DIEGO ALFONSO PINEDA ARANGO

**EFEITO DA INOCULAÇÃO NA MACROESTRUTURA DE
GRÃOS DE LIGAS Al-Si OBTIDAS POR SOLIDIFICAÇÃO
UNIDIRECIONAL**

São Paulo

2009

DIEGO ALFONSO PINEDA ARANGO

**EFEITO DA INOCULAÇÃO NA MACROESTRUTURA DE
GRÃOS DE LIGAS Al-Si OBTIDAS POR SOLIDIFICAÇÃO
UNIDIRECIONAL**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

São Paulo

2009

DIEGO ALFONSO PINEDA ARANGO

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica
e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino
Martorano

São Paulo

2009

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 14 de dezembro de 2009

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Pineda Arango, Diego Alfonso

**Efeito da inoculação na macroestrutura de grãos de ligas Al-Si obtidas por solidificação unidirecional / D.A. Pineda Arango. -- ed.rev. -- São Paulo, 2009.
129 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Estrutura dos materiais 2.Processos metalúrgicos 3.Refino 4.Alumínio I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIAS

A Deus por cada novo dia e por lembrar-me da beleza da vida.

Aos meus amados pais, Martha Arango e Manuel Pineda pela luz que deram à minha vida. Sempre recordarei as palavras de encorajamento quando foram necessárias. Sempre os levarei com gratidão na minha alma.

A meus irmãos, Gabriel Jaime e Moris Smiller pelos momentos compartilhados e pelas alegrias. Sempre serei grato por sua amizade.

À minha amada confidente, amiga e esposa, Marta Pineda. Por seu amor, dedicação, e compreensão. Agradeço lhe a confiança em mim depositada durante estes anos de estudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano, pela orientação deste trabalho, pela dedicação e esforço incansável para me ensinar.

Aos professores do departamento Douglas Gouvêa, André Paulo Tschiptschin, Neusa Alonso-Falleiros e Cyro Takano pela formação acadêmica e ensinamentos compartilhados.

Ao pessoal técnico do Departamento de engenharia de materiais e metalúrgica por seu apoio e conselho na realização dos diferentes trabalhos.

Ao pessoal da CIF (Companhia Industrial Fluminense), Alexander Paiva e Sérgio Hallak pela doação do inoculante.

Ao Dr. João Batista Ferreira Neto e ao pessoal da divisão de metalurgia do IPT pela disponibilidade de recursos humanos e técnicos.

Aos meus amigos e colegas de pós-graduação Marcelo Rojas, Mário González Ramirez, Lorena Garcia, Dario Mesa, Olga Mesa, Diana Lopez, David Rocha, Flávio Gil Alves Paiva, Paulo Henrique Ogata, Abel Recco, Ana Maria Arteaga, Rafael Maia, e muitos outros. Sem a sua colaboração e ajuda, a realização deste trabalho teria sido impossível.

A CAPES pela bolsa de estudo, à FAPESP (proc. 2003/08576-7), e ao CNPQ (proc. 475451/04-0) pelo suporte financeiro.

RESUMO

O preenchimento dos atuais requisitos industriais para as propriedades das ligas Al-Si exige o controle dos processos de fundição e o conhecimento das relações entre as variáveis de processo e as propriedades finais desejadas. Sabe-se que as propriedades finais dependem fortemente da macroestrutura, especificamente da forma e tamanho dos grãos e da distribuição de porosidade. Embora se conheça a importância do estudo da formação da macroestrutura bruta de solidificação, existem diversos aspectos que foram pouco estudados. O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o efeito da adição de inoculante na macroestrutura de grãos, particularmente na transição colunar-equiaxial, formada durante a solidificação unidirecional das ligas Al-3%Si e Al-7%Si. Foram realizados diversos ensaios de solidificação unidirecional ascendente em um forno de aquecimento resistivo adicionando-se diferentes quantidades de inoculante na forma de uma liga-mãe comercial de composição nominal Al-3%Ti-1%B. A solidificação unidirecional foi realizada num cadinho de aço inoxidável com base refrigerada a água e com topo e paredes laterais isolados termicamente. A macroestrutura da seção longitudinal dos lingotes obtidos foi revelada e parâmetros térmicos foram calculados a partir de curvas de resfriamento coletadas por termopares posicionados no interior do cadinho durante a solidificação. O aumento da quantidade de inoculante adicionada resultou em um conjunto de lingotes que apresentaram macroestruturas compostas quase completamente de grãos colunares até estruturas completamente equiaxiais. Sem a adição de inoculante, as macroestruturas mostraram uma transição colunar-equiaxial que não ocorre abruptamente, ao passo que a adição de inoculante resultou no aparecimento de uma região mista contendo simultaneamente grãos colunares e equiaxiais. O aparecimento desta região mista e a diminuição do tamanho dos grãos equiaxiais ocorreram na liga Al-7%Si para maiores quantidades de inoculante do que na liga Al-3%Si.

ABSTRACT

The development of various industrial sectors, such as the automotive and the aerospace industry, demand premium aluminum castings with strict control of mechanical properties. To fulfill these requirements, the control of solidification processes and the knowledge of relations between the processing variables and the casting properties are necessary. The mechanical properties of a cast part depend strongly on its macrostructure, which are directly related to the grain size and distribution of porosity. Although the study of the macrostructure formation is important to establish the relationship between processing variables and properties, some important effects were not studied thoroughly. The main objective of the present work is to study the effect of inoculant addition on the grain macrostructure, particularly the columnar-to-equiaxial transition, of Al-3%Si and Al-7%Si alloys solidified directionally. Several experiments of directional upwards solidification have been carried out in a electric resistance furnace. Different contents of a master-alloy (Al-3%Ti-1%B) traditionally used for grain refining in the aluminum industry were added to the melt before solidification. The directional solidification occurred in a stainless steel crucible with a water-cooled base and with lateral walls and top with thermal insulation. The macrostructures of the longitudinal section of ingots were revealed and thermal parameters, such as isotherm velocity and temperature gradients were calculated from the cooling curves measured during solidification by thermocouples inserted within the crucible. An increase in the inoculant addition resulted in a series of different ingot macrostructures that ranged from completely columnar to completely equiaxed grain structures. Without inoculant addition, the columnar-to-equiaxed transition region was abrupt, whereas the addition of inoculant gave rise to a mixed structure of columnar and equiaxed grains. The amount of inoculant that had to be added to the Al-7%Si to cause this mixed structure and decrease the equiaxed grain size was nearly one order of magnitude larger than the amount of inoculant added to the Al-3%Si alloy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases para o sistema Al-Si (ASM-HANDBOOK, 1998)	19
Figura 2. Formação de embriões com estrutura de sólido no metal líquido. (KURZ; FISHER, 1989)	20
Figura 3. Variação da energia livre em função do raio do embrião, onde T_f é a temperatura de fusão, ΔG_0 é a variação da energia livre na formação de um embrião com raio crítico r_0 (KURZ; FISHER, 1989)	22
Figura 4. Formação de um núcleo sobre um substrato, onde L indica o líquido, S o substrato, C o embrião, θ o ângulo do molhamento, Al_c a área da interface líquido/embrião, A_{cs} a área da interface embrião/substrato, e Als a área da interface líquido/substrato (KURZ; FISHER, 1989)	24
Figura 5. Representação esquemática das zonas presentes em uma macroestrutura típica da seção transversal de lingotes (CAMPOS, 1978).	26
Figura 6. Crescimento competitivo dos grãos da zona colunar. (OHNO, 1976)	28
Figura 7. Setas indicando pescoços na junção entre braços primários e secundários de dendrita em ciclohexanol com adições de fluoresceína (JACKSON et al., 1966)	31
Figura 8. Macroestruturas de lingotes contendo. (a) 99,99% Al, (b) Al-0,1%Cu e (c) Al-2%Cu. Os inserts mostram uma ampliação das estruturas típicas da quarta zona “surface dendrite layer” apresentadas pelo autor (SOUTHIN, 1967)	32
Figura 9. Grãos com formato de cometa mostram uma extremidade dendrítica e uma cauda: (a) 99.99% Al, (b) Al-0.1% Cu e (c) Al-2% Cu. (SOUTHIN, 1967)	33
Figura 10. Comprimento da zona colunar em função do teor de Pb e de diferentes coeficientes de transferência de calor h_i : (1) $63 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (2) $105 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (3) $146 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987)	37
Figura 11 - Figura esquemática utilizada para construção do modelo de Hunt, onde se observam os grãos colunares englobando os grãos equiaxiais à esquerda, e os grãos equiaxiais nucleando e crescendo à direita, à frente dos grãos colunares (HUNT, 1984)	47
Figura 12. Velocidade de crescimento dos grãos colunares V (cm s^{-1}) versus gradiente de temperatura G (K cm^{-1}) calculados para Al-3%Cu com densidade de número de grãos equiaxiais $n = 1000 \text{ cm}^{-3}$ e super-resfriamento para nucleação $\Delta T_N = 0.75 \text{ K}$ (HUNT, 1984).	48
Figura 13. Vista panorâmica do arranjo experimental empregado na solidificação direcional ascendente dos lingotes e na determinação dos perfis de temperatura. O arranjo experimental é constituído por: um sistema de aquisição de dados (à esquerda), um forno poço para aquecimento do cadinho de solidificação direcional (no centro), e um forno mufla (à direita). Estes equipamentos pertencem ao Laboratório de Solidificação e Fundição (LSF)	53
Figura 14. Forno de pré-aquecimento do cadinho metálico para solidificação direcional.	55

Figura 15. Desenho esquemático do cadinho para solidificação direcional com paredes externas e internas revestidas com manta cerâmica. Pode-se ver detalhadamente a localização dos termopares no cadinho de solidificação direcional. A distância entre cada termopar é de 20 mm.	56
Figura 16. Macroestruturas brutas de solidificação da liga Al-3%Si com diferentes adições de inoculante Al-3%Ti-1%B, correspondendo aos teores analisados de Ti mostrados na parte inferior de cada macroestrutura. As macroestruturas da Figura 16 (e) e (f) correspondem a condições experimentais similares, porém em um dos ensaios foram realizadas medidas de temperatura através de termopares. A região da CET, quando existir, está demarcada por duas linhas pontilhadas na macroestrutura e as coordenadas desta região em relação à base do lingote estão indicadas também na parte inferior de cada figura.....	66
Figura 17. Macroestruturas brutas de solidificação da liga Al-7%Si com diferentes adições de inoculante Al-3%Ti-1%B, correspondendo aos teores analisados de Ti mostrados na parte inferior de cada macroestrutura. A região da CET, quando existir, está demarcada por duas linhas pontilhadas na macroestrutura e as coordenadas desta região em relação à base do lingote estão indicadas também na parte inferior de cada figura.....	68
Figura 18. Macroestruturas da liga Al-3%Si sem adição de inoculante: (a) macroestrutura obtida experimentalmente neste trabalho (Figura 16 a), (b) macroestrutura obtida experimentalmente por Gandin (GANDIN, 2000a).	72
Figura 19. Posição da região da CET em função do teor de Ti na liga Al-3%Si e Al-7%Si. .	74
Figura 20. Macroestruturas da liga Al-7%Si sem adição de inoculante obtida experimentalmente: (a) presente trabalho (Figura 16 a), (b) Gandin (GANDIN, 2000a)	75
Figura 21. Curvas de resfriamento para a liga Al-3%Si sem e com adição de inoculante. ...	81
Figura 22. Ampliação das curvas de resfriamento para a liga Al-3%Si sem e com adição de inoculante no teor de 0,01%Ti apresentadas na Figura 21.	81
Figura 23. Comparação das curvas de resfriamento para a liga Al-7%Si sem e com adição de inoculante no teor de 0,12%Ti.....	82
Figura 24. Ampliação das curvas de resfriamento para a liga Al-7%Si sem e com adição de inoculante no teor de 0,12%Ti apresentadas na Figura 23.	82
Figura 25 – Posição das isothermas <i>liquidus</i> e do eutético para o ensaio da liga Al-3%Si sem adição de inoculante. As barras indicando a região da CET e a posição correspondente nas macroestruturas estão apresentadas para maior clareza.	84
Figura 26. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-3%Si sem adição de inoculante: (a) posição das isothermas <i>liquidus</i> (ZL) e do eutético (ZE); (b) Velocidade das isothermas <i>liquidus</i> (VL) e do eutético (VE); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma <i>liquidus</i> calculados a partir do termopar vizinho acima (GU) e abaixo GD do termopar onde a isoterma estava posicionada. As regiões da CET estão indicadas com barras para cada teor de Ti.	85
Figura 27. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-3%Si com adição de inoculante no teor de 0,01%Ti: (a) posição das isothermas <i>liquidus</i> (ZL) e do eutético (ZE); (b)	

Velocidade das isothermas <i>liquidus</i> (<i>VL</i>) e do eutético (<i>VE</i>); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma <i>liquidus</i> calculados a partir do termopar vizinho acima (<i>GU</i>) e abaixo <i>GD</i> do termopar onde a isoterma estava posicionada.	88
Figura 28. Taxa de resfriamento para a liga Al-3%Si sem e com adição de liga-mãe no teor de 0,01%Ti. No gráfico foram demarcadas as diferentes regiões da CET obtidas das macroestruturas da Figura 16 (a) a (d).....	89
Figura 29. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-7%Si sem adição de inoculante: (a) posição das isothermas <i>liquidus</i> (<i>ZL</i>) e do eutético (<i>ZE</i>); (b) Velocidade das isothermas <i>liquidus</i> (<i>VL</i>) e do eutético (<i>VE</i>); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma <i>liquidus</i> calculados a partir do termopar vizinho acima (<i>GU</i>) e abaixo <i>GD</i> do termopar onde a isoterma estava posicionada. As regiões da CET estão indicadas por barras para cada teor de Ti.	91
Figura 30. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-7%Si com adição de inoculante no teor de 0,12%Ti: (a) posição das isothermas <i>liquidus</i> (<i>ZL</i>) e do eutético (<i>ZE</i>); (b) Velocidade das isothermas <i>liquidus</i> (<i>VL</i>) e do eutético (<i>VE</i>); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma <i>liquidus</i> calculados a partir do termopar vizinho acima (<i>GU</i>) e abaixo <i>GD</i> do termopar onde a isoterma estava posicionada.	93
Figura 31. Taxa de resfriamento para a liga Al-7%Si sem e com adição de liga-mãe no teor de 0,12%Ti. No gráfico foram demarcadas as diferentes regiões da CET obtidas das macroestruturas da Figura 17(a) a (e).....	94
Figura 32. Caminhos térmicos de solidificação obtidos nos quatro experimentos onde as curvas de resfriamento foram medidas: liga nominal Al-3%Si sem e com adição de 0,01%Ti e liga nominal Al-7%Si sem e com adição de 0,12%Ti. Estão mostrados ainda os caminhos térmicos obtidos experimentalmente por Gandin (GANDIN, 2000a) para as ligas Al-3%Si e Al-7%Si sem adição de inoculante. Cada ponto do caminho térmico corresponde a uma distância da isoterma <i>liquidus</i> em relação à base do lingote. O ponto mais à direita indica a posição 0 mm, ou seja, exatamente na base, sendo que cada ponto subsequente indica uma posição 20 mm acima do ponto anterior.	98
Figura 33. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,74 \times 10^7 m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 3,1 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma <i>liquidus</i> (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.	103
Figura 34. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,74 \times 10^7 m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 3,1 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma <i>liquidus</i> (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,87$ foi utilizada.	104
Figura 35. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,006%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial	

de 1,6 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 105

Figura 36. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,006%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial de 1,6 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,87$ foi utilizada. 106

Figura 37. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,008%Ti e com uma densidade de substratos $n = 3,37 \times 10^8 m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 1,1 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,87$ foi utilizada. 107

Figura 38. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,008%Ti. Duas densidades de substratos foram utilizadas, a saber, $n = 3,4 \times 10^8 m^{-3}$ e $n = 8,8 \times 10^6 m^{-3}$, correspondendo a tamanhos de grão equiaxial de 1,1 mm e 3,8 mm, respectivamente. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 108

Figura 39. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,01%Ti e com uma densidade de substratos $n = 8,32 \times 10^{10} m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 0,1 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 109

Figura 40. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,17 \times 10^7 m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 3,5 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 113

Figura 41. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,17 \times 10^7 m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 3,5 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,92$ foi utilizada. 114

Figura 42. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,029%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial

de 1,9 *mm*. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 115

Figura 43. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,029%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial de 1,9 *mm*. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,92$ foi utilizada. 116

Figura 44. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,05%Ti e com uma densidade de substratos $n = 8,65 \times 10^7 m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 1,8 *mm*. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,92$ foi utilizada. 117

Figura 45. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,05%Ti. Duas densidades de substratos foram utilizadas, a saber, $n = 8,65 \times 10^7 m^{-3}$ e $n = 1,70 \times 10^6 m^{-3}$, correspondendo a tamanhos de grão equiaxial de 1,8 *mm* e 6,6 *mm*, respectivamente. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 118

Figura 46. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,075%Ti e com uma densidade de substratos $n = 2,60 \times 10^9 m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 0,6 *mm*. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 119

Figura 47. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,12%Ti e com uma densidade de substratos $n = 2,60 \times 10^{10} m^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 0,6 *mm*. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. 120

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Variação da energia livre de Gibbs
ΔG_I	Variação energia superfície
ΔG_V	Variação energia volumétrica
Δg_V	Energia livre de transformação de líquido para sólido por unidade de volume
σ_{SL}	Energia da interface sólido/líquido por unidade de área
T_f	Temperatura de fusão
r	Raio
r^0	Raio crítico
ΔG^0	Variação da energia livre na formação de um embrião com raio crítico r^0
ΔH_f	Entalpia de fusão
ΔT	Super-resfriamento térmico
θ	Ângulo de contato
σ_{lc}	Energia da interface líquido/embrião por unidade de área
σ_{cs}	Energia da interface embrião/substrato por unidade de área
σ_{ls}	Energia da interface líquido/substrato por unidade de área
L	Líquido
S	Substrato
C	Embrião
A_{lc}	Área da interface líquido/embrião
A_{cs}	Área da interface embrião/substrato
A_{ls}	Área da interface líquido/substrato
h_i	Coefficiente de transferência de calor
T_V	Temperatura de vazamento
m_L	Inclinação da linha <i>liquidus</i> do diagrama de fases
k_0	Coefficiente de partição de soluto

C_0	Concentração média
P	Parâmetro de super-resfriamento constitucional
n	Densidade de número de substratos
ΔT_N	Super-resfriamento crítico para nucleação
ΔT_C	Super-resfriamento na frente colunar
$^{\circ}\text{C}$	Temperatura em graus Celsius
K	Temperatura em graus kelvin
ϕ	Fração volumétrica de grãos equiaxiais
TG	Tamanho de grão
$\bar{d}$	Diâmetro médio dos grãos
t_{LS}	Tempo local de solidificação
Z_L	Posições das isothermas <i>liquidus</i>
Z_E	Posições das isothermas <i>solidus</i>
V_L	Velocidade da isoterma <i>liquidus</i>
V_E	Velocidade da isoterma <i>solidus</i>
G_U	Gradiente de temperatura na posição da isoterma liquidus acima
G_D	Gradiente de temperatura na posição da isoterma liquidus abaixo
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento média
T_L	Temperatura <i>liquidus</i> ;
T_E	Temperatura do eutético
G	Gradiente de temperatura na posição da frente colunar
V	Velocidade de avanço do frente colunar
$\hat{K}$	Constante que pode ser determinada experimentalmente

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS	14
<i>SUMÁRIO.....</i>	16
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVO.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Generalidades das Ligas do Sistema Al-Si.....	19
3.2 Teoria da Nucleação.....	20
3.2.1 Nucleação Homogênea.....	21
3.2.2 Nucleação Heterogênea.....	23
3.3 Teorias de Formação da Macroestrutura de Lingotes	25
3.3.1 Zona Coquilhada.....	26
3.3.2 Zona Colunar	27
3.3.3 Zona Equiaxial	28
3.4 Efeito de Variáveis de Processamento na Macroestrutura dos Lingotes.	34
3.4.1 Composição da Liga	35
3.4.2 Superaquecimento do Metal Líquido.....	39

3.4.3	Inoculação	40
3.4.4	Decantação do Inoculante	42
3.4.5	Convecção Natural	43
3.5	Modelos Matemáticos para a Transição Colunar-Equiaxial	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	Ligas Metálicas Utilizadas no Estudo	51
4.2	Sistema de Solidificação Direcional	53
4.2.1	Procedimento de Solidificação Direcional	54
4.2.2	Medidas de Temperatura	57
4.3	Caracterização das Macroestruturas	58
4.4	Determinação do Tamanho do Grão	58
4.5	Análises Químicas	59
4.6	Determinação dos Parâmetros Térmicos	60
4.7	Construção dos Mapas de Crescimento	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1	Efeito da Quantidade de Inoculante na Macroestrutura	64
5.1.1	Transição Colunar-Equiaxial	64
5.1.2	Tamanho do Grão Equiaxial	77
5.2	Efeito da Inoculação nas Curvas de Resfriamento	79
5.3	Parâmetros Térmicos	83
5.4	Mapa de Previsão Macroestrutural	98
6	CONCLUSÕES	121

7	REFERÊNCIAS	123
----------	--------------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

A macroestrutura bruta de solidificação é composta geralmente de três zonas: coquilhada, equiaxial e colunar. A existência de uma ou todas estas zonas depende da liga metálica e das condições de solidificação (FLEMINGS, 1974). Nos lingotes obtidos em sistemas de solidificação unidirecional, as macroestruturas podem apresentar as zonas equiaxial e colunar e uma região de transição denominada transição colunar-equiaxial (CET – “columnar-to-equiaxed transition”). Define-se então a CET como a região de transição entre uma região de grãos completamente colunares para outra de grãos completamente equiaxiais.

A transição colunar–equiaxial tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, pois o seu entendimento pode permitir o controle da quantidade de grãos colunares e equiaxiais na estrutura (SPITTLE, 2006a). Estruturas compostas de grãos equiaxiais permitem uma ampla gama de aplicações onde são necessárias peças com isotropia de propriedades tanto físicas como mecânicas. Por outro lado, estruturas com grãos colunares apresentam propriedades anisotrópicas para aplicações tecnológicas específicas, como a fabricação de alguns tipos de palhetas de turbinas de motores a jato.

Diversos trabalhos mostraram que existem determinados parâmetros que afetam direta ou indiretamente a formação da macroestrutura bruta de solidificação (FLOOD; HUNT, 1998; SPITTLE, 2006a). Segundo estes estudos, estes parâmetros são: a composição da liga; o superaquecimento inicial do metal líquido; a adição de inoculantes; a convecção natural ou forçada do líquido; o tipo de liga; a presença de vibração mecânica no sistema e o tamanho do molde. Os efeitos destes parâmetros na macroestrutura são ainda objetos de estudos devido às divergências existentes em relação aos mecanismos que efetivamente agem na formação da CET e, portanto na quantidade de grãos colunares e equiaxiais.

Resultados experimentais mostraram que o tamanho da zona colunar diminuía ao se aumentar o teor de Sn em ligas Pb-Sn (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987). Entretanto, em ligas Al-Si, a posição da CET e o tamanho das zonas colunar ou equiaxial não sofreram alterações ao incrementar o teor de Si na faixa de 3 a 11%Si (GANDIN, 2000a; PERES et al., 2004), o que parece não corresponder a diversas evidências que mostram uma diminuição da zona colunar com o aumento do teor de soluto (FLOOD; HUNT, 1998).

A adição de inoculantes nas ligas de alumínio é uma prática industrial corrente com o objetivo de refinar o tamanho de grão médio na macroestrutura final. Existem inúmeros estudos que mostraram o efeito destas adições no tamanho médio de grão equiaxial (SPITTLE, 2006b), no entanto, um número reduzido de trabalhos foi realizado para examinar especificamente o efeito das adições de inoculantes na CET ou na macroestrutura equiaxial obtida por solidificação unidirecional.

Os trabalhos experimentais relacionados à CET disponíveis atualmente podem ser subdivididos em investigações em fornos do tipo Bridgman, onde a velocidade de solidificação e o gradiente de temperatura são controlados (STURZ et al., 2005b; JUNG et al., 2009b), e em estudos de solidificação direcional transiente, onde se realiza a extração de calor através da base do lingote, sem o controle exato da velocidade de solidificação e do gradiente de temperatura. Estas condições estão mais próximas das observadas nos processos de fundição industriais (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987; ZIV; WEINBERG, 1989). Os estudos de solidificação unidirecional transiente apresentados até o momento não foram realizados especificamente com o objetivo de analisar o efeito da adição de inoculante na CET. Estes ensaios consistiram de apenas testes isolados, dentro de um programa experimental definido para examinar outros efeitos. Entre estes estudos, nenhum examinou o efeito da inoculação especificamente na transição colunar-equiaxial em ligas do sistema Al-Si.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da quantidade de inoculante, adicionado na forma da liga Al-3%Ti-1%B, e do teor de silício na macroestrutura de grãos e particularmente na transição colunar-equiaxial formada durante a solidificação unidirecional e transiente das ligas Al-3%Si e Al-7%Si.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Generalidades das Ligas do Sistema Al-Si.

As ligas de Al-Si são muito utilizadas na indústria da fundição para a produção de uma ampla variedade de peças. É possível obter peças por diferentes processos como: fundição em areia, fundição em moldes metálicos, fundição sob pressão, fundição por centrifugação, lingotamento, entre outros (SMALLMAN; NGAN, 2007). A grande versatilidade do uso destas ligas se deve a sua alta fluidez, baixa densidade e boas propriedades mecânicas. As ligas de Al-Si podem ser agrupadas em três grandes grupos: hipereutéticas com mais de 13%Si, eutéticas com adições de silício entre 11 e 13 % e por último o grupo das ligas hipoeutéticas com menos de 11%Si. No seguinte diagrama de fases de Al-Si pode-se localizar os diferentes grupos (Figura 1).

Figura 1. Diagrama de fases para o sistema Al-Si (ASM-HANDBOOK, 1998)

3.2 Teoria da Nucleação

A solidificação de metais geralmente acontece em duas etapas consecutivas, uma primeira de nucleação e outra de crescimento da nova fase sólida em meio líquido. A nucleação é o modo pelo qual a fase sólida surge de forma estável no líquido, sob a forma de pequenos núcleos cristalinos; o crescimento é o modo pelo qual esses núcleos crescem.

Os metais no estado líquido possuem átomos que vibram e têm movimento caótico, podendo formar um agrupamento momentâneo com um arranjo semelhante ao da estrutura de um sólido. Este arranjo é um embrião que pode crescer ou se dissolver, dependendo da temperatura do sistema. O crescimento ocorre por migração de átomos do líquido para o embrião (Figura 2).

Figura 2. Formação de embriões com estrutura de sólido no metal líquido. (KURZ; FISHER, 1989)

3.2.1 Nucleação Homogênea

A nucleação homogênea acontece na solidificação quando num metal líquido forma-se uma fase sólida sem que exista a interferência de uma interface no sistema (KURZ; FISHER, 1989). O início da solidificação ocorre com a formação de regiões com ordenação de curto alcance, chamadas de “embriões” da fase sólida; tais embriões podem transformar-se em núcleos homogêneos da fase sólida, ou seja, tornarem-se estáveis e crescerem posteriormente, dependendo do tamanho e das condições térmicas existentes na fase líquida.

Segundo a teoria clássica da nucleação, a formação de um embrião com a estrutura do sólido envolve duas energias, a primeira é uma energia chamada de volumétrica, ΔG_V , que é gerada pela transformação do líquido em sólido e que é liberada pelo sistema, atuando como força motriz da solidificação. A segunda é uma energia de superfície ΔG_I , pois o surgimento do embrião implica na criação de uma interface embrião/líquido, consumindo energia pelo sistema e atuando como barreira à solidificação. Portanto, formação de um embrião da fase sólida implica em uma variação de energia livre total dada por:

$$\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_V \quad [3-1]$$

Para que a formação do embrião aconteça, deve haver um super-resfriamento em relação à temperatura de fusão T_f , implicando em valores de ΔG_V negativos, sendo a força motriz do processo de solidificação. Assumindo-se uma forma esférica, então $\Delta G_V \propto r^3$, onde r é o raio de um embrião (um único aglomerado). Por outro lado, a criação da interface embrião/líquido exige um consumo de energia, dado por ΔG_I , que é positivo e proporcional à área de superfície da esfera, logo $\Delta G_I \propto r^2$. As energias envolvidas no processo estão representadas na Figura 3 em função do raio do embrião esférico.

Figura 3. Variação da energia livre em função do raio do embrião, onde T_f é a temperatura de fusão, ΔG^0 é a variação da energia livre na formação de um embrião com raio crítico r^0 (KURZ; FISHER, 1989)

Pode-se ver na Figura 3 que ΔG chega a um valor máximo no raio crítico r^0 . Então, como o sistema tende à maior estabilidade ao decrescer a sua energia livre, os embriões que surgem na fase líquida com raio menor que r^0 , tendem a desaparecer, mas os embriões com raio maior que r^0 sobreviverão, tornando-se núcleos da fase sólida, que crescerão de forma estável.

O valor do raio crítico r^0 pode ser obtido escrevendo-se a Eq. [3-1] para um embrião esférico de raio r formado de metal puro, derivando-se esta equação em relação ao raio e finalmente igualando-a a zero (ponto de máximo). A equação resultante para o raio crítico de nucleação está apresentada abaixo

$$r^0 = -\frac{2\sigma_{SL}}{\Delta g_V} = -\frac{2\sigma_{SL}T_f}{\Delta H_f(T - T_f)} \quad [3-2]$$

onde Δg_V é a energia livre de transformação de líquido para sólido por unidade de volume, σ_{SL} é a energia da interface sólido/líquido por unidade de área e ΔH_f é a entalpia de fusão por unidade de volume. A formação de um embrião com raio r^0 corresponde a uma variação de energia livre igual a

$$\Delta G^0 = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3}{3\Delta g_V^2} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3T_f^2}{3\Delta H_f^2(T - T_f)^2} \quad [3-3]$$

A análise destas equações mostra que tanto o raio crítico como a energia crítica diminuem de valor quando o super-resfriamento térmico, dado por $\Delta T = (T - T_f)$, aumenta.

3.2.2 Nucleação Heterogênea

A nucleação heterogênea é a nucleação de uma nova fase em uma interface sólido-líquido já existente no líquido. No caso da solidificação, esta interface aparece na presença de algum tipo de substrato sólido. Este substrato pode ser: a parede do molde, inclusões de óxidos, carbonetos ou nitretos. As interfaces existentes favorecem a nucleação, diminuindo a variação de energia livre para a formação do embrião de raio crítico (KURZ; FISHER, 1989).

O modelo clássico utilizado para esta análise considera que o embrião ("cluster") de sólido surge na interface substrato/líquido sob a forma de uma calota esférica. A maior ou menor influência do substrato no processo da nucleação heterogênea está relacionada com o ângulo de molhamento θ do substrato pelo sólido que nucleia (Figura 4). O ângulo de molhamento está relacionado com o grau de afinidade físico-química que há entre o metal que nucleia e o substrato.

Pode-se ver na Figura 4 que existem três tipos de energias interfaciais devido à presença do embrião sobre o substrato: a energia por unidade de área da interface líquido/embrião, σ_{lc} ; a energia por unidade de área da interface embrião/substrato, σ_{cs} , e a energia por unidade de área da interface líquido/substrato, σ_{ls} .

Figura 4. Formação de um núcleo sobre um substrato, onde L indica o líquido, S o substrato, C o embrião, θ o ângulo do molhamento, A_{lc} a área da interface líquido/embrião, A_{cs} a área da interface embrião/substrato, e A_{ls} a área da interface líquido/substrato (KURZ; FISHER, 1989).

Considerando as energias envolvidas na formação heterogênea do embrião no formato de calota esférica, obtém-se a seguinte variação de energia livre para a sua formação:

$$\Delta G_{Het} = \left(\frac{4\pi r^3 \Delta g_V}{3} + 4\pi r^2 \sigma_{lc} \right) \left[\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right] \quad [3-4]$$

ou alternativamente

$$\Delta G_{Het} = \Delta G_{Hom} f(\theta) \quad [3-5]$$

onde f é chamado de fator de forma, definido como

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad [3-6]$$

O valor do raio crítico r^0 neste caso é idêntico ao raio crítico calculado para nucleação homogênea e corresponde a uma variação de energia livre dada por

$$\Delta G_{Het}^0 = \frac{16 \pi \sigma_{lc}^3}{3 \Delta g_V^2} = \frac{16 \pi \sigma_{lc}^3 T_f^2}{3 \Delta H_f^2 (T - T_f)^2} f(\theta) \quad [3-7]$$

A cinética do processo de nucleação heterogênea, I , depende de ΔG_{Het}^0 através da seguinte equação (PEREPEZKO, 1998).

$$I = 10^{40} \exp \left(- \frac{16 \pi \sigma_{lc}^3 T_f^2}{3 k \Delta H_f^2 T (T - T_f)^2} f(\theta) \right) \quad [3-8]$$

onde k é a constante de Boltzmann. A equação mostra que a diminuição do fator de forma $f(\theta)$ aumenta a taxa de nucleação em uma dada temperatura T .

3.3 Teorias de Formação da Macroestrutura de Lingotes

A etapa de nucleação de um grão da fase sólida é a primeira etapa na formação da macroestrutura de grãos bruta de solidificação. A segunda etapa corresponde ao crescimento destes grãos, que muitas vezes ocorre simultaneamente à nucleação de outros grãos em diferentes partes do líquido. A competição entre a nucleação e o crescimento dos grãos determinará a macroestrutura final, que confere as propriedades finais ao produto. A macroestrutura de grãos bruta de solidificação pode consistir de três zonas, como mostra a Figura 5, (FLEMINGS, 1974; CAMPOS, 1978):

- Zona coquilhada, formada por uma camada periférica de pequenos grãos equiaxiais com orientação cristalográfica aleatória junto à parede do molde;
- Zona colunar, formada por grãos alongados que apresentam algumas direções cristalográficas específicas aproximadamente paralelas à direção do fluxo de calor;
- Zona equiaxial, formada por grãos equiaxiais de orientação cristalográfica aleatória, porém maiores do que os grãos da zona coquilhada e localizados na região central do lingote.

Figura 5. Representação esquemática das zonas presentes em uma macroestrutura típica da seção transversal de lingotes (CAMPOS, 1978).

Southin (SOUTHIN, 1967) considera ainda uma quarta zona, denominada de camada superficial dendrítica (“surface dendrite layer”). Estas zonas podem não estar todas presentes na macroestrutura. Os mecanismos de formação das zonas coquilhada e colunar são relativamente bem conhecidos. Entretanto, ainda há discussão na literatura sobre os mecanismos de formação da zona equiaxial, gerando divergências entre os pesquisadores. Os mecanismos para a formação destas zonas serão discutidos adiante.

3.3.1 Zona Coquilhada

Os grãos da zona coquilhada nucleiam e crescem no líquido próximo à parede do molde devido a um super-resfriamento suficientemente elevado para gerar um processo de intensa nucleação, chamado de “nucleação copiosa” (CHALMERS, 1964). Este processo resulta na formação de uma camada fina de grãos equiaxiais orientados ao acaso. Esta camada é influenciada pelos seguintes parâmetros:

- Coeficiente de transferência de calor na interface metal-molde, que depende do acabamento e do estado superficial das paredes do molde, definindo a intensidade da extração de calor e, portanto, afetando a taxa de nucleação (PRATES; BILONI, 1972);
- Temperatura de vazamento, pois segundo Ohno a camada coquilhada não é observada quando a temperatura de vazamento é relativamente elevada, já que os cristais que se formam na parede do molde são refundidos pelo metal líquido devido ao superaquecimento relativamente alto (OHNO, 1976).

3.3.2 Zona Colunar

Os grãos colunares originam-se a partir da zona coquilhada através de um crescimento competitivo. Os grãos colunares têm uma direção preferencial de crescimento que é oposta e aproximadamente paralela ao fluxo de extração de calor (Figura 6) (OHNO, 1976). O crescimento dos grãos colunares define a extensão da zona colunar. Este crescimento vai até que as condições do processo se tornem favoráveis para causar o surgimento e o crescimento de grãos equiaxiais que sejam capazes de bloquear o crescimento dos grãos colunares.

Figura 6. Crescimento competitivo dos grãos da zona colunar. (OHNO, 1976)

3.3.3 Zona Equiaxial

A zona equiaxial é uma das zonas da macroestrutura dos lingotes mais estudadas, resultando no surgimento de diversas teorias que visam revelar os mecanismos mais relevantes de sua formação. A grande controvérsia que surgiu para explicar a formação desta zona está relacionada ao fato de que ela se parece muito com a zona coquilhada, já que existe uma quantidade elevada de grãos presentes, mas o mecanismo de “nucleação copiosa”, utilizado para explicar a formação da zona coquilhada, não pode ser aplicado nesta região, pois a sua taxa de resfriamento é uma das menores no lingote.

A seguir serão apresentadas as teorias propostas para a formação da zona equiaxial e, conseqüentemente, da transição entre a região colunar e a equiaxial (CET – “columnar-to-equiaxed transition”).

3.3.3.1 Teoria do Super-resfriamento Constitucional

Winegard e Chalmers (WINEGARD; CHALMERS, 1954) propuseram um mecanismo de formação da zona equiaxial através da teoria do super-resfriamento constitucional. Estes autores afirmaram que a zona equiaxial central é formada por grãos equiaxiais que nuclearam e cresceram no líquido à frente dos grãos colunares. Apesar da temperatura deste líquido estar em grande parte acima da sua temperatura *liquidus*, existe uma região super-resfriada constitucionalmente junto à frente de crescimento colunar (TILLER et al., 1953). Conseqüentemente, seria possível a ocorrência da nucleação e do crescimento de novos grãos, que poderiam bloquear o crescimento dos grãos colunares, formando a zona equiaxial.

3.3.3.2 Grãos Coquilhados Livres

A teoria dos grãos coquilhados livres (“Big-Bang”) foi apresentada por Chalmers (CHALMERS, 1963) em uma tentativa de eliminar as inconsistências nas teorias disponíveis na época. Esta teoria propõe que a nucleação dos grãos acontece no líquido próximo à parede do molde devido a um super-resfriamento elevado causado pela alta taxa de resfriamento, gerando uma nucleação copiosa nessa região. Algumas destas partículas poderiam formar a zona coquilhada, mas outras poderiam ser transportadas até a zona central do lingote pela convecção do líquido. Os cristais que encontrassem o líquido super-resfriado constitucionalmente poderiam crescer e obstruir o avanço dos grãos colunares, formando a zona equiaxial central (CHALMERS, 1963).

Assim como o mecanismo apresentado no item anterior, este mecanismo também necessita da existência de um líquido super-resfriado constitucionalmente para explicar o crescimento dos grãos. A grande diferença é que, na teoria dos grãos coquilhados livres, os grãos nucleiam próximos à parede do molde e não na zona super-resfriada constitucionalmente.

3.3.3.3 Teoria da Refusão Parcial de Braços Dendríticos

A teoria da refusão parcial das dendritas foi apresentada por Jackson et al. (JACKSON et al., 1966) e está baseada nas observações feitas em soluções orgânicas de ciclohexanol, tetrabrometo de carbono e soluções inorgânicas de cloreto de amônio. Esta teoria propõe que a zona equiaxial central é formada por grãos que cresceram a partir de braços dendríticos secundários ou terciários destacados dos braços primários de grãos colunares em crescimento. Este destacamento poderia ocorrer através da simples quebra ocasionada pela força de arraste aplicada pelo líquido em movimento ou através de flutuações térmicas que aumentariam localmente a temperatura, refundindo a junção entre os braços. Após destacamento, estes fragmentos seriam transportados por correntes de convecção até o líquido super-resfriado constitucionalmente à frente dos grãos colunares. Este mecanismo foi observado *in situ* em ligas metálicas através de raios-x de alta intensidade (JUNG et al., 2009a).

O processo de refusão da junção entre braços dendríticos acontece devido à interação dos campos de temperatura e de concentração de soluto. Quando o coeficiente de partição de soluto $k_0 < 1$, o primeiro sólido a se formar é mais puro do que o líquido inicial e pode crescer na forma dendrítica apresentando braços primários. Os braços secundários surgem a partir dos braços primários a uma temperatura semelhante àquela onde surgiu o braço primário, mas o líquido ao seu redor é mais rico em soluto, resultando em um sólido também mais rico em soluto e com menor temperatura de fusão. Durante o crescimento do braço secundário, o líquido enriquecido em soluto ao seu redor fica aprisionado principalmente próximo à junção ao braço primário. Este acúmulo local de soluto diminui a taxa de crescimento do sólido da junção, resultando na formação de um pescoço (Figura 7).

O sólido do braço secundário e a junção ao braço primário apresentam um maior teor de soluto e, portanto, uma menor temperatura de fusão. Desta forma, se um aumento local da temperatura ocorrer devido, por exemplo, a oscilações térmicas, o pescoço do braço secundário, que apresenta menor ponto de fusão, será refundido primeiro e o braço destacado.

Deve-se notar também que esta teoria também necessita de uma zona super-resfriada constitucionalmente para explicar o crescimento dos grãos equiaxiais. No entanto, o surgimento destes grãos não foi explicado através de um processo de nucleação.

Figura 7. Setas indicando pescoços na junção entre braços primários e secundários de dendrita em ciclohexanol com adições de fluoresceína (JACKSON et al., 1966)

3.3.3.4 Teoria dos Cristais Cadentes

A teoria dos cristais cadentes foi apresentada por Southin (SOUTHIN, 1967) e considera que a zona equiaxial central é formada de grãos que nuclearam no líquido presente no topo do lingote, onde existe uma maior taxa de resfriamento devido às perdas térmicas ao ambiente. A formação de uma camada superficial (quarta zona) de grãos dendríticos diferentes do restante do lingote é uma evidência deste mecanismo (Figura 8). Note que estes grãos nuclearam independentemente do sólido que cresce nas paredes do molde e da transferência de calor acentuada que ocorre nesta parede.

Após a nucleação dos grãos no topo do lingote, o desenvolvimento da zona equiaxial central ocorre devido à decantação destes grãos e o seu crescimento,

causando um acúmulo que termina por bloquear o crescimento dos grãos colunares. Os grãos equiaxiais formados através deste mecanismo têm um formato de cometa, contendo uma extremidade dendrítica e uma cauda com estrutura colunar (Figura 9). A cauda colunar cresce até ser obstruída por outro grão que decantou no líquido.

Figura 8. Macroestruturas de lingotes contendo. (a) 99,99% Al, (b) Al-0,1%Cu e (c) Al-2%Cu. Os inserts mostram uma ampliação das estruturas típicas da quarta zona “surface dendrite layer” apresentadas pelo autor (SOUTHIN, 1967).

A teoria não apresenta, no entanto, um mecanismo pelo qual a dendrita pode ser destacada da camada superficial, para decantar no líquido. Além disso, ela não considera a possibilidade de que a dendrita possa ser refundida no líquido.

Figura 9. Grãos com formato de cometa mostram uma extremidade dendrítica e uma cauda: (a) 99.99% Al, (b) Al-0.1% Cu e (c) Al-2% Cu. (SOUTHIN, 1967)

3.3.3.5 Teoria da Separação

A teoria da separação foi apresentada por Ohno et al. (OHNO et al., 1971) e está baseada em observações feitas em ligas Sn-Bi, Bi-Sn, e Sn-Sb. Segundo esta teoria, a zona equiaxial central é formada por grãos que nuclearam na parede do molde, no estágio inicial da solidificação. Esses grãos crescem e logo são separados da parede antes da formação de uma casca sólida, sendo levados até a zona central do lingote e formando a zona equiaxial. Os grãos são destacados da parede do molde pelas oscilações térmicas e forças mecânicas devido à convecção do líquido. A convecção é maior no estágio inicial da solidificação devido à alta velocidade resultante do preenchimento do molde, favorecendo o destacamento destes grãos, que são transportados até a zona central e que dão origem à região equiaxial. Como a convecção decresce com o tempo após o preenchimento do molde, também decresce o destacamento dos grãos equiaxiais, permitindo o início do crescimento da zona colunar a partir dos grãos que permaneceram na parede.

Esta teoria apresenta muita semelhança com a teoria dos grãos coquilhados livres, proposta por Chalmers (CHALMERS, 1963), e talvez não devesse ser considerada como uma teoria nova, mas sim como uma adaptação da teoria anterior. A diferença entre estas teorias é muito pequena e está no local onde os grãos equiaxiais nuclearam. Segundo a teoria dos grãos coquilhados livres, a

nucleação ocorreu no líquido próximo à parede do molde e os grãos estavam livres para serem transportados por correntes de convecção no líquido. A teoria da separação, no entanto, afirma que os grãos nuclearam sobre a parede do molde e podem não estar livres para serem transportados se houver a formação de uma camada de grãos contínua.

Uma análise das teorias apresentadas para explicar o surgimento da zona equiaxial mostra que a grande diferença entre elas está no mecanismo de surgimento dos grãos. Algumas teorias propõem que estes grãos surgiram pelo mecanismo de nucleação, seja próximo ou sobre parede do molde, no líquido super-resfriado constitucionalmente ou ainda no líquido do topo do lingote. A teoria da refusão parcial de braços dendríticos é a única que propõe que os grãos não nuclearam, porque cresceram a partir de fragmentos de braços dendríticos destacados do interior da zona colunar em crescimento. Até o momento não parece existir um consenso sobre qual mecanismo realmente ocorre para a formação da zona equiaxial. Provavelmente, todos operam simultaneamente, mas a sua importância está relacionada com as condições particulares de solidificação de um determinado processo.

3.4 Efeito de Variáveis de Processamento na Macroestrutura dos Lingotes.

A transição colunar–equiaxial tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, pois o seu entendimento pode permitir o controle da quantidade de grãos colunares e equiaxiais presentes na macroestrutura. Com esta intenção, precisam-se determinar os parâmetros que afetam direta ou indiretamente a formação da macroestrutura de grãos. Assim eles foram propostos, classificados e estudados amplamente na literatura (FLOOD; HUNT, 1998; SPITTLE, 2006a). Segundo estes estudos, alguns parâmetros de processamento que afetam a macroestrutura bruta de solidificação são: a composição da liga; o superaquecimento inicial do metal líquido; a adição de inoculantes e a convecção natural do líquido.

Estes parâmetros são objetos de estudos ainda hoje devido às divergências que há entre os pesquisadores sobre os seus efeitos na CET. Uma descrição destes efeitos será apresentada a seguir.

3.4.1 Composição da Liga

Tarshis et al. (TARSHIS et al., 1971) estudaram o efeito de diferentes tipos de soluto em ligas à base de níquel e alumínio. Eles propuseram uma relação entre a macroestrutura dos lingotes e as propriedades da liga obtidas do diagrama de fases, como a inclinação da linha *liquidus*, m_L , o coeficiente de partição de soluto, k , e o teor de soluto, C_0 . As ligas foram vazadas em um molde de cobre com um superaquecimento de 50 °C acima da temperatura *liquidus*.

Os resultados experimentais mostraram que há uma relação entre aspectos da macroestrutura e o parâmetro P , chamado de parâmetro de super-resfriamento constitucional, definido como:

$$P = \frac{(-m_L)(1 - k)C_0}{k} \quad [3-9]$$

No caso de ligas de Al, valores de P inferiores a 10 resultam em uma macroestrutura de grãos colunares enquanto valores acima de 10 estão associados a uma macroestrutura de grãos equiaxiais. (TARSHIS et al., 1971).

Observou-se também que, além de indicar o formato dos grãos, o parâmetro P é um bom indicador do tamanho do grão equiaxial resultante, auxiliando na seleção dos solutos empregados como refinadores de grão. Nota-se através deste parâmetro que o aumento do teor de determinados tipos de soluto na liga causa um refinamento de grão.

Experimentos foram conduzidos por Boccalini (BOCCALINI JUNIOR, 1989) em ligas Cu-Zn com diferentes teores do Zn para verificar a influencia do parâmetro P na macroestrutura. As ligas foram resfriadas em duas condições térmicas diferentes,

a primeira em molde de areia e a segunda em moldes de cobre. Os resultados mostraram que a fração da zona colunar diminui ao incrementar-se o valor de P . Os resultados mostraram que existe um valor crítico de P acima do qual a fração de zona colunar não era mais alterada. O autor enfatizou ainda que a quantidade de zona colunar não deve ser analisada considerando o efeito do teor do soluto isoladamente, mas sim considerando o parâmetro P , que além da concentração engloba também outras propriedades definidas pelo diagrama de fases da liga estudada.

Mahapatra e Weinberg (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987) analisaram o efeito da adição de Pb na CET em ligas Sn-Pb para teores entre 5 e 15%Pb. As ligas foram solidificadas unidirecionalmente no sentido ascendente. Foi desenvolvido um modelo de transferência de calor para o cálculo dos parâmetros térmicos da solidificação, a saber, o gradiente de temperatura e a velocidade de avanço da isoterma *liquidus*. Os resultados mostraram que, ao aumentar o teor do soluto, diminui-se o comprimento dos grãos colunares. Além disso, observou-se que ao incrementar o coeficiente de transferência de calor, aumentou-se o comprimento dos grãos colunares, deslocando a CET (Figura 10).

Os autores reportaram que a região da CET aparece como uma transição abrupta entre os grãos colunares e equiaxiais na macroestrutura. Através do modelo de transferência de calor implementado, determinou-se que a CET ocorreu próximo a um valor crítico de gradiente de temperatura de $1,1 \text{ K cm}^{-1}$ para Sn-5%Pb, $1,08 \text{ K cm}^{-1}$ para Sn-10%Pb e $1,26 \text{ K cm}^{-1}$ para Sn-15%Pb. Apesar de não mostrarem evidências, Mahapatra e Weinberg (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987) propuseram que os grãos equiaxiais que resultam no bloqueio da frente colunar nuclearam heterogeneamente no líquido ao redor da ponta das dendritas colunares em crescimento.

Figura 10. Comprimento da zona colunar em função do teor de Pb e de diferentes coeficientes de transferência de calor h_i : (1) $63 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (2) $105 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, (3) $146 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987).

Gandin (GANDIN, 2000a) estudou o efeito do teor do soluto em ligas Al-Si com teores de Si de 3 a 11% sob condições de solidificação unidirecional ascendente. Observou-se que, ao aumentar o teor do soluto, o comprimento da zona colunar e a posição da CET não foram alterados, o que aparentemente não está consistente com o resultado de Mahapatra e Weinberg (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987) para ligas Sn-Pb. A CET surge de forma abrupta na macroestrutura, em velocidades crescentes da isoterma liquidus. O autor propõe como mecanismos para a formação da CET a nucleação heterogênea e a fragmentação dos braços secundários de dendritas, baseando-se nas teorias descritas no item (3.3.3) (WINEGARD; CHALMERS, 1954; JACKSON et al., 1966).

Siqueira et al. (SIQUEIRA et al., 2003) estudaram ligas Sn-Pb com teores de Pb de 5, 10, 20 e 30%. A solidificação das ligas foi unidirecional ascendente e a extração de calor foi alterada variando-se o material da base utilizada para extração de calor (aço-carbono ou inoxidável) e o acabamento superficial (polido ou com revestimento de alumina). Os resultados mostraram que as macroestruturas solidificadas sobre a base de aço-carbono foram completamente colunares, não apresentando uma CET, embora o teor de Pb tenha sido aumentado. No entanto, o

resfriamento sobre a base de aço inoxidável resultou no aparecimento de grãos equiaxiais, que causaram a CET. Em todos os casos, a CET apareceu de forma abrupta.

A partir das curvas de resfriamento medidas, os autores (SIQUEIRA et al., 2003) obtiveram os gradientes térmicos na posição da isoterma *liquidus*, as velocidades de avanço da isoterma *liquidus* e a taxa de resfriamento, todos no momento e posição de ocorrência da CET (Tabela 1). Foi sugerido que esta taxa de resfriamento representa um valor crítico, ou seja, quando a taxa estiver abaixo deste valor, a CET ocorrerá na posição correspondente.

Tabela 1. Parâmetros térmicos para diversas ligas solidificadas sobre uma base de aço inox. (SIQUEIRA et al., 2003)

Liga	CET (mm)	V_L (mm s ⁻¹)	G_L (K mm) ⁻¹	$\dot{T}$ K s ⁻¹
Sn-5% Pb	67	0,275	0,033	0,009
Sn-10% Pb	60	0,283	0,052	0,015
Sn-20% Pb	65	0,323	0,047	0,015
Sn-30% Pb	50	0,224	0,070	0,016

Siqueira et al. (SIQUEIRA et al., 2003) observaram que as velocidades das isotermas liquidus eram duas vezes maiores do que as obtidas por Mahapatra e Weinberg (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987), mas os gradientes térmicos na posição das isotermas eram duas vezes menores. Siqueira et al. (SIQUEIRA et al., 2003) concluíram que estas diferenças foram causadas pelo maior coeficiente de transferência de calor entre o metal e a base de extração de calor em seus experimentos.

A partir das evidências apresentadas, nota-se que, de forma geral, existe uma tendência de diminuição do comprimento da zona colunar e do tamanho de grão da zona equiaxial com a adição de elementos de liga. Esta tendência está de acordo com todos os mecanismos propostos no item (3.3.3), pois estes dependem da existência do líquido super-resfriado constitucionalmente para permitir pelo menos o

crescimento dos grãos equiaxiais. Um aumento no teor de soluto aumenta o parâmetro de super-resfriamento constitucional, facilitando a nucleação e crescimento dos grãos equiaxiais, que bloqueariam o crescimento colunar mais facilmente, diminuindo o comprimento da zona colunar. No entanto, esta tendência não parece ser observada nas ligas Al-Si, já que o Si parece não causar efeito na posição da CET.

3.4.2 Superaquecimento do Metal Líquido

Doherty et al. (DOHERTY et al., 1977) estudaram o efeito do superaquecimento do molde na macroestrutura bruta de solidificação formada em ligas dos sistemas Al-Cu e Al-Zn. As ligas foram vazadas em uma lingoteira de ferro-fundido e resfriadas através de uma base refrigerada. Os resultados mostraram que um aumento do superaquecimento do molde retarda a formação da CET e aumenta o tamanho da zona colunar (DOHERTY et al., 1977). Os autores afirmam que o efeito do superaquecimento do molde é análogo ao do superaquecimento do metal, já que os dois retardam o surgimento da CET. O atraso na CET ocorre devido a uma diminuição da velocidade de solidificação, segundo estes autores.

Utilizando um modelo matemático, Wang e Beckermann estudaram a CET em ligas Al-Cu e Sn-Pb sob condições de solidificação unidirecional. Reportaram que a CET é sensível ao superaquecimento do metal líquido apenas quando este é relativamente baixo ($< 10\text{ K}$) (WANG; BECKERMANN, 1994). Este efeito pode ser explicado ao se examinar as curvas de resfriamento. A liga Sn-Pb tem como característica baixos valores de condutividade térmica; o superaquecimento inicial não é dissipado por completo antes do início da solidificação. Como resultado, a formação da zona equiaxial será limitada pelo superaquecimento, e o crescimento da frente colunar será bloqueado num tempo posterior.

Outros autores em sistemas de solidificação direcional ascendente estudaram ligas Sn-Pb e reportam que a CET não é sensível ao superaquecimento do metal

líquido (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987). Nestas macroestruturas a CET apareceu abruptamente.

3.4.3 Inoculação

A inoculação é uma prática empregada industrialmente para o refino do grão da macroestrutura bruta de solidificação. Ela é realizada com adições de ligas-mãe que garantem a formação de uma estrutura fina de grãos equiaxiais, eliminando o crescimento de grãos colunares (PEREPEZKO, 1998). O processo de refino traz benefícios como: aumento da fluidez do metal líquido, melhora na dispersão da segunda fase; melhora no acabamento superficial; aumento da usinabilidade e melhora das propriedades mecânicas (KORI et al., 2000; SPITTLE, 2006b).

A inoculação consiste na introdução de partículas que agem como substratos eficientes para a nucleação heterogênea. Os substratos são considerados como sítios nucleadores eficientes quando preenchem as seguintes condições (MURTY et al., 2002):

- a) Apresentam um ponto de fusão maior do que do metal a ser solidificado;
- b) Promovem a nucleação em super-resfriamentos relativamente pequenos;
- c) Estão presentes em número suficiente e estão distribuídos uniformemente no metal líquido;
- d) Apresentam um tamanho maior do que um valor crítico relacionado com o super-resfriamento do metal líquido.

A potencialidade de nucleação de um dado tipo de substrato aumenta com a diminuição do fator de forma $f(\theta)$, como mostrado na Eq. [3-8]. O fator de forma decresce conforme a diminuição do ângulo de contato de equilíbrio (θ) entre a fase nucleante e o substrato sobre o qual a nucleação heterogênea ocorre. Por outro lado, o ângulo de contato depende das energias interfaciais das fases em contato, definidas no item (3.2.2). O equilíbrio entre as energias interfaciais permite escrever:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{ls} - \sigma_{cs}}{\sigma_{lc}} \quad [3-10]$$

onde σ_{lc} é a energia por unidade de área da interface líquido/embrião de sólido; σ_{cs} é a energia por unidade de área da interface embrião/substrato, σ_{cs} , e σ_{ls} é a energia por unidade de área da interface líquido/substrato.

Um substrato é considerado como um melhor sítio para a nucleação heterogênea quanto menor o ângulo de contato (θ), ou seja, quanto menor a energia interfacial entre o metal sólido e o substrato (σ_{cs}), como mostra a Eq. [3-10]. Uma menor energia interfacial ocorre quanto maior a semelhança entre as estruturas cristalinas do sólido e do substrato, resultando em uma maior facilidade para nucleação (MURTY et al., 2002). Bramfitt (BRAMFITT, 1970) definiu a semelhança entre os reticulados do sólido e do substrato através de um parâmetro de desajuste. Ele mostrou experimentalmente para Fe de alta pureza que um menor desajuste entre os reticulados resulta em um menor super-resfriamento para a nucleação e, portanto, em uma maior facilidade para a nucleação. Desta forma, o item (b) da lista de requisitos para um bom inoculante apresentada acima por Murty et al. (MURTY et al., 2002) pode ser substituído pela necessidade de um parâmetro de desajuste de reticulado relativamente reduzido, que é um requisito mais fundamental e automaticamente implicará em um super-resfriamento para a nucleação reduzido.

Quando inoculante é adicionado ao metal líquido, existe um tempo no qual os substratos desenvolvem seu maior potencial para promover a nucleação da fase sólida, ou seja, para se obter o menor tamanho de grão possível para uma mesma quantidade de inoculante. Quanto menor este tempo e quanto menor a perda do efeito inoculante, melhor é o inoculante.

Diversos pesquisadores realizaram estudos na área do refino de grão para o alumínio puro e suas ligas. Os estudos abordaram o efeito de variações: do teor de soluto, da razão Ti/B e das quantidades de inoculante adicionadas (SPITTLE, 2006b). Kori et al. (KORI et al., 2000) estudaram o refino de grão em ligas Al e Al-7%Si utilizando diferentes quantidades das ligas-mãe Al-Ti, Al-B e Al-Ti-B. As ligas-mãe apresentaram diferentes razões entre as massas de Ti e B. Os resultados mostraram que, entre as ligas-mãe binárias (Al-B e Al-Ti), a liga-mãe Al-B mostrou a

melhor eficiência no refino de grão com adições de 0,06%B. Porém, para as ligas-mãe ternárias, a melhor resposta na eficiência do refino foi obtida por Al-1%Ti-3%B.

O efeito da adição de inoculante foi estudado sob condições de solidificação direcional ascendente e controlada em um forno do tipo Bridgman-Stockbarger (STURZ et al., 2005a). Nos testes alterou-se a taxa de resfriamento e, num dos ensaios, a liga foi inoculada com a adição de partículas de TiB_2 . Os resultados mostraram que, para as ligas sem adição destas partículas, a CET diminuiu ao se incrementar a taxa de resfriamento. Um aumento da taxa de resfriamento está associado a um aumento na velocidade de avanço dos grãos colunares, que causa um aumento do super-resfriamento constitucional no líquido à frente destes grãos. Logo, estas evidências estão consistentes com os mecanismos de formação da zona equiaxial apresentados anteriormente.

Nos ensaios realizados por Sturz et al. (STURZ et al., 2005a), após a adição de TiB_2 , a macroestrutura apresentava ainda a CET, que ocorreu de forma abrupta e para valores de gradientes térmicos relativamente altos ($11,5\text{ K cm}^{-1}$) e velocidades de solidificação relativamente baixas ($170\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$). Os autores propuseram que a CET existiu mesmo com a adição de inoculante devido a uma diminuição da eficiência do mesmo. Esta eficiência pode ter sido reduzida por aglomeração das partículas inoculantes, ou envenenamento destas pelo Si em solução no líquido (STURZ et al., 2005b). Não foram apresentadas evidências que suportassem estas teorias.

3.4.4 Decantação do Inoculante

A microestrutura das ligas-mãe do sistema Al-Ti-B utilizadas para a inoculação de ligas de Al é formada por uma matriz de alumínio com partículas de Al_3Ti , TiB_2 e $(Al,Ti)B_2$, que tem como função servir de centros nucleadores da fase primaria do alumínio (MURTY et al., 2002). O tipo e a quantidade destas partículas dependem da composição da liga-mãe e, particularmente, da relação Ti/B .

Quando a liga-mãe é adicionada ao metal líquido, a matriz de alumínio funde-se, liberando as partículas inoculantes. Estas partículas estar distribuídas homogeneamente no metal para serem eficientes quando o metal líquido começa a solidificar. No entanto, um período excessivamente longo entre a adição do inoculante e o início da solidificação pode ocasionar na decantação das partículas, resultando na perda do efeito inoculante (“fading”) (SCHAFFER; DAHLE, 2005).

A decantação das partículas depende do tamanho e da relação nas densidades do metal líquido e das partículas. Sabe-se que a densidade do alumínio líquido puro é 2300 Kg m^{-3} e a do TiB_2 é de 4500 Kg m^{-3} , (SCHAFFER; DAHLE, 2005). Esta diferença nas densidades tende a favorecer a decantação e quanto maior for o tamanho da partícula, maior será a velocidade de decantação (ROSENQVIST, 1983).

A decantação do inoculante no alumínio puro foi estudada por Schaffer e Dahle (SCHAFFER; DAHLE, 2005). Foram selecionadas três ligas-mãe comerciais para os testes: Al-5%Ti-1%B, Al-1,2%Ti-0,5%B e Al-1,6%Ti-1,4%B. Cada liga-mãe tem uma diferente razão de massa de Ti/B , tipo e tamanho de partículas, portanto resultando em velocidades diferentes de decantação. Notou-se que a tendência a aglomeração das partículas dispersas no líquido aumenta a velocidade de decantação de um dado tipo de inoculante.

Sturz et al. (STURZ et al., 2005b) realizaram ensaios de solidificação unidirecional controlada em um forno do tipo Bridgman-Stockbarger e reportaram a decantação das partículas de TiB_2 30 minutos após a sua adição à liga Al-7%Si. Foi proposto que a decantação das partículas ocorreu devido à aglomeração e/ou possível envenenamento pelo Si.

3.4.5 Convecção Natural

Alguns estudos do efeito da convecção natural na formação da macroestrutura foram realizados em dispositivos onde a solidificação acontece no

sentido descendente (de cima para baixo). A solidificação direcional descendente do metal é realizada por meio da colocação de coquilhas resfriadas a água ou a gases, como o argônio, sobre a superfície livre do metal líquido. Nestas condições, a solidificação e o crescimento do sólido ocorrem no mesmo sentido da ação da força gravitacional. Assim a estrutura solidificada inicialmente poderia deslocar-se do contato com a coquilha, causando uma diminuição na extração de calor. Na solidificação direcional descendente, o metal líquido mais frio está localizado na parte superior do molde, podendo resultar em um movimento convectivo induzido por gradientes de temperatura.

Diversos estudos foram conduzidos para examinar o efeito da convecção natural na macroestrutura e nos mecanismos envolvidos na formação das diferentes zonas (discorridos no item 3.3). Griffiths e McCartney (GRIFFITHS; MCCARTNEY, 1993) estudaram o efeito da convecção natural em ligas Al- Cu e Al-Si. As ligas foram resfriadas pela parte superior do molde com uma coquilha de geometria cônica. Nos testes foi avaliado o efeito da concentração do soluto, do superaquecimento do metal líquido e das adições de ligas-mãe inoculantes Al-5%Ti-1%B (GRIFFITHS; MCCARTNEY, 1993). As macroestruturas para as ligas Al-Cu e Al-Si sem adição do inoculante foram compostas de duas zonas: uma zona colunar na parte superior do lingote, próxima à coquilha, e uma zona equiaxial na parte inferior. A macroestrutura não variou significativamente quando se aumentou o teor de soluto e/ou o superaquecimento inicial do metal líquido. Entretanto, a zona equiaxial nas ligas Al-Cu foi maior do que nas ligas Al-Si.

A adição de inoculante eliminou a CET transformando as macroestruturas das ligas Al-Cu e Al-Si em completamente equiaxial. Os grãos equiaxiais da liga Al-Si mostraram uma diminuíram de tamanho da superfície refrigerada até a parte inferior do lingote. No caso da macroestrutura das ligas Al-Cu, os grãos equiaxiais mostraram um tamanho mais uniforme ao longo do lingote (GRIFFITHS; MCCARTNEY, 1993). Segundo os estudos conduzidos pelos autores, a diferença de tamanho do grão na macroestrutura das ligas Al-Si deve-se ao fato do sólido formado (fase primária) ser mais denso do que o líquido, decantando e resultando em um menor tamanho de grão na base do lingote (GRIFFITHS; MCCARTNEY, 1993).

Os estudos sobre o efeito da convecção natural na formação da macroestrutura de lingotes solidificados unidirecionalmente são mais escassos do que os estudos em sistemas de solidificação não direcionais. Nos sistemas direcionais não se tem a convecção do preenchimento do molde, pois a solidificação é geralmente iniciada após a turbulência inicial cessar. Nestes sistemas, quando a solidificação é ascendente, a convecção natural surge somente quando o líquido interdendrítico (geralmente mais rico em soluto) apresentar maior densidade do que o líquido (de composição média) localizado acima. Logo, este efeito ocorre em ligas específicas. Já no caso da solidificação descendente a convecção natural pode ocorrer devido aos gradientes de temperatura e, portanto, pode existir para qualquer sistema de liga. No entanto, estes experimentos são mais difíceis de serem controlados devido às variações nas condições de extração de calor na parte superior do lingote.

3.5 Modelos Matemáticos para a Transição Colunar-Equiaxial

Os modelos matemáticos para determinar a CET podem ser classificados em determinísticos ou estocásticos. Os modelos determinísticos calculam a posição da CET, enquanto os modelos estocásticos fornecem a macrografia completa dos grãos, de onde se pode extrair a posição da CET.

Hunt propôs um modelo determinístico para prever o tipo de crescimento de grão em determinadas condições de solidificação direcional (HUNT, 1984). Hunt assumiu em seu modelo que a solidificação direcional ocorria sob condições estacionárias para um referencial que se move com a velocidade das isothermas. Estas condições são observadas quando a velocidade das isothermas, a velocidade de crescimento dos grãos colunares e o gradiente de temperatura são constantes. Um processo de solidificação onde estas condições são aproximadamente verificadas é a solidificação em forno do tipo Bridgman.

O modelo de Hunt (HUNT, 1984) fornece, para uma determinada velocidade de avanço das isothermas *liquidus* e gradiente de temperatura, qual o tipo de crescimento que deve prevalecer: colunar, equiaxial ou uma mistura destes dois tipos. Para determinar esta predominância, Hunt (HUNT, 1984) considerou inicialmente que os dois tipos de crescimento (colunar e equiaxial) ocorrem simultaneamente. Os grãos colunares apresentam um super-resfriamento na posição de sua frente (ΔT_C) que depende da sua velocidade de crescimento, assumida igual à velocidade da isoterma *liquidus* ("constrained growth"). A nucleação dos grãos equiaxiais foi assumida ocorrer em um único super-resfriamento (ΔT_N) e o crescimento foi modelado, permitindo o cálculo da evolução do raio destes grãos durante o resfriamento. Quando a temperatura dos grãos equiaxiais atingir a temperatura da frente colunar, significa que os dois tipos de grãos estão em um mesmo local e tentarão ocupar o espaço de líquido restante através do crescimento. Assume-se, então, que os grãos colunares serão bloqueados totalmente ou parcialmente caso a fração volumétrica dos grãos equiaxiais esteja acima de um valor predeterminado. Esta fração é chamada de fração de bloqueio, que pode ser um bloqueio completo ou parcial.

A Figura 11 mostra um desenho esquemático do modelo desenvolvido por (HUNT, 1984). Ao lado direito estão os grãos equiaxiais que nuclearam e estão crescendo à frente dos grãos colunares, onde existe uma zona super-resfriada constitucionalmente. Desta forma, este modelo está de acordo com a teoria proposta por Winegard e Chalmers (WINEGARD; CHALMERS, 1954), apresentada anteriormente.

Figura 11 - Figura esquemática utilizada para construção do modelo de Hunt, onde se observam os grãos colunares englobando os grãos equiaxiais à esquerda, e os grãos equiaxiais nucleando e crescendo à direita, à frente dos grãos colunares (HUNT, 1984).

Como mencionado, o modelo permite determinar três tipos de crescimento: completamente colunar, completamente equiaxial ou uma mistura entre colunar e equiaxial. Segundo este modelo, o crescimento totalmente equiaxial ocorre quando a fração volumétrica de grãos equiaxiais for maior que 0,49 no local onde estes grãos encontram os grãos colunares. Neste momento os grãos colunares serão bloqueados e os grãos equiaxiais crescerão até atingirem a fração unitária. No entanto, um bloqueio parcial dos grãos colunares, resultando no crescimento misto, pode ocorrer quando a fração de grãos equiaxiais estiver entre 0,0066 e 0,49 no local de encontro com os grãos colunares (HUNT, 1984). Conseqüentemente, quando a fração for menor que 0,0066, os grãos colunares continuarão crescendo e os grãos equiaxiais serão transformados em grãos colunares, resultando em uma estrutura completamente colunar.

O modelo de Hunt (HUNT, 1984) prevê que a solidificação completamente equiaxial ocorrerá quando

$$G < 0.617n^{1/3}[1 - (\Delta T_N)^3/(\Delta T_C)^3]\Delta T_C \quad [3-11]$$

onde G é o gradiente de temperatura na posição da frente colunar, n é a densidade de número de substratos equiaxiais, ΔT_N é o super-resfriamento da nucleação heterogênea e ΔT_C é o super-resfriamento na frente colunar. Esta equação mostra

que a predominância dos grãos equiaxiais sobre os grãos colunares depende da quantidade (n) e da eficiência (ΔT_N) das partículas inoculadoras.

Por outro lado, o crescimento será completamente colunar quando¹ (HUNT, 1984)

$$G > 0.617(100 n)^{1/3}[1 - (\Delta T_N)^3/(\Delta T_C)^3]\Delta T_C \quad [3-12]$$

O super-resfriamento da frente colunar foi expresso pela equação

$$\Delta T_C = \left(\frac{VC_0}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [3-13]$$

onde, C_0 é o teor do soluto na liga, V é a velocidade de avanço da frente colunar, A é uma constante que foi determinada experimentalmente para ligas Al-Cu.

O modelo de Hunt (HUNT, 1984) foi aplicado à liga Al-3%Cu e os resultados obtidos mostraram que o crescimento colunar acontece a velocidades V relativamente reduzidas e a gradientes térmicos G relativamente altos (Figura 12).

Figura 12. Velocidade de crescimento dos grãos colunares V (cm s^{-1}) versus gradiente de temperatura G (K cm^{-1}) calculados para Al-3%Cu com densidade de número de grãos equiaxiais $n = 1000 \text{ cm}^{-3}$ e super-resfriamento para nucleação $\Delta T_N = 0.75 \text{ K}$ (HUNT, 1984).

¹ Aparentemente existe um erro nesta equação; após dedução observou-se que a equação correta deveria ser $G > 0.617 * 100 n^{1/3}[1 - (\Delta T_N)^3/(\Delta T_C)^3]\Delta T_C$.

O modelo desenvolvido por Flood e Hunt (FLOOD; HUNT, 1987) considerou a transferência de calor transiente e unidirecional, abrangendo a condução no sólido e a convecção no líquido, além do crescimento dos grãos equiaxiais e colunares. Assim como no modelo de Hunt (HUNT, 1984), neste modelo foi proposto que a nucleação e o crescimento dos grãos equiaxiais acontecem à frente da zona colunar, no líquido super-resfriado constitucionalmente. Os autores propuseram que a CET ocorre através do bloqueio mecânico da frente colunar pelos grãos equiaxiais, assim como proposto por Hunt (HUNT, 1984).

O modelo proposto por Wang e Beckermann (WANG; BECKERMANN, 1994) para determinar a CET foi baseado em condições de solidificação unidirecional transiente, sem considerar o efeito da convecção e a movimentação dos grãos equiaxiais. Wang e Beckermann (WANG; BECKERMANN, 1994) propuseram uma aproximação multifásica na qual o volume de controle contém dendritas colunares e/ou equiaxiais. Utilizando o conceito de envelope dendrítico ao redor dos grãos colunares e equiaxiais, um conjunto de equações foi obtido a partir do princípio de conservação das espécies químicas, da massa e da energia. Para determinar a CET através deste modelo, aplicou-se o conceito clássico do “bloqueio mecânico” da frente colunar pelos grãos equiaxiais, proposto por anteriormente por Hunt (HUNT, 1984). No modelo analisou-se o efeito da variação da densidade dos núcleos dos grãos equiaxiais na posição da CET.

O modelo proposto por Martorano et al. (MARTORANO et al., 2003) é uma versão modificada do modelo de Wang e Beckermann (WANG; BECKERMANN, 1994). A modificação está baseada em um novo mecanismo, denominado de bloqueio do soluto, para determinar a CET. O novo mecanismo considera a interação do soluto entre os grãos equiaxiais e a frente colunar em crescimento. A CET acontece quando os grãos equiaxiais tiverem rejeitado uma quantidade suficiente de soluto para eliminar o super-resfriamento na posição da frente colunar, parando o seu crescimento.

Gandin e Rappaz (GANDIN; RAPPAZ, 1997) propuseram um modelo estocástico tridimensional baseado na técnica conhecida como “autômato celular” (CA). Segundo esta técnica, o domínio modelado é subdividido em uma malha de

células. Quadrados de crescimento são associados às células para modelar a nucleação e o crescimento dos envelopes de grão. Este modelo de autômato celular foi acoplado a um modelo de transferência de calor baseado no método dos elementos finitos, resultando no método CAFE (“Cellular automaton-finite element”) (GANDIN; RAPPAPAZ, 1997). Os resultados das simulações mostraram boa concordância com as macroestruturas experimentais.

Todos os modelos apresentados consideraram de forma implícita que os grãos equiaxiais crescem na zona de líquido super-resfriado constitucionalmente localizada à frente dos grãos colunares. A grande diferença entre os mecanismos fundamentais considerados pelos modelos está na forma como ocorre o bloqueio da zona colunar em crescimento, resultando na CET. O modelo de Hunt (HUNT, 1984), Flood e Hunt (FLOOD; HUNT, 1987) e Wang e Beckermann (WANG; BECKERMANN, 1994) consideram que os grãos colunares bloqueiam mecanicamente o crescimento colunar, ou seja, ocupam o espaço de líquido restante antes que os grãos colunares cresçam. No modelo proposto por Martorano et al. (MARTORANO et al., 2003), considera-se que os grãos colunares são bloqueados quando o seu super-resfriamento é eliminado como resultado da rejeição de soluto pelos grãos equiaxiais. No modelo estocástico de Gandin e Rappaz (GANDIN; RAPPAPAZ, 1997), os grãos colunares são bloqueados quando os grãos equiaxiais ocupam o espaço de líquido ao redor, ou seja, através de um bloqueio mecânico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Experimentos de solidificação unidirecional foram realizados para analisar o efeito da quantidade de inoculante na macroestrutura de grãos das ligas Al-3%Si e Al-7%Si. Estes experimentos envolveram um conjunto de procedimentos, equipamentos e materiais, que serão descritas nos seguintes itens: (1) preparação da liga para o estudo; (2) sistema de solidificação unidirecional; (3) caracterização das macroestruturas; (4) determinação do tamanho do grão; (5) análise química; (6) determinação dos parâmetros térmicos; (7) construção dos mapas de crescimento.

4.1 Ligas Metálicas Utilizadas no Estudo

As ligas Al-3%Si e Al-7%Si foram escolhidas para estudar a transição de grãos colunares para equiaxiais. A finalidade deste estudo consiste em fornecer informações sobre a macroestrutura solidificada e os diversos parâmetros térmicos que permitam entender e controlar sua formação. É importante notar que, apesar das ligas baseadas no sistema Al-Si serem amplamente utilizadas na indústria, desconhece-se o efeito da variação de diversos fatores na formação de sua macroestrutura. Neste estudo foram selecionadas ligas binárias Al-3%Si e Al-7%Si para facilitar o entendimento da formação da macroestrutura, minimizando assim possíveis interferências de outros elementos de liga presentes em ligas comerciais.

As ligas Al-3%Si e Al-7%Si utilizadas nos testes de solidificação direcional foram preparadas em duas etapas: a primeira consistiu na elaboração de uma liga-mãe de Al-20%(peso)Si, a segunda parte consistiu na refusão e diluição da liga-mãe até o teor de 3%(peso)Si ou 7%(peso)Si.

A primeira etapa, utilizada para obtenção da liga Al-20%Si, foi conduzida segundo os passos abaixo:

- Fusão de alumínio comercialmente puro (Al-CP) (Tabela 2) num forno de indução utilizando um susceptor de grafita e elevação da temperatura do banho até 700°C após a fusão;
- Adição de silício de grau metalúrgico (Si-GM) de composição indicada na Tabela 2 ao banho líquido e elevação de sua temperatura até 900 °C para acelerar a dissolução, acompanhada por agitação com barra de grafita por 15 minutos;
- Desgaseificação do banho com hexacloroetano em pó;
- Vazamento da liga em uma lingoteira de ferro fundido, revestida previamente por uma tinta à base de grafita.

Tabela 2. Composição química fornecida pelos fabricantes das matérias-primas utilizadas na preparação da liga Al-20%Si, Al-3%Si e Al-7%Si, onde Al-CP representa o alumínio comercialmente puro, Si-GM representa o silício de grau metalúrgico e Al-Ti-B representa a liga-mãe utilizada para a inoculação.

Item	Elementos (% peso)								
	Al	Si	Ti	B	Fe	C	Mg	V	Outros
Si-GM	0,069	99,517	0,014	-	0,28	-	0,0011	0,0006	0,118
Al-CP	Balanço	0,08	-	-	0,18	0,01	0,0060	0,01	0,001
Al-Ti-B²	Balanço	0,07	3,40	0,84	0,20	-	-	0,01	-
Al-Ti-B³	Balanço	0,12	3,06	0,85	0,26	-	-	0,01	-

A diluição da liga Al-20%Si mencionada anteriormente foi conduzida segundo os passos abaixo:

- Fusão e diluição da liga Al-20%Si num forno a resistência do tipo mufla com adição de Al-CP em um cadinho de grafita;
- Desgaseificação do banho com hexacloroetano;
- Homogeneização da temperatura da liga no forno mufla a 840 °C por um período de 10 *min*;

² Liga-mãe 1.

³ Liga-mãe 2.

- Inoculação do banho líquido com a liga mãe Al-3%Ti-1%B de composição química indicada na Tabela 2 e agitação do banho com uma barra de grafita;
- Homogeneização do banho no forno mufla por 7 *min*;
- Vazamento da liga no cadinho de base refrigerada que está localizado no forno de solidificação direcional a ser descrito nos próximos itens.

4.2 Sistema de Solidificação Direcional

A obtenção das amostras do presente trabalho foi realizada a partir do seguinte conjunto de equipamentos: forno mufla, cadinho para solidificação direcional, termopares e sistema de aquisição de dados. A Figura 13 apresenta uma vista do arranjo experimental utilizado nos diferentes testes. Os procedimentos que empregaram estes itens estão descritos adiante.

Figura 13. Vista panorâmica do arranjo experimental empregado na solidificação direcional ascendente dos lingotes e na determinação dos perfis de temperatura. O arranjo experimental é constituído por: um sistema de aquisição de dados (à esquerda), um forno poço para aquecimento do cadinho de solidificação direcional (no centro), e um forno mufla (à direita). Estes equipamentos pertencem ao Laboratório de Solidificação e Fundição (LSF)

4.2.1 Procedimento de Solidificação Direcional

Um forno mufla foi empregado para obtenção das ligas de composição nominal Al-3%Si e Al-7%Si a partir da fusão e diluição da liga-mãe Al-20%Si em um cadinho de grafita. O banho líquido de Al-3%Si ou Al-7%Si foi transportado do forno mufla à temperatura de 730 °C para um cadinho de solidificação direcional, pré-aquecido à temperatura de 700 °C em um forno-poço aquecido a resistências elétricas. O cadinho foi retirado pela parte inferior do forno poço de pré-aquecimento através de um elevador eletromecânico (Figura 14) e o metal líquido foi vazado para o interior deste cadinho, que foi confeccionado em aço inox 310 com uma geometria cilíndrica, como indicado na Figura 15.

A base do cadinho possuía uma câmara refrigerada à água a uma vazão de aproximadamente $0,14 \text{ l s}^{-1}$ e a superfície interna, em contato com o metal, foi polida com lixa 400 mesh e revestida com tinta à base de grafita em cada teste. As superfícies laterais externas e internas foram revestidas com uma manta cerâmica composta basicamente de sílica e alumina, a espessura da cada uma delas é 0,025 e 0,003 m. Este arranjo reduz as perdas térmicas laterais e impõe condições unidirecionais de extração de calor durante a solidificação. Uma manta cerâmica foi também posicionada na parte superior do cadinho para evitar perdas térmicas.

Figura 14. Forno de pré-aquecimento do cadinho metálico para solidificação direcional.

Figura 15. Desenho esquemático do cadinho para solidificação direcional com paredes externas e internas revestidas com manta cerâmica. Pode-se ver detalhadamente a localização dos termopares no cadinho de solidificação direcional. A distância entre cada termopar é de 20 *mm*.

O forno-poço de pré-aquecimento do cadinho foi utilizado nas seguintes operações:

- Aquecimento e estabilização térmica por uma hora do cadinho vazio e da câmara do forno;
- Retirada do cadinho através de um elevador pela parte inferior do forno;
- Vazamento do metal líquido (Al-3%Si ou Al-7%Si) transportado do forno mufla;
- Acionamento da bomba para circulação da água de refrigeração da base do cadinho três minutos após o vazamento;
- Retirar o cadinho após solidificação e resfriamento da liga para liberar a amostra cilíndrica.

4.2.2 Medidas de Temperatura

No interior do cadinho metálico descrito no item anterior, onde ocorreu a solidificação do metal, um conjunto de sete termopares foi inserido no interior do cadinho para registrar as curvas de resfriamento durante a solidificação unidirecional. Os termopares utilizados foram do tipo *K* (Chromel-Alumel) com isolamento mineral e protegido por uma bainha de aço inox 310S de diâmetro externo igual a 1,5 *mm*. Os termopares foram inseridos no cadinho perpendicularmente ao seu eixo através de furos laterais espaçados de 0,02 *m* (Figura 15) e as juntas de medida foram posicionadas próximas ao eixo central do cadinho. Os termopares foram conectados a cabos de extensão blindados com trança metálica de aço e estes, por sua vez, foram conectados ao um sistema eletrônico de aquisição de dados.

O sistema de aquisição de dados, representado na Figura 13, constitui-se de uma placa para aquisição de dados com 16 bits de resolução, placas para condicionamento de sinal, ambos da marca National Instruments, e de um microcomputador com processador Intel Pentium IV. O software utilizado para aquisição foi implementado através do pacote LabVIEW, também distribuído pela

National Instruments. Este software realiza a leitura das tensões dos termopares, converte estas tensões em temperaturas e armazena os dados em arquivos eletrônicos.

4.3 Caracterização das Macroestruturas

A macroestrutura da seção longitudinal de cada lingote cilíndrico obtido nos ensaios de solidificação direcional foi revelada através dos procedimentos descritos a seguir. As amostras cilíndricas obtidas foram seccionadas ao longo do eixo longitudinal através de um jato misto de água e areia de zircônia. A água é altamente pressurizada (aproximadamente 60.000 *psi*) sendo liberada através de um orifício de diamante e um tubo de focalização. O orifício e o tubo de focalização produzem um jato preciso de água criando superfícies bem acabadas.

No intuito de revelar a macroestrutura de grãos, a seção longitudinal da amostra foi lixada com lixas de granulometria 100, 180, 240, 320 e 400 mesh e posteriormente foi tratada por 15 s com o reagente químico da seguinte composição:

- Ácido nítrico 66 *ml*;
- Ácido clorídrico 33 *ml*;
- Ácido fluorídrico 01 *ml*.

4.4 Determinação do Tamanho do Grão

A microestrutura da secção transversal de determinados lingotes cilíndricos obtidos nos ensaio de solidificação direcional foi revelada através dos seguintes procedimentos: corte transversal dos lingotes, preparação da seção transversal e ataque químico.

As amostras cilíndricas obtidas foram seccionadas na seção transversal do lingote a 0,12 *m* da interface metal/molde com serra de fita. A seção foi polida com pastas de diamante de granulometria de 6, 3 e 1 μm e posteriormente foi atacada por 20 *s* com o seguinte ataque químico:

- NaOH 10 *gr*;
- K₄[Fe(CN)₆] 05 *gr*;
- Água destilada 100 *ml*.

A determinação do tamanho do grão nas diferentes amostras obtidas neste trabalho foi realizada através do método do intercepto circular, seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM E112-73. A medida foi feita mediante a contagem de grãos interceptados por um círculo de comprimento conhecido sobreposto à macroestrutura. O tamanho de grão para uma determinada contagem foi simplesmente o comprimento deste círculo dividido pelo número de grãos interceptados. As medidas foram feitas em diversos campos, garantindo que o intervalo de confiança de medida para 95% de confiança fosse menor do que 10% do valor médio, como determinado pela norma.

4.5 Análises Químicas

Amostras foram retiradas dos lingotes solidificados em forma de fatias para serem analisadas quimicamente. As amostras foram tomadas a uma altura de 0,05 *m* desde a base do lingote, para o qual o lingote foi cortado transversalmente. A composição química das amostras foi determinada através de espectrometria de emissão óptica.

4.6 Determinação dos Parâmetros Térmicos

O sistema de aquisição de dados fornece um arquivo que inclui uma tabela com o registro dos instantes de tempo e das temperaturas coletadas em uma frequência de 1 *Hz* de todos os termopares do sistema. A partir desta tabela, além do levantamento das curvas de resfriamento, foram também realizados cálculos dos seguintes parâmetros:

- Tempo local de solidificação;
- Posição das isothermas *liquidus* e *solidus*;
- Velocidade das isothermas *liquidus* e *solidus*;
- Gradiente térmico na posição da isoterma *liquidus*;
- Taxa de resfriamento.

O tempo local de solidificação, t_{LS} , associado a um determinado termopar foi calculado como o intervalo de tempo entre a passagem da isoterma *liquidus*, e da isoterma *solidus* por este termopar. As posições das isothermas *liquidus*, Z_L , e *solidus*, Z_E (que coincide com a isoterma da reação eutética), foram obtidas ao identificar o instante de tempo no qual a curva de resfriamento atingia a temperatura *liquidus* ou *solidus*, respectivamente. Este processo foi feito para todos os termopares, permitindo construir uma curva de posição da isoterma em função do tempo em que a isoterma atingiu aquela posição. As velocidades das isothermas *liquidus* e *solidus* foram calculadas pela inclinação das curvas da posição em função do tempo:

$$V = \frac{Z_{i+1} - Z_i}{t_{i+1} - t_i} \quad [4-1]$$

onde V é a velocidade da isoterma *liquidus* ou *solidus*; z_{i+1} e z_i são as posições de dois termopares adjacentes e t_{i+1} e t_i são os instantes de tempo correspondentes em que as isothermas *liquidus* ou *solidus* atingem as posições destes dois termopares adjacentes.

Os gradientes de temperatura na posição da isoterma *liquidus* foram determinados de duas formas: uma a partir das temperaturas no próprio termopar,

que deve ser aproximadamente igual à temperatura *liquidus*, e do termopar imediatamente acima (G_U) e outra, utilizando o termopar imediatamente abaixo (G_D), como indicado a seguir:

$$G_U = \frac{T_U - T_L}{\Delta z} \quad [4-2]$$

$$G_D = \frac{T_L - T_D}{\Delta z} \quad [4-3]$$

onde T_U é a temperatura do termopar imediatamente acima e T_D ; é a temperatura do termopar imediatamente abaixo do termopar onde se tem a temperatura *liquidus*.

A taxa de resfriamento média, $\dot{T}$, durante a solidificação foi definida como

$$\dot{T} = \frac{T_L - T_E}{t_{LS}} \quad [4-4]$$

onde T_L ; é a temperatura *liquidus*; T_E : é a temperatura do eutético.

4.7 Construção dos Mapas de Crescimento

O modelo de Hunt (HUNT, 1984), descrito em detalhes no item 3.5, foi utilizado no presente trabalho para a construção de mapas de previsão de crescimento. Dado um gradiente de temperatura no líquido (à frente dos grãos colunares), G , e a velocidade de avanço da isoterma *liquidus*, V , que foi assumida ser igual à velocidade de avanço da frente colunar, tem-se um ponto no mapa de crescimento. Este ponto pode estar situado em três possíveis regiões, a saber, região colunar, equiaxial ou mista. O modelo foi utilizado para calcular a linha divisória entre estas regiões em um mapa de V versus G .

Hunt (HUNT, 1984) apresentou a inequação [3-11] para prever quando a solidificação é completamente equiaxial, ou seja, substituindo o sinal de igualdade nesta inequação, obtém-se a linha divisória entre as regiões equiaxial e mista. Nesta

equação está implícito a utilização uma fração de bloqueio, definida no item 3.5, de $\phi = 0,49$. Outra linha divisória deve ser calculada para dividir a região mista da região colunar. Esta linha é obtida utilizando-se uma fração de bloqueio parcial de $\phi = 0,0066$. Para facilitar este procedimento, a partir do modelo de Hunt (HUNT, 1984) obteve-se uma equação mostrando explicitamente a fração de bloqueio ϕ

$$G = \frac{0,4155}{\ln\left(\frac{1}{1-\phi}\right)} n^{1/3} [1 - (\Delta T_N)^3 / (\Delta T_C)^3] \Delta T_C \quad [4-5]$$

Quando $\phi = 0,49$ automaticamente obtém-se a Eq. [3-11]. Esta equação foi utilizada para calcular duas linhas divisórias: uma entre a região de solidificação completamente equiaxial e a região mista ($\phi = 0,49$) e outra entre as regiões mista e completamente colunar ($\phi = 0,0066$).

A velocidade de avanço da frente colunar não aparece na Eq. [4-5] e nem na equação [3-11], apresentada por Hunt (HUNT, 1984), pois ela foi relacionada com o super-resfriamento na posição da frente, ΔT_C , através da Eq. [3-13]. Esta equação, no entanto, foi obtida experimentalmente para ligas do sistema Al-Cu e não poderia ser utilizada no presente trabalho. Desta forma, a equação abaixo foi desenvolvida especificamente para as duas composições do sistema Al-Si utilizadas:

$$\Delta T_C = \left(\frac{V}{A}\right)^{1/2} \quad [4-6]$$

O coeficiente A nesta equação foi obtido a partir de um ajuste de regressão à equação proposta por Lipton et al. (LIPTON et al., 1984). Esta equação foi rearranjada abaixo para as condições do presente trabalho (MARTORANO et al., 2003):

$$V = \frac{D_L m_L (k-1) \left(C_0 - \frac{\Delta T_C}{m_L}\right)}{\pi^2 \Gamma} \left[0,4567 \left(\frac{\Omega}{1-\Omega}\right)^{1,195} \right]^2 \quad [4-7]$$

$$\Omega = - \frac{\Delta T_C}{(m_L C_0 - \Delta T_C)(1-k)} \quad [4-8]$$

onde Ω representa o super-resfriamento na ponta dendrítica; D_L é o coeficiente de difusão de Si na liga Al-Si líquida e Γ é o coeficiente de Gibbs-Thompson.

Na construção dos mapas, foram utilizados como propriedades os mesmos valores empregados por Gandin (GANDIN, 2000b), a saber: $D_L = 7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Al-3%Si), $D_L = 6,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Al-7%Si), $m_L = -6,0 \text{ K } \% \text{ peso}^{-1}$ (Al-3%Si), $m_L = -6,5 \text{ K } \% \text{ peso}^{-1}$ (Al-7%Si), $\Gamma = 1,96 \times 10^{-7} \text{ m K}$, $k = 0,12$ (Al-3%Si), $k = 0,13$ (Al-7%Si). O ajuste entre a Eq. [4-6] e as Eqs. [4-7] e [4-8] foi realizado em uma faixa de V entre 0 e 10^{-2} m s^{-1} , resultando em $A = 1,2 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (Al-3%Si), $A = 2,3 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (Al-7%Si).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item todos os resultados obtidos no presente trabalho serão apresentados e discutidos. Inicialmente será mostrado o efeito das diversas quantidades de inoculante na macroestrutura de grãos, especificamente na transição colunar-equiaxial e no tamanho de grão equiaxial. Posteriormente, as curvas de resfriamento obtidas e os parâmetros térmicos extraídos destas curvas serão apresentados e discutidos. Finalmente, a transição colunar-equiaxial observada nas diversas macroestruturas do trabalho será discutida à luz dos mapas de predominância de crescimento.

5.1 Efeito da Quantidade de Inoculante na Macroestrutura

5.1.1 Transição Colunar-Equiaxial

As macroestruturas brutas de solidificação da seção longitudinal dos lingotes cilíndricos com diferentes quantidades de inoculante (Al-3%Ti-1%B) adicionadas às ligas Al-3%Si e Al-7%Si estão apresentadas respectivamente na Figura 16 (a) até (g) e Figura 17 (a) até (g). A região da CET foi demarcada visualmente por duas linhas utilizando o seguinte critério: a linha superior foi posicionada onde acima existiam apenas grãos completamente equiaxiais e a linha inferior, onde abaixo existiam apenas grãos completamente colunares. Logo, entre as linhas está a região da CET, onde existe uma mistura de grãos colunares e equiaxiais.

a) 0,001%Ti,
 $CET_{Max} : 0,127$; $CET_{Min} : 0,107 \text{ m}$

b) 0,002%Ti,
 $CET_{Max} : 0,101 \text{ m}$; $CET_{Min} : 0$

c) 0,006%Ti,
 $CET_{Max} : 0,102 \text{ m}$; $CET_{Min} : 0$

d) 0,008%Ti,
 $CET_{Max} : 0,0915 \text{ m}$; $CET_{Min} : 0$

e) 0,01%Ti

f) 0,01%Ti

g) 0,10%Ti³

Figura 16. Macroestruturas brutas de solidificação da liga Al-3%Si com diferentes adições de inoculante Al-3%Ti-1%B, correspondendo aos teores analisados de Ti mostrados na parte inferior de cada macroestrutura. As macroestruturas da Figura 16 (e) e (f) correspondem a condições experimentais similares, porém em um dos ensaios foram realizadas medidas de temperatura através de termopares. A região da CET, quando existir, está demarcada por duas linhas pontilhadas na macroestrutura e as coordenadas desta região em relação à base do lingote estão indicadas também na parte inferior de cada figura.

a) 0,002%Ti,
 $CET_{Max}: 0,118\ m; CET_{Min}: 0,097\ m$

b) 0,005%Ti,
 $CET_{Max}: 0,122\ m; CET_{Min}: 0,097\ m$

c) 0,012%Ti,
 $CET_{Max}: 0,115\ m; CET_{Min}: 0,096\ m$

d) 0,029%Ti,
 $CET_{Max}: 0,102\ m; CET_{Min}: 0$

Figura 17. Macroestruturas brutas de solidificação da liga Al-7%Si com diferentes adições de inoculante Al-3%Ti-1%B, correspondendo aos teores analisados de Ti mostrados na parte inferior de cada macroestrutura. A região da CET, quando existir, está demarcada por duas linhas pontilhadas na macroestrutura e as coordenadas desta região em relação à base do lingote estão indicadas também na parte inferior de cada figura

A Tabela 3 apresenta as composições químicas nominais e analisadas experimentalmente por espectrometria de emissão óptica para cada ensaio. Comparando-se os valores nominais (calculados por balanço de massa com base na análise química fornecida pelos fabricantes das matérias-primas) e medidos, de forma geral os resultados foram próximos, exceto pelos teores de Si nas ligas de composição nominal Al-3%Si. Parece ter ocorrido uma perda de Si nestes ensaios. Desta forma, os valores de concentração apresentados durante a discussão serão sempre os valores medidos.

A composição química foi analisada nas macroestruturas (Figura 16(g) e (Figura 17(g)) em duas posições diferentes a 0,05 e 0,10 *m* em relação à base do lingote. Ao comparar os teores analisados na liga Al-3%Si nestas duas posições, nota-se que o teor do Si é maior na parte inferior do lingote do que na parte superior esta variação pode estar associada a alguma macrossegregação no lingote. Entretanto os teores de Ti e B não apresentam uma variação significativa nos pontos analisados.

Tabela 3. Composição química nominal e analisada por espectrometria de emissão óptica dos lingotes obtidos em cada ensaio. A quantidade de liga-mãe adicionada para inoculação e a figura contendo a macroestrutura correspondente a cada ensaio também estão indicadas

Macroestrutura	Composição (% peso)						Adição (% Peso)
	Nominal			Analisada			Liga-mãe
	Si	Ti	B	Si	Ti	B	Al-3%Ti-1%B
Figura 16 (a)	3,0	0,0005	-	2,3	0,001	0,0002	-
Figura 16 (b)	3,0	0,004	0,001	2,5	0,002	0,0003	0,020
Figura 16 (c)	3,0	0,005	0,001	2,3	0,006	0,001	0,13
Figura 16 (d)	3,0	0,008	0,002	2,3	0,008	0,002	0,23
Figura 16 (e)	3,0	0,011	0,003	2,4	0,011	0,003	0,29
Figura 16 (f)	3,0	0,011	0,003	2,4	0,010	0,002	0,34
Figura 16 (g)	2,9	0,10	0,029	2,4	0,10	0,023	2,96
Figura 16 (g)⁴				2,7	0,092	0,017	
Figura 17(a)	7,0	0,0012	-	7,6	0,002	0,0002	-
Figura 17(b)	7,0	0,0049	0,001	7,0	0,005	0,001	0,12
Figura 17(c)	7,1	0,011	0,003	7,1	0,012	0,002	0,31
Figura 17(d)	7,2	0,026	0,007	7,3	0,0285	0,006	0,79
Figura 17(e)	7,1	0,052	0,014	7,6	0,0505	0,010	1,67
Figura 17(f)	6,9	0,10	0,028	7,2	0,0750	0,009	3,17
Figura 17(f)⁴				7,3	0,0745	0,006	
Figura 17(g)	6,5	0,26	0,072	6,5	0,12	0,005	8,5

A macroestrutura de grãos é geralmente composta por diversas zonas: coquilhada, colunar e finalmente a equiaxial (item 3.3). As macroestruturas obtidas neste trabalho têm como elemento comum a ausência da zona coquilhada, a qual deveria formar-se sobre a base do cadinho, junto à base dos lingotes. A ausência desta zona poderia ser causada pelas temperaturas relativamente altas de

⁴ Composição química a 0,10 m da base do lingote.

superaquecimento do metal líquido e ao pré-aquecimento do cadinho metálico, como mostram algumas evidências da literatura (OHNO, 1976; BOCCALINI JUNIOR, 1989).

A Figura 16 (a) apresenta a macroestrutura da liga Al-3%Si sem adição de inoculante. Esta macroestrutura está caracterizada pelo crescimento dos grãos colunares desde a base do lingote estendendo-se quase até o topo, onde existe uma pequena zona de grãos equiaxiais. A transição dos grãos colunares para equiaxiais (CET) não surge de forma abrupta na macroestrutura, sendo difícil defini-la. A região da CET localiza-se entre as distâncias de 0,107 a 0,127 *m* em relação à base do lingote.

Ares et al. (ARES et al., 2005) reportaram também que a CET não surge de forma abrupta, mostrando portanto uma zona onde alguns grãos equiaxiais coexistem com os grãos colunares. Por outro lado, alguns autores indicaram que a CET surge de forma abrupta (ZIV; WEINBERG, 1989; GANDIN, 2000a; PERES et al., 2004). Na Figura 18 pode-se comparar as diferenças entre as macroestruturas para a liga Al-3%Si obtida neste trabalho e a reportada por Gandin (GANDIN, 2000a).

Figura 18. Macroestruturas da liga Al-3%Si sem adição de inoculante: (a) macroestrutura obtida experimentalmente neste trabalho (Figura 16 a), (b) macroestrutura obtida experimentalmente por Gandin (GANDIN, 2000a).

No presente trabalho, pode-se dizer que a CET não surge de forma abrupta no ensaio sem adição de inoculante, ao contrário do observado por outros autores (GANDIN, 2000a; PERES et al., 2004). A CET ocorre numa zona, que será denominada região da CET daqui em diante. É evidente a falta de um critério unificado para definir a posição na qual surge a região da CET, sendo este um fator que limita e dificulta a discussão dos resultados. Recentemente foi definido um critério para determinar a posição na qual surge a região da CET (BISCUOLA; MARTORANO, 2008), mas esta metodologia não foi aplicada a macroestruturas experimentais.

A liga-mãe Al-3%Ti-1%B foi adicionada para inocular à liga Al-3%Si e o seu efeito pode ser observado comparando-se a Figura 16 (a) e (b). Pode-se verificar que a adição de inoculante provocou uma diminuição no comprimento dos grãos colunares (Figura 19). Sturz et al. (STURZ et al., 2005b) já haviam mostrado tal comportamento em ligas Al-7%Si.

No presente trabalho a quantidade de adição de inoculante foi incrementada gradativamente, causando um aumento no teor de Ti. Nas macroestruturas da

Figura 16 (b) e (c), com teores de 0,002 e 0,006%Ti, respectivamente, pode-se ver uma zona que se estende da base do lingote até aproximadamente 0,1 m composta por grãos colunares contendo alguns grãos equiaxiais entre a sua estrutura. Esta zona será chamada de zona mista ou região da CET. Acima desta zona está uma zona composta de grãos completamente equiaxiais. Nota-se também que o comprimento das zonas mistas nos dois lingotes é relativamente próximo (Figura 19), apesar da diferença no teor nominal de Ti.

Ziv e Weinberg (ZIV; WEINBERG, 1989) também realizaram adições de partículas inoculantes na forma de TiB_2 . As macroestruturas resultantes mostraram que acima de uma determinada quantidade de adição, o comprimento dos grãos colunares praticamente não variava. Estas observações estão consistentes com as macroestruturas da Figura 16 (b) e (c).

Observa-se também que o aumento da quantidade de inoculante resultou em uma diminuição do tamanho médio de grãos equiaxiais nas macroestruturas da Figura 16 (b) a (c). Como apresentado no Item 3.4.3, para a liga-mãe Al-3%Ti-1%B, os substratos inoculante são as partículas de TiB_2 , que no banho líquido estão revestidas superficialmente com uma camada de Al_3Ti , que é considerado um dos mais eficientes substratos para a nucleação de Al- α . Desta forma, a diminuição do tamanho médio de grão da macroestrutura da Figura 16 (b) para (c) parece indicar que realmente houve uma maior presença de partículas inoculantes, apesar da posição da CET não ter sofrido efeito significativo (Figura 19).

Aumentando a adição de liga-mãe para 0,23%, resultando no teor final de 0,008%Ti, obtém-se a macroestrutura apresentada pela Figura 16 (d). Segundo os critérios para definir a região da CET adotados no presente trabalho, a macroestrutura apresenta apenas uma zona equiaxial e a região da CET ou zona mista. Esta região, onde existe uma mistura de grãos equiaxiais e colunares, diminui de comprimento em relação aos casos anteriores (Figura 19). Na região da CET pode-se ver claramente que grãos equiaxiais nuclearam e cresceram em uma maior proporção entre os grãos colunares.

Este tipo de estrutura mista normalmente não é prevista pelos modelos matemáticos determinísticos disponíveis na literatura (HUNT, 1984; FLOOD; HUNT, 1987; WANG; BECKERMANN, 1994). Segundo estes modelos, o comprimento da zona colunar (indicando a posição da CET) diminui quando se aumenta a quantidade de substratos para a nucleação heterogênea, pois estes modelos assumem implicitamente que os grãos equiaxiais que não conseguem parar os grãos colunares, tornam-se grãos colunares. Na macroestrutura da Figura 16 (d), no entanto, nota-se que o tamanho dos grãos colunares parece não ter sido alterado em relação aos casos com menor adição de inoculante. O que ocorreu foi o aparecimento de grãos equiaxiais entre os grãos colunares. A região da CET ou zona mista foi eliminada completamente para adições de liga-mãe superiores a 0,01%Ti, como mostra a macroestrutura da Figura 16 (e) a (g).

A Figura 16 (g) apresenta a macroestrutura obtida ao se adicionar inoculante correspondente a um teor de 0,10%Ti. Pode se notar que o tamanho médio de grão diminuiu em relação ao caso anterior (0,01%Ti), o que está consistente com o teor de saturação de 0,05%Ti reportado na literatura. Segundo estes trabalhos, adições maiores de 0,05%Ti não parecem causar uma diminuição efetiva do tamanho de grão (LEE et al., 1999).

Figura 19. Posição da região da CET em função do teor de Ti na liga Al-3%Si e Al-7%Si.

A Figura 17 (a) apresenta a macroestrutura da liga Al-7%Si sem adição de inoculante. Nota-se que a presença de uma zona colunar, uma equiaxial e uma pequena zona mista ou região de CET entre as distâncias de 0,097 e 0,118 m em relação à base do lingote. Ao comparar as macroestruturas das ligas Al-7%Si (Figura 17 (a)) e Al-3%Si (Figura 16 (a)) pode-se ver claramente que o incremento no teor de Si não diminuiu significativamente o comprimento dos grãos colunares (Figura 19). O mesmo resultado foi observado por Gandin (GANDIN, 2000a) em ligas Al-Si de mesma composição. A Figura 20 apresenta as macroestruturas para a liga Al-7%Si obtida neste trabalho e a reportada por Gandin (GANDIN, 2000a), indicando uma grande semelhança entre elas.

Figura 20. Macroestruturas da liga Al-7%Si sem adição de inoculante obtida experimentalmente: (a) presente trabalho (Figura 16 a), (b) Gandin (GANDIN, 2000a)

A liga-mãe Al-3%Ti-1%B foi adicionada para inocular a liga Al-7%Si e seu efeito pode ser observado ao se comparar a Figura 17 (a) e (b) e (c). Pode-se verificar que adição de inoculante até o teor de 0,012%Ti não provocou uma diminuição no comprimento dos grãos colunares, como observado para adições de 0,002%Ti à liga Al-3%Si. Entretanto, na liga Al-3%Si grãos equiaxiais surgiram entre os grãos colunares, resultando em uma zona mista, e o tamanho de grão da zona completamente equiaxial decresceu, indicando que as partículas de inoculante

aumentaram a taxa de nucleação. No caso da liga Al-7%Si, nenhum destes dois efeitos foi observado, indicando que as partículas inoculantes não funcionaram como centros nucleadores, apesar de ter sido adicionada uma quantidade de uma ordem de grandeza maior de inoculante. Esta observação está consistente com diversas evidências experimentais que mostram que o aumento de teor de Si de 3% para 7% diminui o potencial inoculante da camada de Al_3Ti sobre as partículas de TiB_2 , efeito este conhecido como “envenenamento” do inoculante (MURTY et al., 2002; SPITTLE, 2006b). Observa-se que uma maior quantidade de inoculante deve ser sempre adicionada a ligas Al-7%Si para se ter o mesmo tamanho de grão observado nas ligas Al-3%Si.

Aumentando a adição de inoculante para um teor de 0,028%Ti, obtém-se a macroestrutura apresentada pela Figura 17 (d), que mostra uma macroestrutura semelhante àquela obtida para uma adição de 0,008%Ti à liga Al-3%Si. Esta macroestrutura consiste de uma zona mista composta por grãos colunares e equiaxiais que se estende da base do lingote até 0,01 m. Acima desta região está uma zona composta de grãos completamente equiaxiais. Ao se fazer um novo incremento de liga-mãe para o teor de 0,05 %Ti, observa-se ainda uma zona mista, mas agora contendo poucos grãos colunares, que não são evidentes na macroestrutura apresentada. Neste caso houve também uma diminuição significativa do tamanho médio dos grãos equiaxiais em comparação ao caso sem adição de inoculantes.

A região mista ou da CET foi eliminada completamente para adições de inoculante superiores a 0,075%Ti, como mostra a macroestrutura da Figura 17 (f) a (g). Pode-se observar na macroestrutura da Figura 17(g), que a adição de inoculante até o teor de 0,12%Ti resultou em uma diminuição do tamanho médio de grão equiaxial, ou seja, ainda causou efeito de refino.

5.1.2 Tamanho do Grão Equiaxial

O tamanho médio dos grãos localizados nas regiões completamente equiaxiais das macroestruturas obtidas foi determinado segundo o procedimento estabelecido no item 4.4 e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 Tamanho médio de grão (TG) e desvio padrão (σ) na região equiaxial dos lingotes. Estão indicados também o número de campos contados (N), a densidade de número de grãos (n) correspondente ao tamanho de grão medido e a posição em relação à base do lingote onde a medida foi realizada (L). A figura contendo a macroestrutura do lingote também está indicada.

Macroestrutura	TG (mm)	σ (mm)	N	n (m⁻³)	L (mm)
Figura 16 (a)	3,1	0,3	8	$1,74 \times 10^7$	130
Figura 16 (c)	1,6	0,1	8	$1,10 \times 10^8$	120
Figura 16 (d)	1,1	0,1	7	$3,37 \times 10^8$	120
Figura 16(e)	0,1	0,1	11	$8,32 \times 10^{10}$	20
	0,2	0,1	10	$3,68 \times 10^{10}$	120
Figura 16(f)	0,2	0,1	13	$4,37 \times 10^{10}$	20
	0,3	0,1	10	$2,04 \times 10^{10}$	120
Figura 16 (g)	0,2	0,1	15	$7,99 \times 10^{10}$	120
Figura 17 (a)	3,5	0,4	9	$1,17 \times 10^7$	120
Figura 17 (b)	3,4	0,3	8	$1,22 \times 10^7$	120
Figura 17 (c)	3,6	0,4	8	$1,04 \times 10^7$	120
Figura 17 (d)	1,9	0,2	8	$6,89 \times 10^7$	120
Figura 17 (e)	1,8	0,2	8	$8,65 \times 10^7$	120
Figura 17 (f)	0,6	0,1	12	$2,60 \times 10^9$	20
	1,3	0,1	14	$2,49 \times 10^8$	120
Figura 17 (g)	0,2	0,1	13	$8,03 \times 10^{10}$	20
	0,9	0,1	18	$6,52 \times 10^8$	120

No caso da liga Al-3%Si pode-se verificar que o tamanho do grão da zona equiaxial das macroestruturas da Figura 16 (a) a (d) realmente diminui ao se incrementar o teor de Ti, evidenciando que as partículas refinadoras estão contribuindo para um aumento da taxa de nucleação. Entretanto, para a liga Al-7%Si, nota-se que o tamanho de grão da zona equiaxial das macroestruturas da Figura 17 (a) a (c) não diminuiu apesar de um maior incremento do teor de Ti, como mencionado anteriormente. A diminuição no tamanho do grão ocorre para teores de Ti superiores a 0,028% na liga Al-7%Si.

Ao determinar o tamanho de grão em duas posições diferentes em relação à base do lingote (0,05 e 0,10 *m*) para a macroestrutura da Figura 17 (f), obteve-se 1,26 *mm* na parte superior e 0,58 *mm* na parte inferior (Tabela 4). Diversos autores reportaram também uma variação semelhante de tamanho do grão (SCHAFFER; DAHLE, 2005; SPITTLE, 2006b). Estes trabalhos indicam que a variação no tamanho de grão poderia ter sido influenciada pela decantação do inoculante (SCHAFFER; DAHLE, 2005; STURZ et al., 2005b) devido à aglomeração das partículas de TiB_2 , ou então pela diminuição de taxa de resfriamento ao se distanciar da base do lingote (SPITTLE, 2006b).

Um teste foi realizado no presente trabalho para verificar um possível efeito da decantação das partículas de inoculante na macroestrutura da liga Al-3%Si com 0,008%Ti. Neste teste, após o vazamento do metal líquido no cadinho metálico, esperou-se 40 minutos para acionar a refrigeração, retardando o início da solidificação. No entanto, não se observou variação significativa na macroestrutura, indicando que a decantação das partículas inoculante parece não afetar significativamente a macroestrutura. Desta forma, as variações de tamanho de grão da base ao topo dos lingotes nas estruturas completamente equiaxiais parecem ser resultantes das variações de taxas de resfriamento ao longo dos lingotes.

5.2 Efeito da Inoculação nas Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento obtidas no ensaio para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante estão apresentadas na Figura 21. Observa-se que uma alteração na inclinação das curvas próximo à temperatura *liquidus* da liga Al-2,3%Si (644 °C) e próximo ao eutético (577 °C), provavelmente resultante da liberação do calor latente de solidificação, como esperado.

Entre estas curvas, somente aquela coletada pelo termopar localizado a 0,12 m da base do lingote (topo) apresentou uma pequena recalescência no início da solidificação primária, como se mostra na ampliação da Figura 22. Esta recalescência pode estar associada à formação dos grãos equiaxiais observados nesta região. A diferença entre a temperatura *liquidus* e a temperatura mínima da recalescência é de aproximadamente 4,5 K. As outras curvas de resfriamento não apresentam recalescência, que é umas das características do crescimento dos grãos colunares (KURZ; FISHER, 1989). Um comportamento semelhante foi observado nas curvas de resfriamento para a liga Al-7%Si, sem adição de inoculante (Figura 23). Neste caso, a temperatura mínima da recalescência observada no termopar localizado mais próximo do topo do lingote ocorreu aproximadamente 7 K abaixo da temperatura *liquidus* (618 °C) da liga.

De forma geral estas curvas de resfriamento são similares às apresentadas por Gandin (GANDIN, 2000a) e Peres et al. (PERES et al., 2004). No primeiro caso a recalescência foi detectada apenas no termopar posicionado no topo do lingote, no interior da zona equiaxial. Enquanto que, nos testes conduzidos por Peres et al. (PERES et al., 2004), as curvas de resfriamento não apresentaram recalescência, o que está consistente com a localização dos termopares apenas no interior da zona colunar, como mostrado por estes autores.

As curvas de resfriamento obtidas para a liga Al-3%Si com adição de inoculante estão apresentadas na Figura 21. Entre estas curvas, nenhuma apresentou recalescência no início da solidificação primária, como pode ser

observado na ampliação da Figura 22, apesar da macroestrutura consistir completamente de grãos equiaxiais.

Ao comparar as curvas de resfriamento da Figura 22 (para o ensaio sem e com adição de inoculante no teor de 0,011%Ti), pode-se verificar que a adição do inoculante eliminou a recalescência observada no termopar localizado na região equiaxial (a 0,12 *m* da base) do lingote obtido sem o inoculante. Por outro, o formato geral das curvas de resfriamento medidas nos dois ensaios (sem e com adição de inoculante) são muito semelhantes, já que as condições térmicas foram similares. Martorano e Capocchi (MARTORANO; CAPOCCHI, 2000) também reportaram a eliminação da recalescência ao se adicionar Cu-50%Zr como refinador na liga Cu-8%Sn.

No caso da liga Al-7%Si, a adição de inoculante no teor de 0,12%Ti resultou em uma macroestrutura completamente equiaxial, mas não foi observada recalescência em nenhuma curva de resfriamento, exceto na curva do termopar localizado próximo ao topo. Nesta curva parece ainda existir uma recalescência, mas que ocorreu em uma temperatura aproximadamente 5 *K* maior do que no ensaio sem a adição do inoculante. O aumento da temperatura da recalescência é um efeito típico observado para adições de inoculantes.

Figura 21. Curvas de resfriamento para a liga Al-3%Si sem e com adição de inoculante.

Figura 22. Ampliação das curvas de resfriamento para a liga Al-3%Si sem e com adição de inoculante no teor de 0,01%Ti apresentadas na Figura 21.

Figura 23. Comparação das curvas de resfriamento para a liga Al-7%Si sem e com adição de inoculante no teor de 0,12%Ti.

Figura 24. Ampliação das curvas de resfriamento para a liga Al-7%Si sem e com adição de inoculante no teor de 0,12%Ti apresentadas na Figura 23.

5.3 Parâmetros Térmicos

Nesta seção serão apresentados os parâmetros térmicos, calculados como descrito na seção 4.6, para os quatro experimentos onde as curvas de resfriamento foram medidas. Estes experimentos foram os da liga de composição nominal Al-3%Si, sem ou com adição de 0,01%Ti, e os da liga Al-7%Si, sem ou com adição de 0,12%Ti.

Os parâmetros térmicos para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante estão na Figura 25 e Figura 26, sobre as quais foram indicadas através de barras as extensões das diferentes regiões da CET. A Figura 25 mostra apenas a posição das isothermas *liquidus* e do eutético, indicando como as barras que indicam a extensão da região da CET estão relacionadas com as macroestruturas.

A posição das isothermas *liquidus* e do eutético está também apresentada na Figura 26 (a). A distância horizontal entre as duas curvas determina o tamanho instantâneo da zona pastosa, que também aumenta em função do tempo. A isoterma do eutético, ao atingir a posição do topo do lingote, indica o final da solidificação. Nesta figura (Figura 26 (a)) pode-se determinar através das barras horizontais o período de tempo no qual a região da CET está se formando. Curvas de deslocamento das isothermas com formatos muito similares aos obtidos neste trabalho foram apresentadas por outros autores (FLEMINGS et al., 1961; SIQUEIRA et al., 2002; PERES et al., 2004).

Figura 25 – Posição das isothermas *liquidus* e do eutético para o ensaio da liga Al-3%Si sem adição de inoculante. As barras indicando a região da CET e a posição correspondente nas macroestruturas estão apresentadas para maior clareza.

Figura 26. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-3%Si sem adição de inoculante: (a) posição das isothermas *liquidus* (Z_L) e do eutético (Z_E); (b) Velocidade das isothermas *liquidus* (V_L) e do eutético (V_E); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma *liquidus* calculados a partir do termopar vizinho acima (G_U) e abaixo (G_D) do termopar onde a isoterma estava posicionada. As regiões da CET estão indicadas com barras para cada teor de Ti.

As velocidades de avanço das isothermas *liquidus* e *solidus* estão apresentadas na Figura 26 (b). No gráfico pode-se observar que a velocidade das isothermas sofre uma sensível queda nos instantes iniciais do processo de solidificação, mas passa a aumentar a partir de uma determinada posição. Este aumento possivelmente ocorreu devido às perdas térmicas pelo topo do cadinho. Em relação a esta última variável, Siqueira et al. (SIQUEIRA et al., 2002) indicaram que este aumento de velocidade é observado quando a liga líquida é vazada com maior superaquecimento. Peres et al. (PERES et al., 2004) mostraram que, em superaquecimentos relativamente baixos (2°C), a velocidade das isothermas sempre decresceu. Gandin (GANDIN, 2000b) sugeriu que a CET surge na posição em que a frente colunar atinge sua velocidade máxima. Este efeito não pôde ser observado na Figura 26(b) para o caso sem adição de inoculante, pois a CET ocorreu no final da curva de velocidade, impossibilitando a identificação de um máximo local nesta curva.

Os parâmetros térmicos mostrados na Figura 26 foram calculados a partir das curvas de resfriamento medidas no ensaio onde não se teve adição de inoculante. Como as condições térmicas foram semelhantes em todos os ensaios, estes mesmos parâmetros térmicos foram também utilizados para discutir os experimentos onde ocorreram adições (este aspecto será mostrado posteriormente). Em todos os experimentos envolvendo Al-3%Si com adição de inoculante, a região da CET estendeu-se desde a base do lingote até uma posição próxima ao topo, como apresentado anteriormente. O final da região da CET corresponde à posição onde os grãos colunares foram completamente bloqueados pelos grãos equiaxiais. Este bloqueio completo ocorreu, em todos os casos, em posições aproximadamente semelhantes. Nesta posição, o valor da velocidade da isoterma *liquidus* no momento do bloqueio esteve próximo ao valor mínimo, e não do máximo, como proposto por Gandin (GANDIN, 2000b).

Os gradientes térmicos na posição das isothermas *liquidus* estão apresentados na Figura 26(c). No gráfico observa-se que estes gradientes decrescem conforme as isothermas avançam ao longo do lingote. Nota-se que, para a liga sem adição de inoculante, a região da CET ocorreu em gradientes relativamente baixos. Utilizando estes perfis de gradiente para também analisar os ensaios com adição de

inoculantes, observa-se que o final da região da CET ocorreu em gradientes térmicos maiores.

Note que o gradiente à frente da isoterma *liquidus* (G_U), que corresponde ao gradiente no líquido, é sempre menor que o gradiente na região da zona pastosa (G_U). Isto ocorre porque na solidificação direcional o fluxo de calor ocorre do líquido para a casca sólida formada junto à base do lingote. Através da casca sólida deve escoar tanto o calor sensível do líquido como o calor latente de solidificação. Portanto, deve existir um maior fluxo de calor no sólido do que no líquido, correspondendo a um maior gradiente de temperatura.

Os parâmetros térmicos para a liga Al-3%Si com adição de inoculante no teor de 0,01%Ti estão apresentados na Figura 27. Deve-se lembrar que estes parâmetros correspondem a uma macroestrutura de grãos completamente equiaxial (sem CET) e refinada. Uma comparação destes parâmetros com aqueles apresentados na Figura 26 e Figura 27 mostra que as condições térmicas nos dois ensaios são muito semelhantes, confirmando a possibilidade de utilização destes parâmetros para a discussão de todos os ensaios realizados. Apesar da adição de inoculante não alterar significativamente as curvas de resfriamento e os parâmetros térmicos, ocorre uma alteração substancial na macroestrutura de grãos. A semelhança entre os parâmetros térmicos nos dois ensaios indica também que os experimentos estão bem controlados e são reprodutíveis.

As velocidades de avanço das isotermas *liquidus* e do eutético e os gradientes térmicos estão apresentados na Figura 27(b) e (c), respectivamente, em função da posição. Nota-se um comportamento semelhante ao ensaio sem adição de inoculante. No entanto, o aumento da velocidade da isoterma *liquidus* é menos acentuado para o caso com adição de inoculante.

Figura 27. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-3%Si com adição de inoculante no teor de 0,01%Ti: (a) posição das isothermas *liquidus* (Z_L) e do eutético (Z_E); (b) Velocidade das isothermas *liquidus* (V_L) e do eutético (V_E); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma liquidus calculados a partir do termopar vizinho acima (G_U) e abaixo (G_D) do termopar onde a isoterma estava posicionada.

A Figura 28 apresenta a taxa de resfriamento durante a solidificação em função da distância à base do lingote para os ensaios da liga Al-3%Si sem e com adição de inoculante. Observa-se que as curvas para os dois ensaios são muito semelhantes e, como esperado, as taxas são maiores em posições mais próximas da base de extração de calor. A taxa decresce com o aumento da distância em relação à base, apresentando um decaimento exponencial típico.

Dos parâmetros térmicos apresentados para a liga sem inocular, pode-se concluir que a região da CET surge a relativas altas velocidades, baixos gradientes térmicos e baixas taxas de resfriamento, como fora exposto por outros autores (MAHAPATRA; WEINBERG, 1987; ZIV; WEINBERG, 1989; GANDIN, 2000b).

Ao analisar detalhadamente as curvas de resfriamento para os casos especificados anteriormente, nota-se que para valores similares de taxa de resfriamento observam-se macroestruturas totalmente diferentes, como as indicadas pela Figura 16 (a) e Figura 16 (g). Este aspecto mostra que os parâmetros térmicos e os teores dos elementos principais de uma liga Al-Si não são suficientes para se determinar a estrutura completa do lingote bruto de solidificação.

Figura 28. Taxa de resfriamento para a liga Al-3%Si sem e com adição de liga-mãe no teor de 0,01%Ti. No gráfico foram demarcadas as diferentes regiões da CET obtidas das macroestruturas da Figura 16 (a) a (d).

A Figura 29 apresenta os parâmetros térmicos para o experimento realizado com a liga Al-7%Si sem adição de inoculante. Não é possível observar uma diferença significativa no deslocamento das isothermas *liquidus* e do eutético, apresentado na Figura 29(a), em comparação ao caso da liga Al-3%Si (Figura 26(a)). A velocidade de avanço da isoterma *liquidus* e do eutético ao longo lingote (Figura 29(b)) também é semelhante ao caso da liga Al-3%Si (Figura 26(b)). Entretanto, as velocidades das duas isothermas são levemente menores para o ensaio com Al-7%Si e, particularmente no caso da isoterma do eutético, as velocidades na base e no topo do lingote são muito menores. Os gradientes térmicos à frente da isoterma *liquidus* (G_U) (Figura 29(c)), também apresentam comportamento semelhante ao caso da liga Al-3%Si. No entanto, nota-se que o gradiente na zona pastosa (G_D) é significativamente menor do que o mesmo tipo de gradiente para a liga Al-3%Si (Figura 26(c)).

A posição da região da CET também foi sobreposta aos parâmetros térmicos do ensaio com Al-7%Si sem adição de inoculante, analogamente ao caso da liga Al-3%Si. Nota-se que a CET ocorre para velocidades da isoterma *liquidus* em ascensão, após atingirem um valor mínimo. Novamente, a CET não ocorreu para um máximo de velocidade, como proposto por (GANDIN, 2000b).

Figura 29. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-7%Si sem adição de inoculante: (a) posição das isothermas *liquidus* (Z_L) e do eutético (Z_E); (b) Velocidade das isothermas *liquidus* (V_L) e do eutético (V_E); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma *liquidus* calculados a partir do termopar vizinho acima (G_U) e abaixo (G_D) do termopar onde a isoterma estava posicionada. As regiões da CET estão indicadas por barras para cada teor de Ti.

A Figura 30 e Figura 31 apresentam os parâmetros térmicos para o ensaio com Al-7%Si e adição de inoculante no teor de 0,12%Ti, mostrando uma macroestrutura de grãos equiaxiais completamente refinada e diferente do caso sem adição de inoculante, onde grãos colunares estenderam-se quase até o topo do lingote. Como observado no caso dos ensaios para a liga Al-3%Si, todos os parâmetros térmicos foram muito semelhantes entre o caso sem e com adição de inoculante, permitindo a utilização destes parâmetros para discutir os resultados dos outros ensaios, onde as curvas de resfriamento não foram medidas. Em particular, a semelhança entre os valores de taxa de resfriamento (Figura 31) foi muito grande, mostrando novamente o excelente controle e reprodutibilidade dos ensaios. Diferenças como um menor gradiente térmico na zona pastosa discutidas anteriormente entre os ensaios Al-7%Si e Al-3%Si, ambos sem inoculante foram confirmadas neste ensaio com adição de inoculante.

Figura 30. Parâmetros térmicos da solidificação da liga Al-7%Si com adição de inoculante no teor de 0,12%Ti: (a) posição das isotermas *liquidus* (Z_L) e do eutético (Z_E); (b) Velocidade das isotermas *liquidus* (V_L) e do eutético (V_E); (c) Gradientes térmicos na posição da isoterma *liquidus* calculados a partir do termopar vizinho acima (G_U) e abaixo (G_D) do termopar onde a isoterma estava posicionada.

Figura 31. Taxa de resfriamento para a liga Al-7%Si sem e com adição de liga-mãe no teor de 0,12%Ti. No gráfico foram demarcadas as diferentes regiões da CET obtidas das macroestruturas da Figura 17(a) a (e).

Diversos autores forneceram os parâmetros térmicos na posição da CET. Estes valores foram também extraídos das curvas apresentadas no presente trabalho e estão indicados na Tabela 5, comparados com os parâmetros obtidos por outros autores para diversas ligas. A velocidade da isoterma liquidus na posição da CET para os todos os autores, exceto Ares et al. (ARES et al., 2005) e Ziv e Weinberg (ZIV; WEINBERG, 1989), está na faixa de 1×10^{-4} a $9 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Os resultados do presente trabalho indicam valores de $5,6 \times 10^{-4}$ a $12,4 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, confirmando esta faixa. Parece também existir uma faixa relativamente estreita para os valores de taxa de resfriamento na posição de ocorrência da CET. A menos do resultado de Ares et al. (ARES et al., 2005), os resultados do presente trabalho e de outros autores (GANDIN, 2000b; PERES et al., 2004; STURZ et al., 2005b) estão em uma faixa de 0,1 a $0,4 \text{ K s}^{-1}$.

No entanto, os valores de gradiente térmico na posição da CET podem diferir de pelo menos uma ordem de grandeza nos resultados do presente trabalho e

apresentado por outros autores. Variações de uma ordem de grandeza podem ser observadas comparando-se os resultados de Ziv e Weinberg (ZIV; WEINBERG, 1989) com os de Siqueira et al. (SIQUEIRA et al., 2002) para ligas do sistema Al-Cu.

Siqueira et al. (SIQUEIRA et al., 2002) sugeriram a existência de uma taxa de resfriamento única para a ocorrência da CET em um determinado sistema de liga. Nos dados apresentados por estes autores, observa-se que a taxa de resfriamento varia de $0,17 \text{ K s}^{-1}$ a $0,26 \text{ K s}^{-1}$ para inúmeros ensaios em ligas do sistema Al-Cu. Esta observação levou os autores a concluir que para cada sistema de liga deve existir um único valor, chamado de crítico, para a taxa de resfriamento na posição da CET. Os resultados do presente trabalho mostram que talvez seja possível a definição de uma velocidade crítica da isoterma *liquidus* e taxa de resfriamento para ocorrência da CET, mas mais resultados experimentais devem ser obtidos em condições térmicas diferentes para possibilitar uma conclusão definitiva.

Tabela 5. Parâmetros térmicos na posição da isoterma *liquidus* quando esta se localizava na posição da transição colunar-equiaxial: velocidade da isoterma *liquidus* (V); gradiente térmico (G) e taxa de resfriamento ($\dot{T}$). Estão mostrados valores observados no presente trabalho e reportados por diversos autores em diferentes ligas.

Autor	Parâmetros Térmicos			
	Liga	V ($m s^{-1}$)	G ($K m^{-1}$)	$\dot{T}$ ($K s^{-1}$)
(STURZ et al., 2005b)	Al-7%Si	$2,2 \times 10^{-4}$	450	-
	Al-7%Si (inoculada)	$1,7 \times 10^{-4}$	1150	-
(ARES et al., 2005)	Al-Si	$(1,2 \text{ a } 2,4) \times 10^{-2}$	-420 a 67	1,5 a 2,4
(PERES et al., 2004)	Al-3%Si	$5,0 \times 10^{-4}$	320	0,16
	Al-7%Si	$4,5 \times 10^{-4}$	330	0,15
(SIQUEIRA et al., 2002)	Al-Cu	$(2,8 \text{ a } 8,8) \times 10^{-4}$	280 a 750	0,2
(GANDIN, 2000b)	Al-7%Si	$5,5 \times 10^{-4}$	111	0,08
(ZIV; WEINBERG, 1989)	Al-3%Cu	$5,0 \times 10^{-5}$	60	-
(MAHAPATRA; WEINBERG, 1987)	Sn-10Pb	$1,01 \times 10^{-4}$	110	-
Experimentos do presente trabalho	Al-3%Si	$12,4 \times 10^{-4}$	-213	0,42
	Al-3%Si+0,002%Ti	$8,4 \times 10^{-4}$	117	0,42
	Al-3%Si+0,006%Ti	$8,8 \times 10^{-4}$	94	0,42
	Al-3%Si+0,008%Ti	$5,6 \times 10^{-4}$	281	0,42
	Al-7%Si	$10,6 \times 10^{-4}$	94	0,18
	Al-7%Si+0,005%Ti	$11,2 \times 10^{-4}$	58	0,16
	Al-7%Si+0,012%Ti	$10,2 \times 10^{-4}$	108	0,18
	Al-7%Si+0,029%Ti	$8,7 \times 10^{-4}$	195	0,20
	Al-7%Si+0,051%Ti	$6,0 \times 10^{-4}$	304	0,25

Na Figura 32 estão mostrados os chamados caminhos térmicos durante a solidificação dos quatro experimentos onde as curvas de resfriamento foram medidas. O caminho térmico é uma curva que mostra como a velocidade da isoterma *liquidus*, que no crescimento colunar representa aproximadamente a velocidade de avanço da frente colunar, varia em função do gradiente térmico nesta isoterma. Este caminho foi traçado com base nos parâmetros térmicos apresentados anteriormente.

Como já havia sido observado anteriormente, os caminhos térmicos de todos estes ensaios foram muito semelhantes, reforçando a hipótese de igualdade das condições térmicas em todos os experimentos. A posição da isoterma *liquidus* em relação à base do lingote também está indicada nos pontos do caminho térmico. Conforme a isoterma *liquidus* avança, o seu gradiente térmico sempre diminui, porém a sua velocidade passa a aumentar após decrescer.

O mesmo tipo de caminho foi construído para os experimentos de Gandin (GANDIN, 2000a) para as ligas Al-3%Si e Al-7%Si, ambas sem adição de inoculante. Os valores de velocidade da isoterma *liquidus* e de gradiente térmico na sua posição estão todos dentro de uma mesma ordem de grandeza. Porém as velocidades medidas por Gandin (GANDIN, 2000a) são um pouco menores do que as observadas no presente trabalho, provavelmente devido a condições de extração de calor menos severas. Além disso, no caminho térmico de Gandin (GANDIN, 2000a) para a liga Al-7%Si, a velocidade da isoterma sempre aumenta no decorrer do ensaio.

Figura 32. Caminhos térmicos de solidificação obtidos nos quatro experimentos onde as curvas de resfriamento foram medidas: liga nominal Al-3%Si sem e com adição de 0,01%Ti e liga nominal Al-7%Si sem e com adição de 0,12%Ti. Estão mostrados ainda os caminhos térmicos obtidos experimentalmente por Gandin (GANDIN, 2000a) para as ligas Al-3%Si e Al-7%Si sem adição de inoculante. Cada ponto do caminho térmico corresponde a uma distância da isoterma *liquidus* em relação à base do lingote. O ponto mais à direita indica a posição 0 mm, ou seja, exatamente na base, sendo que cada ponto subsequente indica uma posição 20 mm acima do ponto anterior.

5.4 Mapa de Previsão Macroestrutural

Nesta seção serão apresentados mapas de predominância de crescimento construídos a partir do modelo de Hunt (HUNT, 1984), como descrito no item 4.7, para as situações experimentais do presente trabalho. Os mapas indicam, em condições de estado estacionário, se o crescimento colunar, misto ou equiaxial deve prevalecer.

Na construção dos mapas, as Eqs. [4-5] e [4-6] foram utilizadas para traçar as linhas divisórias entre as regiões de crescimento. Como sugerido por (HUNT, 1984), a linha divisória entre as regiões de crescimento equiaxial e misto foi obtida

utilizando-se a fração de bloqueio $\phi = 0,49$, enquanto a divisão entre as regiões mista e colunar foi construída com a fração $\phi = 0,0066$.

A densidade de número de grãos equiaxiais (n) necessária para a construção do mapa foi calculada a partir do tamanho de grão equiaxial médio ($\bar{d}$) medido na região equiaxial acima da CET, como apresentado na Tabela 4. O valor de n foi calculado então através da equação abaixo (GREER et al., 2000):

$$n = \frac{0,5}{\bar{d}^3} \quad [5-1]$$

Nos mapas apresentados, foram sobrepostos os caminhos térmicos construídos para os ensaios onde as curvas de resfriamento foram medidas. Nos experimentos onde as curvas de resfriamento não foram obtidas, foram utilizados os caminhos térmicos disponíveis, como mencionado anteriormente. Nos casos onde a macroestrutura apresentou grãos colunares, o caminho correspondente ao caso da liga sem adição de inoculante foi utilizado. Nos casos onde a macroestrutura foi completamente equiaxial, o caminho térmico correspondente à liga com adição de inoculante foi utilizado.

Ao lado de cada mapa também está apresentada a macroestrutura relativa ao ensaio correspondente, indicando as posições dos termopares, que correspondem às posições da isoterma *liquidus* indicadas no mapa. Desta forma é possível verificar o tipo de grão que estava crescendo no momento em que a isoterma *liquidus* estava nesta região. Nos ensaios onde as curvas de resfriamento não foram obtidas, indicou-se a posição dos termopares do ensaio no qual o caminho térmico adotado foi obtido. Nos casos onde existe uma região de CET, as extremidades desta região foram indicadas como CET_{MAX} e CET_{MIN} ao longo do caminho térmico, na combinação de valores gradiente de temperatura e velocidade correspondente à sua posição.

Os mapas relativos aos ensaios com Al-3%Si estão apresentados na seqüência crescente de quantidade de inoculante na Figura 33 à Figura 39. No entanto, será inicialmente examinado o mapa relativo ao caso com 0,008%Ti (Figura 37). A macroestrutura correspondente a este ensaio mostra uma região mista de

grãos colunares e equiaxiais que se estende da base do lingote até uma distância de aproximadamente 90 mm. Como mostrado na Tabela 4, a densidade de número de grãos equiaxiais foi $n = 3,4 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$, uma ordem de grandeza acima do valor obtido para o caso sem adição de inoculante, $n = 1,7 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$. Desta forma, pode-se concluir que a quantidade de substratos nativos do líquido é desprezível em comparação a quantidade de substratos inoculantes adicionados. Logo, na construção dos mapas para este ensaio e para os ensaios com maior teor de inoculante adotou-se um super-resfriamento para nucleação nulo ($\Delta T_N = 0K$), que é recomendado para as partículas inoculantes advindas da liga Al-3%Ti-1%B.

A macroestrutura apresentada Figura 37 não concordou completamente com o mapa de crescimento correspondente. A posição CET_{Min} , que corresponde à base do lingote, está localizada dentro da região de crescimento misto do mapa, o que está consistente com a macroestrutura. No entanto, a posição CET_{Max} não coincide com a linha divisória para a fração de bloqueio de Hunt (HUNT, 1984) de $\phi = 0,49$, mostrando que a parte superior da região mista da macroestrutura está localizada no interior da região colunar do mapa para esta fração.

Logo, como o super-resfriamento para a nucleação é conhecido ($\Delta T_N = 0K$) neste experimento, foi possível definir uma nova fração de bloqueio $\phi = 0,87$ que explica este resultado experimental. Para esta fração, o topo da região da CET observada na macroestrutura coincide exatamente com a linha divisória do mapa. Será investigado se esta fração está consistente com as outras macroestruturas apresentadas.

Note que a existência da zona mista de grãos colunares e equiaxiais foi prevista no modelo de Hunt (HUNT, 1984), mas não se apresentaram evidências experimentais suficientes na literatura que mostrassem a existência desta zona na macroestrutura.

Outra tentativa de ajuste está mostrada na Figura 38. Neste caso, a fração de bloqueio de Hunt ($\phi = 0,49$) foi mantida e ajustou-se a densidade de número de grãos de $3,4 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ para $8,8 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$, correspondendo a uma alteração de tamanho de grão de $1,1 \pm 0,1 \text{ mm}$ (medido experimentalmente) para 3,8 mm. Em um teste estatístico de hipótese com 95% de confiança, mostra-se que a falta de ajuste

para a fração de bloqueio de Hunt não pode ser explicada por imprecisões na medida de tamanho de grão.

O mapa de crescimento para o ensaio com Al-3%Si sem adição de inoculante está mostrado na Figura 33. A macroestrutura mostra grãos colunares estendendo-se pouco acima de 101 *mm* em relação à base. Acima desta posição, os substratos para nucleação nativos do líquido promoveram a nucleação de grãos equiaxiais, resultando inicialmente em uma região mista colunar-equiaxial e, posteriormente, em uma região completamente equiaxial.

Os substratos nativos do líquido apresentam um super-resfriamento para nucleação que não é desprezível e, portanto, não pode ser considerado nulo, como no experimento discutido anteriormente. Desta forma, encontrou-se um super-resfriamento onde todo o caminho térmico mostrado (até a posição de 101 *mm*) estava na região colunar para a fração de bloqueio de Hunt (0,49). Este super-resfriamento foi de $\Delta T_N = 2,8K$, que está consistente com a curva de resfriamento apresentada na Figura 22 para região equiaxial. Esta curva mostra uma temperatura mínima de recalescência pelo menos 4K abaixo da temperatura *liquidus* da liga. Este valor também está próximo de 2,4K, obtido por Martorano et al. (MARTORANO et al., 2003) para a mesma liga.

Admitindo que a idéia do modelo de Hunt (HUNT, 1984) esteja correta, deve existir apenas uma fração em que os grãos equiaxiais bloqueiam completamente os grãos colunares. Portanto, a fração $\phi = 0,87$ encontrada anteriormente, deve ser válida neste caso sem inoculante também. A Figura 34 mostra o mapa para esta nova fração. Pode-se observar que o super-resfriamento para nucleação que mantém o caminho térmico completamente na região colunar é o mesmo tanto para a fração de Hunt como para a nova fração. Portanto, a fração $\phi = 0,87$ está consistente também com esta macroestrutura.

A Figura 35 e Figura 36 apresentam mapas de crescimento da liga Al-3%Si com 0,006%Ti. Duas diferenças principais ocorreram na macroestrutura em comparação ao caso sem inoculante: decréscimo do tamanho dos grãos colunares e surgimento de grãos equiaxiais no interior da região colunar, resultando em uma região mista. A densidade de substratos aumentou de $1,74 \times 10^7$ para $1,1 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$.

Apesar da variação de uma ordem de grandeza na quantidade de substratos, decidiu-se separar as quantidades de substratos nativos. A quantidade de substratos adicionados seria então $9,3 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ ($= 1,1 \times 10^8 - 1,74 \times 10^7$). Os mapas foram construídos para a densidade nativa com super-resfriamento $2,6K$ e para a densidade adicionada com super-resfriamento nulo.

A Figura 35 mostra o mapa para fração de bloqueio de Hunt. Supondo que os substratos nativos estejam em quantidade desprezível frente aos substratos adicionados ($n = 9,26 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$), a fração de Hunt indica que a região mista deveria terminar entre as posições 59 e 80 *mm*. Porém, a macroestrutura mostra que esta região termina entre 80 e 101 *mm*. No entanto, o mapa da Figura 36, construído para a fração $\phi = 0,87$ obtida anteriormente, está consistente com esta observação experimental, ou seja, a interface entre a região mista e equiaxial está localizada sobre a linha divisória do mapa.

Finalmente, o mapa para o ensaio da liga Al-3%Si contendo 0,01%Ti está mostrado na Figura 39. O aumento no teor de inoculante transformou a estrutura em completamente equiaxial, sem a existência de zona mista e causou uma diminuição notável no tamanho de grão. Neste caso, como a densidade de substratos inoculantes ($n = 2,0 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$) é 3 ordens de grandeza maior que a densidade de substratos nativos do líquido ($n = 1,7 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$), um super-resfriamento para nucleação nulo foi utilizado para a construção do mapa de crescimento. Nota-se que o caminho térmico localiza-se completamente no interior da região equiaxial tanto para a fração de bloqueio de Hunt (0,49) como para a fração ajustada anteriormente (0,87). Logo, este mapa está consistente com a macroestrutura observada, que foi completamente equiaxial.

Desta forma, observa-se que uma fração de bloqueio completo dos grãos colunares de $\phi = 0,87$ e de bloqueio parcial igual $\phi = 0,0066$, bem como um super-resfriamento para nucleação nulo para os casos com adição de inoculante e super-resfriamento de $2,6K$ para o caso sem adição estão consistentes com todas as macroestruturas, caminhos térmicos e mapas de crescimento apresentados para a liga

Al-3%Si.

Figura 33. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,74 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de $3,1 \text{ mm}$. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Figura 34. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,74 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 3,1 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,87$ foi utilizada.

Figura 35. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,006%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial de 1,6 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Figura 36. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,006%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial de 1,6 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,87$ foi utilizada.

Figura 37. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,008%Ti e com uma densidade de substratos $n = 3,37 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 1,1 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,87$ foi utilizada.

Figura 38. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,008%Ti. Duas densidades de substratos foram utilizadas, a saber, $n = 3,4 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$ e $n = 8,8 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, correspondendo a tamanhos de grão equiaxial de 1,1 mm e 3,8 mm, respectivamente. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Figura 39. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-3%Si com adição de 0,01%Ti e com uma densidade de substratos $n = 8,32 \times 10^{10} \text{m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 0,1 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Os mapas relativos aos ensaios com Al-7%Si serão discutidos a seguir e estão apresentados na seqüência crescente de quantidade de inoculante na Figura 40 à Figura 47. De forma geral observa-se um comportamento completamente análogo ao dos ensaios com Al-3%Si, com uma diferença importante: os teores de adição de inoculante para obtenção de macroestruturas correspondentes nos ensaios da liga Al-7%Si são maiores.

Uma seqüência de discussão semelhante à dos ensaios com Al-3%Si será apresentada. Inicialmente, determinou-se uma fração de bloqueio completo dos grãos colunares a partir de uma macroestrutura que apresenta a CET e onde a densidade de substratos adicionados foi pelo menos uma ordem de grandeza maior do que a densidade de substratos nativos ($1,17 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$), permitindo adotar um super-resfriamento para nucleação nulo. A Figura 44 mostra o mapa para o ensaio com 0,05%Ti, onde a densidade de substratos foi de $8,7 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$, aproximadamente uma ordem de grandeza maior que a quantidade de substratos nativos. Apesar de não estar muito claro na macroestrutura, alguns grãos colunares aparecem até a posição indicada como CET_{Max}.

O mapa de crescimento com a fração de bloqueio de Hunt (0,89) novamente não está consistente com caminho térmico, pois indica uma estrutura completamente equiaxial (Figura 44). Por outro lado, uma fração de bloqueio ajustada de $\phi = 0,92$ indica o comportamento observado na macroestrutura, ou seja, a posição CET_{Max} do caminho térmico está na linha divisória entre a região mista e a equiaxial.

Outra tentativa de ajuste está mostrada na Figura 45. Neste caso, a fração de bloqueio de Hunt ($\phi = 0,49$) foi mantida e ajustou-se a densidade de número de grãos de $8,7 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ para $1,70 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, correspondendo a uma alteração de tamanho de grão de $1,8 \pm 0,2 \text{ mm}$ (medido experimentalmente) para $6,7 \text{ mm}$.

Novamente, mostra-se que esta variação não poderia ser causada por um erro experimental na medida de tamanho de grão; portanto, a fração de bloqueio de Hunt não explica a macroestrutura obtida.

Os mapas de crescimento para o ensaio com Al-7%Si sem adição de inoculante estão mostrados na Figura 40, para a fração de bloqueio de Hunt, e na Figura 41 para a fração de bloqueio ajustada (0,92). Um super-resfriamento de 6K foi necessário para que os caminhos térmicos ficassem completamente na região colunar dos dois mapas. Portanto, tanto a fração de Hunt como a fração ajustada estão consistentes com as macroestruturas observadas.

O super-resfriamento de 6K para a nucleação de grãos equiaxiais está consistente com a temperatura mínima da recalescência observada na curva de resfriamento para o termopar posicionado a 120 mm da base (Figura 24). Esta temperatura mínima está aproximadamente 7,5K abaixo da temperatura *liquidus*. Este valor também está próximo de 6,2K obtido por Martorano et al. (MARTORANO et al., 2003) para uma liga de mesma composição.

A Figura 42 e Figura 43 apresentam mapas de crescimento da liga Al-7%Si com 0,029%Ti. Como no caso da liga Al-3%Si, duas diferenças principais ocorreram na macroestrutura em comparação ao caso sem inoculante: decréscimo do tamanho dos grãos colunares e surgimento de grãos equiaxiais no interior da região colunar, resultando em uma região mista. A densidade de substratos aumentou de $1,2 \times 10^7$ para $6,9 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$. A variação de densidade foi grande, mas não atingiu uma ordem de grandeza, portanto, decidiu-se separar as quantidades de substratos nativos e adicionados. A quantidade de substratos adicionados seria então $5,7 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ ($=6,9 \times 10^7 - 1,2 \times 10^7$). Os mapas foram construídos para a densidade de substratos nativos com super-resfriamento de 6K e para a densidade adicionada com super-resfriamento nulo.

Considerando-se apenas as curvas para os substratos adicionados, nota-se que o mapa da Figura 42, construído para a fração de Hunt (0,49), não está consistente com a macroestrutura, pois indica uma passagem da região mista para a completamente equiaxial na posição 42 *mm*. A macroestrutura mostra que esta mudança ocorreu em 102 *mm*. No entanto, o mapa da Figura 43, construído para a fração ajustada de 0,92, está mais consistente com a macroestrutura, já que a passagem para a região equiaxial ocorre em aproximadamente 90 *mm*.

Os mapas para os ensaios da liga Al-7%Si contendo 0,075%Ti e 0,12%Ti estão apresentados, respectivamente, na Figura 46 e Figura 47. No caso da adição de 0,075%Ti (Figura 46), nota-se que fração de Hunt (0,49) prevê corretamente a macroestrutura completamente equiaxial, enquanto a fração ajustada de 0,92 indica uma zona mista que se estenderia entre a base e a posição 39 *mm*. Já no caso do ensaio com 0,12%Ti (Figura 47), as duas frações prevêm corretamente a macroestrutura completamente equiaxial.

Desta forma, observa-se que uma fração equiaxial que causa o bloqueio completo dos grãos colunares igual a $\phi = 0,92$ e de bloqueio parcial igual a $\phi = 0,0066$, bem como um super-resfriamento para nucleação nulo para os casos com adição de inoculante e super-resfriamento de 6K para o caso sem adição estão consistentes com todas as macroestruturas, caminhos térmicos e mapas de crescimento apresentados para a liga Al-7%Si, exceto para o ensaio com uma adição de 0,075%Ti (Figura 46).

Figura 40. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,17 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 3,5 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Figura 41. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si sem adição de inoculante e com uma densidade de substratos $n = 1,17 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 3,5 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,92$ foi utilizada.

Figura 42. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,029%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial de 1,9 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Figura 43. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,029%Ti utilizando duas densidades de substratos, n_1 e n_2 e um tamanho de grão equiaxial de 1,9 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,92$ foi utilizada.

Figura 44. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,05%Ti e com uma densidade de substratos $n = 8,65 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 1,8 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura. Uma fração de bloqueio ajustada $\phi = 0,92$ foi utilizada.

Figura 45. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,05%Ti. Duas densidades de substratos foram utilizadas, a saber, $n = 8,65 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ e $n = 1,70 \times 10^6 \text{ m}^{-3}$, correspondendo a tamanhos de grão equiaxial de 1,8 mm e 6,6 mm, respectivamente. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Figura 46. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,075%Ti e com uma densidade de substratos $n = 2,60 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 0,6 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

Figura 47. Mapa de previsão de crescimento para a liga Al-7%Si com adição de 0,12%Ti e com uma densidade de substratos $n = 2,60 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$ e tamanho de grão equiaxial de 0,6 mm. O caminho térmico correspondente ao ensaio foi sobreposto ao mapa e as posições da isoterma liquidus (em relação à base do lingote) estão indicadas por pontos que coincidem com as posições dos termopares apresentados na macroestrutura.

6 CONCLUSÕES

A série de resultados obtidos no presente trabalho possibilitou a formulação das seguintes conclusões:

- 1) As adições de inoculante no teor de 0,011%Ti à liga binária Al-3%Si e no teor de 0,12%Ti à liga binária Al-7%Si alteram muito pouco as curvas de resfriamento, os parâmetros térmicos (velocidade da isoterma *liquidus*, gradiente térmico na posição desta isoterma e taxa de resfriamento durante a solidificação) e o caminho térmico obtidos durante a solidificação direcional.
- 2) A principal alteração das curvas de resfriamento com a adição de inoculante está na aparente eliminação da recalescência ou no aumento da temperatura onde esta recalescência ocorre.
- 3) Nos ensaios de solidificação direcional das ligas Al-3%Si e Al-7%Si com ou sem a adição de inoculante, observa-se que os grãos colunares são completamente bloqueados quando a isoterma *liquidus* apresenta uma velocidade na faixa de 5×10^{-4} a $12 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$.
- 4) Nos ensaios de solidificação direcional com ou sem a adição de inoculante, observa-se que os grãos colunares são completamente bloqueados quando a taxa de resfriamento é de aproximadamente $0,42 \text{ K s}^{-1}$ para a liga Al-3%Si e $0,2 \text{ K s}^{-1}$ para a liga Al-7%Si.
- 5) A transição colunar-equiaxial não aparece de forma abrupta nas macroestruturas obtidas no presente trabalho, existindo sempre uma região de transição, onde grãos colunares e equiaxiais estão presentes.
- 6) Um aumento na quantidade de inoculante adicionado às ligas Al-3%Si e Al-7%Si não altera significativamente o comprimento dos grãos colunares, mas

causa o aparecimento de grãos equiaxiais entre estes grãos, resultando em uma zona mista que se estende por toda a antiga região colunar.

- 7) O surgimento da zona mista de grãos na liga Al-3%Si ocorre para adições de inoculante no teor de 0,002%Ti ou acima, enquanto que para as ligas Al-7%Si a zona mista aparece em teores a partir de 0,029%Ti.
- 8) Adições de inoculante em teores superiores a 0,011%Ti para a liga Al-3%Si e superiores a 0,075% para a liga Al-7%Si produzem macroestruturas compostas completamente de grãos equiaxiais, que geralmente apresentam tamanho médio menor junto à base de extração de calor e tamanho maior junto ao topo do lingote.
- 9) A sobreposição do caminho térmico (obtido através das curvas de resfriamento) ao mapa de predominância de crescimento proposto por Hunt (HUNT, 1984) permite a previsão do aparecimento das regiões de crescimento colunar, misto e equiaxial desde que a fração equiaxial de 0,49 proposta por Hunt para o bloqueio completo dos grãos colunares seja substituída pelos valores 0,87 (Al-3%Si) ou 0,92 (Al-7%Si).

7 REFERÊNCIAS

- ARES, A.E.; GUEIJMAN, S.F.; CARAM, R.; SCHVEZOV, C.E. **Analysis of solidification parameters during solidification of lead and aluminum base alloys**. Journal of Crystal Growth, v. 275, n. 1-2, p. e319-e327, 2005.
- ASM-HANDBOOK, 10th ed., v. 15, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1998.
- BISCUOLA, V.B.; MARTORANO, M.A. **Mechanical blocking mechanism for the columnar to equiaxed transition**. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 39A, n. 12, p. 2885-2895, 2008.
- BOCCALINI JUNIOR, M. **Aspectos macro e microestruturais de ligas cu - zn binárias brutas de fundição**. SÃO PAULO, 1989. 99 p. Tese (mestrado), Universidade de São Paulo.
- BRAMFITT, B.L. **Effect of carbide and nitride additions on heterogeneous nucleation behavior of liquid iron**. Metallurgical Transactions, v. 1, n. 7, p. 1987-1995, 1970.
- CAMPOS, F. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas** São Paulo, Editora da universidade de São Paulo, 1978.
- CHALMERS, B. **The structure of ingots**. Journal Australian Institute of Metals, v. 8, n. 3, p. 255-263, 1963.
- CHALMERS, B. **Principles of solidification**. New York, Wiley, 1964.
- DOHERTY, R.D.; COOPER, D.P.; BRADBURY, M.H.; HONEY, F.J. **On the columnar to equiaxed transition in small ingots** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 8A, n. March, p. 397-402, 1977.
- FLEMINGS, M.C. **Solidification processing**. New York, McGraw-Hill, 1974.
- FLEMINGS, M.C.; BARONE, S.Z.; URAM, S.Z.; TAYLOR, H.F. **Solidification of steel castings and ingots**. Transactions AFS, v. 1, n. 1, p. 422-434, 1961.
- FLOOD, S.C.; HUNT, J.D. **Columnar and equiaxed growth .2. Equiaxed growth ahead of a columnar front**. Journal of Crystal Growth, v. 82, n. 3, p. 552-560, 1987.
- FLOOD, S.C.; HUNT, J.D. **Colunar to equiaxed transition**. ASM Handbook, v. 15, n. p. 130-136, 1998.
- GANDIN, C.A. **Experimental study of the transition from constrained to unconstrained growth during directional solidification**. ISIJ International, v. 40, n. 10, p. 971-979, 2000a.

- GANDIN, C.A. **From constrained to unconstrained growth during directional solidification.** Acta Materialia, v. 48, n. 10, p. 2483-2501, 2000b.
- GANDIN, C.A.; RAPPAZ, M. **A 3d cellular automaton algorithm for the prediction of dendritic grain growth.** Acta Materialia, v. 45, n. 5, p. 2187-2195, 1997.
- GREER, A.L.; BUNN, A.M.; TRONCHE, A.; EVANS, P.V.; BRISTOW, D.J. **Modelling of inoculation of metallic melts: Application to grain refinement of aluminium by al-ti-b.** Acta Materialia, v. 48, n. 11, p. 2823-2835, 2000.
- GRIFFITHS, W.D.; MCCARTNEY, D.G. **Macrostructural development in aluminum-alloys solidified vertically downwards.** Materials Science and Engineering A, v. 173, n. 1-2, p. 123-127, 1993.
- HUNT, J.D. **Steady-state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic.** Materials Science and Engineering, v. 65, n. 1, p. 75-83, 1984.
- JACKSON, K.A.; HUNT, J.D.; UHLMANN, D.R.; SEWARD, T.P. **On origin of equiaxed zone in castings.** Transactions of the Metallurgical Society of AIME, v. 236, n. 2, p. 149-158, 1966.
- JUNG, H.; MANGELINCK-NOEL, N.; NGUYEN-THI, H.; BERGEON, N.; BILLIA, B.; BUFFET, A.; REINHART, G.; SCHENK, T.; BARUCHEL, J. **Fragmentation in an al-7 wt-%si alloy studied in real time by x-ray synchrotron techniques.** International Journal of Cast Metals Research, v. 22, n. 1-4, p. 208-211, 2009a.
- JUNG, H.; MANGELINCK-NOËL, N.; NGUYEN-THI, H.; BILLIA, B. **Columnar to equiaxed transition during directional solidification in refined al-based alloys.** Journal of Alloys and Compounds, v. In Press, Corrected Proof, n. p. 2009b.
- KORI, S.A.; MURTY, B.S.; CHAKRABORTY, M. **Development of an efficient grain refiner for al-7si alloy and its modification with strontium.** Materials Science and Engineering A, v. 283, n. 1-2, p. 94-104, 2000.
- KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of solidification.** 3rd Aedermannsdorf, Trans Tech Publications, 1989.
- LEE, Y.C.; DAHLE, A.K.; STJOHN, D.H.; HUTT, J.E.C. **The effect of grain refinement and silicon content on grain formation in hypoeutectic al-si alloys.** Materials Science and Engineering A, v. 259, n. 1, p. 43-52, 1999.
- LIPTON, J.; GLICKSMAN, M.E.; KURZ, W. **Dendritic growth into undercooled alloy metals.** Materials Science and Engineering, v. 65, n. 1, p. 57-63, 1984.
- MAHAPATRA, R.B.; WEINBERG, F. **The columnar to equiaxed transition in tin-lead alloys.** Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, v. 18, n. 2, p. 425-432, 1987.
- MARTORANO, M.A.; BECKERMANN, C.; GANDIN, C.A. **A solutal interaction mechanism for the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification.** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 34A, n. 8, p. 1657-1674, 2003.

- MARTORANO, M.A.; CAPOCCHI, J.D.T. **Dendrite structure control in directionally solidified bronze castings**. International Journal of Cast Metals Research, v. 13, n. 1, p. 49-57, 2000.
- MURTY, B.S.; KORI, S.A.; CHAKRABORTY, M. **Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying**. International Materials Reviews, v. 47, n. 1, p. 3-29, 2002.
- OHNO, A. **The solidification of metals**. Tokyo, Chijin Shokan Co. Ltd., 1976.
- OHNO, A.; MOTEGI, T.; SODA, H. **Origin of equiaxed crystals in castings**. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, v. 11, n. 1, p. 18-8, 1971.
- PEREPEZKO, J.H. **Nucleation kinetics**. ASM HANDBOOK, v. 15, n. p. 102-108, 1998.
- PERES, M.D.; SIQUEIRA, C.A.; GARCIA, A. **Macrostructural and microstructural development in al-si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions**. Journal of Alloys and Compounds, v. 381, n. 1-2, p. 168-181, 2004.
- PRATES, M.; BILONI, H. **Variables affecting nature of chill zone**. Metallurgical Transactions, v. 3, n. 6, p. 1501-1510, 1972.
- ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. 2nd New York, McGraw-Hill, 1983.
- SCHAFFER, P.L.; DAHLE, A.K. **Settling behaviour of different grain refiners in aluminium**. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 413, n. p. 373-378, 2005.
- SIQUEIRA, C.A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. **Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition**. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 33, n. 7, p. 2107-2118, 2002.
- SIQUEIRA, C.A.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. **The columnar to equiaxed transition during solidification of sn-pb alloys**. Journal of Alloys and Compounds, v. 351, n. 1-2, p. 126-134, 2003.
- SMALLMAN, R.E.; NGAN, A.H.W. Advanced alloys. In: eds. Physical metallurgy and advanced materials engineering (seventh edition), Oxford: Butterworth-Heinemann; 2007. p. 447-480.
- SOUTHIN, R.T. **Nucleation of equiaxed zone in cast metals**. Transactions of the Metallurgical Society of Aime, v. 239, n. 2, p. 220-225, 1967.
- SPITTLE, J.A. **Columnar to equiaxed grain transition in as solidified alloys**. International Materials Reviews, v. 51, n. 4, p. 247-269, 2006a.
- SPITTLE, J.A. **Grain refinement in shape casting of aluminium alloys**. International Journal of Cast Metals Research, v. 19, n. 4, p. 210-222, 2006b.
- STURZ, L.; DREVERMANN, A.; PICKMANN, C.; ZIMMERMANN, G. **Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary al alloys**. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, v. 413, n. p. 379-383, 2005a.

- STURZ, L.; DREVERMANN, A.; PICKMANN, C.; ZIMMERMANN, G. **Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary al alloys.** Materials Science and Engineering A, v. 413, n. p. 379-383, 2005b.
- TARSHIS, L.A.; WALKER, J.L.; RUTTER, J.W. **Experiments on the solidification structure of alloy castings.** Metallurgical Transactions, v. 2, n. 1, p. 2589-2597, 1971.
- TILLER, W.A.; JACKSON, K.A.; RUTTER, J.W.; CHALMERS, B. **The redistribution of solute atoms during the solidification of metals.** Acta Metallurgica, v. 1, n. 4, p. 428-437, 1953.
- WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. **Prediction of columnar to equiaxed transition during diffusion-controlled dendritic alloy solidification.** Metallurgical and Materials Transactions A, v. 25, n. 5, p. 1081-1093, 1994.
- WINEGARD, W.C.; CHALMERS, B. **Supercooling and dendritic freezing in alloys.** Transactions of the American Society for Metals, v. 46, n. p. 1214-1224, 1954.
- ZIV, I.; WEINBERG, F. **The columnar-to-equiaxed transition in al 3 pct cu.** Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, v. 20, n. 5, p. 731-734, 1989.