



Universidade Federal da Paraíba - UFPB

Centro de Tecnologia – CT

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Mestrado

**CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS TÉRMICOS E ESTRUTURAIS NA
SOLIDIFICAÇÃO TRANSITÓRIA DE LIGAS HIPOMONOTÉTICAS DO
SISTEMA AL-BI-CU**

Por

DANUSA ARAÚJO DE MOURA

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre.*

DANUSA ARAÚJO DE MOURA

**CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS TÉRMICOS E
ESTRUTURAIS NA SOLIDIFICAÇÃO TRANSITÓRIA DE LIGAS
HIPOMONOTÉTICAS DO SISTEMA AL-BI-CU**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em engenharia mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Danielle Guedes de Lima Cavalcante
Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Alves de Siqueira Filho

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M929c Moura, Danusa Araújo de.

Correlação entre parâmetros térmicos e estruturais na solidificação transitória de ligas hipomonotéticas do sistema Al-Bi-Cu / Danusa Araújo de Moura. - João Pessoa, 2020.

124 f. : il.

Orientação: Danielle Guedes de Lima Cavalcante.

Coorientação: Cláudio Alves de Siqueira Filho.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Solidificação Direcional Transiente. 2. Análise Térmica. 3. Microestrutura. 4. Liga Ternária. I. Cavalcante, Danielle Guedes de Lima. II. Filho, Cláudio Alves de Siqueira. III. Título.

UFPB/BC

**CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS TÉRMICOS E
ESTRUTURAIS NA SOLIDIFICAÇÃO TRANSITÓRIA DE
LIGAS HIPOMONOTÉTICA DO SISTEMA AL-BI-CU**

por

DANUSA ARAÚJO DE MOURA

Dissertação aprovada em 10 de fevereiro de 2020

Danielle Guedes de Lima Cavalcante
Profa. Dra. DANIELLE GUEDES DE LIMA CAVALCANTE
Orientadora – UFPB

Claudio Alves de Siqueira Filho
Prof. Dr. CLAUDIO ALVES DE SIQUEIRA FILHO
Coorientador - UFPB

Josinaldo Pereira Leite
Prof. Dr. JOSINALDO PEREIRA LEITE
Examinador Interno - UFPB

Jose Eduardo Spinelli
Prof. Dr. JOSE EDUARDO SPINELLI
Examinador Externo – UFSCAR

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida.

Aos meus pais,

Elimar Ferreira de Moura e Mônica Martins Araújo de Moura;

Aos meus irmãos,

Daniel Araújo de Moura e Danilo Araújo de Moura;

Ao meu namorado,

Thaffarel Pereira Guedes;

A minha família paterna e materna.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me dar forças, coragem e estímulo para nunca desistir dos meus objetivos e permitir que eu chegasse até aqui.

A minha base, Mônica e Elimar, que sempre foram pais maravilhosos, amorosos, companheiros e que sempre acreditaram em mim e me apoiaram em todas as minhas decisões.

Aos meus irmãos Danilo e Daniel por serem os melhores irmãos que Deus me concedeu. E por toda a minha família em geral que torcem para que eu alcance os meus objetivos.

Ao meu namorado, Thaffarel, por todo incentivo, amor e companheirismo.

Aos meus amigos pelo apoio, amizade e por toda a colaboração que tornaram esta caminhada mais fácil.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Cláudio Alves de Siqueira Filho e Prof^a. Dr^a. Danielle Guedes de Lima Cavalcante, pelo exemplo de profissional, pela paciência, dedicação e por todo o conhecimento compartilhado para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Crystopher Cardoso de Brito – UNESP, por toda colaboração na realização deste trabalho.

Aos amigos que fiz no Laboratório de Siderurgia – LASID, por toda ajuda e conhecimento compartilhado e por todo momento de descontração, em especial a Diego Ferreira por todo suporte e dedicação em todas as vezes que precisei.

Aos técnicos dos laboratórios do departamento de Engenharia de Materiais, principalmente a Herickson Santos por toda contribuição na parte experimental.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização desse momento.

À Capes pela concessão da bolsa de estudo.

CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS TÉRMICOS E ESTRUTURAIS NA SOLIDIFICAÇÃO TRANSITÓRIA DE LIGAS HIPOMONOTÉTICAS DO SISTEMA AL-BI-CU

RESUMO

As ligas de Alumínio apresentam significativo potencial de aplicação como material para mancais de deslizamento devido as suas características, principalmente seu baixo peso e possibilidade de composições com elementos de propriedades lubrificantes dispersos em sua matriz. De acordo com estudos realizados em ligas binárias (Al-Bi, Al-Pb e Al-In), os valores obtidos para resistências mecânicas são baixos, dessa forma, a adição de um terceiro elemento de liga é vista como positiva com o objetivo de elevar a capacidade de suportar carga desses materiais. O Cobre (Cu) é apontado como um elemento de liga que pode ser adicionado às ligas Al-Bi com o objetivo de melhorar o comportamento mecânico dessas ligas e também conferir ganhos nas propriedades tribológicas. São escassos os estudos que relacionam os parâmetros térmicos com a microestrutura/morfologia em ligas ternárias, principalmente em condições transitórias de extração de calor. O presente estudo objetiva contribuir para o desenvolvimento de correlação entre parâmetros térmicos e estruturais das ligas hipomonotéticas do sistema Al-Bi-Cu (Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu). Para o desenvolvimento do presente estudo, foi utilizado um dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente. Os parâmetros térmicos como velocidade de solidificação, taxa de resfriamento e gradiente térmico foram determinados experimentalmente por curvas de resfriamento adquiridas ao longo do comprimento do lingote e, em seguida, correlacionados com os parâmetros microestruturais: espaçamentos interfásicos e dendríticos secundários como também o diâmetro das partículas de bismuto. A partir dos resultados obtidos, nota-se que a presença do cobre promove a formação de uma microestrutura dendrítica e que os espaçamentos dendríticos secundários, os espaçamentos interfásicos e o diâmetro das partículas de bismuto aumentam em função do aumento da posição relativa metal/câmara refrigerada, o

que pode ser justificado pela variação tanto da taxa de resfriamento como do gradiente térmico.

Palavras-chave: Solidificação Direcional Transiente; Análise Térmica; Microestrutura; Liga Ternária.

Correlation Between Thermal and Structural Parameters in Transient Solidification of Hypomonotetics Alloys of the Al-Bi-Cu System

ABSTRACT

Aluminum alloys have significant application potential as a material for plain bearings due to their characteristics, mainly their low weight and the possibility of compositions with elements of lubricating properties dispersed in their matrix. According to studies carried out on binary alloys (Al-Bi, Al-Pb and Al-In), the values obtained for mechanical strengths are low, thus, the addition of a third alloy element is seen as positive in order to increase the load bearing capacity of these materials. Copper (Cu) is appointed as an alloying element that can be added to Al-Bi alloys in order to improve the mechanical behavior of these alloys and also provide gains in tribological properties. There are few studies that relate the thermal parameters with the microstructure/morphology in ternary alloys, mainly under transient conditions of heat extraction. The present study aims to contribute to the development of correlation between thermal and structural parameters of the hypomonotetic alloys of the Al-Bi-Cu system (Al-2%Bi-3%Cu and Al-2%Bi-5%Cu). For the development of the present study, a descending vertical unidirectional solidification device was used. The thermal parameters such as solidification speed, cooling rate and thermal gradient were determined experimentally by cooling curves acquired along the length of the ingot and, then, correlated with the microstructural parameters: interphasic and secondary dendritic spacing as well as the diameter of the particles of bismuth. From the results obtained, it is observed that the presence of copper promotes the formation of a dendritic microstructure and that the secondary dendritic spacing, the interphase spacing and the diameter of the bismuth particles increase as a function of the increase in the relative metal / refrigerated position, which can be justified by the variation of both the cooling rate and the thermal gradient.

Keywords: Transient Directional Solidification; Thermal analysis; Microstructure; Ternary League.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xvii
NOMENCLATURA	xviii
CAPÍTULO 1	20
1. INTRODUÇÃO	20
1.1. Considerações iniciais	20
1.2. Objetivos	22
1.3. Metas	22
CAPÍTULO 2	24
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Considerações iniciais	24
2.2 Parâmetros térmicos de solidificação	27
2.2.1 Velocidade de Deslocamento da Isotherma <i>Liquidus</i> (V_L)	27
2.2.2 Gradiente de Temperatura (G_L)	27
2.2.3 Taxa de Resfriamento (T)	29
2.2.4 Tempo Local de Solidificação (t_{SL})	30
2.3 Técnicas da Solidificação Unidirecional em Condições Transitórias	30
2.3.1 Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente	31
2.3.2 Solidificação Unidirecional Vertical Descendente	32
2.3.3 Solidificação Unidirecional Horizontal	34
2.4 Estruturas de Solidificação	35
2.4.1 Macroestrutura	35
2.4.2 Microestrutura de ligas eutélicas	39
2.4.3 Ligas Al-Cu	42
2.4.3 Microestrutura de ligas monotéticas	43
2.5 Espaçamentos microestruturais	47
2.6 Ligas Al-Bi e ligas ternárias do sistema Al-Bi	49

CAPÍTULO 3	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Equipamentos e acessórios utilizados para obtenção das ligas	54
3.2 Descrições do dispositivo de solidificação descendente	56
3.3 Acessórios e equipamentos para aquisição dos dados térmicos	59
3.4 Equipamentos e acessórios para as análises experimentais.....	59
3.5 Planejamento experimental	60
3.6 Obtenção das ligas.....	60
3.7 Determinação experimental das variáveis térmicas de solidificação	63
3.8 Procedimento para caracterizações Macro e Microestruturais	65
3.8.1 Procedimentos metalográficos para obtenção das macroestruturas	65
3.8.2 Procedimentos metalográficos para obtenção das microestruturas	66
CAPÍTULO 4.....	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 Variáveis Térmicas de Solidificação.....	69
4.1.1 Curvas de resfriamento.....	69
4.1.2 Determinação do tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i> , das velocidades, taxas de resfriamento e gradiente de temperatura	71
4.2 Macroestruturas das ligas	78
4.3 Microestruturas das ligas.....	80
4.3.1 Caracterização da microestrutura de solidificação e morfologia das fases.	80
4.3.2 Parâmetros microestruturais: Espaçamento interfásico (λ), diâmetro (d) e espaçamento dendrítico secundário (λ_2).	87
4.4. Correlação entre parâmetros térmicos (T e G_L) e microestruturais.....	93
CAPÍTULO 5	106
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
5.1 Conclusões	106
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** a) Elemento de referência representativo do sistema metal/molde; b) Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde. 25
- Figura 2.2.** Desenho esquemático mostrando um gráfico da velocidade em função da posição e os deslocamentos das isoterma *solidus* e *liquidus* ao longo de um elemento de volume L: T_L – isoterma *liquidus*; T_S – isoterma *solidus*. 27
- Figura 2.3.** Direção do gradiente de temperatura em uma dimensão. 28
- Figura 2.4.** Desenho esquemático do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição. 29
- Figura 2.5** - Desenho esquemático mostrando um gráfico dos deslocamentos das isoterma *solidus* e *liquidus* ao longo de um elemento de volume de comprimento L: T_L - isoterma *liquidus*; T_S - isoterma *solidus*. 30
- Figura 2.6.** Dispositivo de solidificação vertical ascendente: 1) rotâmetro; 2) chapa molde; 3) termopares; 4) computador; 5) registrador de temperaturas; 6) lingote; 7) lingoteira; 8) controle de temperatura; 9) resistências elétricas; 10) paredes de isolamento. 32
- Figura 2.7.** Dispositivo de Solidificação Unidirecional Descendente: (1) Aquisição de dados via computador e software de aquisição de dados; (2) Material refratário isolante (camada cerâmica); (3) Resistências elétricas (sistema de aquecimento); (4) Lingoteira bipartida; (5) Termosensores (termopares); (6) Registrador de dados térmicos; (7) Base extratora de calor (câmara de refrigeração); (8) Rotâmetro; (9) Metal líquido (10) Controlador de potência do forno. 33
- Figura 2.8.** Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal. 35
- Figura 2.9.** a) Lingote com transição macroestrutural e b) Representação esquemática das zonas macroestruturais. 36
- Figura 2.10.** Representação esquemática da zona colunar. 37
- Figura 2.11.** Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na

formação das estruturas de solidificação.	40
Figura 2.12. Evolução esquemática da transição celular/dendrítica/celular em função da velocidade de crescimento e da taxa de resfriamento; e microestruturas longitudinais típicas da liga Al-3%Mg-1%Si solidificadas direcionalmente em regimes permanentes e transiente.	41
Figura 2.13. Representação esquemática dos espaçamentos celulares (λ_C), espaçamentos dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3).	42
Figura 2.14. Diagrama parcial de fases em equilíbrio do sistema Al-Cu.	43
Figura 2.15. Representação esquemática de equilíbrio de fases com transformação monotética.	44
Figura 2.16. Transição da morfologia microestrutural de ligas que apresentam gap de imiscibilidade no estado líquido.	46
Figura 2.17. Diagrama de fases a) parcial e b) completo do sistema Al-Bi.	50
Figura 3.1. Fluxograma dos procedimentos experimentais.	53
Figura 3.2. a) Balança digital, b) Forno tipo Mufla, c) Cadinho de carbetto de silício.	55
Figura 3.3. Lingoteira e base utilizadas nos experimentos de solidificação vertical descendente.	55
Figura 3.4. Câmara de refrigeração utilizada nos experimentos de solidificação vertical descendente.	56
Figura 3.5. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente.	57
Figura 3.6. Posição dos termopares utilizados para monitoramento da solidificação.	58
Figura 3.7. Montagem do dispositivo utilizado para o experimento de solidificação unidirecional descendente.	58
Figura 3.8. a) Registrador de Temperatura, b) Termopares.	59
Figura 3.9. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas	64
Figura 3.10. Representação esquemática do lingote seccionado longitudinalmente.	65
Figura 3.11. Representação esquemática dos cortes transversais.	66
Figura 3.12. Esquema representativo dos métodos empregados para medição dos parâmetros microestruturais: (a) espaçamento interfásico, (b) diâmetro das partículas de Bi e (c) espaçamento dendrítico secundário.	68
Figura 4.1. Curvas experimentais de resfriamento correspondentes aos termopares	

- posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2%Bi-3%Cu, solidificada na forma vertical unidirecional descendente. 70
- Figura 4.2.** Curvas experimentais de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2%Bi-5%Cu, solidificada na forma vertical unidirecional descendente. 70
- Figura 4.3.** Tempo de passagem da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-3%Cu. 72
- Figura 4.4.** Tempo de passagem da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-5%Cu. 72
- Figura 4.5.** Tempo de passagem da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu. 73
- Figura 4.6.** Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-3%Cu. 74
- Figura 4.7.** Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-5%Cu. 75
- Figura 4.8.** Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu. 75
- Figura 4.9.** Gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-3%Cu 77
- Figura 4.10.** Gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-5%Cu. 77
- Figura 4.11.** Gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu. 78
- Figura 4.12.** Macroestruturas de solidificação das ligas (a) Al-2%Bi-3%Cu e (b) Al-2%Bi-5%Cu. 79
- Figura 4.13.** Diagrama de estabilidade Al-Bi, apresentando através dos símbolos cheios os resultados obtidos por Ratke e Muller e os símbolos abertos representados extraídos da literatura. 81
- Figura 4.14.** Microestruturas de solidificação da liga Al-2%Bi-3%Cu em diferentes posições a partir da interface metal/câmara refrigerada, evidenciado

partículas de bismuto (esquerda) e ramificações dendríticas secundárias (direita).	82
Figura 4.15. Microestruturas de solidificação da liga Al-2%Bi-5%Cu em diferentes posições a partir da interface metal/câmara refrigerada, evidenciado partículas de bismuto (esquerda) e ramificações dendríticas secundárias (direita).	83
Figura 4.16. Microestruturas de solidificação ao longo da seção longitudinal das ligas Al-2%Bi-3%Cu (a, b e c) e Al-2%Bi-5%Cu (d e e) em diferentes posições a partir da interface metal/câmara refrigerada, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	84
Figura 4.17. EDS das fases constituintes das ligas do sistema Al-Bi-Cu.	85
Figura 4.18. Map-scan da liga do sistema Al-Bi-Cu.	86
Figura 4.19. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	87
Figura 4.20. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	88
Figura 4.21. Espaçamentos interfásicos em função da posição para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	88
Figura 4.22. Diâmetro das partículas de bismuto em função da posição para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	89
Figura 4.23. Diâmetro das partículas de bismuto em função da posição para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	89
Figura 4.24. Diâmetro das partículas de bismuto em função da posição para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	90
Figura 4.25. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	90
Figura 4.26. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	91
Figura 4.27. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	91
Figura 4.28. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários em função da posição das ligas ternárias do sistema Al-Bi-Cu e ligas do sistema binário Al-Cu publicada na literatura.	92
Figura 4.29. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	94

Figura 4.30. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	94
Figura 4.31. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	95
Figura 4.32. Diâmetro das partículas de bismuto em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	95
Figura 4.33. Diâmetro das partículas de bismuto em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	96
Figura 4.34. Diâmetro das partículas de bismuto em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	96
Figura 4.35. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	97
Figura 4.36. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	97
Figura 4.37. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	98
Figura 4.38. Espaçamentos interfásicos em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	98
Figura 4.39. Espaçamentos interfásicos em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	99
Figura 4.40. Espaçamentos interfásicos em função do gradiente térmico para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	99
Figura 4.41. Diâmetro das partículas de bismuto em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	100
Figura 4.42. Diâmetro das partículas de bismuto em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	100
Figura 4.43. Diâmetro das partículas de bismuto em função do gradiente térmico para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	101
Figura 4.44. Espaçamento dendrítico secundário em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-3%Cu.	101
Figura 4.45. Espaçamento dendrítico secundário em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-5%Cu.	102
Figura 4.46. Espaçamento dendrítico secundário em função do gradiente térmico	

para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.	102
Figura 4.47. Comparação entre as leis experimentais das ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu com a liga Al-2%Bi-1%Sn publicada na literatura.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Ensaios realizados no dispositivo de solidificação descendente.	62
Tabela 4.1. Leis de crescimento experimental obtidas para espaçamento interfásico (λ), diâmetro da partícula de bismuto (d) e espaçamento dendrítico secundário (λ_2).	104

NOMENCLATURA

Letras Latinas

C	Constante	[m ³ /s]
C _o	Concentração de soluto	[% em peso]
d	Diâmetro	[m]
G _L	Gradiente térmico frente à isoterma <i>liquidus</i>	[k/m]
L ₁	Fase líquida	[adimensional]
L ₂	Fase líquida	[adimensional]
P	Posição	[m]
\dot{T}	Taxa de resfriamento	[K/s]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
t _S	Tempo de passagem da isoterma <i>solidus</i>	[s]
t _L	Tempo de passagem da isoterma <i>liquidus</i>	[s]
t _{SL}	Tempo local de solidificação	[s]
T _f	Temperatura de fusão	[K]
T _L	Temperatura da isoterma <i>liquidus</i>	[K]
T _v	Temperatura de vazamento	[°C]
V _L	Velocidade de avanço da isoterma <i>liquidus</i>	[m/s]

Letras Gregas

ΔT_v	Superaquecimento	[K]
α	Fase sólida	[adimensional]
λ	Espaçamento interfásico	[m]
λ_c	Espaçamento celular	[m]

λ_1	Espaçamento dendrítico primário	[m]
λ_2	Espaçamento dendrítico secundário	[m]
λ_3	Espaçamento dendrítico terciário	[m]
$\frac{\partial T}{\partial t}$	Taxa de resfriamento	K.s ⁻¹
$\frac{dP}{dt}$	Velocidade da isoterma <i>liquidus</i>	K.s ⁻¹

Subscritos

L	Líquido
SL	Sólido-Líquido

Abreviações

CFC	Cúbica de faces centrada
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
MO	Microscópio Ótico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SRC	Super-resfriamento constitucional

Siglas

ASM	<i>American Society for Metals</i>
UFPB	<i>Universidade Federal da Paraíba</i>

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

Um componente mecânico é normalmente fabricado tendo que atender um conjunto de requisitos de projeto, dessa forma, com o objetivo de atender às exigências operacionais e mercadológicas, estudos vem sendo desenvolvidos com o intuito de desenvolver novos materiais capazes de serem implantados em novas tecnologias e aperfeiçoar equipamentos e processos de fabricação. Neste contexto, as ligas de alumínio (Al) apresentam elevado potencial de aplicação como materiais para mancais de deslizamento devido a características como baixo peso e possibilidade de composições com elementos solutos de propriedades autolubrificantes. Dentre os elementos de solutos com propriedades autolubrificantes, destacam-se o chumbo (Pb), índio (In) e o bismuto (Bi), quando dispersos na matriz de alumínio apresentam-se tipicamente na forma de fibras ou glóbulos (Ratke et al., 1995, Wang e Wei, 2003).

Ligas Al-Bi com uma fase rica em bismuto dispersa na matriz rica em alumínio possuem promissoras aplicações na fabricação de componentes com aplicação tribológica. O bismuto apresenta baixo ponto de fusão, quando disperso na matriz reduz a dureza do material, mas, pode melhorar o desempenho em serviço frente ao desgaste abrasivo, uma vez que pode fluir facilmente em condições de deslizamento (Silva, 2008). A adição de elementos de liga, tais como silício, cobre e magnésio, são tidas como positiva a fim de reforçar a matriz de alumínio e melhorar a capacidade de suportar cargas desses materiais. Dessa forma, as perdas e ganhos oriundos da presença desses elementos resultam em condições favoráveis para o comportamento tribológico.

Os processos de fabricação empregados para a obtenção de componentes metálicos a partir do estado líquido possuem influência direta sobre a macro e microestrutura

resultante da liga metálica desenvolvida, uma vez que os parâmetros macro e microestruturais estão associados às condições térmicas impostas durante a transformação sólido/líquido. Assim, vários estudos vêm sendo realizados nas últimas décadas com o objetivo de estabelecer a influência dos diversos parâmetros térmicos e operacionais envolvidos no processo de solidificação sobre a estrutura resultante, buscando elevar as propriedades mecânicas e, conseqüentemente, o desempenho dos materiais solidificados (Gomes, 2012; Costa, 2016 A).

De acordo com Garcia (Garcia, 2001) as variáveis térmicas significativas para o controle da solidificação são: velocidade da solidificação ou velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L), gradiente térmico (G_L), taxas de resfriamento (\dot{T}), grau de super-resfriamento constitucional (SRC) e a concentração de soluto (C_0). Estas variáveis podem ser correlacionadas com a forma da microestrutura apresentada, descrita pela metalografia quantitativa, ótica e eletrônica.

Em condições transitórias de extração de calor, a velocidade de solidificação e o gradiente térmico são interdependentes, não podem ser controlados e variam continuamente ao longo do processo, dificultando a análise da evolução microestrutural que ocorre na grande maioria dos processos industriais que envolvem a solidificação. São escassos os estudos que analisam a formação e crescimento de estruturas celulares e dendríticas para condições transitórias de extração de calor (Perez, 2005). Sabe-se ainda que a morfologia dendrítica é a microestrutura mais prevalente em ligas metálicas e espaçamentos de braços dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3) são os principais parâmetros que caracterizam a microestrutura e o campo de microsegregação. No entanto, se essas ramificações de maior ordem estão presentes na microestrutura passam a ter papel fundamental no controle das propriedades mecânicas, sendo responsáveis pela efetiva distribuição das segundas fases ou partículas intermetálicas (Campbell, 2003). Dessa forma, os espaçamentos celulares, dendríticos ou interfásicos são parâmetros microestruturais importantes que afetam a segregação e as propriedades mecânicas.

Embora ligas do sistema Al-Bi tenham sido objetivo de alguns estudos, são praticamente inexistentes os estudos que correlacionem parâmetros macroestruturais e microestruturais com variáveis térmicas da solidificação transitória para ligas Al-Bi com adição de terceiros elementos. Portanto, o presente estudo visa contribuir para o entendimento das características morfológicas como também a relação de dependência

entre o arranjo microestrutural, a composição química e os parâmetros térmicos de processamento para as ligas hipomonotéticas do sistema Al-Bi-Cu. Para isso, um dispositivo de solidificação unidirecional foi utilizado, com configuração descendente para crescimento de estruturas de solidificação.

1.2. Objetivos

A existência de convecção no líquido causada tanto por gradiente de temperatura, quanto por gradientes de concentração pode influenciar no comportamento das variáveis térmicas de solidificação. É importante salientar a quase inexistência de trabalhos que avaliam a influência dos efeitos convectivos na solidificação em condições transitórias de fluxo de calor. Considerando a importância da previsão das estruturas de solidificação formada sob essas condições e a escassez quando se trata de sistemas ternários, o presente estudo tem como objetivo estudar a evolução microestrutural e estabelecer correlações entre microestrutura e parâmetros térmicos da solidificação para ligas do sistema Al-Bi-Cu, fixando o teor de bismuto em 2% e variando o teor de cobre: 3% e 5%.

1.3. Metas

Para o alcance dos objetivos propostos neste trabalho, as seguintes metas foram estabelecidas:

1. Revisão da literatura no que tange: as técnicas de solidificação unidirecional desenvolvidas para regimes transitório de fluxo de calor, formação de microestruturas de solidificação e parâmetros térmicos de controle da solidificação;

2. Obter as ligas ternárias Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu por meio de solidificação unidirecional vertical descendente em regime transiente de extração de calor;

3. Registrar a evolução de temperaturas durante a solidificação a partir de termopares distribuídos ao longo do comprimento dos lingotes, e determinar a evolução dos parâmetros térmicos de solidificação: taxa de resfriamento (\dot{T}); velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) e gradiente térmico (G_L);

4. Analisar a evolução da microestrutura de solidificação ao longo do comprimento dos lingotes unidirecionais e medir os espaçamentos interdendríticos e interfásicos e o diâmetro das partículas de bismuto das microestruturas das ligas avaliadas;

5. Correlacionar os parâmetros microestruturais (espaçamentos dendríticos secundários, espaçamentos interfásicos e diâmetro das partículas de bismuto) com os parâmetros térmicos de solidificação (\dot{T} e G_L) para as ligas analisadas e estabelecer leis experimentais de crescimento;

6. Analisar os efeitos dos teores de cobre, nos espaçamentos dendríticos secundários, espaçamentos interfásicos e diâmetro das partículas de bismuto.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Considerações iniciais

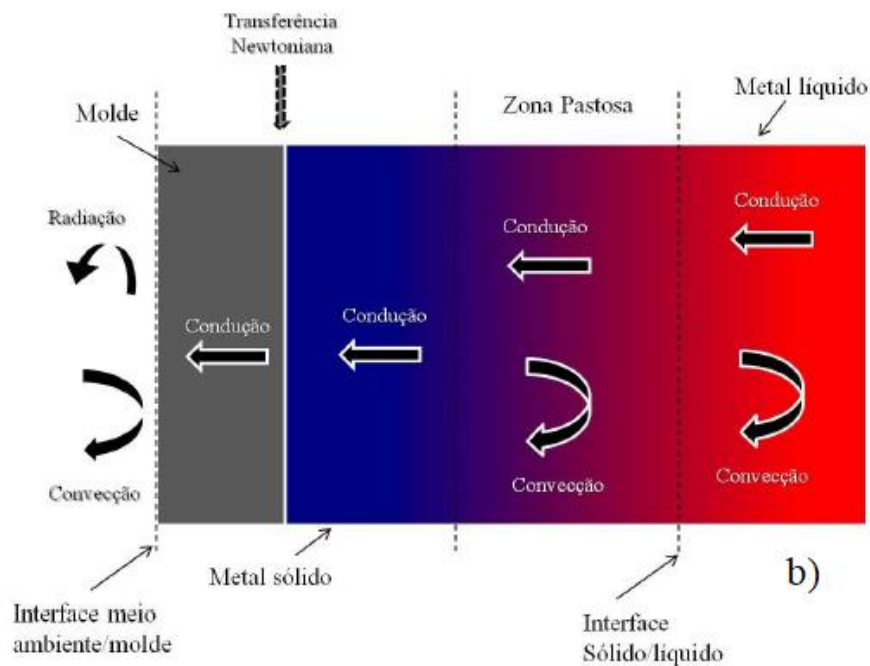
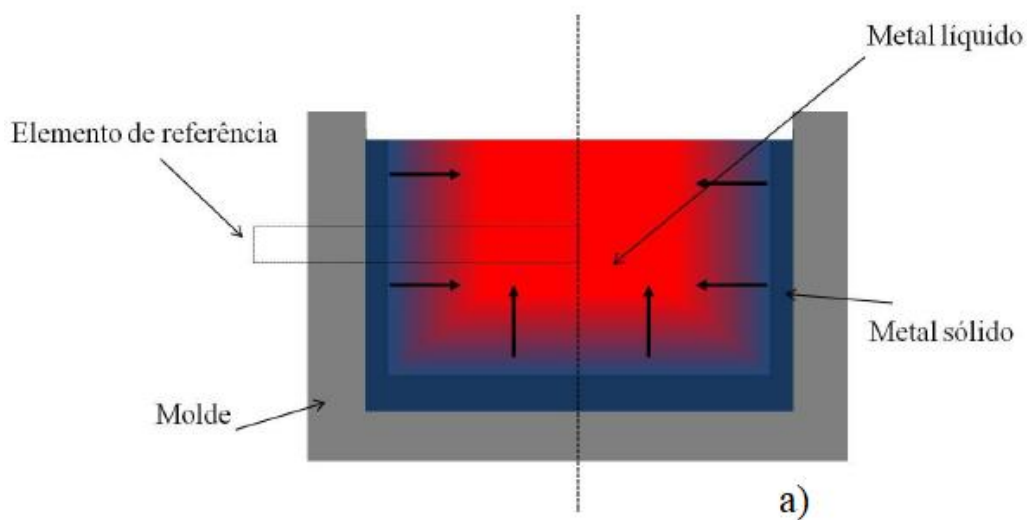
Nos últimos anos, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de aperfeiçoar propriedades mecânicas e, conseqüentemente, o desempenho dos materiais solidificados. Para isso, são realizados diversos procedimentos experimentais a fim de avaliar a influência dos diversos parâmetros térmicos e operacionais envolvidos no processo de solidificação sobre a estrutura resultante. (Costa, 2016 A). Uma vez que, a estrutura que se forma após a solidificação determinará as propriedades do produto final.

A solidificação é descrita como sendo um fenômeno de transformação de fases do estado líquido para o estado sólido acompanhada da liberação de energia térmica, com uma fronteira separando as duas fases de propriedades termofísicas distintas. A transformação de líquido em sólido é acompanhada pela liberação de calor latente, que é transferido por processos de condução, convecção, radiação e transferência newtoniana. Para a determinação da distribuição de temperaturas no sistema metal/molde e da cinética de solidificação, torna-se essencial a análise desses modos de transferência de calor gerados durante o processo de solidificação (Garcia, 2007).

Na prática experimental, usa-se uma temperatura de vazamento (T_V) do metal líquido em moldes ou lingoteiras, acima da temperatura *liquidus* (T_L), a fim de acomodar o metal à geometria do molde antes do início da solidificação. O calor sensível proveniente do superaquecimento, associado à diferença entre a temperatura de vazamento e a temperatura *liquidus*, ($\Delta T_V = T_V - T_L$), e o calor latente liberado na fronteira sólido/líquido são transferidos através do metal solidificado, da interface metal/molde e do molde para o meio ambiente, e para cada uma dessas etapas está associada à certa resistência térmica (Gomes, 2012; Costa, 2016 A).

A Figura 2.1 apresenta um esquema ilustrativo no qual é extraído um elemento de referência representativo que exemplifica os principais modos de extração de calor que podem ocorrer ao longo da solidificação unidirecional.

Figura 2.1 a) Elemento de referência representativo do sistema metal/molde; b) Modos de transferência de calor atuantes no sistema metal/molde.



Fonte: Brito, 2016 – Adaptado de Garcia, 2007.

As estruturas formadas e suas morfologias resultantes do processo de transformação líquido/sólido determinam as propriedades do produto final. Características químicas e mecânicas do material dependem das condições do processo de solidificação. O tamanho do grão, os espaçamentos interdendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, as heterogeneidades de composição química, tamanho, forma e distribuição das inclusões, porosidade entre outros fatores são decisivos na formação da macroestrutura e da microestrutura e, conseqüentemente influenciando as propriedades dos materiais solidificados. Para as indústrias, o conhecimento das influências que as variáveis térmicas têm sobre a formação das estruturas solidificadas, permite estabelecer parâmetros de controle nas rotinas dos processos de fundição ou no planejamento prévio da produção, uma vez que essas estruturas determinam a qualidade dos produtos acabados e podem reduzir os custos de produção (Gomes, 2012).

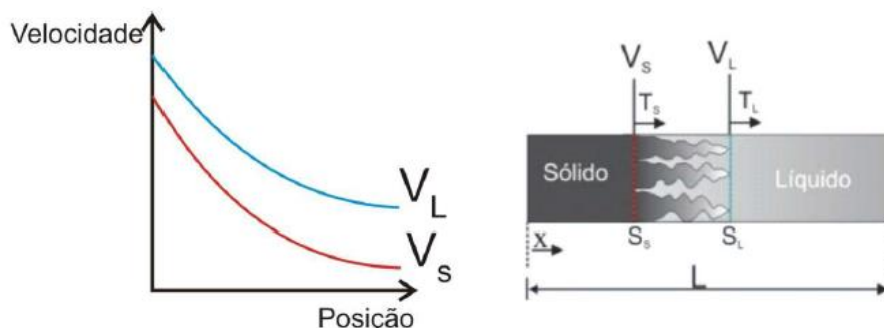
A análise da solidificação em condições transitórias de fluxo de calor é de primordial importância, uma vez que esta classe de fluxo de calor inclui a maioria dos processos industriais que envolvem solidificação (Rocha, 2003). Nesta condição, tanto o gradiente de temperatura (G_L) quanto a velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) variam livremente com o tempo e com a posição dentro do metal. Em contrapartida, na solidificação em condições estacionárias de fluxo de calor, o gradiente térmico e a velocidade de avanço da isoterma *liquidus* são controlados independentemente e mantidos constantes ao longo do experimento. Tendo em vista que a solidificação transitória de fluxo de calor representa o que ocorre na grande maioria dos processos industriais, torna-se extremamente importante a avaliação teórico-experimental da influência das variáveis térmicas (velocidades de avanço da isoterma de transformação *liquidus* (V_L), gradientes de temperatura (G_L) e taxas de resfriamento (\dot{T})) em condições de solidificação unidirecional em regime transitório, sobre parâmetros da macroestrutura e da microestrutura para diversos sistemas metálicos. Para isso, devem ser utilizados diferentes aparatos experimentais, de maneira que permitam mapear termicamente a solidificação com o objetivo de correlacionar variáveis características da evolução do processo com parâmetros da estrutura formada (Spinelli, 2005).

2.2 Parâmetros térmicos de solidificação

2.2.1 Velocidade de Deslocamento da Isotherma *Liquidus* (V_L)

Na determinação dos parâmetros térmicos de solidificação, segundo Garcia (Garcia, 2007) imaginando uma liga cuja fase primária se apresenta com morfologia dendrítica, se igualarmos a temperatura da ponta da dendrita (interface sólido/líquido) à temperatura *liquidus*, é possível determinar a velocidade de avanço da isoterma *liquidus* V_L , ou seja, a velocidade da ponta da dendrita será igual a V_L . A Figura 2.2 mostra as evoluções teóricas das velocidades de deslocamento das isotermas *liquidus* e *solidus*, além de um esquema representativo ilustrando a base e a ponta da dendrita.

Figura 2.2. Desenho esquemático mostrando um gráfico da velocidade em função da posição e os deslocamentos das isotermas *solidus* e *liquidus* ao longo de um elemento de volume L : T_L – isoterma liquidus; T_S – isoterma solidus.



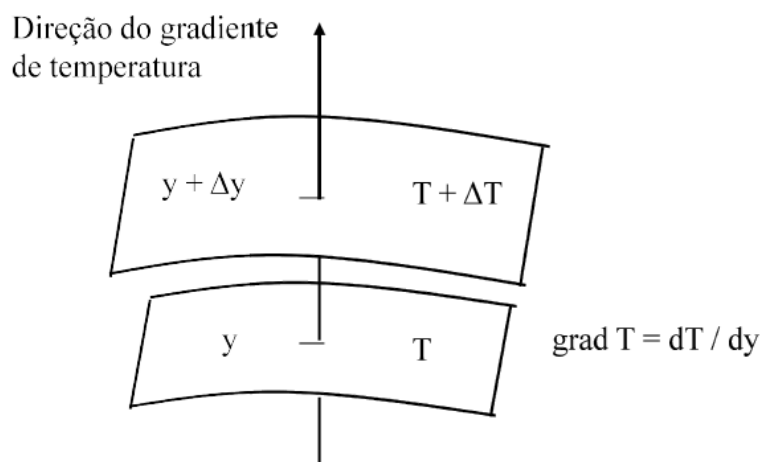
Fonte: Brito, 2016 – Adaptado de Berterlli, 2012).

2.2.2 Gradiente de Temperatura (G_L)

Sabe-se que durante o processo de solidificação a energia na forma de calor move-se espontaneamente da região com maior temperatura (líquido) para uma região de menor temperatura (sólido) e, de acordo com Fredriksson (Fredriksson, 2012), o gradiente de temperatura (G_L) é um vetor na direção de aumento da temperatura, sendo este vetor

normal a cada superfície isotérmica. A Figura 2.3 ilustra a direção do gradiente de temperatura em uma dimensão.

Figura 2.3. Direção do gradiente de temperatura em uma dimensão.



Fonte: Fredriksson, 2012.

A temperatura é uma quantidade escalar e G_L é um vetor. Como o calor flui de uma temperatura superior para uma inferior, o gradiente térmico tem sentido oposto ao fluxo de calor. O gradiente térmico no líquido junto à isoterma *liquidus* pode ser determinado por:

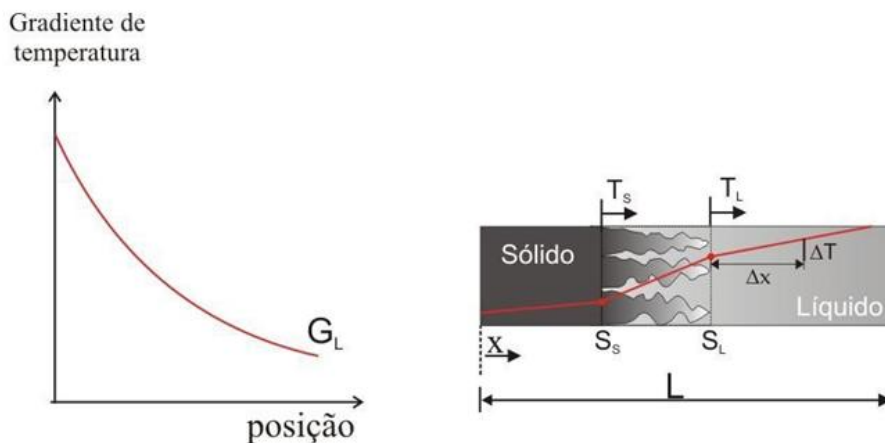
$$G_L = \left(\frac{\partial T_L}{\partial x} \right)_{x=SL} \quad (2.1)$$

Onde S_L é a posição da isoterma *liquidus*. Em condições onde não há superaquecimento no líquido, o gradiente controlador do crescimento da camada solidificada é aquele junto à isoterma *liquidus*, do lado da zona pastosa, esse gradiente é determinado por (Garcia, 2007):

$$G_{SL} = \left(\frac{\partial T_{SL}}{\partial x} \right)_{x=SL} \quad (2.2)$$

A Figura 2.4 apresenta um desenho esquemático do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição.

Figura 2.4. Desenho esquemático do gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus* em função da posição.



Fonte: Bertelli, 2012

2.2.3 Taxa de Resfriamento (\dot{T})

A taxa de resfriamento (\dot{T}) junto à isoterma *liquidus* pode ser definida como a derivada em relação ao tempo da curva de resfriamento no momento da passagem pela temperatura *liquidus*, ou ainda a partir dos valores de G_L e V_L :

$$\dot{T} = \left(\frac{\partial T_L}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial T_L}{\partial x} \right)_{x=SL} \left(\frac{dx}{\partial t} \right)_{x=SL} \quad (2.3)$$

Como $\left(\frac{\partial T_L}{\partial x} \right)_{x=SL} \left(\frac{dx}{\partial t} \right)_{x=SL} = G_L \times V_L$, logo pode-se escrever:

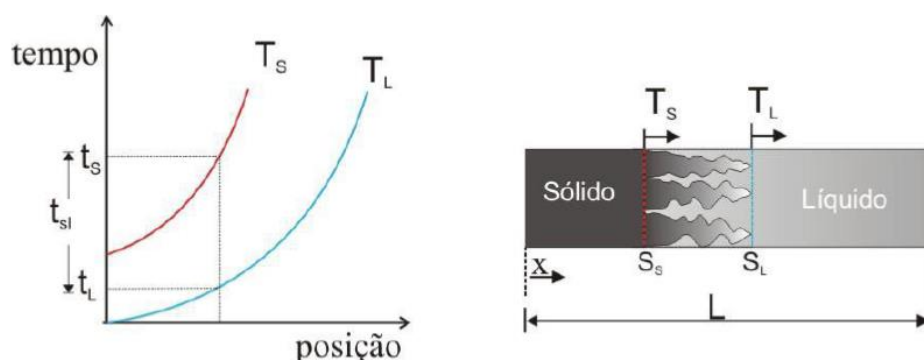
$$\dot{T} = G_L \times V_L \quad (2.4)$$

2.2.4 Tempo Local de Solidificação (t_{SL})

O tempo local de solidificação (t_{SL}) é definido como a diferença entre o tempo de passagem da isoterma *solidus* (t_S) e o tempo de passagem da isoterma *liquidus* (t_L) por um determinado ponto da peça em solidificação:

$$t_{SL} = t_S - t_L \quad (2.5)$$

Figura 2.5 - Desenho esquemático mostrando um gráfico dos deslocamentos das isotermas *solidus* e *liquidus* ao longo de um elemento de volume de comprimento L: T_L - isoterma *liquidus*; T_S - isoterma *solidus*.



Fonte: Bertelli, 2012.

Ainda, de forma aproximada pode-se calcular o tempo local de solidificação como:

$$t_{SL} = \frac{\Delta T_{SL}}{\dot{T}} \quad (2.6)$$

Em que $\Delta T_{SL} = T_L - T_S$ é o intervalo de solidificação para condições transientes de extração de calor e \dot{T} é a taxa de resfriamento.

2.3 Técnicas da Solidificação Unidirecional em Condições Transitórias

O fenômeno da solidificação pode ser investigado experimentalmente em função da direção na qual o fluxo de calor é extraído e do sentido de avanço da frente de

solidificação. A literatura apresenta vários trabalhos que foram desenvolvidos a fim de analisar experimentalmente a solidificação, utilizando-se dispositivos com configurações que provocam a unidirecionalidade de extração de calor. (Siqueira, 2002; Rocha, 2003; Peres, 2005; Spinelli, 2005; Boeira, 2006; Rosa, 2007; Cante, 2009; Goulart, 2010; Silva, 2011; Meza, 2012; Moutinho, 2012; Gomes, 2012; Freitas, 2013; Brito, 2016).

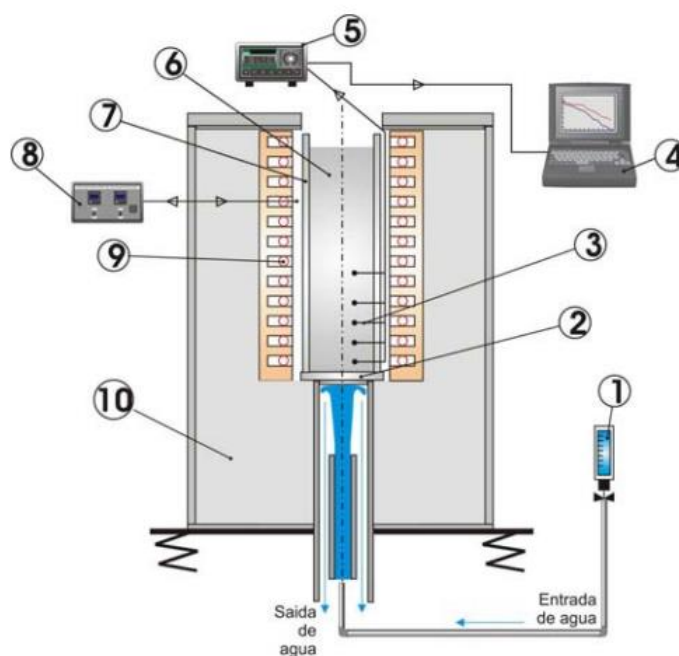
A técnica da solidificação unidirecional transitória pode ser conduzida experimentalmente em diferentes configurações: vertical ascendente, vertical descendente e horizontal.

2.3.1 Solidificação Unidirecional Vertical Ascendente

A solidificação unidirecional vertical ascendente tem como fundamento receber o metal líquido e possibilitar a solidificação de forma que a extração de calor necessária para a transformação do líquido em sólido ocorra de forma vertical e de baixo para cima. Quando a temperatura do metal líquido atinge um determinado valor, a solidificação se inicia através do acionamento da água de refrigeração na parte inferior do molde. Uma série de termopares inseridos dentro do metal em diferentes posições a partir da base permite o registro da evolução térmica durante todo o processo. Estes dados armazenados na memória de um computador são utilizados posteriormente para o levantamento das variáveis térmicas da solidificação. Neste dispositivo, a solidificação evolui em sentido contrário ao da ação da gravidade e, conseqüentemente, o peso próprio do lingote atua no sentido de favorecer o contato térmico com a base refrigerada. Um aspecto típico desse dispositivo experimental é que, durante o processo de solidificação, o soluto/solvente é rejeitado na frente de solidificação com o vetor gravidade atuando em sentido contrário ao da solidificação. Dependendo do par soluto/solvente, pode ocorrer a formação de um líquido à frente da interface de solidificação mais denso que o restante do volume global de metal líquido, fazendo com que a solidificação se processe de forma completamente estável sob ponto de vista da rejeição de soluto/solvente no líquido.. Ou seja, como o perfil de temperaturas no líquido é crescente em direção ao topo do lingote, e o líquido mais denso localiza-se junto à fronteira de transformação sólido/líquido, não ocorrem correntes convectivas nem por diferenças de temperatura nem por diferenças de densidade (massa específica). Isto permite uma análise experimental e cálculos teóricos isentos desde complicador, já que a transferência de calor dentro do lingote é realizada essencialmente

por condução térmica unidimensional. O dispositivo permite ainda que sejam programados experimentos para analisar a influência do superaquecimento no metal líquido e para investigar o papel da resistência térmica de contato metal/molde na estrutura de solidificação (Siqueira, 2002; Osório, 2003; Rocha, 2003A, 2003B, 2003C, Ferreira, 2003, Garcia, 2005). A Figura 2.6 apresenta um esquema do dispositivo de solidificação vertical ascendente.

Figura 2.6. Dispositivo de solidificação vertical ascendente: 1) rotâmetro; 2) chapa molde; 3) termopares; 4) computador; 5) registrador de temperaturas; 6) lingote; 7) lingoteira; 8) controle de temperatura; 9) resistências elétricas; 10) paredes de isolamento



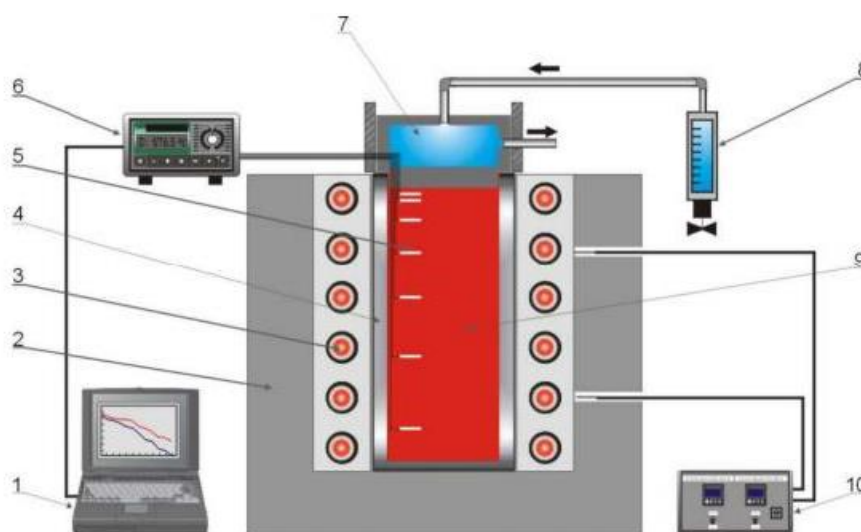
Fonte: Garcia, 2005.

2.3.2 Solidificação Unidirecional Vertical Descendente

A solidificação unidirecional vertical descendente é bastante similar a solidificação ascendente quanto a sua estruturação; entretanto, a câmara refrigerada a água é localizada no topo do lingote. Nestas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força gravitacional, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada, Isto proporciona mais precocemente no processo uma situação de

maior resistência térmica a passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente. Outra diferença essencial consiste sempre na presença de algum movimento convectivo, já que o perfil de temperatura do líquido é crescente em direção a base do lingote que é isolada termicamente, o que significa que ocorrerá pelo menos convecção por diferenças de temperatura no líquido. Se o soluto rejeitado provocar um líquido interdendrítico de maior densidade do que o líquido nominal, ocorrerá também movimento convectivo por diferenças de massa específica. A solidificação vertical descendente é importante para fazer análises comparativas com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas sobre o arranjo da estrutura de solidificação, mostrando as diferenças quando se solidificam ligas de mesma composição (Rosa, 2004; Spinelli, 2005; Garcia, 2005 e Silva, 2011). A Figura 2.7 apresenta um esquema do dispositivo de solidificação vertical descendente.

Figura 2.7. Dispositivo de Solidificação Unidirecional Descendente: (1) Aquisição de dados via computador e software de aquisição de dados; (2) Material refratário isolante (camada cerâmica); (3) Resistências elétricas (sistema de aquecimento); (4) Lingoteira bipartida; (5) Termosensores (termopares); (6) Registrador de dados térmicos; (7) Base extratora de calor (câmara de refrigeração); (8) Rotâmetro; (9) Metal líquido (10) Controlador de potência do forno.



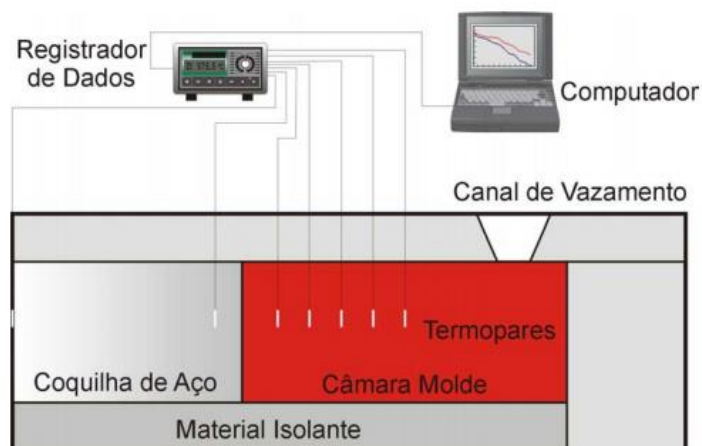
Fonte: Spinelli, 2005.

2.3.3 Solidificação Unidirecional Horizontal

Esta configuração é a mais complexa sob ponto de vista de determinação das variáveis térmicas de solidificação. Neste caso, o processo pode ser conduzido de duas distintas maneiras: pelo vazamento de metal líquido dentro de molde isolado termicamente nas laterais e com o calor retirado por uma das extremidades mediante um bloco maciço metálico ou uma câmara de refrigeração, ou por meio de um sistema semelhante, porém que permita fundir o metal em seu interior até que uma determinada temperatura seja alcançada, a partir da qual a refrigeração se inicia (e conseqüentemente a solidificação). No primeiro caso, a turbulência do vazamento induz correntes de convecção forçada que levam algum tempo para se dissipar e agem com intensidades diferentes ao longo da seção do lingote. Não se pode considerar que neste caso esteja ocorrendo rigorosamente uma solidificação unidirecional mesmo com a fonte fria (molde) determinando o transporte de calor essencialmente em sua direção. Na segunda situação garante-se, com a fusão do metal dentro da própria lingoteira, uma maior estabilidade em relação ao movimento de metal líquido. Entretanto, é importante ressaltar que não se podem garantir as mesmas variáveis térmicas de solidificação ao longo de diferentes seções horizontais da base ao topo do lingote, já que instabilidades térmicas e diferenças de densidade no líquido irão induzir correntes convectivas diferentes ao longo dessas seções. É importante, neste caso, que o mapeamento térmico da evolução da solidificação seja feito em uma seção horizontal o mais próximo possível da seção na qual serão analisados os aspectos da macroestrutura e da microestrutura (Quaresma, 2000; Rosa, 2004; Spinelli, 2005; Garcia, 2005). A Figura 2.8 mostra um esquema de um dispositivo de solidificação unidirecional horizontal com vazamento de metal líquido dentro de câmara molde.

Por meio dos três experimentos citados acima, é possível a obtenção de uma gama de microestruturas em função de um perfil decrescente da taxa de resfriamento e de velocidade de avanço da isoterma *liquidus* a partir da superfície refrigerada do lingote. Assim, após tratamentos dos dados de temperatura e caracterização microestrutural, torna-se possível estabelecer leis experimentais que regem a evolução microestrutural em função da \dot{T} , V_L e G_L , em condições transitórias de extração calor.

Figura 2.8. Dispositivo de solidificação unidirecional horizontal.



Fonte: Garcia, 2005.

2.4 Estruturas de Solidificação

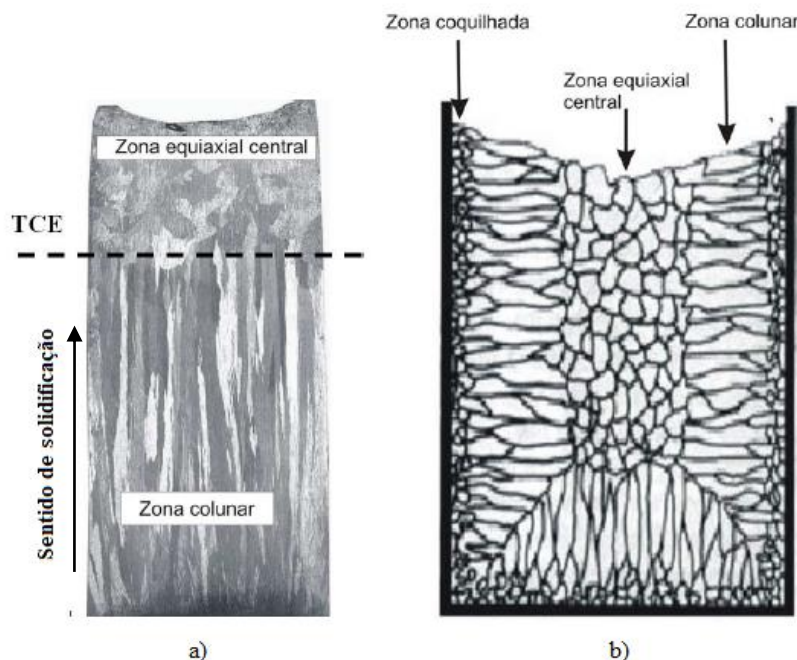
2.4.1 Macroestrutura

Compreender as relações existentes entre as variáveis de solidificação e as estruturas resultantes é essencial no desenvolvimento de produtos fundidos com qualidade otimizada. A solidificação de ligas envolve, troca de calor, fluxo do metal líquido e transporte de soluto o que influencia o desenvolvimento das macroestruturas. A previsão das diversas estruturas tais como coquilhadas, colunares e equiaxiais é de grande interesse na avaliação e projeto de materiais fundidos com qualidades mecânicas específicas (Canté, 2009).

A solidificação se processa a partir da formação, no líquido, de núcleos sólidos que crescem em função das condições locais de resfriamento. Define-se então, a macroestrutura de um metal solidificado pela caracterização da morfologia dos grãos cristalinos, suas dimensões e orientação cristalográfica (Peres, 2005; Cruz, 2008).

Em geral, os materiais policristalinos podem apresentar três zonas macroestruturais distintas: coquilhada, colunar e equiaxial central. A Figura 2.9, apresenta uma representação das zonas macroestruturais, as quais estão relacionadas com a morfologia dos grãos.

Figura 2.9. a) Lingote com transição macroestrutural e b) Representação esquemática das zonas macroestruturais.



Fonte: Adaptado de Cruz, 2008.

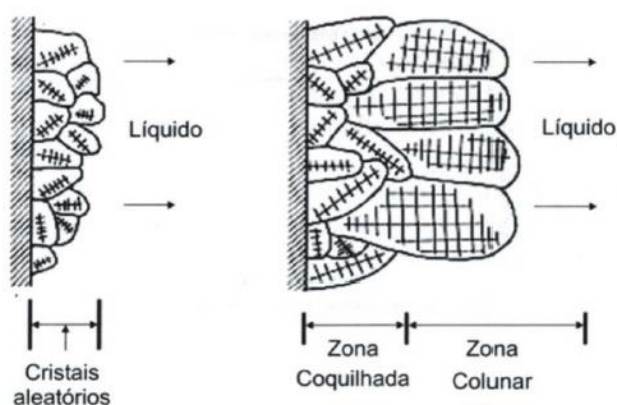
As três zonas podem não estar presentes em um mesmo caso, portanto, a macroestrutura pode apresentar-se na forma de grãos completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Uma forma estrutural mais complexa, composta pelas duas zonas estruturais, é tipicamente obtida na solidificação em moldes de maiores difusividades de calor como moldes metálicos e refrigerados. Essa forma mista de solidificação ocorre quando os grãos equiaxiais encontram condições de nuclear e crescer no líquido, à frente da fronteira colunar de crescimento, provocando a transição colunar/equiaxial (TCE), como pode ser visto na Figura 2.9 a). (Chahmers, 1964; Davies, 1973; Flemings, 1974; Ohno, 1976; Kurz, 1992)

Os grãos coquilhados ocorrem junto às paredes do molde, resultado do primeiro contato do metal líquido com o molde frio durante o vazamento e é constituído por uma camada de grãos cristalinos de orientações aleatórias. As altas taxas de resfriamento provocam uma rápida diminuição local da temperatura, o que favorece uma nucleação

intensa de grãos. O decréscimo da temperatura ocasiona um super-resfriamento térmico e com isso os primeiros grãos cristalinos começam a se desenvolver pequenos e quase sempre uniformes, constituindo uma fina camada junto às paredes do molde. Alguns autores denominam essa região de Zona Equiaxial Periférica [Ohno, 1970].

A partir do crescimento dos grãos da zona coquilhada é formada a zona colunar, sendo esta constituída por grãos cristalinos alongados e alinhados paralelamente à direção do fluxo de calor. Inicia-se a constituição da zona colunar pelo crescimento de grãos formados a partir dos núcleos oriundos do rápido resfriamento do líquido nos instantes iniciais da solidificação (zona coquilhada), e apresentam direção cristalográfica favorável ao crescimento na direção da extração de calor. Esses núcleos tendem a crescer mais rapidamente que os outros, bloqueando o crescimento dos demais grãos coquilhados. Os grãos assim formados possuem dimensões maiores que os grãos da zona coquilhada, que tem grãos mais refinados, apresentando ainda direções cristalográficas fortemente orientadas (Duarte, 2016), conforme mostra a Figura 2.10. Teorias para explicar mais detalhadamente o mecanismo de formação da zona colunar são apresentadas por vários autores: Walton e Chalmers (Walton e Chalmers, 1959), Chalmers (Chalmers, 1968), Biloni e Morando (Biloni e Morando, 1968), Versnyder e Shank (Versnyder e Shank, 1970), Flood e Hunt (Flood e Hunt, 1987A) e Garcia (Garcia, 2007),

Figura 2.10. Representação esquemática da zona colunar.



Fonte: Garcia, 2007.

Diferente do crescimento da zona colunar, a zona equiaxial central é caracterizada por grãos que crescem com direções cristalográficas aleatórias e possuem dimensões bem

maiores que os grãos da zona coquilhada. O processo de formação da zona equiaxial é decisivo para a determinação da macroestrutura de solidificação. Na ausência da zona equiaxial, o metal pode apresentar estrutura totalmente colunar. Grãos equiaxiais podem crescer à frente das dendritas colunares e a transição colunar/equiaxial ocorrerá quando esses grãos forem suficientemente grandes e numerosos, impedindo assim o avanço da frente colunar. A extensão da zona equiaxial é o resultado da competição entre os grãos colunares e equiaxiais. A formação da zona equiaxial exige: a presença de núcleos no metal líquido e condições que promovem o crescimento destes núcleos (Siqueira, 2002). Diversos autores desenvolveram estudos de mecanismos de formação da zona equiaxial: Chalmers e Winegard (Chalmers e Winegard, 1954), Jackson (Jackson *et al.*, 1966), Chalmers (Chalmers, 1968), Southin (Southin, 1968), Ohno (Ohno, 1976), Flood (Flood *et al.* 1987, A e B), Jung (Jung *et al.*, 2009).

Conforme mencionado anteriormente, peças fundidas ou lingotes de materiais metálicos podem apresentar estruturas completamente colunares ou totalmente equiaxiais, dependendo da composição química da liga e das condições de solidificação. Entretanto, uma estrutura mais complexa e que geralmente ocorre na solidificação em moldes metálicos, apresenta os dois tipos de estruturas. Essa fronteira é chamada de zona de transição colunar-equiaxial. Essa forma estrutural mista só acontece se for possível nuclear e crescer grãos equiaxiais à frente da interface colunar de crescimento, provocando uma transição entre os modos de crescimento. Os grãos equiaxiais exercem um crescimento competitivo com a frente colunar de tal forma que, se os cristais equiaxiais forem pequenos, eles são absorvidos pela frente e passam a crescer de forma colunar dendrítica. Entretanto, se a zona super-resfriada à frente da interface colunar for relativamente grande e com alta densidade de cristais, esses grãos equiaxiais podem formar uma fração volumétrica suficientemente alta a ponto de bloquear o crescimento colunar. (Siqueira, 2002; Gomes, 2012).

A previsão da transição macroestrutural colunar/equiaxial é de grande interesse na programação das propriedades mecânicas de produtos solidificados. Peças com estrutura completamente equiaxiais são mais apropriadas para inúmeras aplicações, uma vez que apresentam isotropia de propriedades físicas e mecânicas. Por outro lado, a anisotropia das propriedades das estruturas colunares permite aplicações tecnológicas importantes, como por exemplo, no crescimento de palhetas de turbinas de motores a jato, onde o crescimento colunar deve coincidir com a direção de máxima solicitação mecânica durante o

funcionamento das turbinas. Além disso, com a eliminação gradativa de contornos de grãos da estrutura colunar à equiaxial, o comportamento de deformação por escorregamento de contornos de grão vai perdendo sua influência. Em consequência, palhetas com estrutura colunar garante um aumento significativo na resistência à fluência (Garcia, 2000).

A partir da literatura, pode-se encontrar uma série de trabalhos teóricos e experimentais, tais como Hunt, 1984, Fredriksson e Olsson, 1986, Mahaprata e Weinberg, 1987, Flood, 1987A, Ziv e Weinberg, 1989, Suri, El-Kaddah e Berry, 1991, Ares e Schvezov, 2000, Siqueira *et al.* 2003, Goulart, 2010, que revelam alguns dos principais fatores que influenciam na transição colunar/equiaxial.

2.4.2 Microestrutura de ligas eutéticas

As microestruturas, que resultam do processo de solidificação, estão relacionadas com a forma da interface entre o sólido e o líquido (S/L). Em condições ideais essa interface deveria permanecer plana, porém alterações nos parâmetros constitucionais e térmicos do sistema metal/molde que ocorrem durante a solidificação provocam a instabilidade dessa interface, dando origem às microestruturas (Canté, 2009).

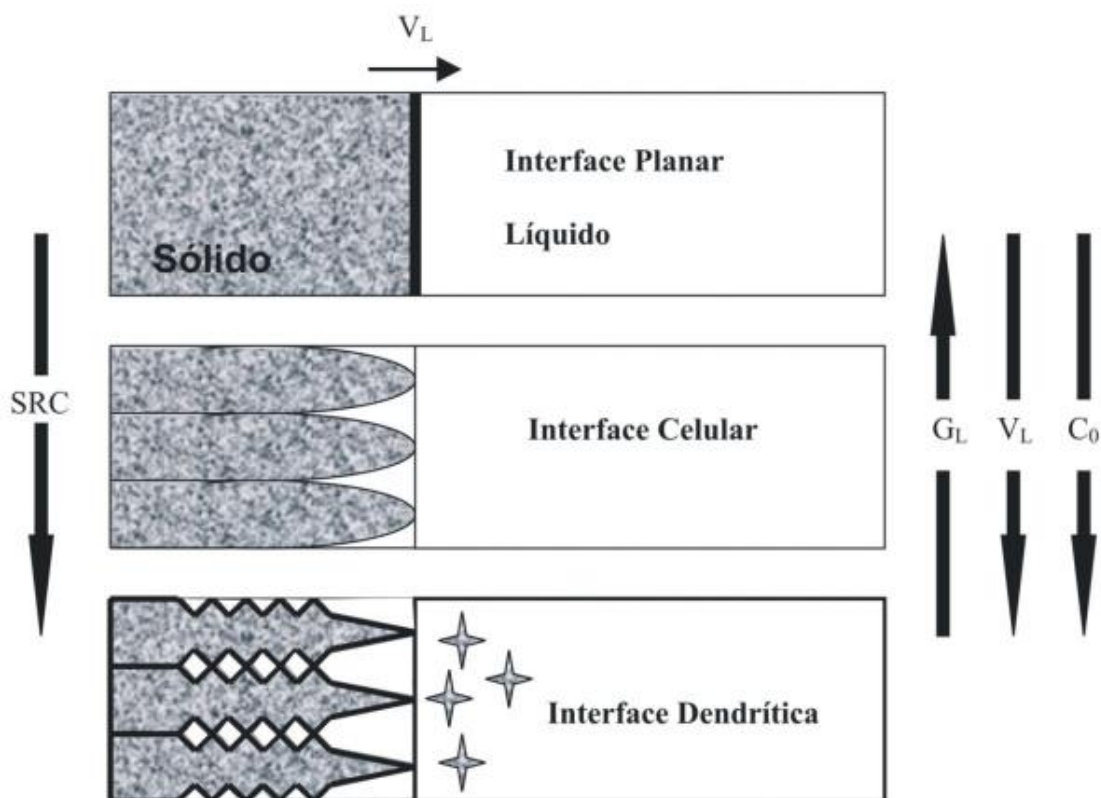
Os materiais, em modo geral, contêm em sua composição química elementos solutos ou impurezas que, ao longo da solidificação são redistribuídos internamente a partir da superfície de resfriamento.

A instabilidade da frente de solidificação resulta da termodinâmica do processo que impõe segregação de soluto ou solvente à frente da interface sólido-líquido, o que provoca uma redistribuição não uniforme no líquido à frente dessa interface. A rejeição do soluto ou do solvente ocorrido à frente da fronteira sólido/líquido dá origem ao Super-Resfriamento Constitucional (SRC) pela formação de um gradiente térmico à frente dessa interface menor que o gradiente térmico do perfil de temperatura *liquidus*. Dependendo do valor do SRC a instabilidade dá origem a diferentes morfologias e que, por ordem crescente desse valor, são denominadas por, planar, celular e dendrítica. (Spinelli, 2005; Brito, 2016).

Apesar da forte influência do soluto, ele não é o único responsável pelas modificações que ocorrem na interface sólido/líquido, a velocidade de avanço da isoterma *liquidus*, gradientes de temperaturas e taxas de resfriamento assumem também um papel de elevada importância nesse fenômeno. A Figura 2.11 apresenta, de forma esquemática, a

influência dos fatores: grau de super – resfriamento (SRC) concentração de soluto (C_0), velocidade de avanço da isoterma liquidus (V_L), e o gradiente térmico (G_L), para a instabilidade da interface S/L e, conseqüentemente, para a formação das microestruturas.

Figura 2.11. Representações esquemáticas da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação.



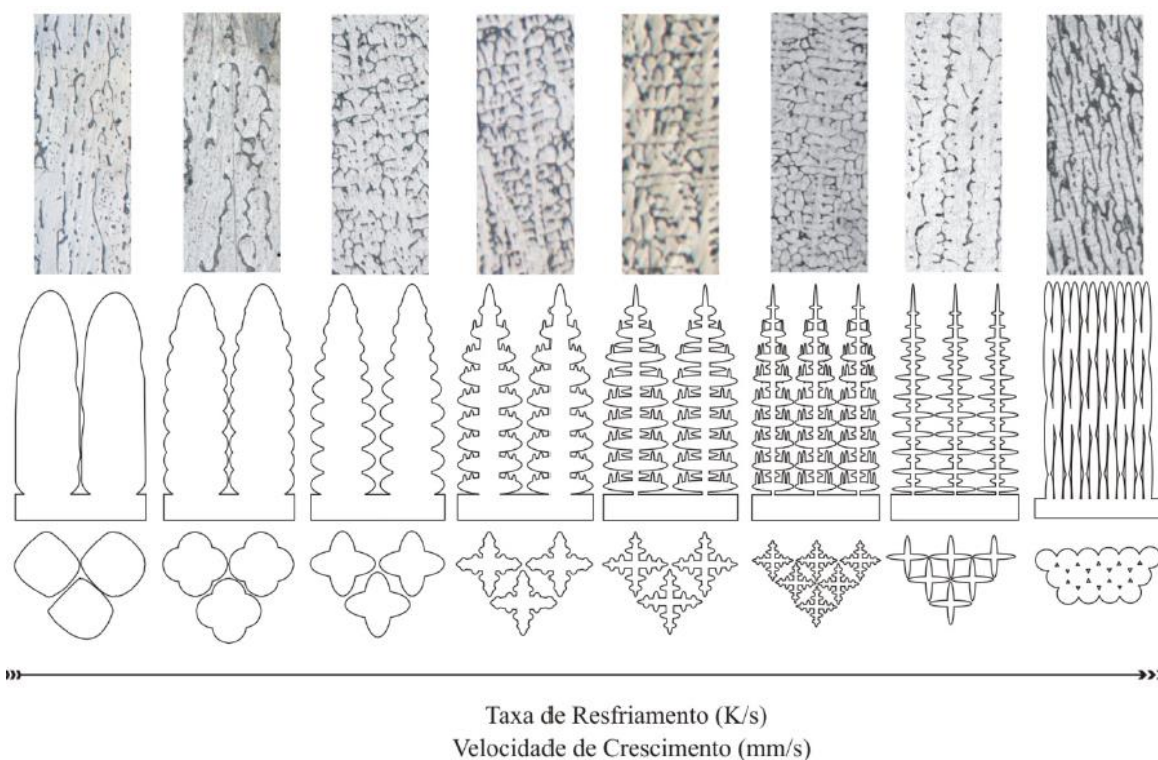
Fonte: Garcia, 2007.

Como mencionado, as transições de interface sólido/líquido (S/L) planar para celular e dendrítica são usualmente explicadas em função do critério do superresfriamento constitucional (SRC) no crescimento de ligas binárias. Nesse critério o aumento do teor de soluto da liga (C_0), o aumento da velocidade de solidificação e a diminuição dos gradientes térmicos são instabilizadores da interface S/L. No entanto, ainda não existe na literatura um critério semelhante que inclua ligas multicomponentes (Brito, 2016).

Brito (Brito, 2016) estudou as ligas Al-3%Mg e Al-3%Mg-1%Si, no caso da liga Al-3%Mg a morfologia apresentou-se totalmente dendrítica, enquanto que a adição de 1% de Si a essa liga permitiu alcançar a transição dendrítica/célula. A Figura 2.12 apresenta um

esquema evidenciando a transição completa ocorrida para a liga Al-3%Mg-1%Si. Brito (2016) ainda sintetizou as regiões microestruturais em termos de taxa de resfriamento da seguinte forma: região celular - $\dot{T} > 2$ K/s; Transição - $0,80$ K/s $< \dot{T} < 2$ K/s; e Região dendrítica - $\dot{T} < 0,80$ K/s. Canté (Canté et al., 2013; Canté, 2008) estudou as ligas Al-1%Ni e Al-1%Ni-1%Fe e foi observado por ele que a liga binária Al-1%Ni apresentava microestrutura dendrítica, porém ao adicionar 1%Fe à liga (liga Al-1%Ni-1%Fe) a morfologia passava a celular (na categoria de células de baixa velocidade). Esse fato mostra a necessidade de mais estudos de transição morfológica em ligas multicomponentes, pois, baseados nos fatores instabilizadores do critério de SRC de ligas binárias, um aumento de C_0 seria instabilizador. Isso não ocorreu com a liga Al-1%Ni-1%Fe que apresentou morfologia celular enquanto a liga Al-1%Ni, morfologia dendrítica.

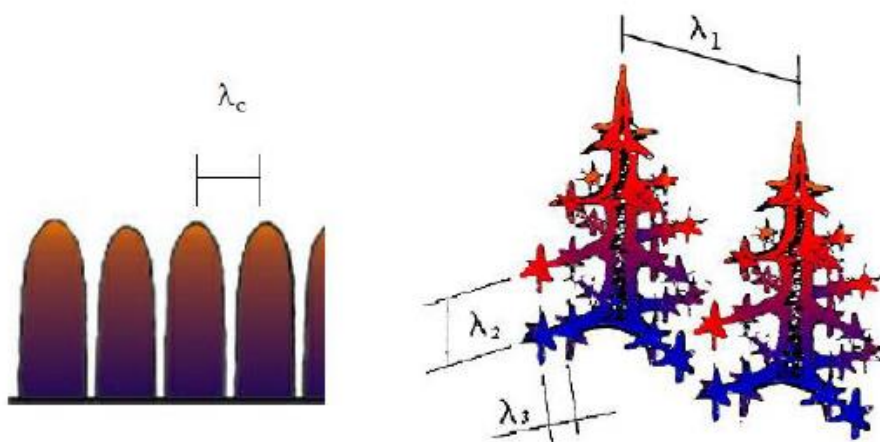
Figura 2.12. Evolução esquemática da transição celular/dendrítica/celular em função da velocidade de crescimento e da taxa de resfriamento; e microestruturas longitudinais típicas da liga Al-3%Mg-1%Si solidificadas direcionalmente em regimes permanentes e transiente.



Fonte: Brito, 2016.

As distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada. A Figura 2.13 apresenta um esquema representativo dos espaçamentos celulares (λ_C), espaçamentos dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3).

Figura 2.13 Representação esquemática dos espaçamentos celulares (λ_C), espaçamentos dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e terciários (λ_3).



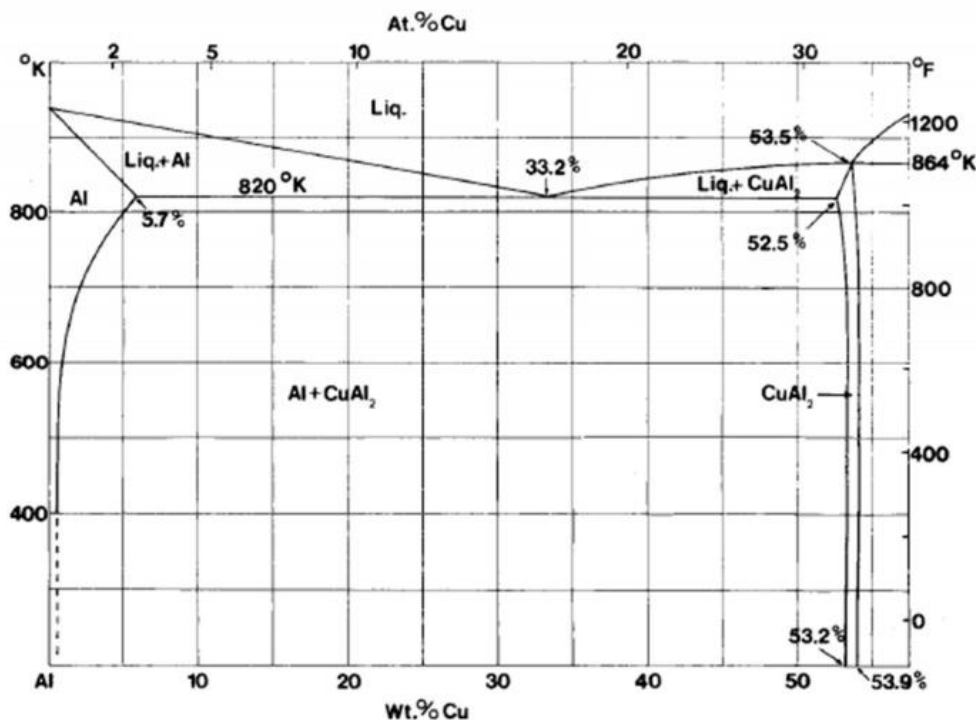
Fonte: Bertelli, 2012.

2.4.3 Ligas Al-Cu

O cobre (Cu) possui elevada solubilidade em ligas de alumínio (Al), sua principal função é possibilitar a modificação controlada de propriedades como dureza, resistência mecânica e ductilidade através de tratamento térmicos de precipitação e envelhecimento, com a formação da fase θ , comumente relatada como Al_2Cu , na matriz rica em Al (Faria, 2015; Oliveira, 2017). A Figura 2.14 apresenta o diagrama de fases em equilíbrio do sistema Al-Cu.

Como pode ser visto no diagrama de fases Al-Cu (Figura 2.14), o ponto eutético desse sistema ($L \rightarrow \text{Al} + \text{CuAl}_2$) é atingido a temperatura de 820 K na composição de 33,2 % Cu.

Figura 2.14. Diagrama parcial de fases em equilíbrio do sistema Al-Cu.



Fonte: Mondolfo, 1976.

Nas ligas do sistema binário Al-Cu além da existência da fase α de alumínio há apenas a presença de uma outra fase no estado sólido, a fase θ , como já mencionado que é frequentemente relatada como Al_2Cu , a qual solidifica diretamente do fundido a concentração de 53,3 % de Cu a 864 K e tem uma faixa estreita de existência de 52,5 a 53 % de cobre (Oliveira, 2017).

As ligas de alumínio que melhor respondem aos tratamentos térmicos são as que contêm de 2 a 5% de Cu (Spinelli et al., 2004).

2.4.3 Microestrutura de ligas monotéticas

Por apresentar exclusivas e interessantes propriedades físicas e químicas, as ligas monotéticas têm atraído bastante atenção nos últimos anos. Essas ligas vêm sendo utilizadas em materiais auto lubrificantes, materiais resistentes ao desgaste, materiais supercondutores e magnéticos, entre outras aplicações, como as ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e índio (Yasuda et al. 2006; Ran et al., 2006; He et al., 2006; Gouthama et al., 2007; Shi et al., 2011; Zhao et al., 2017; Man et al., 2018).

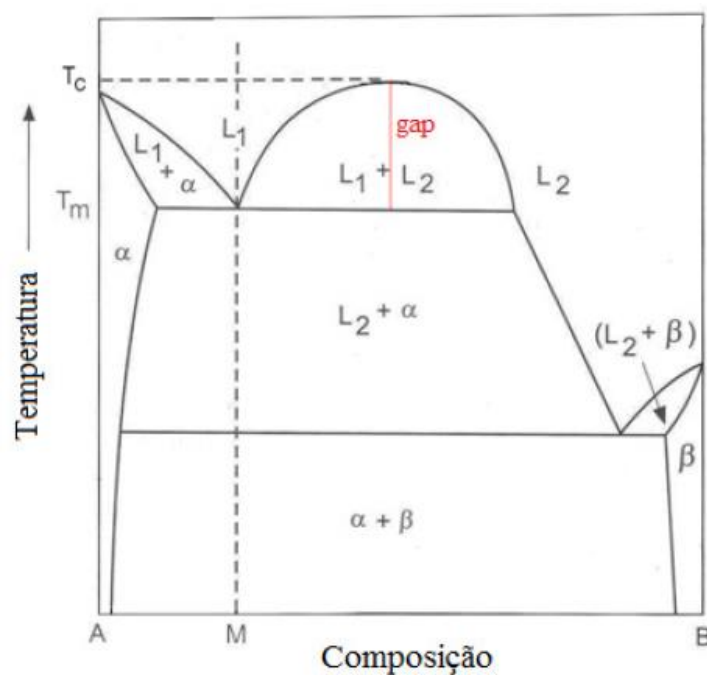
Denomina-se sistema monotético todo aquele em que os elementos de liga que compõem esse sistema possuem solubilidade limitada mesmo no estado líquido, o que promove uma separação de fases líquidas, desencadeando, por vezes, a completa separação física, por meio da diferença de massas específicas dos elementos constituintes da liga metálica (Costa, 2016 A).

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



Conforme pode ser observado no esquema de um sistema monotético simples da Figura 2.15 (Garcia, 2007), os sistemas monotéticos assemelham-se aos eutéticos, onde um líquido se decompõe em duas fases sólidas (Derby e Favier, 1983; Stöcker e Ratke, 1999), com a diferença que no sistema monotético uma das fases é líquida.

Figura 2.15. Representação esquemática de equilíbrio de fases com transformação monotética.



Fonte: Garcia, 2007.

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

Para ligas monotéticas multicomponentes a análise da reação invariante torna-se mais complexa, uma vez que as interações existentes entre os elementos de liga alteram os pares de solubilidade. Em comparação aos sistemas binários, cujos diagramas de equilíbrio são conhecidos e facilmente encontrados na literatura científica, os diagramas dos sistemas multicomponentes são escassos em função da sua complexidade termodinâmica de transformação de fases (Gröbner e Schmid-Fetzer, 2005; CHEN et al., 2015). As ligas binárias apresentam no máximo três fases em equilíbrio coexistindo, enquanto que nos sistemas multicomponentes até quatro fases estáveis podem interagir, tornando a análise mais complexa (Gröbner e Schmid-Fetzer, 2005).

$L_1+L_2+ Sólido$	$L_1+L_2+Sólido_1+Sólido_2$
Sistema binário	Sistema multicomponente

Apesar do desafio de analisar as transformações de fase nesses sistemas, a complexidade do caminho a ser percorrido durante o processo de solidificação de ligas monotéticas multicomponentes resulta no desenvolvimento de morfologias e arranjos microestruturais diversificados, os quais geram materiais metálicos com propriedades particulares, provocando grande interesse de estudo em função da necessidade de desenvolvimento de novos materiais mais eficientes e tecnológicos (Kaban e Hoyer, 2008).

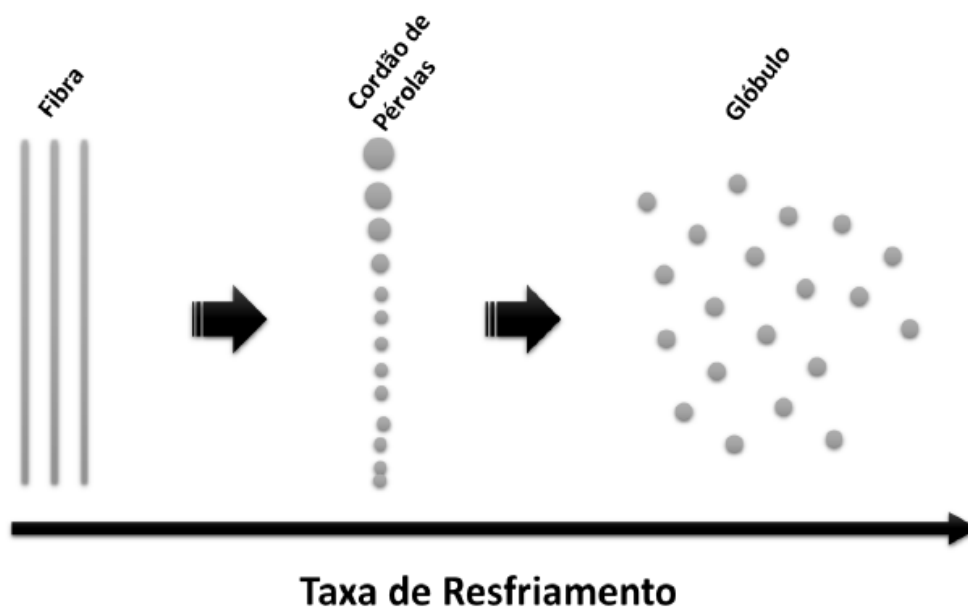
De acordo com Gröbner e Schmid-Fetzer (2005), a particularidade da microestrutura das ligas monotéticas se dá pela formação de sólidos completamente

distintos um do outro, oriundos de líquidos de igual forma diferentes, o que gera propriedades muito características.

Segundo Ratke (2005), a morfologia microestrutural de ligas de composição monotética, fundamentalmente é regida pelas condições físicas de “aprisionamento” da fase líquida L_2 , isto é, depende da forma em que a matriz sólida irá englobar o líquido precipitado do L_1 , podendo ocorrer na forma de glóbulos, cordões de pérolas e fibras, à medida em que a velocidade de solidificação é reduzida.

De acordo com Yasuda et al (2010), o regime de crescimento fibroso é limitado para baixas velocidades e altos gradientes de temperatura à frente da interface sólido/líquido, condições estas inversas à formação globular. Contudo, fibras da fase minoritária L_2 podem aparecer na forma de cordões de pérolas. Dependendo de fatores, tais como: forma da binodal (curva que separa a região de duas fases da região homogênea) e, dos parâmetros térmicos de solidificação, podem ser observados diversos regimes de crescimento: crescimento fibroso composto, cordões de pérolas ou globular, como pode ser visto na Figura 2.16.

Figura 2.16. Transição da morfologia microestrutural de ligas que apresentam gap de imiscibilidade no estado líquido.



Fonte: Costa, 2016 A.

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

$$\lambda^2 v = C \quad (C = \text{constante}) \quad (2.8)$$

é a mesma obedecida por eutéticos regulares e prevista pela solução de Hunt e Jackson (1967) do modelo de crescimento eutético.

2.5 Espaçamentos microestruturais

Como mencionado anteriormente, as distâncias entre centros de células e de ramificações ou braços dendríticos são definidas como espaçamentos intercelulares e interdendríticos, e que são muito utilizados para determinar os efeitos das condições de solidificação sobre a microestrutura formada.

Na literatura, é fato comprovado que a morfologia exerce elevada influência nas propriedades químicas e mecânicas de produtos fundidos, como por exemplo, espaçamentos menores permitem que a microestrutura seja caracterizada por uma distribuição mais uniforme da segregação microscópica que existe entre as ramificações celulares ou dendríticas, o que favorece o comportamento mecânico, esses menores espaçamentos são conseguidos com maiores velocidades de solidificação e taxas de resfriamento. Dessa forma, muitos trabalhos foram e vêm sendo desenvolvidos por vários pesquisadores com o objetivo de prever a microestrutura através de modelos matemáticos.

Dentre os modelos matemáticos desenvolvidos para avaliar a influência dos parâmetros térmicos de solidificação sobre os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, somente os modelos de Hunt e Lu (Hunt-Lu, 1996) e de Bouchard-Kirkaldy (Bouchard-Kirkaldy, 1997) são elaborados para condições de solidificação em regime transitório de extração de calor. Esses modelos foram desenvolvidos para ligas binárias, não se aplicando para ligas ternárias, como as estudadas neste trabalho. Existe um único modelo para sistemas multicomponentes, proposto por Rappaz e Boettinger (Rappaz e Boettinger, 1999), mas que aborda somente o crescimento

de ramificações dendríticas secundárias e que ainda necessita de uma validação experimental consistente.

Levando em consideração que são escassos os trabalhos na literatura que abordem a evolução microestrutural para ligas multicomponentes, tornam-se necessários estudos visando correlacionar as microestruturas com variáveis térmicas de solidificação.

Relações entre parâmetros microestruturais e variáveis térmicas de solidificação de ligas binárias na forma generalizada é dado por:

$$(\lambda_c, \lambda_1, \lambda_2) = C (G_L, V_L, \dot{T})^{-a} \quad (2.8)$$

Onde, C é uma constante que depende da composição química da liga, λ_c , λ_1 e λ_2 , são respectivamente, os espaçamentos celulares e dendríticos primários e secundários, G_L é o gradiente de temperatura à frente da isoterma *liquidus*, V_L é a velocidade de avanço da isoterma *liquidus*, \dot{T} a taxa de resfriamento e “ a ” é um expoente que tem sido determinado experimentalmente na literatura para diversas ligas e para solidificação tanto em regime permanente quanto transitório (Horwath e Mondolfo, 1962; Coulthard e Elliot, 1967; Spittle e Lloyd, 1979; McCartney e Hunt, 1981; Billia et.al, 1981; Tunca e Smith, 1988; Kirkaldy, Liu e Kroupa, 1995; Ding et.al, 1996; Bouchard e Kirkaldy, 1997; Rios e Caram, 1997; Lapin et.al, 1997; Lee et al., 1998; Chen e Kattamis, 1998; Li et al., 1998; Li e Beckermann, 1999; O’Dell, Ding e Tewari, 1999; Li, Mori e Iwasaki, 1999; Feng et al., 1999; Lima e Goldenstein, 2000; Yang et al., 2000; Rocha et al., 2000/2002/2003; Çardili e Gunduz, 2000; Drevet et al., 2000; Quaresma et al., 2000; Osório e Garcia, 2002).

O maior detalhamento dos modelos teóricos para crescimento celular e dendrítico em regimes estacionários e transitórios de fluxo de calor podem ser encontrados nos trabalhos de Rosa, (Rosa, 2004) Peres, (Peres, 2005), Spinelli (Spinelli, 2005), Canté (Canté, 2009), Moutinho (Moutinho, 2012) e Brito (Brito, 2016).

Estudos recentes para diversos sistemas metálicos salientam o efeito do tamanho de grão e da escala de parâmetros microestruturais, tais como os espaçamentos celulares, dendríticos e interfásicos, sobre a resistência mecânica, resistência à corrosão e ao desgaste (Osório et al., 2008; Cruz et al., 2010; Abdi et al., 2012; Li et al., 2012)

2.6 Ligas Al-Bi e ligas ternárias do sistema Al-Bi

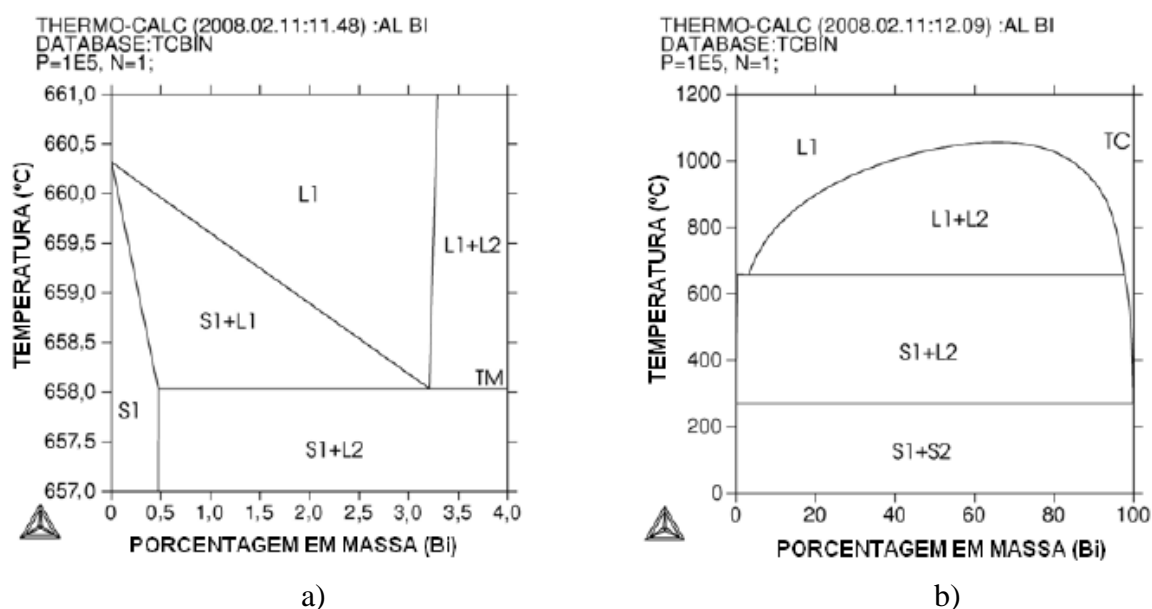
Como já mencionado, o interesse por ligas monotéticas tem atraído bastante atenção por apresentar características peculiares. As ligas de alumínio dispersas com chumbo, bismuto e estanho são as mais estudadas nos últimos anos. Estudos envolvendo o sistema binário Al-Bi contribuíram para uma melhor compreensão dos mecanismos de formação e distribuição de fases presentes durante o processo de solidificação, bem como suas propriedades mecânicas e tribológicas. Dentre as aplicações em que as ligas Al-Bi se adequam a serem utilizadas, os mancais automotivos são os mais citados, uma vez que as ligas Al-Bi apresentarem compatibilidade com as propriedades requeridas para tal aplicação. O material dos mancais é composto de uma matriz dura e tenaz, que sustenta a alta pressão da combustão, e de leves partículas uniformemente distribuídas que devem, principalmente, embutir partículas de sujeira e poeira decorrentes do uso dentro do motor. As ligas utilizadas hoje nos motores de carros são formadas de bronze com chumbo distribuído irregularmente. Mas, com a proibição do uso do chumbo em vários países, a produção industrial tem encontrado alternativas para a substituição desse metal, nesse contexto, o uso do bismuto tem sido avaliado como potencial substituto do chumbo, visto que o bismuto é considerado um metal não tóxico, enquanto que o chumbo é considerado como tóxico. Os carros futuros requerem um material do mancal com um baixo coeficiente de atrito e também algo que possa sustentar altas pressões dinâmicas comparadas com as propriedades oferecidas pelas ligas bronze-chumbo (Ratke et al., 1995).

As ligas do sistema Al-Bi, cujo diagrama é apresentado na Figura 2.17, que contém uma reação monotética seguida de um domínio da imiscibilidade no líquido, o que as enquadra como um material potencial para a fabricação tanto de mancais automotivos quanto para a fabricação de supercondutores, como já mencionado (YANG et al., 2001). Seu diagrama de fases é simples, envolvendo uma estrutura eutética, monotética e um gap de miscibilidade no líquido. Quando uma liga monotética Al-Bi é resfriada da fase L_1 até a temperatura monotética (T_M), o líquido se decompõe em equilíbrio simultaneamente em uma fase sólida (α), composta de alumínio quase puro e em um líquido L_2 . Sabe-se, através de informações anteriores que para sistemas monotéticos existe um amplo intervalo de temperaturas entre a linha monotética horizontal e a reação eutética terminal (em torno de 400 °C para a liga Al-Bi). Como consequência, o produto da reação monotética resulta no

campo $\alpha + L_2$ para tempos relativamente longos durante resfriamentos subsequentes, sendo susceptível a perturbações e esferoidização (GRUGEL et al., 1984).

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

Figura 2.17. Diagrama de fases a) parcial e b) completo do sistema Al-Bi.



Fonte: Thermo-Calc-Sundman et al., 1995.

Silva (Silva et al. 2009 A e B; 2010) estudaram as ligas Al-2%Bi, Al-3,2%Cu, Al-5%Bi e Al-7%Bi solidificadas no processo de solidificação unidirecional em regime transiente de extração de calor. De acordo com a avaliação da microestrutura, foi observado uma morfologia microestrutural celular para a liga hipomonotética ao longo de todo o lingote, enquanto que para as ligas monotética e hipomonotética estabeleceu-se a presença de glóbulos dispersos na matriz rica em alumínio. Os autores ainda avaliaram a influência da taxa de resfriamento sobre a microestrutura e, concluíram que maiores taxas de resfriamento geraram estruturas mais refinadas, tanto para a liga hipomonotética que

apresenta microestrutura celular, quanto para as ligas monotética e hipermonotética que apresenta glóbulos dispersos na matriz, e também apresentando partículas de menor diâmetro situadas próxima à área de extração de calor.

Freitas (Freitas et al., 2014) correlacionou os efeitos do parâmetro microestrutural da liga Al-3,2%Bi sobre a resistência ao desgaste. Foi constatado que estruturas menores e mais próximas umas das outras, apresentando melhor dispersão ao longo da matriz de alumínio, conferiu um melhor comportamento tribológico à liga, comprovado pelo menor volume desgastado.

No que diz respeito a influência de terceiros elementos ao sistema Al-Bi, poucos estudos podem ser encontrados na literatura. Dentre eles, Kaban e Hoyer (Kaban e Hoyer, 2008) estudaram a avaliação da imiscibilidade de ligas dos sistemas monotéticos Al-Bi-Cu, Al-Bi-Si e Al-Bi-Sn. A partir dos resultados obtidos, foi verificado que a tensão interfacial entre as fases líquida rica em Al e líquida rica em Bi é extremamente dependente do elemento de liga adicionado. Com a adição do Sn a tensão interfacial é reduzida, enquanto que com a adição do Cu e do Si é aumentada. Ainda segundo os autores citados, em função do sistema Bi-Sn corresponder a um eutético simples com solubilidade ilimitada no estado líquido, ao adicionar Sn no binário Al-Bi, praticamente todo o Sn permanecerá na fase líquida rica em Bi (L_2), o que irá reduzir a tensão interfacial entre L (líquido rico em Al) e L_2 , diminuindo o tamanho do *gap* de miscibilidade existente no sistema Al-Bi.

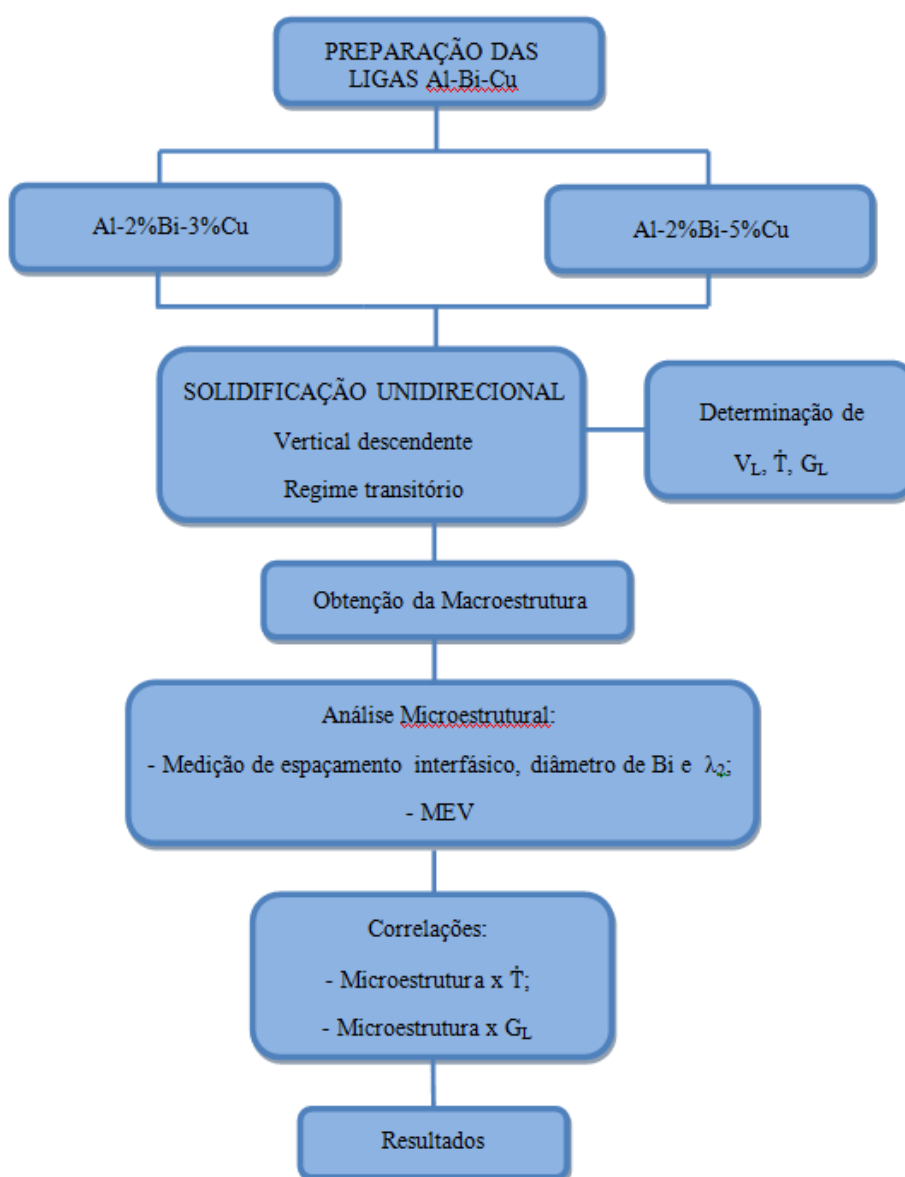
Costa (Costa et al. 2015 A e B; 2016 B) estudaram as ligas Al-2%Bi-1%Sn, Al-3,2%Bi-1%Sn, Al-7%Bi-1%Sn e Al-7%Bi-3,5%Sn solidificadas no processo de solidificação unidirecional em regime transiente de extração de calor. Foi verificado que a microestrutura de todas as ligas caracteriza-se por ser constituída por partículas (glóbulos) de uma mistura eutética autolubrificante de Bi e Sn aprisionados pela matriz de Al. Os autores também avaliaram a influência dos parâmetros microestruturais sob o efeito dos parâmetros térmicos, e observaram que o diâmetro médio das partículas e o espaçamento interfásico aumentou com a redução da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação. Quando comparado com os resultados de evolução microestrutural existentes na literatura para a liga monotética binária Al-3,2%Bi, a adição de Sn reduziu o espaçamento interfásico, quando a liga ternária e a binária são submetidas a uma mesma condição de solidificação e ainda que, a adição de 1%Sn aumenta a resistência ao desgaste da liga binária Al-3,2%Bi, permitindo uma aplicação mais ampla para a fabricação de componentes que serão submetidos às condições de desgaste.

Pathak (Pathak et al., 1993) mostram que a resistência mecânica de ligas Al-Pb pode ser aumentada por 2-2,5 vezes por adição de 4,5% Cu. Kim (Kim et al., 2000), examinaram os efeitos das alterações microestruturais e propriedades mecânicas, especialmente quanto ao comportamento ao desgaste de ligas Al-Pb como uma função da composição na faixa de 10-20% Pb. Avaliaram também os efeitos das adições do ternário (Cu) e quaternários (Cu e Mg). Com a adição de Cu e Cu-Mg a liga Al-16%Pb, a resistência ao desgaste melhorou ainda mais, devido ao efeito de endurecimento da matriz pelos precipitados.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 3.1. Fluxograma dos procedimentos experimentais.



Fonte: Moura, 2020.

Para a realização do presente estudo, foi necessária a obtenção de ligas por meio do processo de solidificação unidirecional vertical descendente, com posterior caracterização das ligas resultantes. Para alcançar os objetivos propostos, foi realizada uma série de trabalhos experimentais, abrangendo quatro tópicos essenciais praticados: (1) solidificação unidirecional descendente das ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu; (2) registro da evolução de temperaturas durante os experimentos e determinação dos parâmetros térmicos de solidificação ao longo do comprimento dos lingotes unidirecionais; (3) caracterização macroestrutural e microestrutural das ligas obtidas e; (4) correlação dos parâmetros térmicos e microestruturais das ligas do sistema Al-Bi-Cu acima mencionados. O fluxo do procedimento experimental é apresentado na Figura 3.1.

3.1 Equipamentos e acessórios utilizados para obtenção das ligas

Para os cortes dos metais puros e corte dos lingotes após solidificados foi utilizada uma serra manual.

Balança digital, da marca SHIMADZU, modelo UX6200H, com capacidade máxima de 6,2 kg, utilizada para a pesagem dos metais puros para a fabricação das ligas, conforme a Figura 3.2 a).

Forno tipo Mufla, com resistência de saída 6 KW, fabricado pela Fornos JUNG, utilizado para a fusão das ligas, Figura 3.2 b).

Cadinho de carbetto de silício, revestido internamente por uma camada protetora de uma suspensão à base de alumina, para evitar a contaminação do banho de metal líquido e aumentar a durabilidade do cadinho. Foram utilizados para a fusão dos materiais puros e para o vazamento correspondente na lingoteira do forno vertical refrigerado a água, Figura 3.2 c).

Haste em aço inoxidável, revestida com suspensão à base de alumina para homogeneização do banho por agitação.

Espátula em aço, revestida com suspensão à base de alumina para retirada, antes do vazamento, da camada de óxido formada na superfície livre do banho.

Garra metálica, utilizada para introduzir e/ou retirar os cadinhos de dentro do forno durante as operações de fusão e vazamento do metal.

Figura 3.2. a) Balança digital, b) Forno tipo Mufla, c) Cadinho de carbetto de silício.



Fonte: Moura, 2020.

Lingoteira bipartida, fabricada em aço inoxidável, com diâmetro interno de 57 mm, altura de 155 mm e espessura de parede de 12 mm, e base também fabricada em aço inoxidável. A lingoteira possui na sua lateral oito furos de 1,5 mm de diâmetro utilizados para a passagem dos termopares que registram a evolução das temperaturas do metal a ser solidificado Figura 3.3. A extração de calor do metal líquido é realizada pelo topo da lingoteira através de uma câmara de refrigeração refrigerada a água, na qual, possui uma entrada de água e duas saídas, para proporcionar a efetiva circulação de água e extração de calor, como pode ser visto na Figura 3.4.

Figura 3.3. Lingoteira e base utilizadas nos experimentos de solidificação vertical descendente.



Fonte: Moura, 2020.

Figura 3.4. Câmara de refrigeração utilizada nos experimentos de solidificação vertical descendente.

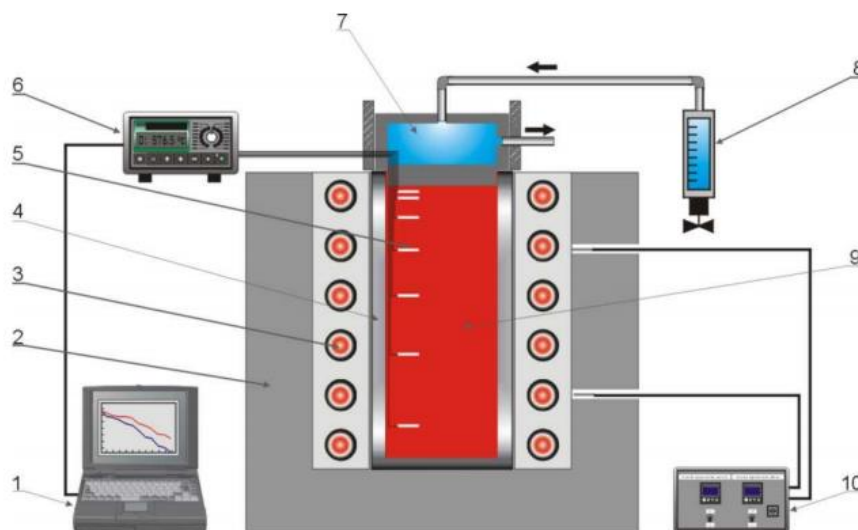


3.2 Descrições do dispositivo de solidificação descendente

O dispositivo de solidificação vertical descendente possui uma câmara refrigerada a água localizada no topo do lingote. Nessas condições, a solidificação ocorre no mesmo sentido da ação da força da gravidade, com a força peso atuando no sentido de deslocar o lingote do contato com a base refrigerada. Isto proporciona, mais precocemente no processo, uma situação de maior resistência térmica à passagem de calor do lingote em direção ao fluido de refrigeração, quando comparada com a solidificação ascendente, na qual a extração de calor do metal líquido é realizada pela base da lingoteira. Esse tipo de dispositivo experimental é importante exatamente para análises comparativas com a solidificação ascendente, permitindo a verificação da influência de correntes convectivas na estrutura de solidificação, e mostrando as diferenças entre ambas as configurações quando se solidificam ligas de mesma composição (GOULART, 2010).

A Figura 3.5 apresenta um diagrama esquemático de um dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente.

Figura 3.5. Dispositivo de solidificação unidirecional vertical descendente.



Fonte: Spinelli, 2005.

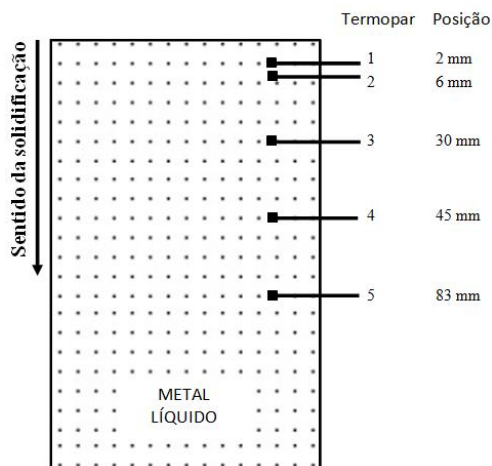
O dispositivo conta de: (1) Aquisição de dados via computador e software de aquisição de dados; (2) Material refratário isolante (camada cerâmica); (3) Resistências elétricas (sistema de aquecimento); (4) Lingoteira bipartida; (5) Termosensores (termopares); (6) Registrador de dados térmicos; (7) Base extratora de calor (câmara de refrigeração); (8) Rotâmetro; (9) Metal líquido (10) Controlador de potência do forno.

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

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

Um exemplo de esquema de posicionamento dos termopares localizados no metal líquido, em relação à interface metal/câmara refrigerada é apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.6. Posição dos termopares utilizados para monitoramento da solidificação.



Fonte: Adaptado de Silva, 2011.

A Figura 3.7 apresenta a montagem do dispositivo utilizado para o experimento de solidificação unidirecional descendente.

Figura 3.7. Montagem do dispositivo utilizado para o experimento de solidificação unidirecional descendente.



Fonte: Moura, 2020.

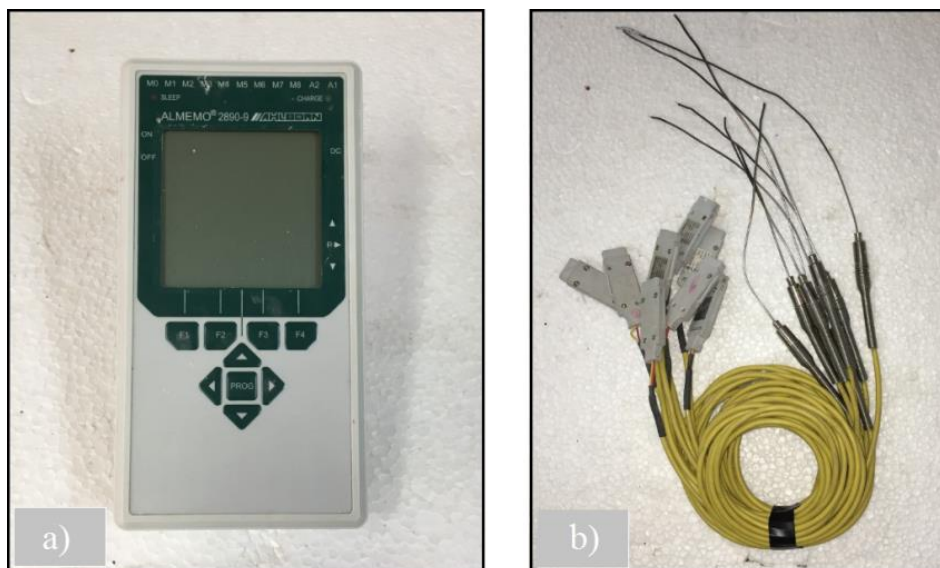
3.3 Acessórios e equipamentos para aquisição dos dados térmicos

As temperaturas de vazamento, a temperatura da lingoteira e os perfis térmicos desde o início do vazamento até a completa solidificação foram obtidas pelo registrador de temperatura ALMEMO, modelo 2290-8, Figura 3.8 a), acoplado via computador com o auxílio do programa AMR WinControl. Este equipamento apresenta uma configuração que permite a leitura e aquisição direta da temperatura em até oito (08) canais de entrada e dois (02) canais de saída.

O termopar escolhido foi do tipo K, que é um termopar de baixo custo e com sua faixa de utilização de $-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com diâmetro de 1,6 mm, Figura 3.8 b).

OriginPro e Microsoft Excel, foram os *softwares* utilizados para o tratamento dos dados térmicos coletados durante o experimento.

Figura 3.8. a) Registrador de Temperatura, b) Termopares.



Fonte: Moura, 2020.

3.4 Equipamentos e acessórios para as análises experimentais

Para eliminar as ranhuras decorrentes do corte da peça e permitir a realização do polimento foram utilizadas lixas d'água para metais de granulometrias diversas.

Politriz rotativa, utilizada para acoplar as lixas e os panos de polimento.

Pastas de diamante $1\text{ }\mu\text{m}$ e $\frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$, aplicadas sobre o pano para polimento, a fim de auxiliar o polimento das peças.

Reagentes químicos, utilizados para a revelação das macroestruturas e microestruturas;

Microscópio Óptico (MO), com luz polarizada, marca OLYMPUS BX 51 com interface com um computador, utilizado para obtenção das imagens das microestruturas das ligas e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado para identificação das fases constituintes da microestrutura das ligas analisadas.

3.5 Planejamento experimental

A seguir são apresentados os procedimentos experimentais executados, fazendo-se uso dos materiais e equipamentos descritos anteriormente.

1. Cálculo estequiométrico dos componentes (Al, Bi, Cu) para a confecção das ligas (Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu);
2. Preparo da lingoteira com os termopares posicionados na lateral e fusão dos materiais;
3. Obtenção dos lingotes por solidificação transiente unidirecional descendente;
4. Registro dos perfis térmicos durante a evolução da solidificação a partir dos termopares posicionados ao longo do comprimento dos lingotes;
5. Determinação da evolução dos parâmetros térmicos (V_L , \dot{T} e G_L) ao longo do comprimento dos lingotes;
6. Seccionamento dos lingotes para obtenção das macroestruturas e das microestruturas;
7. Preparação metalográfica para a caracterização microestrutural;
8. Medição de espaçamento interfásico, diâmetro das partículas de Bi e espaçamento λ_2 ;
9. Correlações entre parâmetros térmicos e estruturais.

3.6 Obtenção das ligas

As ligas foram elaboradas com proporções relativas das seguintes composições Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu (% em peso). Utilizaram-se matérias primas consideradas comercialmente puras.

Inicialmente foi realizado um cálculo estequiométrico em % em massa dos elementos de liga para a correta determinação das massas de Al, Bi e Cu, seguido da pesagem em balança digital. Depois de pesado o material para a preparação de um lingote, o alumínio juntamente com o cobre, ambos em estado sólido, foram colocados em um cadinho de carbetto de silício revestido com alumina para evitar a contaminação da liga fundida, levados ao forno tipo mufla e mantidos a temperatura de 800 °C até total fusão do alumínio. Após a fusão do alumínio, a liga foi homogeneizada de 30 em 30 minutos para completa fusão do cobre e homogeneização do alumínio com o cobre. Depois de completamente fundidos no interior do cadinho, foi adicionado ao líquido o elemento de liga Bi, a fim de amenizar a formação de óxidos, sobretudo em virtude da elevada temperatura em que o Bi é adicionado (em torno de 770°C).

É importante destacar que em função da temperatura em que o Bi é adicionado ao metal líquido ser muito acima da temperatura de fusão deste elemento ($P_{f\ Bi} = 271,4\text{ °C}$), há tendência de formação de óxidos, ocorrendo, portanto, perdas de massa, conforme verificado por Silva (Silva, 2011). Dessa forma, fez-se necessário adicionar uma quantia de Bi além da calculada estequiometricamente para a obtenção de uma liga com a composição química desejada. Para a compensação de Bi, adicionou-se 30% além do calculado.

A liga totalmente fundida e homogeneizada foi vazada no interior da lingoteira de aço inoxidável pré-aquecida, revestida com alumina, até completar o seu volume e mantida a uma determinada temperatura acima da temperatura *liquidus* (T_L), determinada de temperatura de vazamento (T_V), efetuou-se a limpeza do óxido formado na superfície do metal líquido com uma pequena espátula de aço inoxidável. Logo após, o sistema de refrigeração foi acionado e a câmara refrigerada foi posicionada sobre a lingoteira, promovendo seu contato com o metal líquido, iniciando a solidificação e, sendo mantida sobre a lingoteira até a completa solidificação da liga. Por motivos de o reservatório com água ser pequeno, e a água aquecer rapidamente com a circulação em contato com o metal, ao decorrer dos experimentos, gelo foi adicionado à água contida no reservatório para diminuição da sua temperatura a fim de se ter uma extração de calor mais eficiente.

Através dos equipamentos utilizados para aquisição dos dados térmicos podemos obter a temperatura *liquidus* (T_L) das ligas analisadas, que foi 640 °C e 635°C respectivamente para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu. Para isto, um termopar foi posicionado e mantido dentro do cadinho contendo o metal líquido, sendo a temperatura monitorada durante o resfriamento da liga. Na temperatura *liquidus* é formado

um patamar a temperatura constante durante alguns segundos, o que indica a temperatura *liquidus* da liga.

A Tabela 3.1 descreve as ligas utilizadas, os parâmetros e a macroestrutura obtida nos lingotes solidificados.

Tabela 3.1. Ensaios realizados no dispositivo de solidificação descendente.

Ensaio	Liga	T _L	T _v	Gelo	Macroestrutura
01	Al-2%Bi-3%Cu	640 °C	704 °C	Não	Equiaxial
02	Al-2%Bi-3%Cu	640 °C	768 °C	Não	Equiaxial
03	Al-2%Bi-3%Cu	640 °C	704 °C	Sim	Equiaxial
04	Al-2%Bi-3%Cu	640 °C	768 °C	Sim	Colunar
05	Al-2%Bi-5%Cu	635 °C	698,5 °C	Sim	Equiaxial
06	Al-2%Bi-5%Cu	635 °C	762 °C	Sim	Equiaxial
07	Al-2%Bi-5%Cu	635 °C	645 °C	Sim	Equiaxial
08	Al-2%Bi-5%Cu	635 °C	762 °C	Sim	Colunar

Fonte: Moura, 2020.

Somente os lingotes com estrutura colunar tiveram os perfis térmicos, as macro e microestruturas examinadas, tendo em vista que estruturas equiaxiais não permitem a caracterização da evolução dos espaçamentos dendríticos.

Observamos que os experimentos que obtiveram uma macroestrutura colunar, em ambas a ligas, tiveram uma temperatura de vazamento (T_v) 20% acima da temperatura *Liquidus* (T_L) correspondente, ou seja:

$$T_v = T_L + 20\%T_L \quad \text{Eq (3.1)}$$

Uma vez que, superaquecimentos crescentes, quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar-equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar (Garcia, 2001). De acordo com as teorias existentes sobre o assunto, lingotes obtidos com baixas temperaturas de vazamento,

possibilitam a nucleação em todo o volume do líquido, de grãos equiaxiais, interrompendo portanto o crescimento dos grãos colunares conforme propõem as Teorias do Showering (Southin, 1967) e do Big-Bang (Biloni & Chalmers, 1968), como pôde ser observado que os lingotes obtidos em menores superaquecimentos apresentaram um microestrutura essencialmente equiaxial.

3.7 Determinação experimental das variáveis térmicas de solidificação

As variáveis térmicas de solidificação (V_L , \dot{T} e G_L) foram determinadas experimentalmente através dos dados gerados pelas curvas de resfriamento, a partir do registro das temperaturas medidas pelos termopares durante a evolução do processo de solidificação, de acordo com os seguintes procedimentos:

- Os dados obtidos a partir da curva de resfriamento permitem que sejam traçados gráficos experimentais da posição da isoterma *liquidus* em função do tempo. As funções $P=f(t)$ são obtidas experimentalmente a partir das intersecções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento para cada posição dos termopares, ou seja, a partir da T_L das ligas analisadas traça-se uma reta paralela ao eixo dos tempos. Através das intersecções dessa reta com os perfis térmicos obtém-se o tempo correspondente. Este tempo pode ser definido como sendo o tempo de passagem da isoterma *liquidus* em cada posição do termopar.
- As velocidades experimentais da isoterma *liquidus* (V_L) foram determinadas através das derivadas das funções $P=f(t)$, ou seja:

$$V_L = \frac{dP}{dt} \quad \text{Eq. (3.2)}$$

- As taxas de resfriamento (\dot{T}), para cada posição dos termopares, foram obtidas através do resultado da leitura direta do quociente das temperaturas imediatamente antes e depois da T_L e dos tempos correspondes, ou seja:

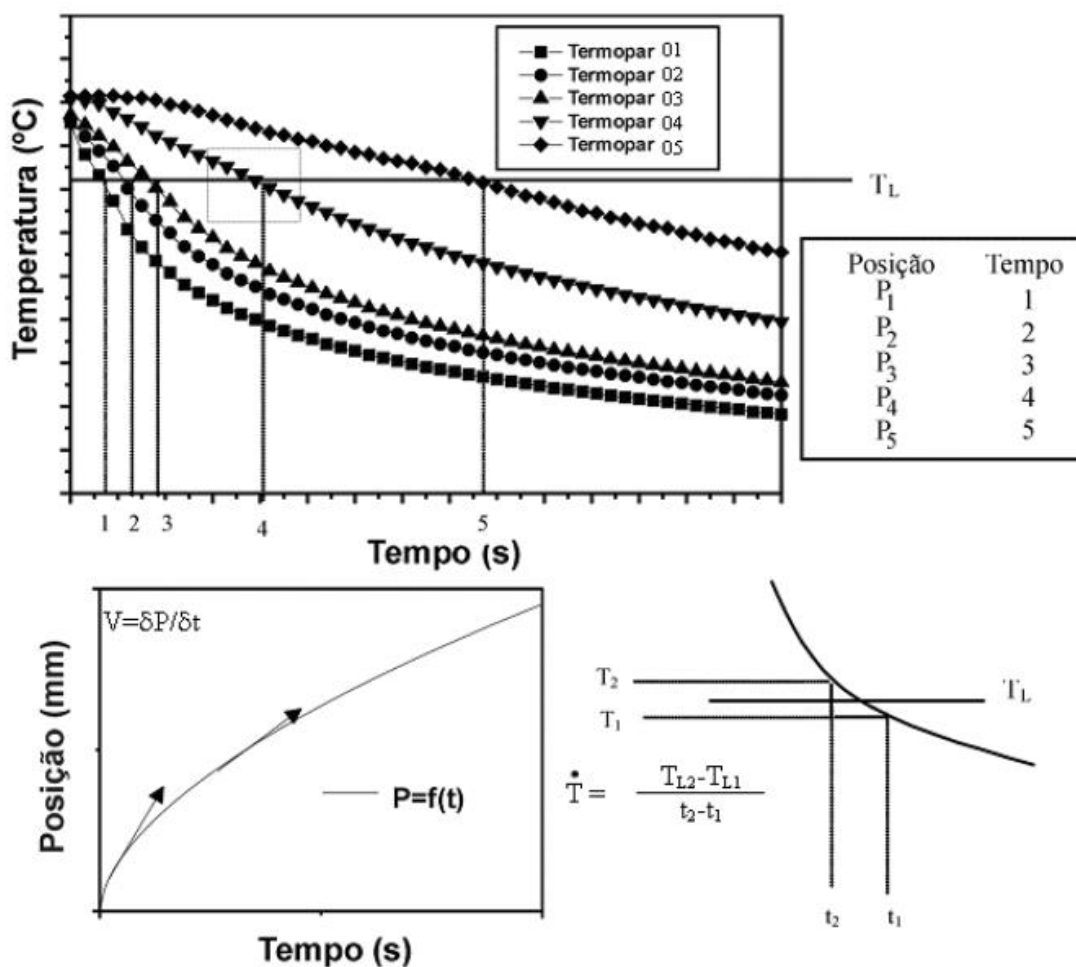
$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} \quad \text{Eq. (3.3)}$$

- Os gradientes de temperatura ou gradientes térmicos (G_L) para cada posição dos termopares dependem da taxa de resfriamento (\dot{T}) e da velocidade da isoterma *liquidus* (V_L) e são determinados a partir da equação:

$$G_L = \frac{\dot{T}}{V_L} \quad \text{Eq. (3.4)}$$

A Figura 3.9 representa de forma esquemática os procedimentos aplicados para determinar V_L e \dot{T} .

Figura 3.9. Procedimento experimental para determinação das variáveis térmicas.



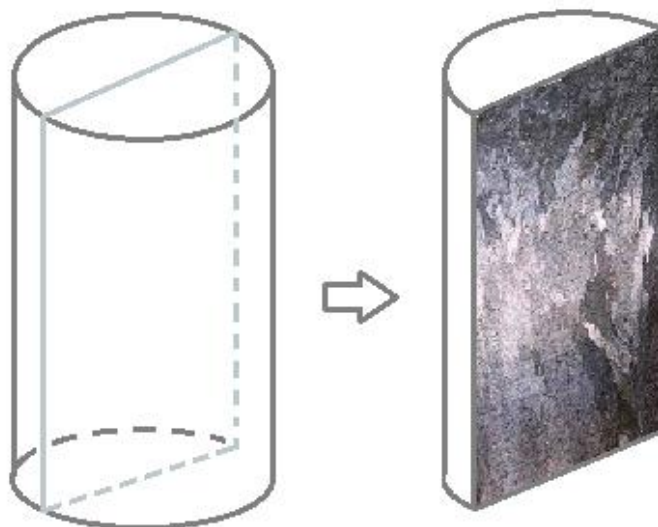
Fonte: Rocha, 2003.

3.8 Procedimento para caracterizações Macro e Microestruturais

3.8.1 Procedimentos metalográficos para obtenção das macroestruturas

Para a obtenção das macroestruturas, os lingotes obtidos foram seccionados longitudinalmente ao meio, conforme Figura 3.10.

Figura 3.10. Representação esquemática do lingote seccionado longitudinalmente.



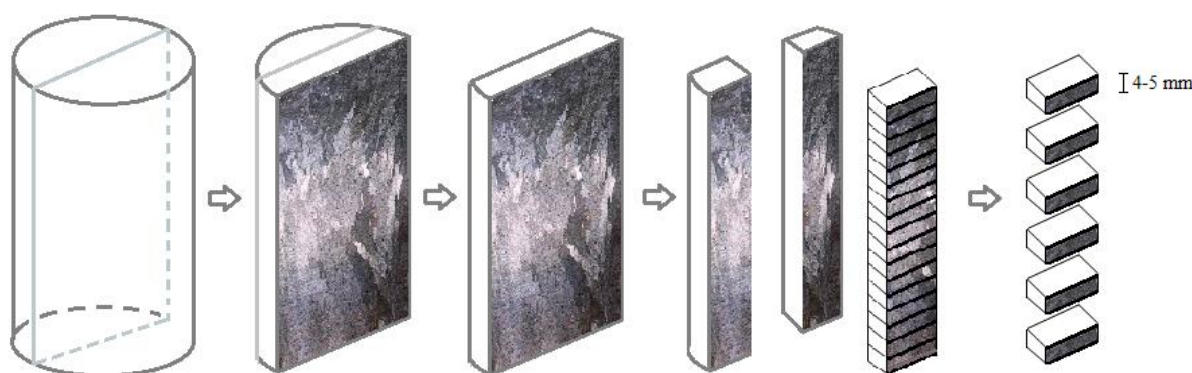
Fonte: Adaptado de Lima, 2019.

Após o lingote ser seccionado ao meio, realizou-se o processo de lixamento na máquina Politriz Modelo PLF, refrigerada a água com lixas d'água de granulometrias variadas em uma sequência crescente (80, 100, 220, 400 e 600 *mesh*), com uma alteração de ângulo de 90° de uma lixa para outra. Em seguida, a superfície lixada recebeu ataque químico através de uma solução aquosa a base de NaOH durante alguns segundos e, logo após, limpa em água corrente para retirada do óxido formado na superfície. Foi necessária a repetição do ataque químico até que a estrutura fosse revelada. O resultado do ataque químico é a revelação da macroestrutura, utilizada para conferir a direcionalidade da solidificação, a morfologia estrutural e, também, a verificação da transição colunar/Equiaxial (TCE) (Gomes, 2012). Por fim, as peças foram digitalizadas.

3.8.2 Procedimentos metalográficos para obtenção das microestruturas

Com o término da análise macroscópica, na parte seccionada longitudinalmente, foram feitos cortes transversais com espessuras de 4 a 5 mm ao longo de todo o lingote para caracterização microestrutural. Para as análises da microestrutura, a região determinada para os cortes transversais foram as regiões centrais do lingote, uma vez que, é um local onde a perda de direcionalidade da estrutura é minimizada. Essa perda de direcionalidade é causada pela fuga de calor pelas paredes laterais da lingoteira, portanto, a parte central do lingote é a região menos afetada. A Figura 3.11 apresenta a sequência de cortes.

Figura 3.11. Representação esquemática dos cortes transversais.



Fonte: Adaptado de Lima, 2019

Após os cortes, as amostras foram identificadas enumerando-as de acordo com a posição da superfície a ser analisada em relação à interface metal/câmara refrigerada. A superfície analisada microscopicamente continua sendo a face longitudinal.

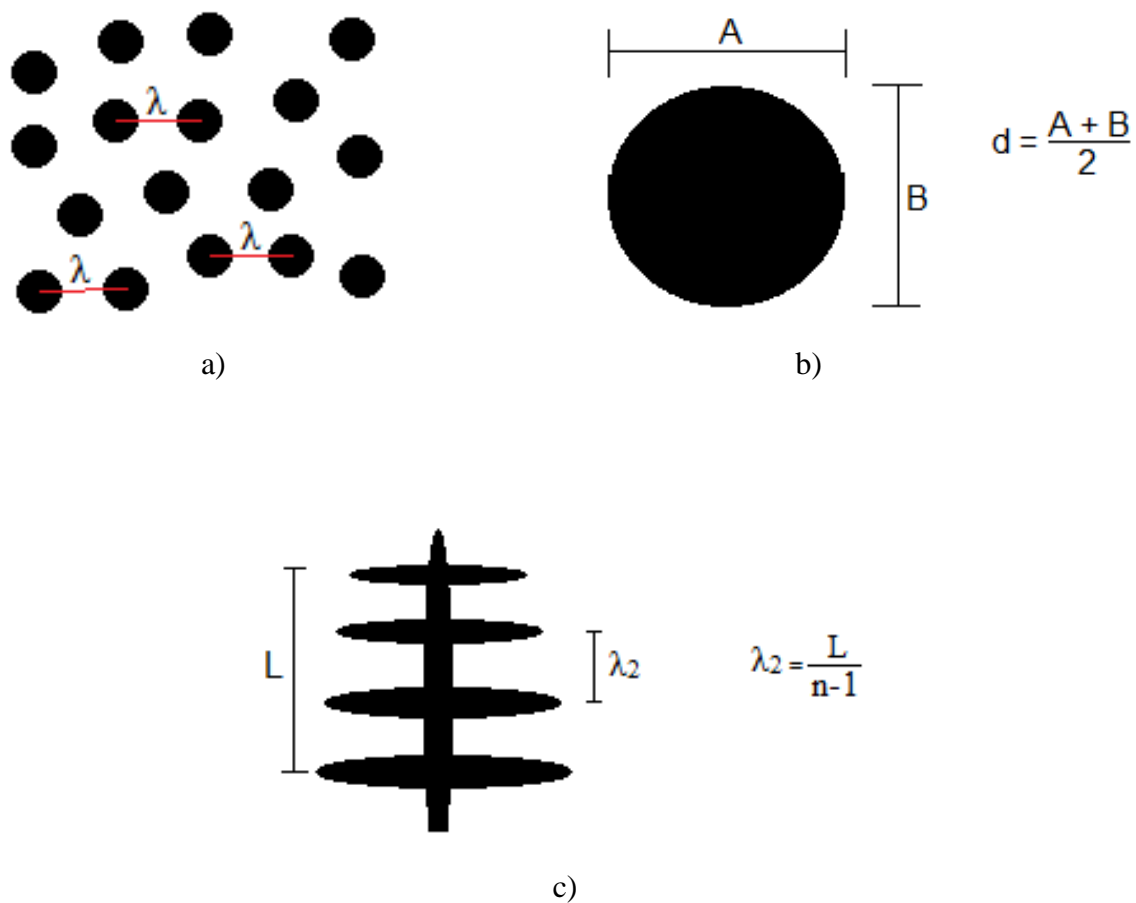
Todas as amostras foram lixadas manualmente com uma sequência de granulometria das lixas de 220, 400, 600 e 1200 *mesh*. Na troca de lixa, o sentido de lixamento foi rotacionado em 90° com relação aos riscos deixados pela lixa anterior, com o objetivo de obter-se uma superfície lisa e uniforme. Após o lixamento, todas as amostras foram polidas com pasta de diamante de ¼ µm com o auxílio de uma politriz rotativa. Em função da presença de partículas de Bi distribuídas ao longo da matriz de alumínio, a preparação metalográfica é dificultada, pelo fato do Bismuto ser um metal muito macio,

dessa forma, tornou-se necessário o uso de sabão líquido neutro durante o procedimento de polimento, com o objetivo de auxiliar a limpeza da superfície polida, evitando a incrustação de partículas nesta superfície, o que inviabilizaria a visualização microestrutural. Finalizado o polimento, a superfície a ser analisada está pronta para o ataque químico. Para a revelação das microestruturas, a superfície ficou imersa durante 40 segundos em uma solução aquosa a base de NaOH e, logo após, limpa em água corrente. No caso da liga Al-2%Bi-3%Cu, para revelar a microestrutura dendrítica para medição dos espaçamentos secundários, a amostra precisou ficar imersa por alguns minutos. Após o ataque químico as amostras foram imediatamente digitalizadas para posterior quantificação das microestruturas.

As análises microscópicas foram realizadas utilizando um microscópio óptico OLYMPUS BX 51 acoplado a um computador que disponibiliza do *software* AnalySIS Imager, no qual foi possível realizar as medições dos seguintes parâmetros microestruturais: espaçamento interfásico (λ), diâmetro das partículas de bismuto (d) e espaçamento dendrítico secundário (λ_2).

As condições de solidificação com fluxo de calor transitório conferem um crescimento irregular das dendritas, principalmente no início do processo, como também, impõe uma estrutura formada por partículas de bismuto, dessa forma, as medições dos espaçamentos interfásicos foram realizadas adotando como referência o centro de cada partícula de bismuto alinhada horizontalmente, sendo considerada a média da distância horizontal entre as partículas. O diâmetro das partículas de bismuto foi determinado pela média considerando o comprimento horizontal e vertical de cada partícula, uma vez que as partículas não apresentam formato completamente circular e, os espaçamentos dendríticos secundários foram medidos de acordo com o procedimento proposto por McCartney e Hunt [McCartney e Hunt, 1981] que se baseia em calcular o valor de λ_2 pela média das distâncias entre os braços adjacentes, que são ramificações secundárias de uma ramificação dendrítica primária, sendo n o número de braços secundários. Para todas as medições citadas, foi obtida uma amostragem de 30 medições para cada uma das posições, de modo a aumentar a representatividade dos resultados obtidos. Os métodos empregados para as medições dos parâmetros microestruturais encontram-se esquematizados na Figura 3.12.

Figura 3.12. Esquema representativo dos métodos empregados para medição dos parâmetros microestruturais: (a) espaçamento interfásico, (b) diâmetro das partículas de Bi e (c) espaçamento dendrítico secundário.



Fonte: a) e b) Moura, 2020; c) Adaptado de Rosa, 2004.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Variáveis Térmicas de Solidificação

Para cada liga foram obtidos os mapeamentos de temperaturas considerando-se termopares posicionados longitudinalmente ao longo do comprimento dos lingotes levando em consideração a distância em relação a câmara refrigerada a água, conforme posições especificadas nos gráficos. Através dos dados obtidos das curvas de resfriamento experimentais podemos determinar: tempo de passagem da isoterma *liquidus*, as velocidades de deslocamento da isoterma *liquidus* (V_L), as taxas de resfriamento (\dot{T}) e os gradientes térmicos (G_L).

4.1.1 Curvas de resfriamento

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam o histórico térmico monitorado durante os experimentos com as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu, respectivamente, solidificadas na forma vertical unidirecional descendente. O histórico térmico nos permite gerar curvas de resfriamento em diferentes posições a partir da interface metal/câmara refrigerada como uma função do tempo: $T = f(t)$. As linhas horizontais indicadas nos gráficos representam a temperatura de vazamento (T_v) e a temperatura *liquidus* (T_L).

Quando o metal líquido entra em contato com a câmara refrigerada, inicia-se o resfriamento do metal e o processo de solidificação, e esse resfriamento é mais rápido para as posições dos termopares mais próximos a câmara refrigerada, como pode ser observado pelo declínio acentuado das curvas de resfriamento para os termopares mais próximos a câmara refrigerada, e pela passagem da curva através da linha horizontal que representa a temperatura *liquidus* (T_L), também observamos um declínio gradual da inclinação das curvas para os termopares mais afastados, isso é esperado, uma vez que, a formação e

evolução da camada solidificada impõe maior resistência térmica ao resfriamento do líquido (Rocha, 2003), fazendo com que o metal leve mais tempo para atingir a temperatura *liquidus*.

Figura 4.1. Curvas experimentais de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2%Bi-3%Cu, solidificada na forma vertical unidirecional descendente.

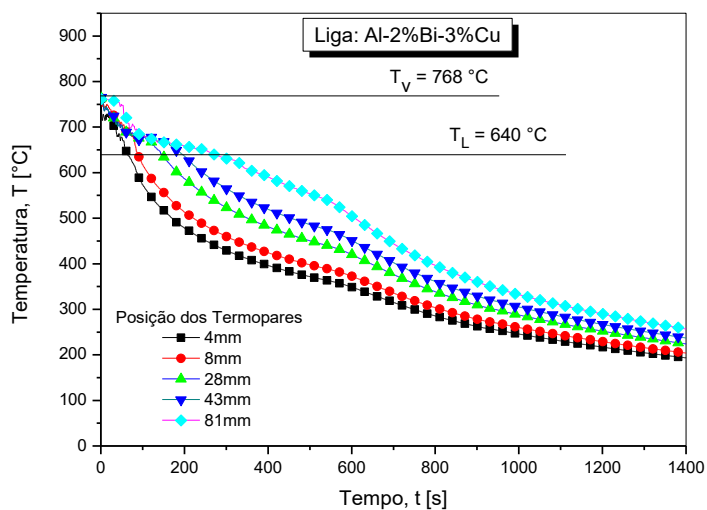
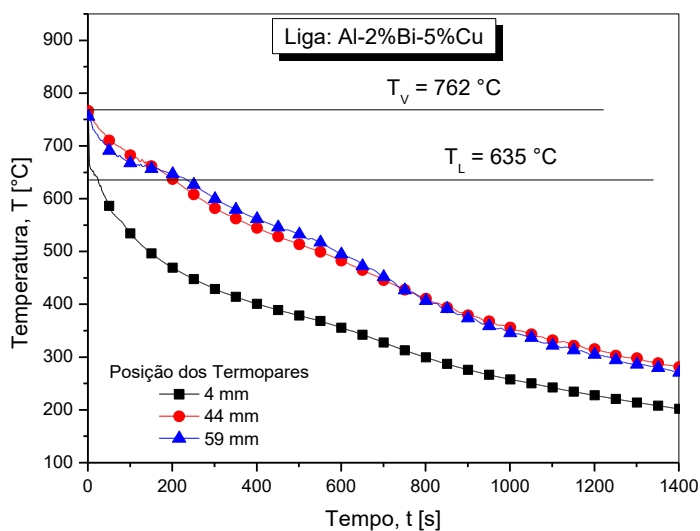


Figura 4.2. Curvas experimentais de resfriamento correspondentes aos termopares posicionados no interior da lingoteira, para a liga Al-2%Bi-5%Cu, solidificada na forma vertical unidirecional descendente.



É notório que a liga Al-2%Bi-3%Cu foi monitorada com uma maior quantidade de termopares em comparação a liga Al-2%Bi-5%Cu, mas, nas próximas sessões veremos que ambas as ligas tiveram comportamento térmico semelhante e o fato da liga Al-2%Bi-5%Cu ser monitorada com menos termopares não impediu que fizéssemos as análises.

Para o experimento com a liga Al-2%Bi-5%Cu, 6 termopares foram posicionados ao longo da lingoteira, apresentando 1 termopar a mais (na posição 59 mm) em comparação ao experimento da liga Al-2%Bi-3%Cu, mas ao decorrer do experimento, 3 termopares apresentaram defeito no monitoramento, dessa forma, foram removidos da análise, que são equivalentes as posições 8 mm, 28 mm e 81 mm.

4.1.2 Determinação do tempo de passagem da isoterma *liquidus*, das velocidades, taxas de resfriamento e gradiente de temperatura

As leituras dos termopares foram utilizadas para gerar gráficos de posição no lingote a partir da interface metal/câmara refrigerada em função do tempo correspondente. Os tempos experimentais são obtidos a partir das interseções das retas de cada temperatura *liquidus* (T_L) com as curvas de resfriamento, para cada posição dos termopares. Uma técnica de ajuste por curva nesses pontos experimentais gerou funções lineares relacionando posição com o tempo na forma $P = a \cdot (t) - b$. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam o resultado experimental da passagem da isoterma *liquidus* para as ligas analisadas, como também as curvas ajustadas com suas respectivas funções.

Podemos observar que os ajustes representados pelas funções $P = 0,37 (t) - 23,83$ e $P = 0,24 (t) - 2,53$ para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu, respectivamente, diferem das funções encontradas na literatura em estudos similares, no qual, as funções de ajustes são determinadas por funções de potência, como nos trabalhos de Rosa (Rosa, 2004), Silva (Silva, 2011), Gomes (Gomes, 2012), Freitas (Freitas, 2013), e Costa (Costa, 2016 A). Mas, considerando que são quase inexistentes estudos na literatura envolvendo solidificação unidirecional descendente de ligas contendo 3 componentes, optamos por considerar a função de ajuste determinada pelos pontos experimentais presentes neste trabalho como sendo uma função linear ao invés de forçar uma função de potência.

Figura 4.3. Tempo de passagem da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

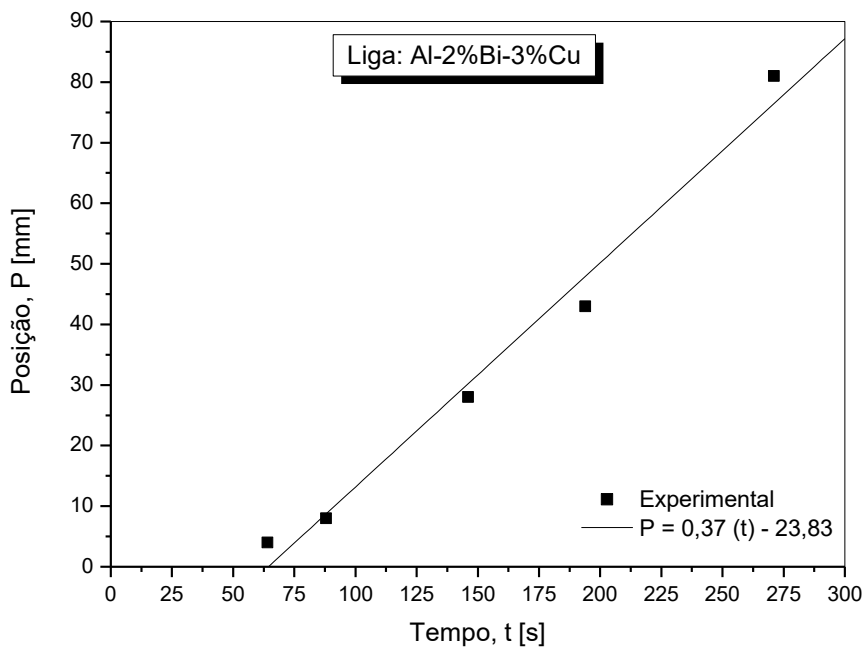
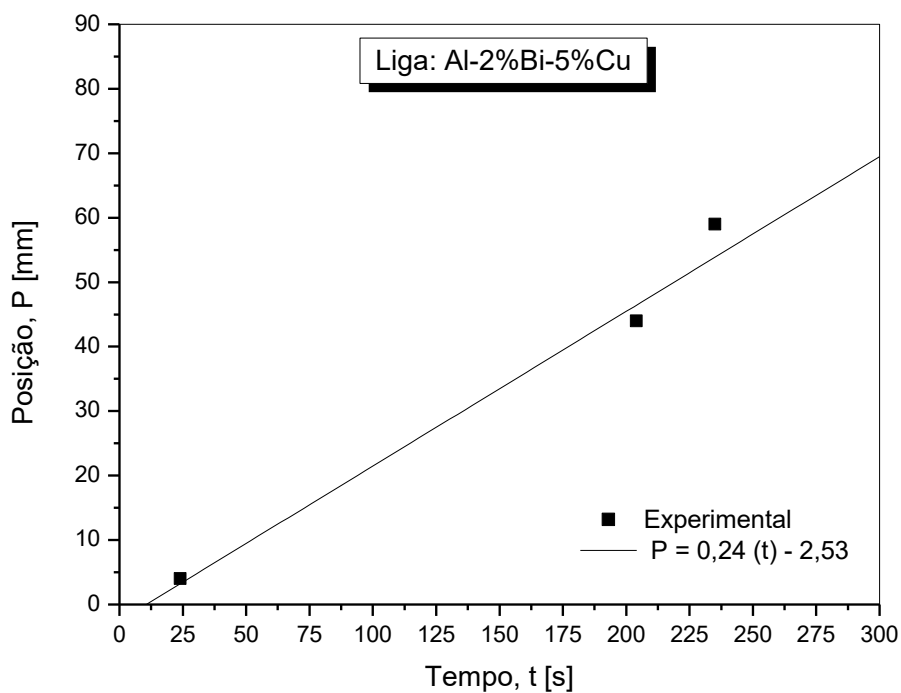
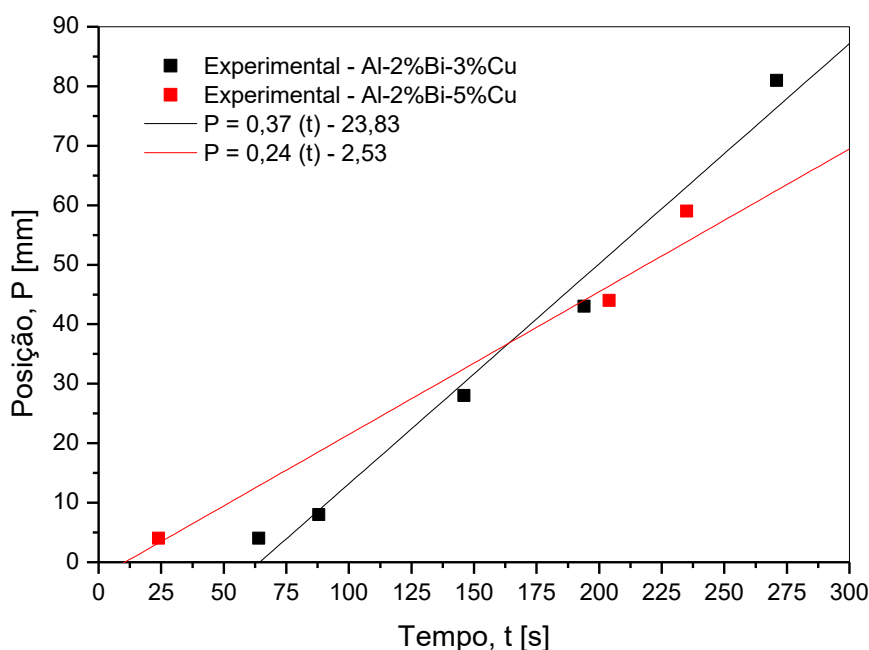


Figura 4.4. Tempo de passagem da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-5%Cu.



Comparando o deslocamento da isoterma *liquidus* das duas composições analisadas, observamos que a liga Al-2%Bi-5%Cu apresentou um tempo necessário menor para o deslocamento da isoterma *liquidus* nos comprimentos iniciais do lingote em comparação a liga Al-2%Bi-3%Cu e, nos comprimentos finais do lingote, ocorreu o inverso, como pode ser observado na Figura 4.5. Esse comportamento inverso nos comprimentos finais do lingote talvez esteja associado a densidade do cobre ser superior a do alumínio, dessa forma, o cobre pode está se deslocando para a base do lingote e assim aumentando a concentração de soluto nessas regiões e “freando” a passagem da isoterma *liquidus*. Mas, para confirmar esta hipótese, um estudo da macrossegregação para determinar o perfil de concentração seria indicado.

Figura 4.5. Tempo de passagem da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.



O perfil de velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* foi determinado a partir da derivada das retas fornecidas pelos gráficos das Figuras 4.3 e 4.4 em função do tempo, com $V_L = dP/dt$. Dessa forma, concluímos que $V_L = 0,37 \text{ mm.s}^{-1}$ para Al-2%Bi-3%Cu e $V_L = 0,24 \text{ mm.s}^{-1}$ para Al-2%Bi-5%Cu, portanto, em ambas as ligas a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* é constante. Observa-se que o valor de V_L é menor

para a liga Al-2%Bi-5%Cu, o que pode estar relacionado com o maior teor de soluto da liga, que funciona como uma barreira dificultando a passagem da isoterma *liquidus*.

As taxas de resfriamento (\dot{T}), para cada posição monitorada pelos termopares, foram obtidas experimentalmente e determinadas pelo cálculo da inclinação das curvas de resfriamento considerando todos os dados térmicos gravados imediatamente após a passagem da isoterma *liquidus* (T_L) e dos tempos correspondentes, ou seja, $\dot{T} = dT/dt$. O sistema de aquisição de dados, com leituras de temperaturas coletadas em intervalos de 1 em 1 segundo permitem uma determinação das curvas de resfriamento experimentais. Os perfis de taxa de resfriamento para as composições analisadas podem ser observados nas Figuras 4.6 a 4.8.

Figura 4.6. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

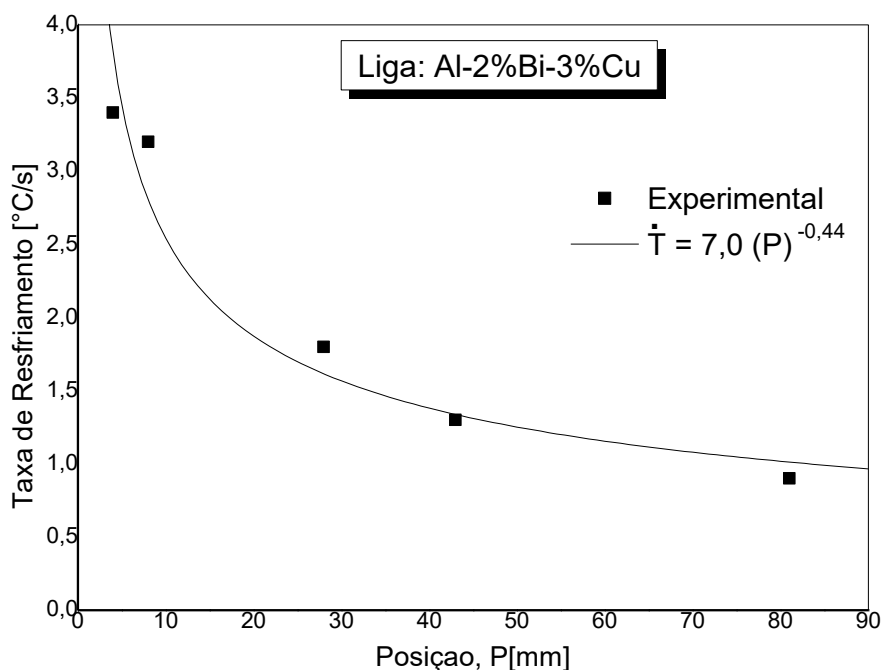


Figura 4.7. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

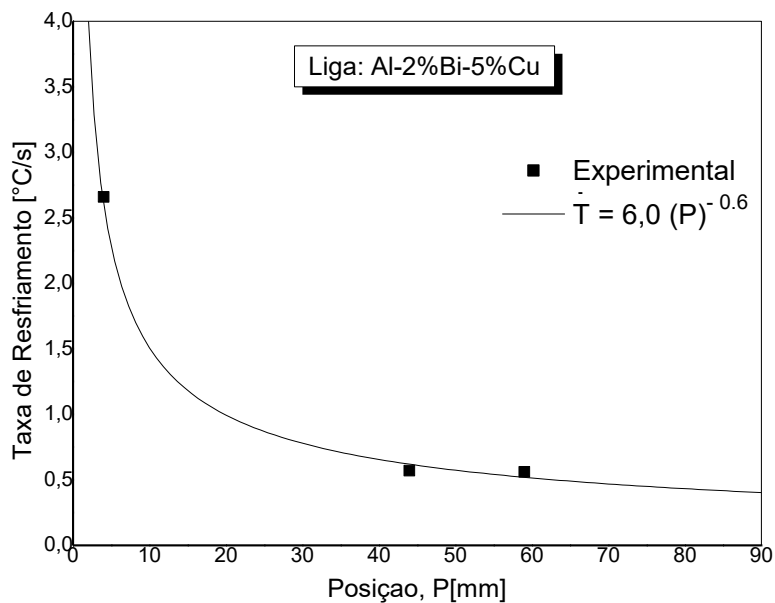
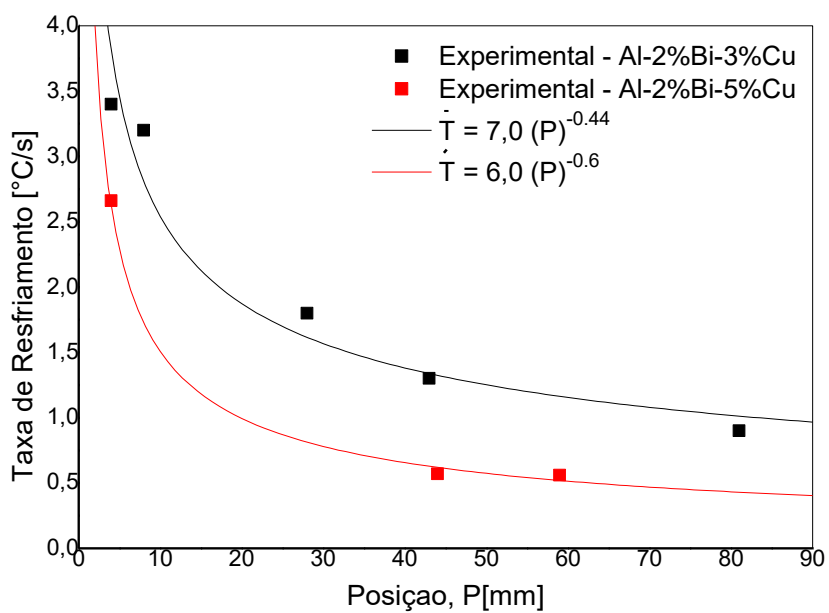


Figura 4.8. Taxa de resfriamento à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para as ligas as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.



É possível observar nas Figuras 4.6 a 4.8, que as taxas de resfriamento apresentam valores mais altos nos instantes iniciais e uma diminuição progressiva desta variável térmica para as posições mais afastadas da interface metal/câmara refrigerada e também que há uma tendência de estabilização nos valores acima de 45 mm da interface. Comparando os resultados entre as duas ligas analisadas, notamos que o perfil de taxa de resfriamento é menor para a liga Al-2%Bi-5%Cu, esse comportamento parece está associado ao maior teor de soluto da liga, uma vez que apresenta um teor de Cu 2% maior que na liga Al-2%Bi-3%Cu.

Notam-se valores baixos para as taxas de resfriamento no presente estudo, quando comparado a estudos semelhantes presentes na literatura, no qual, fizeram-se o uso do processo de solidificação unidirecional ascendente. Esses valores mais baixos das taxas para o caso descendente podem ser explicados devido à contração volumétrica de solidificação, juntamente com o próprio peso, promover um deslocamento separando o metal da câmara refrigerada formando uma camada de ar (*gap*) e, essa separação física entre o metal e a câmara refrigerada cria uma resistência térmica à passagem de calor em direção a câmara (Ferreira et al, 2006; Silva, 2011).

O gradiente térmico foi calculado a partir dos valores das velocidades e taxas de resfriamento, a partir da relação $G_L = \dot{T} / V_L$ (Garcia, 2007; Brito, 2016). As Figuras 4.9 a 4.11 apresentam as curvas do gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada.

Analisando as Figuras 4.9 a 4.11, observamos que o gradiente térmico diminui à medida que a frente de solidificação se afasta da câmara refrigerada e a faixa de variação foi similar, independentemente da composição.

Na solidificação transitória, V_L e G_L são interdependentes, sendo a taxa de resfriamento o parâmetro determinante do arranjo microestrutural, já que sintetiza esses dois parâmetros: $\dot{T} = V_L \times G_L$. Lembrando que nos resultados obtidos para V_L em ambas as ligas analisadas, o valor foi determinado como constante, dessa forma, o arranjo microestrutural será determinado por \dot{T} e G_L .

A fim de estabelecer leis de correlação, \dot{T} e G_L serão relacionados pontualmente com os correspondentes parâmetros da microestrutura nas seções seguintes.

Figura 4.9. Gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

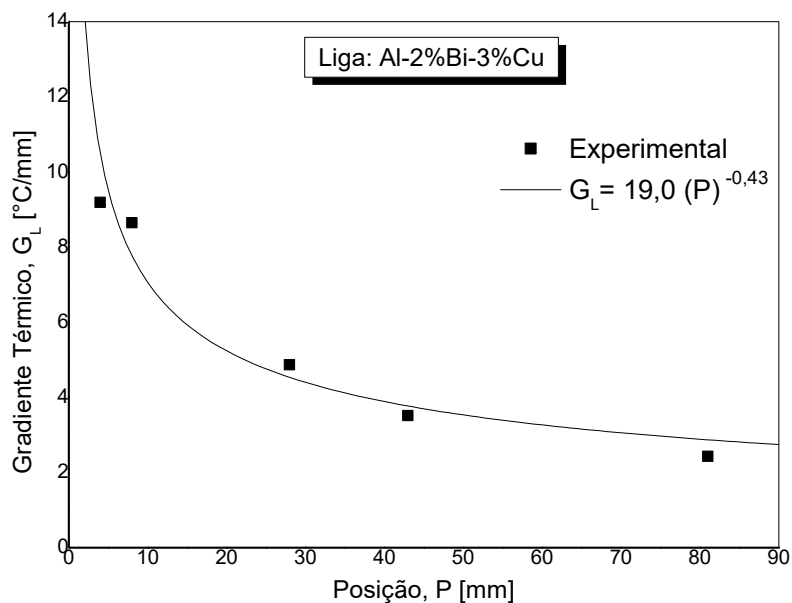


Figura 4.10. Gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

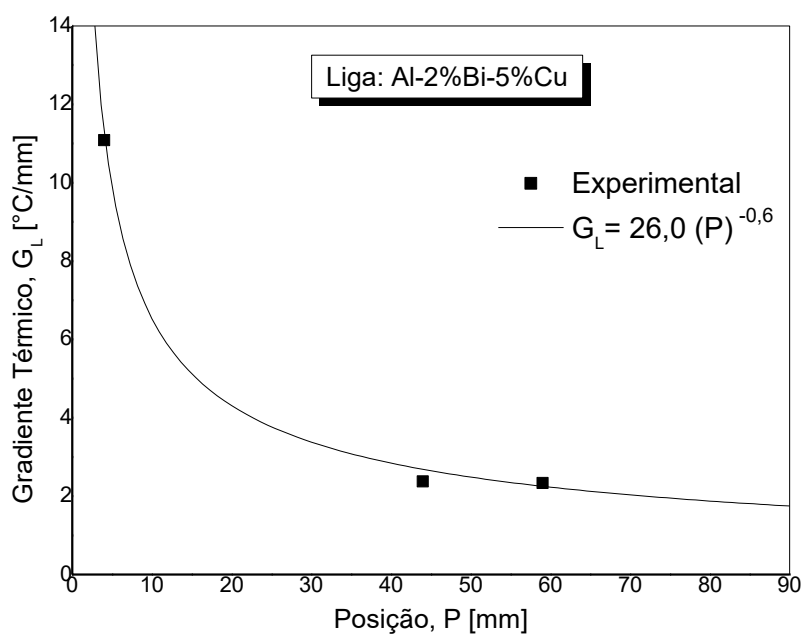
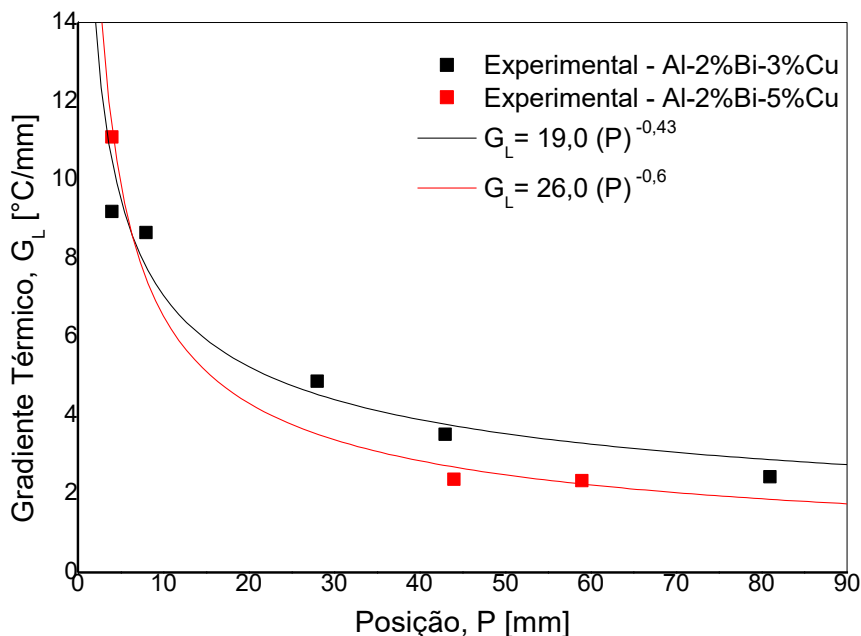


Figura 4.11. Gradiente térmico à frente da isoterma *liquidus* em função da posição a partir da interface metal/câmara refrigerada para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.



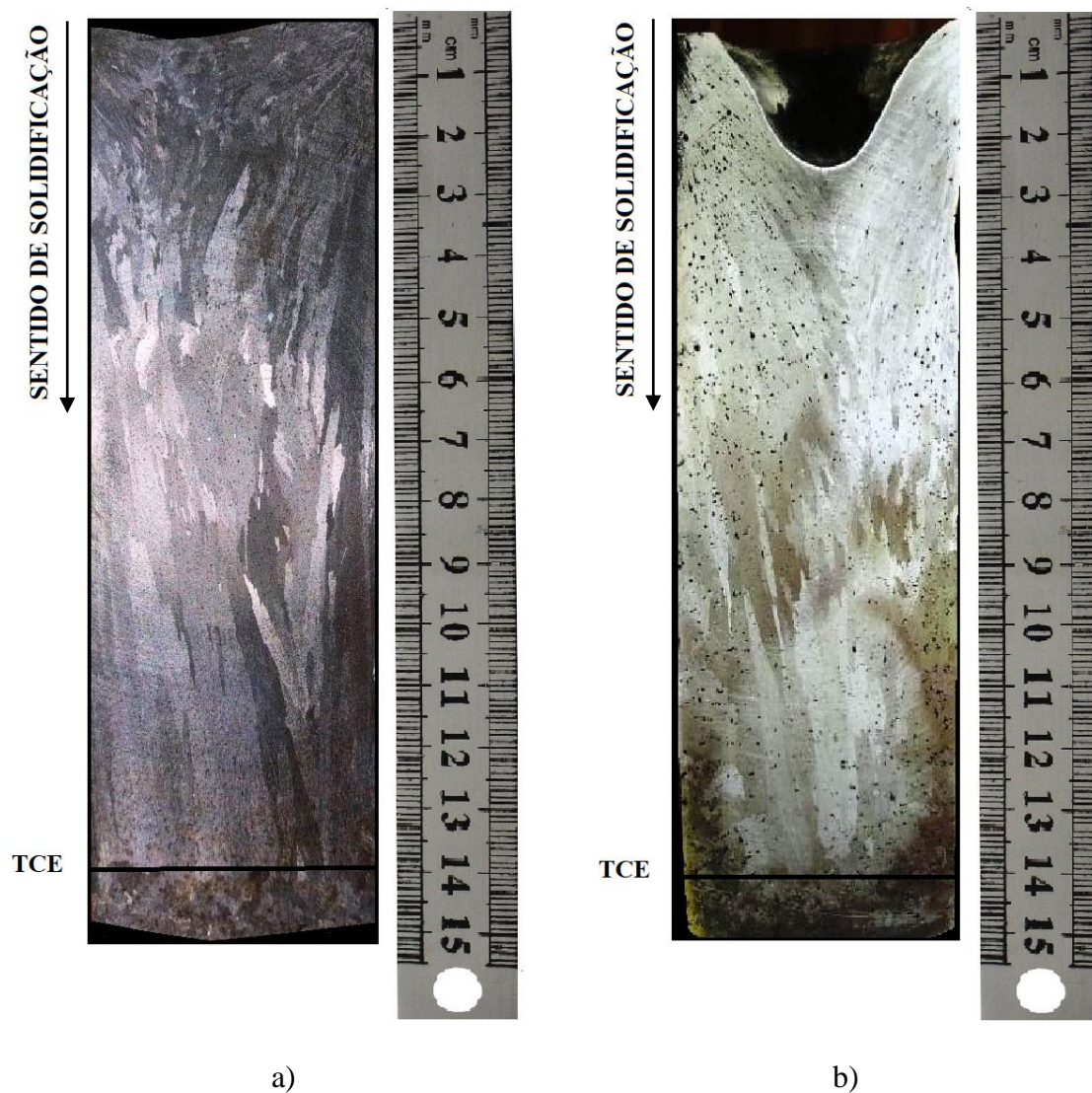
Observa-se nas figuras 4.8 e 4.11 uma próxima, porém menor, taxa de resfriamento e gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-5%Cu, esse comportamento é semelhante ao observado por Canté (Canté, 2009) no qual, estudou a variação do teor de Ni em ligas binárias Al-Ni e foi verificado por ele que, com o aumento do teor de soluto (Ni) ocorre uma diminuição dos parâmetros térmicos.

4.2 Macroestruturas das ligas

As macroestruturas das ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu obtidas após análise metalográfica são apresentadas na Figura 4.12 a) e b), respectivamente.

Podemos observar o prevalecimento do crescimento colunar ao longo do comprimento dos lingotes, apresentando crescimento direcionado perpendicular ao de extração de calor, dessa forma, garantido a avaliação do crescimento dendrítico, permitindo a medição experimental dos espaçamentos dendríticos secundários. Morfologia semelhante foi obtida por Rosa (Rosa, 2004) para a liga Al-5%Cu, solidificada no dispositivo vertical descendente.

Figura 4.12. Macroestruturas de solidificação das ligas (a) Al-2%Bi-3%Cu e (b) Al-2%Bi-5%Cu.



Também pode ser observada a presença de estruturas equiaxiais, ocorrendo em um plano horizontal. O surgimento da Transição Colunar/Equiaxial (TCE) ocorreu de forma abrupta, ou seja, não apresentou uma região gradual de transição colunar/equiaxial. A TCE ocorreu em posições bastante próximas com relação a interface metal/câmara refrigerada em ambos os lingotes, sendo as posições da TCE de 137 mm para a liga Al-2%Bi-3%Cu e 140 mm para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

4.3 Microestruturas das ligas

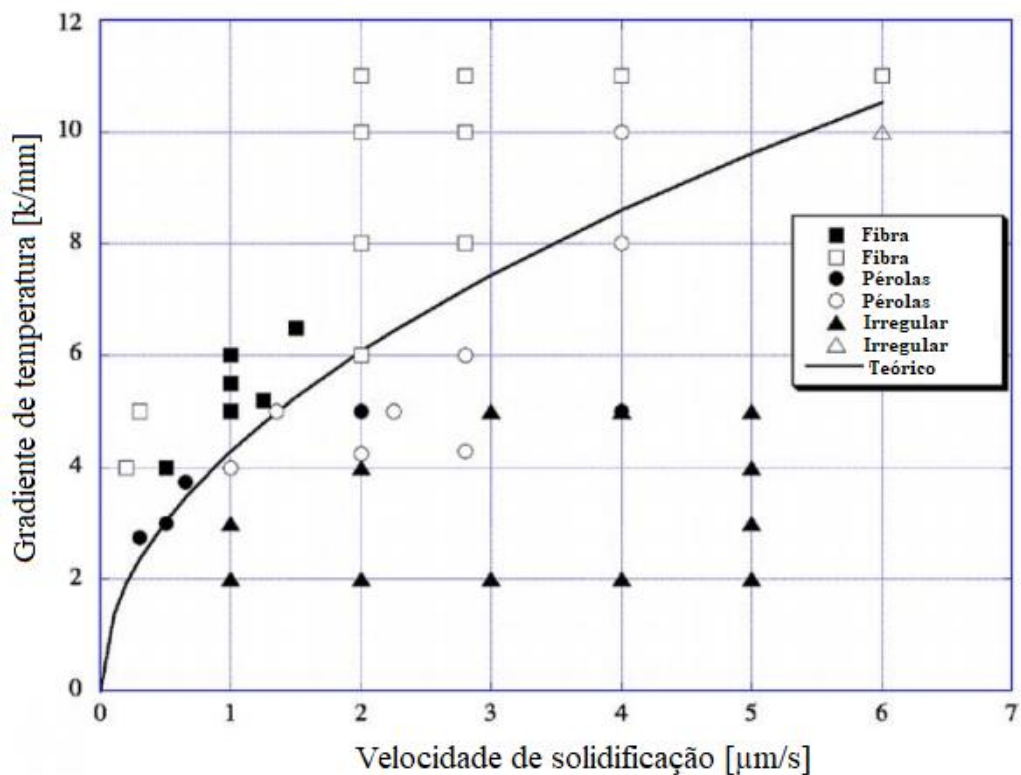
4.3.1 Caracterização da microestrutura de solidificação e morfologia das fases.

Microestruturas típicas observadas ao longo da seção longitudinal das ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu são apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15, respectivamente. As micrografias foram obtidas a partir de microscópio óptico (MO) e correspondem a diferentes posições ao longo do lingote, a fim de evidenciar a evolução microestrutural e avaliar o efeito da variação das variáveis térmicas de solidificação. As imagens são mostradas para identificação das partículas de Bi e para identificação dos espaçamentos dendríticos. Observamos em ambas as ligas a presença de gotas ricas em bismuto ao longo de todo o lingote.

A morfologia das partículas de bismuto pode ser explicada pelo diagrama proposto por Ratke e Muller (Ratke e Muller, 2005), Figura 4.13. Este diagrama leva em consideração dados obtidos a partir da literatura e estabelece um limite de estabilidade como uma função do gradiente de temperatura e das velocidades de solidificação. Os limites estabelecidos pelo gráfico para os gradientes de temperatura variam de 2 °C/mm a 11 °C/mm, enquanto que para as velocidades de solidificação variam de 0,3 µm/s a 6,0 µm/s. De acordo com os autores, para uma liga Al-3,4%Bi, em baixos gradientes de temperatura e em baixas velocidades de solidificação a morfologia das partículas de bismuto assumem formato de pérolas.

Ainda que as velocidades de solidificação neste presente trabalho tenham sido constantes, elas apresentaram valores baixos, assim como os valores obtidos para os gradientes térmicos também foram baixos, dessa forma, o formato das partículas de bismuto esperado é de formato esférico, comprovado pelas micrografias apresentadas nas Figuras 4.14 e 4.15, sendo o bismuto apresentado na forma de “gotas”, tendendo ao formato esférico.

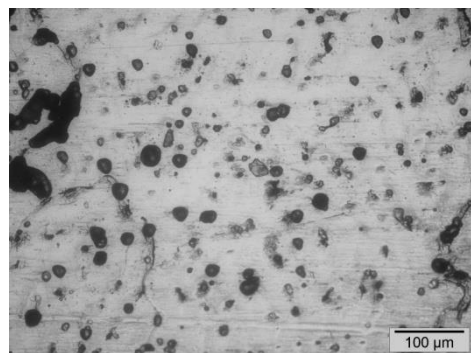
Figura 4.13. Diagrama de estabilidade Al-Bi, apresentando através dos símbolos cheios os resultados obtidos por Ratke e Muller e os símbolos abertos representa dados extraídos da literatura.



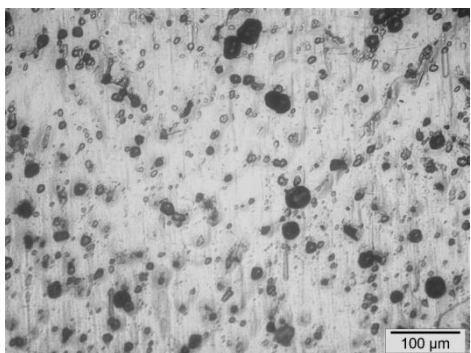
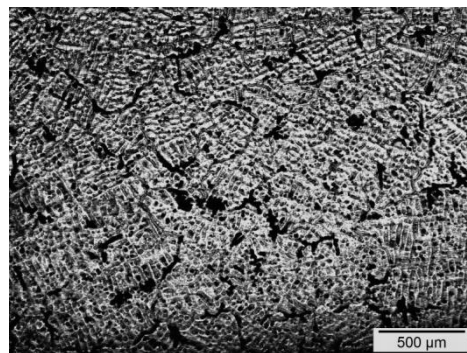
Fonte: Adaptado de Ratke e Muller, 2005.

De acordo com estudos realizados por Silva (Silva, 2011) e Freitas (Freitas, 2013), as ligas binárias Al-Bi não apresentam microestrutura dendrítica, mas sim, microestruturas celulares ou microestruturas ricas em partículas de bismuto. Já as ligas binárias Al-Cu apresentam microestruturas dendríticas, de acordo com estudo realizado por Rosa (Rosa, 2004). Neste presente estudo, se tratando de ligas ternárias Al-Bi-Cu, observamos que a presença do cobre promove a formação da microestrutura dendrítica, como pode ser observado através das Figuras 4.14 e 4.15.

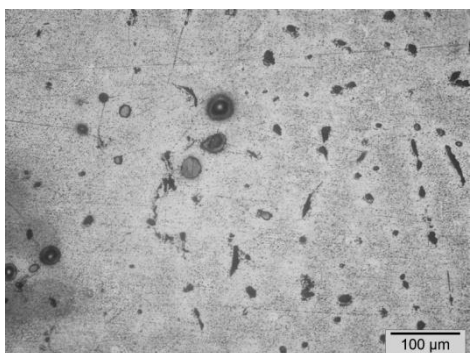
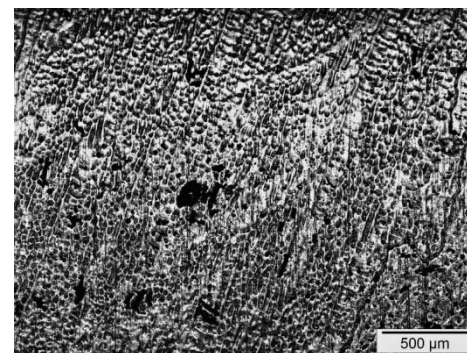
Figura 4.14. Microestruturas de solidificação observadas ao longo da seção longitudinal da liga Al-2%Bi-3%Cu em diferentes posições a partir da interface metal/câmara refrigerada, evidenciado partículas de bismuto (esquerda) e ramificações dendríticas secundárias (direita).



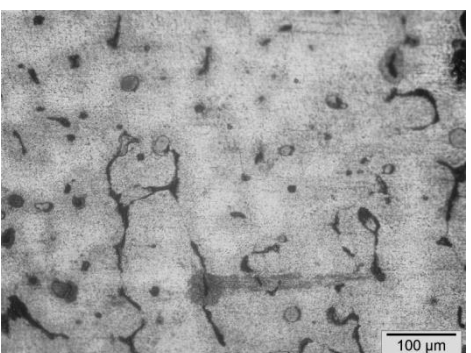
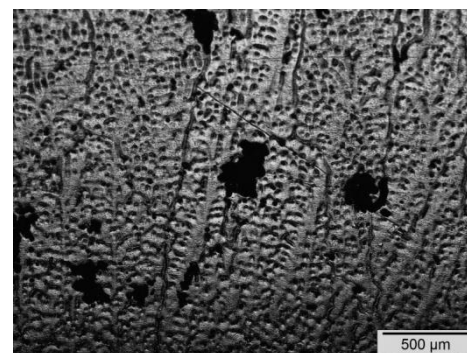
P = 10 mm
 $\lambda = 41,84 \mu\text{m}$
 $\lambda_2 = 33,74 \mu\text{m}$
 $d = 8,23 \mu\text{m}$
 $T_R = 2,53 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $G_L = 7,08 \text{ }^\circ\text{C/mm}$



P = 30 mm
 $\lambda = 39,59 \mu\text{m}$
 $\lambda_2 = 33,74 \mu\text{m}$
 $d = 9,37 \mu\text{m}$
 $T_R = 1,7 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $G_L = 4,76 \text{ }^\circ\text{C/mm}$



P = 75 mm
 $\lambda = 56,95 \mu\text{m}$
 $\lambda_2 = 50,95 \mu\text{m}$
 $d = 14,02 \mu\text{m}$
 $T_R = 1,05 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $G_L = 2,96 \text{ }^\circ\text{C/mm}$



P = 125 mm
 $\lambda = 63,11 \mu\text{m}$
 $\lambda_2 = 55,89 \mu\text{m}$
 $d = 17,25 \mu\text{m}$
 $T_R = 0,83 \text{ }^\circ\text{C/s}$
 $G_L = 2,38 \text{ }^\circ\text{C/mm}$

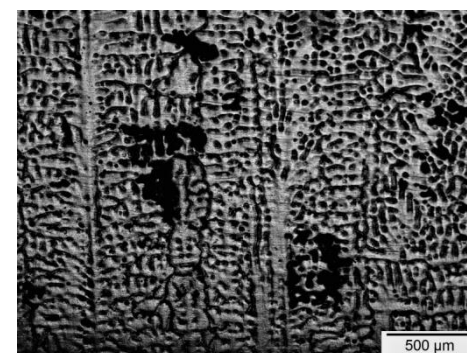
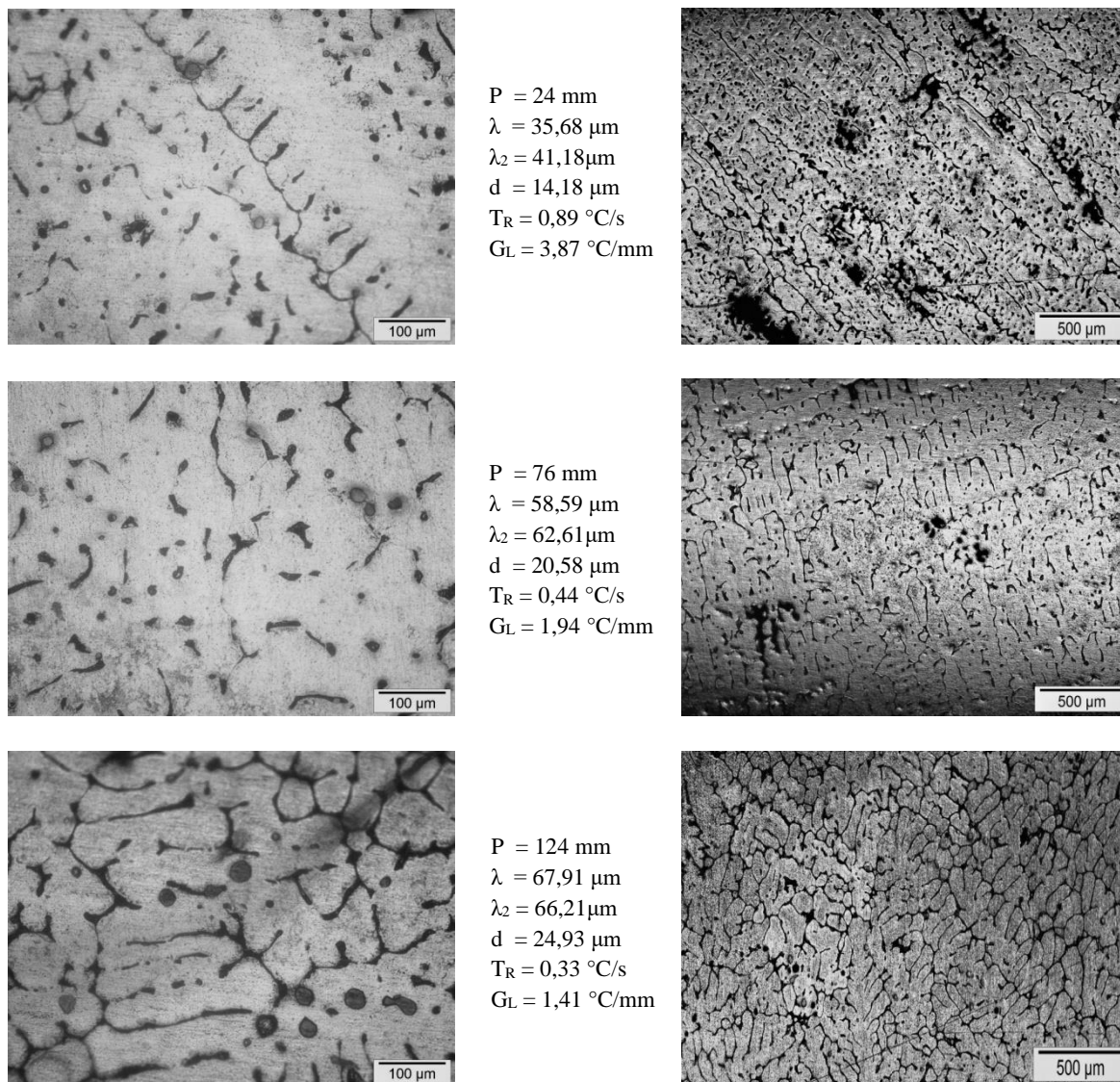


Figura 4.15. Microestruturas de solidificação observadas ao longo da seção longitudinal da liga Al-2%Bi-5%Cu em diferentes posições a partir da interface metal/câmara refrigerada, evidenciado partículas de bismuto (esquerda) e ramificações dendríticas secundárias (direita).



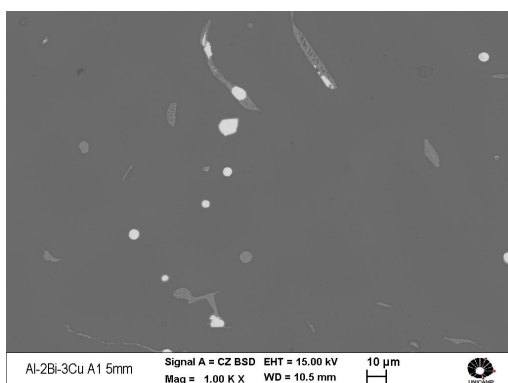
Ainda analisando as Figuras 4.14 e 4.15, observamos a presença de um arranjo microestrutural mais refinado em posições mais próximas a câmara refrigerada e mais grosseira em posições mais afastadas. Esse comportamento é influenciado pela utilização da câmara refrigerada que impõe elevadas taxas de resfriamento próximas da interface metal/câmara refrigerada e cria um perfil que decresce ao longo do comprimento do lingote, devido ao aumento da resistência térmica formada pela evolução da camada

solidificada (Rocha, 2003). Além disso, pode-se citar a maior concentração de “gotas” de bismuto na parte do lingote mais próxima da interface metal/câmara refrigerada.

Nota-se que para a liga Al-2%Bi-5%Cu a posição 10 mm não foi obtida, decorrente ao rechupe gerado no lingote ser superior a essa medida.

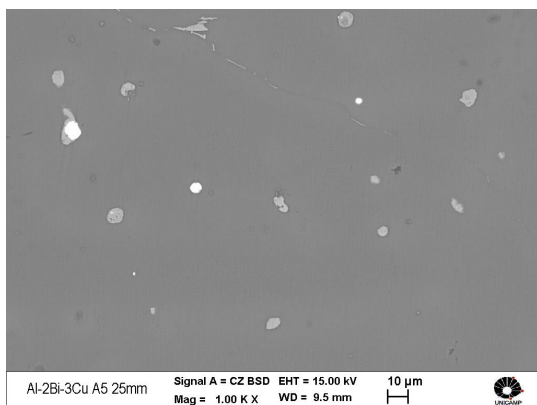
A Figura 4.16 apresenta as micrografias obtidas ao longo dos lingotes das ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu capturadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e correspondem as posições 5 mm, 25 mm e 75 mm para a liga Al-2%Bi-3%Cu e as posições 24 mm e 76 mm para a liga Al-2%Bi-5%Cu. Conforme observado, ao longo do lingote estão precipitadas partículas enriquecidas de Bi, com tendência de formato esférico, e em maior concentração nas posições mais próximas a câmara refrigerada. Também torna-se evidente maiores diâmetros dessas partículas para a liga Al-2%Bi-5%Cu. Observa-se ainda os intermetálicos Al_2Cu que estão presentes no formato de lamelas. Essas mesmas conclusões foram feitas por Pinotti et al. (Pinotti et al. 2016) ao estudar a liga Al-3,2%Bi-3%Cu solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

Figura 4.16. Microestruturas de solidificação ao longo da seção longitudinal das ligas Al-2%Bi-3%Cu (a, b e c) e Al-2%Bi-5%Cu (d e e) em diferentes posições a partir da interface metal/câmara refrigerada, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).



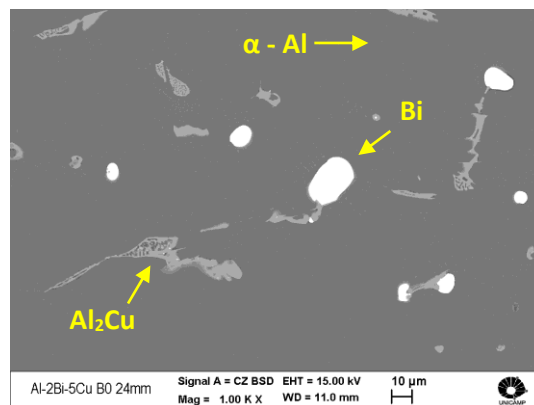
P = 5 mm

a)



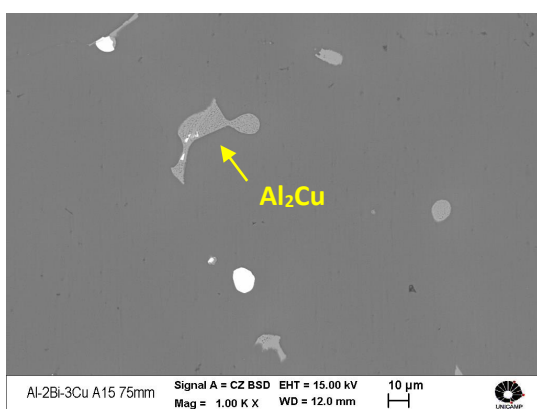
P = 25

(b)



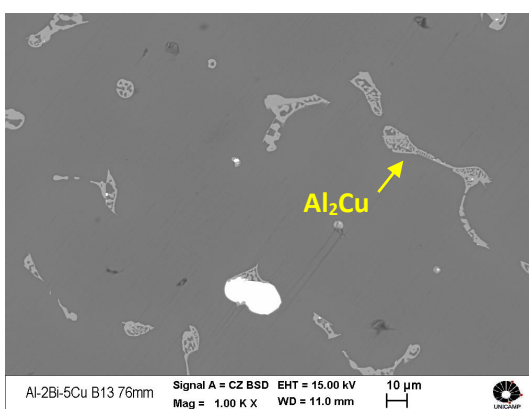
P = 24 mm

(d)



P = 75 mm

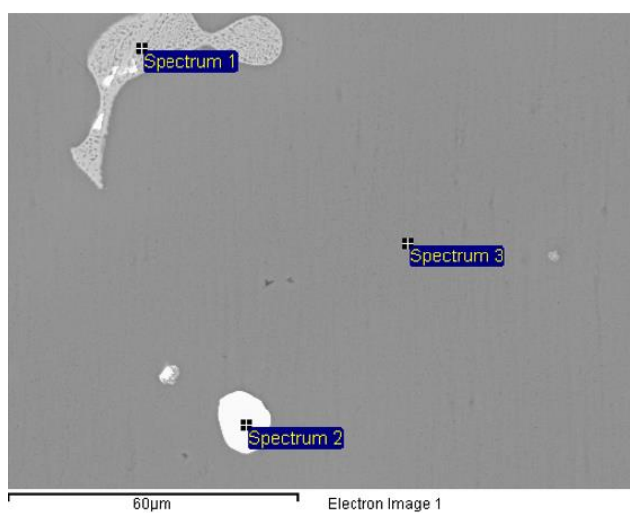
(c)



P = 76 mm

(e)

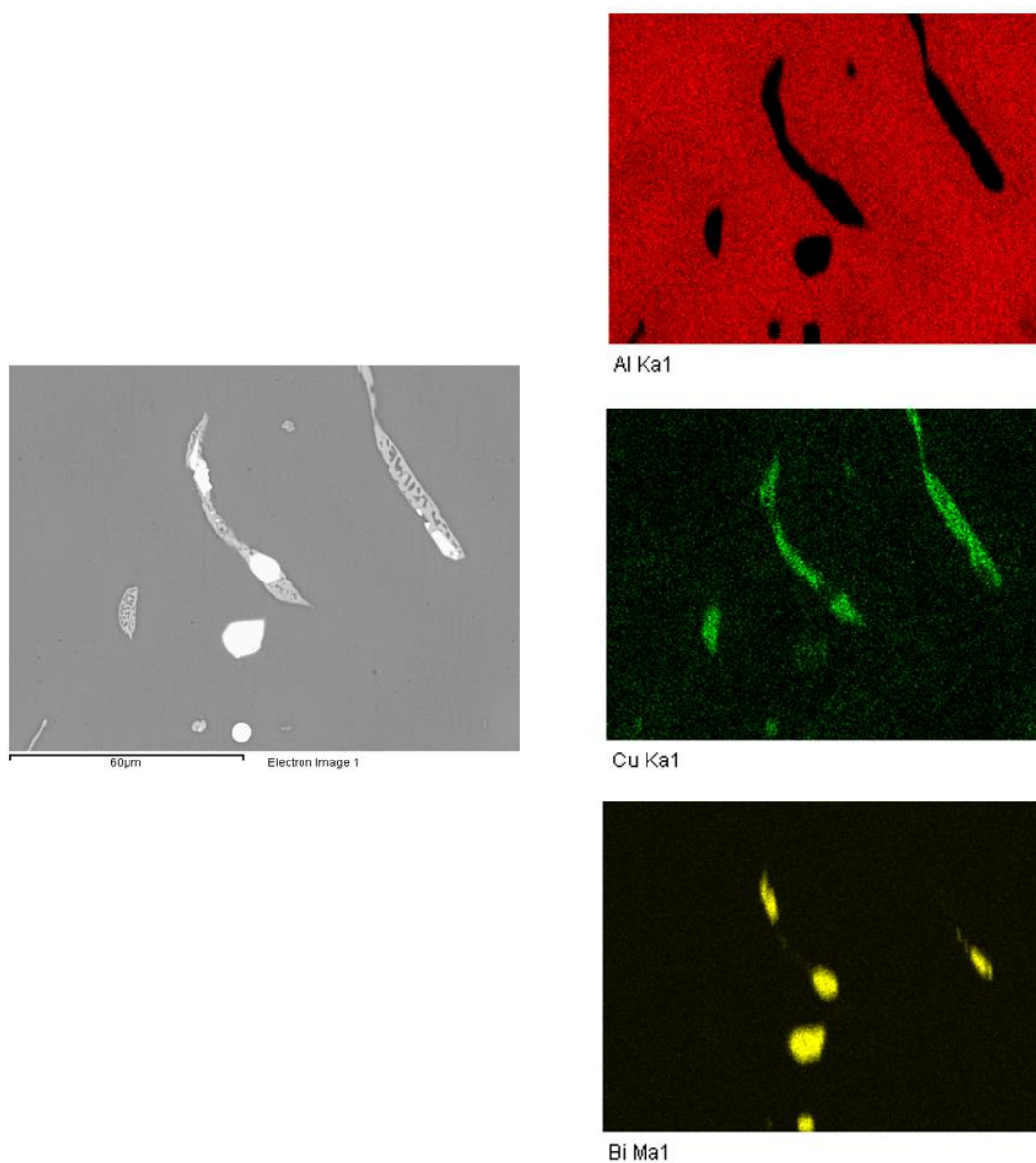
Figura 4.17. EDS das fases constituintes das ligas do sistema Al-Bi-Cu.



Spectrum	Al (%)	Cu (%)	Bi (%)	Total (%)
Spectrum 1	50.25	49.75	0.00	100.00
Spectrum 2	0.18	0.00	99.82	100.00
Spectrum 3	97.86	2.14	0.00	100.00

A Figura 4.17 apresenta a análise feita pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em MEV, que permitiu avaliar pontualmente a composição química das fases constituintes das ligas do sistema Al-Bi-Cu. O método também permitiu gerar um map-scan, Figura 4.18, identificando por diferença de coloração a presença de cada elemento químico na liga. Analisando os resultados das análises, comprova-se que as partículas com formato esférico são fases enriquecidas em bismuto (99,82%) e que as lamelas presentes são fases ricas em Al (50,25%) e Cu (49,75%), fases estas distribuídas na matriz de Al.

Figura 4.18. Map-scan da liga do sistema Al-Bi-Cu.



A literatura apresenta poucos trabalhos que contemplam a influência dos parâmetros térmicos de solidificação sobre a microestrutura de solidificação de ligas ternárias de alumínio solidificadas em regime transitório, ainda mais escasso, é o estudo de ligas ternárias solidificadas no dispositivo vertical descendente. Dentre os trabalhos realizados com ligas ternárias de alumínio, podemos citar Gomes (Gomes, 2012), Moutinho (Moutinho, 2013), Costa (Costa, 2016 A) e Brito (Brito, 2016) que trabalharam respectivamente com ligas dos sistemas: Al-Si-Cu; Al-Cu-Si, Al-Bi-Sn, Al-Mg-Si. solidificadas.

4.3.2 Parâmetros microestruturais: Espaçamento interfásico (λ), diâmetro (d) e espaçamento dendrítico secundário (λ_2).

As Figuras 4.19 a 4.27 apresentam a evolução do crescimento dos espaçamentos interfásicos, diâmetro das partículas de bismuto e dos espaçamentos dendríticos secundários para as ligas Al-2%Bi-3%Cu, Al-2%Bi-5%Cu. Nas figuras são apresentados os valores médios medidos dos parâmetros para cada posição, com as respectivas variações representadas pelas barras de erro. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas representam um ajuste a esses pontos (gerando equações experimentais).

Figura 4.19. Espaçamentos interfásicos em função da posição para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

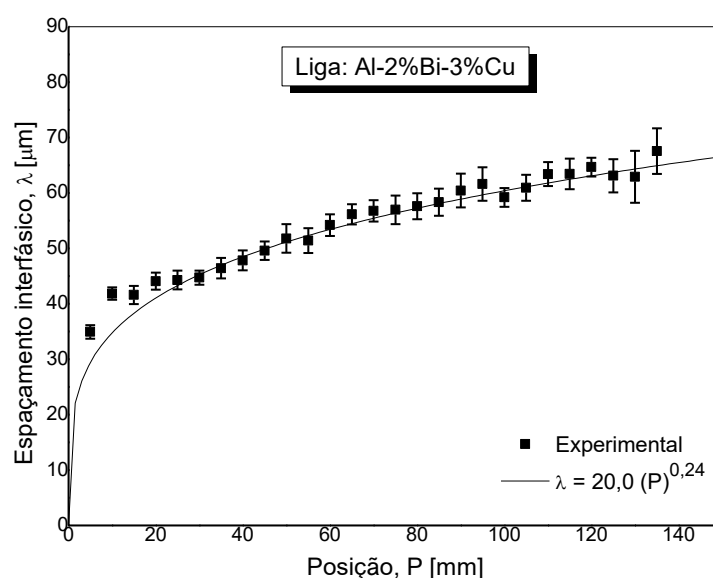


Figura 4.20. Espaços interfaciais em função da posição para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

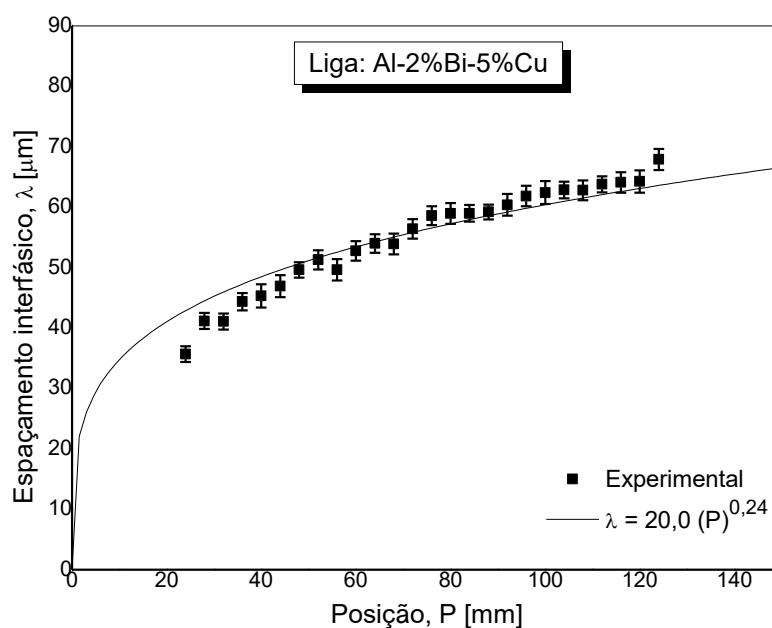


Figura 4.21. Espaços interfaciais em função da posição para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

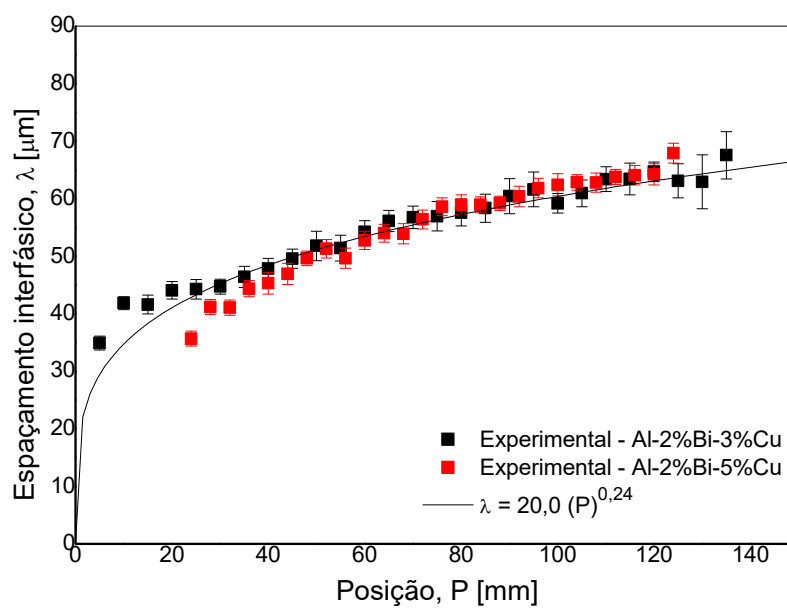


Figura 4.22. Diâmetro das partículas de bismuto em função da posição para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

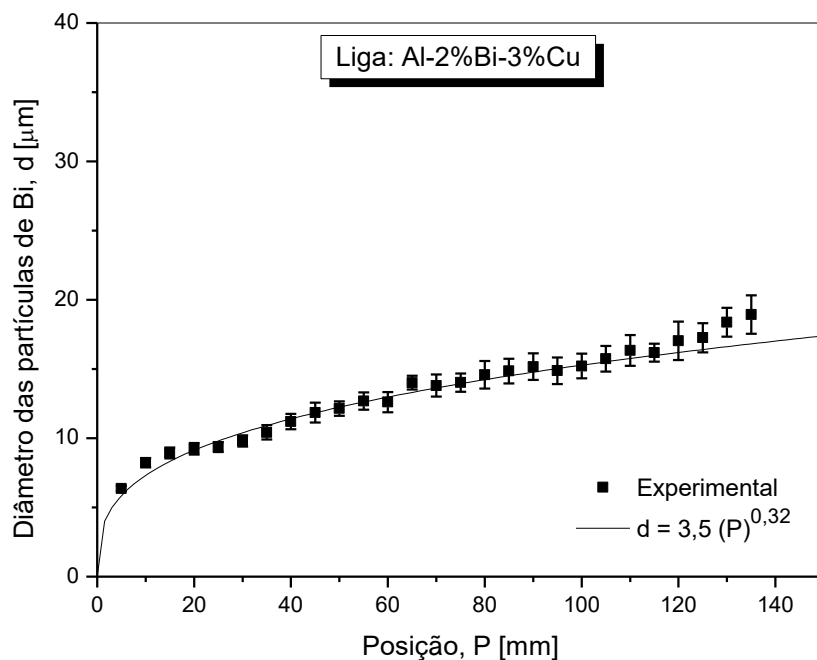


Figura 4.23. Diâmetro das partículas de bismuto em função da posição para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

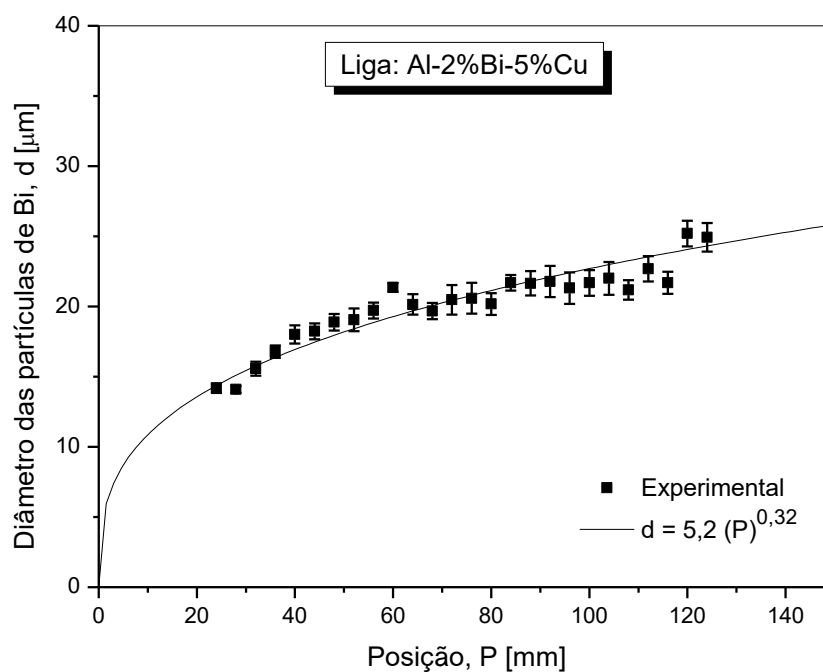


Figura 4.24. Diâmetro das partículas de bismuto em função da posição para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

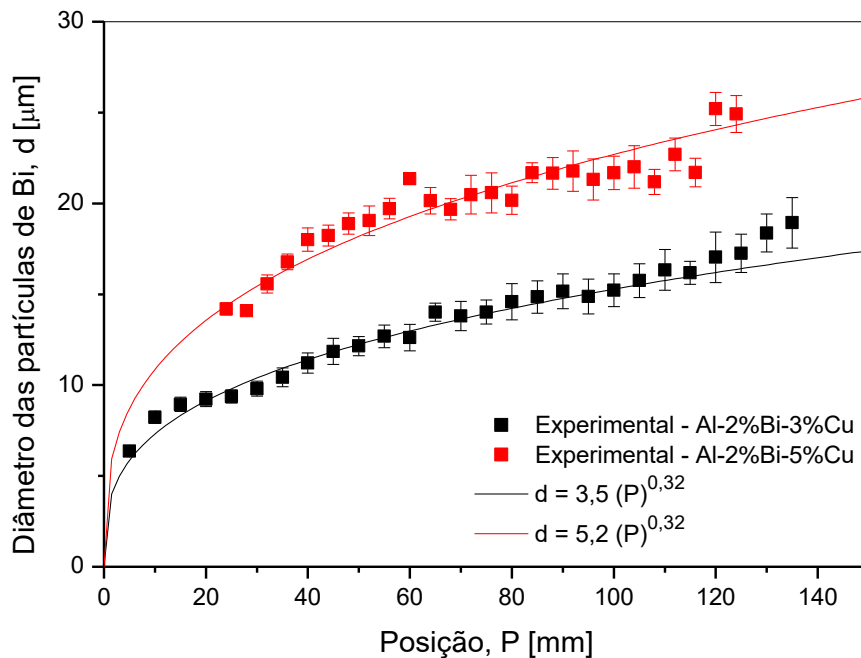


Figura 4.25. Espaçamentos dendríticos secundários em função da posição para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

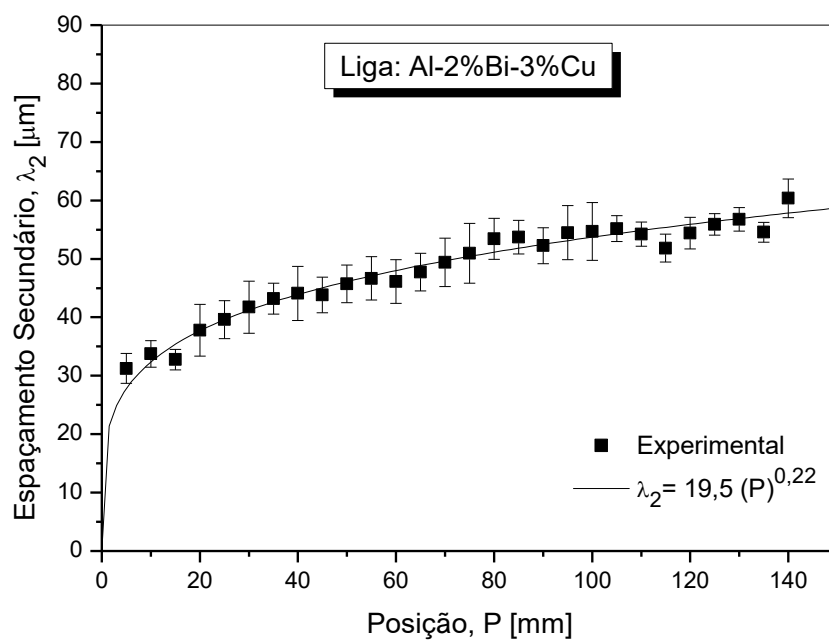


Figura 4.26. Espaços dendríticos secundários em função da posição para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

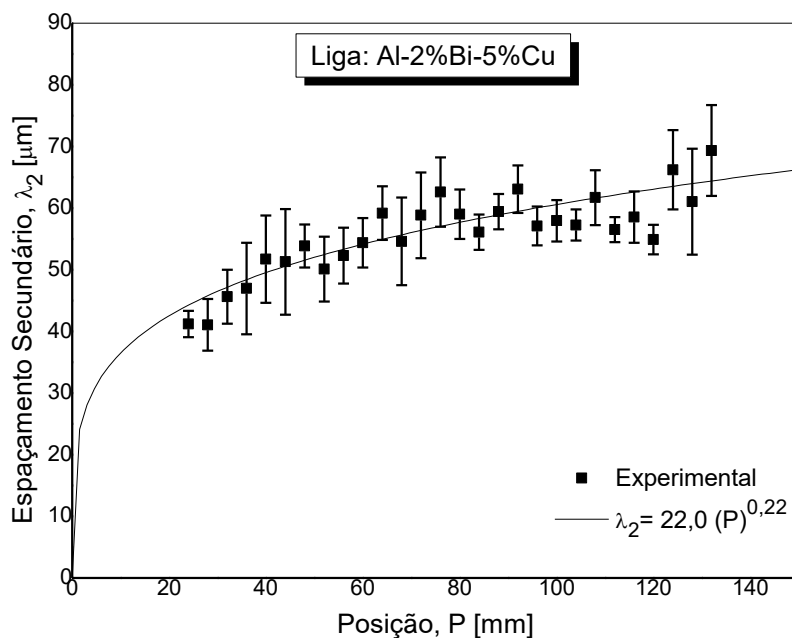
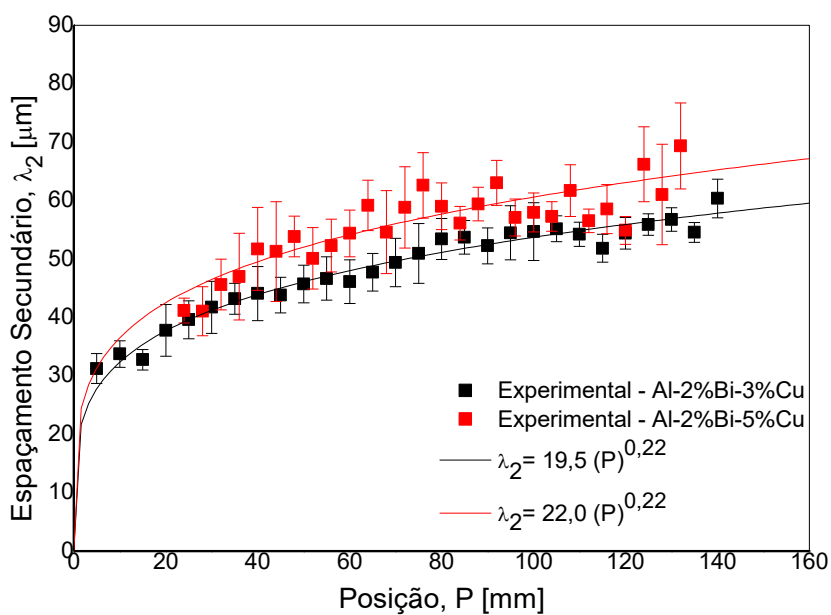


Figura 4.27. Espaços dendríticos secundários em função da posição para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

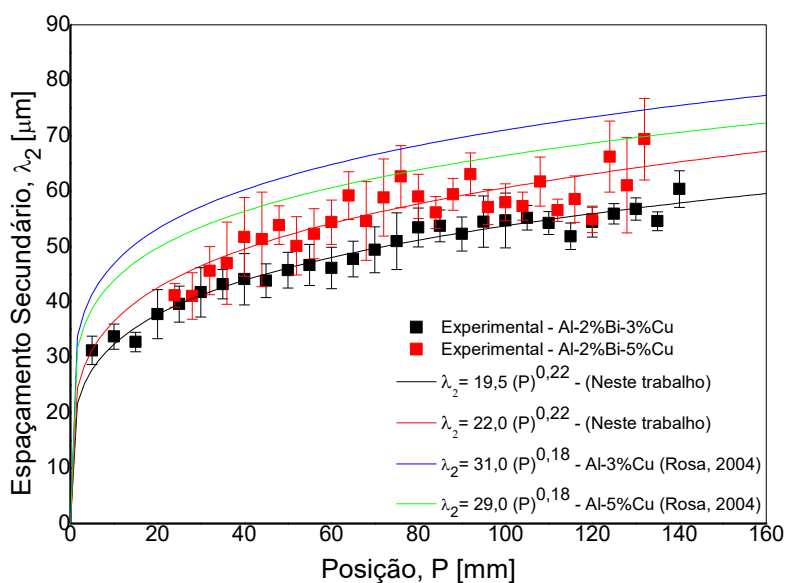


Analisando as Figuras 4.19 a 4.27, observamos para ambas as ligas, que todos os parâmetros analisados aumentaram com a posição (P) a partir da interface metal/câmara refrigerada, mantendo sempre a tendência de crescimento representada por uma equação na forma de potência, com expoente positivo.

Da Figura 4.19 a 4.21, referente aos espaçamentos interfásicos, notou-se elevada similaridade nos espaçamentos entre as ligas analisadas, sugerindo que os espaçamentos interfásicos não sofreram influência por outros parâmetros. A similaridade pode ser comprovada pela equação experimental gerada pelo ajuste, $\lambda = 20 (P)^{0,24}$, no qual, foram as mesmas equações para ambas as ligas.

A partir das Figuras 4.22 a 4.27, podemos observar um menor diâmetro das partículas de bismuto e um menor espaçamento dendrítico secundário para a liga Al-2%Bi-3%Cu, isto é, diâmetros de Bi e espaçamentos dendríticos menores para taxas de resfriamento e gradientes térmicos maiores, como pode ser verificado nas Figuras 4.8 e 4.11. Comportamento semelhante envolvendo a taxa de resfriamento foi observado por Pinotti et al. (Pinotti et al, 2016), que estudou a liga ternária Al-3,2%Bi-3%Cu solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

Figura 4.28. Comparação entre os espaçamentos dendríticos secundários em função da posição das ligas ternárias do sistema Al-Bi-Cu e ligas do sistema binário Al-Cu publicada na literatura.



Ainda com o objetivo de comprovar a influência da taxa de resfriamento, foi realizada uma comparação dos espaçamentos dendríticos secundários em função da posição com o estudo realizado por Rosa (Rosa, 2004) em ligas do sistema Al-Cu solidificadas no dispositivo vertical descendente, como pode ser observado na Figura 4.28.

A partir da Figura 4.28, observamos que os espaçamentos dendríticos secundários obtidos por Rosa (Rosa, 2004) são superiores aos obtidos neste trabalho, uma vez que, as taxas de resfriamentos obtidas por ele variam entre 1,5 °C/s e 0,2 °C/s, enquanto que as taxas de resfriamento obtidas neste trabalho variam entre 3,4 °C/s e 0,6 °C/s. Dessa forma, comprovando que maiores taxas de resfriamento, geram menores espaçamentos.

4.4. Correlação entre parâmetros térmicos (\dot{T} e G_L) e microestruturais.

A cada amostra analisada está associada uma taxa de resfriamento e um gradiente térmico, as mais próximas da interface metal/câmara refrigerada apresentam maiores valores de \dot{T} e G_L , enquanto que as mais afastadas da interface apresentam menores valores de \dot{T} e G_L . Como já foi visto, isso ocorre porque as amostras mais próximas da interface foram submetidas a condições mais intensas de extração de calor, enquanto que as amostras mais distantes da interface foram submetidas a condições menos severas de extração de calor. Dessa forma, os parâmetros térmicos influenciam de maneira inversa no crescimento microestrutural, maiores taxas de resfriamento e gradientes térmicos promovem estruturas com menores espaçamentos interfásicos, menores diâmetros de partícula e menores espaçamentos dendríticos.

As Figuras 4.29 a 4.37 apresentam os valores médios experimentais dos espaçamentos interfásicos, diâmetro das partículas de bismuto e dos espaçamentos dendríticos secundários com as respectivas variações representadas pelas barras de erro, em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) e as Figuras 4.38 a 4.46 em função do gradiente térmico (G_L), para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu. Os pontos representam os resultados experimentais e as linhas representam um ajuste a esses pontos, com os parâmetros sendo expressos como uma função potência da taxa ou do gradiente.

Figura 4.29. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

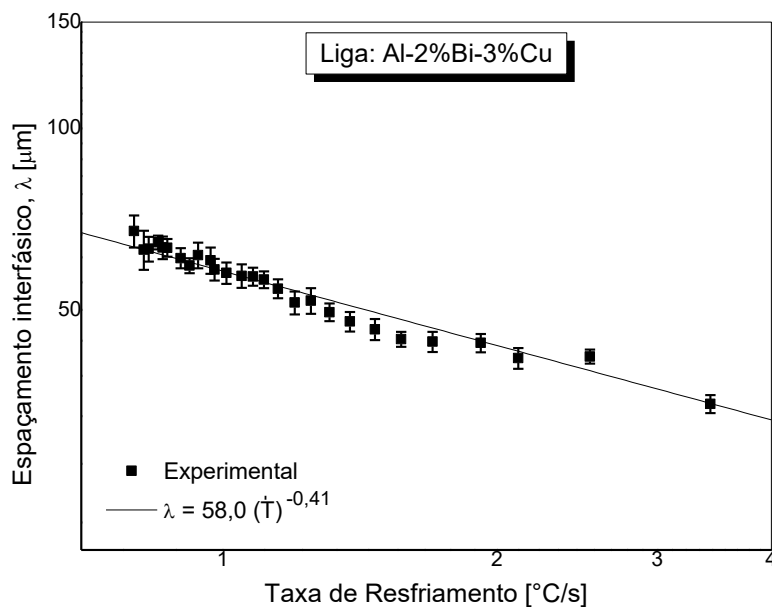


Figura 4.30. Espaçamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

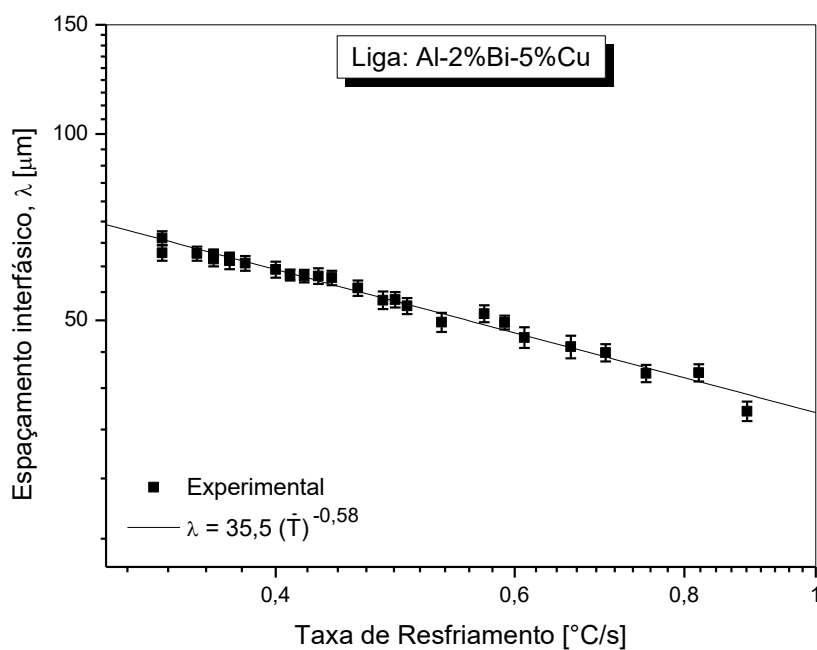


Figura 4.31. Espaçaamentos interfásicos em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

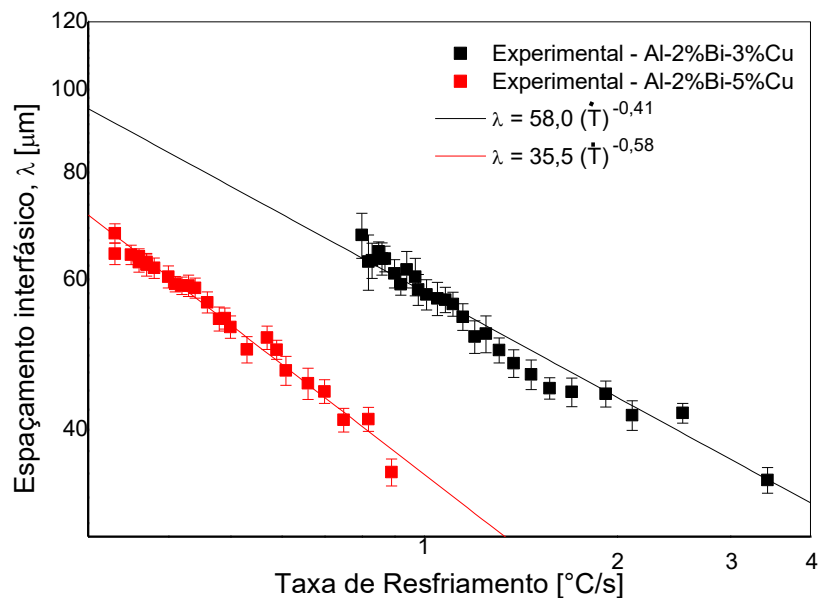


Figura 4.32. Diâmetro das partículas de bismuto em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

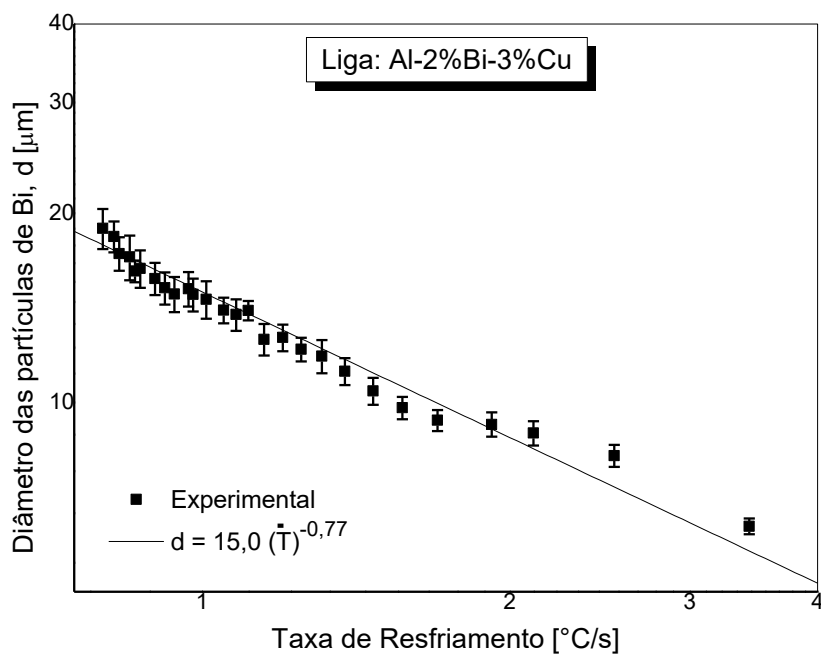


Figura 4.33. Diâmetro das partículas de bismuto em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

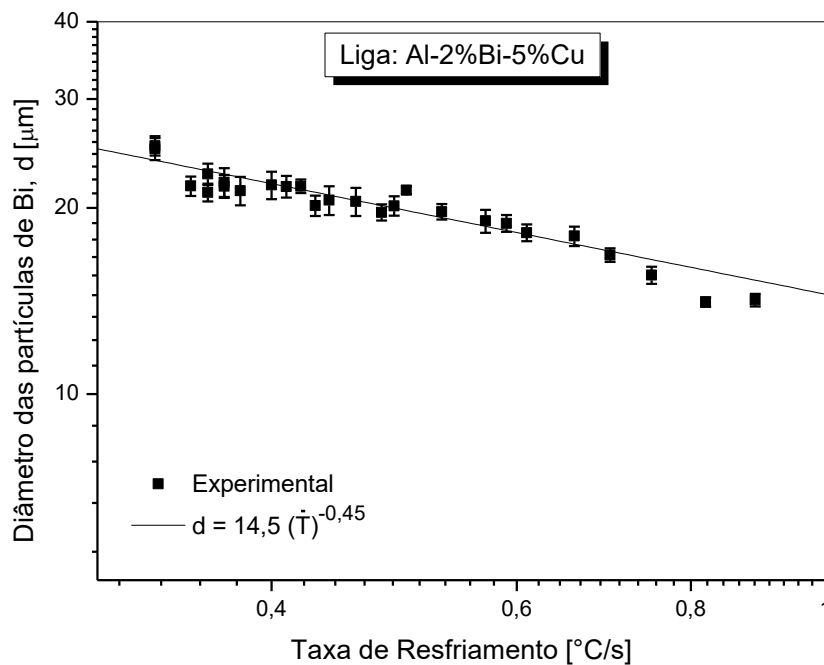


Figura 4.34. Diâmetro das partículas de bismuto em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

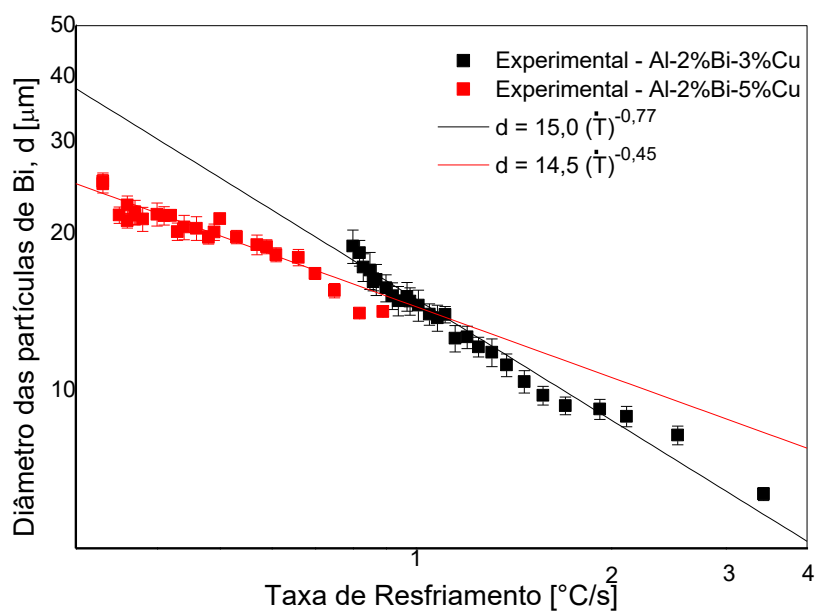


Figura 4.35. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

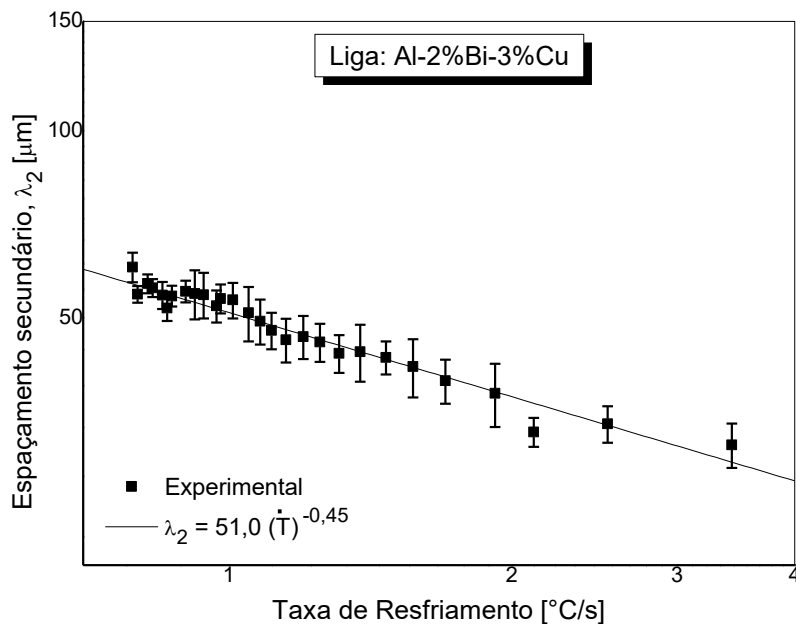


Figura 4.36. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

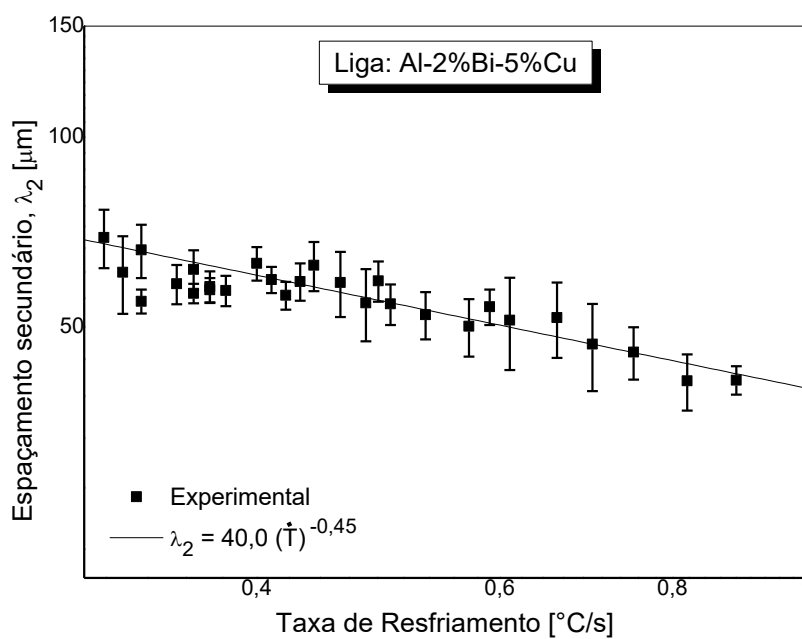


Figura 4.37. Espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

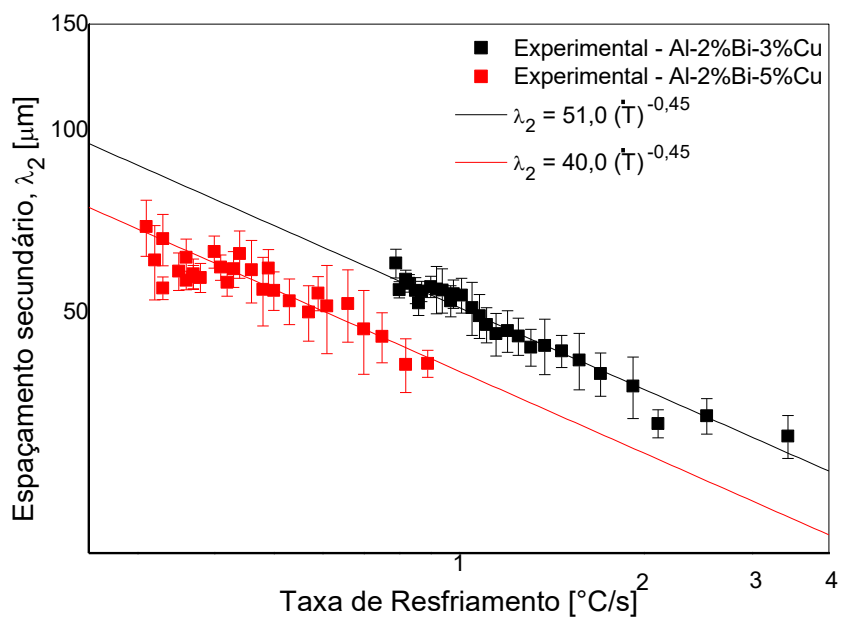


Figura 4.38. Espaçamentos interfásicos em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

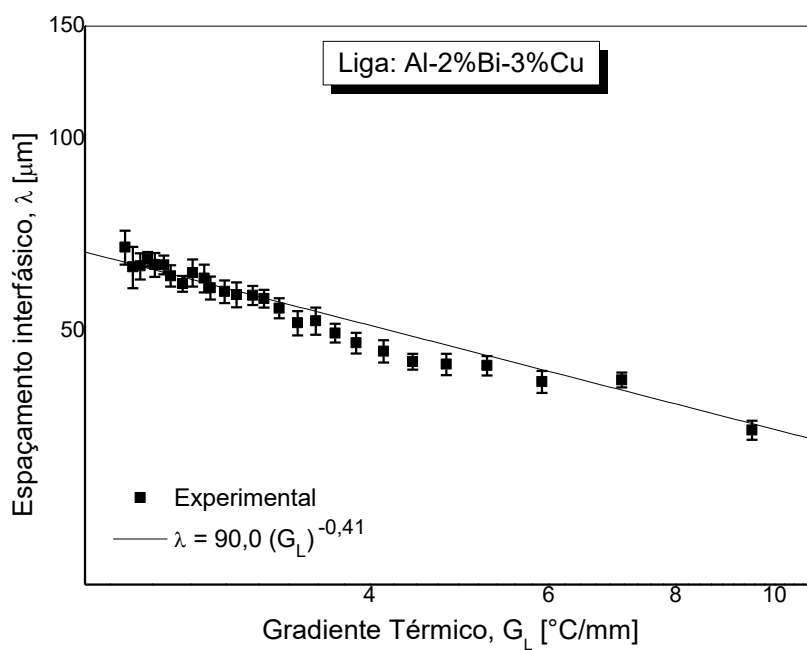


Figura 4.39. Espaçamentos interfásicos em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

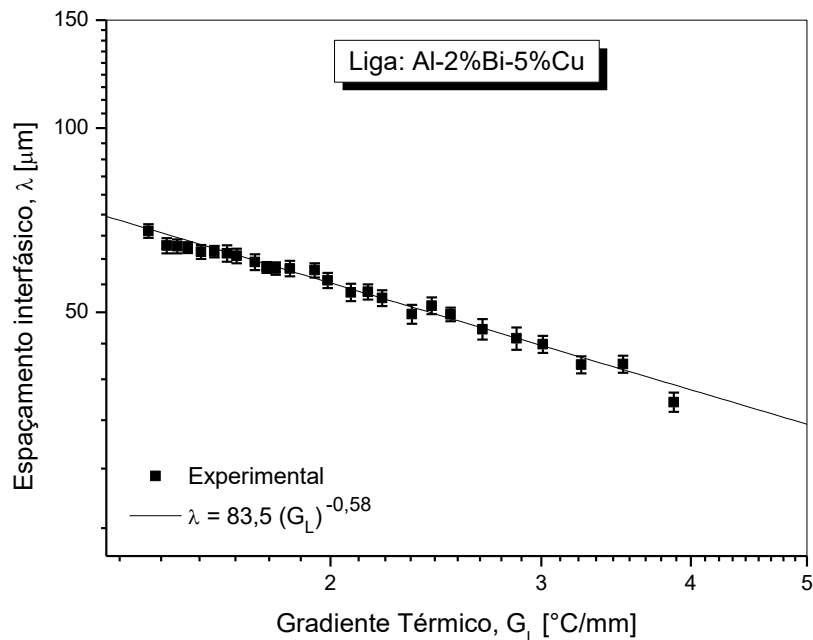


Figura 4.40. Espaçamentos interfásicos em função do gradiente térmico para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

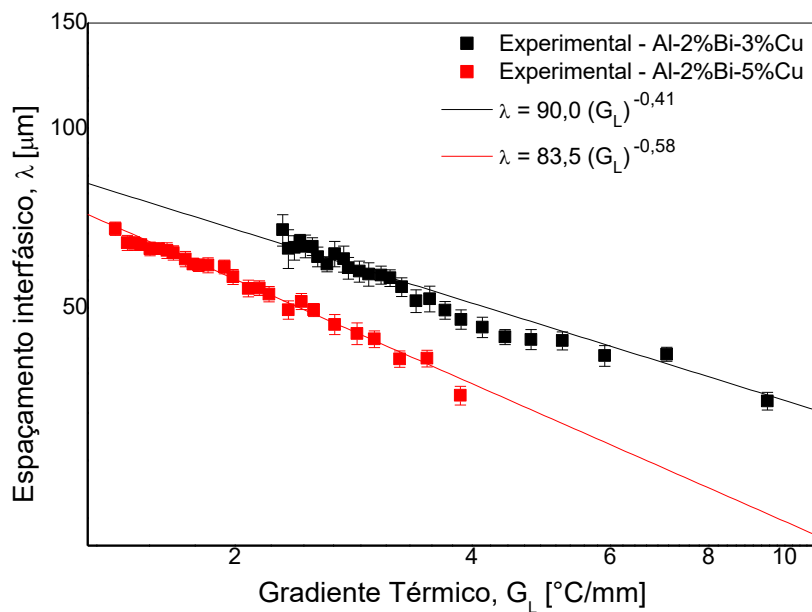


Figura 4.41. Diâmetro das partículas de bismuto em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

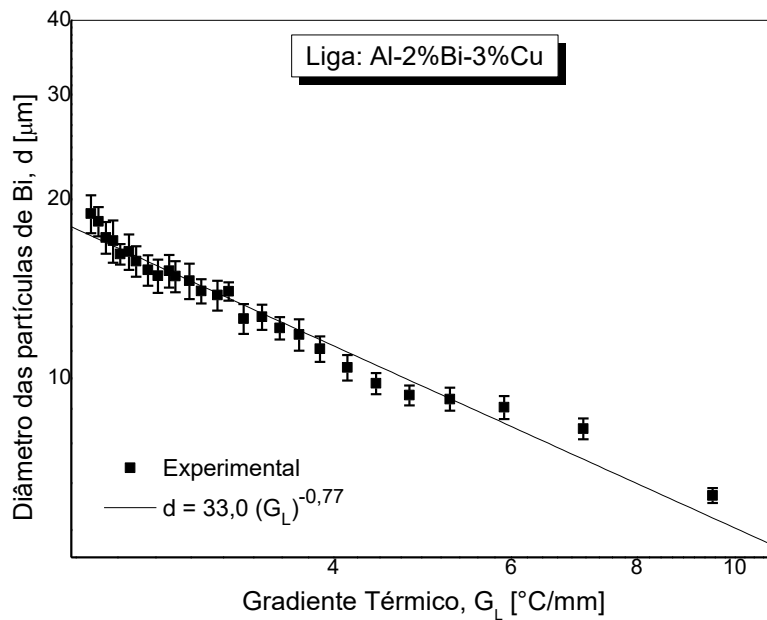


Figura 4.42. Diâmetro das partículas de bismuto em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

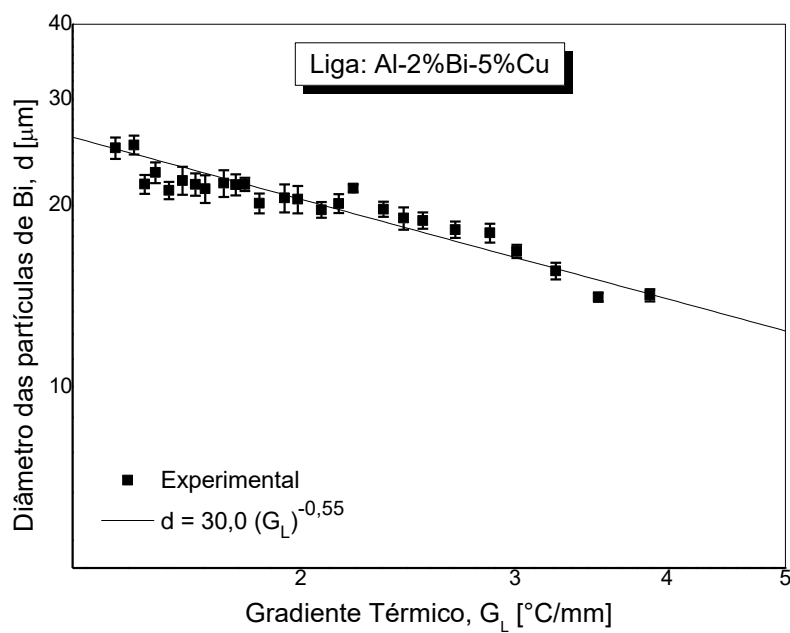


Figura 4.43. Diâmetro das partículas de bismuto em função do gradiente térmico para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.

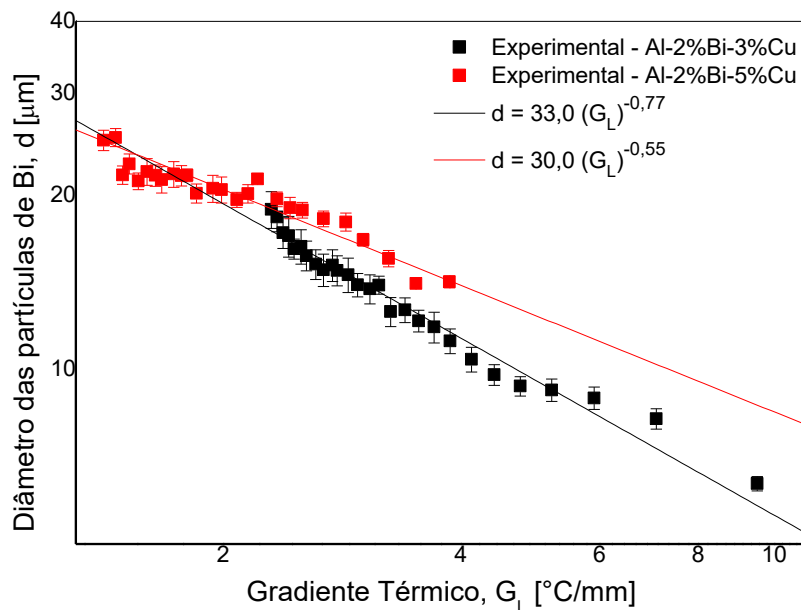


Figura 4.44. Espaçamento dendrítico secundário em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-3%Cu.

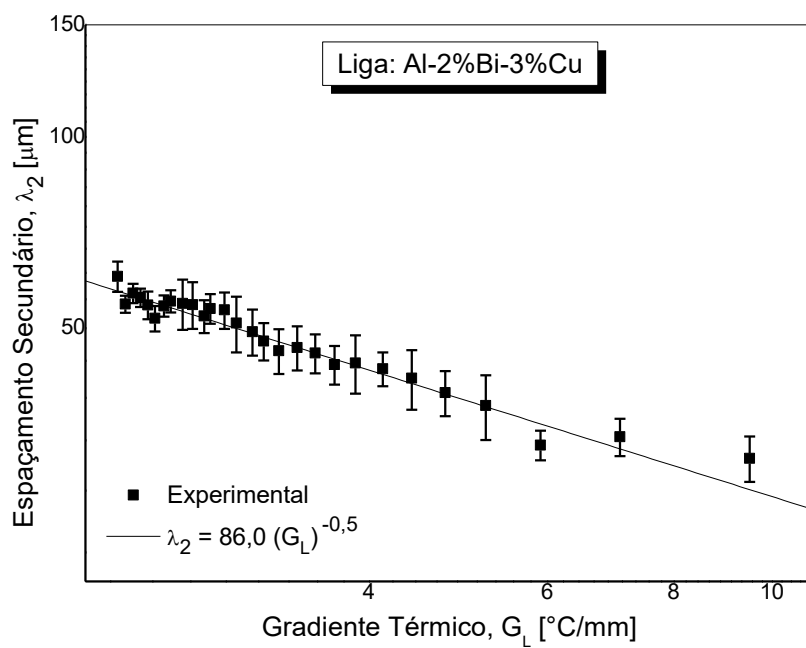


Figura 4.45. Espaçamento dendrítico secundário em função do gradiente térmico para a liga Al-2%Bi-5%Cu.

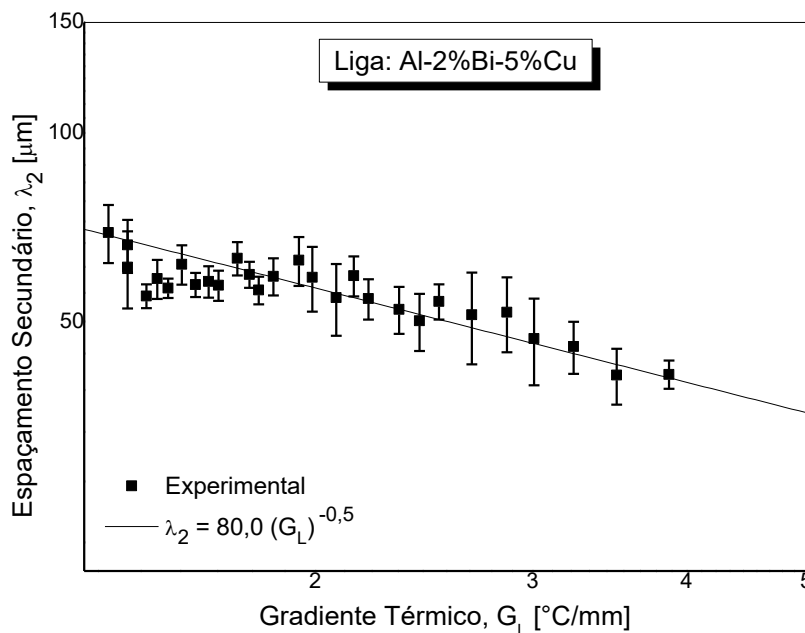
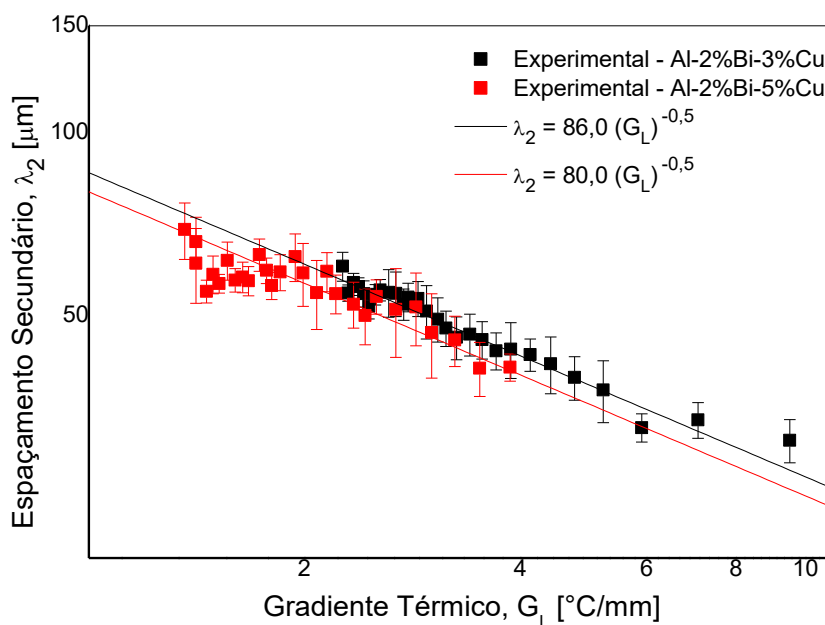


Figura 4.46. Espaçamento dendrítico secundário em função do gradiente térmico para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu.



Analisando as Figuras 4.29 a 4.46, observamos que todos os parâmetros microestruturais analisados: espaçamento interfásico, diâmetro da partícula de bismuto e espaçamento dendrítico secundário, diminuem como o aumento da taxa de resfriamento e do gradiente térmico. De acordo com a literatura, taxas de resfriamento têm influência direta com a microestrutura, altas taxas de resfriamento geram microestruturas com menores espaçamentos e menores diâmetros. A influência do gradiente térmico é escasso na literatura, para casos de solidificação unidirecional vertical descendente, mas, de acordo com o presente estudo, sugere-se que o gradiente térmico tem a mesma influência sobre a microestrutura, ou seja, assim como a taxa de resfriamento, altos gradientes térmicos geram microestruturas com menores espaçamentos e menores diâmetros.

As Figuras 4.31, 4.34, 4.37, 4.40, 4.43 e 4.46 mostram as comparações entre os resultados obtidos para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu. Considerando as linhas de tendência, nota-se que o aumento do teor de Cobre promove a redução dos parâmetros analisados: espaçamento interfásico e espaçamento dendrítico secundário com exceção do diâmetro das partículas de Bi. A exemplo do espaçamento interfásico, o aumento do teor de cobre favorece uma distribuição mais homogênea das partículas de Bi ao longo da matriz de alumínio.

No presente estudo, a relação entre os espaçamentos interfásicos (λ) e a velocidade de solidificação (v) também denominada como velocidade de avanço da isoterma *liquidus* (V_L) proposta por Grugel e Hellawell não pôde ser realizada, visto que, as velocidades de solidificação das ligas analisadas foram constantes.

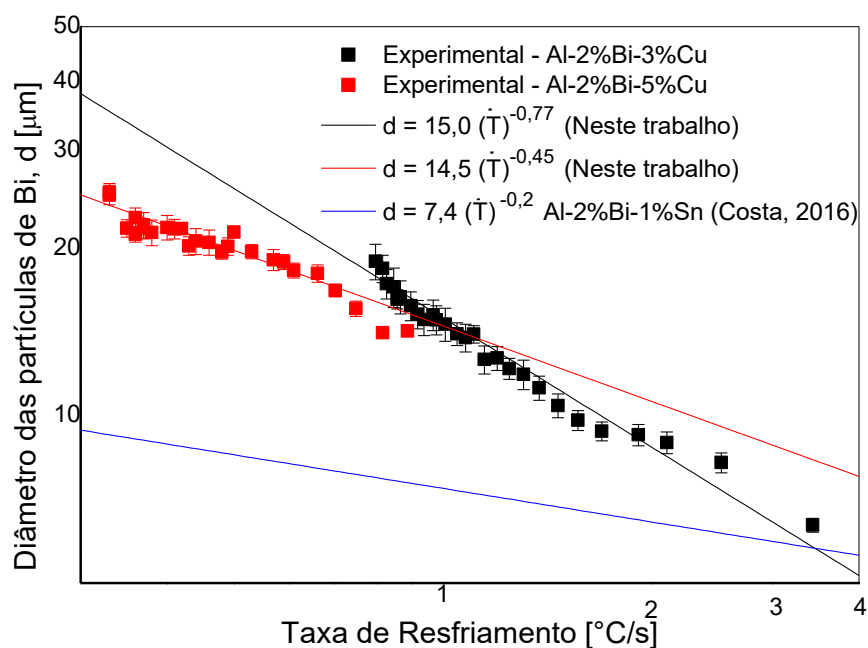
As leis experimentais de crescimento que melhor representam as médias dos valores dos parâmetros analisados em função da taxa de resfriamento e do gradiente térmico estão apresentados na Tabela 4.1.

A Figura 4.47 apresenta comparações entre leis de crescimento obtidas experimentalmente para o diâmetro das partículas de bismuto em função da taxa de resfriamento imposta durante a solidificação unidirecional descendente das ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu analisadas no presente estudo com a liga Al-2%Bi-1%Sn estudada por Costa (Costa, 2016 A) solidificada no dispositivo unidirecional ascendente.

Tabela 4.1. Leis de crescimento experimental obtidas para espaçamento interfásico (λ), diâmetro da partícula de bismuto (d) e espaçamento dendrítico secundário (λ_2).

LIGA		
	Al-2%Bi-3%Cu	Al-2%Bi-5%Cu
$\lambda(\dot{T})$	$\lambda = 58 \dot{T}^{-0,41}$	$\lambda = 35,5 \dot{T}^{-0,58}$
$\lambda(G_L)$	$\lambda = 90 G_L^{-0,41}$	$\lambda = 83,5 G_L^{-0,58}$
$d(\dot{T})$	$d = 15 \dot{T}^{-0,77}$	$d = 14,5 \dot{T}^{-0,45}$
$d(G_L)$	$d = 33 G_L^{-0,77}$	$d = 30 G_L^{-0,55}$
$\lambda_2(\dot{T})$	$\lambda_2 = 51 \dot{T}^{-0,45}$	$\lambda_2 = 40 \dot{T}^{-0,45}$
$\lambda_2(G_L)$	$\lambda_2 = 86 G_L^{-0,5}$	$\lambda_2 = 80 G_L^{-0,5}$

Figura 4.47. Comparação entre as leis experimentais das ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu com a liga Al-2%Bi-1%Sn publicada na literatura.



De acordo com Kaban e Hoyer (Kaban e Hoyer, 2008), a adição do Sn a liga Al-Bi promove a redução da tensão interfacial entre as fases líquida rica em Al e líquida rica em Bi, conseqüentemente aumentando a solubilidade do Al no Bi, enquanto que a adição do Cu aumenta esta tensão e diminui a solubilidade do Al no Bi. Portanto, é esperado que na liga Al-2%Bi-1%Sn o diâmetro das partículas de Bi sejam menores do que as partículas de Bi nas ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu e, também que, com o aumento do teor de cobre o diâmetro das partículas de Bi aumente. Isso está de acordo com os resultados experimentais obtidos.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

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

1. A caracterização macroestrutural das ligas analisadas, solidificadas no sentido vertical descendente em regime transitório de extração de calor, revelou uma morfologia colunar praticamente ao longo de todo o comprimento do lingote, sendo observado grãos equiaxiais na base do lingote. Essa transição colunar/equiaxial ocorreu de forma abrupta. A TCE ocorreu em posições bastante próximas com relação a interface metal/câmara refrigerada em ambos os lingotes, sendo as posições da TCE de 137 mm para a liga Al-2%Bi-3%Cu e 140 mm para a liga Al-2%Bi-5%Cu. Nota-se que a obtenção da macroestrutura colunar ocorreu para experimentos em que foram impostos maiores superaquecimentos (20% acima da T_L), uma vez que, superaquecimentos crescentes, quando não impedem completamente a formação de zona equiaxial, podem retardar a transição colunar-equiaxial, aumentando dessa forma o comprimento relativo da zona colunar. De acordo com as teorias existentes sobre o assunto, lingotes obtidos com baixas temperaturas de vazamento, possibilitam a nucleação em todo o volume do líquido, de grãos equiaxiais, interrompendo portanto o crescimento dos grãos colunares, como pôde ser observado que os lingotes obtidos em menores superaquecimentos apresentaram um microestrutura essencialmente equiaxial.

2. Para ambas as ligas ternárias analisadas, Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu, a morfologia típica das microestruturas de solidificação caracterizou-se por apresentar uma microestrutura dendrítica com partículas de bismuto na forma de glóbulos dispersas ao longo da matriz de alumínio.

3. Os parâmetros microestruturais analisados (λ , d e λ_2) apresentaram o comportamento esperado sob o efeito dos parâmetros térmicos de solidificação. Para todas as ligas analisadas, o diâmetro médio das partículas, os espaçamentos interfásicos e dendríticos secundários aumentaram com o distanciamento da interface metal/câmara refrigerada, conseqüentemente, com a redução da taxa de resfriamento e do gradiente térmico. A explicação para esse comportamento dos parâmetros microestruturais está de acordo com a cinética de transformação de fase, pois, menores taxas de resfriamento demandam mais tempo para os grãos crescerem.

4. As leis experimentais que correlacionam os parâmetros microestruturais com os parâmetros térmicos puderam ser representadas por funções do tipo potência: $(\lambda, d, \lambda_2) = a \times \dot{T}^{-b}$ e $(\lambda, d, \lambda_2) = a \times G_L^{-b}$. O expoente que correlaciona a evolução dos espaçamentos interfásicos com a taxa de resfriamento (\dot{T}) e com o gradiente térmico (G_L) para as ligas Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu foram respectivamente 0,41 e 0,58 para ambas as ligas. A evolução do tamanho das partículas de bismuto com relação a taxa de resfriamento (\dot{T}) e com o gradiente térmico (G_L) foram representadas pelo expoente -0,77 para a liga Al-2%Bi-3%Cu, enquanto que para a liga Al-2%Bi-5%Cu esses valores foram respectivamente -0,45 e -0,55. Correlacionando a evolução dos espaçamentos dendríticos secundários com a taxa de resfriamento (\dot{T}) e com o gradiente térmico (G_L) os expoentes obtidos foram respectivamente -0,45 e -0,5 para ambas as ligas.

5. A adição do cobre nas ligas Al-2%Bi induziu uma alteração morfológica da microestrutura resultante da liga binária, transitando de uma estrutura celular ou uma estrutura de glóbulos dispersos na matriz de alumínio para uma estrutura dendrítica com glóbulos de bismuto dispersos ao longo da matriz de alumínio. Correlacionando os parâmetros microestruturais com os parâmetros térmicos, nota-se que o aumento do teor de cobre promove a redução dos parâmetros microestruturais analisados: espaçamento

interfásico e espaçamento dendrítico secundário com exceção do diâmetro das partículas de bismuto, visto que, a incorporação do cobre na liga Al-Bi diminui a solubilidade do Al no Bi, portanto, incidindo a formação de partículas de Bi maiores.

6. Verificou-se que com o aumento do teor de cobre os parâmetros térmicos: velocidade de avanço da isoterma *liquidus*, taxa de resfriamento e gradiente de temperatura sofreram redução, sugerindo que com o aumento do teor de soluto os parâmetros térmicos diminuam.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

1. Determinar o perfil de macrosegregação ao longo do comprimento dos lingotes Al-2%Bi-3%Cu e Al-2%Bi-5%Cu solidificados no dispositivo unidirecional descendente.

2. Baseado em correlações entre propriedades e parâmetros da microestrutura, desenvolver um estudo de propriedades mecânicas de ligas Al-Bi-Cu, na busca de equações experimentais que permitam a pré programação de propriedades mecânicas a partir do planejamento prévio das condições operacionais durante a solidificação.

3. Dar continuidade a trabalhos investigativos de acordo com a natureza desse trabalho, através, por exemplo, da variação do teor de Bi nas ligas do sistema Al-Bi-Cu, para avaliar a influência desse elemento sobre as propriedades mecânicas, principalmente desgaste, visto que é um elemento que apresenta propriedades lubrificantes. Como também a variação do teor de Cu, com a finalidade de avaliar a sua influência sobre as partículas de bismuto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDI, BEHNAGH, R; BESHARATI GIVI, MK; AKBARI, M. Mechanical Properties, Corrosion Resistance, and Microstructural Changes during Friction Stir Processing of 5083 Aluminum Rolled Plates. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 27, pp. 636-640, 2012.

ARES, A. E.; SCHVEZOV, C. E. Solidification parameters during the columnar to equiaxed transition in lead-Tin alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol.31A, pp. 1611-1625, 2000.

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

BERTELLI, F. Modelagem numérica e análise experimental de parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação radial de ligas binárias. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2012.

BILLIA B.; JAMGOTCHIAN H. A. CAPELLA L. Unidirectional solidification of dilute Pb-Bi alloys. *Acta Metallurgica*, v. 29, pp. 1785-1789, 1981.

BILONI, H.; CHALMERS, B. "Origin of the Equiaxed Zone in Small Ingots", *Journal of Material Science*, V. 3, p. 139. 1968.

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

BOEIRA, A.P., Macrossegregação e Formação de Poros na Solidificação de ligas Al-Cu: Modelagem Numérica e Desenvolvimento Experimental. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. 2006

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

BRITO, C. C. D. (2016). Parâmetros térmicos e microestruturais na solidificação transitória de Ligas Al-Mg e Al-Mg-Si e correlação com resistências mecânicas e à corrosão. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2016.

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

CANTÉ, M. V., Solidificação Transitória, Microestrutura e Propriedades de Ligas Al-Ni, Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.

ÇARDILI E.; GUNDUZ M. The directional solidification of Pb-Sn alloys. Journal of Materials Science, v. 35, pp. 3837-3848, 2000.

CHALMERS, B. "Principles of Solidification", John Wiley e Sons, New York, 1964.

CHALMERS, B.; The structure of ingots. The Journal of the Australian Institute of Metals, vol. 8, pp. 255, 1968.

CHALMERS, B.; WINEGARD, W. C. Supercooling and Dendritic Freezing in Alloys. Transactions of the ASM, vol. 46, pp.1214, 1954.

CHEN S, ZHAO J-Z, JIANG H-X, HE J. Microstructure Evolution of a Ternary Monotectic Alloy During Directional Solidification. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, v. 28(3):316-21, 2015.

CHEN, M.; KATAMMIS T. Z.; Dendrite coarsening during directional solidification of Al-Cu-Mn alloys. *Materials Science Engineering A*, v. 247, pp. 239-247, 1998.

COSTA T. A.; DIAS M, FREITAS ES, CASTELETTI LC, GARCIA A. The effect of microstructure length scale on dry sliding wear behaviour of monotectic Al-Bi-Sn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 689, p. 767-76, 2016 (B).

COSTA, T. A. P. D. S. Microestruturas de solidificação e resistência ao desgaste de ligas monotéticas Al-Bi-Sn. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2016 (A).

COSTA, T. A.; DIAS, M.; FREITAS, E. S.; GARCIA, A. Aluminum-Bismuth-Tin ternary alloys: Thermal parameters and microstructure evolution. In: *European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes - EUROMAT, Warsaw, 2015 (A)*.

COSTA, T. A.; FREITAS, E. S.; DIAS, M.; BRITO, C.; CHEUNG, N.; GARCIA, A. Monotectic Al-Bi-Sn alloys directionally solidified: Effects of Bi content, growth rate and cooling rate on the microstructural evolution and hardness. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 653, p. 243-254, 2015 (B).

COUTHARD J. O.; ELLIOT R. The dependence of the cellular interface structure in dilute binary alloys on solidification conditions. *Journal of the Institute of Metals*, v. 95, pp. 21-23, 1967.

CRUZ, K. A. S. Microestrutura de Solidificação, Resistência Mecânica e ao Desgaste de Ligas Al-Sn e Al-Si. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2008.

CRUZ, K.S.; MEZA, E.S.; FERNANDES, FAP; QUARESMA, J.M.V.; CASTELETTI, L.C.; GARCIA, A. Dendritic arm spacing affecting mechanical properties and wear behavior of al-sn and al-si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 41, pp. 972-984, 2010.

DAVIES, G. J. "Solidification and Casting", Applied Science Publishers, Lodon, 1973.

DERBY, B.; FAVIER, J. J. A Criterion for the Determination of Monotectic Structure, *Acta Metallurgica*, v. 31, pp. 1123-1130, 1983.

DING, G.; HUANG W. D.; HUANG X.; LIN X.; ZHOU Y.. On primary dendritic spacing during unidirectional solidification. *Acta Materialia*, v. 44, n. 9, pp. 3705-3709, 1996.

DREVET B.; NGUYEN THI, H.; CCAMEL D.;BILLIA B.; DUPOUY M. D. Solidification of aluminumlithium alloys near the cell/dendrite transition-influence of solutal convection. *Journal of Crystal Growth*, v. 218, pp. 419-433, 2000.

DUARTE, R. N. (2016). Solidificação unidirecional transitória, microestrutura e propriedades termofísicas e mecânicas de ligas Al-Ag-(Cu). Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas, 2016.

FARIA, J. D., BRITO, C. C. D., COSTA, T. A. P. D. S., VERISSIMO, N. C., SANTOS, W. L. R., DIAS FILHO, J. M. D. S., & CHEUNG, N. Influência na microestrutura e na microdureza decorrente da adição de 4% Ag na liga Al-4% Cu solidificada unidirecionalmente. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 20(4), 992-1007. 2015.

FENG, J; HUANG, W.D.; LIN, X.; PAN, Q.Y; LI, T.; ZHOU, Y.H. Primary cellular/dendritic spacing selection of Al-Zn alloy during unidirectional solidification. *Journal of Crystal Growth*, v. 197, p. 393-395, 1999.

FERREIRA, I. L.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Evaluation of Heat Transfer Coefficients During Upward and Downward Transient Directional Solidification of Al-Si Alloys, *Structural and Multidisciplinary Optimization*, v. 31, pp. 241-248, 2006.

FLEMINGS, M. C. "Solidification Processing", McGraw-Hill, New York, 1974.

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

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

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

FLOOD, S. C.; HUNT, J. D. Columnar and equiaxed growth II: equiaxed growth ahead of a columnar front. *Journal of Crystal Growth*, vol. 82, pp. 552-560, 1987B.

FREDRIKSSON, H. e ULLA, A. *Solidification and crystallization processing in metals and alloys*. John Wiley & Sons, 2012.

FREDRIKSSON, H.; OLSSON, A. Mechanism of transition from columnar to equiaxed zone in ingots. *Materials Science and Technology*, vol. 2, pp. 508-516, 1986.

FREITAS ES, SILVA AP, SPINELLI JE, CASTELETTI LC, GARCIA A. Inter-relation of Microstructural Features and Dry Sliding Wear Behavior of Monotectic Al–Bi and Al–Pb Alloys. *Tribology Letters*, v. 55(1):111-20, 2014.

FREITAS, E. S. F. Desenvolvimento de correlações entre microestruturas de solidificação e resistências ao desgaste e à corrosão. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2013.

GARCIA A.; *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*, Editora da Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2a. edição, 2007.

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

GARCIA, A. Solidificação: Fundamentos e Aplicações. São Paulo: Editora da Unicamp, 2001, 399p.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. Ensaios dos Materiais, Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2000, 247p.

GOMES, L. G. Microestrutura dendrítica, macrossegregação e microporosidade na solidificação de ligas ternárias Al-Si-Cu. 2012. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

GOULART, P. R. Caracterização da Microestrutura de Solidificação de Ligas Al-Fe e Correlação com Propriedades Mecânicas. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2010.

GOUTHAMA; RUDRAKSHI, G.B.; OJHA, S.N. Spray forming and wear characteristics of liquid immiscible alloy, Journal of Materials Processing Technology, v. 189, p. 224–230, 2007.

GRÖBNER, J.; SCHMID-FETZER, R. Phase transformations in ternary monotectic aluminum alloys. JOM, v. 57, n. 9, p. 19-23, 2005.

GRUGEL, R. N.; HELLAWELL, A. Alloy Solidification in systems containing a liquid miscibility gap. Metallurgical Transactions A, v. 12 A, pp.669-681, 1981.

GRUGEL, R. N.; LOGRASSO, T. A.; HELLAWELL, A. The Solidification of Monotectic Alloys – Microstructures and Phase Spacings, Metallurgical Transactions A, v. 15A, pp. 1003-1012, 1984;

HE, J.; ZHAO, J.; LI, H.; ZHANG, X.; ZHANG, Q. Directional solidification and microstructural refinement of immiscible alloys. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, v. 39 A, pp. 1174-1182, 2008.

HE, J.; ZHAO, J.Z.; RATKE, L. Solidification microstructure and dynamics of metastable phase transformation in undercooled liquid Cu-Fe alloys, *Acta Materialia*, v. 54, p. 1749–1757, 2006.

HORWATH J. A. AND MONDOLFO L. F. Dendrite growth. *Acta Metallurgica*, v. 10, pp. 1037-1042, 1962.

HUNT, J. D. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. *Materials Science and Engineering*, vol. 65, pp. 75-83, 1984.

HUNT, J. D.; JACKSON, K. A. Binary eutectic solidification. *Transactions of the metallurgical society of aime*, v. 236, pp. 1129-1142, 1967.

HUNT, J. D.; LU, S. Z. Numerical modeling of cellular/dendritic array growth: spacing and structure predictions. *Metallurgical Transactions A*, v.27 (3), pp.611-623, 1996.

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* vol. 236 (2): pp. 149-158, 1966.

JUNG, H.; MANGELINCK-NOËLB, N.; NGUYEN-THIB, H.; BILLIAB, B. Columnar to equiaxed transition during directional solidification in refined Al based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484, pp. 739-746, 2009.

KABAN IG, HOYER W. Characteristics of liquid-liquid immiscibility in Al-Bi-Cu, Al-Bi-Si, and Al-Bi-Sn monotectic alloys: Differential scanning calorimetry, interfacial tension, and density difference measurements. *Physical Review B*. 77(12), 2008.

KABAN, I. G.; HOYER, W. Characteristics of liquid-liquid immiscibility in Al-Bi-Cu, Al-Bi-Si, and Al-Bi-Sn monotectic alloys: differential scanning calorimetry, interfacial tension, and density difference measurements. *Physical Review B*, v. 77, n. 12, p. 125426, 2008.

KIM, H. M., KIM, T. S., SURYANARAYANA, C., & CHUN, B. S. Microstructure and wear characteristics of rapidly solidified Al-Pb-Cu alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 287(1), 59-65, 2000.

KIRKALDY J. S.; LIU L. X; KROUPA A.. Thin film forced velocity cells and cellular/dendrites. Experiments, *Acta Metallurgica Materialia*, v. 43, n. 8, pp. 2891-2904, 1995.

KURZ, W. e FISHER, D. "Fundamentals of Solidification". TransTech Publications, Switzerland, 1984/86/89/92.

LAPIN J.; KLIMOVA A.; VELISEK R.; KURSA. Directional solidification of Ni-Al-Cr-Fe alloy. *Scripta Materialia*, v. 37, n. 1, pp. 85-91, 1997.

LEE S. M.; O'REILLY K. A. Q.; CANTOR B.; HONG C. P. Microstructural transitions in Al-Cu ribbons manufactured by planar flow casting, *Materials Science and Engineering A*, v. 249, pp.233 - 240, 1998.

LI Q.; BECKERMANN C.; Evolution of the sidebranch structure in free dendritic growth. *Acta Materialia*, v. 47, n. 8, pp.2345-2356, 1999.

LI, J.; YANG G. and ZHOU Y. Mode of dendrite growth in undercooled alloy melts. *Materials Research Bulletin*, v. 33, n. 1, pp. 141-148, 1998.

LI, M.; MORI T.; IWASAKI, H. Effect of solute convection on the primary arm spacings of Pb-Sn binary alloys during upward directional solidification. *Materials Science Engineering A*, v. 265, pp. 217-223, 1999.

LI, R. F.; LI, Z. G.; HUANG, J.; ZHU, Y. Y. Microstructure and wear properties of laser processed Ni based amorphous matrix coatings. *Surface Engineering*, v. 28, n. 7, p. 513-516, 2012.

LIMA M. S. F.; GOLDENSTEIN H.. Morphological instability of the austenite growth front in a laser remelted iron-carbon-silicon alloy, *Journal of Crystal Growth*, v. 208, pp. 709-716, 2000.

LIMA, R. A. A influência da variação da composição e pressão nas ligas al-fe e al-fe-si solidificadas sob pressão: taxa de resfriamento, microestrutura, resistência mecânica e corrosão. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2019.

MAHAPATRA, R. B.; WEINBERG, F. The columnar to equiaxed transition in Tin-lead alloys. *Metallurgical Transactions B*, vol. 18B, pp. 425-432, 1987.

MAN, T.N.; ZHANG, L.; XIANG, Z.L.; WEN-BIN, W.; JIAN-WEN, G.; EN-GANG. W. Effects of adding Ti on micro-structure and properties of Al-Bi immiscible alloy, *Acta Physica Sinica*, v. 67, n. 3, p. 036101, 2018.

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

MEZA, E. S. Modelagem Analítica e Numérica da Solidificação de Ligas Binárias: Análise de Fatores de Influência. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012.

MOLDOLFO, L. F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*. Butterworths, London-Boston, 1976.

MOUTINHO, D. J. D. C. Análise da evolução microestrutural e da formação de macrosegregação e microporosidade na solidificação unidirecional transitória de ligas

ternárias Al-Cu-Si. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2012

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

OHNO, A. "The Solidification of Metals", Chijin Shokan, Co, Ltd, Japan, 1976.

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

OLIVEIRA, J. A. M. D. M. Caracterização microestrutural de ligas eutéticas de alumínio no estado bruto de fusão e tratadas termicamente por homogeneização. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de materiais. 2017.

OSORIO W. R.; GARCIA A.. Modeling dendritic structure and mechanical properties of Zn-Al alloys as a function of solidification conditions. *Materials Science and Engineering A*, v. 325, pp. 103-111, 2002.

OSÓRIO, W. R., Aoki, C. S. C., Garcia, A. Effects of microstructural arrangement on hot corrosion resistance of a Pb-Sb alloy for battery grids. *Materials Science Forum*, v. 595/98, pp. 851-859, 2008c.

OSÓRIO, W. R., ROSA, D. M., GARCIA, A. A influência da microestrutura da liga Pb-0,85% Sb em seu comportamento eletroquímico. *Revista Matéria*, v.13 (2), pp. 246-257, 2008b.

OSÓRIO, W. R., ROSA, D. M., GARCIA, A. The roles of cellular and dendritic microstructural morphologies on the corrosion resistance of Pb-Sb alloys for lead acid battery grids. *Journal of Power Sources*, v. 175, pp. 595-603, 2008a.

OSÓRIO, W.R.R.; SANTOS, C. A.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A. Mechanical properties as a function of thermal parameters and microstructure of Zn-Al castings. *Journal of Materials Processing Technology*, v.143/44, PP.703 – 709, 2003

PATHAK, J. P.; SINGH, V.; TIWARI, S.N. Effect of lead content on tensile fracture of Al-4.5Cu-Pb bearing alloy. *Journal of Materials Science Letters*, v. 12, p. 1450-1452, 1993.

PERES, M. D. Desenvolvimento da macroestrutura e da microestrutura na solidificação unidirecional transitória de ligas Al-Si. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

PINOTTI, V. et al. Inter-relações entre microestrutura e parâmetros térmicos. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP. 22º CBECiMat, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

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

RAN, G.; ZHOU, J.; XI, S.; LI, P. Microstructure and morphology of Al-Pb bearing alloy synthesized by mechanical alloying and hot extrusion. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 419, pp. 66-70, 2006.

RAPPAZ, M.; BOETTINGER, W. J. On Dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. *Acta Materialia*, v.47, pp.3205-3219, 1999.

RATKE L. Theoretical considerations and experiments on microstructural stability regimes in monotectic alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 413-414, p. 504-508, 2005.

RATKE, L.; DIEFENBACH, S.; DREES, S.; ALKEMPER, J.; PRINZ, B.; ROMERO, A.; AHLBORN, H. Multi- Droplet Marangoni Motion in Immiscible Al-Si-Bi Alloys – Results of a D-2 Experiment, *Advanced Space Research*, v. 16, n. 7, pp. 185-190, 1995;

RATKE, L.; MULLER, A. On the Destabilisation of Fibrous Growth in Monotectic Alloys, *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 1217-1220, 2005;

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

ROCHA O. F. L.; SIQUEIRA C. A.; GARCIA A. Análise teórico-experimental dos espaçamentos celulares na solidificação unidirecional da liga Sn-1Pb, *Anais do CBECIMAT/2000 (CDROM)*. Águas de São Pedro-SP, pp. 31301-31312, 2000.

ROCHA O. F. L.; SIQUEIRA C. A.; GARCIA A.. Theoretical-experimental analysis of the cellular/dendrite transition during unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Research*, v. 5, n. 3, pp. 391-397, 2002.

ROCHA, O. F. L. Análise Teórico-Experimental da Transição Celular/Dendrítica na Solidificação Unidirecional: Caracterização da Microestrutura Dendrítica e da Evolução da Morfologia na Solidificação em Condições de Fluxo de Calor Transitório. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP. 2003.

ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C. A; GARCIA, A. Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 361, pp. 111 – 118, 2003A.

ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C. A; GARCIA, A. Cellular/dendritic transition during unsteady-state unidirectional solidification of Sn-Pb alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 347, n. 1-2, pp. 59 – 69, 2003B.

ROCHA, O. L.; SIQUEIRA, C. A.; GARCIA, A. Heat flow parameters affecting dendrite spacings during unsteady state solidification of Sn-Pb and Al-Cu alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 34A, p. 995 – 1006, 2003C.

ROSA, D. M. Estruturas celulares, transição celular/dendrítica e estruturas dendríticas na solidificação unidirecional transitória, Tese Doutorado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2007

ROSA, D. M., Caracterização da microestrutura dendrítica na solidificação vertical descendente de ligas Al-Cu, Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2004.

SHI, R.P.; WANG, Y.; WANG, C.P.; LIU, X.J. Self-organization of core-shell and core-shellcorona structures in small liquid droplets, *Applied Physics Letters*, v. 98, p. 204106, 2011.

SILVA AP, SPINELLI JE, MANGELINCK-NOËL N, GARCIA A. Microstructural development during transient directional solidification of hypermonotectic Al–Bi alloys. *Materials & Design*. 31(10):4584-91, 2010.

SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Microstructural evolution during upward and downward transient directional solidification of hypomonotectic and monotectic Al-Bi alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 480, p. 485-493, 2009. (B)

SILVA, A. P.; SPINELLI, J. E.; GARCIA, A. Thermal Parameters and microstructure during transient directional solidification of a monotectic Al-Bi alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, p. 347-351, 2009. (A)

SILVA, M. A. P. D. S. Solidificação Transitória de Ligas Hipomonotética e Monotética do sistema Al-Bi. Tese de Mestrado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2008.

SILVA, M. A. P. de S. Solidificação Transitória de Ligas dos Sistemas Monotéticos Al-Bi, Al-Pb e Al-In. 2011. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.

SIQUEIRA FILHO, C. A., Influência de parâmetros térmicos de solidificação na transição colunar/equiaxial. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas – SP, 2002.

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

SOUTHIN, R. T. Dynamic nucleation of solidifying metals. Defence Standards Labs Maribyrnong (Australia), 1968.

SOUTHIN, R. T. Discussion of Influence of mechanical stirring on columnar to equiaxed transition in aluminum-copper alloys. *Transactions of the Metallurgical Society AIME*, vol. 242 (10), pp. 2240, 1968.

SPINELLI, J. E. and GARCIA, A. Analysis of Current Dendritic Growth Models During Downward Transient Directional Solidification of Sn–Pb Alloys. *Materials Letters*. Vol. 59. pp.1691–1695, 2005.

SPINELLI, J.E., ROSA, D.M., FERREIRA, I.L., et al, "Influence of melt convection on dendritic spacings of downward unsteady-state directionally solidified Al-Cu alloys", *Materials Science and Engineering A*, v. 383, pp. 271-282, Oct. 2004.

SPITTLE J. A.; LLOYD D. M.; Dendrite arm spacing in hypoeutectic Pb-Sb alloys directionally solidified under steady and non-steady conditions, *Proc. International Conference on Solidification and Casting of Metals*, v.40, pp. 15-20, 1979.

STÖCKER, C.; RATKE, L. A new Jackson-Hunt model for monotectic composite growth. *Journal of Crystal Growth*, v. 203, pp. 582-593, 1999.

SUH, Y. C.; LEE, Z. H. Nucleation of liquid Pb-phase in hypermonotectic Al-Pb melt and the segregation of Pb-droplets in melt-spun ribbon. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 33, pp. 1231-1237, 1995

SUNDMAN, B.; CHEN, Q. ThermoCalc, STT Foundation (Foundation of Computational Thermodynamics), Stockholm, Sweden, 1995.

SURI, V. K.; EL-KADDAH, N.; BERRY, J. T. Control of Macrostructure in Aluminum Casting, Part I: Determination of Columnar/Equiaxed. Transition for Al-4,5%Cu Alloy. *AFS Transactions*, vol. 99, pp. 187-191, 1991.

TUNCA N.; SMITH R. W.; Variation of dendrite arm spacing in Al-rich Zn-Al off eutectic alloys, *Journal of Materials Science*, v. 23, pp. 111-120, 1988.

VERSNYDER, F. I., & SHANK, M. E. The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification. *Materials Science and Engineering*, vol. 6, pp. 213-247, 1970.

WALTON, D.; CHALMERS, B. The Origin of the Preferred Orientation in the Columnar Zone of Ingots. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 215, pp. 447, 1959.

WANG, N.; WEI, B. Phase Separation and Structural Evolution of Undercooled Fe-Sn Monotectic Alloy, *Materials Science and Engineering A*, v. 345, pp. 145-154, 2003

YANG S.; HUANG W.; LIN X.; SU Y.; ZHOU Y.; On cellular spacing selection of Cu-Mn alloy under ultra-high temperature gradient and rapid solidification condition, *Scripta Materialia*, v. 42, pp. 543-548, 2000.

YANG, S.; LIU, W. J. Effects of Transverse Magnetic Field During Directional Solidification of Monotectic Al-6,5wt%Bi Alloy, *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 5351-5355, 2001;

YANG, S.; LIU, W. J. Effects of transverse magnetic field during directional solidification of monotectic Al-6.5wt%Bi alloy. *Journal of Materials Science*, v. 36, pp. 5351-5355, 2001.

YASUDA H, KATO S, SHINBA T, NAGIRA T, YOSHIYA M, Sugiyama A, et al. Regular Structure Formation of Hypermonotectic Al-In Alloys. *Materials Science Forum*, v. 649, p. 131-6, 2010.

YASUDA, H; OHNAKA, I; FUJIMOTO, S; TAKEZAWA, N; TSUCHIYAMA, A; NAKANO, T; UESUGI, K. Fabrication of porous aluminum with deep pores by using Al-In monotectic solidification and electrochemical etching. *Scripta Materialia*, v. 54, pp. 527-532, 2006.

ZHAO, J.Z.; AHMED, T.; JIANG, H.X.; HE, J.; SUN, Q. Solidification of immiscible alloys: a review, *Acta Metallurgica Sinica*, v. 30, p. 1–28, 2017.

ZIV, I.; WEINBERG, F. The columnar-to-equiaxed transition in Al 3 Pct Cu. *Metallurgical Transactions B*, vol. 20B, pp. 731-734, 1989.