>2</sup>) conforme há o aumento de hidrogênio percebendo ainda que em grandes tempos locais de solidificação a densidade dos poros reduz.

Em seu trabalho Fang (1989), concluiu que a quantidade de hidrogênio e/ou a taxa de resfriamento na fração de poros é sobretudo por conta do aumento do tamanho do poro no lugar do aumento na frequência de nucleação ou quantidade de poros. Ainda em seus estudos compreendeu-se que o limiar do nível de hidrogênio é a fração entre os dois maiores mecanismos da formação dos poros. Na parte inferior deste limite a porosidade ocorre por contração e acima por conta da evolução gasosa. Atenta-se que este limiar varia conforme as condições de solidificação e de elementos de liga, em que encontramos um limite entre 0,1 a 0,2 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/100g (THOMAS, 1978 e FANG, 1989).

O elemento hidrogênio possui uma considerável solubilidade em alumínio líquido, sendo esta medida em cm<sup>3</sup>/H<sub>2</sub> em condições normais de temperatura e pressão por 100g da liga (cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/100g). Em alumínio líquido a 660°C a solubilidade é de 0,7 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/100g sendo que, esta pode ser corrigida para a temperatura da liga utilizando o equacionamento de Dupuis (DUPUIS, 1992).

A pressão de hidrogênio ( $P_{H_2}$ ) é conhecida em situações que os experimentos são executados com a atmosfera controlada, a referida pressão é normalmente dependente de umidade, como a reação atmosférica junto ao banho de alumínio sendo esta a principal fonte de hidrogênio dissolvido. A quantidade dissolvida em um banho de alumínio varia entre 0,25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/100g e dias quentes e úmidos e 0,1 cm<sup>3</sup>  $\frac{H_2}{100g}$  nos dias frios e secos (CAMPBELL, 2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O agrupamento de práticas experimentais propostas para a execução deste trabalho, seguirá o organograma indicado na Figura 34.

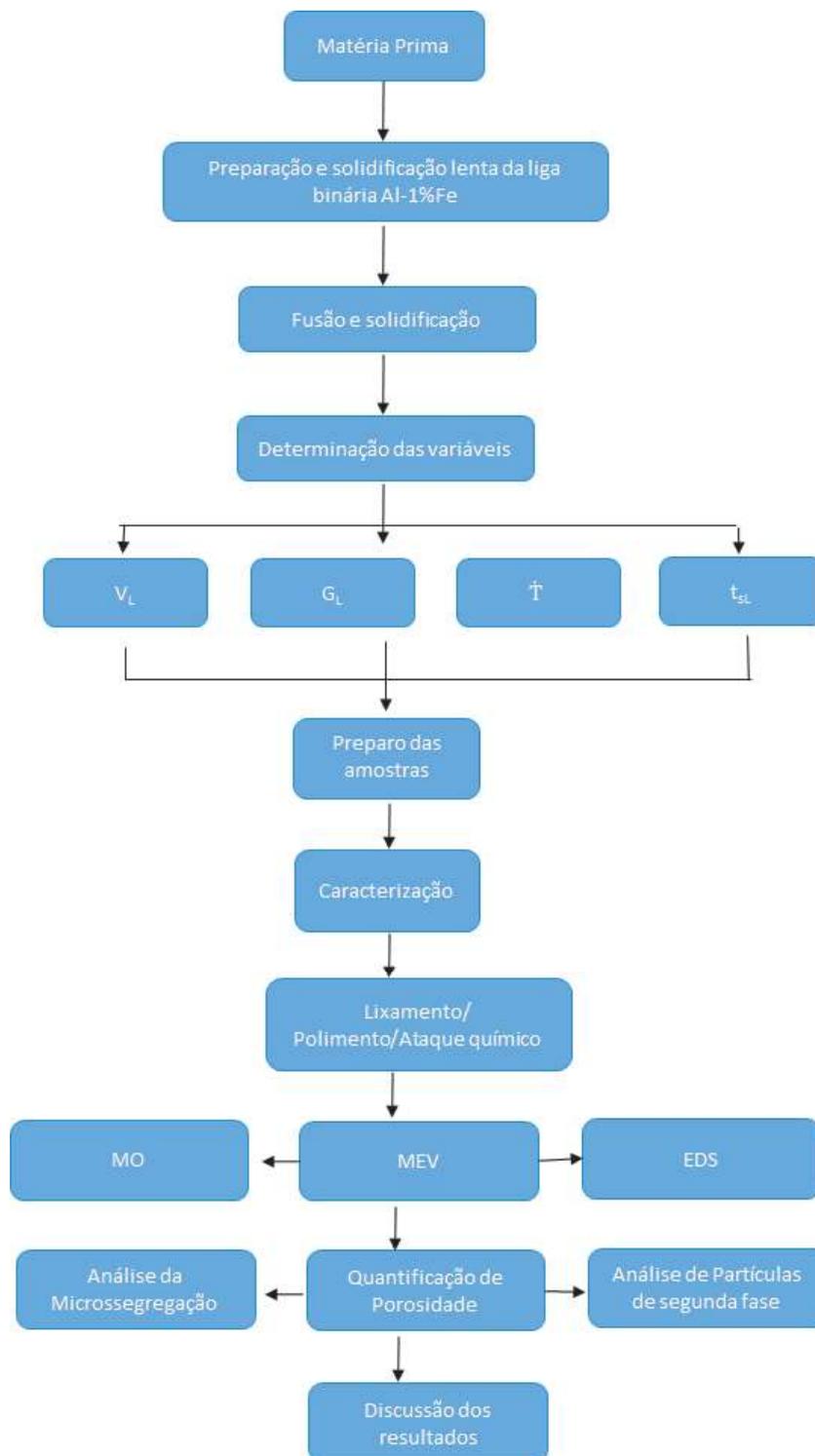


Figura 34 -Organograma de execução de procedimentos.

### 3.1 Equipamentos e Procedimentos

As variáveis térmicas de solidificação foram determinadas durante o mapeamento térmico do lingote durante a solidificação unidirecional ascendente em trabalho anterior realizado por Garção (2018), o qual utilizou um conjunto de oito termopares de monitoramento de posições (5;10;15;35;45;60 e 80) mm ao longo da lingoteira, sendo eles inseridos antes do pré-aquecimento, conforme ilustrado na Figura 35.



Figura 35 - Posição dos termopares na lingoteira vista lateral (GARÇÃO, 2018).

Os termopares em questão foram montados no molde, paralelos entre si, para que fossem minimizadas quaisquer interferências do fluxo de calor em relação à posição, como visto na Figura 36.



Figura 36 - Posição dos termopares na lingoteira vista do topo (GARÇÃO, 2018).

O procedimento de cunho experimental para a determinação da curva de resfriamento lento compreende a fusão do material em temperatura maior que a  $T_L$ , ocorrendo então a homogeneização do material acompanhado da inserção dos termopares já inclusos na estrutura apresentada anteriormente na Figura 42 e aquisição de dados.

A determinação das variáveis térmicas de solidificação veio a ser baseada no mapeamento térmico do lingote, obtidos por meio do dispositivo de solidificação unidirecional ascendente das posições já mencionadas.

As temperaturas foram monitoradas e registradas durante o processo de solidificação nas condições transientes à extração de calor, sendo utilizado o programa Tecplot 360, para montagem das curvas de resfriamento lento e os perfis de temperatura, sendo levado em consideração o desenvolvimento da temperatura em função do tempo.

### 3.2 Preparo das Amostras

O lingote foi cortado, também em trabalho anterior, em sentido longitudinal do mesmo, com o auxílio da serra de precisão e em seguida as amostras retiradas no sentido transversal do lingote conforme pode ser visto na Figura 37.

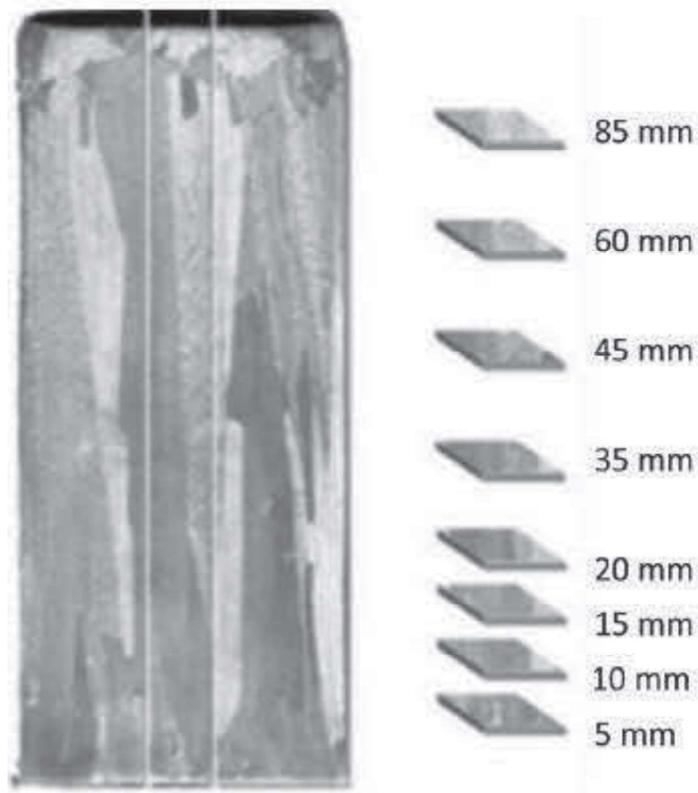


Figura 37 - Representação esquemática da obtenção das amostras para análise. (a) corte para a macroestrutura; (b) Corte para microestrutura (GARÇÃO, 2018).

### 3.3 Análise Microestrutural

As amostras de Al-1%Fe foram entregues já embutidas em resina acrílica em procedimentos metalográficos descritos na Tabela 3.

Tabela 2 - Procedimentos metalográficos para análise estrutural (GOULART,2010; ROHDE,2010; VANDER VOORT, 1984).

<b>Tipo de Análise</b>	<b>Polimento</b>	<b>Ataque Químico</b>	<b>Procedimento</b>
<b>Microestrutural</b>	Lixas: 120;220;400;600;800; 1000;1500. Pasta de diamante: (6 e 1) $\mu\text{m}$	Solução de 0,5% de HF	Esfregamento da amostra 3s. Lavagem com água corrente durante 1min

Deve-se prestar atenção durante o lixamento pois a resina tende a liberar resíduos durante o procedimento de lixamento, o que prejudicar o ataque químico e análise micrográficas errôneas, devendo assim serem constantemente limpas.

Uma vez realizado o tratamento das amostras, verifica-se inicialmente a olho nu a macroestrutura do material, para que seja percebido qualquer defeito da fase de lixamento e polimento.

Pontua-se que houve necessidade da retirada da amostra da resina durante a fase laboratorial e embutimento em novo material acrílico, pois a baquelite anterior apresentava diversas falhas o que ocasionava na entrada do lubrificante e do reagente químico no interior vindo a atrapalhar alguns procedimentos microscópicos.

### 3.4 Medição da Microsegregação

Dos procedimentos utilizados para a quantificação da microsegregação podem ser divididos em: medida da fração volumétrica de segunda fase, levantamento de perfis de concentração através de braços celulares ou dendríticos, levantamento de perfis de concentração em função da fração volumétrica acumulada na amostra e por fim mapeamento bidimensional do campo de concentrações em uma estrutura dendrítica ou

celular (BAPTISTA, 2018). Por meio destes procedimentos alguns coeficientes podem ser calculados a fim de gerar um indicador da microsegregação (MARTORANO, 2000).

De acordo com Kattamis e Flemings (1965), os quais foram um dos primeiros autores a apresentarem técnicas para medidas de perfis de concentração em determinadas regiões. A exemplo da Figura 38 há uma distribuição de caminhos numa estrutura dendrítica em “X”, “T” e “+”.

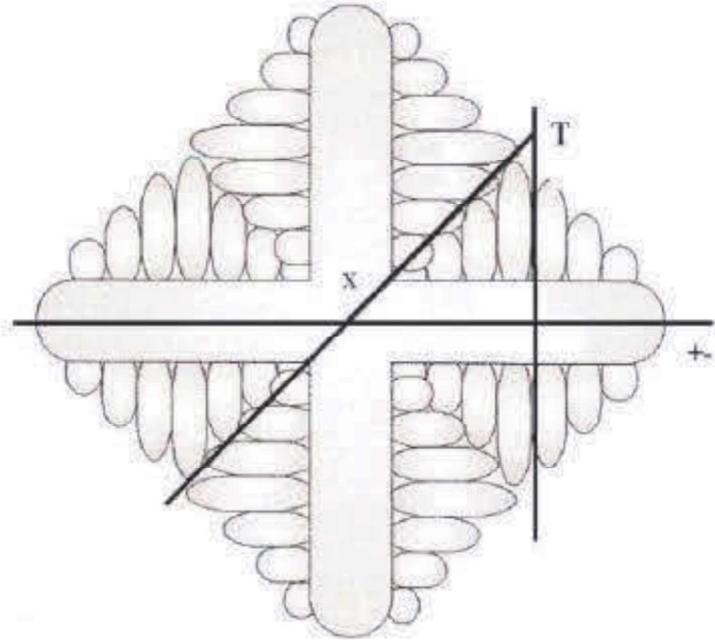


Figura 38 - Representação dos caminhos para medir os perfis de concentração de soluto, adaptado de Martorano (1998).

Para cada amostra, foram selecionados caminhos do tipo “+” de forma que os comprimentos tivessem o seu tamanho próximo de  $\lambda_c$ . As amostras em questão possuem estrutura celular, sendo procurados pares de células próximas que possuíssem dimensões aproximadas como ilustrado na Figura 39.

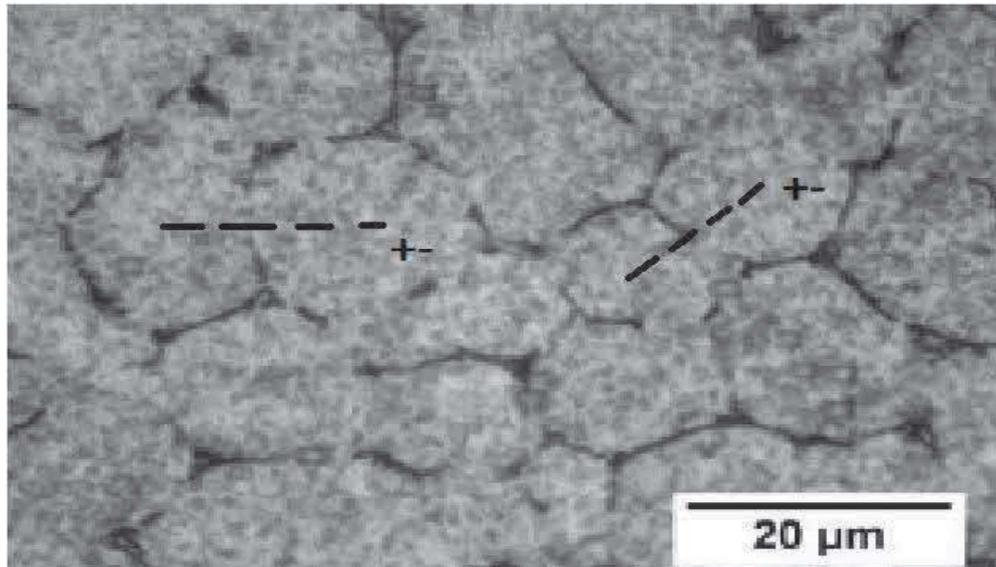


Figura 39 - Representação do caminho utilizado para realização das microanálises de microsegregação da liga Al-1%Fe.

As medidas de microsegregação, deste trabalho, serão realizadas por meio de microanálises de composições das ligas em caminhos determinados dentro das células, utilizando-se, o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório de Engenharia da UFF-VR modelo EVO MA10 com software integrado SmartSEM.

Como ponto relevante desta análise é a compreensão da microsegregação do Fe nos contornos celulares da fase Al CFC inicial, partiu-se de uma mensuração de segregação do eixo de uma célula, passando pelos seus contornos até o eixo celular seguinte. Procedimento esse similar ao caminho dendrítico apontado por Kattamis e Flemings (1965), de forma a melhor caracterizar o espaço celular do material escolhido.

Para cada caminho selecionado, será determinado pontos a serem analisados pela microsonda correspondentes a 0%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100% da fração sólida. No qual o ponto 1, neste caso, 0%, coincide com o centro da estrutura celular e o ponto 6, neste caso, 100%, corresponde à borda da célula. No caso da célula adjacente, o procedimento adotado foi similar, sendo que o ponto de número 11 corresponde ao centro da célula e o ponto 6 coincide com a borda da mesma, conforme pode ser acompanhado na Figura 40 (A) e (B).

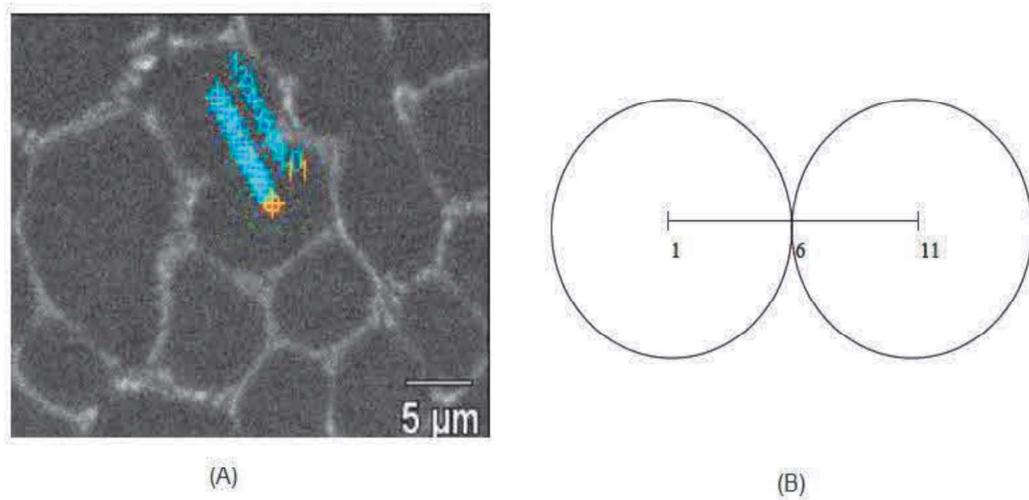


Figura 40 - Pontos analisados pela microsonda para a obtenção de concentração da liga (A) Al-1%Fe e esquema (B) Al-1%Fe. (MEZA, 2012).

A Figura 41, aponta uma análise típica de EDS no caminho de medição escolhido usando a técnica de Line Scan, como mostra a linha de varredura apontada e a medida pontual para 20% de fração sólida.

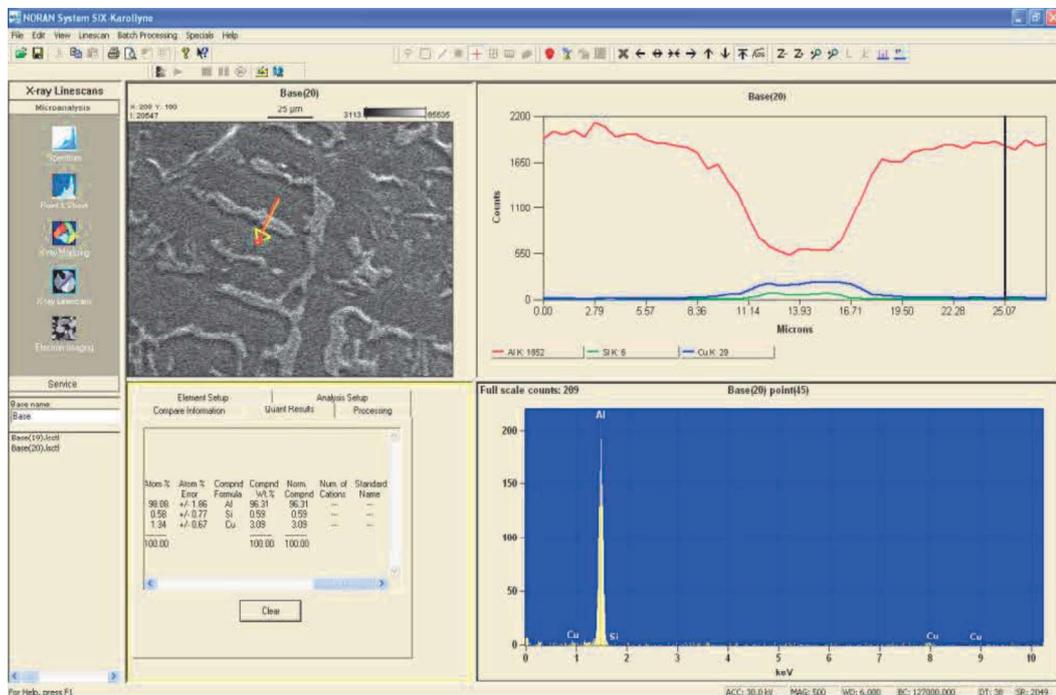


Figura 41 - Análise de EDS mostrando o caminho da varredura (a) e os valores pontuais para a posição de fração sólida 0,2(b).

Um apontamento quanto a precisão e acurácia do método de medição da microsegregação utilizado, MEV-EDS, e dos demais equipamentos. O método EDS gera uma excelente precisão (em concordância nos valores obtidos em medidas individuais) na análise química, sendo essa ao redor de  $\pm 0,1\%$ . A acurácia destas mensurações depende, entretanto, em muito da calibração do equipamento e dos padrões de referência utilizados. De qualquer forma se situa em percentuais entre 2% e 5% sendo assim um excelente método empregado, comprovando sua confiabilidade para produzir perfis de composição química uma vez que, sua precisão é alta, podendo em função da referida calibração haver percentuais distintos aos apontados inicialmente. O equipamento da UFF-VR passa por calibrações constantes, podendo considerar seus resultados como confiáveis.

O objetivo então será traçar os perfis da microsegregação conforme exposto neste item. Obtendo assim a significância estatística do perfil de microsegregação do Fe para seis posições em cada amostra, sendo estabelecido que caso houvesse valores fora do intervalo de dois desvios padrão a medição seria repetida. Assim seria levantado valor da composição da liga, por peso, como exemplificado na Figura 42, que apresenta uma liga de Al-Fe. O procedimento será realizado em 20 pares de células por posição a ser analisada.

Weight %		
	<i>Al-K</i>	<i>Fe-K</i>
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt1</i>	99.83	0.17
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt2</i>	99.81	0.19
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt3</i>	99.75	0.25
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt4</i>	99.36	0.64
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt5</i>	99.16	0.84
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt6</i>	97.95	2.05
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt7</i>	99.40	0.60
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt8</i>	99.64	0.36
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt9</i>	99.70	0.30
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt10</i>	99.75	0.25
<i>Al-1,0Fe T(2)_pt11</i>	99.85	0.15

Figura 42 - Exemplo de tabela do MEV de valores das concentrações obtidas em cada ponto do caminho escolhido para as ligas Al-Fe (MEZA, 2012).

No comparativo dos modelos teóricos foram utilizadas as seguintes hipóteses apresentadas pela literatura que possibilitam uma estimativa dos valores de  $k_{eq}$  e das solubilidades máximas do material.

1) Equação de Scheil, i. e., nenhuma difusão no sólido e mistura total no líquido (SCHEIL, 1942).

2) Método de Burton, i.e., nenhuma difusão no sólido e difusão no líquido (BURTON e colaboradores, 1953).

Os valores  $k_{eq}$  serão obtidos por meio das isotermas do diagrama binário gerado pelo Thermo-Calc<sup>2</sup> para a temperatura *liquidus* e *solidus* da liga estudada. Gerando valores calculados pela equação de Scheil usando o  $k_{eq}$  e  $k_{ef}$  do método de Burton.

Referente a Equação de Scheil com  $k_{eq}$ , por se tratar de uma hipótese referente a homogeneização total do líquido esta possibilita um teor de soluto menor que o obtido em condições de resfriamento rápido já com o  $k_{ef}$  pertinente ao método de Burton, tem como hipótese a acumulação de soluto à frente de solidificação que deverá resultar num teor mais elevado de soluto no sólido.

### 3.5 Quantificação da Porosidade

A quantificação da porosidade será realizada recorrendo à técnica de microscopia ótica, utilizando o microscópio da UFF-VR atrelado ao software ImageJ.

Será procedido a obtenção de 10 imagens microestruturais (campos), escolhidos de forma aleatória, na superfície já polida de cada amostra. A área de interação de adição de imagem do software encontra-se ilustrada na Figura 43. A ampliação realizada em cada uma das imagens levará em conta o tamanho e a distribuição de cada uma das micrografias a serem analisadas, sendo, conforme literatura (MOREIRA, 2017 e DA SILVA,2017).

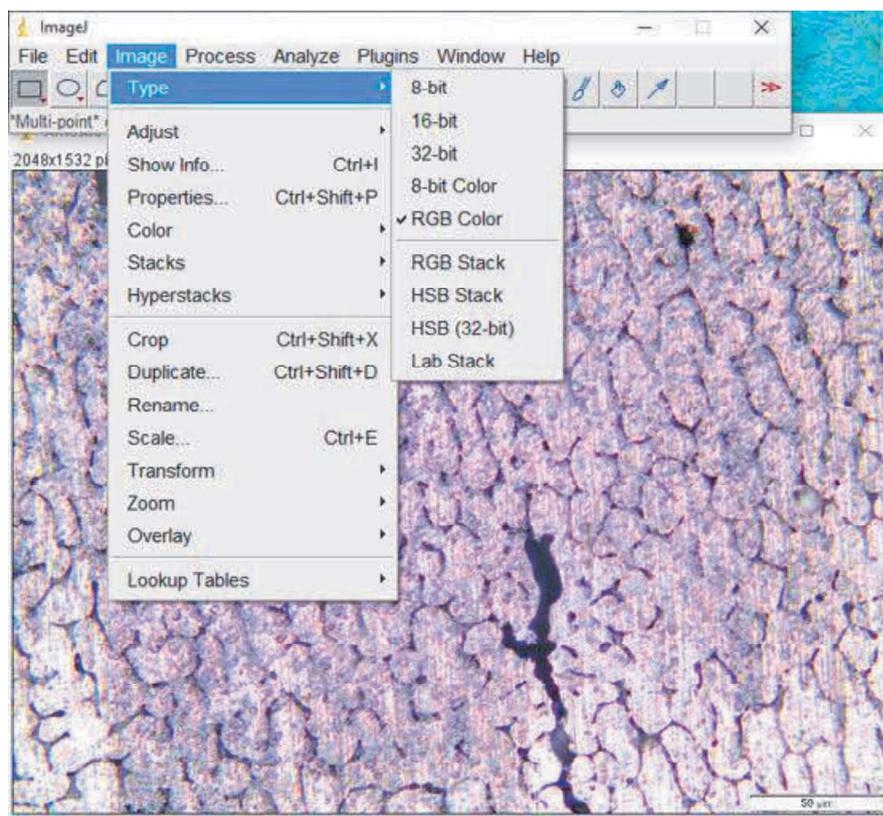


Figura 43 - Interface de aquisição de imagem no software.

Conforme procedimento a barra de escala não será inserida na continuidade do procedimento para não interferir com o método de quantificação.

Uma vez realizada a obtenção de todas as imagens microestruturais será dado início as etapas do processo de quantificação da porosidade que serão abrangidas no decorrer deste texto que possibilita uma série de aferições: A mensuração de parâmetros de objetivos individuais como em exemplo nódulos; partículas e poros mensuração de área; área total; perímetro entre outros parâmetros que estão atrelados a área total a ser observada.

Inicialmente conforme mostra a Figura 43 a imagem será convertida em 8-bit para realizar um tratamento na imagem, no caso um pré-filtro de processamento. Esta função possibilita a melhoria da imagem analisada e do reconhecimento de objetos dentro dela sejam coloridas ou binárias. Em seguida transforma-se a imagem em binária, conforme mostrado na Figura 44.

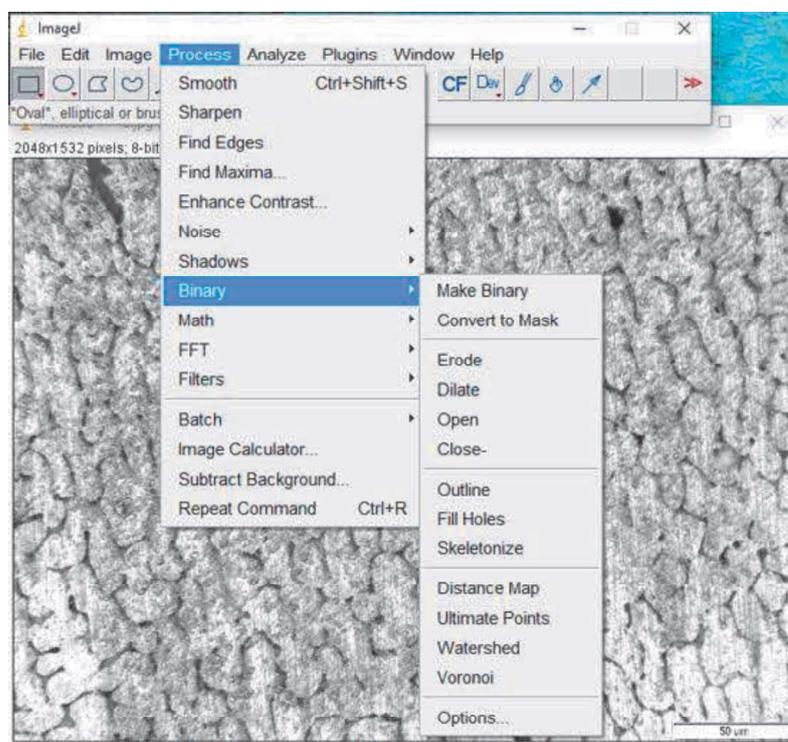


Figura 44 - Conforme a interface marca-se process em seguida Binary e Make Binary.

Ao realizar a transformação da imagem em binária tem-se uma alteração dos tons e os tons mais escuros passam a serem mais realçados, conforme mostrado na Figura 44. Seu objetivo é tornar os contornos e poros melhor definidos para a etapa final de mensuração.

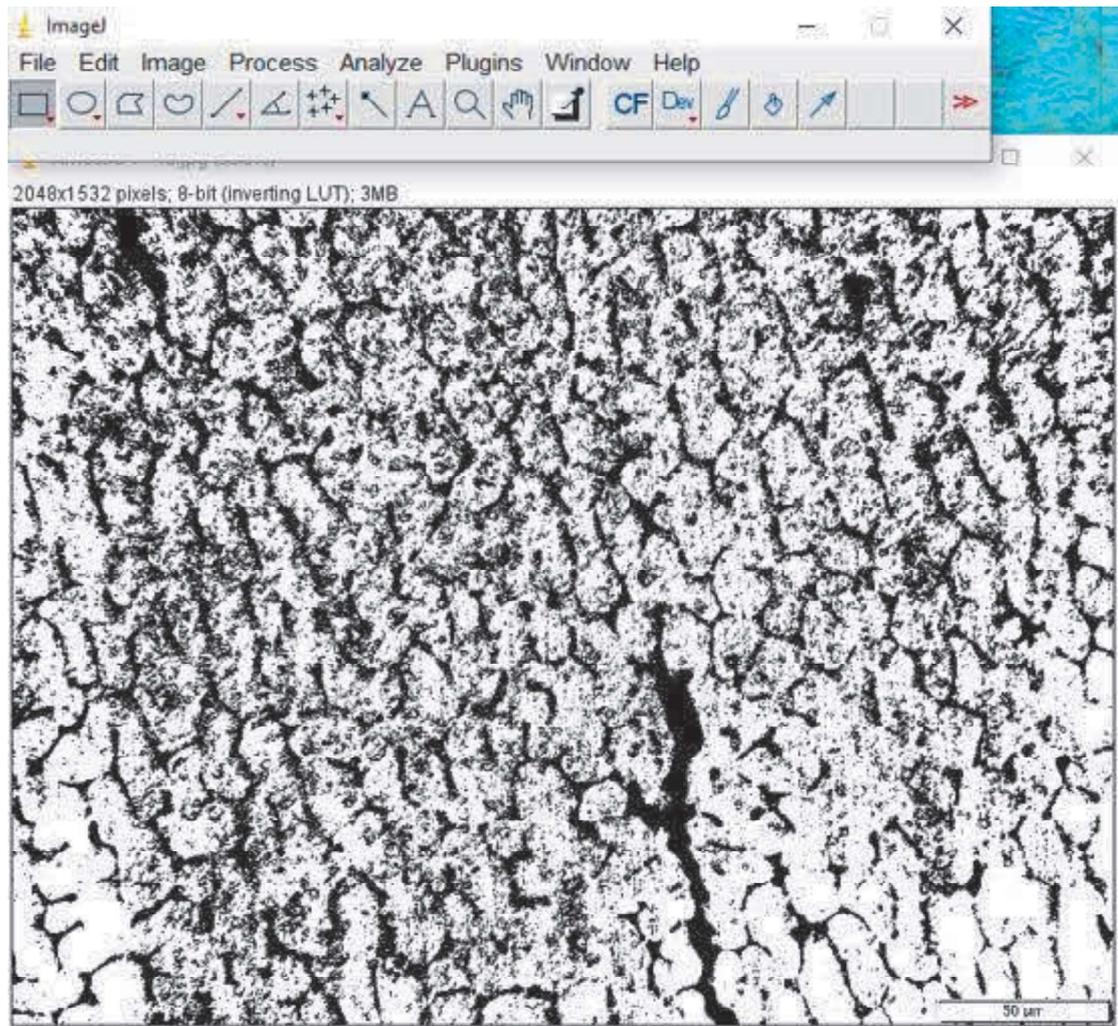


Figura 45 - Alteração dos tons da micrografia a evidenciando em tons mais escuros.

Na etapa seguinte, Figura 45, será utilizado o *Analyze Particle*, o qual definirá os parâmetros a serem utilizados nas medições. É importante nesta etapa definir devidamente quais parâmetros serão inseridos para que estes sejam mantidos ao longo de todas as demais análises, mantendo assim um padrão de estudo.

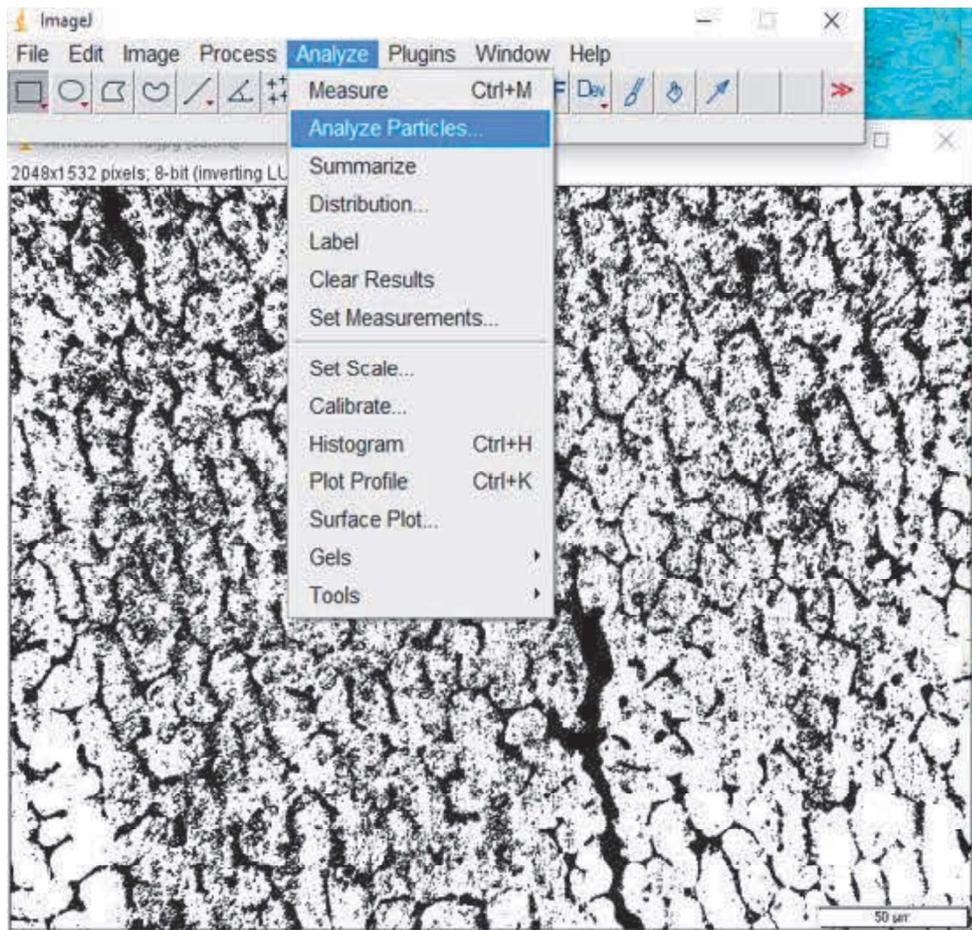


Figura 46 - Procedimento de Análise das Partículas da Micrografia.

A Figura 47, apresenta a definição dos parâmetros a serem inseridos na *Analyze Particle*. Neste ponto será definido os melhores parâmetros de análise. Após diversas verificações e testes foi-se lançado os seguintes parâmetros:

A opção *Size* compreende o tamanho dos poros que desejamos partir da varredura. Como forma de eliminar ruídos e partículas compreendidas como insignificantes partiu-se de  $4\mu\text{m}^2$  para o infinito, ou seja, todas as partículas detectadas ao longo da análise tendo essa dimensão inicial ou maiores seriam detectadas pelo software.

O parâmetro seguinte foi a circularidade (*Circularity*) que compreende em 0 (zero) elementos alongados e 1 elementos perfeitos, sendo nesta situação marcada a opção 0-1 abrangendo desta forma, como explicado todos os formatos de partículas existentes na micrografia.

Quanto as demais opções apresentadas na Figura 47 temos a possibilidade de preencher todos os espaços existentes nos contornos (*Include holes*), alterar os modos de

visualização numerando os poros, alterando seus tons conforme um padrão de tamanho e etc.

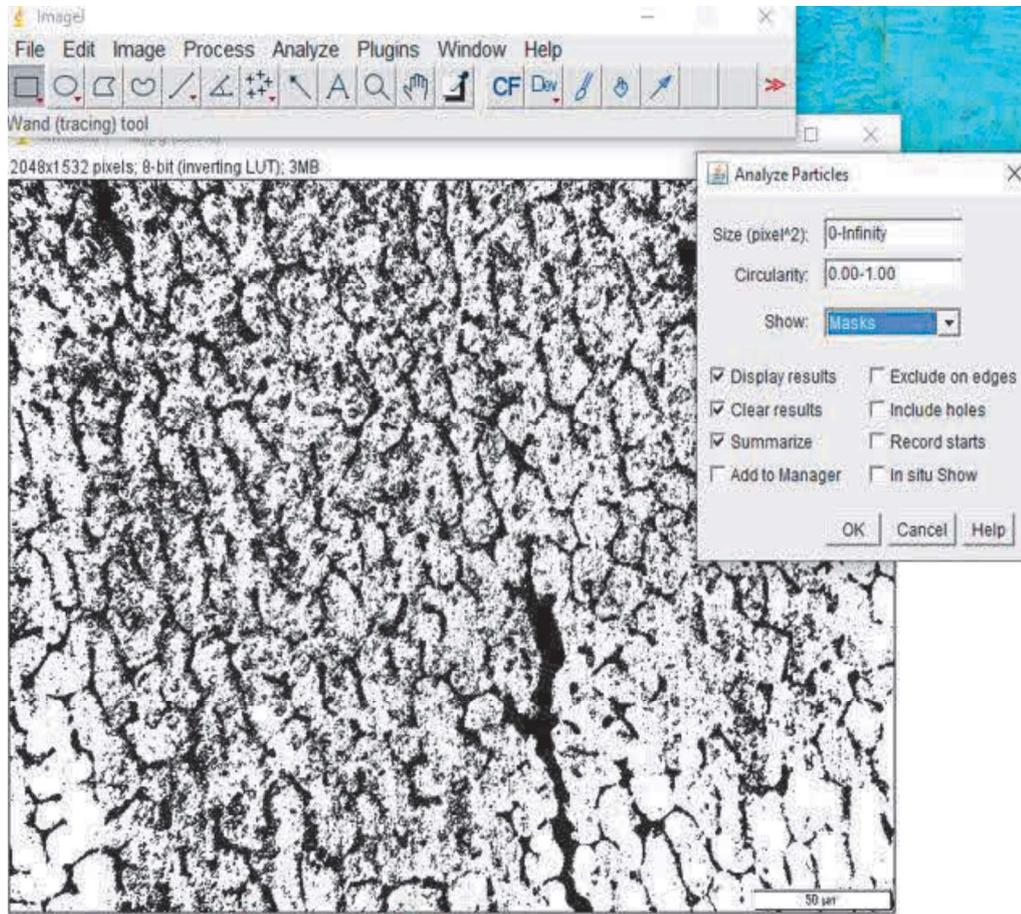


Figura 47 - Parâmetros do Analyze Particles.

Nesta última etapa, possibilita a formação de um relatório num bloco de notas do ImageJ, que possui todas as informações desenvolvidas pela sequência de processamento até então realizada. Há possibilidade nesta etapa de escolher os resultados das medições realizadas pelo programa que se deseja constar no relatório final.

### 3.6 Determinação do Espaçamento Celular

Para medição dos espaçamentos celulares na liga Al-1%Fe foi necessário obter as imagens por meio do Microscópio óptico, localizado no Laboratório de Preparação de Amostra da UFF campus Volta Redonda.

A quantificação de valores dos espaçamentos celulares, foi realizada por meio da técnica de Gündüz (2002) que consiste na medição da distância entre os centros geométricos das células formando uma triangulação.

Dez medições foram realizadas para cada amostra e o tamanho do espaçamento celular médio foi obtido com 95,45% de probabilidade, a fim de caracterizar a dispersão dos dados.

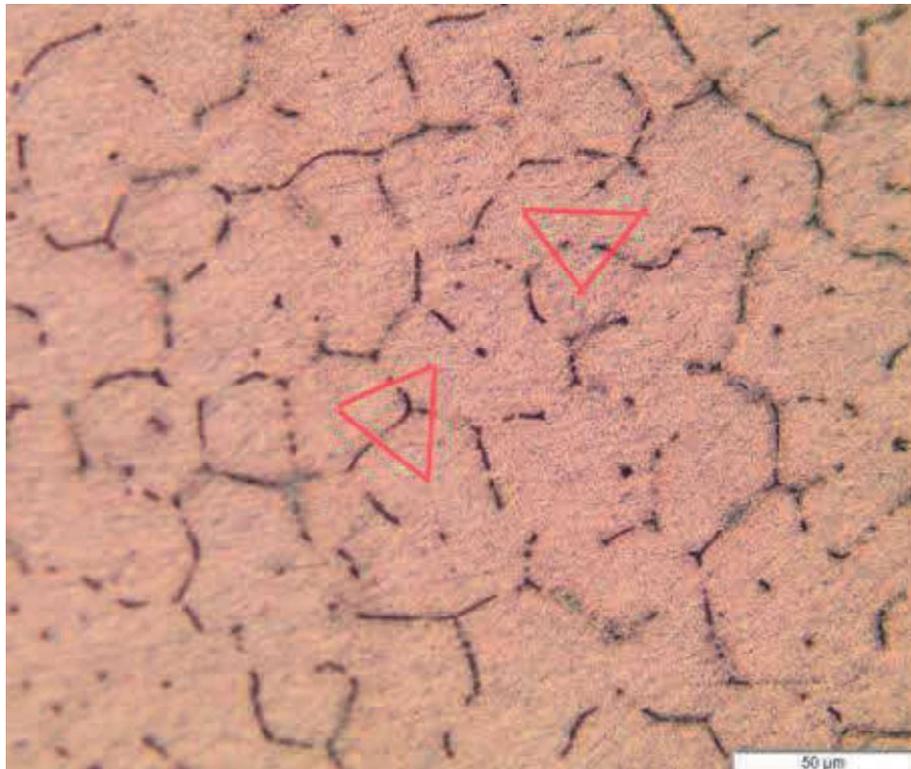


Figura 48 - Representação para medidas dos espaçamentos celulares por meio do método do triângulo.

### 3.6 Idêntificação de Fases da Liga Al-1%Fe

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do Laboratório de Engenharia da UFF-VR modelo EVO MA10 com software integrado SmartSEM para obter as imagens do material e posteriormente analisadas pelo EDS acoplado no maquinário.

Como procedimento padrão para análise no MEV, fora realizado o polimento com lixas de granulometria 320, 400, 600, 1000, 1200 e 1500 e, em seguida realizando o polimento com pasta de diamante com partículas de 1,0 $\mu$ m conforme mesmo procedimento realizado por Bertoni (2015). Sendo então finalizado com um ataque químico com ácido fluorídrico 0,5% por volume em tempos de 30 a 40 segundos de exposição sendo seguidos com lavagem e verificação no MO para confirmar se foi ou não revelada a microestrutura.

Durante o procedimento, conforme há a varredura do local determinado ou a determinação da área a ser analisada, picos são formados constando os elementos predominantes, como mostrado na Figura 49. Há como informação complementar a possibilidade de ou solicitar que o equipamento realize a varredura descobrindo os elementos possíveis na amostra ou o calibrando previamente para identificação de elementos já conhecidos para este tipo de amostra, como neste caso o Alumínio e o Ferro.

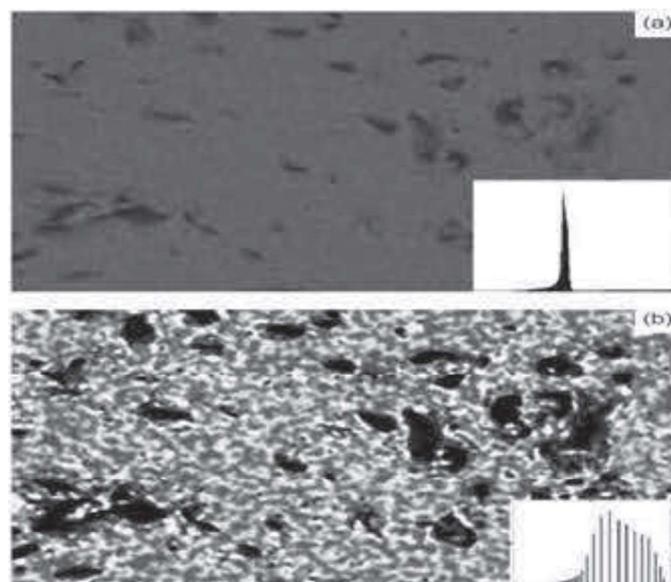


Figura 49 - a) imagem original e seu histograma apresentando apenas um pico; b) imagem com o contraste melhorado, mostrando 3 regiões distintas representando cada uma das fases (MARCOMINI et al., 2011).

Realizado estes procedimentos serão determinadas as médias dos percentuais encontrados nos pontos determinados pelas análises.

Em uma etapa secundária como forma complementar à identificação dos elementos foi realizado a aplicação de espectros de difração de raios-X (DRX) determinados para as diferentes posições do lingote representadas pelas amostras seccionados após a solidificação do lingote. As fases presentes bem como as intensidades dos picos foram associadas com o desenvolvimento da taxa de resfriamento ao longo de toda a extensão do lingote.

Não houve necessidade de realização de novo preparo das amostras uma vez que, para realização do MEV as mesmas já haviam sido lixadas, polidas e aplainadas tendo suas superfícies devidamente acabadas conforme procedimento já explicado. O difratômetro de raio-X mostrado na Figura 50, usado foi da marca SHIMADZU com radiação Cu –  $K\alpha$  e com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 0,154056 nm e intervalo de varredura de 20-90°. Este equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização da UniFOA em Volta Redonda/RJ.



Figura 50 - Difratômetro de Raios-X marca SHIMADZU.

## 4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados e as discussões dos experimentos realizados após o processo de solidificação unidirecional ascendente sob condições transientes à extração de calor da liga binária Al-1%Fe.

### 4.1 Curva de Resfriamento Lento

A curva de resfriamento apresentada na Figura 51 representa uma solidificação sob condições normais, ou seja, um processo de solidificação normal no qual o metal líquido perde calor em relação ao meio ambiente sem a aplicação de uma bomba de resfriamento.

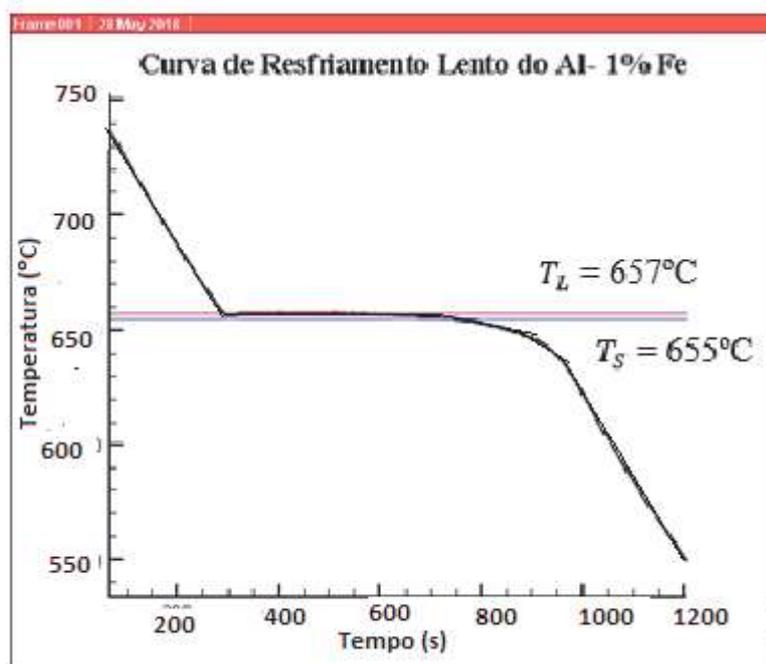


Figura 51 - Curva de Resfriamento Lento.

Como se pode observar o material obteve em seu intervalo de solidificação uma  $T_L$  de  $657^\circ\text{C}$  e a  $T_S$  de  $655^\circ\text{C}$  onde se percebe que o intervalo de temperatura é de  $2^\circ\text{C}$  para que haja a solidificação do material. O programa Thermocalc calculou pra tal liga um valor de  $T_L$  de  $657^\circ\text{C}$  e  $T_S$  de  $654^\circ\text{C}$ . Compreende-se então que os resultados

experimentais da curva de resfriamento observada na Figura 51 estão em concordância com os resultados obtidos a partir do diagrama de fases.

#### 4.2 Curva de Resfriamento Forçado da Liga Binária Al-1%Fe

O mapeamento dos perfis térmicos do lingote obtido experimentalmente, para a liga binária de Al-1%Fe, após o processo de solidificação sob condições transientes a extração de calor é apresentada na Figura 52.

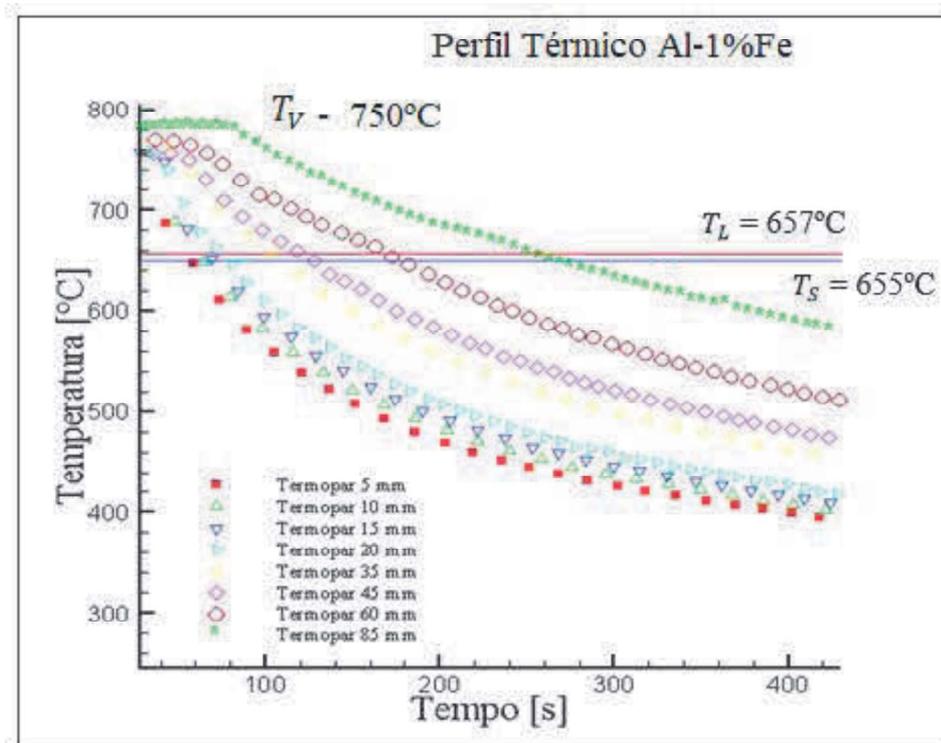


Figura 52 - Perfil térmico Al-1%Fe.

De acordo com o mapeamento realizado, obteve-se uma temperatura de vazamento ( $T_v$ ) próxima a  $750^\circ\text{C}$ , que corresponde a 15% acima da  $T_L$ .

As curvas apresentadas pelos termopares geraram diferentes inclinações estas podendo ser explicadas em função da queda brusca de temperatura quando o sistema de arrefecimento do forno de solidificação foi acionado. Identificando assim que os perfis que estavam próximos da base refrigerada tiveram uma maior inclinação devido à proximidade com a base resfriada. Ainda vinculado aos dados obtidos na Figura 52, pôde-se obter o tempo local de solidificação apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Posição versus tempo local de solidificação

Posição (mm)	Tempo local de solidificação (s)
5	14
10	20,9
15	28,2
20	35,8
35	64,8
45	81,7
60	129,4
85	228,5

O tempo local de solidificação é encontrado pela diferença entre o tempo de passagem da isoterma *solidus* e o tempo de passagem da isoterma *liquidus* num determinado ponto da peça, neste caso, o ponto no qual o termopar estava localizado.

Percebe-se que o tempo local de solidificação aumenta nas posições mais distantes da interface metal/molde devido à redução da velocidade de solidificação e aumento do volume de metal solidificado. Conseqüentemente isso gera um aumento no espaçamento celular o que o torna o material mais grosseiro.

### 4.3 Tempo de Passagem da Isoterma *Liquidus*

A figura 53 representa o tempo de passagem da isoterma *liquidus* para diferentes posições (5, 10, 15, 20, 35, 45, 60 e 85) mm ao longo do lingote a partir da interface metal/molde. A partir dos pontos obtidos experimentalmente (posição versus tempo) gerou-se a equação empírica da posição em função do tempo com um coeficiente de correlação igual a 0,96 como pode ser observado na Figura 53.

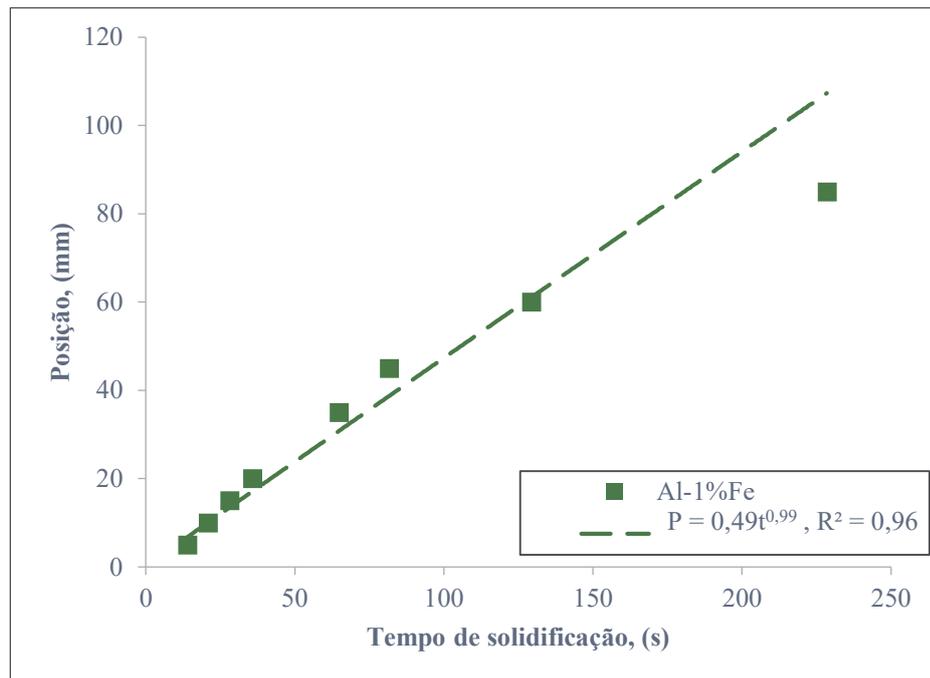


Figura 53 - Posição versus Tempo.

Percebe-se que no princípio da solidificação há um deslocamento curto em função do tempo, isso ocorre por conta da proximidade com a base refrigerada. Conforme a o avanço da interface sólido/líquido, há um aumento do deslocamento.

#### 4.4 Velocidade da Solidificação, $V_L$ (mm/s)

A partir da equação apresentada na Figura 53 foi encontrada a equação da velocidade em função do tempo que é obtida pela derivada da função  $P = f(t)$ .

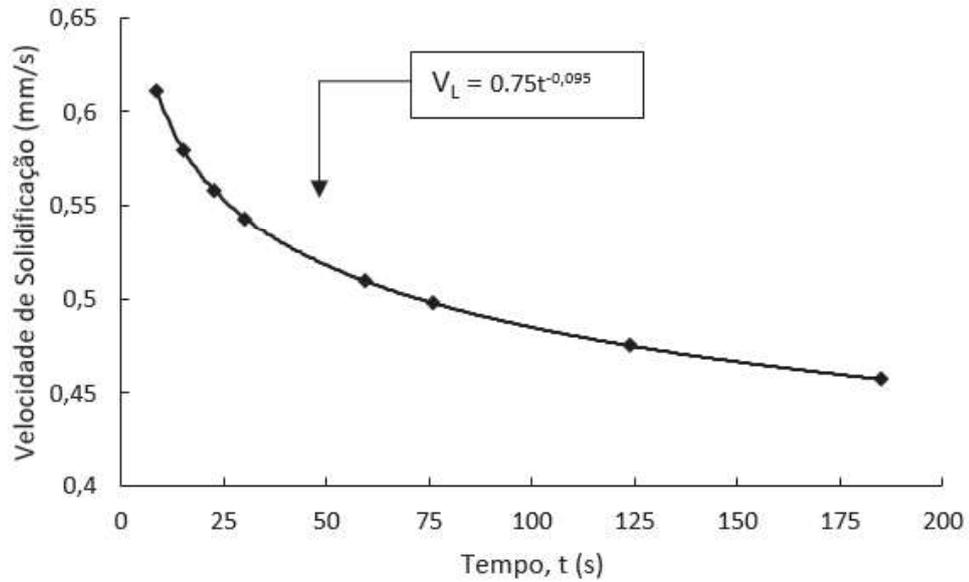


Figura 54 - Velocidade de solidificação em função do tempo.

Com as equações apresentadas da posição em função do tempo e sua derivada que gerou velocidade em função do tempo, foi possível encontrar a equação da velocidade em função da posição como apresentado na figura 55.

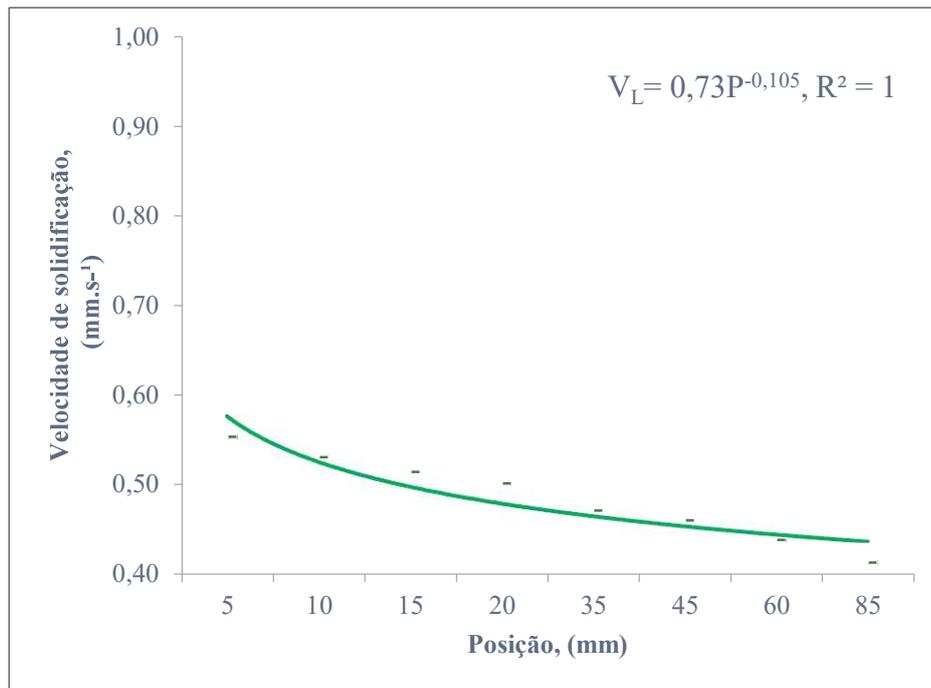


Figura 55 - Velocidade de solidificação ( $V_L$ ) versus posição ( $P$ ).

A velocidade reduz de forma abrupta uma vez que iniciado o processo de solidificação, isso ocorre, como já mencionado anteriormente, devido à proximidade com a base refrigerada. Conforme a interface *liquidus/solidus* avança, há uma diminuição gradativa da velocidade ao longo da posição. Esse comportamento se dá em função da camada solidificada que passa a ter um aumento da resistência térmica do material dificultando assim a extração de calor.

#### 4.5 Determinação da Taxa de Resfriamento, $\dot{T}$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ )

A taxa de resfriamento obtida durante o experimento de solidificação da liga binária Al-1%Fe foi determinada a partir do perfil térmico. O cálculo teve como base o quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da  $T_L$ , em relação a posição em cada um dos termopares. A partir dos pontos apresentados na Figura 56 foi obtido a equação empírica da taxa de resfriamento para cada posição dos termopares com coeficiente de correlação de 0,90.

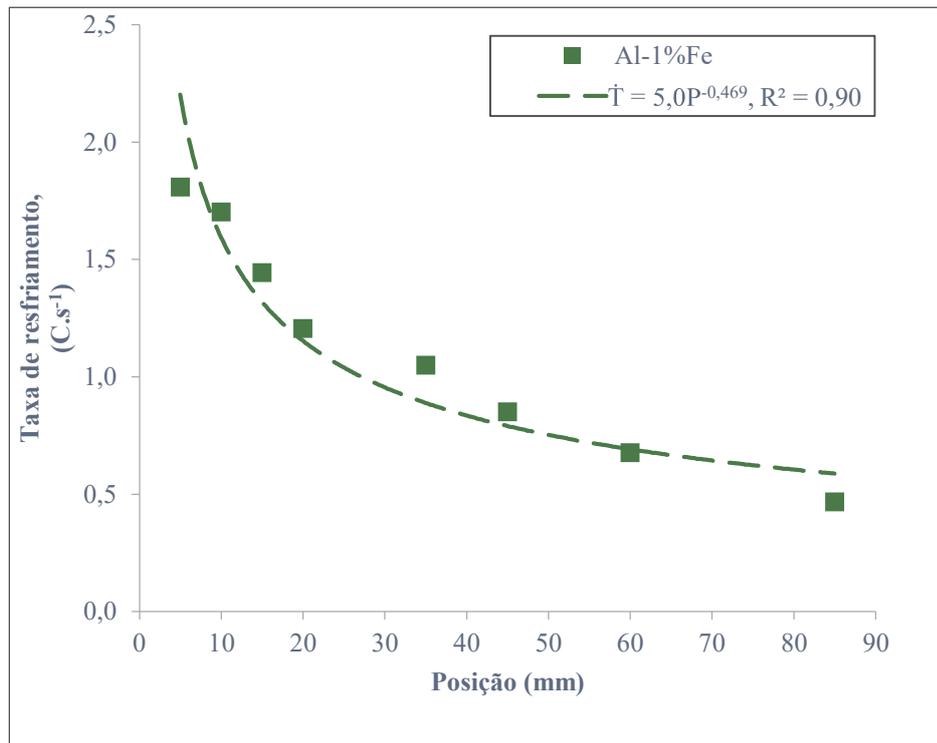


Figura 56 - Taxa de Resfriamento versus posição.

Ao observar os resultados apresentados na Figura 56. Pode-se concluir que, altas taxa de resfriamento foram encontradas em posições próximas à base refrigerada. A utilização do sistema de resfriamento à água favorece o perfil apresentado acompanhado do aumento gradativo da resistência térmica da camada solidificada.

#### 4.6 Gradiente térmico, $G_L$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ )

O gradiente térmico veio a ser determinado através dos perfis térmicos do lingote de Al-1%Fe, apresentado na Figura 57. O cálculo veio a ser realizado por meio do quociente da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* e da taxa de resfriamento para cada posição dos termopares, obtendo a equação empírica do gradiente térmico para cada posição dos termopares com coeficiente de correlação de 0,84.

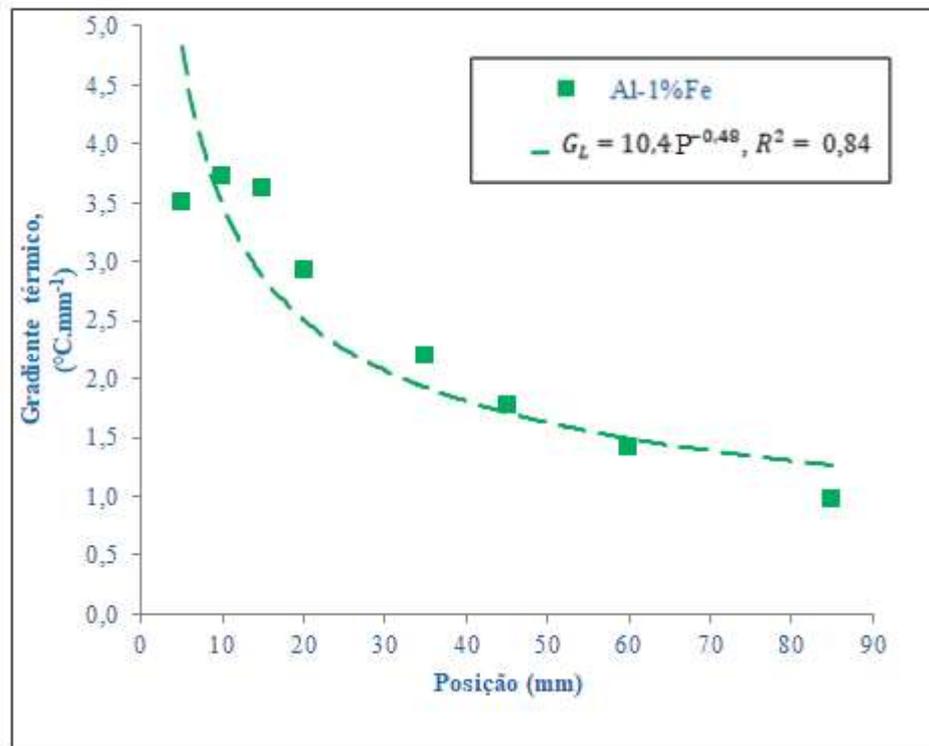


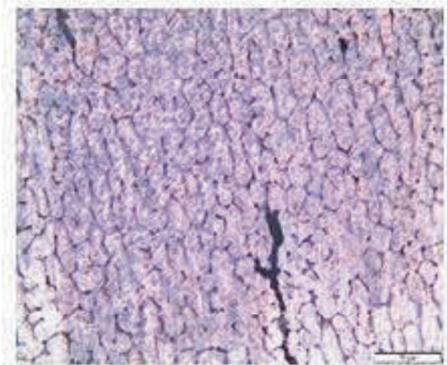
Figura 57 - Gradiente térmico em função da Posição.

Percebe-se na Figura 57 que o gradiente térmico é maior na região próxima à base. Graças ao sistema de refrigeração à água gera-se um maior gradiente térmico na parte inicial do processo, sendo esta reduzida em função do aumento da resistência térmica da camada anteriormente solidificada.

## 4.2 Microestrutura da liga binária de Al-1%Fe

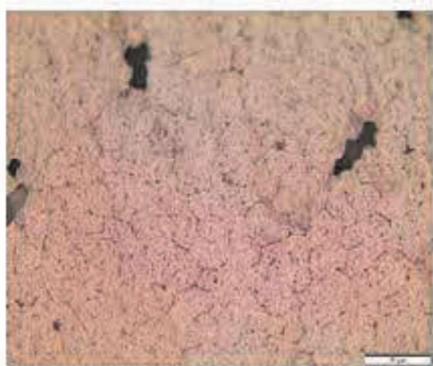
A microestrutura acompanhada ao longo das seções transversais da liga binária Al-1%Fe solidificadas unidirecionalmente, exibiram uma morfologia do tipo celular em todas as posições (P) a partir da interface metal/molde, conforme pode ser observado na Figura 58.

a)



P: 5mm,  
 $V_L: 0,61 \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 12,31 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 1,71 \text{ }^\circ\text{C/s}$

b)



P: 10mm,  
 $V_L: 0,57 \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 18,74 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 1,8 \text{ }^\circ\text{C/s}$

c)



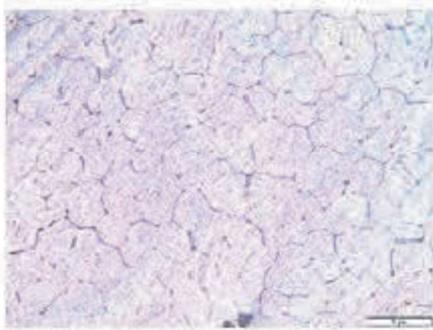
P: 15mm,  
 $V_L: 0,55 \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 20 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 1,74 \text{ }^\circ\text{C/s}$

d)



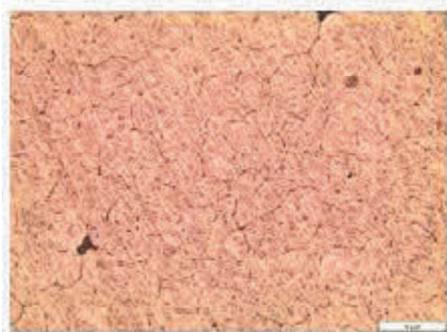
P: 20mm,  
 $V_L: 0,54 \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 21,2 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 1,41 \text{ }^\circ\text{C/s}$

e)



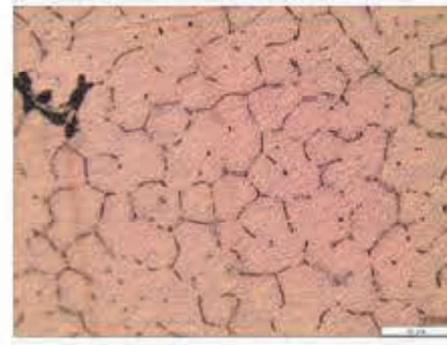
P: 35mm,  
 $V_L: 0,50 \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 23,2 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 1,05 \text{ }^\circ\text{C/s}$

f)



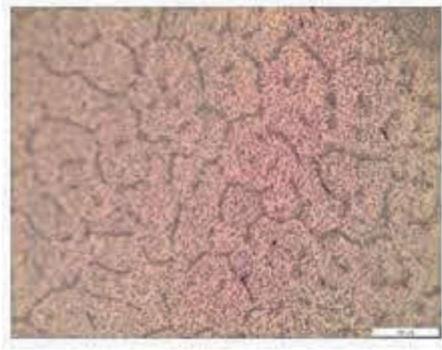
P: 45mm,  
 $V_L: 0,49 \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 25,8 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 0,85 \text{ }^\circ\text{C/s}$

g)



P: 60 mm  
 $V_L: 0,47 \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 31,45 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 0,68 \text{ }^\circ\text{C/s}$

h)



P: 85 mm  
 $V_L: 0,45+ \text{ mm.s}^{-2}$   
 $\lambda_c: 33,90 \mu\text{m}$ ,  
 $\dot{T}: 0,47 \text{ }^\circ\text{C/s}$

Figura 58 - Microestruturas celulares obtidas para a liga binária de Al-1%Fe com um aumento de 500x.

Como pode ser observado na Figura 58 há um aumento do espaçamento celular da posição 5mm a 85mm. Isso ocorre devido à queda da taxa de resfriamento e velocidade de solidificação com a posição. A partir destes resultados podemos concluir que o citado espaçamento celular é fortemente depende da taxa de resfriamento e velocidade de solidificação.

A medição dos espaçamentos celulares foi realizada de acordo com a técnica de triangulação, partindo desta forma, do centro de cada uma das células, com uma amostragem mínima de 30 medições para cada posição. A Figura 59 apresenta os valores médios dos espaçamentos celulares para Al-1%Fe em função da posição.

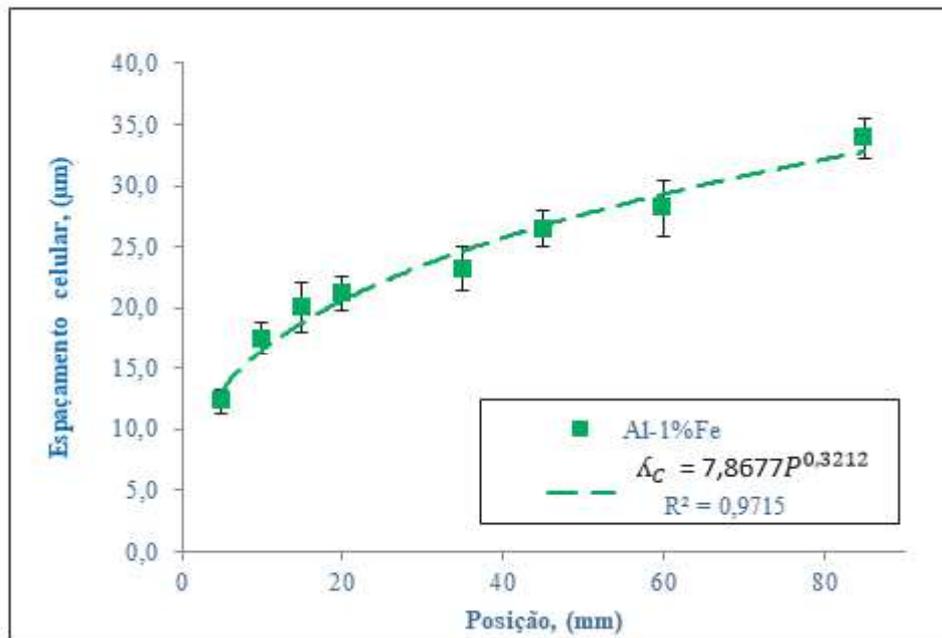
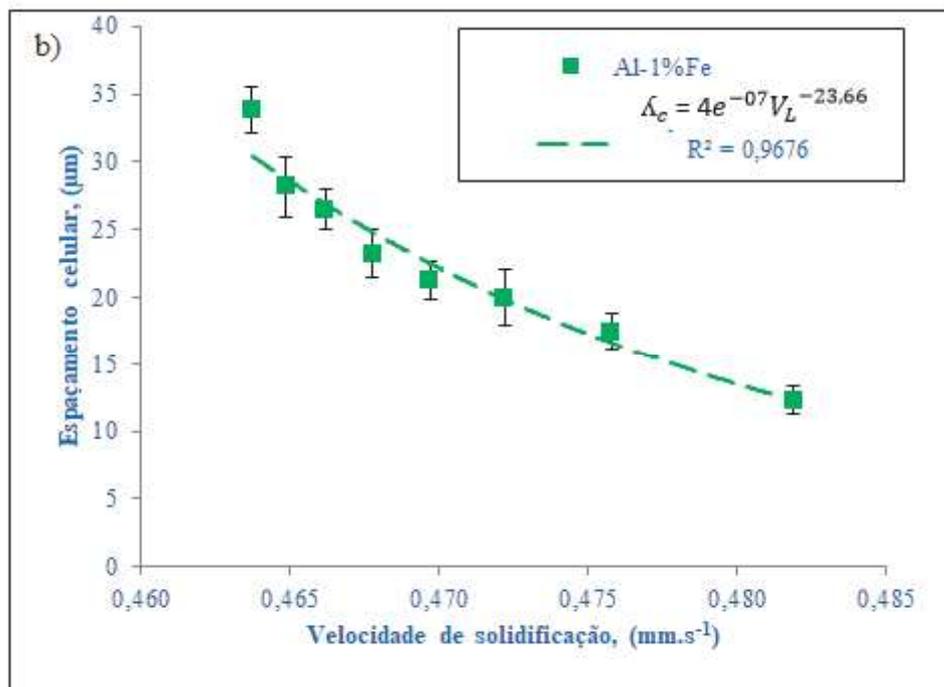
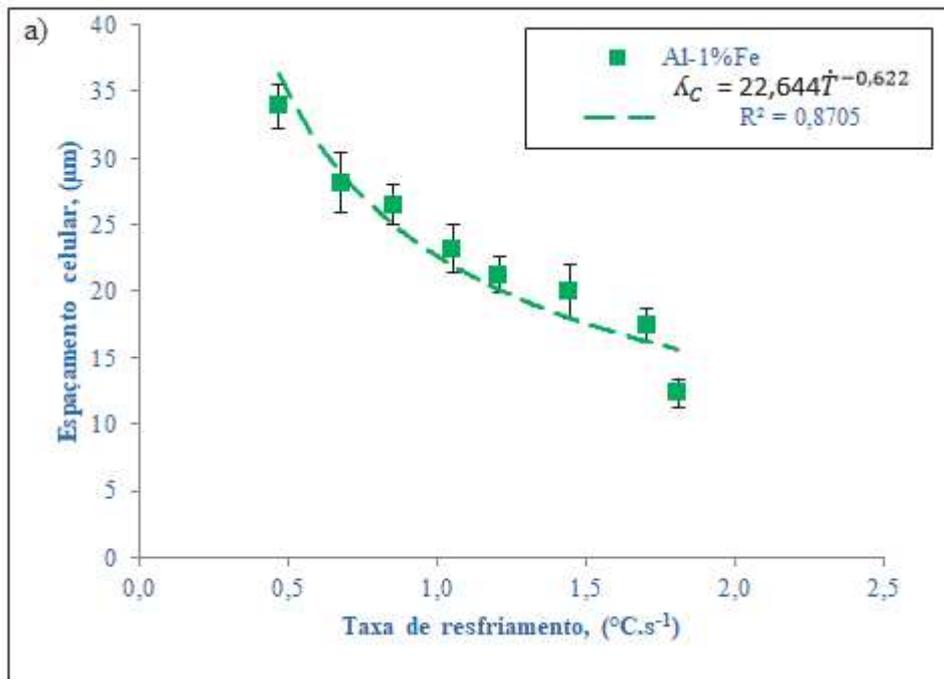


Figura 59 - Espaços celulares em função da posição.

Esse perfil apresenta um aumento gradativo dos espaçamentos celulares ao longo das posições do lingote e podem ser complementados a partir da Figura 60 (a) a (c).



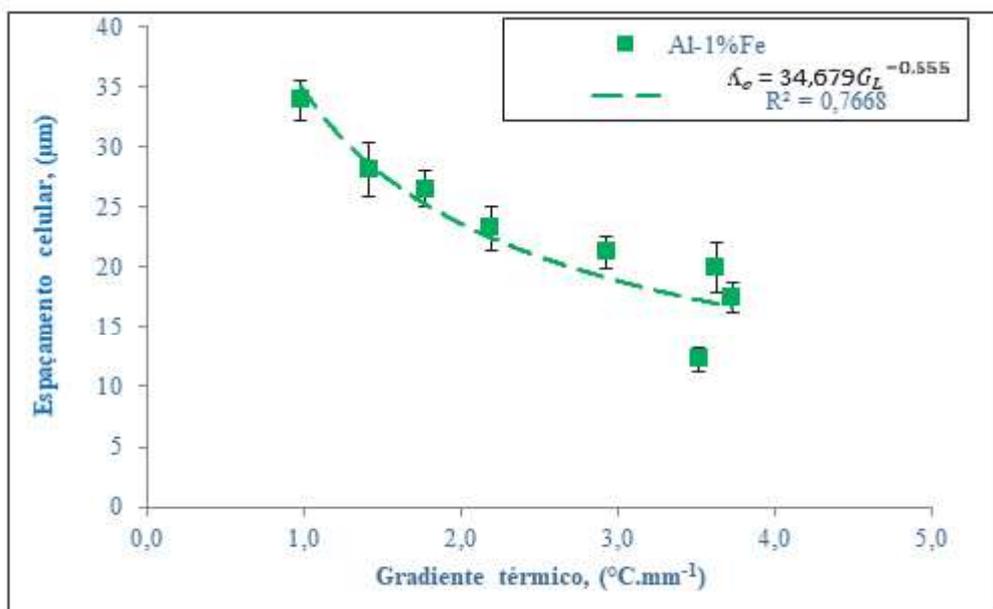


Figura 60 - Gráficos de: Espaçamento versus (a) taxa de resfriamento; (b) velocidade de solidificação e; (c) gradiente térmico.

Como pode ser observado na Figura 60 conforme há o avanço da solidificação há uma queda gradativa na taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação e nos pontos iniciais do lingote na região mais próxima à base um valor de gradiente térmico maior. Isso possibilita que a morfologia celular passe a ter mais tempo para se desenvolver o que gera um aumento dos espaçamentos celulares conforme há o avanço da interface *liquidus/solidus*, demonstrando assim que seu crescimento tem uma relação direta com as variáveis de solidificação.

#### 4.3 Porosidade ao Longo do Lingote

As micrografias das superfícies analisadas por MEV são apresentadas na Figura 61(a) a (h) que representam as posições (5, 10, 15, 20, 35, 45, 60 e 85) mm a partir da interface metal/molde, cuja a superfície tratada evidencia os poros encontrados no material solidificado no regime de solidificação unidirecional ascendente.

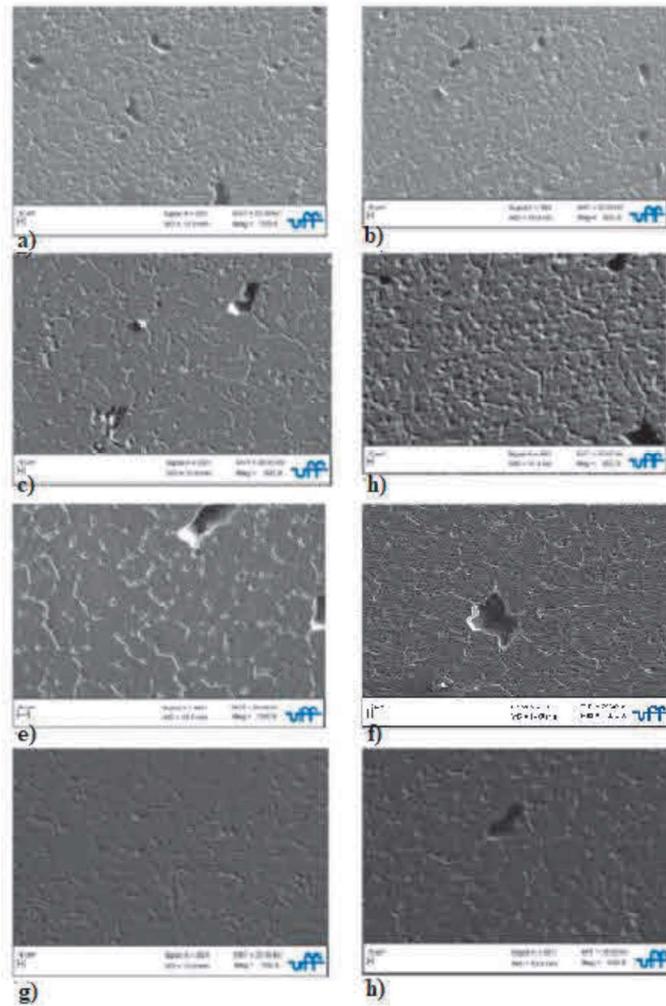


Figura 61 - Porosidade encontrada na liga binária de Al-1%Fe amplificação de 500x por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura.

De acordo com o avanço nas posições do lingote percebem-se poros de diversos tipos, estes formados por gás ou por contração como pode ser observado na Figura 62.

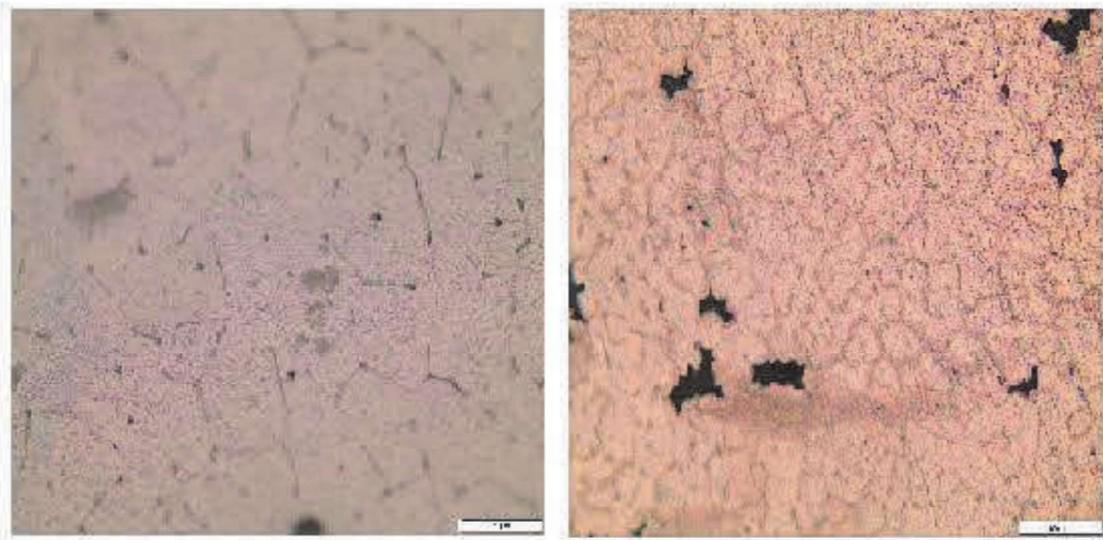


Figura 62 - Micrografia da amostra da posição 10 e 85mm em ampliação x500 obtida podendo acompanhar .

O procedimento realizado pelo software ImageJ foi uma análise de porosidade no qual as imagens originais foram tratadas, para ressaltar os poros em cada uma das amostras obtendo-se a porcentagem de porosidade de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4– Porosidade(%) versus Posição (mm)

<b>Porosidade (%)</b>	<b>Posição (mm)</b>
1,1	5
1,2	10
1,4	15
1,5	20
1,6	35
1,7	40
1,7	60
2	85

De forma complementar, para melhor visualização foi gerado o gráfico apresentado na Figura 63.

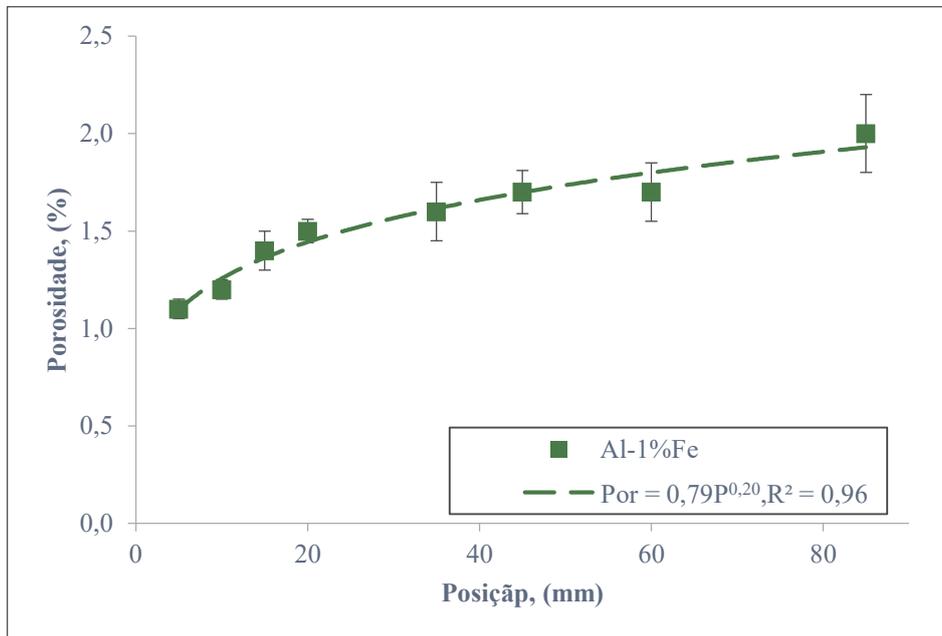
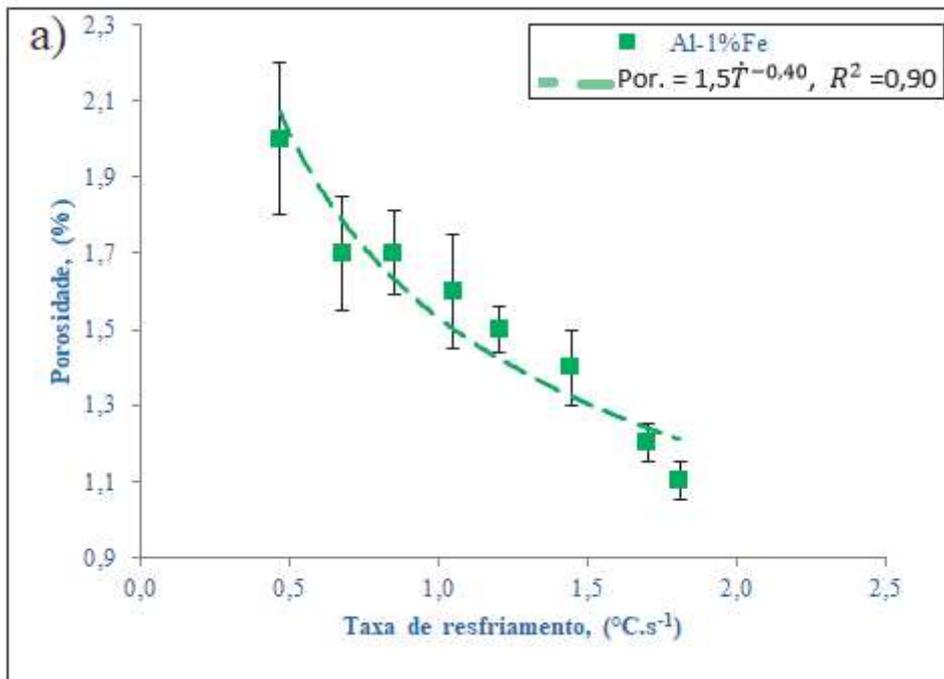


Figura 63 - Porosidade ao longo da posição.

A Figura 63 apresenta a relação entre a Porosidade (%) versus Posição (mm) no lingote em relação à base refrigerada na liga Al-1%Fe. Pode-se perceber o aumento percentual de poros para posições mais afastadas desta base. Esse aumento se dá devido a diferença de solubilidade entre o alumínio líquido do hidrogênio, que é rejeitado para a fase líquida conforme vai ocorrendo a solidificação do material gerando desta forma uma porosidade gasosa. Há também uma variação volumétrica entre as fases líquida e sólida o que vêm a gerar por sua vez um aumento dos poros por contração ao longo do lingote.

Quanto as variáveis térmicas, a Figura 64 apresenta a relação da Porosidade versus a Taxa de Resfriamento, Velocidade de Solidificação e Gradiente Térmico.



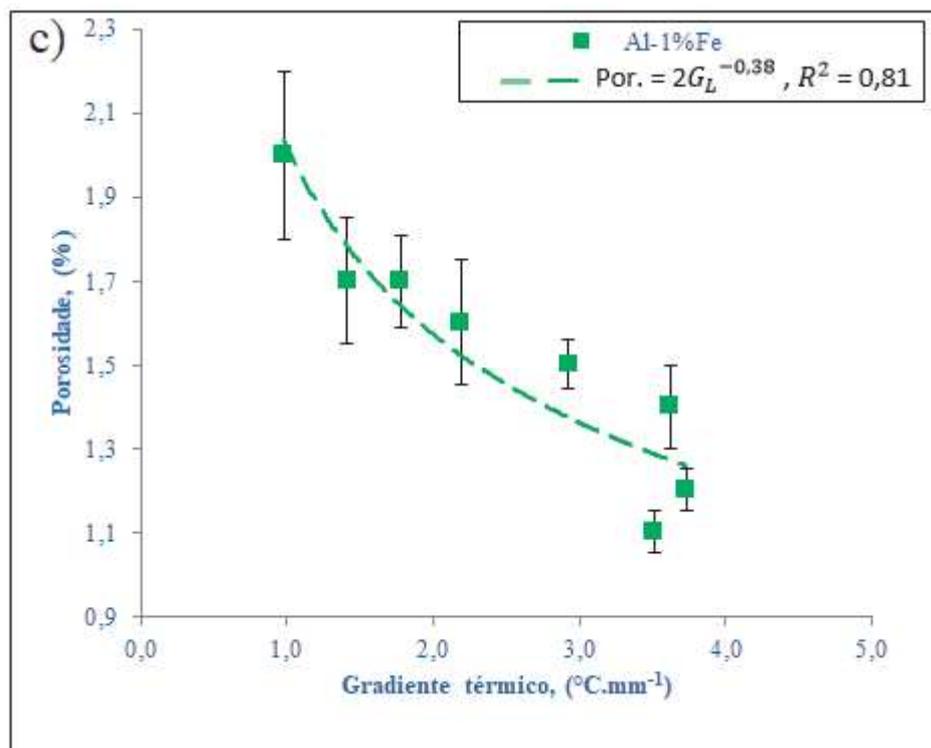
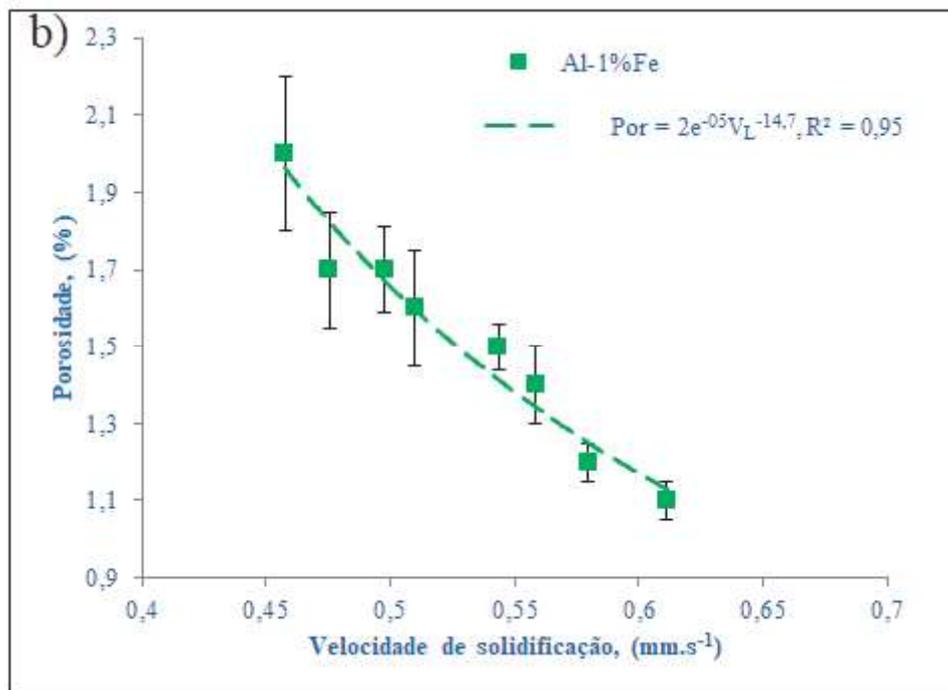


Figura 64 - Gráfico de Porosidade versus (a) Taxa de Resfriamento, (b) Velocidade de Solidificação e (c) Gradiente Térmico.

Como apresentado na Figura 64(a), conforme há o avanço da interface *solidus/liquidus* a taxa de resfriamento decai enquanto a percentual de porosidade aumenta gradativamente. Isso ocorre devido ao enriquecimento contínuo de átomos de

hidrogênio em torno da fase sólida já formada proporcionando a formação de bolhas de moléculas de hidrogênio que contribuem com a formação dos poros.

Como pode ser acompanhado na Figura 64(b) a velocidade de solidificação decai ao longo do lingote enquanto o percentual de poros aumenta, isso ocorre devido à dificuldade de alimentação ao fim da solidificação onde o impacto da contração é maior, uma vez que o líquido passa a fluir pelos canais da malha celular aumentando as tensões do local durante o resfriamento possibilitando fraturas na rede ou em seu entorno.

Na Figura 64(c) apresenta o gráfico porosidade versus gradiente térmico ele impacta na morfologia dos poros favorecendo o crescimento de poros por contração graças a variação de temperatura entre o topo pra parte inicial do lingote proporcionando assim rechupes na estrutura.

Tal situação gera uma incidência maior de poros devido à contração conforme mostra a Figura 65 que compara duas imagens de Al-1%Fe nas posições de 5mm e 85mm.

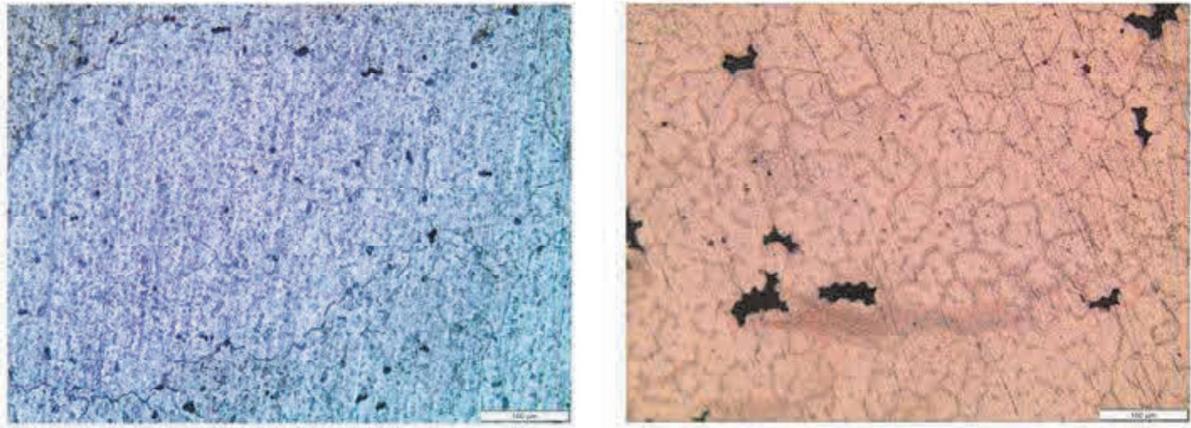


Figura 65 –Aumento do volume da porosidade por contração nas posições 5mm( esquerda) e 85mm (direita).

Em complementação conforme discursa Goulart (GOULART, 2010) o ferro presente na liga fora do seu limite de solubilidade, forma um eutético  $Al_3Fe$  que bloqueia os canais do sistema, impedindo a referida alimentação de metal líquido e em função disso gerando um aumento da incidência de poros (TAYLOR, 1999).

#### 4.4 Análise da Microsegregação

Cerca de 12 medições de concentração foram realizadas para cada posição e para obtenção de uma significância estatística produziu-se o perfil de microsegregação do Fe repetindo a medição caso fossem encontrados valores fora do desvio padrão.

Uma vez que o valor da espessura da camada limite de difusão no líquido ( $\delta$ ) é difícil de ser encontrado, e depende do coeficiente de difusão de soluto no sólido ( $D_s$ ), da velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido ( $v$ ) e da viscosidade do líquido, foi adotado para a relação  $\delta/D$  o valor de  $10^3$ , encontrado na literatura (MEZA, et al., 2013). Em posse desses dados, passa a ser possível calcular os valores dos coeficientes de distribuição efetivo ( $k_{ef}$ ), a partir da Equação (33).

$$k_{ef} = \frac{K_{eq}}{k + (1 - k)\exp(-v\delta/D)} \quad (33)$$

Os valores apresentados, neste trabalho, para os coeficientes de distribuição foram os mesmos que adotados por Meza (2013) que é de 0.0298 para ligas de Al-1%Fe. Do cálculo do coeficiente do  $k_{ef}$  foram consideradas as velocidades obtidas experimentalmente gerando por sua vez a Figura 66.

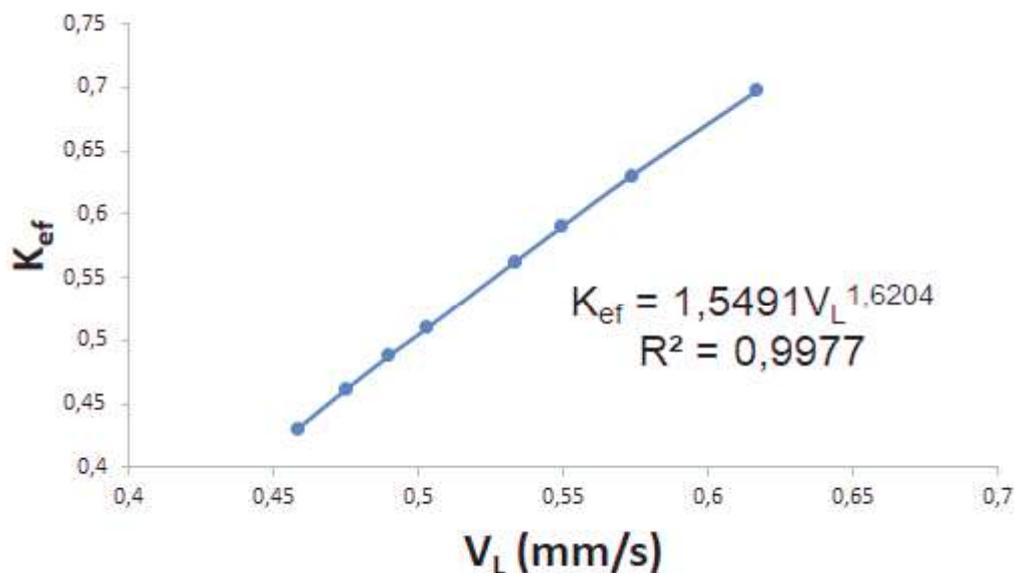


Figura 66 - Representação do Coeficiente de Distribuição Efetivo frente a velocidade de solidificação.

A equação de Scheil não leva em consideração diferenciações na cinética da solidificação no lingote, o que justifica na Figura 66 a utilização do  $k_{ef}$ , podendo assim aplicar a utilização dos dados referentes a velocidade de solidificação. Desta forma, percebe-se que, conforme há o aumento da velocidade de solidificação o valor obtido de  $k_{ef}$  também aumenta percebendo-se ainda um aumento na concentração sólida.

Em altas velocidades conclui-se que a porção solidificada absorve um percentual maior de Fe.

Na Figura 67 são apresentados os perfis de concentração de soluto em função da fração sólida dos resultados experimentais das posições 5, 15 e 85 mm do lingote.

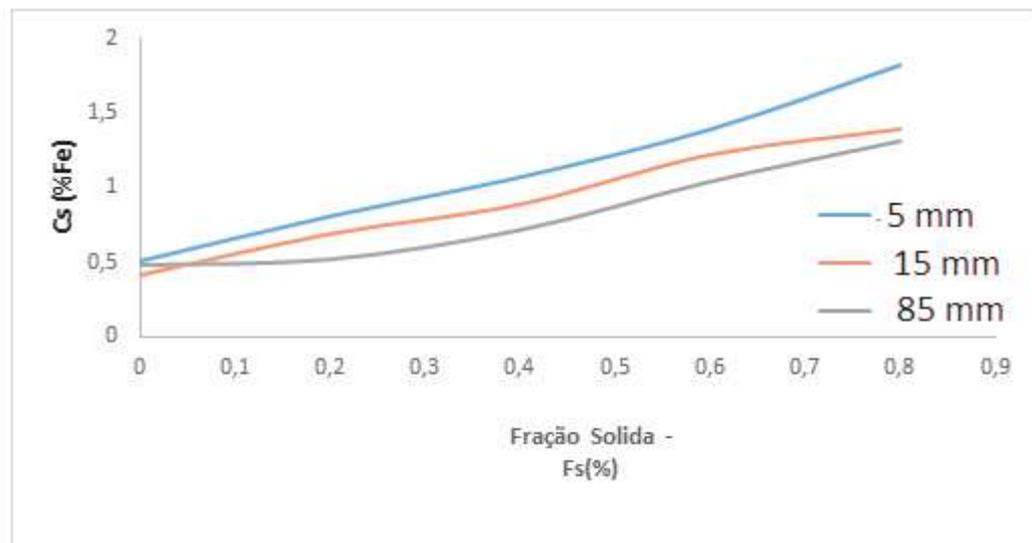


Figura 67 - Microsegregação de Fe – Liga Al-1%Fe.

Observa-se na Figura 67 que a concentração de Fe aumenta com a fração solidificada, sendo este perfil também observado em outros trabalhos como os apresentados por Goulart (2010) e Meza (2013).

Dos resultados experimentais encontrados foi gerada uma comparação com o  $k_{ef}$  apresentado na Figura 68.

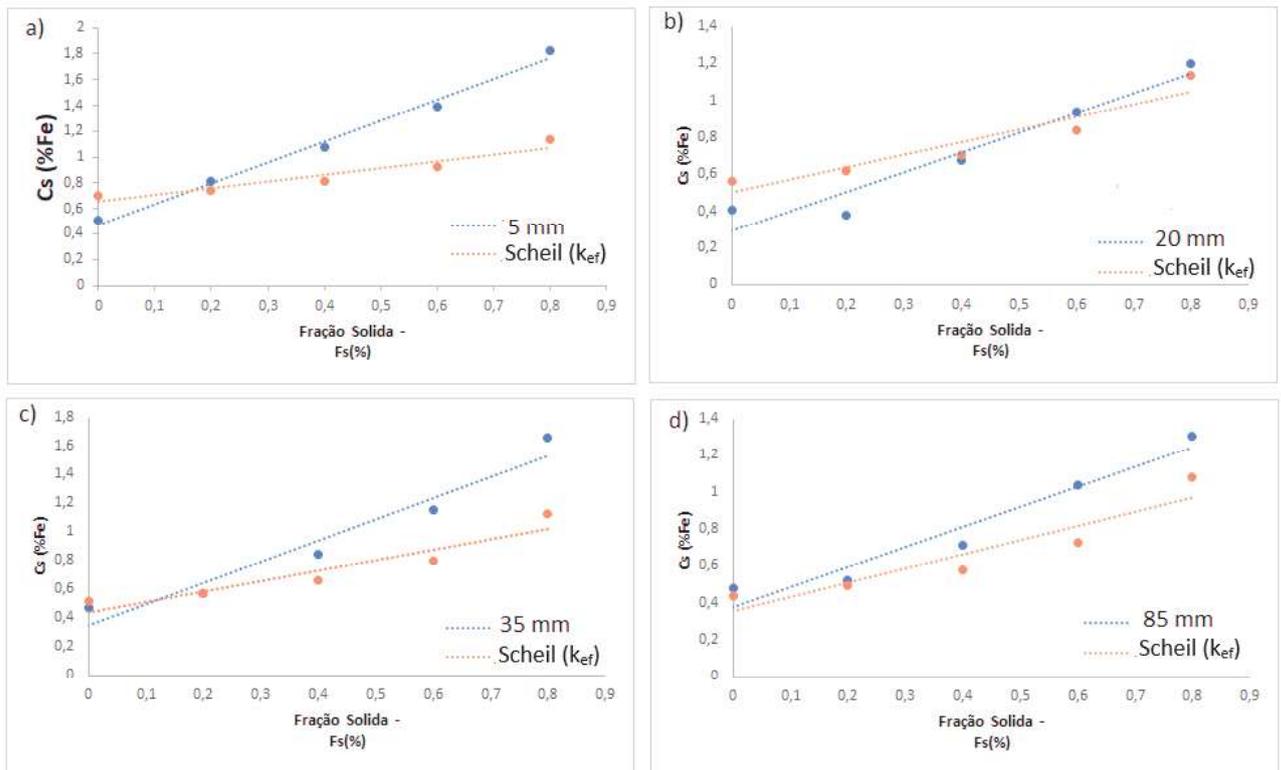


Figura 68 – Concentração de soluto em função da fração sólida entre os dados experimentais e o  $k_{ef}$ .

Percebe-se que a equação de Scheil com  $k_{ef}$ , representa a evolução da microsegregação apesar de nitidamente percebermos um distanciamento quanto a concentração de ferro quando comparado com os dados experimentais obtidos. Isso ocorre devido aos valores muito próximos das velocidades de solidificação encontradas ao longo do experimento.

Com o objetivo de acompanhar os dados obtidos, foi gerada a Figura 69  $k_{ef}$  e  $K_{eq}$  no qual o segundo possui um valor constante ao longo do processo.

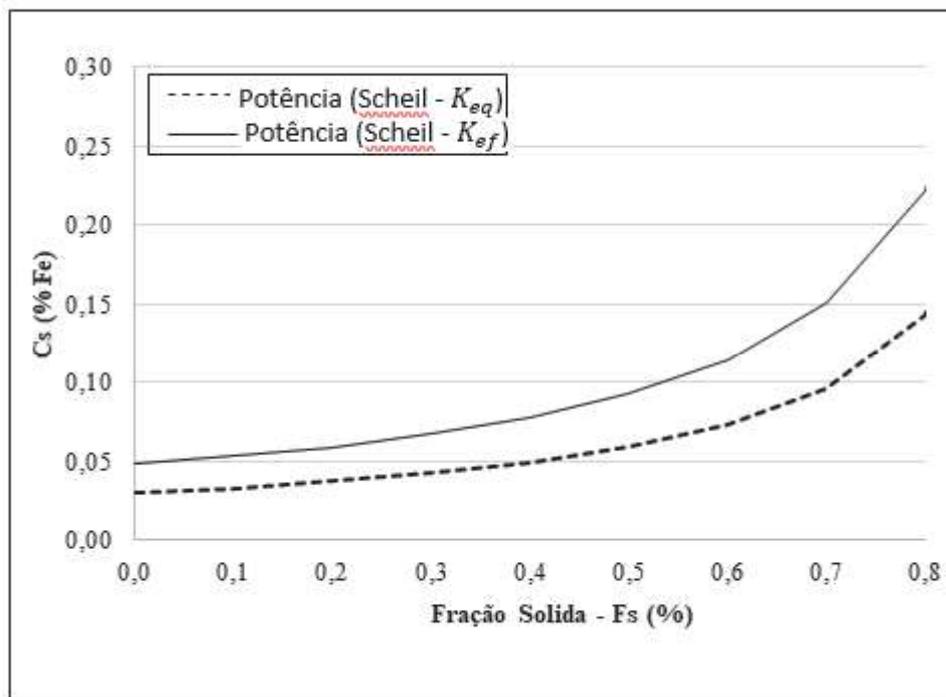


Figura 69 – Comparação de dados entre o  $k_{ef}$  e  $k_{eq}$ .

A equação de Scheil utilização o  $k_{eq}$  tem como hipótese a homogeneização total do líquido prevendo assim um teor de soluto inferior ao obtido em condições de resfriamento rápido como os obtidos em  $k_{ef}$  que leva em consideração todas as variáveis térmicas envolvidas no processo de solidificação, demonstrando uma tendência parecida com os dados encontradas nas amostras ao longo do lingote, justificando desta forma que as variáveis térmicas tem impacto direto na distribuição de soluto ao longo do lingote.

#### 4.5 Identificação de Fases por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 70(a) e (b) mostra a superfície observada pelo MEV e a ampliação de uma das regiões em que veio a ser realizado o EDS.

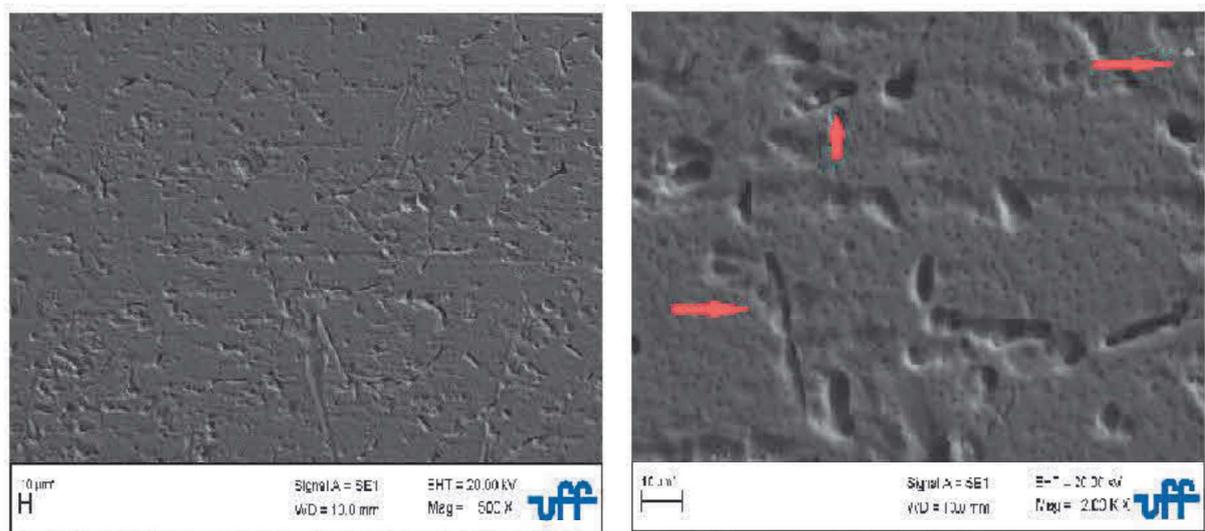


Figura 70 – (a) A esquerda temos a amostra em 60mm numa ampliação de 500x e a direita (b) temos a amostra em 60mm numa ampliação de 2000x.

Em meio as micrografias puderam ser percebidas partículas intermetálicas que se destacavam ao redor das células em função de sua cor (branca) e em alguns pontos, conforme pode ser observado na Figura 71, pela sua forma de agulhas.

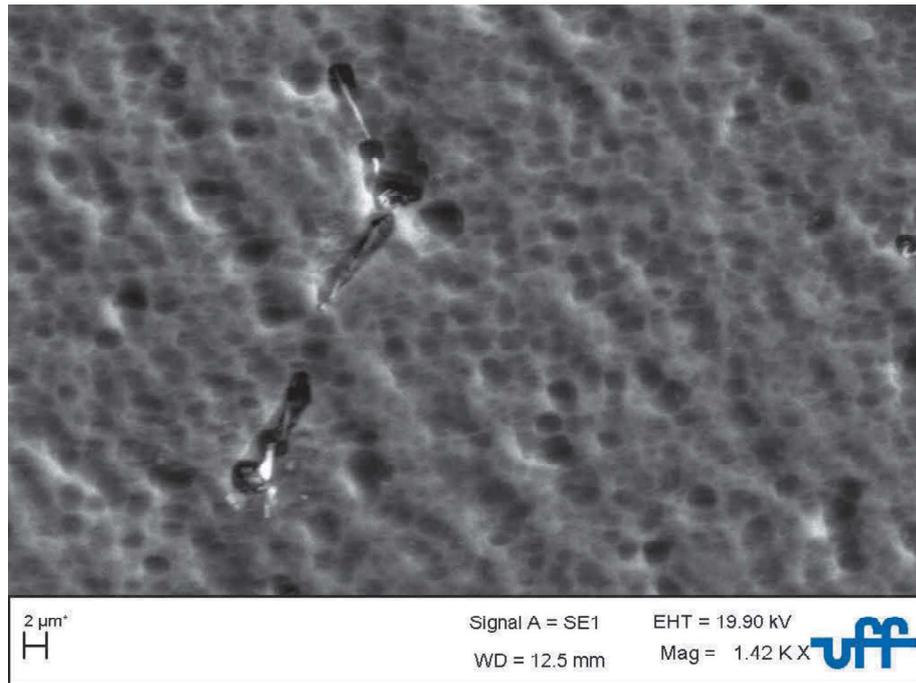


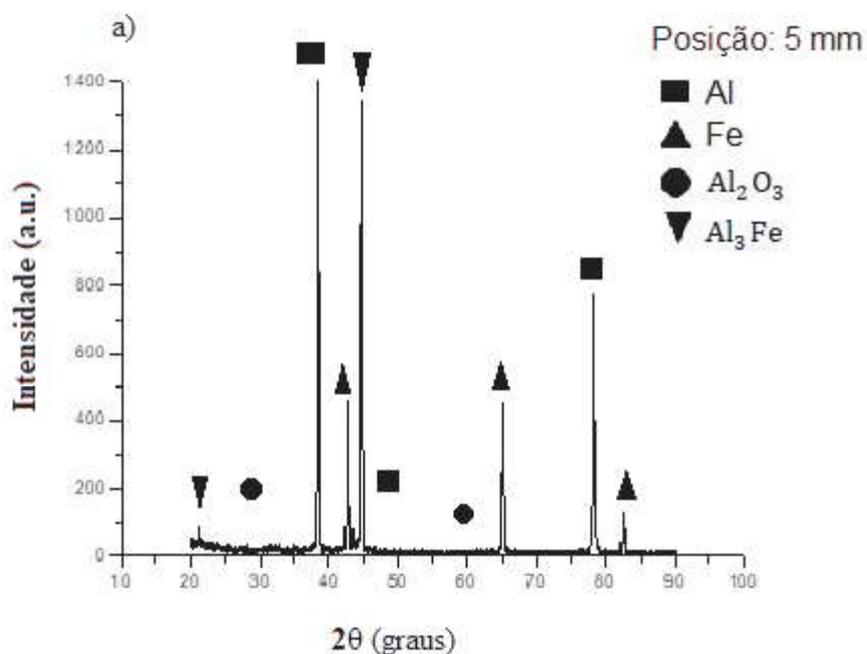
Figura 71 – Partículas intermetálicas em forma de agulha.

O referido particulado visto na Figura 88, estão alocados ao redor das células e conforme relatam os autores Pariona (2012), Goulart (2009), Bertelli (2011) e Garcia (2012), tais partículas brancas representam o intermetálico  $Al_3Fe$  intermetálico este comumente encontrado na solidificação em baixas taxas de resfriamento, conforme prevista no diagrama de fases do sistema binário Al-Fe. A Tabela 5 apresenta os parâmetros aplicados para gerar os difratogramas.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados nas condições de coleta de dados para análise DRX.

PARÂMETROS	CONDIÇÃO
Radiação	CuK (1,54056Å)
Passos	0,02°
Varredura	20° a 90°
Velocidade	2°/ min
Largura do feixe (DHL)	5 mm
Fenda divergente (DS)	1°
Fenda de espalhamento (SS)	1°
Fenda de recepção (RS)	0,3 mm
Ângulo rasante	0,5 a 6 (0,5°)
Tensão	40 kV
Corrente	30 mA

Conforme pode-se acompanhar na Figura 72, representando as posições (5, 35 e 85)mm utilizando as condições acima impostas é possível revelar diversas fases, não encontradas inicialmente no MEV/EDS, tais como o óxido  $Al_2O_3$ , metais simples como o Al, Fe a presença da fase intermetálica de  $Al_3Fe$ , que pôde ser visto na referida figura.



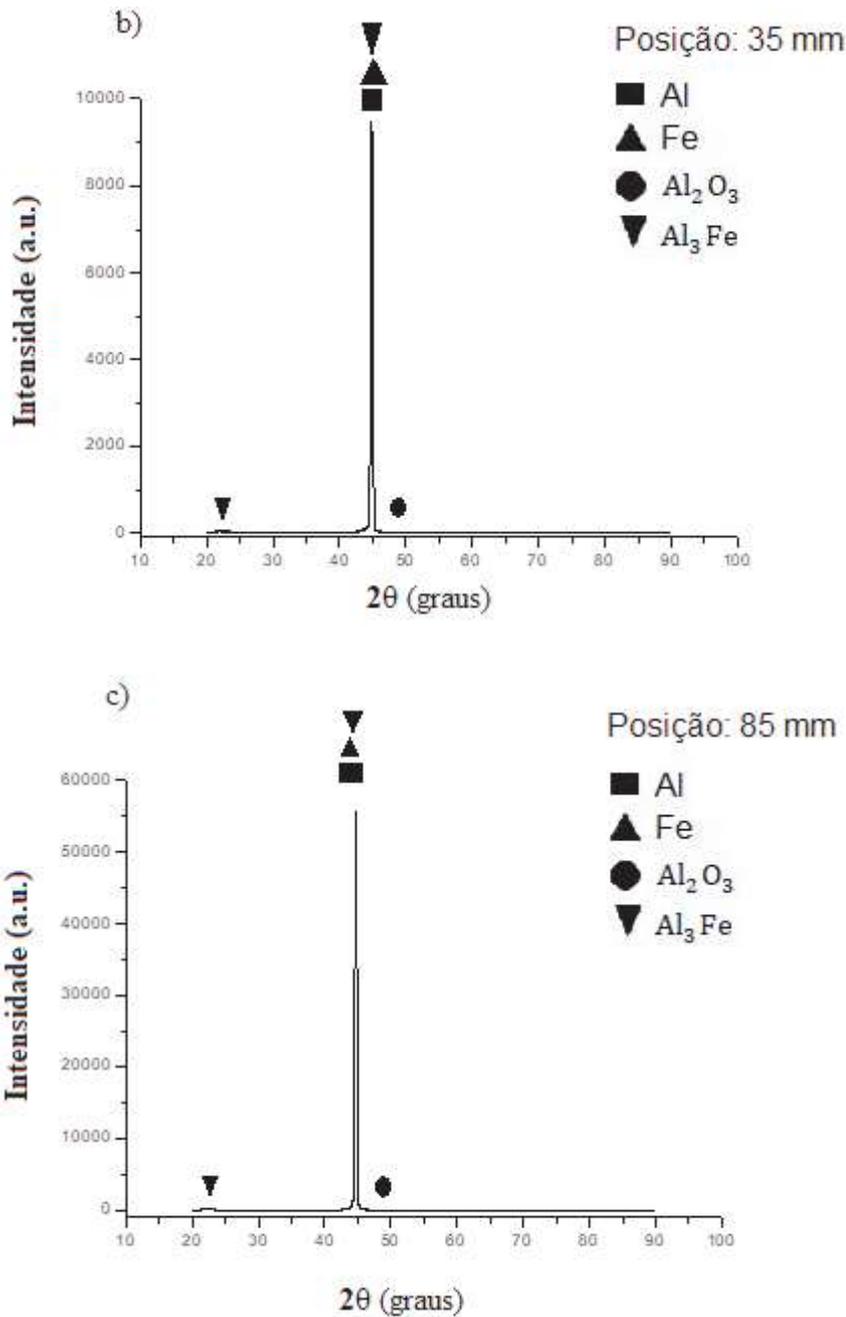


Figura 72 – Difratomogramas da amostra da liga Al-1%Fe gerada por meio da técnica de DRX.

Mediante a técnica de DRX, foram feitas as identificações das fases presentes ao longo das camadas do lingote. A presença do óxido  $Al_2O_3$ , também denominado alumina, comumente encontrado quando há água ou umidade durante o processo de solidificação.

No decorrer do processo de solidificação o líquido à frente da interface de solidificação é enriquecido pelo excesso de elemento de soluto e conforme a temperatura

reduz a fase secundária é formada a partir do líquido enriquecido o que justifica o desenvolvimento da fase intermetálica  $Al_3Fe$ . Em alguns trabalhos como o de Goulart (2010) foi encontrada uma fase  $Al_6Fe$ , fase esta que vem a ser desenvolvida em situações mais extremas onde a taxa de resfriamento e velocidade de solidificação são superiores às apresentadas neste trabalho.

## 5 CONCLUSÃO

Nas condições de solidificação unidirecional vertical ascendente, a microestrutura da liga binária Al-1%Fe apresentou morfologia celular ao longo do lingote não sendo observado qualquer formação dendrítica.

Acompanha-se durante o afastamento das posições da base um tempo maior no deslocamento da isoterma *liquidus* acompanhando do declínio da taxa de resfriamento e velocidade de solidificação e favorecimento do crescimento celular.

A análise experimental dos perfis de microsegregação revela que o  $k_{eq}$  se distancia das demais curvas obtidas, isso ocorre pois considera-se numa situação ideal em que suas composições se assemelham as do diagrama de fases, o que não vêm a ocorrer em situações reais.

A técnica de DRX identificou a presença do óxido  $Al_2O_3$ , também denominado de alumina e conforme há o avanço da solidificação e redução da temperatura a fase secundária é formada a partir do líquido enriquecido o que justifica o desenvolvimento da fase intermetálica  $Al_3Fe$ .

O percentual de porosidade aumenta conforme há o avanço da interface *liquidus/solidus* sendo tal situação justificada devido a diferença de solubilidade do hidrogênio entre o alumínio líquido e sua fase sólida bem como em função da variação volumétrica do material em sua fase líquida e sólida.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. Propriedades Mecânicas do Alumínio. Disponível em: <<http://www.abal.org.br>>. Acessado em 2022.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR ISO 6892-1: Materiais metálicos – Ensaio de tração. Método de ensaio à Temperatura ambiente. Rio de Janeiro, 2013.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6814: fios e cabos elétricos: ensaio de resistência elétrica. Rio de Janeiro, 1986.

AHRAVCI, C. A.; MIHRIBAN O. P.; Calculation of Phase Diagrams for the Metastable Al-Fe Phases Forming in Direct-Chill(DC)-Cast Aluminum Alloy Ingots. *Calphad*, v.22, n. 2, p.147-155, 1998.

ALLEN, C. M.; KUMAR, S.; CARROL, L.; O'REILLY, K.A.Q.; CAMA, H. Electron beam surface melting of model 1200 Al alloys, *Materials Science & Engineering A* 304–306, p. 604–607, 2001.

ALLEN, C. M.; O'REILLY, K.A.Q.; CANTOR, B.; EVANS, P.V. Intermetallic Phase selection in 1xxx Al alloys, *Progress in Materials Science*, v. 43, p. 89-170, 1998.

AMBAT, R. et al. Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behavior of aluminium, *Corrosion Science*, v.48, p. 3455- 3471, 2006.

AMBERG, G., Shahani H., Fredriksson, H.J., On the formation of macrosegregations in unidirectionally solidified Sn-Pb and Pb-Sn alloys. *Metallurgical Transactions A Physical Metallurgy and Materials Science*, v.23, n. 8, pp.2301-2311, 1992.

AMMAR, H.R. et al. Porosity and the fatigue behavior of hypoeutectic and hypereutectic aluminium-silicon casting alloys. *International Journal of Fatigue*, 30, pp. 1024-1035, 2008.

ARNBERG, L., Dahle, A. K., Paradies, C. J., Syvertsen, F., Feeding mechanisms in aluminum foundry alloys. *American Foundry Society Transactions*, v.115, pp.753-759, 1995.

ATWOOD, R. C., Sridhar, S., Lee, P. D., Equations for nucleation of hydrogen gas pores during solidification of aluminum seven weight percent silicon alloy. *Scripta Materialia*, v.41, (12), pp.1255-1259, 1999.

BAPTISTA, L.A de Souza. Análise experimental da formação de estruturas dendríticas e microsegregação em ligas de alumínio multicomponentes para diferentes taxas de resfriamento durante a solidificação unidirecional. Centro Tecnológico Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – UFF/VR, RJ, 2018.

BEJARANO, E.G.M., Influencia da estrutura bruta de solidificação e do tempo de encharque durante a solubilização nas propriedades mecânicas e na condutibilidade elétrica da liga Al 7075. Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Itajubá-MG, 2016.

BERTONI, J. C. et al. Identificação qualitativa de fases de uma liga hipoeutética Al1,5% Fe em peso tratada por refusão superficial a laser por meio de difração de raios X com ângulo de incidência rasante. *Matéria (Rio J.)* vol.20, n.4, Rio de Janeiro, 2015.

BERTELLI, F., MEZA, E.S., GOULART, P.R., et al. Laser remeltings of Al-1.5wt.%Fe alloy surfaces: numerical and experimental analyses, *Optics and Lasers in Engineering*, v.49, pp. 490-497, 2011.

BILONI, H.; MORANDO, R.; On the Nature of the Chill Zone in Ingot Solidification. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 242, p. 1121. 1968.

BOEIRA, A.P., Macrossesgregação e Formação de Poros na Solidificação de ligas AlCu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental, Tese de Doutorado - UNICAMPFEM - DEMA, Campinas, São Paulo. 2004.

BORBA, E. C. Fabricação e Caracterização das Ligas Binárias Fe Al e Fe Zn pelo Método Mechanical Alloying. nº103. Dissertação - Pós graduação em Ciências - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1994.

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, 1997.

BOWER, T. et al. Measurements of solute redistribution in dendrite solidification. Transaction of the Metallurgical Society of AIME, v. 236, p. 624-633, 1966.

BRESCIANI Filho, Ettore, et al. Conformação plástica dos metais, 5 ed. Campinas, SP: Unicampi, 385 p., 1987.

BRODY, H. D. AND FLEMINGS, M. C.; Solute Redistribution in Dendritic Solidification, Transactions of the AIME, v.236, pp.615-624, 1966.

CALLISTER W.D. Materials science and engineering an Introduction, Jr. - John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1991.

CAMPBELL, J. Castings - The New Metallurgy of Cast Metals. 2.ed., United Kingdom: Butterworth- Heinemann, 2003.

CAMPBELL, J. Castings practice: the 10 rules of castings. Oxford: Elsevier Science, 1st, nº 224, 2009.

CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. Solidificação e fundição de metais e suas ligas. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, p. 231, 1978.

CANARIM, R. C.; BIANCHI, E. C. Revestimentos de Fe-Al Depositados por Aspersão Térmica, através da Reação In-Situ de Pós Elementares de Fe e Al. VI Seminário da Pós-

graduação em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia do Campus de Bauru - UNESP, 2012.

CAPRA, A. R. Desenvolvimento de intermetálicos Fe/Al através de Aspersão Térmica e tratamento posterior. 137f. Dissertação - Mestrado em Engenharia Mecânica – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

CARAM, R., GARCIA, A., The use of dendritic microstructure growth to evaluate the metal-mold heat transfer coefficient in the foundry process. In: IMechE Conference Transactions, the Institution of Mechanical Engineers, London, v.2, pp. 555-559, 1995.

CARVALHO, D. B. et al. Characterization of the Al-3wt.%Si alloy in unsteady-state horizontal directional solidification. *Materials Research*, v. 16, p. 874-883, 2013.

CHEN, X. G., Engler, S. Formation of gas porosity in aluminum alloys. *American Foundry Society Transactions*, v.102, pp.673-682, 1994.

CLYNE, T. e KURZ, W., Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 12(6), p. 965-971, 1981.

DA SILVA R.L.A.; SANTOS C. T. Image J To quantify Porosity of AL11MG0.5MN Alloy prepared by squeeze casting. III Seminário de Iniciação Científica da UNIFESSPA, UNIFESSPA, Campus de Marabá, Marabá, PA, 2017.

DALEFFE, A. Estudo do processo de estampagem incremental em chapas de alumínio puro, Porto Alegre, 2008.

DEHNAVI, M. et al. Investigation the solidification of Al-4.8wt% Cu alloy at different cooling rate by computer aided cooling curve analysis, *Metall. Mater. Eng.*, v. 20, p.107-117, 2014.

Descendente em Ligas de Al-Cu, Tese de Doutorado. UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas – São Paulo, 2004.

DIAS FILHO, J. M., et al., Influência das variáveis térmicas sobre os espaçamentos dendríticos terciários durante a solidificação direcional horizontal da liga Al-6%Cu, *Matéria*, v. 20, pp.47-63, 2015.

DINNIS, C. M.; Taylor, A. K.; Three-dimensional analysis of eutectic grains in hypoeutectic Al–Si alloys. *Materials Science and Engineering A*.v.425, pp.286-296, 2006.

DUPUIS, C., Wang, Z., Martin J. P., Allard C. An analysis of factors affecting the response of hydrogen determination techniques for aluminum alloys. *Light Metals*, pp.1055-1067, 1992.

ERDMANN, A. L., y otros. Evaluation of scientific periodicals and the brazilian production of nursing articles. 2009.

FANG, Q.T., Granger, D.A. Prediction of pore size due to rejection of hydrogen during solidification of aluminum alloys. *Light Metals*, pp.927-935, 1989.

FARIA, J. D. Correlações entre Variáveis Térmicas, Microestrutura e Propriedades Mecânicas das Ligas Al-4%Cu e Al-4%Cu-4%Ag Solidificadas em Regime Transitório. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, nº169, 2015.

FERREIRA, A. F.; FERREIRA, L. O. Microsegregation in Fe-C-P Ternary Alloys Using a Phase-Field Model. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. XXXI, pg. 173-180, 2009.

FERREIRA, I. L., Análises Numérica, Analítica e Experimental da Macrossegregação Inversa na Solidificação, Tese de Doutorado, UNICAMP-FEM-DEMA, Campinas, São Paulo, 2004.

FUOCO, R., Correa, E. R, Andrade Bastos M.D. Effects of grain refinement on feeding mechanisms in a 356 aluminum alloy. *American Foundry Society Transactions*, v.106, pp.401-413, 1998.

FURTADO, Alexandre Ferreira. Simulação de microestruturas de ligas ternarias pelo método do Campo de Fase. *Revista Matéria*, v. 12, n. 4, p. 602-611, 2007.

FUXIAO, Y., et al. Microstructure and mechanical properties of Al-3Fe alloy processed by equal channel angular extrusion. *th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation*, IOP Publishing, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 63,012079, doi:10.1088/1757-899X/63/1/012079, 2014.

GARÇÃO, W. J. L. Análise Experimental das Variáveis Térmicas na Solidificação do Alumínio e Liga Binária Al-Fe: Efeito da Taxa de Resfriamento e Concentração de Fe na Formação Macro/Microestrutural e Propriedades Mecânicas. Centro Tecnológico Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda – UFF/VR, RJ, 2018.

GARCIA, A. Solidificação: Fundamentos e Aplicações, Ed. da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001 e 2007.

GOMES, L. G. Microestrutura Dendrítica, Macrossegregação e Microporosidade na

GONÇALVES, M. Processamento termomecânico e evolução microestrutural de ligas de alumínio: aspectos da metalurgia física fundamental. Textura e relações de orientação. TSCHIPTSCHIN, A. P. e outros (eds), 2ª Edição, p. 329 – 348, IPEN, São Paulo, 2003.

GOULART, P. R. Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correção com Propriedades Mecânicas. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, 2010.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. 4. ed. Londres: Academic Press, 1997.

GREMAUD, M.; CARRARD, M.; KURZ, W. The microstructure of rapidly solidified AlFe alloys subjected to laser surface treatment, *Acta Metallurgica et Materialia*, v.38, n.12, p.2587- 2599, 1990.

GRIGER, A. et al; Formation and Transformation of Binary Intermetallic Phases in High Purity Al-Fe Alloys, *Key Engineering Materials*, v. 44 & 45, p.17-30, 1990.

GRUZLESKI, J. E., Closset, B. M. The Treatment of liquid aluminum-silicon alloys. *The American Foundrymen's Society*, pp.149-152, 1990.

HASENCLEVER, J. Microestruutura and Properties of AlFe-Alloys (AA1050- AA8021) for Packaging. *Materials Forum*. V. 28, p. 867-872, 2004.

HATCH, J. E., *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. Aluminum Association Inc. and ASM International, 1984.

HUMPHREYS, F. J.; HATHERLY, M. Recrystallization and related annealing phenomena. 2ª ed. Oxford, Kidlington, 2004. 556p.

HUNT, J. D.; Cellular and Primary Dendrite Spacings, International Conference on Solidification and Casting of Metals, London, Metals Society, p. 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, p. 611-623, 1996.

JOHN E. HATCH. Aluminum Properties and Physical Metallurgy. Ohio: ASM International, 1984.

KATTNER e BP Burton, Al-Fe (alumínio-ferro), diagramas de fases de ligas binárias de ferro, H. Okamoto, Ed., ASM Internacional, 1993.

KEONG, P.G. et al, Influence of various elements on Al-Al<sub>6</sub>Fe eutectic system, in Proceedings of solidification and casting of metals, metals Society, London. p. 110, 1979.

KOBAYASHI, S., A. Mathematical Model for Solute Redistribution during Dendritic Solidification. Trans. Iron Steel Inst. of Japan., v. 28(7), p. 535-542, 1988.

KUBO, K., Pehlke, R.D. Heat and moisture transfer in sand molds containing

KURZ, W., BEZENÇON, C. e GÄUMANN M., Columnar to equiaxed transition in solidification processing, Science and Technology of Advanced Materials, v 2, p. 185-191, 2001.

KURZ, W.; FISHER, D. J.; Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing, Acta Metallurgica, v. 29, p. 11-20, 1981.

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

LAKNER, J.; Non-equilibrium Solubility of Iron in Aluminium, Key Engineering Materials, v. 44 & 45, p.135-146, 1990.

LAMAT - LABORATÓRIO DE MATERIAIS. Solidificação e soluções sólidas. Disponível em: <<http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap6.pdf>>. Acesso em: 05 de maio de 2021.

LATHABAI, S. e LLOYD, P. The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast AlMg alloy, *Acta Materialia*, v. 50(17), p. 42, 2002.

LEAL, J. F. Microsegregação e Tratamentos Térmicos de Homogeneização em ligas de Urânio-Niobio (U-Nb), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1988.

LEE, P. D., Hunt, J. D. Hydrogen porosity in directionally solidified aluminium-copper alloys, A Mathematical Model. *Acta Materialia*, v.49, pp.1383-1398, 2001.

LEE, P. D., Hunt, J. D. Measuring the nucleation of hydrogen porosity during the solidification review. *Journal of Light Metals*, v.1, pp.15-30, 2001.

LEVY, R. S. Análise de porosidade em alumínio com adição de celulose. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Guarapuava-PR, 2018.

LI, B. Q. Numerical simulation of flow and temperature evolution during the initial phase of steady-state solidification. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 71, p. 402-413, 1997. LI, Jinfu; YANG, G.; ZHOU, Y. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts. *Materials Research Bulletin*, v. 33, p. 141-148, 1998.

LI, Jiqing et al. Effects of Cu addition on the microstructure and hardness of Mg-5Li3Al-2Zn alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 527, p. 2780-2783, 2010. 139 Li, M. et al. Effect of solute convection on the primary arm spacings of PbSn binary alloys during upward directional solidification. *Materials Science and Engineering A*, v. 265, p. 217-223, 1999.

LI, Q.; BECKERMANN, C. Evolution of the sidebranch structure in free dendritic growth. *Acta Materialia*, v. 47, p. 2345-2356, 1999.

LI, Y. et al. Chill-zone. Aluminum alloys with GPa strength and good plasticity. *Journal of Materials Research*, v. 24, p. 1513-1521, 2009.

LI. Z.; Samuel, A.M.; Samuel, F.H.; Ravindran, C.; Valtierra, S.; Doty H. W.; Microstruture and tensile properties of Al-Cu-Si alloy with different solidification pressures. *Materials Science and Engineering A*. v.367 pp. 96, 2004.

LIANG, D. et al. Effect of Silicon Alloying Additions on Growth Temperature and Primary Spacing of Al<sub>3</sub>Fe in Al-8wt%Fe Alloy, *Scripta Materialia*, v.32, p.1513-1518, 1995.

LIU, M.X., WANG, K., XIA, D., JIANG, T. Phase-Field simulation of Al-Si binary dendritic growth and microsegregation patterns under convection. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 589, p.431-435, 2014.

LOURDJANE, F, y A. A. RAHO. Contribution of the GP Zones to the Hardening and to the Electrical Resistivity in Al10at.% Ag Alloy. *American Journal of Materials Science and Engineering* 3(1), 7-10, 2015.

MAJOR, J. F. Porosity control and fatigue behavior in A356-T61 aluminum alloy. *Transactions-American Foundrymens Society*, p. 901-906, 1998.

MALAVAZI, J. Caracterização microestrutural dos compostos intermetálicos e seu efeito no comportamento mecânico nas ligas de al-9%si com adições de Fe E Mn. nº 94. Dissertação - Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

MARCOMINI,R. F., D. M. P. F de Souza. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J. *Revista Cerâmica* 57, p100-105, Universidade Federal de S. Carlos, São Carlos, SP, 2011.

MARTINS, Natacha Catarina da Eira. Soldadura de ligas de alumínio de construção naval. Tese de Doutorado. FCT-UM, Lisboa, 2008.

MARTORANO, M. A, Efeitos de algumas variáveis de processo na microsegregação da liga Cu-8%Sn, Tese Doutorado, Escola Politécnica, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo – São Paulo, 1998.

MARTORANO, M. A. e CAPOCCHI, J. D. T., Microsegregação em ligas metálicas binárias, Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP/Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais BT/PMP/03, São Paulo, 2000.

MAURI, R., Multiphase multifluidics: The Diffuse interface model, Springer Wien New York, book, 2012.

MELO, Mirian de Lourdes Noronha Motta et al. Análise numérico/experimental da formação de microporosidades durante a solidificação de ligas de Alumínio. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1996.

MEYERS, M.A; CHAWALA, K.K. Princípios de Metalurgia Mecânica. São Paulo, Edgard Blucher, 1982.

MEZA, dos Santos. Modelagem Analítica e Numérica da Solidificação de Ligas Binárias: Análise de Fatores de Influência. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Campinas, SP, 2012.

MEZA, S. E; BERTELLI, B.; GOULART, P. R.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. The effect of the growth rate on microsegregation: Experimental investigation in hypoeutectic Al-Fe and Al-Cu alloys directionally solidified. Journal of Alloys and Compounds. 561, p. 193, 2013.

MICROSYSTEMS, L., Leica Application Suite LAS User Manual. Leica Microsystems, 2015.

MONDOLFO, L. F. Aluminum alloys: structure and properties. Butterworths, 1.ed., 1976.

MOREIRA, D.V.F. Método de quantificação da porosidade em ligas de alumínio fundidas. U.Porto, Faculdade de Engenharia Universidade do Porto – FEUP, Portugal, 2017.

MOREIRA, Marcelo F.; FUOCO, Ricardo. Ligas de alumínio fundidas. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Tratamento-t%C3%A9mico-de-envelhecimento-da-liga-de-Alexandre-Lima/ade4b25c75d601c8734c3dfaf968580136b6e4bb>>. Acesso em: 04 out. 2021.

MOROZOV, M., G. Y. TIAN, y P. J. WITHERS. The pulsed eddy current response to applied loading of various aluminium alloys. (NDT & E International) 43(6), 493- 500, 2010.

MOULD, P.R; COTTERILL, P. The effect of particle content and matrix grain size on the recrystallization of two-phase aluminium-iron alloys. Journal of Materials Science, 1967.

NASTAC, L. e STEFANESCU, D.M. An analytical model for solute redistribution during solidification of planar, columnar, or equiaxed morphology. Metallurgical Transactions A, v. 24(9), p. 2107- 2118, 1993.

OHNAKA, I., Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v. 26(12), p. 1045-1051, 1986.

OHNO, M; TAKAKI, T; SHIBUTA, Y. Microsegregation in multicomponent alloy analysed by quantitative phase-field model. Materials and Engineering Science. Vol. 84, 2015.

OKAMOTO, T.; KISHITAKE, K.; Dendritic Structure in Unidirectionally Solidified Aluminum, Tin, and Zinc Base Binary Alloys, Journal of Crystal Growth, v. 129, p. 137146, 1975.

OLIVEIRA, A.S.C.M.D. Introdução aos materiais – Solidificação. Disponível em: <[http://servidor.demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/tm229/TM229%20apontamentos%20de%20solidificacao%20\(2009\).pdf](http://servidor.demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/material%20didatico/tm229/TM229%20apontamentos%20de%20solidificacao%20(2009).pdf)>. Acesso em: 25 de maio de 2021.

OLIVEIRA, Ricardo Orcélio Miranda; DA ROCHA, Otávio Fernandes Lima. Tratamento térmico de precipitação-T6 aplicado em roda de liga leve de motocicleta. HOLOS, v. 5, pp. 372-382, 2014.

OSÓRIO, W. R. R.; Correlação entre parâmetros da solidificação, microestrutura e propriedades mecânicas de ligas Zn-Al. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Sp, 2000.

OWADANO, T. Redistribution of Solute during Cellular Solidification of Single Phase Alloys. *Materials Transactions*, Vol. 51, No. 5, p. 969-976, 2010.

PADILHA, A. F.; SICILIANO J. F. Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura. São Paulo: ABM, 2005.

PANSERI, C, y T FEDERIGHI. A resistometric study of pre-precipitation in Al-10% Zn. *Acta Metallurgica* 8 (04): 217-238, 1960.

PARADELA, K.G. Simulação do processo de solidificação e microsegregação de ligas binárias Al-Cu com taxas de resfriamento constante, UFF, Volta Redonda, RJ, 2016.

PARIONA, M.M. et al. Yb-fiber laser beam effects on the surface modification of Al-Fe aerospace alloy obtaining weld filet structures, low fine porosity and corrosion resistance, *Surface & Coating Technology*. v.206, pp.2293-2301, 2012.

PERES, M. D., Desenvolvimento da macroestrutura e da microestrutura na solidificação unidirecional transitória de ligas Al-Si, nº 2040, Tese Doutorado em Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

PIWONKA, T. S., Kuyucak, S., Davies, K. G. Shrinkage-related porosity in steel castings: A State-of-the-Art Review. *American Foundry Society Transactions*, v.02, n.113, pp.1257-1270, 2002.

PIWONKA, T.S.; Woodbury, K.A.; Wiest, J. M. Modeling casting dimensions: effect of wax rheology and interfacial heat transfer. *Materials and Design*, v. 21, pp.365-372, 2000.

PUPARATTANAPONG, K.; LIMMANEEVICHITR, C. Effect of scandium on porosity formation in Al-6Si-0.3Mg alloys. *The Indian Institute of Metals – IIM*. pp. 1-8, 2016.

RANDING, G. O., Li, J., Berry, J. T. Fatigue crack growth in Al-Cu alloy a 2006 with different levels of porosity. *American Foundry Society Transactions*, v.102, pp.57-61, 1994.

READ, W. T. Dislocations in crystals. McGraw-Hill, 1953.

ROCHA, O. L. et al. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady-state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 34, p. 995-1006, 2003b.

ROCHA, O. L.; Siqueira C. A.; Garcia, A. Cellular/dendritic transition during unsteadystate unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Science and Engineering A*. V.347, n.1-2, p.59 - 69, 2003.

RODRIGUES, M.C., Caracterização mecânica e metalúrgica das ligas hipoeutéticas de al-si utilizadas no processo de fundição da placa reforçadora de solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRS, Porto Alegre, RS, 2016.

ROHDE, R. A. Metalografia preparação de amostras. LEMM Laboratório de Ensaios Mecânicos e Materiais. Rio Grande do Sul, 2010.

ROSA, D. M., Caracterização da Microestrutura Dendrítica na Solidificação Vertical

ROSA, D.M. Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória. Tese Doutorado em Engenharia Mecânica – Universidade de Campinas, Campinas, nº 199, 2007.

ROSEN, M, y et al. The aging process in aluminum alloy 2024 studied by means of eddy currents. *Materials Science and Engineering.*, v. 53, n. 2, p. 191-198, 1982.

RSB. Sigma Filter, disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/>>. Acesso em: 25 de maio de 2021.

SÁ, F. A.; Rocha, O. L.; Siqueira, C. A. "The Effect of Solidification Variables on Tertiary Dendrite Arm Spacing in Unsteady-State Directional Solidification of Sn-Pb and Al-Cu Alloys", *Materials Science and Engineering A*, v.373, pp. 131-138, May. 2004.

SANTOS, W. L. R. et al. Plate-like cell growth during directional solidification of a Zn20wt%Sn high-temperature lead-free solder alloy. *Materials Science and Engineering B*, v. 182, p. 29-36, 2014.

SARREAL, J. e ABBASCHIAN, G., The effect of solidification rate on microsegregation. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 17(11), p. 2063-2073, 1986.

SCHEIL, E., Bemerkungen zur schichtkristallbildung. Zeitschrift Metallkunde, v.34(3), p. 70-72, 1942.

SCHMIDT, WALFREDO. Schmidt, Walfredo Materiais Elétricos: Condutores e Semicondutores - Vol. 1 - 2ª.: São Paulo: Edgard Blucher, 1979.

SHAFYEI A.; Mousavi Anijdan; Bahrami A.; Prediction of porosity percent in Al-Si casting alloys using ANN. Materials Science and Engineering A. v. 431, pp.206-210, 2006.

SILVA, J. N. et al. Determination of heat transfer coefficients at metal-mold interface during horizontal unsteady-state directional solidification of Sn-Pb alloys. Materials Chemistry and Physics, v. 130, p. 179-185, 2011.

SINHORETI, Mário Alexandre Coelho et al. Análise da porosidade em ligas metálicas fundidas com três fontes de calor. Revista da Faculdade de Odontologia-UPF, v. 6, n. 2, 2001.

SMITH, W.F. and J. Hashemi, Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais, McGraw Hill Brasil, 5. Ed, 2013.

Solidificação de Ligas Ternárias Al-Si-Cu. Universidade Estadual de Campinas-UEC, Campinas, SP, 2012.

SPINELLI, J. E. et al. Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteadystate directionally solidified Al-Cu alloys. Materials Science and Engineering A, v. 383, p. 271-282, 2004.

SPITTLE, J. A.; BROWN, S. G. R. A cellular automaton model of steady-state columnardendritic growth in binary alloys. Journal of Materials Science, v. 30, p. 39893994, 1995.

STEFANESCU, D. M. Science and Engineering of Casting Solidification, 2ª Ed., Springer: Columbus, p. 402, 2009.

TALBOT, D. E. J. Effects of Hydrogen in Aluminum Magnesium, Copper, and Their Alloys. International Metallurgical Reviews, v.20, pp.166-184, 1975.

TANG, J; Xue, X. Numerical simulation of multi-grain structure and prediction of microsegregation in binary Ni-Cu alloy under isothermal conditions. *Materials Science and Engineering A*. v.499, p.64-68, 2009.

TARIQ, FAWAD, NAUSHEEN NAZ, y RASHEED AHMED BALOCH. *Characterization of Material Properties of 2xxx Series Al-Alloys by Non Destructive Testing Techniques*, 2011.

TELES, A. P. *Aplicação da microtomografia computadorizada de raios x por dupla energia na caracterização de materiais porosos*, UFRJ, 2016.

THOMAS, P. M., Gruzleski, J. E. Threshold hydrogen for pore formation during the solidification of aluminum alloys. *Metallurgical Transactions*, v.9B, pp.139-141, 1978.

TIRYAKIOGLU M, Campbell J, Byczynski G, editors. *Shape casting: 5th international symposium 2014*. Switzerland: Springer International Publishing, 2014.

TOTTEN, G.E. and D.S. MacKenzie, *Handbook of Aluminum: Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes*. 2003: CRC Press

TRIGUEIRO, P.A., *Simulação Numérica do Perfil de Microsegregação na Solidificação Rápida de um Sistema Ag- Cu*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.

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

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

TURNBULL, D, H S ROSENBAUM, y H N TREAFTIS. Kinetics of clustering in some aluminum alloys *Cinetique de segregation dans quelques alliages d'aluminium Kinetik der entmischung bei einigen aluminium-legierungen*. *Acta Metallurgica* n. 8 p. 277-295, 1960.

TYNELIUS, K., Major, J. F., Apelian, D. A Parametric study of microporosity in the a356 casting alloy system. *American Foundry Society Transactions*, v.101, pp.401-409, 1993.

- VANDER VOORT, G.F. *Metallography: Principles and practice*, nº752, 1984.
- VASUDEVAN, A.K. and R.D. Doherty, *Aluminum Alloys--Contemporary Research and Applications: Contemporary Research and Applications*, Elsevier Science, 1. ed. 2012.
- VENTURA, O.S.P *Avaliação das propriedades mecânicas e elétricas da liga 6201 não refinada, modificada com os teores de cobre ( 0,05 e 0,3)% para transporte de energia elétrica*. Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2009.
- VIANA, D. J.; NETO, A. F. Otimização do processo de fundição sob pressão aplicando o método de Taguchi. *Revista Produção Online*, v. 13, n. 4, p. 1435–1465, 2013.
- VISWANATHAN, S., Sabau, A. S. Duncan, A. J., Han, Q. Next generation casting process models - predicting porosity and microstructure, *SAE transactions*, v.107, pp.1174-1182, 1998.
- WANG, L.; MAKHLOUF, M.; APELIAN, D.; Aluminium die casting alloys: alloy composition, microstructure, and properties-performance relationships. *International Materials Reviews*. Vol 40, n. 6, p 221-238, 1995.
- WANG, N.; TRIVEDI, R. Limit of steady-state lamellar eutectic growth. *Scripta Materialia*, v. 64, p. 848-851, 2011.
- WEILER, J. P.; Wood, J. T.; Modeling fracture properties in a die-cast am60b magnesium alloy ii— the effects of the size and location of porosity determined using finite element simulations. *Materials Science and Engineering A* v.316, pp.32-37. 2009
- WHITTENBERGER, E. J., Rhines, F. N. Origin of porosity in castings of magnesiumaluminum and other alloys. *Journal of Metals*, v.4, pp.409-420, 1952.
- XIE, F. Y. et al. Microstructure and microsegregation in Al-rich Al-Cu-Mg alloys. *Acta Materialia*, v. 47(2), p. 489-500, 1999.
- ZEIGLER, P.P.; ROBERTS, S. G. Aluminum Electrical Conductor and Process for Making the Same. United States Patent Office 3827917, 1974.
- ZHANG, C., WU, K.S., CAO, H.B., CAO, G.P., KOU, S., Microstructure and microsegregation in directionally solidified Mg-4Al alloy; *Intermetallics*, vol 15, pp 1395-1400, 2007.

