

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

INFLUÊNCIA DO CHOQUE TÉRMICO NOS PARÂMETROS DE SOLIDIFICAÇÃO
DOS METAIS PUROS

CARLOS RAIMUNDO FRICK FERREIRA

Tese para a obtenção do título de
Doutor em Engenharia

Porto Alegre (RS)

2008

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
(PPGEM)

INFLUÊNCIA DO CHOQUE TÉRMICO NOS PARÂMETROS DE SOLIDIFICAÇÃO
DOS METAIS PUROS

CARLOS RAIMUNDO FRICK FERREIRA

Engenheiro Operacional Mecânico e Mestre em Engenharia

Trabalho realizado no Laboratório de Fundição, Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para a obtenção de título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

Porto Alegre (RS)

2008

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Processo de Fabricação e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Jaime Álvares Spim Junior

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Claudemiro Bolfarini (DEMa; UFSCar)

Prof. Dr. Aleir Antônio Fontana De Paris (DEM-UFSM)

Prof. Dr. Lírio Schaeffer (PPGEM-UFRGS)

Prof. Dr. Arno Müller (ULBRA)

Prof. Dr. Seppo Louhenkilpi (HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY)

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann

Coordenador do PPGEM

“Na tecnologia como na ciência é difícil provar que algo não pode ser feito. A ciência oferece poucas barreiras absolutas ao esforço humano. A barreira da velocidade da luz de Einstein é uma delas. O princípio da incerteza de Heisenberg é outra. O teorema de Gödel, de que uma matemática não contraditória não pode formar um sistema completo, é um terceiro”

Christopher Lampton

DEDICATÓRIA

Aos meus saudosos pais
Augusto Sedenis e Elpídia.

Às minhas queridas filhas
Ana Carolina e Victória Catharina
e a minha amada esposa Berenice Anina.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus mais sinceros agradecimentos a todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho:

Ao Prof. Arno Müller pela perseverança, orientação, discussões e apoio total durante o desenvolvimento do trabalho e da minha formação acadêmica.

A Prof.^a Berenice Anina Dedavid, pelas contínuas discussões e sugestões para a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Jaime Álvares Spim Júnior, (UFRGS) e ao Prof. Carlos Alexandre dos Santos (PUCRS) pelas incontáveis horas de debates pertinentes ao choque térmico.

O Prof. Milton Antônio Zaro e o Eng. Carlos Thomas do Laboratório de Medições Mecânicas pelas facilidades prestadas com o sistema de aquisição de dados.

A Billiton pela doação de lingotes de alumínio com pureza de 99,9% em peso, usados neste trabalho.

Aos funcionários, alunos e professores que passaram pelo LAFUN e contribuíram nas discussões técnicas científico para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	17
LISTA DE SÍMBOLOS.....	19
RESUMO	21
ABSTRACT	22
1. INTRODUÇÃO.....	23
1.1. Considerações Sobre o Tema.....	26
2. OBJETIVOS	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1. Solidificação de Metais.....	29
3.1.1. O Estado Líquido e o Estado Sólido	30
3.1.2. O Fenômeno da Nucleação do Sólido no Líquido	31
3.1.3. Termodinâmica de um Líquido Superesfriado	32
3.2. Nucleação	40
3.2.1. Nucleação Homogênea	41
3.2.2. Nucleação Heterogênea	46
3.3. Frequência de Nucleação	53
3.4. Temperatura de Nucleação	57
3.5. Gradientes Térmicos na Solidificação dos Metais.....	59
3.6. Superesfriamento de Metal	62
3.7. Análise Térmica	66
3.8. Modelos Matemáticos	73
3.8.1. Simulação por Computador	73
3.8.2. Métodos Analíticos Exatos.....	76
3.8.3. Modelo de Schwarz.....	78
4. MATERIAIS E MÉTODOS	88
4.1. Sistema de Aquisição de Dados.....	88

4.2. Configuração dos Termopares	89
4.3. Sistema para Solidificação por Choque Térmico.....	96
Sistema A.....	96
Sistema B.....	98
4.4. Procedimento Experimental	100
4.5. Modelo de Schwarz Modificado	103
4.5.1. Geração do Superesfriamento.....	104
4.5.2. Análise Térmica.....	104
4.5.3. Distribuição de Temperatura	108
4.5.4. Temperatura de Interface T_i'	109
4.5.5. Choque Térmico.....	112
4.5.6. Determinação da Constante de Proporcionalidade (ϕ').....	114
4.5.7. Determinação do Superesfriamento (U).....	115
4.5.8. Nucleação e Crescimento do Sólido	116
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	120
5.1. Análise Térmica	120
5.1.1. Experiências com Alumínio	121
5.1.2. Experiências com Gálio	147
5.1.3. Experiências com Estanho	152
5.2. Análise Numérica do Modelo de Schwarz Modificado	156
5.2.1. Simulação com Sistema Alumínio/Alumínio.....	157
5.2.2. Temperatura de Interface T_i'	160
5.2.3. Temperatura de Superfície do Molde	161
5.2.4. Choque Térmico, ChT.....	162
5.3. Comparações de Curvas de Resfriamento Experimentais com Simuladas.	164
5.3.1. Determinação Experimental da Constante M (ME)	169
6. CONCLUSÕES.....	173
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	176
8. BIBLIOGRAFIA	177

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Representação esquemática da curva de resfriamento de um metal puro, na qual a linha cheia corresponde à curva teórica, enquanto que a linha pontilhada representa a curva real. No trecho **ab** o líquido está superaquecido; no **bc** o líquido está superesfriado; o trecho **cd** representa a recalescência; o **de** o patamar de solidificação; e **ef**, o metal solidificado32
- Figura 3.2. Variação das Energias Livres de uma fase Líquida e de duas fases Sólidas; α estável e γ metaestável, em função da temperatura **T**. Se o superesfriamento for aumentado até a temperatura de amorfização T_{hiper} , o líquido congela no estado amorfo. As linhas transversais à curva $G(T)$ definem as temperaturas de fusão das respectivas fases. Adaptado de (Herlach, 1994)35
- Figura 3.3. Influência da temperatura na dimensão do raio crítico. Nota-se que, conforme aumenta o superesfriamento, o raio crítico diminui, e que, quando o superesfriamento é nulo, o raio crítico tende ao infinito.44
- Figura 3.4. Balanço de energia ΔG_n durante a formação de um embrião em um metal líquido superesfriado em função do raio do embrião. ΔG^* é a energia de ativação para formação de um núcleo com raio crítico r^*45
- Figura 3.5. Embrião sólido formando-se sobre a parede do molde.47
- Figura 3.6. Caso em que há uma completa molhabilidade ($\sigma_{sm} + \sigma_{ls} \leq \sigma_{lm}$) entre o líquido e a parede do molde.52
- Figura 3.7. Caso em que não há nenhuma molhabilidade ($\sigma_{lm} + \sigma_{ls} \leq \sigma_{sm}$) entre o líquido e a parede do molde.....52
- Figura 3.8. A variação da energia livre em função do raio do embrião. ΔG_A é a energia de ativação para um átomo saltar do líquido para o embrião sólido.55
- Figura 3.9. Variação da frequência de nucleação em função do superesfriamento para nucleação homogênea,57
- Figura 3.10. Variação da frequência de nucleação em função do ângulo de molhamento na nucleação heterogênea.58

- Figura 3.11. Representação esquemática do grau de superesfriamento, sobre a frequência de nucleação em líquidos superesfriado, de acordo com as experiências de Tammann, com líquidos orgânicos transparentes.59
- Figura 3.12. Gradientes térmicos e superesfriamentos térmicos provocados pela extração de calor do metal líquido pelo molde.60
- Figura 3.13. Avanço da interface sólido/líquido (ISL) plana com gradiente de temperatura positivo.61
- Figura 3.14. (a) Desenho esquemático de uma dendrita de metal puro, a qual termodinamicamente só é possível o crescimento livre em líquido superesfriado, (b) desenho esquemático do campo de temperatura com gradiente negativo.62
- Figura 3.15. Formação de um icosaédro num líquido superesfriado, Adaptado de Herlach, (1994).63
- Figura 3.16. Curva de resfriamento calculada para duas posições a 5 e 50 μm da superfície do resfriador, no interior de uma camada líquida de alumínio. A nucleação ocorre na superfície do resfriador num tempo t_n . Nas duas posições a recalescência está bem definida (Clyne, 1984).64
- Figura 3.17. Gráfico evidenciando o tamanho médio de grão em função do superesfriamento (Li et al., 1995).66
- Figura 3.18. a) Diagrama de fase hipoeutético esquemático para uma liga binária hipotética, mostrando as transformações de fase. b) Curvas de resfriamento para os pontos de composição **A**, **B**, **C**, **D** e **E**. No sólido puro **A** e na composição eutética **E**, a temperatura permanece constante, do início ao fim da solidificação, na temperatura de fusão e na temperatura eutética, respectivamente.68
- Figura 3.19. Desenho esquemático mostrando em a) montagem característica de um cadinho de análise térmica com as posições dos termopares onde **TP_c** representa o termopar do centro, e **TP_p** representa o termopar da parede. b) Curvas de resfriamento onde **TP_c** é a curva referente ao termopar do centro, e **TP_p** referente ao termopar da parede (Knuutinen et al., 2001).69
- Figura 3.20. Montagem das curvas de resfriamento, na região da reação eutética, da liga A356.0, modificada com **Ba** e a correspondente micrografia da estrutura eutética (Knuutinen et al., 2001).70
- Figura 3.21. Método usado para analisar curvas de resfriamento. a) Curva de resfriamento referente ao termopar **TP_c** colocado no centro da peça e

sua derivada correspondente dT/dt . Em b) Detalhe do patamar eutético evidenciando os principais pontos característicos da curva, onde T_N é a Temperatura de nucleação, T_{Min} é a temperatura mínima antes da recalescência, e T_G é a temperatura de crescimento. A diferença ($T_G - T_{Min}$) representa o superesfriamento (Knuutinen et al., 2001).70

- Figura 3.22. Solidificação em um meio semi-infinito: problema de Stefan clássico para solidificação.75
- Figura 3.23. Representação esquemática do campo térmico mostrando a distribuição de temperaturas no molde $T_{1(x,t)}$, no metal sólido $T_{2(x,t)}$ e no metal líquido $T_{3(x,t)}$, em um momento qualquer, para o modelo de Schwarz.84
- Figura 4.1. Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados utilizado neste trabalho. O sistema composto por um molde instrumentado com termopares ligados a uma placa conversora de sinal analógico digital e um microcomputador.88
- Figura 4.2. Copo de análise térmica em (a) fotografia do copo de análise térmica em areia Shell. Em (b) Desenho esquemático com o dimensionamento e posição dos termopares. As dimensões estão todas em milímetros.90
- Figura 4.3. Curvas de aquecimento e resfriamento, mostrando o desempenho de termopares de diversas formas, obtidos em copo de “shell molding” comercial de análise térmica.91
- Figura 4.4. Desenho esquemático com o dimensionamento e posição dos termopares na casca cerâmica. Os termopares **TP0**, **TP1** e **TP2** estão revestidos com quartzo, enquanto o **TP3** está sem revestimento. As dimensões estão todas em milímetros.93
- Figura 4.5. Curva de resfriamento de uma amostra de alumínio puro solidificado em molde cerâmico sem choque térmico, com taxa de resfriamento de 2,1 °C/s. A macroestrutura, inserida no lado superior direito, composta por grãos equiaxiais grosseiros, típico de baixas taxas de resfriamento, mostra a posição dos termopares no banho metálico. No canto inferior direito pode-se ver a extensão, em detalhe, da zona de superesfriamento e a recalescência.94
- Figura 4.6. Curvas de aquecimento evidenciando o tempo de resposta dos termopares.95
- Figura 4.7. Sistema A de solidificação vertical descendente, com extração de calor por uma barra metálica de alumínio, técnica do “dedo frio”. No interior do recipiente cerâmico observa-se a macrografia de um lingote de alumínio, solidificado no sistema, evidenciando a direcionalidade dos grãos e a posição dos termopares.97

- Figura 4.8. Desenho esquemático do forno elétrico tubular o controle de temperatura garante uma variação máxima de +/- 1 °C. As dimensões estão todas em milímetros.....98
- Figura 4.9. Desenho esquemático da barra metálica, “dedo frio”, evidenciando as dimensões principais e as posições dos termopares. As dimensões estão todas em milímetros.99
- Figura 4.10. (a) Geometria do recipiente cerâmico de silicato de zircônio. (b) Desenho esquemático do recipiente cerâmico evidenciando as posições dos termopares e suas partes principais, **(1)** bacia de vazamento, **(2)** alojamento da barra metálica, técnica do dedo frio, para solidificação descendente com resfriamento superior, **(3)** corpo de prova principal e **(4)** alojamento da barra metálica, para solidificação ascendente com resfriamento pela parte inferior. As dimensões estão todas em milímetros.....100
- Figura 4.11. Desenho esquemático do sistema utilizado para técnica de solidificação vertical ascendente com vazamento.....101
- Figura 4.12. (a) Representação esquemática do sistema metal/molde, indicando as posições dos termopares, a ser utilizado para obtenção das curvas de resfriamento pela técnica do dedo frio com solidificação descendente sem vazamento. Em (b), fotografia do sistema metal/molde, indicando as posições dos termopares.102
- Figura 4.13. Coordenadas de um sistema metal/molde.105
- Figura 4.14. Gradientes e superesfriamentos térmicos provocados pela extração de calor do metal líquido pelo molde, por choque térmico, antes de ter início a nucleação.....107
- Figura 4.15. Comportamento da Temperatura de interface metal líquido/molde em função da temperatura de vazamento e da constante **M** do sistema metal líquido alumínio vazado em moldes diferentes.112
- Figura 4.16. Esquema térmico da solidificação de um líquido superesfriado com extração de calor pelo sólido e pelo líquido.117
- Figura 4.17. Influência do Superaquecimento do líquido (**S***), sobre o valor do choque térmico provocado em diferentes moldes (**M**). Os limites da solidificação normal, fixados por: **S*** = **S***_{max} é o máximo superaquecimento capaz de produzir choque térmico. **S*** = **S***_{min}. é o mínimo superaquecimento para produzir estrutura cristalina.119

- Figura 5.1. Curvas de resfriamento de alumínio comercialmente puro com extração de calor unidirecional pelo topo, solidificação descendente, por choque térmico.124
- Figura 5.2. Curvas de resfriamento de alumínio correspondentes aos termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento DEDOF01.124
- Figura 5.3. Curvas de resfriamento de alumínio correspondentes a termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento DEDOF02.125
- Figura 5.4. Macrografia longitudinal do lingote obtido com o sistema **A** (a) configuração do termopar, e (b) distâncias das posições dos termopares até a interface metal/molde.126
- Figura 5.5. Macrografia dos lingotes de alumínio (a) **DEDOF00**, (b) **DEDOF01**, (c) **DEDOF02**, obtidos com o sistema **A**, evidenciando a unidirecionalidade. 126
- Figura 5.6. Curvas de resfriamento e aquecimento referente ao experimento **DEDOF00** evidenciando as regiões **A**, **B** e **C**.127
- Figura 5.7. Detalhe da região **A** da figura 5.6, mostrando as três regiões distintas das curvas de resfriamento experimentais obtidas para três termopares, **TP0**, **TP1**, **TP2**, posicionados em diferentes posições no interior do lingote e a curva de aquecimento de um termopar, **TP7**, posicionado no dedo frio. 128
- Figura 5.8. Região **I**, da Figura 5.7, mostrando o comportamento das curvas de resfriamento dos termopares **TP0**, **TP1** e **TP2** em destaque.129
- Figura 5.9. Curva **TP0** da Região **I** indicando a metodologia adotada para determinação das variáveis experimentais t_1 , t_2 e **S**, U_{Ap} e T_v129
- Figura 5.10. Região **B** da figura 5.6, perfil de temperatura em função do tempo do termopar **TP7**, posicionado no centro geométrico do dedo frio, a 1,0 mm da interface com o metal líquido.130
- Figura 5.11. Detalhe da região **A** da figura 5.10 mostrando a temperatura inicial e a temperatura máxima do dedo frio e os respectivos tempos.131
- Figura 5.12. Comportamento da constante de avanço da interface líquido superaquecido/superesfriado em função do superaquecimento adimensional registrado pelo termopar **TP0** nos experimentos **DEDOF00**, **F01**, **F02**.133

- Figura 5.13. (a),(b) e (c) Comportamento da taxa de resfriamento em função da posição da interface. Em (d),(e) e (f) comportamento da velocidade de deslocamento da interface superesfriado/líquido superaquecido para os experimentos com o sistema **A**.....134
- Figura 5.14. Esquema do Sistema **B** no caso de solidificação descendente.135
- Figura 5.15. Curvas de resfriamento de alumínio comercialmente puro solidificado unidirecionalmente pelo topo, por choque térmico, contra um molde maciço de alumínio, correspondentes a termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento **DEDOF04**.....138
- Figura 5.16. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF05**. Termopares **TP0, TP1, TP2, TP3, TP4, TP5** e **TP6** posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.139
- Figura 5.17. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF06**. Termopares **TP0, TP1, TP2, TP3, TP4, TP5** e **TP6** posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.139
- Figura 5.18. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF07**. Termopares **TP0, TP1, TP2, TP3, TP4, TP5** e **TP6** posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.140
- Figura 5.19. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF08**. Termopares **TP0, TP1, TP2, TP3** e **TP4** estão posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.140
- Figura 5.20. Curvas de resfriamento de alumínio comercialmente puro solidificado unidirecionalmente pela base com vazamento, por choque térmico, contra um molde maciço de alumínio, correspondentes aos termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento **DEDOF0A**.....141
- Figura 5.21. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF0C**. Os termopares estão posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde. Os termopares **TP7, TP8** e **TP9** apresentam as variações térmicas no dedo frio.141
- Figura 5.22. (a),(b) e (c) Comportamento da taxa de resfriamento em função da posição da interface. Em (d),(f) e (g) comportamento da velocidade de deslocamento da interface superesfriado/líquido superaquecido para os experimento **DEDOF04, F05** e **F06** do sistema **B**.....147

- Figura 5.23. Desenho esquemático do sistema utilizado na solidificação de Gálio puro.148
- Figura 5.24. Curvas de resfriamento em **(a)** gálio com superesfriamento de $-3,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, em **(b)** gálio com superaquecimento de $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, em **(c)** gálio com superaquecimento de $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em **(d)** as três curvas de resfriamento sobrepostas. Em todos os experimentos o gálio foi solidificado por choque térmico em contato com nitrogênio líquido ($-194\text{ }^{\circ}\text{C}$)149
- Figura 5.25. Em **(a)** taxa de resfriamento em **(b)** constante de avanço da frente l_{sr}/l_{sa} , em **(c)** o comportamento do superaquecimento adimensional e em **(d)** o superesfriamento aparente, para os experimentos **GÁLIO03**, **GÁLIO18** e **GÁLIO19**.151
- Figura 5.26. Perfis térmicos de resfriamento obtidos em cinco posições diferentes de um lingote de estanho, comercialmente puro, solidificado por choque térmico com molde maciço de alumínio.153
- Figura 5.27. **(a)** Comportamento da taxa de resfriamento em função da posição da interface. Em **(b)** comportamento da velocidade de deslocamento da interface superesfriado/líquido superaquecido em função do tempo para o experimento com estanho **DEDOF0d** do sistema **B**.155
- Figura 5.28. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 1,5 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$158
- Figura 5.29. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 4,5 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$158
- Figura 5.30. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 9,0 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$159
- Figura 5.31. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 21,0 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$159
- Figura 5.32. Comportamento da constante ϕ' de avanço da interface l_{sr}/l_{sa} em função do superaquecimento adimensional para alumínio resfriado por choque térmico por um molde de alumínio.160

- Figura 5.33. Comportamento da temperatura de interface T_i' , metal líquido/molde em função do superaquecimento adimensional para o sistema **Al/Al**.161
- Figura 5.34. Comportamento do choque térmico em função da T_i' para o sistema **Al/Al**.162
- Figura 5.35. Comportamento da Temperatura de interface metal líquido/molde em função da temperatura de vazamento e da constante **M** do sistema metal líquido alumínio vazado em moldes diferentes.163
- Figura 5.36. Choque térmico em função do superaquecimento adimensional.....163
- Figura 5.37. Em **(a)** o perfil térmico do experimento **DEDOF00** e em **(b)** o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.167
- Figura 5.38. Em **(a)** o perfil térmico do experimento **DEDOF01** e em **(b)** o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.167
- Figura 5.39. Em **(a)** o perfil térmico do experimento **DEDOF02** e em **(b)** o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.168
- Figura 5.40. Em **(a)** o perfil térmico do experimento **DEDOF04** e em **(b)** o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.168
- Figura 5.41. Em **(a)** curva de resfriamento experimental de estanho solidificado, por choque térmico pela técnica do dedo frio e em **(b)** curva de resfriamento simulada com as mesmas condições utilizadas no experimental.169
- Figura 5.42. Verificação da variação da cinética de avanço para o experimento **DEDOF00**.....170
- Figura 5.43. Verificação da variação da cinética de avanço para o experimento **DEDOF01**.....171
- Figura 5.44. Verificação da variação da cinética de avanço para o experimento **DEDOF02**.....171

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Valores experimentais de superesfriamento comparados com a temperatura de solidificação de alguns metais. (Falletti, 1980).....	37
Tabela 4.1. Características físicas dos termopares chromel-alumel.	90
Tabela 4.2. Valores do tempo de resposta em função da geometria do termopar. ...	92
Tabela 5.1. Dados característicos dos experimentos com alumínio no sistema A. .	123
Tabela 5.2. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF00-F01-F02 ..	132
Tabela 5.3. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF00, F01, F02.	133
Tabela 5.4. Dados iniciais para os experimentos DEDOF04, 05, 06, 07, 08, 0A, 0C.	136
Tabela 5.5. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF04, DEDOF05 e DEDOF06, DEDOF07, DEDOF08, DEDOF0A e DEDOF0C para o sistema B.	143
Tabela 5.6. Resultados experimentais da solidificação do Alumínio no sistema B relativo aos experimentos DEDOF04, 05, 06, 07, 08 e 0A.	145
Tabela 5.7. Resultados experimentais de gálio puro solidificado unidirecionalmente por choque térmico com nitrogênio líquido pela base.....	150
Tabela 5.8. Dados experimentais calculados.	150
Tabela 5.9. Parâmetros iniciais de solidificação do Estanho no sistema B.	152
Tabela 5.10. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF0D.	154
Tabela 5.11. Resultados experimentais da solidificação do estanho no sistema B relativo aos experimentos DEDOF0d.	155
Tabela 5.12. Propriedades físicas dos materiais utilizados nas simulações com o MSM.	156
Tabela 5.13. Propriedades térmicas e parâmetros de processo dos materiais utilizados nas simulações com o MSM.	157
Tabela 5.14. Resumo dos experimentos do sistema A.	165

Tabela 5.15. Resumo dos Experimentos com o sistema B.....	166
Tabela 5.16. Dados dos experimentos realizados com sistema A.....	170
Tabela 5.17. Dados dos experimentos com estanho realizados com sistema B.	172

LISTA DE SÍMBOLOS

\bar{v}	volume molecular
σ	energia interfacial por unidade de área
α, β e γ	fases sólidas
σ_{lm}	tensão superficial da interface que separa o líquido l do molde m
σ_{ls}	tensão superficial da interface que separa o líquido l e o sólido s; ou energia interfacial líquido/ sólido por unidade de área
σ_{sm}	tensão superficial da interface que separa o sólido s do molde m
σ_{SL}	tensão superficial sólido líquido
ΔT	representa o superesfriamento aparente
A_s	área da superfície da calota esférica sólida ou a área da superfície da interface sólido-líquido
A_{sl}	área interfacial sólido/líquido
C_p	calor específico
E	energia interna
$f(\theta) = (2 - 3 \cos 2\theta + \cos 3\theta) / 4$	é o fator do ângulo de molhamento, sendo $f(\theta) = 1$ para a nucleação homogênea
$f(\theta)$	fator de forma, onde θ é o ângulo de molhamento
f_s	fração de sólido
G	energia Livre de Gibbs
H	calor latente do solidificação
H	entalpia
k_B	constante de Boltzmann
K_v	parâmetro cinético com o valor $1040 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
L_f	calor latente de transformação
n	numero de embriões

M	constante metal-molde
ME	constante metal-molde experimental
P	pressão
Q	quantidade de calor
r	raio do embrião
r_c e r^*	raio crítico
S	entropia
T	Temperatura
t	tempo
t_1	temperatura do início da solidificação
T_f	temperatura de fusão
t_{fs}	temperatura do fim da solidificação
T_{hiper}	temperatura de amorfização
T_L	temperatura líquido
t_n	temperatura do início da nucleação
T_N	temperatura de nucleação
U	superesfriamento
V	volume
ρ_d	densidade da gota líquida

RESUMO

FRICK FERREIRA, Carlos Raimundo. INFLUÊNCIA DO CHOQUE TÉRMICO NOS PARÂMETROS DE SOLIDIFICAÇÃO DOS METAIS PUROS. Porto Alegre. 2008. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalurgia, Minas e Materiais, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL.

A produção de fundidos com baixo nível de defeitos e com propriedades mecânicas adequadas é facilmente alcançada com a previsão do comportamento do metal durante a solidificação. A transferência de calor entre o metal-líquido e o molde, nos primeiros instantes de contato, compromete definitivamente as propriedades mecânicas e a qualidade do produto final. O comportamento da transferência de calor entre o metal e o molde foi explorado através da análise térmica experimental e confrontado com o Modelo de Schwarz Modificado (MSM). Para comprovar experimentalmente os fenômenos previstos no MSM tais como: superesfriamento aparente, posição das interfaces líquido-superaquecido/líquido-superesfriado e da sólido/líquido durante a solidificação foram realizados experimentos com alumínio puro, gálio puro e estanho. Para a análise térmica foram utilizados dois sistemas de solidificação vertical descendente (Griffiths et al., 1993; Jinho et al., 1996; Jamgotchian et al., 1987). O sistema A e o sistema B, sendo que o sistema B também permitia a solidificação vertical ascendente. Em ambos os casos, o fluxo de calor foi direcionado através de uma barra de alumínio (na temperatura ambiente) que foi inserida verticalmente no banho (técnica do “dedo frio”). A barra extrai calor do líquido em função da diferença de temperatura entre a massa líquida e a massa sólida e simula o choque térmico do metal líquido com as paredes de um molde. Os resultados experimentais e os obtidos pela simulação foram confrontados. Apresenta-se a relação experimental entre o superesfriamento e a taxa de solidificação. Discute-se o redimensionamento da T_i (temperatura de interface) na solução de Schwarz e a comprovação experimental da solução do MSM.

Palavras-Chaves: Solidificação, Análise Térmica, Choque Térmico, Modelo de Schwarz, Superesfriamento.

ABSTRACT

FRICK FERREIRA, Carlos Raimundo. INFLUENCE OF THE THERMAL SHOCK IN THE PARAMETERS OF SOLIDIFICATION OF PURE METALS. Porto Alegre. 2008. PhD Thesis. Post-Graduation Program in Materials, Metallurgy and Mines Engineering, FEDERAL UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The production of casting with low level of defects and adjusted mechanical properties can be obtained with the previous knowledge of the metal solidification behavior. The transference of heat between the metal-liquid and the mold, in the first instants of the contact, compromises definitively the mechanical properties and the final product quality. The behavior of the transference of heat between the metal and the mold was carried out through the experimental thermal analysis and the results were compared with the Modified Schwarz Model (MSM). To experimentally prove, the cooled phenomena in the MSM such as: apparent supercooling, liquid superheated/liquid supercooled interfaces position and of the liquid/solid during the solidification experiments had been carried out with pure aluminum, pure gallium and tins. Two systems A and B, one of descending vertical solidification and another one of descending and ascending solidification, had been used for the thermal analysis. In both systems, the heat flow was directed through a bar of aluminum (in the ambient temperature) that was inserted vertically in the bath ("cold finger" technique). The bar extracts heat of the liquid, had the difference of temperature between the liquid mass and the solid mass, and simulates the thermal shock of the metal with the mold walls. The experimental results were compared with simulated data. In this work are presented experimental relation between the supercooling and the rate of solidification. The new dimension of the T_i (temperature of interface) in the Schwarz equation and the experimental evidence of MSM solution, are considered.

Key-word: Solidification, Thermal Analysis, Thermal Shock, Schwarz Model, Supercooling.

1. INTRODUÇÃO

A solidificação dos metais é um processo complexo de transferência de calor transiente com mudança de fase, que ocorre normalmente sob condições de não equilíbrio (Kurz e Fisher, 1989; Kim e Lee, 1997; Chang et al., 2001; Ferreyra et al., 1983). Jacobson e colaboradores (1994) apresentam uma detalhada descrição do efeito da taxa de solidificação na hierarquia de equilíbrio dos processos de solidificação (Bianchi et al., 1997). Taxas de resfriamento, no processo de solidificação, variam de 10^{-6} K/s para grandes lingotes, até 10^9 K/s para tratamentos superficiais do tipo “electron beam” ou processos de endurecimento por laser (Flemings et al., 1984). É de grande interesse da indústria de fundição o controle "on-line" do comportamento da transição do metal na fase líquida para a fase sólida.

A produção de fundidos com baixo nível de defeitos e com propriedades mecânicas adequadas é facilmente alcançada com a previsão do comportamento da solidificação. Durante a solidificação de uma peça fundida em molde metálico, maciço ou refrigerada, a transferência de calor entre o metal-líquido e o molde, nos primeiros instantes de contato, compromete definitivamente as propriedades mecânicas e a qualidade do produto final (Broucaret et al., 2001).

O monitoramento adequado da velocidade de solidificação e do gradiente de temperatura interfacial no lado do líquido garantem a macro e a microestrutura projetada para a peça (Boettinger et al., 2000). Além disso, a velocidade e o gradiente podem ser controlados pela escolha adequada do molde e pelas condições operacionais empregadas (Hale et al., 2000). Quanto maior a transferência de calor entre o metal e o molde, a microestrutura será mais refinada e, portanto, melhores serão as propriedades mecânicas (DeHoff 1999; Karma et al., 1998), assim como, a produtividade dos fundidos (Kurz et al., 1989).

A transferência de calor entre o metal e o molde varia com a composição química do metal e do molde, com o formato do molde, e com a temperatura de vazamento utilizada na obtenção do fundido (Langlais et al., 1995; Charles, 1964). Os mecanismos da solidificação podem ser explorados através da análise térmica, associada à microestrutura obtida (Dioszegi et al., 2005; Djurdjevic et al., 2001; Boettinger et al., 2000; Rappaz et al., 1993; Fredriksson, 1991)).

A análise térmica da curva de resfriamento (temperatura x tempo) fornece o registro histórico do processo de solidificação (Park et al., 2003; Dedavid et al., 2002; 1999). A evolução das isócronas geradas no interior de um lingote ou peça, resfriando ou aquecendo, observadas a uma distância específica da interface metal/molde pode ser obtida com os dados de temperatura versus tempo. Além disso, a forma da curva de resfriamento fornece informações que correlacionam às propriedades dos metais e das ligas metálicas com a microestrutura bruta de fusão (Krishnan et al., 1993; Backerud et al., 1990) .

O tratamento matemático da solidificação dos metais torna-se complexo devido às condições de contorno não-linear impostas na interface sólido/líquido (Indradev et al., 1994; Lee et al., 1995). Modelos matemáticos baseados em soluções analíticas (Chakraborty e Dutta, 2002) podem ser utilizados no estabelecimento de regras gerais para projetos de fundidos (Gupta, 1998; Grong et al., 1998). Experimentos seguidos de análise térmica podem ser utilizados na validação de modelos numéricos mais elaborados sobre solidificação (Ozawa, 2000).

A solução do problema da solidificação de um lingote resulta na solução analítica do problema de Stefan, que, por ser extremamente difícil, algumas simplificações de caráter físico precisam ser adotadas (Sarler, 1995). Schwarz apresentou a solução mais geral para o problema assumindo que as temperaturas das interfaces do metal e do molde permanecem iguais e constantes (Müller, 1984; Prates, 1971). Isto implica que, o contato entre o metal e o molde é perfeito e ocorre sem resistência térmica à transferência de calor; portanto, são esperadas altas taxas de resfriamento. A solução proposta por Garcia (Garcia et al., 1978; 1979) apresenta a resistência térmica interfacial como sendo uma camada virtual imposta sobre o sistema metal/molde.

Além disso, metais puros e as ligas metálicas exibem superesfriamento durante a solidificação, porém, a magnitude do superesfriamento é geralmente restrita por agentes nucleantes como impurezas e inclusões presentes no banho ou nas paredes do molde. Pesquisadores da solidificação têm associado o superesfriamento térmico às propriedades dos materiais e demonstrado que este pode ser controlado (Das et al., 2001) . O superesfriamento apresenta-se de forma descontínua, e seu efeito no processo de solidificação dos metais ainda não está completamente compreendido. Somente em 2003, cientistas da NASA puderam demonstrar como ocorre o fenômeno, isto é, como os metais líquidos resistem a se tornar sólidos quando atingem a temperatura de solidificação. O superesfriamento desafia a teoria da nucleação clássica, por isso, é tão importante em pesquisas de novos materiais metálicos, como também, sistemas biológicos (ex: cristais de proteínas).

A originalidade deste trabalho está na análise térmica do fenômeno de solidificação descendente de metais puros, sob taxas de resfriamento moderadas até 10 K/s, pela técnica do dedo frio.

Os dados experimentais obtidos foram utilizados na modelagem da solidificação com base na interpretação do histórico térmico de um lingote de alumínio puro, durante o estágio inicial da solidificação(Loulou et al., 1997a, 1977b; 1999a, 199b; Lofgren et al., 2001) . Para a simulação e análise do processo de solidificação em situações fora do equilíbrio utilizou-se o modelo analítico baseado no clássico modelo de Schwarz, o Modelo de Schwarz Modificado (MSM) (Müller, 1998).

O MSM considera que o fenômeno da solidificação evolui em duas etapas distintas. Sendo a primeira a geração de um líquido metaestável e a segunda a nucleação e o crescimento do sólido. O modelo prevê nos instantes iniciais de resfriamento a existência de uma temperatura de interface líquido/molde, que é dependente da intensidade do choque térmico sofrida pelo líquido. Essa temperatura de interface define o superesfriamento máximo e, portanto, o início da solidificação: a taxa de nucleação e o ambiente para o crescimento da estrutura.

O MSM sugere que o superesfriamento gerado por colisão de dois sistemas térmicos semi-infinitos, sem transformação de fase, seja dinâmico. Considera-se que

o superesfriamento depende do grau de superaquecimento do metal líquido, da temperatura inicial do molde e da capacidade de extração de calor do sistema metal/molde. Utilizando o modelo, pode-se prever a estrutura bruta de solidificação dos metais e ligas metálicas.

1.1. Considerações Sobre o Tema

A simulação numérica de transferência de calor na solidificação dos metais ajuda a compreender melhor a cinética da transformação líquido/sólido. Considerações do problema físico conduzem a equações diferenciais não-lineares, com soluções não exatas. Estas equações podem ser resolvidas através de recursos baseados em simplificações de argumentos físicos ou matemáticos por métodos analíticos (Alexandrov, 2001).

Neste contexto, salienta-se que a solução dada por Schwarz corresponde a um caso ideal de solidificação unidirecional de um metal puro, em contato térmico perfeito com o molde. Neumann, Lightfoot, Lyubov, Stefan e Chvorinov forneceram casos particulares da mesma solução (Davey, 1993; Ferreyra et al., 1983). Porém, o modelo de Schwarz modificado apresentado por A. Müller (1984; 1998) prevê de forma inédita a influência do superesfriamento na dinâmica de solidificação.

Pela primeira vez confrontaram-se dados experimentais com os dados simulados a partir do modelo MSM. O desafio foi estabelecer uma relação entre os resultados experimentais e os resultados obtidos pela simulação. Obter a relação experimental entre o superesfriamento e a taxa de solidificação, re-dimensionar os parâmetros e aumentar a precisão da solução da equação de Schwarz modificada no MSM.

2. OBJETIVOS

Projetar e construir um sistema de solidificação de lingotes metálicos, capaz de permitir a análise de parâmetros de solidificação sem o efeito de vazamento do metal líquido.

Avaliar dentro das condições do Modelo de Schwarz Modificado parâmetros de solidificação descendente em metais puros.

Avaliar a taxa de resfriamento por choque térmico em metais puros e moldes metálicos.

Analisar o superesfriamento, por choque térmico, em metais puros, previstos pelo Modelo de Schwarz Modificado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No final do Período Neolítico, o homem aperfeiçoa os seus instrumentos através do uso da metalurgia. Os artefatos de pedra polida foram substituídos por ferramentas de metal, por volta do ano 5000 a.C., inaugurando a chamada Idade dos Metais. O domínio da técnica de fundição dos metais representou um grande avanço científico no período. O primeiro metal utilizado pelo homem foi o cobre; posteriormente, através da fusão do cobre com o estanho, o homem obteve o bronze (Fonseca, 2003)

O desenvolvimento da metalurgia culminou finalmente com a utilização do ferro, porém, sendo o ferro um metal escasso e mais difícil de ser fundido, só foi processado por volta de 1500 a.C. Dominado somente por alguns povos, o aço foi sinônimo de superioridade militar, pois foi aproveitado para a confecção de armamentos de ataque e defesa.

Vale lembrar que, nem todos os homens dominavam plenamente as técnicas de fundição; por este motivo, os instrumentos fabricados de pedra continuaram predominando em várias comunidades. Além disso, a prática da metalurgia não deveria ser realizada por todos os homens da comunidade. A complexidade desta atividade exigia a divisão do trabalho entre agricultores e artesãos, por isso somente as comunidades que produzissem o excedente em alimentos poderia organizar-se para as tarefas metalúrgicas.

Atualmente, a tarefa de produzir produtos metálicos é bem diferente, mas a complexidade das exigências ainda é pertinente. O desafio é produzir produtos fundidos de qualidade em tempos cada vez menores, minimizando o custo final. Pesquisadores brasileiros (Muller, 2002; Dedavid, 2002; Garcia, 2001; Santos, 2001; Spim, 1996) estão envolvidos na rede de desenvolvimento em fundição, cabendo-

lhes a atividade de aumentar a produtividade e elencar técnicas que possam ser reproduzidas e diminuam a utilização de recursos energéticos e naturais.

Apresenta-se, neste capítulo o embasamento teórico da contribuição deste trabalho ao aprimoramento do processo de fundição, com vistas ao Modelo de Schwarz Modificado.

3.1. Solidificação de Metais

A solidificação de metais envolvida nos processos de fundição pode ser definida como um processo de extração de calor em regime transiente, com mudança de fase, no qual certa quantidade de energia térmica deve ser transferida, através do molde, da fase líquida para o meio ambiente para possibilitar a nucleação e crescimento da fase sólida (Flemings, 1974; Chalmers, 1964; Pehlke, 1982; Müller, 2002). A eficiência da extração de calor durante o processo depende basicamente das propriedades térmicas do metal, das características do molde (material, geometria e espessura de parede) das condições da interface metal molde (contato térmico) e das características do meio que vai absorver calor (água, ar, etc.) (Bejan, 1993).

Do ponto de vista da fundição de metais, os principais parâmetros afetados pelo processo de transferência de calor durante a solidificação são a velocidade e o tempo de solidificação. O conhecimento de tais parâmetros torna-se essencial para o controle da estrutura final da peça, que por sua vez, influi diretamente nas propriedades do fundido. A velocidade de solidificação afeta a redistribuição de soluto nas ligas metálicas e, portanto, a morfologia da interface sólido/líquido (Clyne e Kurz, 1981; Aoyama, et al., 2000). O monitoramento do perfil térmico no metal e no molde é fundamental para controlar a espessura solidificada em diferentes etapas dos processos de fundição, principalmente no lingotamento contínuo (Garcia, 1982).

Fixada a composição química da liga metálica, a dinâmica do processo de solidificação é que se encarregará de determinar a microestrutura resultante (Zaro,

1992). A estrutura formada imediatamente após a solidificação determinará as propriedades do produto final.

A temperatura de vazamento do metal líquido surge como primeira variável de influência, juntamente com a intensidade das correntes convectivas durante o preenchimento do molde (Poirier e Poirier, 1994).

O molde, por sua vez, além de conferir forma à peça, atuará como absorvedor de calor responsável pela extração de calor do metal, garantindo a transformação do líquido em sólido. Dependendo da capacidade de absorção de calor do molde, o processo de resfriamento da peça desenvolver-se-á com maior ou menor rapidez (Spim, 1996).

3.1.1. O Estado Líquido e o Estado Sólido

O estado sólido metálico é caracterizado por uma distribuição atômica que segue e repete-se em um esquema bem definido e característico. Um sólido estável possui forma e volume definido, com resistência e propriedades mecânicas mantidas por fortes interações, ou ligações. Por este motivo constata-se que, em geral os sólidos possuem e quase sempre mantêm uma geometria própria. Quando um sólido é aquecido, o acréscimo de energia faz com que suas moléculas vibrem e pressionem para fora, contra suas ligações, forçando a substância a expandir. A determinada temperatura e pressão, a transformação torna-se súbita e descontínua (Chalmers, 1964). As ligações são rompidas, a forma cristalina se dissolve, e as moléculas se afastam umas das outras resultando uma nova fase: o estado líquido.

O estado líquido metálico e não metálico não são tão simples de definir. A passagem do estado sólido para o líquido quase sempre é acompanhada de uma diminuição muito sutil da densidade, não suficiente a anular ou negligenciar as forças inter-atômicas. Supõe-se que os átomos estejam ainda suficientemente próximos, tanto a aumentar em modo apreciável a atração molecular, mas com uma notável liberdade de movimento relativo. Quando expressa em viscosidade, a diferença entre os dois estados pode atingir ordens de grandeza de 10^{20} (Boettinger et al., 2000). Não existirá como no estado sólido uma ordem discreta, mas uma

ordem circunscrita a algumas zonas, variando continuamente, instante por instante. Estes agrupamentos ordenados são chamados de embriões, colônias ou "clusters", e são extremamente transitórios: a sua formação segue rapidamente, e por efeito da agitação térmica podem se dissolver (Chalmers, 1964). Sob o ponto de vista da solidificação, um líquido pode se apresentar em quatro estados distintos:

- Líquido superaquecido - quando se encontra numa temperatura acima do seu ponto de fusão, mas que sob a ação de um choque térmico pode solidificar.
- Líquido hiperaquecido - quando se encontra numa temperatura acima do seu ponto de fusão, e mesmo sob a ação de um choque térmico não solidifica.
- Líquido superesfriado - quando se encontra numa temperatura abaixo do seu ponto de fusão e que ao solidificar forma um sólido cristalino.
- Líquido hiperesfriado - é o líquido que se encontra numa temperatura abaixo do seu ponto de fusão, porém, ao solidificar formará um sólido amorfo.

3.1.2. O Fenômeno da Nucleação do Sólido no Líquido

A passagem do estado líquido para o estado sólido, em um metal puro, ocorre em uma temperatura específica para cada metal, definida como temperatura de equilíbrio T_E , fusão ou solidificação T_f , e é acompanhada por uma alteração profunda e brusca nas propriedades. Na Figura 3.1 mostra a representação esquemática da forma hipotética das curvas de resfriamento teórica, linha cheia, e real, linha pontilhada, de um metal puro.

A curva inicia na temperatura de vazamento, no ponto **a**, e segue até o ponto **b** na forma de líquido superaquecido, enquanto no intervalo **bc** o líquido está superesfriado. O intervalo **cd** representa a recalcência e o **de** o patamar de solidificação. A partir do ponto **e** o metal está completamente sólido. O tempo t_1 representa o início da solidificação teórica enquanto o tempo t_n determina o início da nucleação. O tempo t_{fs} determina o fim da solidificação. O intervalo entre a temperatura de fusão T_f e a temperatura de nucleação T_N indicado por ΔT representa o superesfriamento aparente.

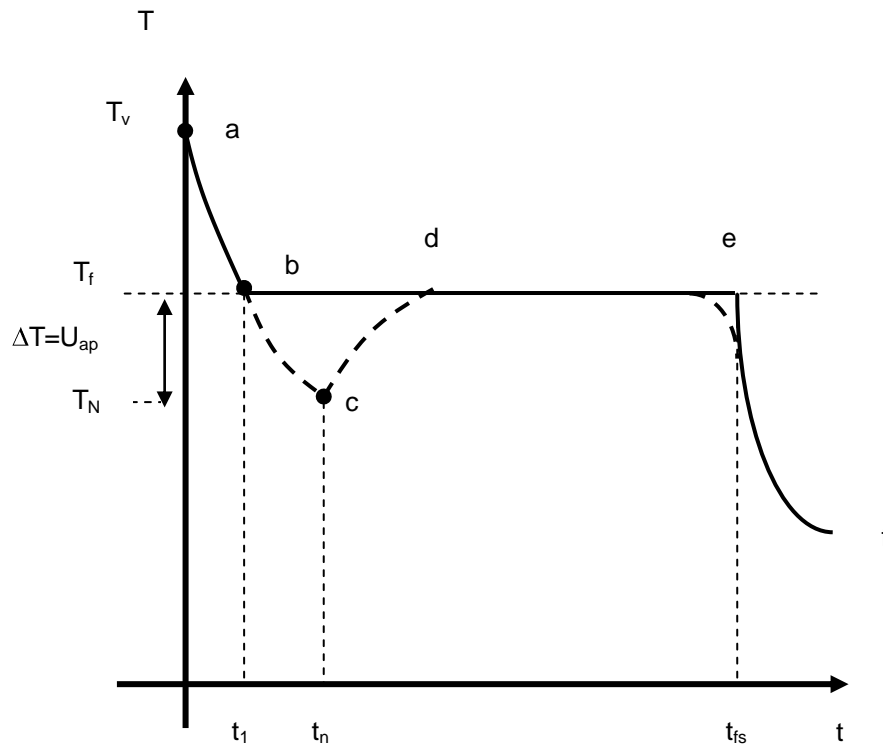


Figura 3.1. Representação esquemática da curva de resfriamento de um metal puro, na qual a linha cheia corresponde à curva teórica, enquanto que a linha pontilhada representa a curva real. No trecho **ab** o líquido está superaquecido; no **bc** o líquido está superesfriado; o trecho **cd** representa a recalescência; o **de** o patamar de solidificação; e **ef**, o metal solidificado

3.1.3. Termodinâmica de um Líquido Superesfriado

Um líquido superesfriado se encontra em um estado de não equilíbrio, o que desperta interesse científico e tecnológico. Por exemplo, o grau de superesfriamento alcançado antes de iniciar a solidificação fornece informações da eficiência do nucleante utilizado. Além do mais, o processo de nucleação é fundamental na seleção de fases, estáveis ou metaestáveis, a serem cristalizadas (Briozzo et al., 1999). Uma vez iniciada a nucleação, o crescimento subsequente completa a solidificação. No caso de metais líquidos que apresentam alto grau de superesfriamento, nos quais ocorre crescimento dendrítico rápido, são esperados desvios na interface de equilíbrio (Drewes et al., 1998; Abbaschian, et al., 1997).

Termodinamicamente, a pressão constante e em situações em que a transformação de fase ocorre com pequena variação de volume, o que é válido para a solidificação dos metais, um sistema evolui espontaneamente somente no sentido da diminuição da própria energia livre (Dubey et al., 1996). A força motriz que rege a solidificação é controlada pela variação da energia livre de Gibbs, G , entre o estado sólido e líquido. A energia G é uma função de estado, definida, segundo Gibbs (Uhlmann e Chalmers, 1965), como:

$$G(T) \equiv H(T) - TS(T) \quad (3.1)$$

onde H é a entalpia definida como:

$$H \equiv E + PV \quad (3.2)$$

Sendo E a energia interna do sistema, P a pressão e V o volume. No segundo termo da equação (3.1), T é a temperatura e S a entropia que representam essencialmente a quantidade de calor que não pode ser transformada em trabalho, ou seja, a energia não disponível do sistema; que descende diretamente do segundo princípio da termodinâmica.

Define-se um sistema em equilíbrio estável quando a variação do valor da energia livre de Gibbs for o mais baixo possível; isto é, tende a zero;

$$dG \rightarrow 0 \quad (3.3)$$

Na solidificação normal, o metal nuclearia em uma temperatura T_N , após ter sido extraída uma quantidade de calor Q , e provocado um superesfriamento U , liberando uma quantidade de calor latente de transformação, L_f , cujo efeito no calor sensível é elevar a temperatura do metal até o seu ponto de solidificação, criando uma fração de sólido, f_s , correspondente a:

$$f_s = U \cdot \frac{C_p}{L_f} \quad (3.4)$$

onde C_p , corresponde ao calor específico do metal.

Tomando o Al, por exemplo, solidificando num sistema adiabático, a retirada imaginária de 0,25 cal de calor sensível de uma gota líquida, pesando 1 g no ponto de fusão (660 °C), provocaria, caso não ocorresse a nucleação, um superesfriamento de 1 °C. Se, entretanto, houvesse nucleação naquele instante, o calor latente de solidificação que seria liberado, elevaria a temperatura novamente a 660 °C, com a quantidade de calor total diminuída em 0,25 cal, o suficiente para formar uma quantidade de sólido de apenas 0,25/100 g = 0,25 % do total. A solidificação prosseguiria com o líquido restante em equilíbrio com o sólido, aguardando a retirada de mais calor, agora latente, na temperatura constante de 660 °C. Somente após haver sido esgotado o líquido, novas retiradas de calor provocarão uma queda de temperatura, agora no sólido exclusivamente. Esta trajetória se altera quando a quantidade de calor retirada para a formação do líquido superesfriado excede a quantidade de calor latente de solidificação:

$$U > U_{hiper} = \frac{L_f}{C_p} \quad (3.5)$$

Neste caso, atinge-se o estado hiperesfriado, e o sólido resultante possui uma estrutura com uma quantidade de defeitos tão grande que a cristalinidade desaparece, formando-se uma estrutura amorfa (Müller, 2002).

A Figura 3.2 apresenta o comportamento esquemático das energias G em função da temperatura de uma fase líquida L e duas fases sólidas α e γ , a pressão constante. De acordo com a Equação (3.1) a inclinação das respectivas curvas $G(T)$ é determinada pela entropia de cada estado. A entropia pode ser definida como uma grandeza que mede o grau de ordenação de um sistema (Battezzati, 2001). O estado líquido sempre terá uma entropia maior do que o estado sólido. Se, em uma

dada temperatura $T > T_E$, o metal está em equilíbrio no estado líquido, significa que, naquela temperatura, o valor mínimo de energia livre pertence ao estado líquido. Seguindo a mesma consideração, para a temperatura $T < T_E$ o metal está em equilíbrio no estado sólido, a energia livre mínima pertencerá ao estado sólido. Na temperatura T_E coexistem em equilíbrio o estado sólido e o estado líquido; a energia livre que pertence aos dois estados físicos terá para ambos o mesmo valor.

Quando um líquido é resfriado abaixo da sua temperatura de fusão, a fase sólida α passa a ser mais estável. Entretanto, poderia ser formada outra fase sólida, como por exemplo, a fase γ ou a fase amorfa que é metaestável (Herlach, 1994).

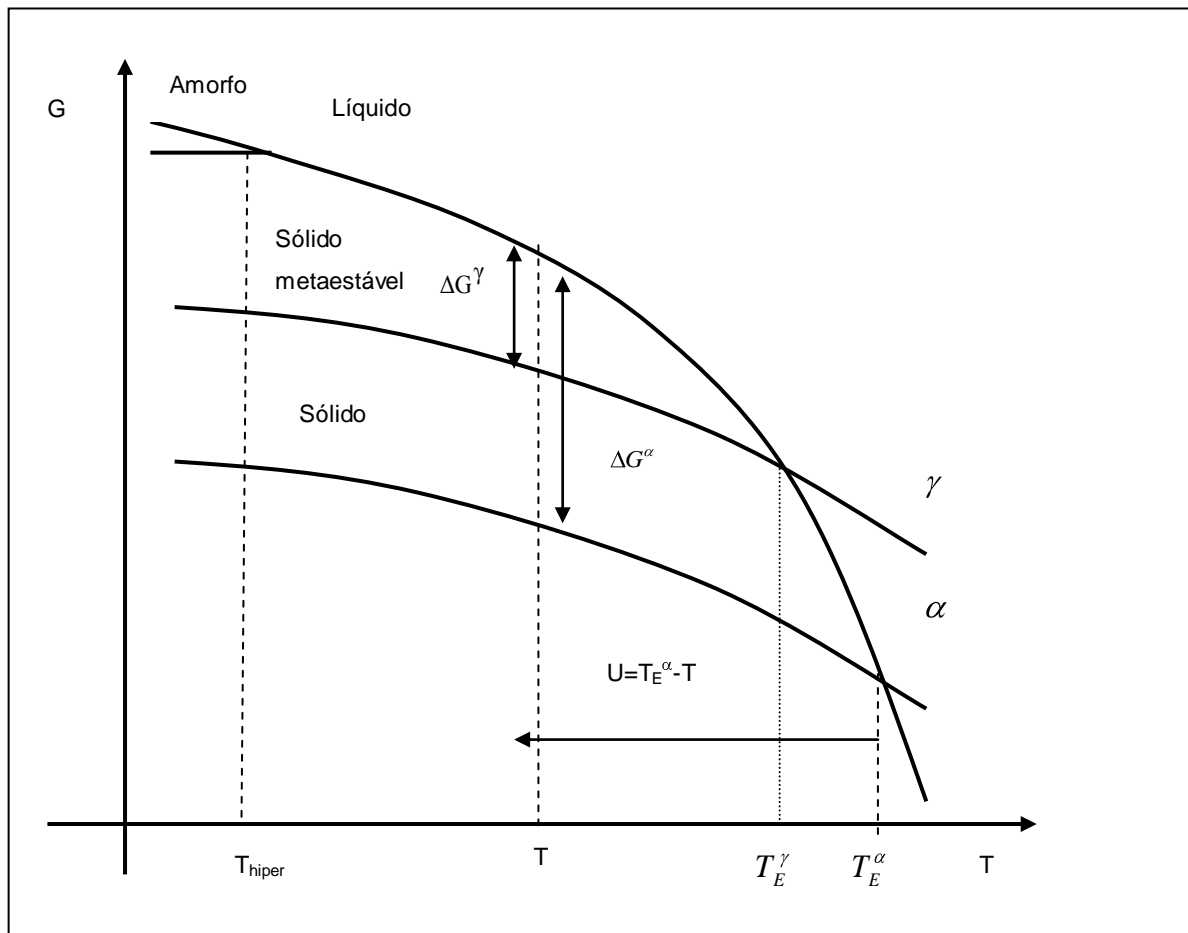


Figura 3.2. Variação das Energias Livres de uma fase Líquida e de duas fases Sólidas; α estável e γ metaestável, em função da temperatura T . Se o superesfriamento for aumentado até a temperatura de amorfização T_{hiper} , o líquido congela no estado amorfo. As linhas transversais à curva $G(T)$ definem as temperaturas de fusão das respectivas fases. Adaptado de (Herlach, 1994)

Para gerar uma força motriz termodinâmica que solidifique uma fase metaestável γ , é necessário um superesfriamento (U) maior que a diferença entre o ponto de fusão no equilíbrio e o ponto de fusão no estado metaestável do sólido, isto é:

$$\Delta U > T_E^\alpha - T_E^\gamma. \quad (3.6)$$

A solidificação de uma fase sólida a partir de um líquido requer uma força motriz termodinâmica negativa entre as energias livres do sólido e do líquido, isto é:

$$\Delta G_v = G_s - G_l < 0 \quad (3.7)$$

Onde ΔG_v é a variação de energia livre de volume, e G_l e G_s representam a energia livre de Gibbs dos estados líquido e sólido respectivamente. Termodinamicamente esta diferença pode ser expressa por:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (3.8)$$

Considerando:

$$\Delta H(T) = \Delta H_f - \int_T^{T_E} \Delta C_p(T) dT \quad (3.9)$$

então:

$$\Delta S(T) = \Delta S_f - \int_T^{T_E} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (3.10)$$

resulta que:

$$\Delta H_f = T_E \Delta S_f \quad (3.11)$$

Onde ΔH e ΔS são as diferenças de entalpia e entropia, as quais são determinadas pela diferença de calor específico (ΔC_p) entre os estados líquidos e sólidos. A entalpia de fusão (ΔH_f) e a entropia de fusão (ΔS_f) estão relacionadas com Temperatura de equilíbrio T_E . Segundo as considerações realizadas, a Equação (3.8) pode ser reescrita como:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta U}{T_E} - \int_T^{T_E} \Delta C_p(T) dT + T \int_T^{T_E} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT \quad (3.12)$$

onde, $\Delta U = T_E - T_N$ é o superesfriamento que para alguns metais pode atingir valores consideráveis, da ordem de centenas de graus (ex: 400 K aproximadamente para platina). Na Tabela 1.3 são apresentados alguns valores experimentais de superesfriamento atingido por alguns metais (Falletti, 1980).

Tabela 3.1. Valores experimentais de superesfriamento comparados com a temperatura de solidificação de alguns metais. (Falletti, 1980).

Metal	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	Metal	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	T_f ($^{\circ}\text{C}$)
Alumínio	80	660	Prata	227	960
Ferro	295	1530	Níquel	319	1450
Manganês	308	1245	Chumbo	80	327
Cobalto	330	1490	Ouro	230	1068
Cobre	236	1083	Estanho	76	282

Encontram-se na literatura diferentes modelos que representam a variação da energia livre de Gibbs com a temperatura, e entre eles pode-se citar:

- calor específico, na temperatura de equilíbrio, igual a zero; isto é, $\Delta C_p = 0$. Fazendo, portanto, ΔG diretamente proporcional ao superesfriamento;

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta U}{T_E} \quad (3.13)$$

- calor específico diferente de zero $\Delta C_p \neq 0$, independente da temperatura, a equação (3.13) torna-se a equação (3.14)

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta U}{T_E} - \Delta C_p \left[\Delta T - T \ln \left(\frac{T_E}{T} \right) \right] \quad (3.14)$$

- calor específico diferente de zero $\Delta C_p \neq 0$, porém dependente da temperatura de equilíbrio, tal que $\Delta C_p = \Delta C_p \cdot T_E$. Para pequenos superesfriamentos, a expansão da série de potência do termo logarítmico da Equação (3.14) é evoluída somente para termos de primeira ordem;

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta U}{T_E} - \Delta T^2 \left[\frac{\Delta C_p \cdot T_E}{T_E + T} \right] \quad (3.15)$$

- considerando a variação da entalpia como função linear da temperatura,

$$\Delta H = \Delta H_f \left(\frac{T - T_0}{T_E - T_0} \right), \text{ e quando } T = T_0 \rightarrow \Delta H = 0, \text{ para pequenos superesfriamentos,}$$

a variação do calor específico é descrita como $\Delta C_p(T) = 2\Delta H_f \frac{T}{T_E^2} = 2\Delta S_f \frac{T}{T_E}$, e,

portanto:

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta U}{T_E} \cdot \left[\frac{T}{T_E} \right] \quad (3.16)$$

Para $T = T_E$, o calor específico se transforma em $\Delta C_p = 2\Delta S_f$. Esta aproximação é válida para sistemas covalentes, porém, é insatisfatória para sistemas metálicos.

Assumindo a proporcionalidade entre a entropia de fusão e a variação do calor específico como constante definida, como característica da temperatura ideal de transformação do estado cristalino para amorfo T_{hiper} , a variação de entropia ΔS desaparece.

Esta temperatura corresponde ao limite máximo que um metal líquido pode ser resfriado. Consideração baseada em que a entropia do sólido cristalino é sempre menor que a do líquido, portanto, a temperatura ideal de transformação pode ser aproximada para $T_{hiper} = \frac{T_E}{3}$. Aplicando na equação (3.16) resulta em:

$$\Delta G(T) = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta U}{T_E} \cdot \left[\frac{2T}{T_E + T} \right] \quad (3.17)$$

É importante salientar que, as expressões apresentadas para a variação da energia livre de Gibbs são baseadas em considerações que permitem interpretações apenas parciais de modelos físicos.

3.2. Nucleação

Transformações de fase de primeira ordem, como as que acontecem no processo de solidificação, transformação do estado líquido para o sólido, são de grande importância na ciência dos materiais bem como em uma vasta gama de procedimentos tecnológicos (Eckler et al., 1997; Li et al., 1995) Durante o estágio inicial destas transformações de fase líquido/sólido, chamado nucleação, pequenas regiões recordam à forma de uma nova fase por processos estocásticos (Gránásy et al., 1996a, 1996b, 2002).

A nucleação é a principal forma pela qual, sistemas físicos se alteram de uma fase para outra. O entendimento da nucleação leva ao entendimento das configurações de produção necessárias para que os materiais atendam a necessidades específicas, (Rasmussen, 2000). O processo de nucleação exerce uma influência profunda na solidificação dos metais e ligas, controlando por uma grande extensão o tipo inicial da estrutura, o tamanho escalar e morfologia do grão, a distribuição espacial das fases e homogeneização composicional do produto fundido (Perepezko, 1984; 1997). A maior parte de núcleos críticos se forma numa escala muito pequena de tempo e tamanho dificultando uma observação precisa através de métodos diretos. O parâmetro mais comum relacionado à nucleação, durante a solidificação dos metais, é o superesfriamento, definido como a diferença entre a temperatura de nucleação e a temperatura de fusão no equilíbrio termodinâmico. De acordo com a teoria clássica, a nucleação é vista como um fenômeno. Os átomos, no estado líquido, se agrupam formando um embrião, devido as flutuações homogêneas. No caso mais simples, os embriões são considerados esféricos e as duas fases são estequiometricamente iguais, um embrião composto por n moléculas é caracterizado por uma energia livre, ΔG_n , mínima necessária para a formação de um embrião, de acordo com a equação (3.18).

$$\Delta G_n = n\Delta G^* + (36\pi)^{\frac{1}{3}} v^{\frac{2}{3}} \sigma \quad (3.18)$$

Onde, ΔG^* é a energia livre de Gibbs por molécula de uma nova fase menos a energia da fase inicial, \bar{v} é o volume molecular e σ é a energia interfacial por unidade de área. A energia livre de Gibbs pode ser descrita como a energia utilizável nos processos isotérmicos.

Na teoria clássica, Avrami (1939, 1940, 1941) utiliza os valores macroscópicos de ΔG^* , e de σ para determinar ΔG_n . Segundo Kelton (1988), a teoria é válida para embrião formado por mais de 16 moléculas. Como ΔG^* é negativo e σ é positivo, existe um tamanho crítico para o embrião, n^* , acima do qual ΔG_n diminui com o aumento do tamanho do embrião. Considerando um meio homogêneo e em equilíbrio, para tempos menores que o tempo para atingir um tamanho crítico, a probabilidade termodinâmica de se formar um embrião de tamanho n é proporcional a $\exp(-\Delta G_n / k_B T)$. Baseado nesta probabilidade, a distribuição do tamanho do embrião em equilíbrio pode ser determinada.

A teoria do modelo cinético, normalmente, assumido para a nucleação foi desenvolvido por Volmer, Weber, Becker e Doring (Kelton e Greer, 1988; Kelton; 1995, 2000). Não é a única, mas pela sua simplicidade é a mais utilizada na descrição do fenômeno da nucleação de uma fase sólida a partir de uma fase líquida. Os mecanismos para que ocorra a nucleação de um sólido a partir de um líquido são dois: homogêneo e heterogêneo.

O estado de equilíbrio e a direção da mudança de fase de um sistema macroscópico são muito bem explicados pela termodinâmica, que, no entanto, não explica o fenômeno do superesfriamento. A compreensão do superesfriamento requer um conhecimento do processo microscópico da nucleação (Herlach, 1994,1997; Herlach et. al., 2001).

3.2.1. Nucleação Homogênea

A nucleação homogênea é um processo intrínseco que depende exclusivamente de parâmetros termodinâmicos do sistema em questão. Muito difícil

de acontecer. Um número crítico de átomos, dentro do líquido, se arranja, de forma esférica, para formar um embrião. Exatamente, como isto acontece ainda não está bem claro. Do ponto de vista teórico, Gibbs propôs em 1873 (Vinet et al., 2002), uma análise termodinâmica sobre a instabilidade de fases (Hector et al., 1991), levando à distinção entre perturbações, localizadas ou não, ou flutuações num líquido superesfriado. Segundo Kelton (1995), nucleação é resultado de flutuações térmicas.

No caso da nucleação clássica, metaestabilidade corresponde a situação onde existe um tamanho crítico, dentro de uma flutuação localizada, além do qual, ocorre o crescimento. Os formalismos da capilaridade associados ao conceito de núcleo crítico levaram Gibbs a considerar a diferença de energia livre volumétrica, ΔG_v . A transformação de um embrião em um núcleo sólido estável precisa, além de uma variação negativa de energia livre de volume, vencer outra barreira de energia livre, definida como energia superficial σ_{ls} , associada à formação de uma superfície que distingue e separa o sólido do líquido. Esta energia aumenta proporcionalmente à superfície da nova fase sólida e é sempre positiva, independente da temperatura. A quantidade de energia livre crítica requerida para a formação da nucleação homogênea é proporcional ao cubo da energia específica interfacial sólido/líquido. Portanto, a redução desta energia interfacial irá reduzir a quantidade de energia livre crítica necessária para a nucleação.

Para embriões sólidos, pode-se, com boa aproximação, atribuir forma esférica com diâmetro da ordem de poucos angstroms, o que resulta relações entre superfície e volume muito grandes. A energia livre do líquido no qual o sólido irá se formar pode ser representada por G_1 , e equacionada por:

$$G_1 = (V_s + V_l) * G_v^l \quad (3.19)$$

onde, V_s é o volume da esfera sólida (embrião), V_l é o volume do líquido restante e G_v^l é a energia livre por unidade de volume de líquido. Uma vez formado o núcleo sólido dentro do líquido, a energia livre deste sistema irá mudar para G_2 :

$$G_2 = V_s G_v^s + V_l G_v^l + A_{sl} \sigma_{sl} \quad (3.20)$$

Onde, G_v^s é a energia livre por unidade de volume do sólido, A_{sl} é a área interfacial sólido/líquido e σ_{sl} é a energia interfacial sólido/líquido por unidade de área.

Como na temperatura de fusão a variação de energia livre de volume é nula, pode-se escrever que:

$$\Delta G_{v(T_f)} = \Delta H_f - T_f \Delta S_f = 0 \quad (3.21)$$

e, portanto:

$$\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f} \quad (3.22)$$

A pressão constante, o calor específico C_p do líquido pode ser considerado igual ao do sólido; durante a solidificação, tanto ΔH como ΔS podem ser considerados independentes da temperatura; portanto, a uma temperatura T próxima e inferior a T_f , pode-se escrever que:

$$\Delta G_{v(T)} = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (3.23)$$

Substituindo a equação (3.22) na equação (3.23), resulta que:

$$\Delta G_{v(T)} = \Delta H_f - T \cdot \frac{\Delta H_f}{T_f} = \Delta H_f \cdot \frac{T_f - T}{T_f} \quad (3.24)$$

e, como já foi definido que $T_f - T = \Delta U$, então a equação (3.24) se transforma em:

$$\Delta G_{v(T)} = \Delta H_f * \Delta U / T_f \quad (3.25)$$

Que, quando substituída na equação (3.19), torna evidente que r^* é inversamente proporcional ao superesfriamento. Quando $T = T_f$, o superesfriamento é nulo e, portanto, o raio crítico tende ao infinito, conforme ilustrado na Figura 3.3.

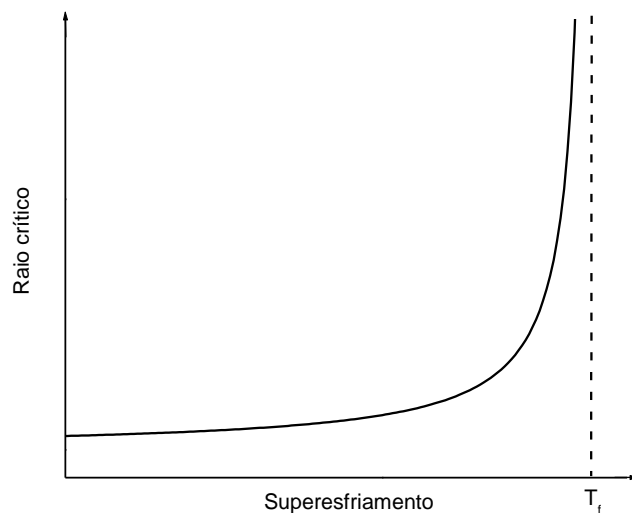


Figura 3.3. Influência da temperatura na dimensão do raio crítico. Nota-se que, conforme aumenta o superesfriamento, o raio crítico diminui, e que, quando o superesfriamento é nulo, o raio crítico tende ao infinito.

Os embriões que não conseguem superar a barreira constituída pela energia livre de superfície e não se opõem à variação negativa de energia livre de volume, dissolvem-se. Um embrião pode se transformar em núcleo e, conseqüentemente, crescer como sólido, dependendo da relação entre a energia livre de superfície e a energia livre de volume, ΔG_v e σ_{ls} . O balanço de energia, durante a formação de um núcleo de raio r , dentro de um líquido superesfriado, pode ser representado pela soma das contribuições de volume e superfície como:

$$\Delta G_n = \frac{4}{3}\pi.r^3.\Delta G_v + 4\pi.r^2\sigma_{ls} \quad (3.26)$$

Onde: ΔG_v é variação da energia livre volumétrica de Gibbs, sempre negativa, e σ_{ls} é a energia de superfície, sempre positiva, independente da temperatura. Nota-se da expressão (3.26) que em virtude da contribuição em volume ser proporcional a r^3 e a contribuição de superfície proporcional a r^2 , a $\Delta G_{n(r)}$ irá passar por um máximo. A Figura 3.4 mostra graficamente o comportamento das contribuições em volume e superfície de acordo com a Equação (3.26).

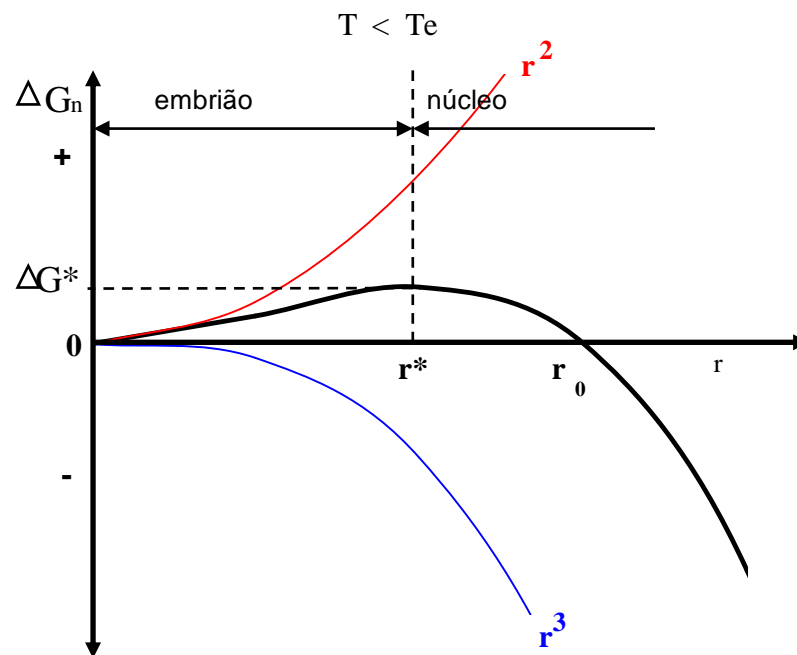


Figura 3.4. Balanço de energia ΔG_n durante a formação de um embrião em um metal líquido superesfriado em função do raio do embrião. ΔG^* é a energia de ativação para formação de um núcleo com raio crítico r^* .

Para um determinado raio crítico r^* , ΔG_n apresenta um valor máximo positivo é a variação de energia crítica ΔG^* , necessária a formação de um núcleo estável. Significando que, termodinamicamente, os embriões com raios menores que r^* tenderão a desaparecer, pois a variação de energia livre que acompanha o seu

crescimento é positiva e tende a aumentar. Por outro lado, embriões com raios maiores que r^* , tornar-se-ão núcleos crescendo espontaneamente, pois seu crescimento será acompanhado por uma variação de energia livre negativa. O tamanho do raio crítico r^* pode ser obtido diferenciando a Equação (3.26) em função de r e igualando-se a zero, o valor máximo da expressão pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 4\pi \cdot r^2 \cdot \Delta G_v + 8\pi \cdot r \cdot \sigma_{ls} = 0 \quad (3.27)$$

resultando em:

$$r^* = -\frac{2\sigma_{ls}}{\Delta G_v} \quad (3.28)$$

Negativo por que ΔG_v é < 0 . A variação de energia livre cai monotonicamente e o núcleo cresce livremente. Valores representativos mostram que o número de átomos num núcleo crítico é da ordem de 100. A energia de ativação para a formação do tamanho do núcleo crítico r^* pode ser calculada substituindo na Equação (3.27) na Equação (3.28) que resulta na equação (3.9):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{ls}^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi\sigma_{ls}^3 T_E^2}{3(\Delta H_f \Delta U)^2} \quad (3.29)$$

3.2.2. Nucleação Heterogênea

A formação de flutuações, favorecidas por heterogeneidades provenientes das paredes do molde, superfícies, partículas estranhas, íons, etc., geram o fenômeno da nucleação heterogênea, contrastando com a nucleação homogênea proveniente de flutuações espontâneas (Rivlin et.al., 1996).

Na solidificação de peças metálicas, superfícies com esta característica estão sempre presentes pelas paredes do molde em contato com o metal líquido, supondo que sobre as paredes do molde se crie um embrião sólido com aspecto de uma calota esférica como aquela apresentada na Figura 3.5.

Na Figura 3.5 as tensões de superfície agindo no ponto P são comuns às três fases; ($\sigma_{lm} = \sigma_{sm} + \sigma_{ls} \cos \theta$) onde, σ_{ls} , σ_{lm} e σ_{sm} são respectivamente a tensão superficial da interface que separa o líquido l e o sólido s; a tensão superficial da interface que separa o líquido l do molde m, e a tensão superficial da interface que separa o sólido s do molde m. As é a área da superfície da calota esférica sólida ou a área da superfície da interface sólido líquido. A é a área da superfície da interface sólido/molde.

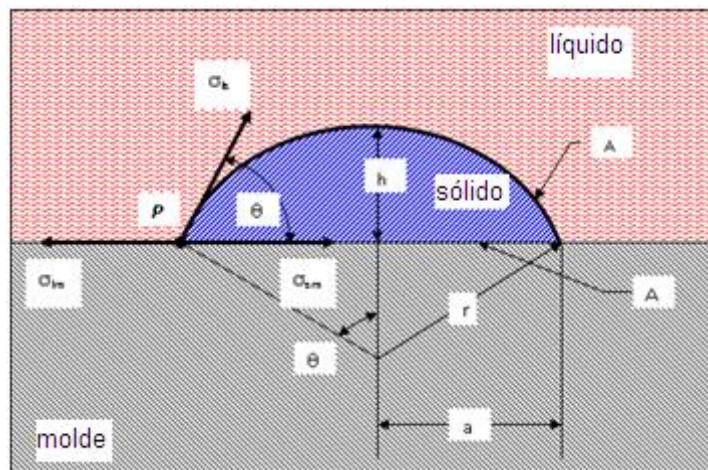


Figura 3.5. Embrião sólido formando-se sobre a parede do molde.

A nucleação heterogênea, naturalmente favorecida por qualquer interface no sistema, é usualmente encontrada na prática. Existem basicamente dois métodos significativos que tratam do desenvolvimento da nucleação heterogênea: um é o modelo da nucleação contínua no qual densidade de nucleação é continuamente dependente da temperatura ou superesfriamento. No outro, a nucleação é instantânea, isto é, todos os núcleos são gerados em uma temperatura específica.

Ambos os métodos dependem do superesfriamento ou da taxa de resfriamento. Quando um líquido se encontra na temperatura T_f , a nucleação não inicia devido à existência de uma interface que separa o líquido do sólido. Os

átomos que compõem a superfície não estão em equilíbrio, portanto, não pertencem nem ao líquido nem ao sólido. Isto provoca um excesso de energia, denominado de energia livre de superfície, sem a qual a superfície de separação das duas fases não pode existir. Quanto maior a superfície, maior será a energia superficial. Portanto, quando um sistema tende à mínima energia livre, tenderá também para a mínima energia superficial. Esta minimização pode ser controlada pela tensão superficial σ . A maneira mais simples de conduzir a energia livre superficial ao mínimo é colocar um corpo estranho no líquido de maneira a reduzir a superfície que se deve criar para distinguir o volume da fase líquida do sólido.

Considerando as três tensões de superfície, representadas no plano da parede do molde no ponto P, da Figura 3.5, em equilíbrio, pode-se calcular quantitativamente o valor da energia livre superficial necessária à formação de um embrião sólido por:

$$\sigma_{lm} = \sigma_{sm} + \sigma_{ls} \cdot \cos \theta \quad (3.30)$$

Considerando o volume da calota esférica sólida como sendo V_c , e representando o raio da esfera de que a calota faz parte como r_c , a variação total de energia livre para a formação de um embrião sólido sobre uma superfície já existente é:

$$\Delta G = \Delta G_v \cdot V_c + (A_s \sigma_{ls} + A \cdot \sigma_{sm} - A \sigma_{lm}) \quad (3.31)$$

Com a formação do embrião sólido, a energia de superfície da interface líquido/molde desaparece e a área na superfície desta interface passa a ser A. De acordo com esta consideração pode-se reescrever a Equação (3.30) como:

$$\Delta G = \Delta G_v \cdot V_c + A_s \sigma_{ls} + A(\sigma_{sm} - \sigma_{lm}) \quad (3.32)$$

ou, segundo a Equação (3.31):

$$\Delta G = \Delta G_v \cdot V_c + A_s \sigma_{ls} - A \sigma_{ls} \cos \theta \quad (3.33)$$

O volume da calota é dado por $V_c = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot h^2 (3r - h)$ e, segundo a Figura 3.5, será:

$$V_c = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot (r - r \cos \theta)^2 \cdot (3r - r + r \cos \theta) = \frac{1}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta) \quad (3.34)$$

Então,

$$\frac{(1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta)}{4} = f(\theta) \quad (3.35)$$

onde $f(\theta)$ é o fator de forma, pode-se escrever a Equação (3.34) como sendo igual a:

$$V_c = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot f(\theta) \quad (3.36)$$

As áreas das superfícies A_s e A serão:

$$A_s = 2\pi r \cdot h = 2\pi r (r - r \cos \theta) = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (3.37)$$

$$A = \pi a^2 = \pi r^2 \cdot \text{sen}^2 \theta \quad (3.38)$$

Substituindo as equações (3.36) (3.37) e (3.38) na equação (3.33) resulta a equação (3.39):

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot f(\theta) \cdot \Delta G_v + \sigma_{ls} \cdot \pi r^2 [2(1 - \cos \theta) - \cos \theta \cdot \text{sen}^2 \theta] = \\ &= \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot f(\theta) \cdot \Delta G_v + \sigma_{ls} \cdot 4\pi r^2 \cdot \frac{(1 - \cos \theta)^2 \cdot (2 + \cos \theta)}{4} \end{aligned} \quad (3.39)$$

substituindo a equação (3.35) na equação (3.39), tem-se que:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot f(\theta) \cdot \Delta G_v + \sigma_{ls} \cdot 4\pi r^2 \cdot f(\theta) \quad (3.40)$$

Como no caso da nucleação homogênea, a função ΔG também terá um máximo que poderá ser determinado zerando a primeira derivada, em relação a r , da equação (3.40), tem-se:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 4\pi r \cdot f(\theta) \cdot \Delta G_v + \sigma_{ls} \cdot 8\pi r \cdot f(\theta) = 0 \quad (3.41)$$

Onde é possível determinar o valor do raio da calota esférica, denominado r^{**} , quando ΔG for máximo, isto é:

$$r^{**} = -\frac{2\sigma_{ls}}{\Delta G_v} \quad (3.42)$$

Nota-se que a Equação (3.42) usada para determinar o raio da calota esférica r^{**} na nucleação heterogênea é exatamente igual à Equação (3.28) usada para determinar o raio crítico r^* de um embrião sólido na nucleação homogênea.

Adotando o mesmo raciocínio utilizado na nucleação homogênea, pode-se deduzir qual o valor máximo da variação de energia livre ΔG^{**} correspondente ao raio da calota esférica r^{**} . Substituindo a equação (3.42) na Equação (3.40), obtém-se a equação (3.43):

$$\Delta G^{**} = \frac{16\pi\sigma_{ls}^3}{3\Delta G_v^2} \cdot f(\theta) \quad (3.43)$$

A equação 3.43 apresenta como diferença da correspondente equação 3.29 para nucleação homogênea somente o termo $f(\theta)$ definido como fator de forma, o qual assume qualquer valor entre o zero e a unidade: $0 \leq f(\theta) \leq 1$ para $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$.

Quando $f(\theta) = 0^0$, o embrião heterogêneo, conforme representado na Figura 3.5, assume a forma representada na Figura 3.6, então, diz-se que houve completa molhabilidade entre o molde e o metal. Quando $\theta = 0^\circ$, as tensões de superfície serão tal que $\sigma_{sm} + \sigma_{ls} \leq \sigma_{lm}$ para o caso limite onde $\Delta G^{**} = 0$; portanto, na temperatura de equilíbrio.

O outro limite se estabelece quando $\theta = 180^\circ$. Neste caso, onde $f(\theta) = 1$, não haverá nenhuma molhabilidade entre o substrato e o líquido. O embrião heterogêneo, conforme representado na Figura 3.5, assume a forma representada na Figura 3.7, no qual $\sigma_{lm} + \sigma_{ls} \leq \sigma_{sm}$.

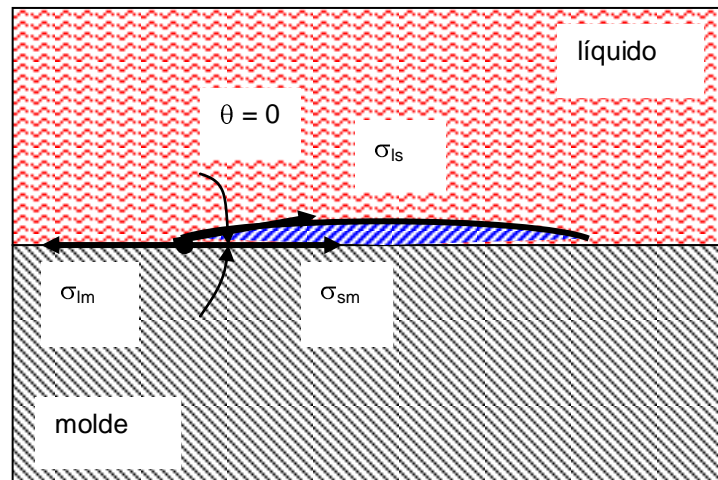


Figura 3.6. Caso em que há uma completa molhabilidade ($\sigma_{sm} + \sigma_{ls} \leq \sigma_{lm}$) entre o líquido e a parede do molde.

Para $\theta > 180^\circ$ o líquido se separa do substrato e a nucleação acontece como se não houvesse molde, como na nucleação homogênea.

Excluindo o caso de nenhuma molhabilidade, todos os outros casos intermediários entre $0 < f(\theta) < 1$ levam a uma redução do valor máximo da variação de energia livre ΔG^{**} necessário para a transformação de um embrião sólido em núcleo estável e capaz de crescer.

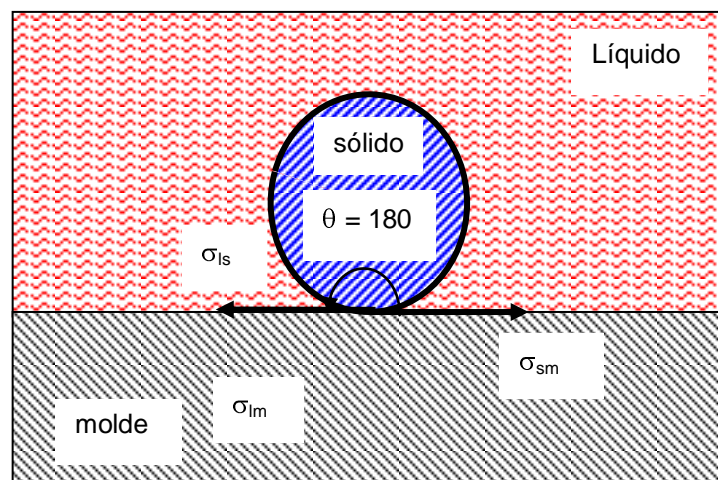


Figura 3.7. Caso em que não há nenhuma molhabilidade ($\sigma_{lm} + \sigma_{ls} \leq \sigma_{sm}$) entre o líquido e a parede do molde

3.3. Freqüência de Nucleação

Baseado na teoria clássica da nucleação, a freqüência J_v de nucleação em uma temperatura T abaixo da T_L satisfaz à seguinte equação (Lee, 1995; Muojekwu et.al., 1994).

$$J_v = K_v \exp \left[- \frac{16\pi\sigma_{LS}^3 T_L^2 f(\theta)}{3k_B T \rho_d^2 \Delta H^2 (T_L - T)^2} \right] \quad (3.44)$$

onde: K_v é um parâmetro cinético com o valor $1040 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$,

k_B é a constante de Boltzmann,

ρ_d é a densidade da gota,

H é o calor latente do solidificação,

T_L é a temperatura do líquido,

T_n é a temperatura de nucleação

σ_{SL} é a tensão superficial sólido líquido,

$f(\theta) = (2 - 3 \cos 2\theta + \cos 3\theta) / 4$ é o fator do ângulo do contato, com o valor $f(\theta) = 1$ para a nucleação homogênea.

Quando a taxa de nucleação é pequena o bastante, pode-se supor que ocorra somente um número bastante pequeno de núcleos formados durante o processo de solidificação, então, a temperatura de nucleação no processo de resfriamento contínuo pode ser definida como (Perepezko et al., 1984, 2002a, 2002b):

$$\int_{T_n}^{T_L} I(T_n) dT_n \approx 1 \quad (3.45)$$

onde: $I(T_n)$ é dado por:

$$I(T_n) = V_d J T_N / \dot{T} \quad (3.46)$$

$$\dot{T} = 6h(T_n - T_g) / \rho_d \quad (3.47)$$

onde, $I(T_n)$ é a taxa de nucleação, \dot{T} é a taxa de resfriamento da solidificação, C_L é o calor específico do líquido e $V_d = \pi D^3/6$ é o volume da gota supostamente esférica.

A Taxa de nucleação I corresponde ao número de núcleos formados por unidade de tempo e por volume unitário de líquido, sofre a influência de inúmeros fatores. A taxa na qual ocorre a nucleação determinada pela forma do diagrama de transformação temperatura x tempo e de resfriamento contínuo (Allen et al., 1998).

Para determinar a taxa de nucleação é necessário encontrar uma expressão que relacione o número de embriões com o raio crítico. Considera-se a taxa de nucleação I , como função de C_n (número de embriões por unidade de volume),

quando $r = r^*$; e de $\frac{dn}{dt}$ (número de átomos que se juntam para formar um embrião por unidade de tempo). Como a nucleação ocorre todas as vezes que um embrião possui um tamanho crítico, dado pelo raio crítico, o número de embriões será

$$\dot{N} = C_n \frac{dn}{dt}.$$

Portanto, para obter a expressão para $\frac{dn}{dt}$ pode-se supor que o um núcleo será dado pelo número de embriões crítico [n^* átomos]+1 átomo \rightarrow Núcleo = [($n^* + 1$) átomos]

Por outro lado, abaixo da temperatura de fusão um líquido se encontra em um estado metaestável. A transformação de fase libera energia, que será utilizada para a formação do núcleo crítico. A teoria clássica da nucleação considera que o número de embriões N , contendo n átomos, é fornecido estatisticamente por Boltzmann:

$$N_n = N_L \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{k_B T}\right) \quad (3.48)$$

onde: N_L = número de átomos no líquido superesfriado.

k_B = constante de Boltzmann

ΔG_A = energia requerida para formar um embrião com n átomos.

A variação de energia livre pode ser esquematizada como na Figura 3.8.

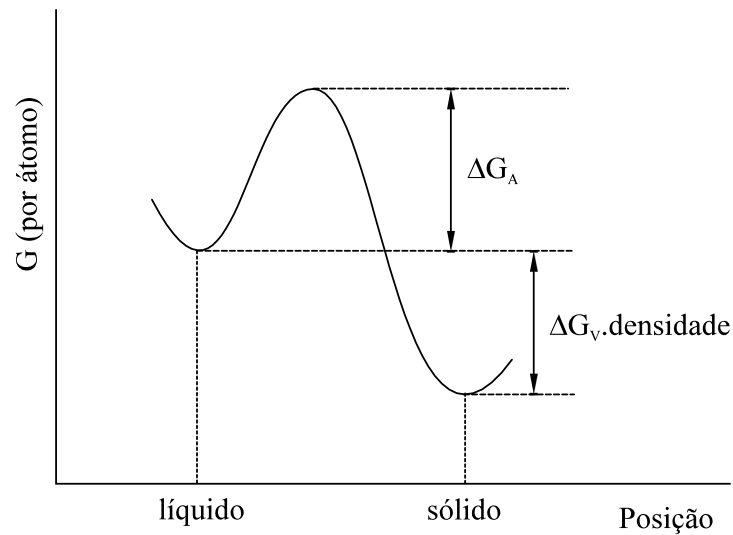


Figura 3.8. A variação da energia livre em função do raio do embrião. ΔG_A é a energia de ativação para um átomo saltar do líquido para o embrião sólido.

Em particular o número de embrião crítico N_n^* , com raio crítico r^* é dado por:

$$\frac{N_n^*}{N_L} = \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{k_B \cdot T}\right) \quad (3.49)$$

Assumindo que o número de núcleos em equilíbrio podem ser mantidos no metal líquido durante o processo de nucleação, a taxa de nucleação homogênea, pode ser escrita como:

$$I = \left(\frac{D_L}{a^2}\right) \cdot \left(\frac{4\pi r^{*2}}{a^2}\right) N_L \cdot \exp\left(-\frac{16\pi\sigma_{sl}^3 T_f^2}{3L_f^2 U^2 k_B T_N}\right) \quad (3.50)$$

Onde: I = Taxa de nucleação (núcleos/m³s);

a = distancia interatômica no processo de difusão (m);

N_L = número de átomos/m³ no líquido;

D_L = Coeficiente de difusão no líquido (m²/s);

k_B = constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K;

T_N = Temperatura de nucleação

Para o caso de metais $N_L \cong 10^{28}/\text{m}^3$; $D_L \cong 10^{-9}/\text{m}^2/\text{s}$ e $a \cong 0,3 \times 10^{-9}$ m são valores considerados típicos, logo a equação (3.50) pode ser reescrita como:

$$I = K_2 \exp\left(-\frac{K_3}{T\Delta T^2}\right) \quad (3.51)$$

Onde, $K_2 \cong 10^{42}/\text{m}^3\text{s}$.

Para o caso dos materiais não metálicos, D_L pode depender fortemente da temperatura.

$$I = K_4 \exp\left(\frac{\Delta G_n^* + \Delta G_d}{k_b T}\right) \quad (3.52)$$

Onde:

Para o caso da freqüência de nucleação heterogênea a freqüência de nucleação é considerada por unidade de área.

K_4 = coeficiente pré-exponencial que inclui o fator para a difusão, e

ΔG_d = energia de ativação para a difusão.

A evolução da Equação (3.43) indica que à medida que o superesfriamento aumenta, a freqüência de nucleação aumenta muito rapidamente para um valor

crítico na faixa de $0,2 - 0,4 T_f$, conforme mostra a Figura 3.9 (Prates e Davies, 1978).

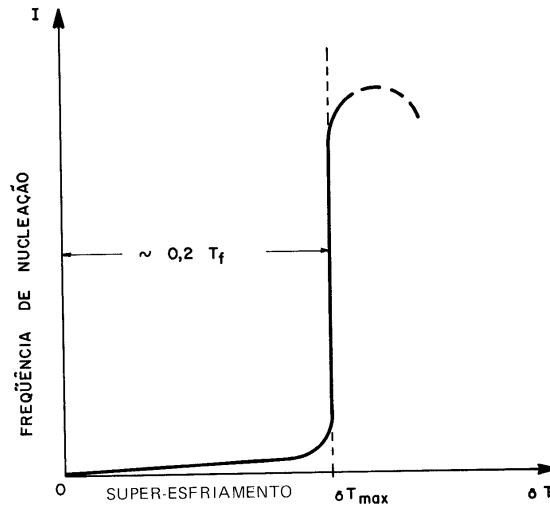


Figura 3.9. Variação da freqüência de nucleação em função do superesfriamento para nucleação homogênea,

Mudanças de uma ordem de grandeza no termo pré-exponencial da Equação (3.43), não afetam muito o superesfriamento calculado.

Este rápido aumento na freqüência de nucleação em função da temperatura define uma Temperatura de Nucleação.

3.4. Temperatura de Nucleação

Entre estas duas situações extremas existem inúmeras outras, nas quais o ângulo de molhamento, $0^\circ < \theta < 180^\circ$, e a nucleação, irá ocorrer numa temperatura, chamada de Temperatura de Nucleação, na qual o embrião atinge o valor do raio crítico, conforme mostra a figura 3.10.

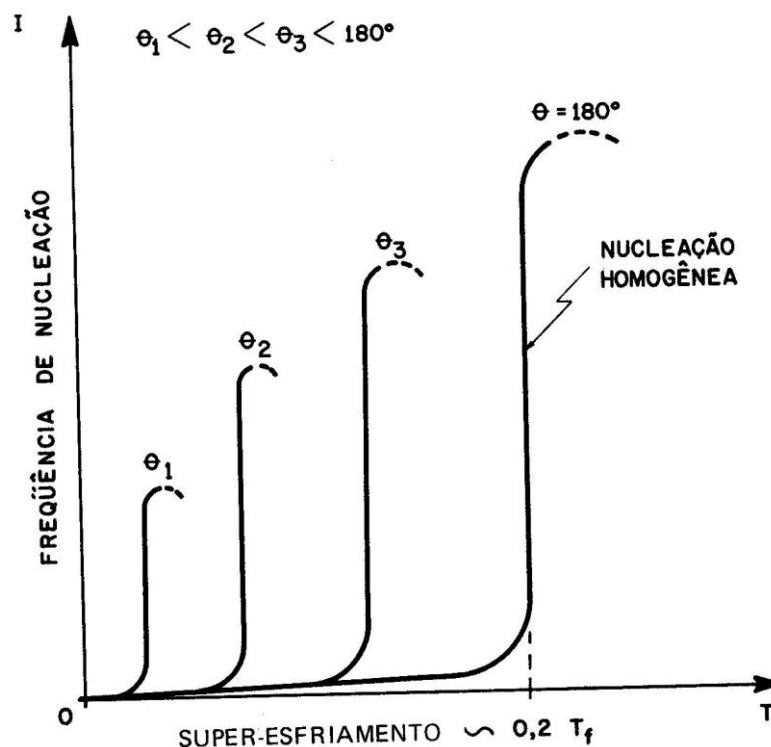


Figura 3.10. Variação da frequência de nucleação em função do ângulo de molhamento na nucleação heterogênea.

A Figura 3.10 mostra que no caso de nucleação heterogênea, o raio do embrião se iguala ao crítico em temperaturas bem menores do que correspondentes à nucleação homogênea.

Em resumo, o grau de superesfriamento necessário para ocorrer uma nucleação heterogênea é sensivelmente menor do que a homogênea e que por isso, os metais de alta pureza são mais suscetíveis de atingirem elevados superesfriamento térmicos, e vice-versa. Tammann, citado por Müller (Müller, 2002), trabalhando com líquidos orgânicos transparentes, verificou que existe uma relação entre a frequência de nucleação I , e o grau de superesfriamento do líquido, com a forma de uma campânula, conforme está esquematizado na figura 3.11.

Aumentando o superesfriamento, aumenta a frequência de nucleação até atingir um valor máximo a partir do qual o número de núcleos começa a cair até chegar a zero num valor crítico ($U = L_f/C_p$), quando a estrutura solidificada não apresenta núcleos ou grãos, portanto amorfa.

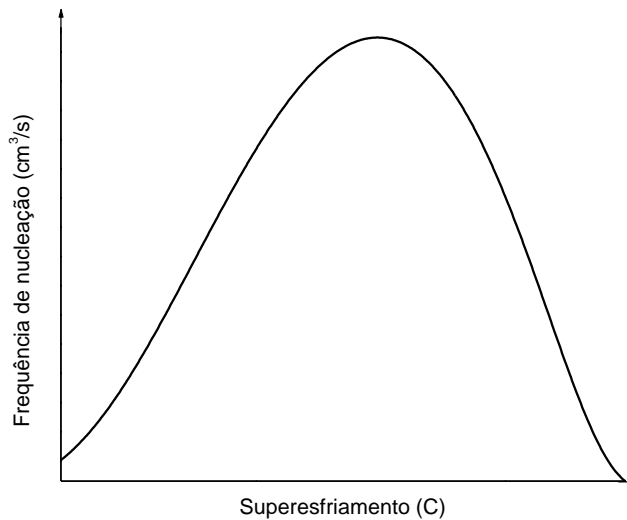


Figura 3.11. Representação esquemática do grau de superesfriamento, sobre a frequência de nucleação em líquidos superesfriado, de acordo com as experiências de Tammann, com líquidos orgânicos transparentes.

Este fenômeno pode ser quantificado através da seguinte expressão:

$$n(U) = \int \frac{dn}{dU} \cdot dU \quad (3.53)$$

$$\frac{dn}{dU} = \left(\frac{N_s}{\sqrt{\pi} \cdot \Delta U} \right) \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{U - U_{\max}}{\Delta U} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.54)$$

3.5. Gradientes Térmicos na Solidificação dos Metais

O contato do metal líquido com uma parede sólida mais fria faz surgir o gradiente térmico no lado líquido adjacente à parede fria, conforme mostra a Figura 3.12. Os gradientes térmicos resultantes são diretamente proporcionais à intensidade da troca térmica e se propagam para o interior de forma inversamente proporcional a difusividade térmica do líquido (Lacroix e Acheroy, 1998). A

nucleação dos cristais ocorrerá junto à parede por esta ser a zona mais fria (Gandin et al., 1994, 1996; Gandin, 2000).

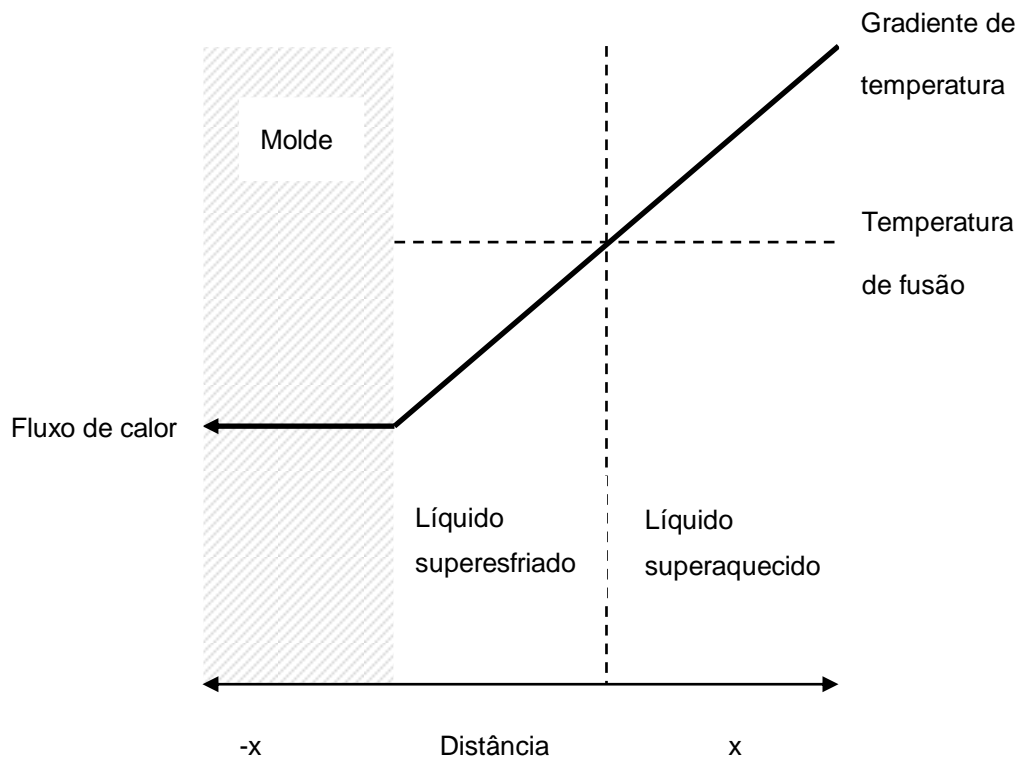


Figura 3.12. Gradientes térmicos e superesfriamentos térmicos provocados pela extração de calor do metal líquido pelo molde.

O gradiente de temperatura, a curva que representa a variação de temperatura próxima à interface sólido-líquido, pode ser positivo ou negativo.

1º - Gradiente de temperatura positivo, no qual a temperatura do líquido é maior do que a temperatura da interface sólido/líquido e aumenta conforme a interface avança na direção x (Yin e Koster, 2003). Para que o sólido cresça é necessário certo grau de superesfriamento. Essa condição é satisfeita e mantida pela retirada contínua de calor pelo molde. Se o fluxo de calor na direção do molde for mantido constante, sempre existirá um superesfriamento mínimo junto à interface sólido/líquido.

A Figura 3.13 esquematiza o fenômeno em que uma interface sólido/líquido plana se desloca a velocidade constante. O crescimento acontecerá primeiro ao

longo da superfície da parede, até encontrar os cristais adjacentes que também estão crescendo a partir da superfície da parede. Se esse crescimento for somente numa direção e com a mesma velocidade, a interface sólido/líquido avançará de forma plana.

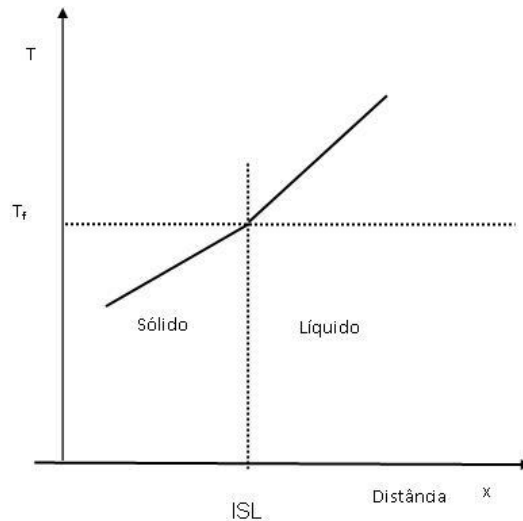


Figura 3.13. Avanço da interface sólido/líquido (ISL) plana com gradiente de temperatura positivo.

2º - Gradiente de temperatura negativo. Neste caso qualquer instabilidade sólida que se forme sobre a ISL encontrará um meio mais favorável ao crescimento. A evolução desta instabilidade para o interior do líquido superesfriado é cada vez mais rápida, e o sólido formado toma a aparência de agulha. O calor latente liberado faz a temperatura do líquido adjacente aumentar, criando nova instabilidade. Nessas condições os cristais que possuem eixo cristalográfico principal paralelo à direção do fluxo de calor se encontram em condição privilegiada e se desenvolverão com uma velocidade de crescimento maior do que aqueles cristais orientados em outro sentido (Battersby et al., 1997). Na frente sólida com aparência de agulha, surgirão braços sólidos com comprimento variável em função do gradiente de temperatura negativo. Este fenômeno é denominado de crescimento dendrítico (Hunziker, 2001). Existem essencialmente duas formas de crescimento dendrítico: crescimento livre e crescimento cooperativo. Para metais puros, só é possível o crescimento livre como está esquematizado na Figura 3.14 (a) em condições de gradiente de temperatura

negativo, Figura 3.14.(b). O crescimento dendrítico é característico da solidificação (Ludwig, 2001).

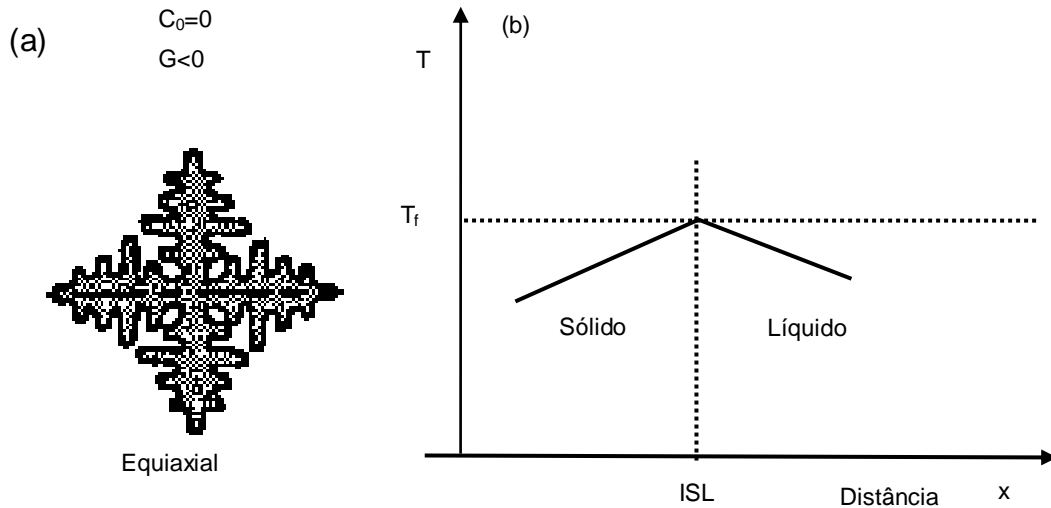


Figura 3.14. (a) Desenho esquemático de uma dendrita de metal puro, a qual termodinamicamente só é possível o crescimento livre em líquido superesfriado, (b) desenho esquemático do campo de temperatura com gradiente negativo.

Experimentalmente verifica-se que, à medida que cresce a taxa de resfriamento do líquido, diminui a temperatura do patamar térmico tanto de metais puros como de eutéticos, ou seja, a temperatura de solidificação diminui à medida que aumenta o afastamento das condições de equilíbrio, atingidas somente quando as taxas estão próximas de zero.

3.6. Superesfriamento de Metal

No século XVI, o físico alemão Gabriel D. Fahrenheit, resfriou a água abaixo do ponto de congelamento e verificou que a esta não congelava imediatamente, permanecendo, por um período de tempo, líquida, em um estado que denominou de supergelado. Este fato tornou Fahrenheit o primeiro cientista a observar a barreira de nucleação. O grau de superesfriamento é um dos parâmetros importantes da

solidificação e tem um efeito vital no processo de solidificação (Viné, 2002). Turnbull (1950) dispersou o metal líquido em micro gotas com diâmetros de 10-100 μm durante a investigação da nucleação homogênea, confirmando que o superesfriamento para a nucleação homogênea pode alcançar aproximadamente $0.18 T_m$. Sabe-se, hoje, que o grau do superesfriamento não depende somente da pureza das ligas, mas também da curvatura das micro gotas.

Mais tarde, Robert Cech juntou-se Turnbull (1950), para comprovar que os metais líquidos resistem em se transformar em sólidos. Mas foi somente em 1952 que o físico inglês Charles Frank explicou o comportamento do superesfriamento, identificando-o como uma incompatibilidade fundamental na forma como os átomos se arranjam nos estado líquido e sólido. Frank afirmou que há uma espécie de inércia, que retarda a passagem entre os dois estados. Hoje existe uma corrente que defende a teoria que os átomos em um metal líquido, por exemplo, juntam-se de acordo com a Figura 3.15, na forma de um icosaedro, um poliedro com 20 faces triangulares, forma que não pode ser rearranjada para formar um cristal sólido regular (Herlach, 1994).

Segundo Kelton (2000), "O metal não se torna sólido instantaneamente, porque os átomos necessitam de muita energia para passarem de uma formação icosaedral do líquido para um novo padrão que resulta em uma estrutura cristalina regular no metal sólido".

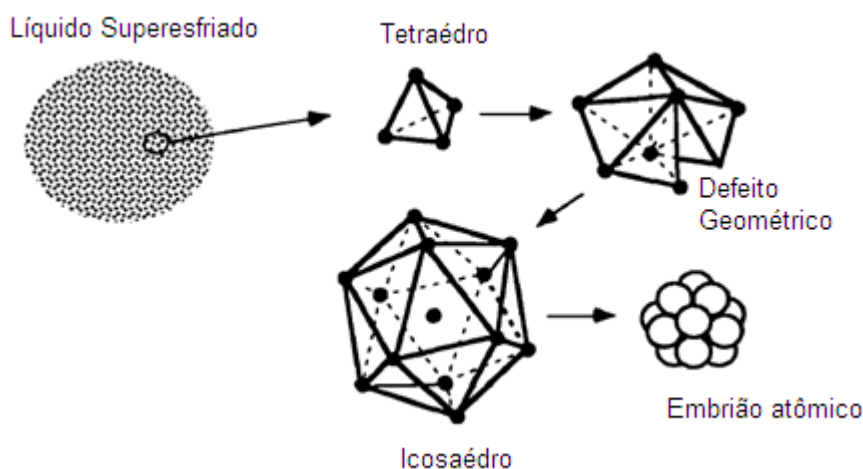


Figura 3.15. Formação de um icosaédro num líquido superesfriado, Adaptado de Herlach, (1994).

Para metais puros ou liga o grau de superesfriamento é relativamente grande para o processo de nucleação homogênea na solidificação de gotas. Os estudos em metais puros e ligas mostram que o grau de superesfriamento pode alcançar 0.2 vezes a temperaturas de fusão. Quanto menor a gota, menor a possibilidade para a nucleação heterogênea e maior o superesfriamento.

A Figura 3.16 ilustra o comportamento da temperatura em função do tempo para duas posições, a 5 μm e 50 μm , no interior de alumínio líquido resfriado sobre um substrato de cobre com $h_i = 10^6 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (Clyne, 1980; 1984)].

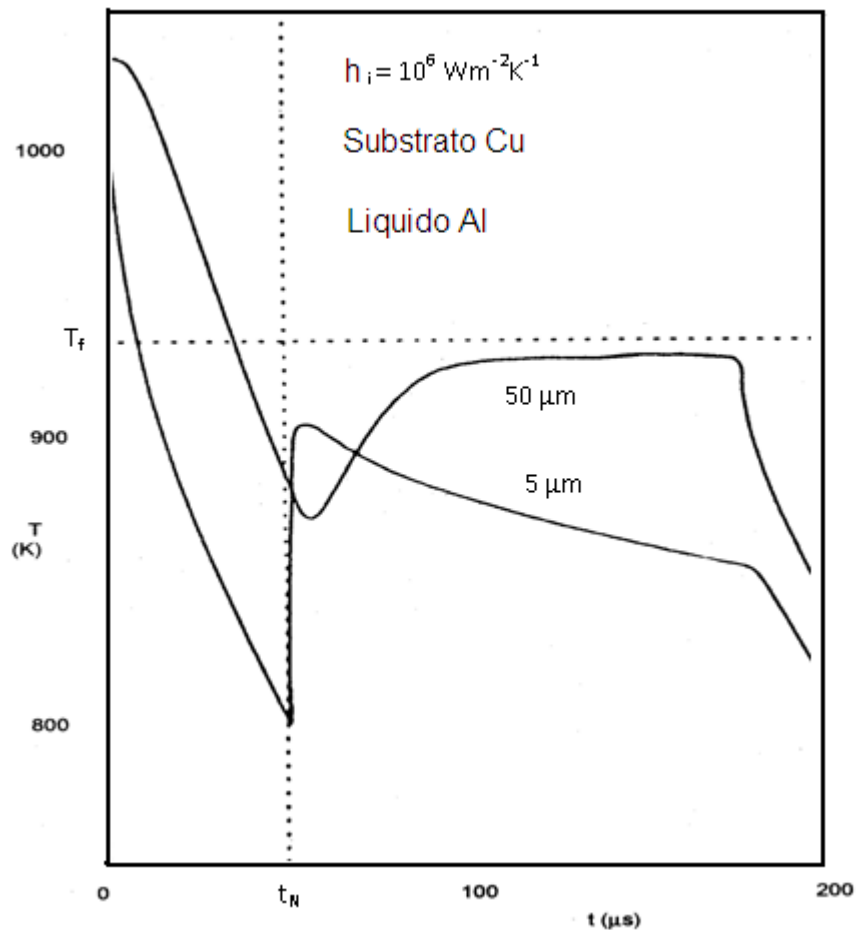


Figura 3.16. Curva de resfriamento calculada para duas posições a 5 e 50 μm da superfície do resfriador, no interior de uma camada líquida de alumínio. A nucleação ocorre na superfície do resfriador num tempo t_N . Nas duas posições a recalescência está bem definida (Clyne, 1984).

O superesfriamento de um metal líquido depende fortemente da potência catalítica dos sítios de nucleação heterogênea e da cinética de nucleação (Iqbal et al., 2007). Por estas razões, a princípio, existem dois métodos para obtenção de líquido superesfriado (Herlach, 1994): redução ou eliminação de sítios nucleantes heterogêneos, ou resfriamento rápido para evitar a nucleação heterogênea. Assumindo que a nucleação ocorra sobre o substrato com um superesfriamento adimensional $\Delta U^* = \Delta T / (L / C_p^L) \cong 0,4$ calculado a partir da teoria de nucleação.

O subsequente crescimento da fase sólida libera calor latente de fusão e como conseqüência haverá um aumento da temperatura que dará origem a recalescência em condições quase adiabática. Para a posição a 5 μm do substrato o superesfriamento é de aproximadamente 25 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura aumenta bruscamente para logo a seguir diminuir lentamente. Para a posição a 50 μm do substrato o superesfriamento é de aproximadamente 5 $^{\circ}\text{C}$ e o aumento da temperatura é mais brando. A fração solidificada durante a recalescência, f_r , pode ser determinada por:

$$f_r = \frac{\Delta L_f}{c_p} \Delta T \quad (3.55)$$

A fração restante $f_{pr} = (1 - f_r)$, solidifica após a recalescência, sob condições de equilíbrio na temperatura de fusão para o caso de metais puros e ligas eutéticas e no intervalo da temperatura liquidus e solidus para ligas.

A partir dos trabalhos de Walker citado por (Herlach, 1997), sabe-se que a partir de um valor de superesfriamento crítico acontece um refinamento de grão conforme ilustra a Figura 3.17 (Herlach, 1997).

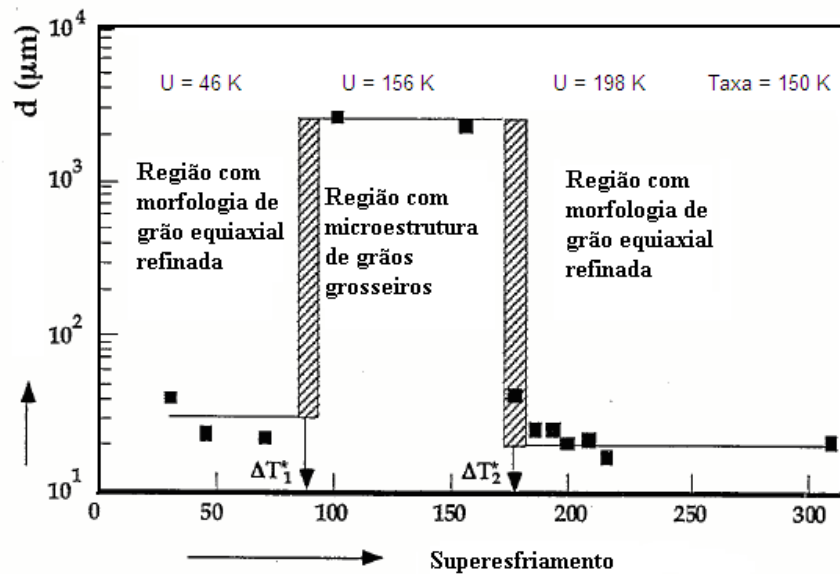


Figura 3.17. Gráfico evidenciando o tamanho médio de grão em função do superesfriamento (Li et al., 1995).

O resfriamento rápido pode ser conseguido através de choque térmico. No choque térmico o contato do metal fundido com as paredes do molde produz uma rápida extração de calor, fazendo com que o líquido se superesfrie localmente. Como consequência aumenta vertiginosamente o número de sítios nucleantes no líquido. Estas técnicas são amplamente utilizadas nos processos de "Splat cooling", "Die Casting" e outros que utilizam resfriadores. Detalhes teóricos do processo "Splat cooling" revelaram que a velocidade de solidificação está inter-relacionada com o volume de líquido à solidificar, com o superesfriamento do metal líquido e com a transferência de calor pelo substrato (Evans e Strzov, 2000).

3.7. Análise Térmica

A produção de fundidos de qualidade inicia-se com o monitoramento e o controle do metal líquido. A aplicação, pura e simples, das técnicas usuais de tratamento do metal líquido, como desgaseificação, filtragem, inoculação, fluxos e modificadores não são suficientes, sendo necessária a avaliação e o controle dos

mesmos. A estrutura e as propriedades de peças fundidas são suscetíveis à taxa na qual ocorre a solidificação no molde. Muitos pesquisadores como Stone e colaboradores (1997), e Li e colaboradores (1995) têm demonstrado que as propriedades de uma peça fundida podem ser melhoradas aumentando a taxa de solidificação. Esta desejada melhora nas propriedades pode ser conseguida utilizando moldes adequados a remover o calor latente de fusão mais rapidamente (Srinivasan, 2000)

O uso da análise térmica no monitoramento da solidificação (Diószegi et al., 2005) teve sua origem no início do século XX. Foi nessa época que T. J. Seebeck descobriu que quando dois metais estão eletricamente ligados, estes induzem uma força eletromotriz (fem) proporcional à temperatura da junção. Peltier diferenciou este sinal de outros existentes, o que passou a ser conhecido como efeito de Peltier. Embora o efeito Peltier seja pequeno, pode ser consistentemente repetido para alguns pares de metais e, portanto, pode ser usado para medir temperaturas. O termopar (TP), baseado nesse efeito, é o dispositivo mais utilizado para medir altas temperaturas (Debey et al., 1997). Esta nova ferramenta passou a ser imediatamente utilizada para registrar o comportamento da temperatura em função do tempo durante o aquecimento ou resfriamento de materiais. Desse modo, a curva de temperatura e tempo foi utilizada para estabelecer correlações com mudanças de fases importantes, como o ponto de fusão e solidificação de metais e ligas. Do ponto de vista térmico, a solidificação requer um fluxo de calor do sistema para os arredores de maneira a reduzir a entalpia H , do material (Dusimberre, 1949). A resposta do sistema em função da temperatura é complexa.

Com o passar do tempo, a análise térmica passou a ser amplamente utilizada para estabelecer o que é hoje conhecida como a principal ferramenta do engenheiro metalúrgico, o diagrama de fases dos metais e suas ligas (Sparkman e Kearney, 1994). A Figura 3.18 mostra um diagrama de fase hipoeutético esquemático, composto por curvas de resfriamento idealizadas para uma liga binária com composição A, B, C, D e E.

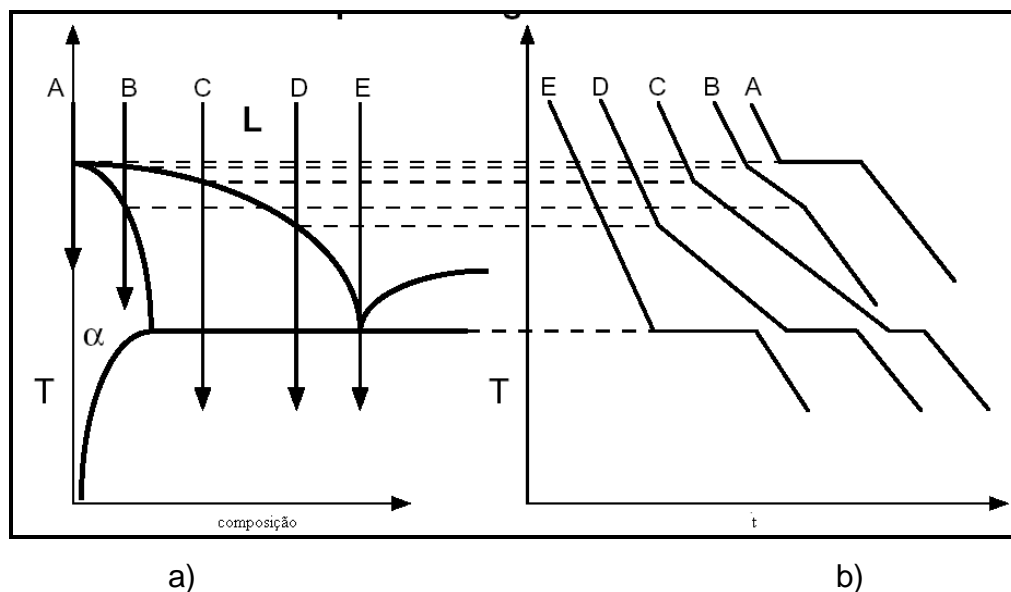


Figura 3.18. a) Diagrama de fase hipoeutético esquemático para uma liga binária hipotética, mostrando as transformações de fase. b) Curvas de resfriamento para os pontos de composição **A**, **B**, **C**, **D** e **E**. No sólido puro **A** e na composição eutética **E**, a temperatura permanece constante, do início ao fim da solidificação, na temperatura de fusão e na temperatura eutética, respectivamente.

Nestas considerações, a análise térmica aplicada à solidificação dos metais é hoje uma ferramenta poderosa que consegue prever e quantificar mecanismos de solidificação, composição química, graus de inoculação de banhos metálicos e propriedades mecânica e estrutural dos metais e ligas no estado sólido, ainda no estado líquido, o que evidencia a importância e os benefícios que essa ferramenta tem propiciado (Baram et al., 1997; 1998).

Todas as conclusões baseiam-se nas curvas de resfriamento, obtidas normalmente por termopares colocados no centro e na periferia da peça ou lingote. A variação da temperatura gera uma diferença de potencial no termopar que pode ser registrada em função do tempo; a Figura 3.19 mostra uma montagem típica de análise térmica, evidenciando as posições dos termopares no centro e na parede do cadinho e as respectivas curvas de resfriamento.

Durante o resfriamento do metal, o calor liberado causa mudanças no comportamento da curva de resfriamento que são características do início e do fim de transformações e reações que acontecem durante a solidificação (Gonzalez-Rivera et al., 2003; Heusler et al., 2002). As correlações entre as mudanças na curva

e os pontos de inflexões são os parâmetros utilizados para a análise térmica que permitem o controle do processo (Gibbs e Mendez, 2008).

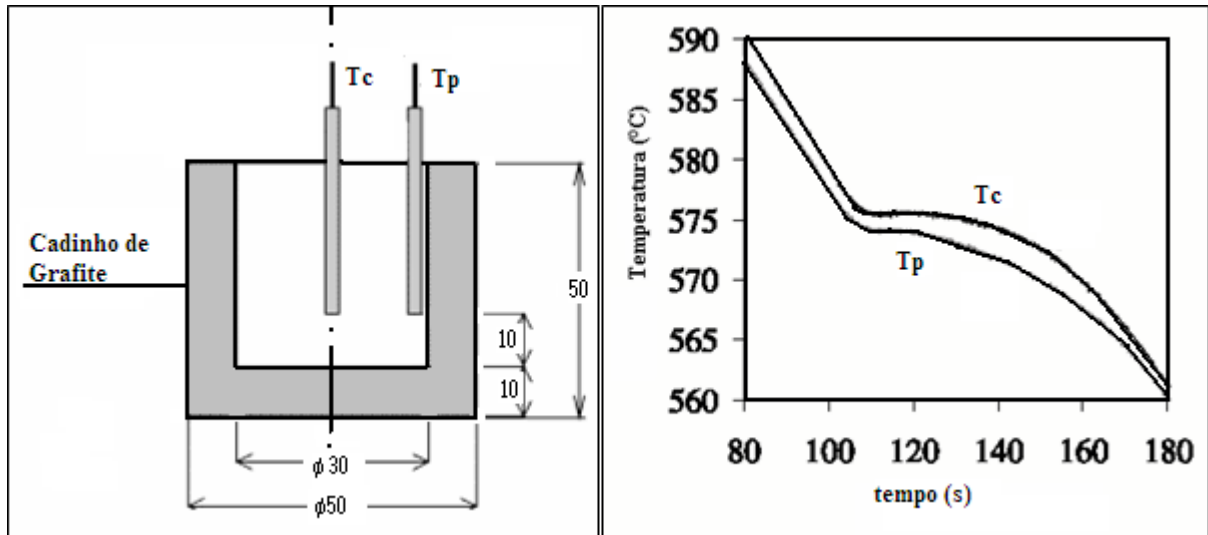


Figura 3.19. Desenho esquemático mostrando em a) montagem característica de um cadinho de análise térmica com as posições dos termopares onde TP_c representa o termopar do centro, e TP_p representa o termopar da parede. b) Curvas de resfriamento onde TP_c é a curva referente ao termopar do centro, e TP_p referente ao termopar da parede (Knuutinen et al., 2001).

A análise térmica associada às estruturas obtidas em ligas fundidas de alumínio teve origem nos trabalhos de Cibula, na década de 50, que correlacionou o grau de refino de ligas fundidas do sistema Al/Cu com a curva de resfriamento obtidas em ligas com e sem refino de grão (Chen et al., 1996). Estes trabalhos mostraram claramente a relação entre a curva de resfriamento e o grau de refino das ligas (Bäckerud et al., 1990). Mais recentemente, década de 60, Crosley e Mondolfo (Nogita et al., 2001) estudaram e mostraram através de curvas de resfriamento que a solidificação de ligas do sistema Al/Si modificadas exibem uma nucleação e uma temperatura de crescimento eutética diferentes, conforme mostra a Figura 3.20 (Knuutinen et al., 2001).

Em versões mais sofisticadas, o sinal é derivado e integrado conforme mostra a Figura 3.21, buscando-se informações que envolvem pontos de início e fim de transformação, seu conteúdo energético e mecanismos da cinética da solidificação eutética (Oliveira et al., 1999; Knuutinen et al., 2001).

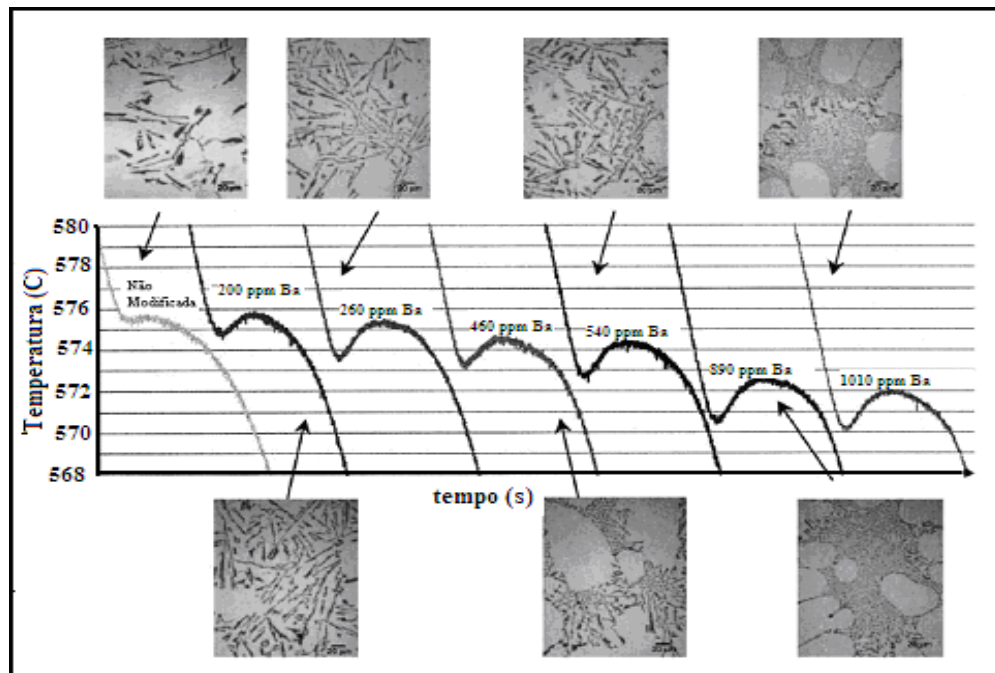


Figura 3.20. Montagem das curvas de resfriamento, na região da reação eutética, da liga A356.0, modificada com **Ba** e a correspondente micrografia da estrutura eutética (Knuutinen et al., 2001).

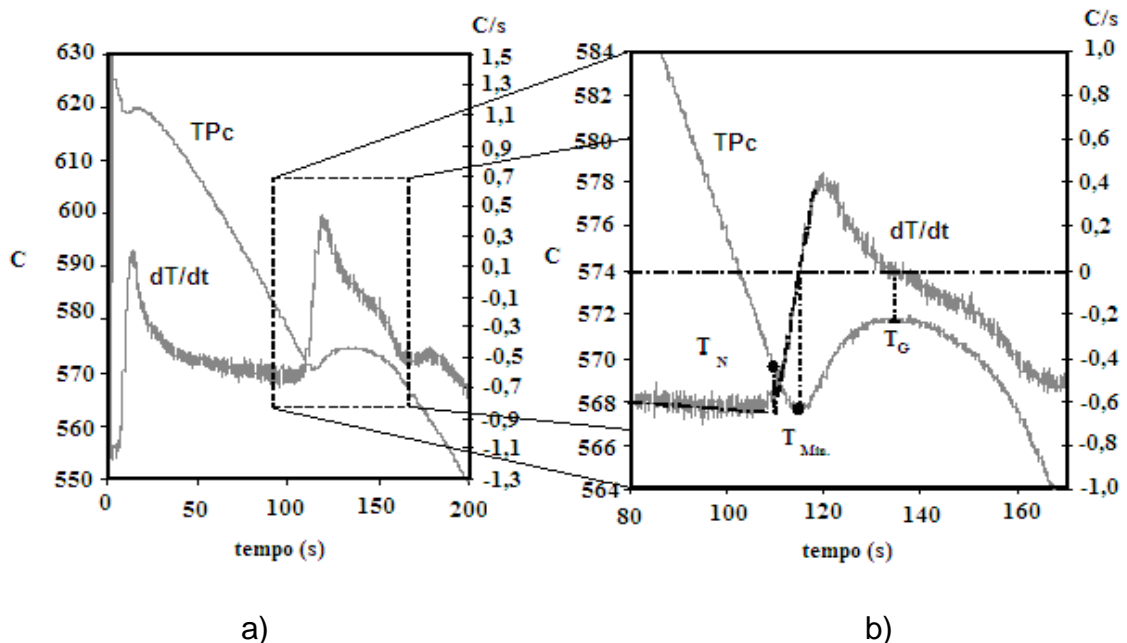


Figura 3.21. Método usado para analisar curvas de resfriamento. a) Curva de resfriamento referente ao termopar TP_c colocado no centro da peça e sua derivada correspondente dT/dt . Em b) Detalhe do patamar eutético evidenciando os principais pontos característicos da curva, onde T_N é a Temperatura de nucleação, T_{Min} é a temperatura mínima antes da recalescência, e T_G é a temperatura de crescimento. A diferença ($T_G - T_{Min}$) representa o superesfriamento (Knuutinen et al., 2001).

São dois os principais métodos que analisam e derivam matematicamente essas quantidades a partir da curva de resfriamento. Um foi desenvolvido por Argypoulos e colaboradores (Goudie, 1995; Hu, 1995 e 1996; Trovant, 1998) e o outro por Stefanescu (Nastac et al., 1996a; 1996b). São bem populares três versões de técnicas de análise térmica, a saber: Su and Tsai's method, Fras's method e Computer-Aided Colling Curve Analysis (CA-CCA) method (Liang et al., 2008; Gonzalez-Rivera et al., 2003).

A técnica de análise da curva de resfriamento (CCA) combina velocidade e simplicidade com precisão. CCA compara a derivada da curva de resfriamento na região da solidificação com uma linha base de dados interpolados de uma região monofásica: esta linha base é chamada de curva zero. As diferenças entre a derivada da curva de resfriamento e a curva zero são gravadas como a evolução de calor devido às transformações da fase. Segundo Gibbs e colaboradores (Gibbs et al., 2008) a técnica CCA pode ser separada em dois métodos em função do modelo de fluxo de calor adotado: Newtoniano ou Fourier.

O método Newtoniano é o mais simples, usa somente um termopar no centro geométrico da amostra, considerado local espacialmente isotérmico. O método de Fourier também usa a área relativa entre a curva zero e a derivada da curva de resfriamento para calcular a fração sólida. A diferença entre a análise de Fourier e Newtoniana está em como os dados são adquiridos e em como a curva zero é determinada.

A aquisição de dados para o método de Fourier utiliza dois termopares em posições conhecidas na amostra; isto permite calcular o gradiente térmico da amostra. O gradiente térmico junto com a difusividade térmica, calculados da curva de resfriamento, são usados para criar a curva zero. A vantagem da análise de Fourier sobre a análise Newtoniana é a determinação dos gradientes térmicos dentro da amostra.

O método CA-CCA é um método para análise térmica, de baixo custo, que pode ser usado em fundições que não disponham de grandes somas para investimento. Este método simula o clássico método de análise térmica diferencial (DTA) usando somente um sistema de aquisição de dados acoplado a um microcomputador e a um método numérico. Os tipos de informações conseguidas

nesta técnica incluem dados termofísicos, termodinâmicos, parâmetros de transferência de calor, cinética de solidificação, bem como características micro estruturais (Goldstein et al., 2002). Primeiro mede-se a variação da temperatura do metal líquido vazado dentro de um cadinho. O calor latente total, seu modo de liberação e a extensão da zona pastosa podem ser obtidos pela diferenciação da curva de resfriamento. Todas essas informações, necessárias para se ter uma real compreensão do processo de solidificação, são mais do que as conseguidas com a clássica DTA. O método CA-CCA vem sendo aplicado com sucesso no estudo do sistema Al/Si na caracterização e prognóstico de microestruturas (Escobedo et al., 1997).

A base da tecnologia para o uso da análise térmica, que estabelece o estado do grau de refino e modificações em ligas de alumínio está dominada já faz mais de 50 anos. A partir da década de 70, com o aparecimento dos microprocessadores, desenvolveu-se uma nova família de placas analógico-digitais (A/D) que tornaram possíveis automatizar a gravação e a análise das curvas de resfriamento. Também se tornou possível fabricar instrumentos robustos, capazes de suportar o meio agressivo comum em chão de fabricas. É de suma importância salientar que, nos dias atuais, os microcomputadores pequenos são de custo relativamente baixo e ao mesmo tempo são extremamente rápidos e potentes. Estima-se que, atualmente, estão em uso milhares de equipamentos de análise térmica espalhados pelas fundições do mundo, para controlar modificações e refino de grãos em ligas fundidas antes do vazamento (Kurz et al., 2001).

O alumínio está cada vez mais sendo utilizado pela indústria automobilística na qual integridade e propriedades físicas são de vital importância. Variação nas propriedades pode ser causada pela variação química, inoculação, modificação e/ou taxas de resfriamento. As taxas de resfriamento reais, utilizadas na indústria, diferem muito das taxas utilizadas para obtenção dos diagramas de fase (Sparkman et al., 1994). Por isso e entre tantos, a análise térmica “on-line” torna-se cada dia uma ferramenta que fornece grande auxílio na produção de peças com qualidade prêmio (Mahfoud et al., 1998; Djurdjevic et al., 2001).

O algoritmo de análise térmica utilizado em fundições faz uma análise relativamente simples da curva de resfriamento. A diferença entre temperatura de

nucleação e crescimento, quando se forma o primeiro grão de Al é usada para determinar se a amostra terá grão refinado ou não. A depressão na temperatura de crescimento eutético é similarmente medida e serve para determinar o estado de modificação da liga. Uma possibilidade é utilizar a derivada da curva de resfriamento para detectar descontinuidades que ocorrem durante a passagem de frentes dendríticas através de banhos metálicos ou da austenita através da δ -ferrita/líquido (Sato e Ikawa, 1983). Outra possibilidade é usar mais de um termopar e assim analisar a cinética da frente de solidificação no interior da peça (Carter et al., 2000).

3.8. Modelos Matemáticos

3.8.1. Simulação por Computador

Simulação por computador do processo de solidificação é uma ferramenta que a indústria de fundidos vem utilizando cada vez mais, tanto no projeto de moldes como na configuração de matrizes (Kelton et al., 1996; Coriel et al., 1998; 1999) . A modelagem e análise das transições de fase, em sistemas com duas ou mais fases, estão em estágio de desenvolvimento bastante avançado (Clavaguera, 1993; Clavaguera et al., 1994). Os modelos considerados representam um acordo entre a descrição de fenômenos físicos e exigências analíticas, adequadamente caracterizadas por uma interação rígida entre a física e a matemática (Clyne e Garcia, 1980; Beckermann, 2000; Hunt, 2001).

Transições de fase acontecem tanto em processos industriais como em não industriais; por exemplo, na fundição de metais, no recozimento de aço, no crescimento de cristais, na soldagem térmica, no congelamento da terra, na conservação de alimentos, e assim por diante.

O problema de Stefan é um modelo clássico de transição de fase em sistemas sólido/líquido, que descreve de um modo bastante simplificado como acontece a difusão de calor em cada fase e a troca de calor latente na interface das fases (Gonzalez e Tarzia, 1996; Visintin, 1997; Farag et al., 1992; Sarler, 1995;

Mahmoud, 1993, 1997; Broadbridge et al., 1996). Embora sua formulação seja bastante simples, exhibe algumas características matemáticas atraentes que também estão presentes em modelos mais sofisticados. É um exemplo de problema sem limites ou de movimento de fronteiras, pois a evolução dessas interfaces é, a princípio, desconhecida.

Uma descrição física do problema de Stefan, clássico para a solidificação, supõe um material líquido a uma temperatura inicial uniforme T_v , maior do que a temperatura de equilíbrio T_E do material, $T_{(x,0)} = T_v > T_E$, em um meio semi-infinito, $0 < x < \infty$, e um sólido a uma temperatura inicial uniforme T_0 , menor do que a temperatura de equilíbrio T_E do material, $T_{(x,0)} = T_0 < T_E$, também em um meio semi-infinito, $0 < x < -\infty$. Quando estes meios são postos em contato, $x = 0$, a temperatura de interface baixa para uma temperatura T_i , menor do que T_E , e se mantenha nessa temperatura durante todo o processo, $t > 0$. Como consequência, a solidificação inicia na interface $x = 0$ e se movimenta na direção positiva de x , com velocidade proporcional a raiz quadrada do tempo (Bian e Rangel, 1998; Rangel e Bian, 1996; 1998). A Figura 3.22 ilustra o problema e mostra o perfil de temperatura típico.

Em problemas de condução de calor direto, a distribuição de temperatura no interior de um corpo é resolvida pelas condições limites da transferência de calor, como a temperatura de superfície ou o fluxo de calor (Lau, et al., 1998).

A análise da transferência de calor, com mudança de fase, na interface metal/molde durante a solidificação dos metais apresenta fundamentalmente dois objetivos:

- 1º - Determinação da distribuição do campo de temperaturas $T(x,t)$ no sistema metal/molde.
- 2º - Determinação da cinética da solidificação do metal.

A transferência de calor no processo de solidificação ocorre de diferentes modos em cada sistema metal/molde, dependendo principalmente da condução térmica no metal e no molde, da transferência Newtoniana na interface metal/molde, da convecção térmica no metal líquido e no meio ambiente e radiação térmica do

molde para o meio ambiente (Muojekwu et al., 1995). Enquanto alguns desses modos de transferência de calor são transitórios outros são permanentes.

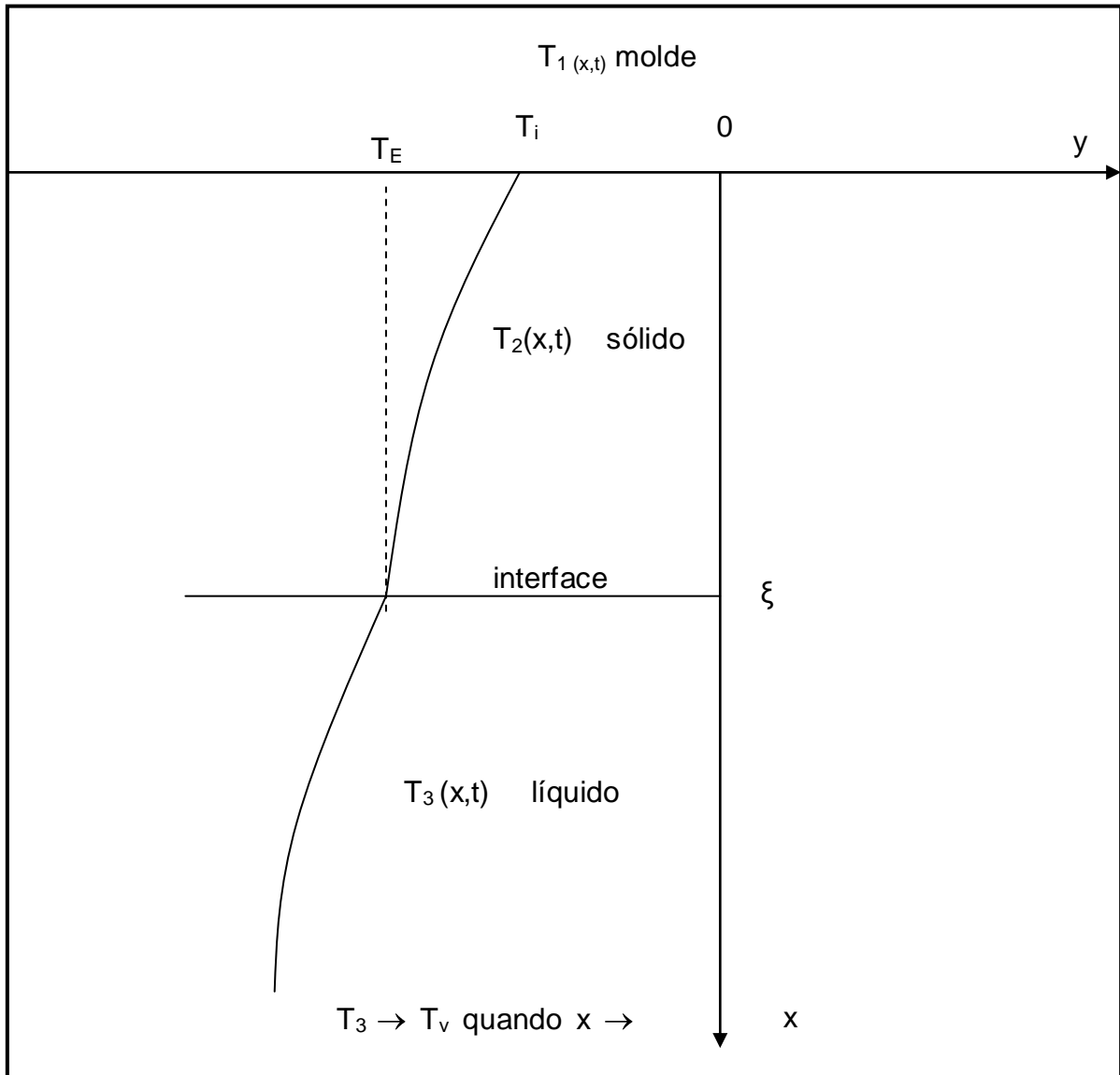


Figura 3.22. Solidificação em um meio semi-infinito: problema de Stefan clássico para solidificação.

Com a dissipação do superaquecimento, desaparece também a força motriz que faz atuar a convecção e a condução térmica no metal líquido, o que faz com que o metal líquido permaneça à temperatura de fusão até o final do processo de solidificação.

A convecção e a radiação térmica do molde para o meio ambiente só se verifica quando o volume do molde não for suficiente para absorver todo o calor transferido pelo metal durante a solidificação. Em condições práticas pode se dimensionar o molde de tal forma que absorva todo o calor transferido. A transferência newtoniana na interface metal/molde só não existe no caso de contato perfeito entre metal e molde, podendo ser desprezada em moldes de areia.

Soluções matemáticas são a exposição dos resultados de um modelo matemático.

3.8.2. Métodos Analíticos Exatos

Para se resolver problemas térmicos utilizando métodos analíticos exatos que não admitem simplificações matemáticas, é necessário adotar algumas simplificações físicas, tais como:

- O metal é puro e o fluxo de calor unidirecional; portanto, a interface metal/molde é plana;
- tanto o metal como o molde são semi-infinitos na direção x , não existem outras condições;
- no instante $t = 0$, em todos os pontos dentro da massa líquida a temperatura $T_3(x,t) = T_v$ e no molde $T_1(x,t) = T_0$;
- reações exotérmicas, dentro da massa líquida ou entre ela e as paredes do molde, que não seja a do calor latente de solidificação, são desprezíveis;
- fluxo de massa é desprezado;
- as propriedades térmicas dos materiais envolvidos independem da temperatura;
- o contato metal/molde é perfeito, não havendo, portanto queda de temperatura na interface metal/molde, onde a temperatura é constante e igual a T_i ;
- a nucleação é instantânea, isto é, ocorre no mesmo instante em que o superesfriamento térmico é gerado;
- a temperatura na interface sólido/líquido é constante e igual a T_f ;

Levando-se em conta as hipóteses de simplificação assumidas na análise através dos métodos analíticos exatos, e considerando um elemento infinitesimal em um sistema metal/molde, a transferência de calor existente no sistema é do tipo não estacionário e unidirecional podendo ser representada pela equação diferencial da condutibilidade térmica para corpos sólidos:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.56)$$

onde, α é a difusividade térmica, está associada à propagação de calor no meio, quanto maior o α , mais rápida a propagação de calor. A difusividade pode ser representada pela seguinte equação:

$$\alpha = \frac{\kappa}{c_p \rho} \quad (3.57)$$

onde κ é uma constante de proporcionalidade conhecida por condutividade térmica, ρ é a densidade e C_p o calor específico. A condutibilidade térmica expressa a propriedade física da substância e caracteriza sua capacidade para conduzir o calor.

O fluxo de calor por condução é conhecida como Lei de Fourier, e pode ser representada pela equação de Fourier:

$$q_x = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.58)$$

onde fluxo de calor q_x é proporcional ao gradiente de temperatura dT/dx na direção x .

Associando-se ao sistema metal/molde um sistema de coordenadas lineares, tal que quando:

$x < 0$ representa o molde

$x = 0$ representa a interface metal/molde

$x > 0$ representa o metal

$x = \xi$ representa a interface sólido/líquido

$0 < x < \xi$ representa o metal sólido

$x > \xi$ representa o metal líquido

A Equação (3.56) pode ser solucionada, depois de estabelecidas as seguintes condições de contorno, para índice 1-molde, 2-metal e 3-líquido.

Para $t = 0$

$$x \leq 0 \quad \rightarrow \quad T_1 = T_0 \quad (3.59)$$

$$x > 0 \quad \rightarrow \quad T_3 = T_v \quad (3.60)$$

Para $t > 0$

$$x \rightarrow -\infty \quad \rightarrow \quad T_1 = T_0 \quad (3.61)$$

$$x \rightarrow \infty \quad \rightarrow \quad T_3 = T_v \quad (3.62)$$

$$x = 0 \quad \rightarrow \quad T_1 = T_2 = T_i = \text{constante} \quad (3.63)$$

$$x = \xi \quad \rightarrow \quad T_2 = T_3 = T_f = \text{constante} \quad (3.64)$$

3.8.3. Modelo de Schwarz

Segundo o modelo físico da distribuição de temperatura para a solidificação, sistemas semi-infinitos, apresentado na Figura 3.23 uma possível solução geral para a Equação (3.56) foi proposta por Schwarz em 1933 (Carslaw e Jaeger, 1956), e pode ser representada pela equação:

$$T_{n(x,t)} = A_n + B_n \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_n t}}\right) \quad (3.65)$$

Onde o sub-índice n assume os valores 1, 2 ou 3 referindo-se ao molde, ao metal sólido e ao metal líquido, respectivamente. A e B são constantes de integração que podem ser determinadas em função das condições de contorno adotadas, e erf (x) é a função erro, definida como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-m^2) dm \quad (3.66)$$

onde:

$$\operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad (3.67)$$

$$\operatorname{erf}(-\infty) = -1 \quad (3.68)$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0 \quad (3.69)$$

$$\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x) \quad (3.70)$$

$$\frac{d(\operatorname{erf}(x))}{dx} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-x^2) \quad (3.71)$$

$$\frac{d^2 \operatorname{erf}(x)}{dx^2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot x \cdot \exp(-x^2) \quad (3.72)$$

Aplicando as condições de contorno de (3.59 a 3.63) na solução geral (3.56), o campo de temperatura no molde pode ser analiticamente determinado, adotando a seguinte análise: para $x = -\infty$,

$$T_{1(-\infty,t)} = T_0 = A_1 + B_1 \cdot \operatorname{erf}(-\infty) = A_1 - B_1 \quad (3.73)$$

Aplicando a condição de contorno (3.63) na solução geral (3.65), obtém-se: na interface metal/molde, do lado do molde, quando $x = 0$,

$$T_{1(0,t)} = T_i = A_1 + B_1 \cdot \operatorname{erf}(0) = A_1 \quad (3.74)$$

Considerando (3.73) e (3.74) resulta que:

$$B_1 = T_i - T_0 \quad (3.75)$$

Portanto, o campo de temperatura no molde pode ser escrito como sendo:

$$T_{1(x,t)} = T_i + (T_i - T_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1 t}}\right) \quad (3.76)$$

Aplicando a condição de contorno (3.64) na solução geral (3.65.), obtém-se na interface metal/molde, do lado do metal sólido, quando $x = 0$,

$$T_{2(0,t)} = T_i = A_2 + B_2 \cdot \text{erf}(0) = A_2 \quad (3.77)$$

Comparando as equações (3.74) e (3.77) pode-se escrever que:

$$A_1 = A_2 = T_i \quad (3.78)$$

Aplicando a condição de contorno (3.64) e introduzindo (3.78) na solução geral (3.65) resulta que: para o metal sólido, na interface sólido/líquido, quando $x = \xi$,

$$T_{2(\xi,t)} = T_f = \text{cte.} = T_i + B_2 \cdot \text{erf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{a_2 t}}\right) \quad (3.79)$$

e, como todos os termos da equação (3.79) são constantes, conclui-se que:

$$\frac{\xi}{2\sqrt{a_2 t}} = \text{cte.} = \phi \quad (3.80)$$

Onde ϕ é a constante de solidificação do sistema.

Combinando as equações (3.79) com (3.80) resulta:

$$B_2 = \frac{(T_f - T_i)}{\text{erf}(\phi)} \quad (3.81)$$

Pode-se determinar o campo de temperatura para o metal sólido como:

$$T_{2(x,t)} = T_i + \frac{(T_f - T_i)}{\text{erf}(\phi)} \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_2 t}}\right) \quad (3.82)$$

A equação (3.80) pode ser reescrita como:

$$\xi = 2\phi\sqrt{a_2 t} \quad (3.83)$$

que evidencia uma relação entre a espessura do material solidificado com a raiz quadrada do tempo, ou, em outras palavras, que a frente de solidificação avança em função da raiz quadrada do tempo.

$$\xi = \text{cte} \cdot \sqrt{t} \quad (3.84)$$

Derivando a equação (3.83) em função do tempo t, resulta a velocidade de solidificação V_s :

$$V_s = \frac{d\xi}{dt} = \phi \cdot \sqrt{\frac{a_2}{t}} = 2 \cdot \phi^2 \cdot \frac{a_2}{\xi} \quad (3.85)$$

Aplicando as condições de contorno de (3.59 a 3.64) na solução geral (3.65), obtém-se, no metal líquido para $x = \infty$,

$$T_{3(\infty,t)} = T_v = A_3 + B_3 \cdot \text{erf}(\infty) = A_3 + B_3 \quad (3.86)$$

e, portanto,

$$A_3 = T_v - B_3 \quad (3.87)$$

Aplicando a condição de contorno (3.63) na solução geral (3.65) resulta para o metal líquido, na interface sólido/líquido, quando $x = \xi$

$$T_{3(\xi,t)} = T_f = cte. = A_3 + B_3 \cdot erf(\phi) \quad (3.88)$$

combinando as equações (3.86 e 3.87), resulta em que:

$$B_3 = \left(\frac{T_v - T_f}{erfc(\phi)} \right) = \frac{S}{erfc(\phi)} \quad (3.89)$$

A função erfc que aparece na equação (3.89) é a função erro complementar, definida como:

$$erfc = 1 - erf \quad (3.90)$$

Combinando (3.89 e 3.90) e introduzindo na equação geral (3.65) pode-se determinar o campo de temperatura para o metal líquido como:

$$T_{3(x,t)} = T_v - \frac{(T_v - T_f)}{erfc(\phi)} \cdot erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{a_3 t}}\right) \quad (3.91)$$

Na Figura 3.23 estão representados os perfis térmicos para o molde, o sólido e o líquido de acordo com a solução idealizada por Schwarz para o problema de Stefan.

isócronas

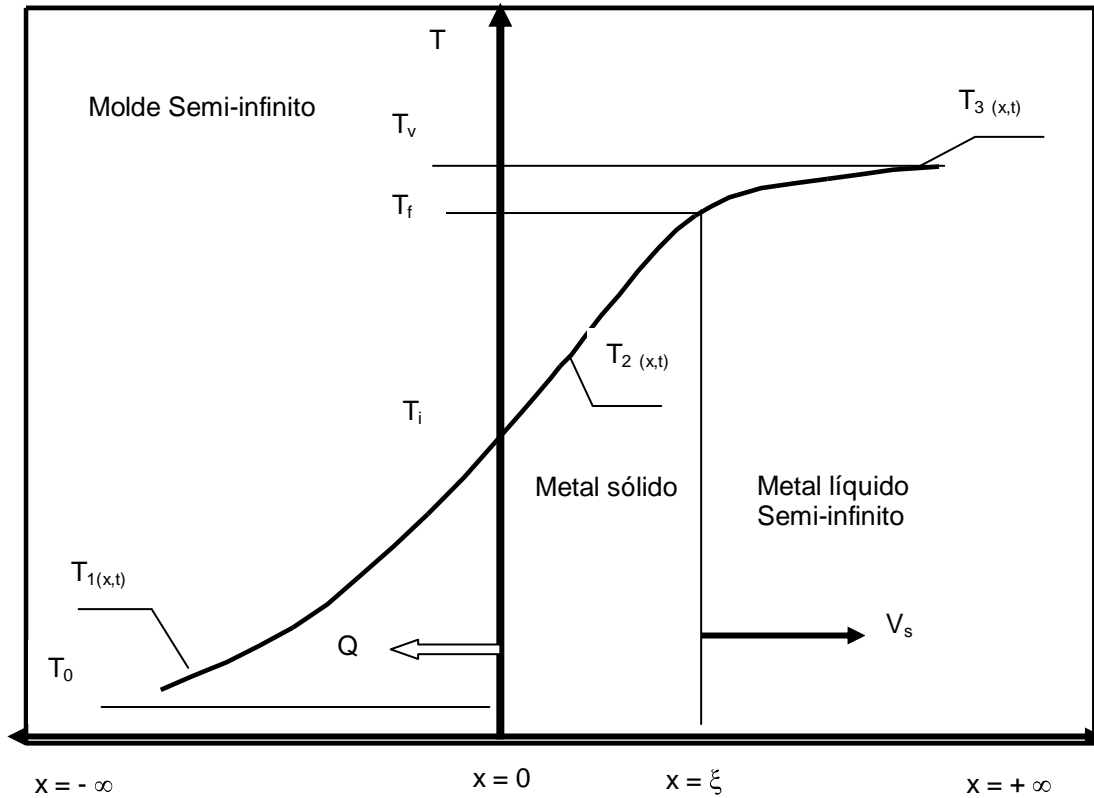


Figura 3.23. Representação esquemática do campo térmico mostrando a distribuição de temperaturas no molde $T_1(x,t)$, no metal sólido $T_2(x,t)$ e no metal líquido $T_3(x,t)$, em um momento qualquer, para o modelo de Schwarz.

Para determinar os valores da temperatura de interface T_i e da constante de solidificação ϕ , é necessário que se faça o balanço de calor na interface metal/molde, $x = 0$, e na interface sólido/líquido, $x = \xi$.

O balanço térmico na interface metal/molde em $x = 0$ é dado por:

$$\kappa_1 \cdot \left. \frac{\partial T_1}{\partial x} \right|_{x=0} = \kappa_2 \cdot \left. \frac{\partial T_2}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3.92)$$

Derivando parcialmente a equação geral (3.56) em relação a x , resulta:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{B}{\sqrt{\pi \cdot a \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot a \cdot t}\right) \quad (3.93)$$

$$\left. \frac{\partial T_1}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{B_1}{\sqrt{\pi \cdot a_1 \cdot t}} \quad (3.94)$$

$$\left. \frac{\partial T_2}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{B_2}{\sqrt{\pi \cdot a_2 \cdot t}} \quad (3.95)$$

Inserindo as relações (3.94) e (3.95) na igualdade (3.93), temos:

$$\frac{\kappa_1 \cdot B_1}{\sqrt{\pi \cdot a_1 \cdot t}} = \frac{\kappa_2 \cdot B_2}{\sqrt{\pi \cdot a_2 \cdot t}} \quad (3.96)$$

Considerando:

$$\frac{\kappa_1}{\sqrt{a_1}} = b_1 \quad (3.97)$$

$$\frac{\kappa_2}{\sqrt{a_2}} = b_2 \quad (3.98)$$

Substituindo as igualdades (3.97 e 3.98) em (3.96), obtém-se:

$$b_1 \cdot B_1 = b_2 \cdot B_2 \quad (3.99)$$

Considerando:

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{b_2}{b_1} = M \quad (3.100)$$

M é uma constante que mede a capacidade de extração de calor do sistema metal/molde e, aplicando as igualdades (3.99 e 3.100) em 3.91, tem-se que:

$$M = \frac{(T_i - T_0)}{\left(\frac{T_f - T_i}{\text{erf}(\phi)} \right)} \quad (3.101)$$

finalmente, pode-se escrever que:

$$T_i = \frac{M \cdot T_f + T_0 \cdot \text{erf}(\phi)}{M + \text{erf}(\phi)} \quad (3.102)$$

O balanço térmico na interface sólido/líquido em $x = \xi$, pode ser equacionado pela expressão:

$$\kappa_3 \cdot \frac{\partial T_3}{\partial x} \Big|_{x=\xi} - \kappa_2 \cdot \frac{\partial T_2}{\partial x} \Big|_{x=\xi} + L_f \cdot \rho \cdot \frac{d\xi}{dt} = 0 \quad (3.103)$$

Combinando as equações (3.83 e 3.93) com (3.103) resulta em:

$$\kappa_3 \frac{B_3}{\sqrt{\pi \cdot a_3 \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{4 \cdot a_3 \cdot t}\right) - \kappa_2 \frac{B_2}{\sqrt{\pi \cdot a_2 \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{\xi^2}{4 \cdot a_2 \cdot t}\right) + L_f \cdot \rho \cdot \phi \sqrt{\frac{a_2}{t}} = 0 \quad (3.104)$$

Considerando as propriedades do sólido iguais às propriedades do líquido e substituindo (3.101, 3.102, 3.103, e 3.104), simplificando e reordenando (3.104), chega-se finalmente à expressão de Schwarz

$$\left[\frac{S^*}{\operatorname{erfc}(\phi)} - \frac{1}{M + \operatorname{erf}(\phi)} \right] \exp(-\phi^2) + L_f^* \cdot \phi \cdot \sqrt{\pi} = 0 \quad (3.105)$$

Com a Equação (3.105), pode-se determinar o valor da constante de solidificação ϕ , para cada molde e metal líquido e simular as curvas de resfriamento em condições de produção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A medição da evolução térmica da solidificação direcional (Fredriksson, 1991; Fu et al., 2001), para baixas e médias taxas de extração de calor, foi realizada diretamente por termopares tipo K, inseridos no metal e no molde.

4.1. Sistema de Aquisição de Dados

Para configurar e calibrar o sistema de medidas de temperatura utilizou-se alumínio líquido de pureza comercial (99,9 % em peso). Os dados de temperatura foram adquiridos por termopares ligados a um conversor analógico/digital, de 12 bits de resolução e 16 canais de entrada, gravados e processados pelo programa SAD, como ilustrado pelo esquema da Figura 4.1. (Zaro, 1992).

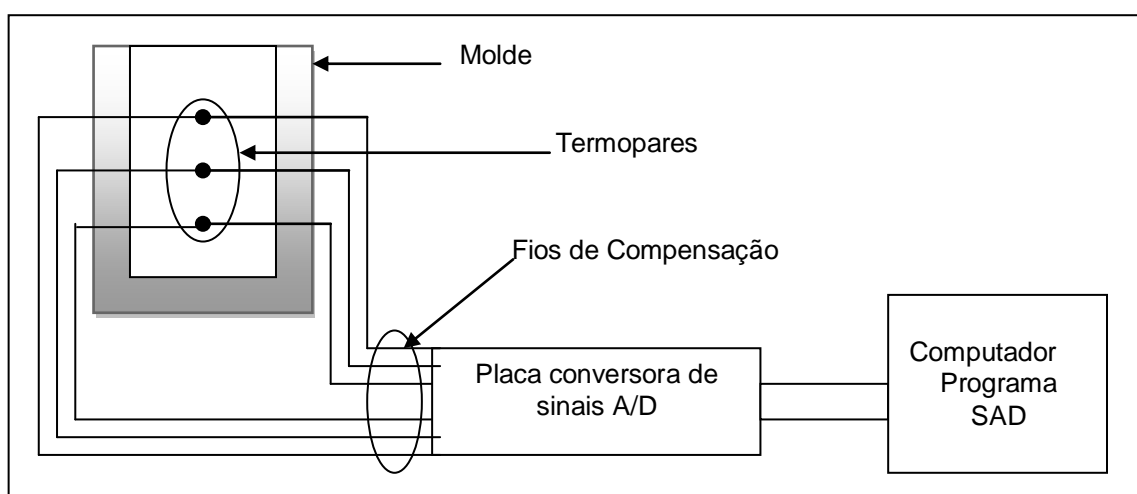


Figura 4.1. Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados utilizado neste trabalho. O sistema composto por um molde instrumentado com termopares ligados a uma placa conversora de sinal analógico digital e um microcomputador.

4.2. Configuração dos Termopares

A configuração do sistema de aquisição de dados (temperatura x tempo) em um trabalho experimental envolvendo taxas variadas de solidificação assume papel decisivo na quantificação dos resultados. O desempenho de um sistema com um ou vários termopares depende do tempo de resposta de cada um deles, frente aos gradientes térmicos envolvidos no experimento. Estabelecer a resolução e a sensibilidade do sistema frente ao que se deseja mensurar é fundamental para a confiabilidade dos resultados (Hashemian et al., 1990).

Para avaliar o tempo de resposta dos termopares, em função do diâmetro do fio e do tipo de revestimento, instrumentou-se um copo comercial de análise térmica (shell molding) com quatro termopares chromel-alumel, do tipo K, em contato direto com o metal, posicionados num mesmo plano horizontal a 19 mm da superfície livre. Foram usados dois termopares sem revestimento (s/r) o TP1 e o TP3, sendo o TP1 com diâmetro do fio de 0,254 mm e o TP3 com diâmetro do fio de 0,500 mm, um termopar, TP4, com diâmetro do fio de 0,500 mm, completamente revestido (r) com tubo de quartzo com diâmetro externo de 2,4 mm e um termopar, TP2, semi-revestido (/r), com a junta quente em contato direto com o metal líquido. A Figura 4.2 mostra o sistema utilizado e, na Tabela 4.1 estão representadas, esquematicamente, as quatro configurações usadas na determinação do tempo de resposta dos termopares.

O Alumínio (99,9 %) foi fundido, em cadinho de grafite de alta pureza e vazado a uma temperatura de 780 °C no shell molde, a temperatura ambiente, mostrado na figura 4.2. Os dados da evolução da temperatura no tempo foram tomados a uma taxa de amostragem de 60 pontos por segundo.

Na Figura 4.3 estão representados, com detalhes, os perfis térmicos das isócronas em um transiente de temperatura das quatro configurações adotadas no experimento.

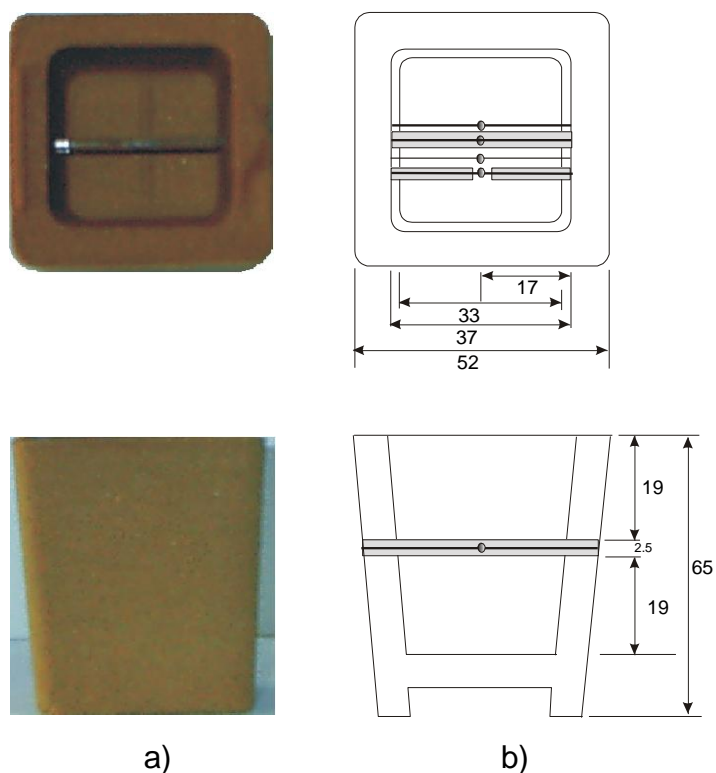


Figura 4.2. Copo de análise térmica em (a) fotografia do copo de análise térmica em areia Shell. Em (b) Desenho esquemático com o dimensionamento e posição dos termopares. As dimensões estão todas em milímetros.

Tabela 4.1. Características físicas dos termopares chromel-alumel.

Termopar	Diâmetro do fio [mm]	Diâmetro do tubo de quartzo [mm]	Representação
TP1 Sem revestimento (s/r)	0,254		
TP2 Semi-revestido com quartzo (/r)	0,5	Di=1,0 De=2,4	
TP3 Sem revestimento (s/r)	0,5		
TP4 Revestido com quartzo (r)	0,5	Di=1,0 De=2,4	

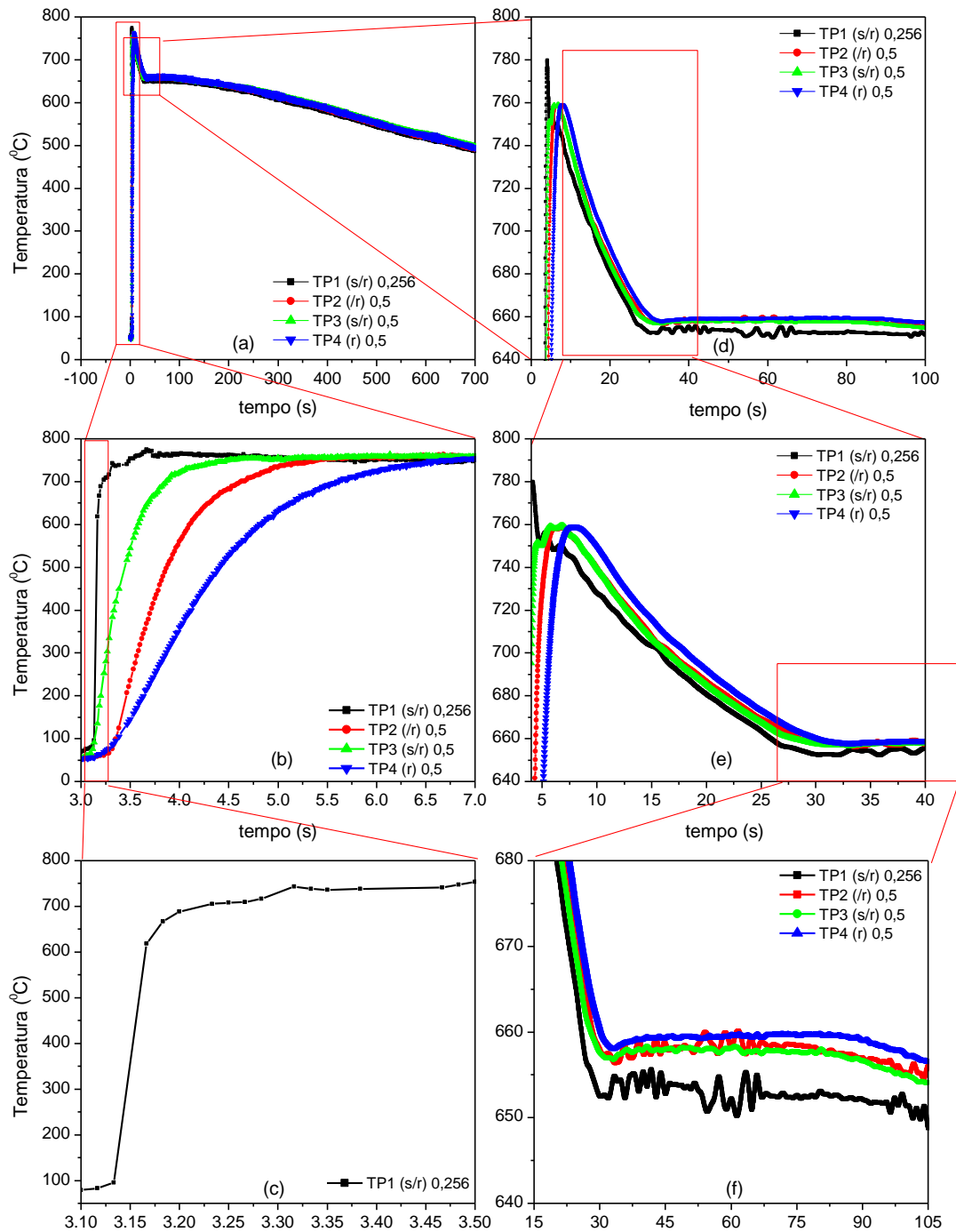


Figura 4.3. Curvas de aquecimento e resfriamento, mostrando o desempenho de termopares de diversas formas, obtidos em copo de “shell molding” comercial de análise térmica.


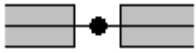


O tempo de resposta t foi determinado com as dados das curvas de resfriamento mostradas na Figura 4.3 (b) e a equação (4.1).

$$-\frac{t}{\tau} = \ln \left(\frac{T - T_a}{T_0 - T_a} \right) \quad (4.1)$$

onde τ é a constante de tempo, T é a temperatura final do termopar, T_a é a temperatura do meio e T_0 é a temperatura inicial. No método utilizado a constante de tempo τ é descrita como o tempo necessário para que a temperatura alcance 63 % do valor final (Ripple et al.,1994; Burns et al.,2007; Carpenter et al.,1997; Jorge et al., 2003).

Na Tabela 4.2 estão indicados os valores do tempo de resposta em função da geometria para cada termopar ensaiado.

Tabela 4.2. Valores do tempo de resposta em função da geometria do termopar.

Termopar	Diâmetro do fio [mm]	Representação esquemática	Tempo de resposta [s]
TP1 Sem revestimento (s/r)	0,254		0,80
TP2 Semi-revestido com quartzo (/r)	0,500		1,12
TP3 Sem revestimento (s/r)	0,500		0,87
TP4 Revestido com quartzo (r)	0,500		1,46

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.2, percebe-se que o tempo de resposta do termopar com diâmetro menor (0,254 mm) sem revestimento é aproximadamente 1,1 vez mais rápido do que o termopar com diâmetro maior (o dobro = 0,5 mm) sem revestimento, aproximadamente 1,8 vezes mais rápido do que o termopar com diâmetro de 0,5 mm revestido com quartzo e 1,4 vezes menor do que o tempo de resposta do termopar com diâmetro de 0,5 mm semi-revestido Além

disso, observa-se que o tempo de resposta para termopares com o mesmo diâmetro (0,5mm) depende do revestimento.

O tempo de resposta em função da posição, do diâmetro do fio e do tipo de revestimento, de termopares inseridos em um molde cerâmico, foi avaliado em quatro termopares chromel-alumel, do tipo K. O posicionamento dos termopares no molde pode ser observado na Figura 4.4.

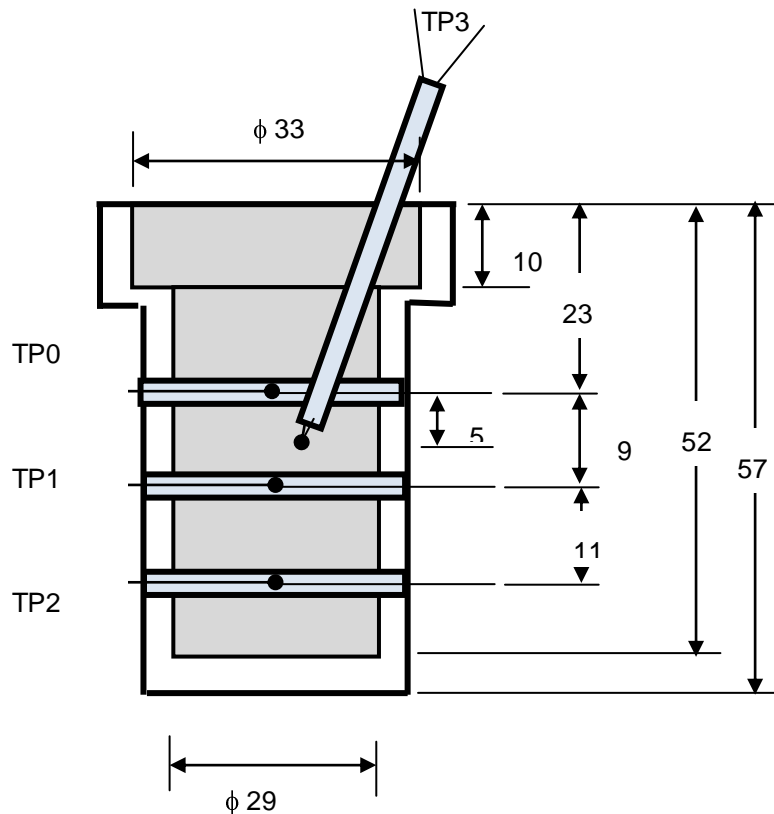


Figura 4.4. Desenho esquemático com o dimensionamento e posição dos termopares na casca cerâmica. Os termopares **TP0**, **TP1** e **TP2** estão revestidos com quartzo, enquanto o **TP3** está sem revestimento. As dimensões estão todas em milímetros.

Na Figura 4.5, mostra-se quatro curvas de resfriamento obtidas por termopares Tipo K, colocados em diferentes posições de uma amostra de alumínio puro, 99,75 % em peso, solidificado em um molde cerâmico aquecido a 550 °C, sem choque térmico. Os termopares TP0, TP1 e TP2, com diâmetro do fio de 0,5 mm, encapsulados com tubo de quartzo de diâmetro externo 2,4 mm e diâmetro interno 1,2 mm, foram colocados a 10 mm, 20 mm e 30 mm da superfície superior. O Termopar TP3, com diâmetro do fio de 0,254 mm e ponta quente sem revestimento,

foi colocado a 22 mm da superfície superior. Os termopares TP0, TP1, TP2 e TP3 estavam à temperatura de 540 °C, 544 °C, 539 °C e 543 °C, respectivamente, imediatamente antes do vazamento do alumínio líquido a 720 °C.

A amostra cilíndrica obtida, com diâmetro de 29 mm por um comprimento de 42 mm, foi seccionada ao meio, longitudinalmente, lixada e atacada com água régia fluorada para revelar a macroestrutura. A macroestrutura resultante, inserida na Figura 4.5 composta por grãos equiaxiais grosseiros, típico de baixas taxas de resfriamento, mostra a posição dos termopares no banho metálico.

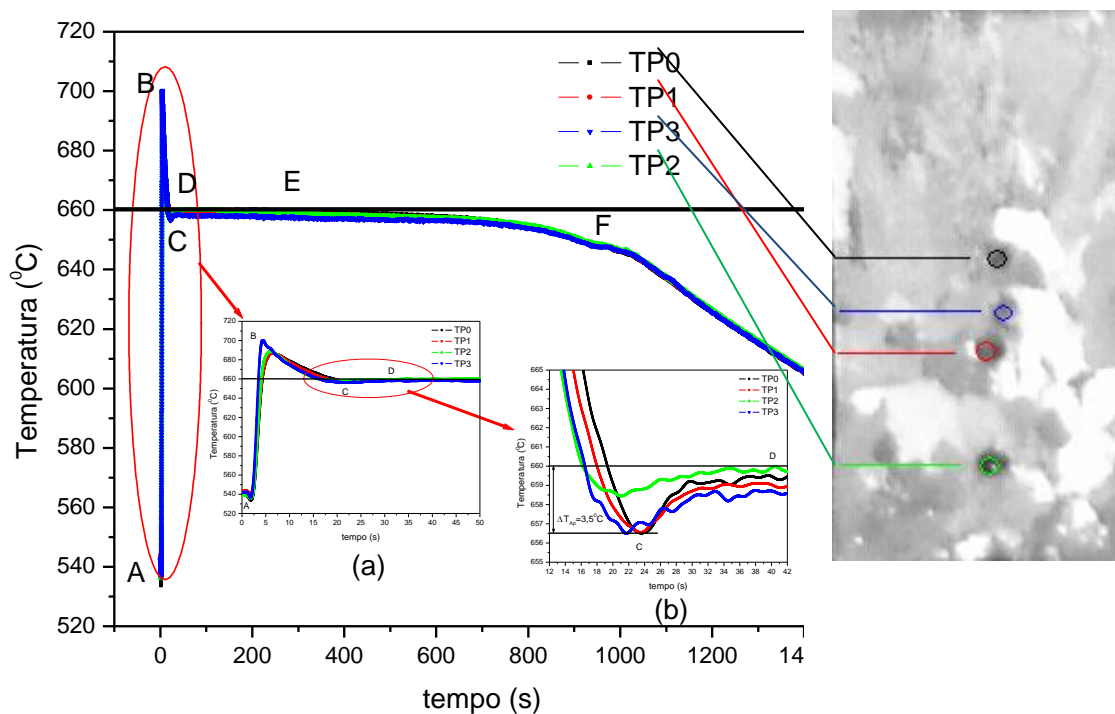


Figura 4.5. Curva de resfriamento de uma amostra de alumínio puro solidificado em molde cerâmico sem choque térmico, com taxa de resfriamento de 2,1 °C/s. A macroestrutura, inserida no lado superior direito, composta por grãos equiaxiais grosseiros, típico de baixas taxas de resfriamento, mostra a posição dos termopares no banho metálico. No canto inferior direito pode-se ver a extensão, em detalhe, da zona de superesfriamento e a recalescência.

Analisando a Figura 4.5 observa-se que a inclinação da curva de resfriamento entre os pontos B e C é mais acentuada que a inclinação após o ponto E. A parte mais inclinada é a de maior calor específico, está relacionada à capacidade térmica

do líquido. O ponto B indica a extensão do superesfriamento térmico do líquido. Quando a temperatura do alumínio líquido atinge o ponto B, tem início à nucleação, liberando calor latente que faz com que a temperatura do metal próximo à ponta do termopar aumente (recalescência) até atingir a temperatura de equilíbrio sólido/líquido do material. O patamar de temperatura entre os pontos C e D está dentro do erro experimental aceitável para a temperatura de solidificação do alumínio que é de 660°C . No ponto D, pode-se notar uma ligeira mudança na inclinação da curva, atribuída a frente sólida, que, evoluindo das paredes do molde para o centro, atinge a ponta do termopar. A partir do ponto E, todo o material já está solidificado. A Figura 4.5 (a) mostra detalhe da região do superesfriamento e da recalescência.

A figura 4.6, mostra em detalhe a região A B da Figura 4.5 adotado para determinar o tempo de resposta de cada termopar. Os valores encontrados estão indicados na Tabela 4.3.

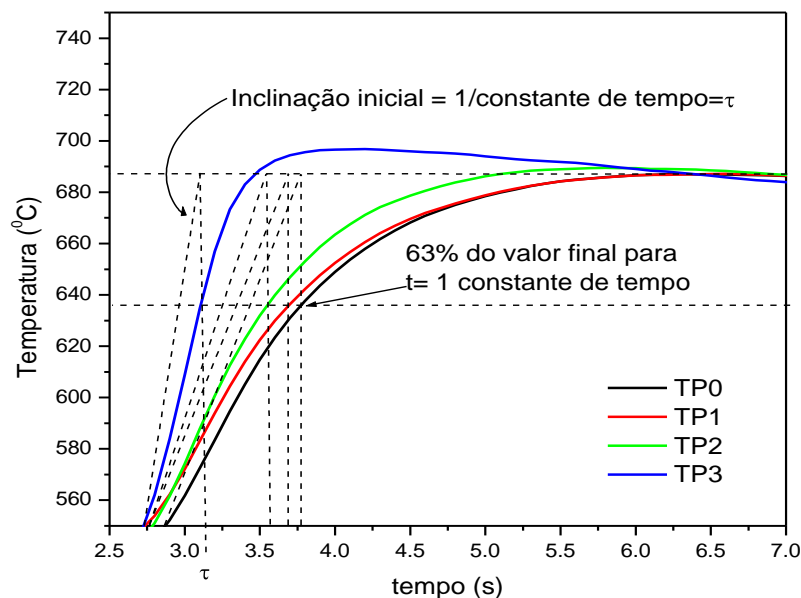






Figura 4.6. Curvas de aquecimento evidenciando o tempo de resposta dos termopares.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.3 para cada termopar utilizado, percebe-se que o tempo de resposta do termopar, TP3, com diâmetro de

0,254, sem revestimento, é aproximadamente 2,4 vezes mais rápido do que o termopar, TP0, com diâmetro de 0,5 mm, revestido com quartzo, quase na mesma posição. Fazendo uma comparação dos termopares com diâmetro de 0,5 mm revestidos com quartzo, em diferentes posições, observa-se que o tempo de resposta apresenta pequena variação.

Tabela 4.3. Tempo de resposta em função da posição para termopares tipo K.

Termopar	Diâmetro do fio [mm]	Posição relativa a superfície [mm]	Representação esquemática	Tempo de resposta [s]
TP0 Revestido com quartzo (r)	0,5	13		0,92
TP1 Revestido com quartzo (r)	0,5	22		0,93
TP2 Revestido com quartzo (r)	0,5	33		0,81
TP3 Sem Revestimento (sr)	0,254	15		0,38

4.3. Sistema para Solidificação por Choque Térmico

Sistema A

O sistema A de solidificação vertical descendente foi projetado e construído de forma a direcionar o fluxo de calor através de uma barra metálica que é inserida verticalmente no banho, técnica do “dedo frio”. Após o metal líquido se encontrar em equilíbrio térmico, dentro de um forno, uma barra de alumínio (na temperatura ambiente), ou dedo frio, é direcionada por um mecanismo para entrar em contato com o banho pela parte superior. A barra extrai calor do líquido em função da diferença de temperatura entre a massa líquida e a massa sólida, pelo contato entre a superfície do banho e da barra. Este contato simula a situação do metal líquido com as paredes de um molde. A frente sólida avança na mesma direção da ação da

gravidade e, portanto tende a se afastar da barra de alumínio. Para minimizar este efeito foi feita uma rosca na ponta da barra.

Observa-se na Figura 4.7, (que representa o sistema A) o posicionamento dos termopares, três dentro do banho e um junto à superfície do dedo frio. Os termopares ligados ao sistema de aquisição e processamento de dados (descrito no item 4.1.1) coletam informações sobre a variação da temperatura em função do tempo.

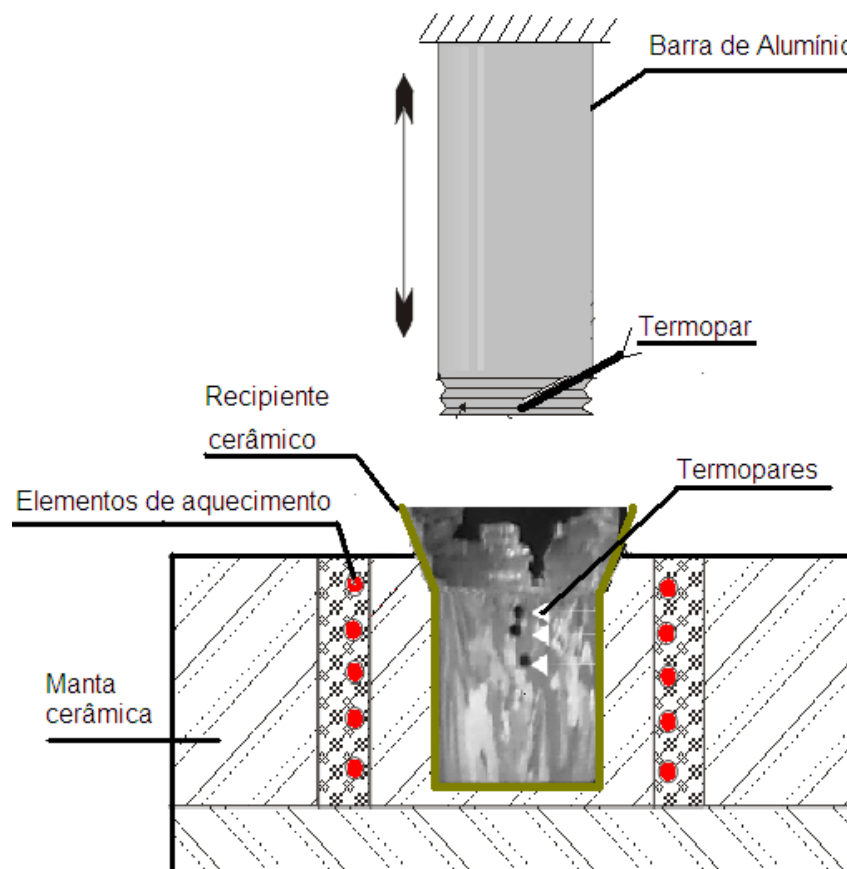


Figura 4.7. Sistema A de solidificação vertical descendente, com extração de calor por uma barra metálica de alumínio, técnica do “dedo frio”. No interior do recipiente cerâmico observa-se a macrografia de um lingote de alumínio, solidificado no sistema, evidenciando a direcionalidade dos grãos e a posição dos termopares.

Na mesma figura é mostrado através de uma imagem metalográfica a direcionalidade da macroestrutura do lingote e o posicionamento dos termopares no lingote. O recipiente cerâmico é posicionado dentro de um forno tubular, mostrado na Figura 4.8, utilizado para garantir que toda extração de calor se dê

unidirecionalmente, mantendo as paredes do molde cerâmico aquecidas durante o experimento.

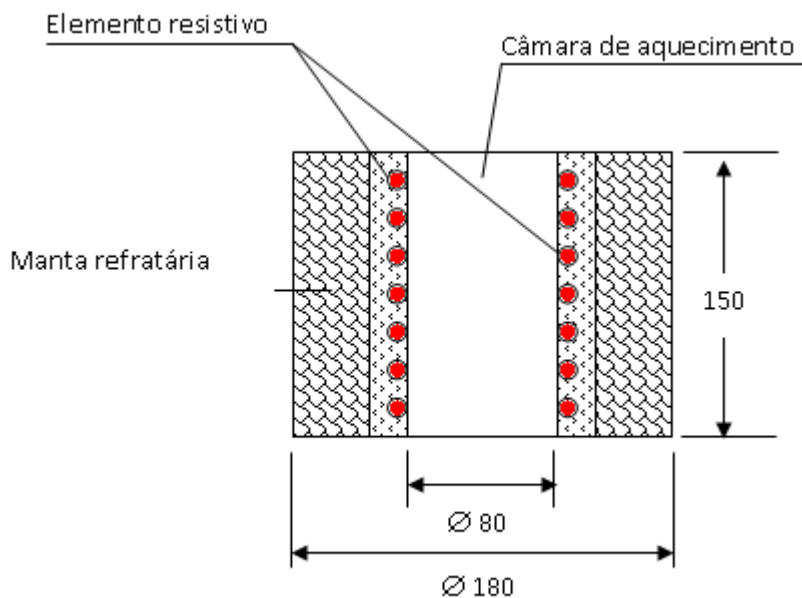


Figura 4.8. Desenho esquemático do forno elétrico tubular o controle de temperatura garante uma variação máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$. As dimensões estão todas em milímetros.

Sistema B

Com base nos resultados obtidos no sistema A foram feitas algumas modificações que originaram o sistema B. Neste sistema foi utilizada uma barra de alumínio com as paredes laterais isoladas com manta refratária, esquematizada na Figura 4.9 e com comprimento suficiente para garantir dimensão semi-infinita em relação ao recipiente cerâmico. Quatro termopares colocados estrategicamente instrumentam o dedo frio (barra de alumínio) para garantir o controle dos dados sobre a variação da temperatura durante os experimentos. O termopar TP7 foi posicionado a 1 mm da superfície da barra de alumínio, entrando quase em contato com o banho durante o experimento. O recipiente cerâmico (Figura 4.10) de silicato de zircônio foi construído com a mesma tecnologia empregada para obtenção de moldes no processo de microfusão. Em (b) desenho esquemático do recipiente cerâmico indicando a posição dos termopares (TP0, TP1, TP2, TP3, TP4, TP5 e TP6), sendo alguns deles encapsulados com tubo de quartzo, a bacia (1) para

vazamento do metal líquido, (2) o alojamento do dedo frio para solidificação descendente, (3) corpo de prova principal e (4) o alojamento da barra metálica para solidificação ascendente.

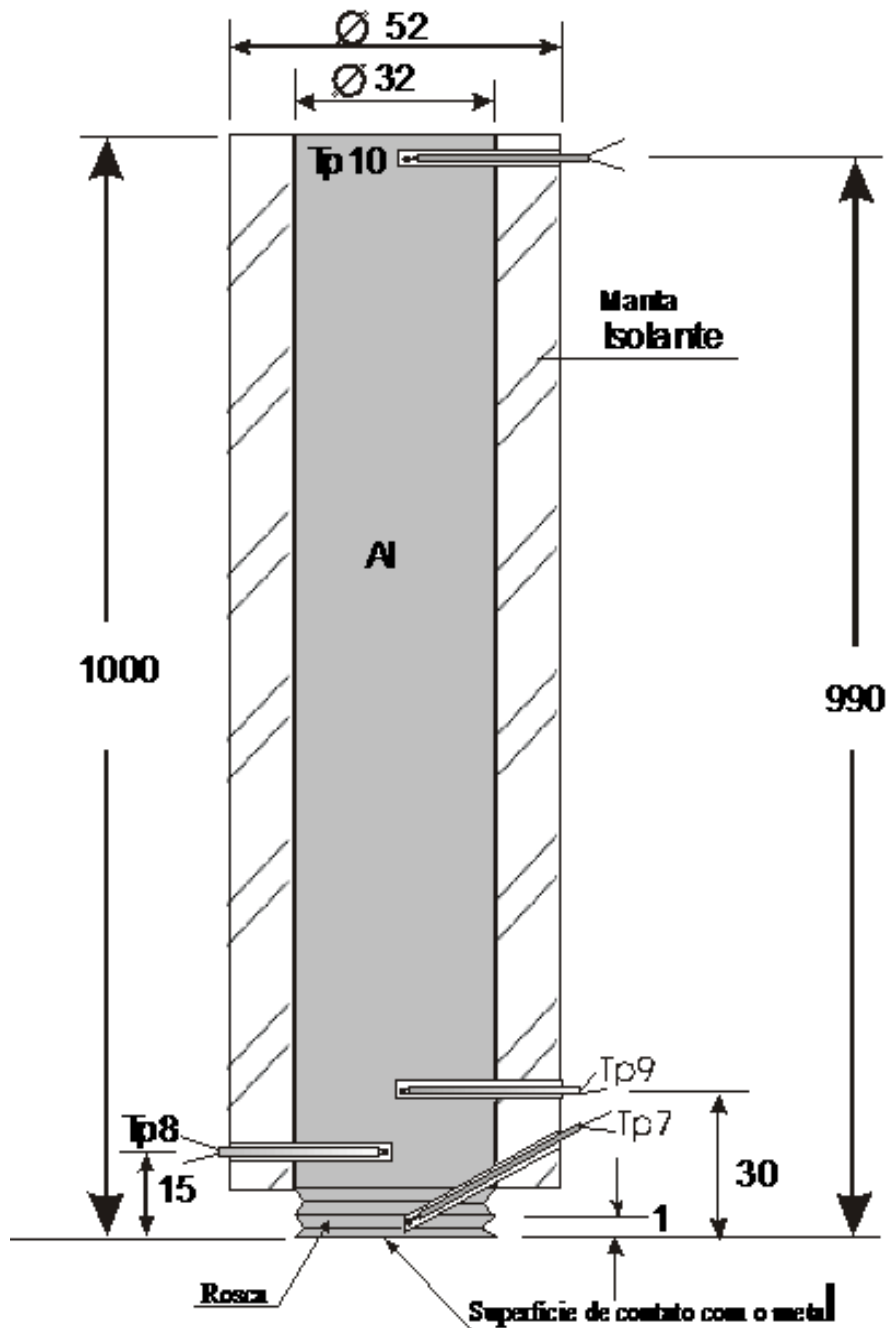


Figura 4.9. Desenho esquemático da barra metálica, “dedo frio”, evidenciando as dimensões principais e as posições dos termopares. As dimensões estão todas em milímetros.

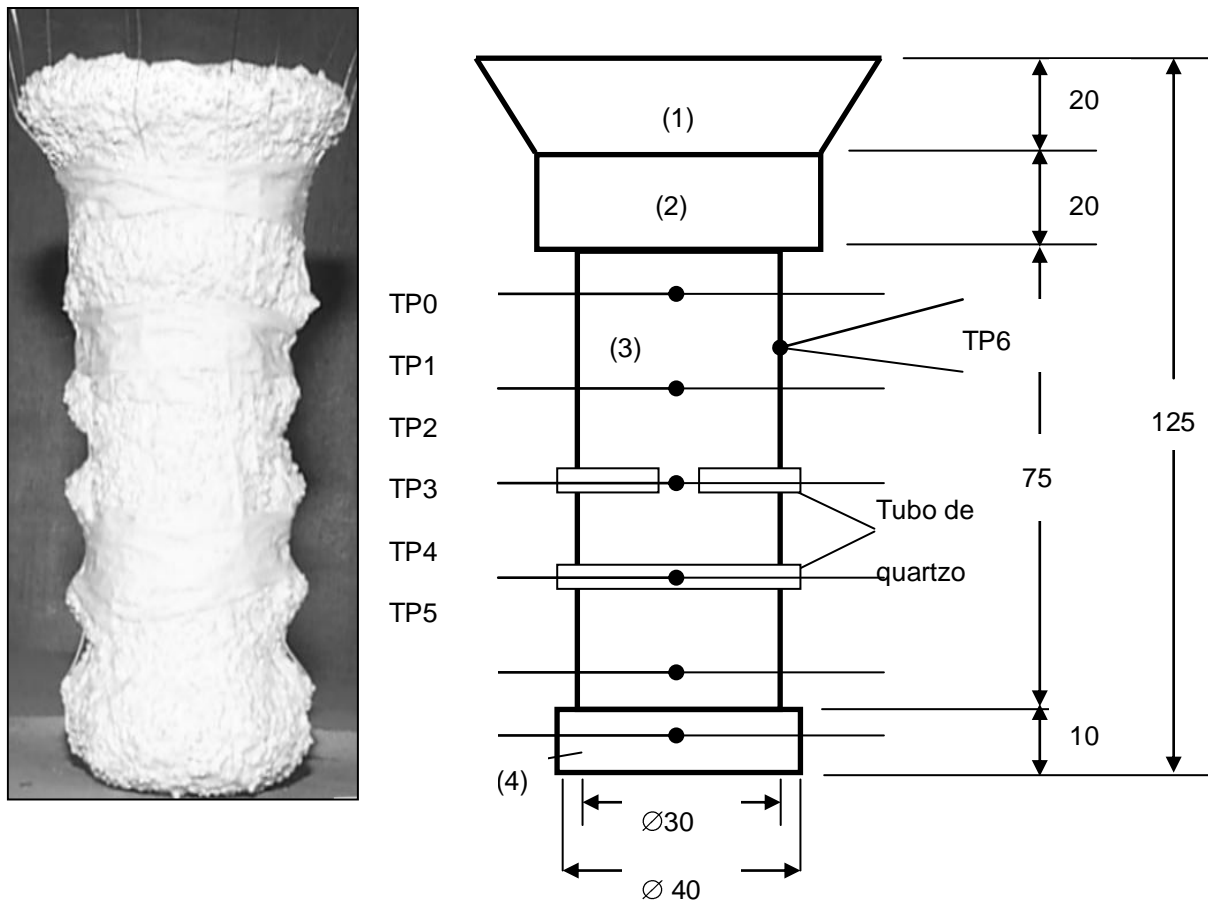


Figura 4.10. (a) Geometria do recipiente cerâmico de silicato de zircônio. (b) Desenho esquemático do recipiente cerâmico evidenciando as posições dos termopares e suas partes principais, **(1)** bacia de vazamento, **(2)** alojamento da barra metálica, técnica do dedo frio, para solidificação descendente com resfriamento superior, **(3)** corpo de prova principal e **(4)** alojamento da barra metálica, para solidificação ascendente com resfriamento pela parte inferior. As dimensões estão todas em milímetros.

4.4. Procedimento Experimental

O alumínio fundido em cadinho de grafite de alta pureza foi vazado em um recipiente cerâmico pré-aquecido ($T \approx T_f$). O recipiente posicionado no interior do forno tubular resistivo foi construído com as paredes laterais e o fundo convenientemente isolado, para minimizar perdas de calor durante o resfriamento do metal (Figura 4.11). O forno tubular foi desligado logo que o sistema entrou em regime (temperatura homogênea). Para garantir o registro de todo o evento, o

sistema de aquisição de dados foi ligado trinta segundos antes do início do vazamento.

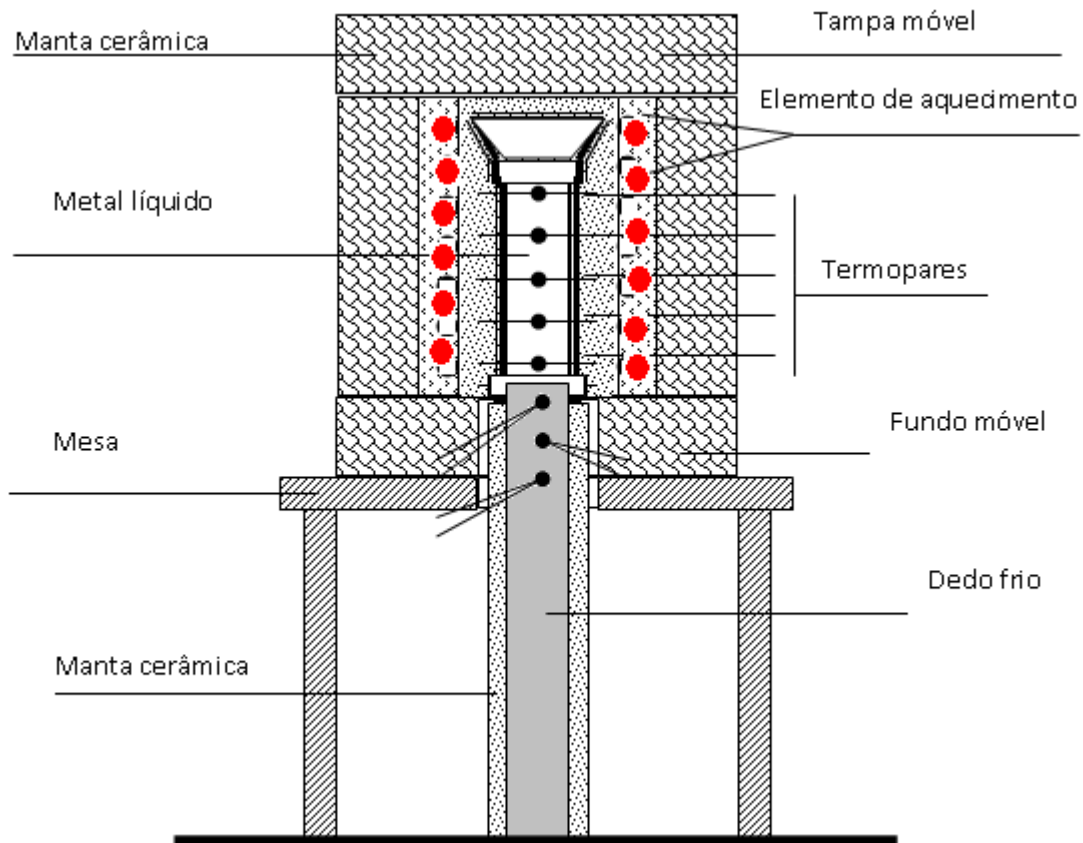


Figura 4.11. Desenho esquemático do sistema utilizado para técnica de solidificação vertical ascendente com vazamento.

A técnica do “Dedo frio” baseia-se na retirada unilateral de calor tendo como consequência a solidificação unidirecional. No sistema para solidificação desenvolvido, o dedo frio é inserido na base da casca cerâmica, quando o metal atinge o equilíbrio termodinâmico. O forno tubular foi desligado antes de receber o metal líquido e ligado logo após o vazamento e mantido até toda a massa atingir uma temperatura uniforme.

Após o forno ser desligado e o sistema de aquisição de dados ligado, a barra metálica de alumínio isolada, na temperatura ambiente, foi introduzida no alumínio líquido pela parte superior do recipiente cerâmico. Assim, se processará uma solidificação unidirecional vertical descendente. A turbulência, normalmente

associada ao vazamento do metal líquido, é totalmente suprimida por este procedimento. A Figura 4.12(a) mostra o desenho esquemático do sistema experimental idealizado para obter solidificação unidirecional vertical descendente. Em (b), fotografia do sistema metal/molde, indicando as posições dos termopares, utilizado para obtenção das curvas de resfriamento, pela técnica do dedo frio, apresentadas neste trabalho.

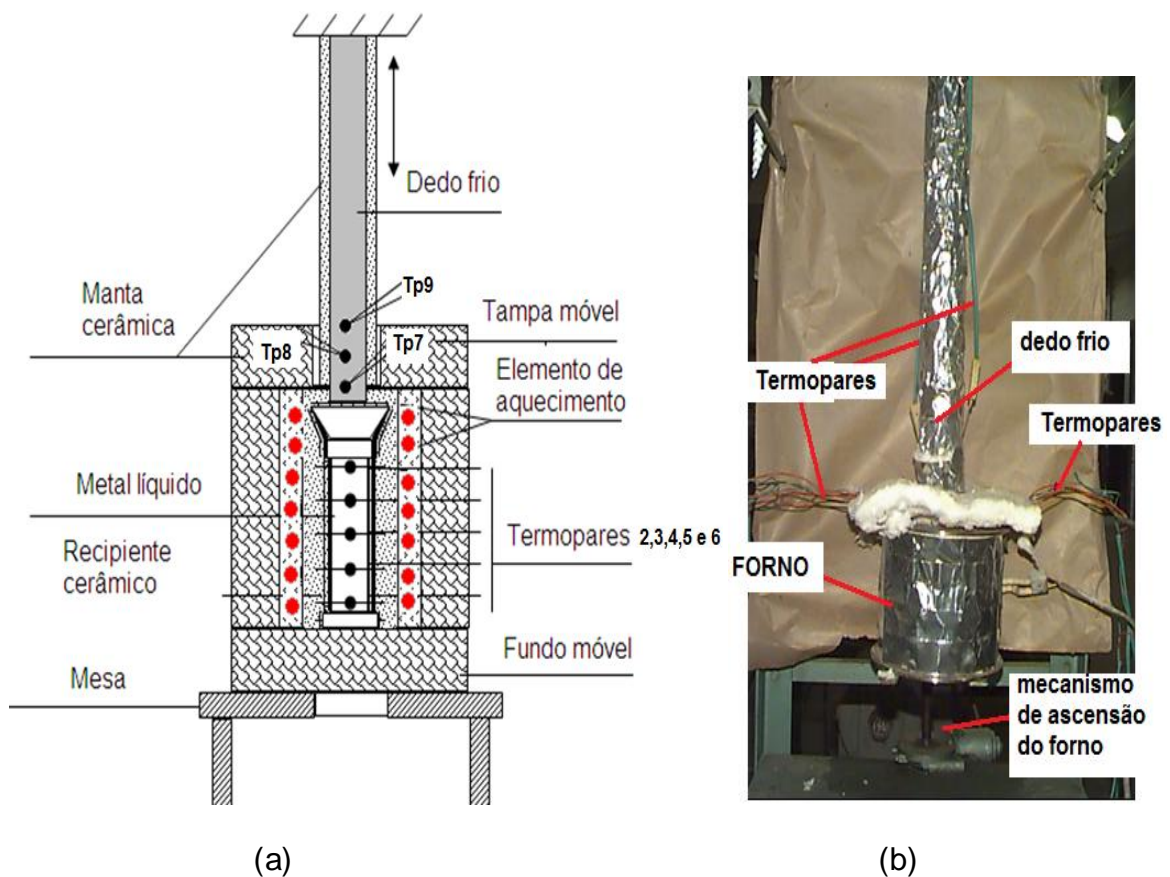


Figura 4.12. (a) Representação esquemática do sistema metal/molde, indicando as posições dos termopares, a ser utilizado para obtenção das curvas de resfriamento pela técnica do dedo frio com solidificação descendente sem vazamento. Em (b), fotografia do sistema metal/molde, indicando as posições dos termopares.

Os lingotes cilíndricos do alumínio utilizado nos experimentos foram cortados longitudinalmente, lixados e polidos mecanicamente. Subseqüentemente foram atacadas com uma solução ácida (45 ml HCl, 15 ml HNO₃ e 15 ml HF em 25 ml H₂O), para revelar a morfologia dos grãos da estrutura bruta de fusão.

4.5. Modelo de Schwarz Modificado

O Modelo de Schwarz Modificado é um modelo analítico que leva em consideração o superesfriamento, o superaquecimento e a nucleação de fase. O modelo proposto se diferencia do clássico modelo de Schwarz por considerar a nucleação metaestável, separando o processo de solidificação em dois estágios independentes. No primeiro estágio o metal líquido superaquecido é posto em contato com um metal sólido a uma temperatura inferior. O metal líquido superaquecido é resfriado até uma temperatura de interface menor do que a temperatura inicial. No segundo estágio acontece a nucleação e o crescimento do sólido.

Para desenvolver o modelo proposto, foram feitas algumas considerações de caráter físico:

- O fluxo de calor é unidirecional;
- A resistência térmica ao fluxo de calor é desprezível, isto é, o contato na interface metal/molde é perfeito e, portanto, o coeficiente de transmissão de calor tende ao infinito.
- A frente de solidificação é considerada macroscopicamente plana;
- As propriedades físicas do metal e do molde são invariáveis com a temperatura;
- O metal e o molde comportam-se como elementos semi-infinitos;
- A temperatura de interface molde/metal líquido, sólido permanece constante (T_i', T_i) ;
- A nucleação não é instantânea;
- O fluxo de massa é desprezível.

4.5.1. Geração do Superesfriamento

É comum, na prática, discutir a solidificação dos metais em condições de equilíbrio termodinâmico. Isto é aceitável somente em exposições técnicas, pois não representa com fidelidade o fenômeno da solidificação já que em condições reais, o superesfriamento está sempre presente. O superesfriamento pode ser gerado por duas causas diferentes: natural ou constitucional. O superesfriamento natural ocorre por que a temperatura do líquido cai continuamente pela troca de calor entre o líquido e o molde que o contém. A intensidade da troca produz no líquido uma taxa de resfriamento que pode variar de modo bastante considerável, de acordo com as propriedades dos materiais em contato. Assim, um molde com baixa capacidade de extração de calor, induzirá taxas de resfriamento muito pequenas que produzirão no líquido superesfriado, gradientes, também, muito pequenos. O superesfriamento constitucional é causado pela precipitação de soluções sólidas.

4.5.2. Análise Térmica

A solução matemática deste problema é do tipo:

$$T_{n(x,t)} = A_n + B_n \cdot \text{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{a_n \cdot t}}\right) \quad (4.2)$$

e, que por se tratar de transferência de calor em regime transitório, deve obedecer à equação de Fourier:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

onde $a = \frac{k}{c_p \rho}$ é a difusividade térmica. Está associada a propagação de calor no meio.

Quanto maior, mais rápida a propagação de calor. O fluxo de calor por unidade de área é representado pela equação de Fourier:

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.4)$$

onde k é a condutividade térmica. Expressa uma propriedade física da substância e caracteriza sua capacidade para conduzir o calor.

Na figura 4.13 estão ilustradas as coordenadas de um sistema metal líquido/molde.

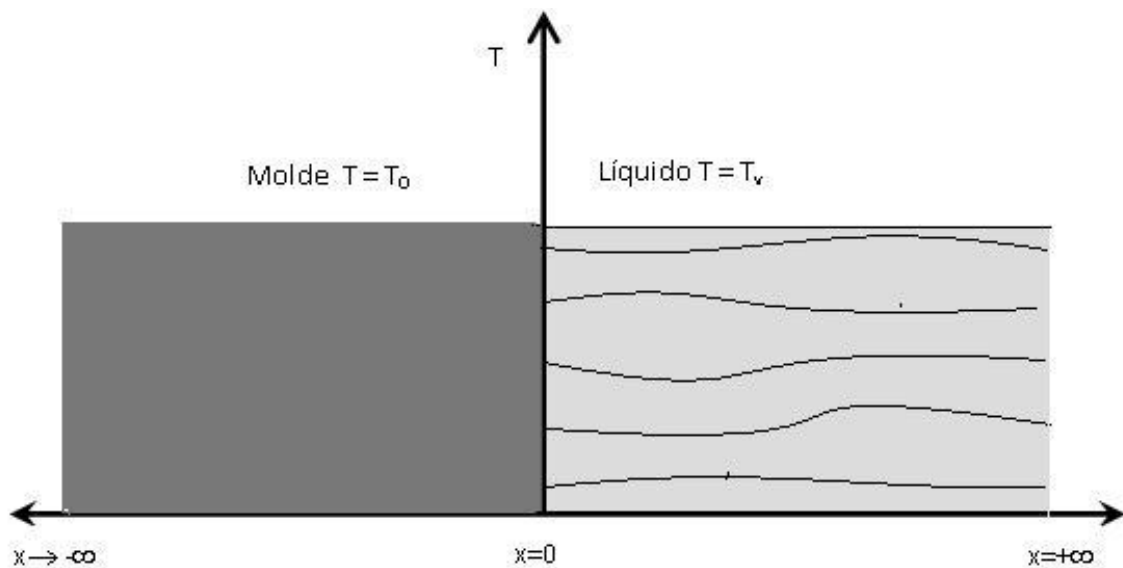


Figura 4.13. Coordenadas de um sistema metal/molde.

Associando-se ao sistema metal líquido/molde conforme ilustrado pela Figura 4.13 um sistema de coordenadas lineares, tal que quando:

$x < 0$ representa o molde

$x = 0$ representa a interface metal líquido/molde

$x > 0$ representa o metal líquido

$x = \xi'$ representa a interface líquido superesfriado/líquido superaquecido

$0 < x < \xi'$ representa o metal líquido superesfriado

$x > \xi'$ representa o metal líquido superaquecido

A Equação (4.2) pode ser solucionada, depois de estabelecidas as seguintes condições de contorno, para índice 1-molde, 2-metal e 3-líquido.

Para $t = 0$

$$x \leq 0 \quad \rightarrow \quad T_1 = T_0 \quad (4.5)$$

$$x > 0 \quad \rightarrow \quad T'_3 = T_v \quad (4.6)$$

Para $t > 0$

$$x \rightarrow -\infty \quad \rightarrow \quad T_1 = T_0 \quad (4.7)$$

$$x \rightarrow \infty \quad \rightarrow \quad T'_3 = T_v \quad (4.8)$$

$$x = 0 \quad \rightarrow \quad T_1 = T_2 = T'_i = \text{constante} \quad (4.9)$$

$$x = \xi' \quad \rightarrow \quad T_2 = T'_3 = T_f = \text{constante} \quad (4.10)$$

O encontro de duas massas térmicas semi-infinitas a temperaturas diferentes caracteriza um choque térmico (ChT), tipo o que acontece em sistemas metal/molde, que estabelece uma interface por onde flui o calor. O resultado desta troca térmica faz com que a temperatura do líquido que estava na temperatura de vazamento (T_v),

mais alta que a temperatura do molde, normalmente à temperatura ambiente (T_0), seja reduzida para uma temperatura de interface metal líquido/molde igual a (T_i').

Na Figura 4.14 estão representados os gradientes térmicos e o superesfriamento máximo gerado pelo choque térmico provocado pelo encontro das duas massas térmicas semi-infinitas que faz reduzir a temperatura do metal líquido de T_v para $T_i' < T_f$ sem que ocorra a nucleação.

A solução do problema pode ser alcançada aplicando as condições de contorno de (4.5 a 4.10) na solução geral (4.2) considerando cada um dos domínios do sistema separado:

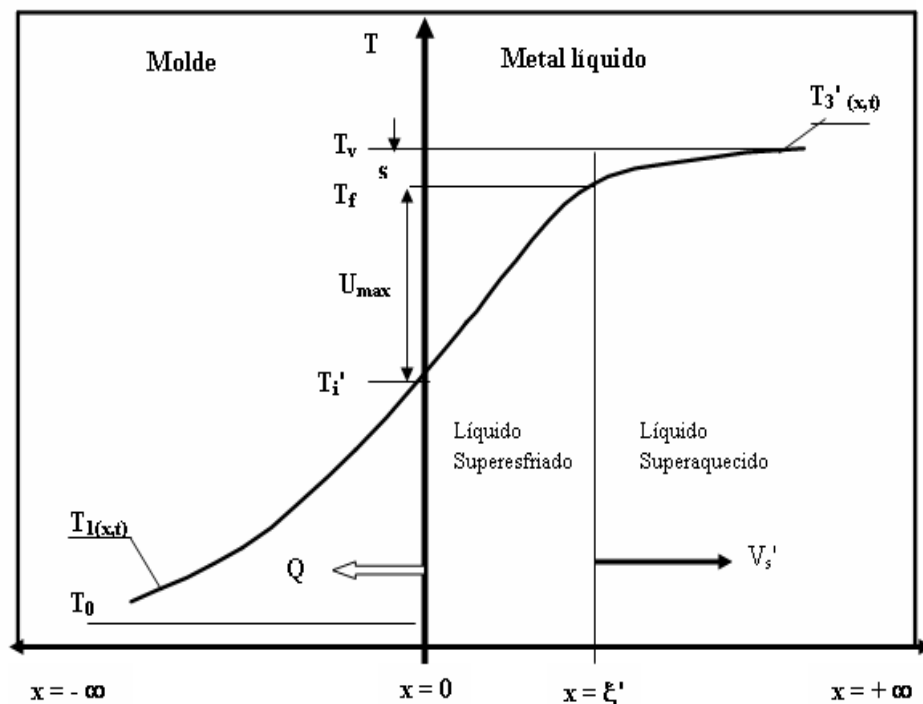


Figura 4.14. Gradientes e superesfriamentos térmicos provocados pela extração de calor do metal líquido pelo molde, por choque térmico, antes de ter início a nucleação.

4.5.3. Distribuição de Temperatura

a) No Molde

Quando $x = -\infty$, pode se escrever que;

$$T_{1(-\infty,t)} = T_0 = A_1 + B_1 \cdot \text{erf}(-\infty) = A_1 - B_1 \therefore T_0 = A_1 - B_1 \quad (4.11)$$

Aplicando a condição de contorno (4.9), e considerando que a temperatura de interface (T_i') metal líquido/molde seja modificada para $T_i' = T_3'$, na solução geral (4.2) obtém-se, no molde, quando $x = 0$;

$$T_{1(0,t)} = T_i' = A_1 + B_1 \cdot \text{erf}(0) = A_1 \therefore T_i' = A_1 \quad (4.12)$$

Combinando (4.11) com (4.12) resulta que:

$$B_1 = T_i' - T_0 \quad (4.13)$$

o que permite descrever o campo de temperatura no molde como sendo gerado pela equação:

$$T_{1(x,t)} = T_i' - (T_i' - T_0) \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1 t}}\right) \quad (4.14)$$

b) No Metal Líquido

Para o domínio do metal líquido, quando $x = 0$;

$$T'_{3(0,t)} = T'_i = A_3 + B_3 \cdot \text{erf}(0) = A_3 \therefore T'_i = A_3 \quad (4.15)$$

Comparando as equações (4.12 e 4.15) resulta que:

$$T'_i = A_1 = A_3 \quad (4.16)$$

Ainda, no metal líquido, quando $x = \infty$;

$$T'_{3(\infty,t)} = T_v = T'_i + B_3 \cdot \text{erf}(\infty) = T'_i + B_3 \therefore B_3 = T_v - T'_i \quad (4.17)$$

Introduzindo as igualdades (4.15 e 4.17) na equação geral (4.2) resulta uma equação matemática que descreve o campo térmico do metal líquido como sendo

$$T'_{3(x,t)} = T'_i + (T_v - T'_i) \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_3 t}}\right) \quad (4.18)$$

4.5.4. Temperatura de Interface T'_i

Para se determinar o valor da temperatura de interface T'_i é necessário que se faça um balanço de calor na interface metal líquido/molde sólido.

$$\kappa_1 \cdot \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_3 \cdot \frac{\partial T_3}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (4.19)$$

Derivando parcialmente a equação geral (4.2) em relação a x, resulta:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{B}{\sqrt{\pi \cdot a \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot a \cdot t}\right) \quad (4.20)$$

Inserindo a relação (4.20) na equação do balanço de calor (4.19), tem-se:

$$k_1 \frac{B}{\sqrt{\pi \cdot a \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot a \cdot t}\right) = k_3 \frac{B}{\sqrt{\pi \cdot a \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 \cdot a \cdot t}\right) \quad (4.21)$$

Simplificando,

$$\frac{\kappa_1 \cdot B_1}{\sqrt{\pi \cdot a_1 \cdot t}} = \frac{\kappa_3 \cdot B_3}{\sqrt{\pi \cdot a_3 \cdot t}} \quad (4.22)$$

Considerando:

$$\frac{\kappa_1}{\sqrt{a_1}} = b_1 \quad (4.23)$$

e

$$\frac{\kappa_3}{\sqrt{a_3}} = b_3 \quad (4.24)$$

Inserindo as igualdades (4.23 e 4.24) na equação (4.22), obtém-se:

$$b_1 \cdot B_1 = b_3 \cdot B_3 \quad (4.25)$$

Inserindo as equações (4.13 e 4.17) na equação (4.25) pode-se escrever que:

$$b_1 \cdot (T_i' - T_0) = b_3 \cdot (T_v - T_i') \quad (4.26)$$

Considerando;

$$\frac{b_3}{b_1} = M \quad (4.27)$$

Pode-se considerar M, como sendo uma constante do sistema metal líquido/molde. Aplicando a igualdade (4.27) em (4.26), e rearranjando temos:

$$(T_i' - T_0) = M \cdot (T_v - T_i') \quad (4.28)$$

Finalmente, pode-se escrever que:

$$T_i' = \frac{M \cdot T_v + T_0}{M + 1} \quad (4.29)$$

Pela Equação (4.29) vê-se que esta temperatura independe do tempo, o que está de acordo com as hipóteses de que meios semi-infinitos, em contato perfeito, a temperatura da interface não se altera durante o transcorrer do evento. A Figura 4.15

mostra o comportamento da Temperatura de interface metal líquido/molde em função da temperatura de vazamento, para alumínio vazado em diferentes moldes. Pode-se ver que a Temperatura de interface aumenta linearmente com o aumento do superaquecimento do metal líquido e do valor da constante metal/molde.

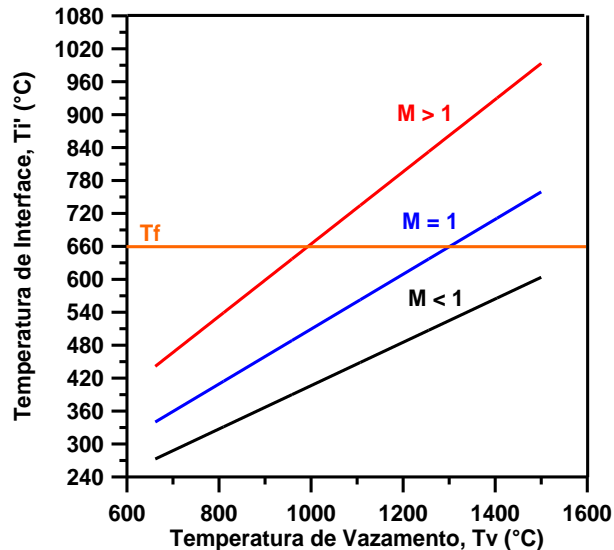


Figura 4.15. Comportamento da Temperatura de interface metal líquido/molde em função da temperatura de vazamento e da constante M do sistema metal líquido alumínio vazado em moldes diferentes.

4.5.5. Choque Térmico

Para facilitar o problema de transferência de calor interfacial, foi introduzido um conceito de choque térmico. Considera-se que um sistema sofreu choque térmico, quando a troca de calor entre o molde e o líquido provoca um superesfriamento térmico, pelo qual o líquido permanece por um tempo significativo (tempo de incubação, t_0), em temperaturas inferiores à de solidificação do metal puro ou da temperatura liquidus de uma liga, antes de nuclear.

A diferença entre T_v e T_i' pode ser definido como a intensidade do ChT.

$$CT \equiv T_v - T_i' \quad (4.30)$$

Dependendo da intensidade do ChT, a T_i' resultante pode ser menor, igual ou maior do que a temperatura de fusão (T_f) do metal. Se T_i' for menor do que a T_f do metal, o ChT resultante provocará um superesfriamento térmico no metal líquido, que será máximo ($U_{m\acute{a}x}$), na interface onde o metal líquido interage com o molde. Neste local, $x = 0$, $U_{m\acute{a}x}$ pode ser representado pela grandeza dada pela equação que segue:

$$U_{m\acute{a}x} = T_f - T_i' \quad (4.31)$$

ou, na forma adimensional, como:

$$U_{m\acute{a}x}^* = \frac{T_f - T_i'}{T_f - T_0} \quad (4.32)$$

Este superesfriamento é dinâmico, pois varia com a posição do observador dentro do metal e com o tempo através de uma expressão do tipo:

$$U_{(x,t)} = T_f - T_{3(x,t)}' \quad (4.33)$$

As estruturas resultantes serão do tipo colunar sobre grãos coquilhados junto a interface metal/molde.

Se, entretanto, a T_i' for igual ou maior que a T_f do metal, diz-se que a intensidade do choque térmico não foi suficiente para produzir superesfriamento e a interface líquido/sólido permanece em equilíbrio termodinâmico ou superaquecida, respectivamente, nestes casos não haverá solidificação pois a nucleação não poderá se desenvolver. Isto acontece normalmente quando o metal líquido é vazado com superaquecimento (S) elevado, em moldes com baixa extração de calor, constante metal/molde (M) maior do que 10, como por exemplo, de areia. A

solidificação, neste caso acontece de forma lenta, com gradientes térmicos nulos ou muito pequenos, fazendo com que toda a massa líquida penetre na zona superesfriada ao mesmo tempo, resultando numa estrutura equiaxial grosseira. A nucleação é randômica e a curva de resfriamento típica apresenta patamar de solidificação.

4.5.6. Determinação da Constante de Proporcionalidade (ϕ')

O resfriamento do metal líquido cria um perfil térmico, onde se define uma interface líquido superaquecido/líquido superesfriado, no ponto $x = \xi'$. Esta interface se desloca em função do tempo, com uma velocidade proporcional a uma constante ϕ' , que pode ser obtida a partir da seguinte condição de contorno:

Quando $x = \xi'$ a equação (4.18), pode ser escrita como:

$$T'_{3(\xi',t)} = T_f = T_i' + (T_v - T_i') \operatorname{erf}\left(\frac{\xi'}{2\sqrt{a_3 t}}\right) \quad (4.34)$$

e como todos os termos da equação (4.34) são constantes, pode-se escrever que:

$$\frac{\xi'}{2\sqrt{a_3 t}} = \phi' \quad (4.35)$$

ou que:

$$\xi' = 2\phi' \sqrt{a_3 t} \quad (4.36)$$

Introduzindo (4.35) na equação (4.34), resulta;

$$T_{3'(\xi',t)} = T_f = T_i' + (T_v - T_i') \cdot \text{erf}(\phi') \quad (4.37)$$

Reorganizando a equação (4.37), pode-se determinar o valor de ϕ' ,

$$\text{erf}(\phi') = \frac{T_f - T_i'}{T_v - T_i'} = \frac{U_{\text{máx.}}}{(T_v - T_f) + (T_f - T_i')} = \frac{U_{\text{máx.}}}{S + U_{\text{máx.}}} = \frac{1}{\frac{1}{U_{\text{máx.}}} + 1} \quad (4.38)$$

4.5.7. Determinação do Superesfriamento (U)

Para calcular o superesfriamento num ponto qualquer do líquido, introduz-se a equação (4.34), na equação (4.33) que resulta em:

$$U_{(\xi,t)} = T_f - \left[T_i' + (T_v - T_i') \cdot \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{a_3 t}} \right) \right] \quad (4.39)$$

Considerando que o superaquecimento adimensional é dado por:

$$S^* = \frac{T_v - T_f}{T_f - T_0} \quad (4.40)$$

pode-se, finalmente equacionar o superesfriamento máximo, adimensional, como sendo:

$$U_{\text{máx}}^* = \frac{1 - MS^*}{M + 1} \quad (4.41)$$

O que evidencia que o superesfriamento gerado por choque térmico, depende exclusivamente do superaquecimento (S) do metal, da temperatura inicial (T_0) do molde e da capacidade de extração de calor do sistema Metal/Molde (M).

4.5.8. Nucleação e Crescimento do Sólido

As equações utilizadas para descrever o fenômeno da nucleação e crescimento do sólido em um líquido superesfriado são as mesmas desenvolvidas por Schwarz, com a condição de se considerar que a nucleação terá início, após um tempo de incubação t_0 , junto à parede do molde onde o superesfriamento é máximo. O líquido superesfriado, com $T_v = T_i'$, fará surgir uma nova temperatura T_i na interface metal/molde que pode ser calculada por;

$$T_i = \frac{MT_f + T_0 \cdot \text{erf}(\phi)}{M + \text{erf}(\phi)} \quad (4.42)$$

A transformação de fase, líquido para sólido, libera calor latente de solidificação que irá se dissipar pelo sólido e pelo líquido superesfriado, o que fará com que a temperatura na interface metal/molde T_i , tenda a aumentar e como consequência surge a recalescência, conforme pode ser visto no esquema térmico da Figura 4.16.

A distribuição de temperatura no sólido será descrita pela expressão:

$$T_{2(x,t)} = T_i + \frac{T_f - T_i}{\text{erf}(\phi)} \cdot \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_2 t}}\right) \quad (4.43)$$

e, no líquido superesfriado por:

$$T_{3(x,t)} = T_i' - \frac{T_i' - T_f}{\text{erfc}(\phi)} \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_3 t}}\right) \quad (4.44)$$

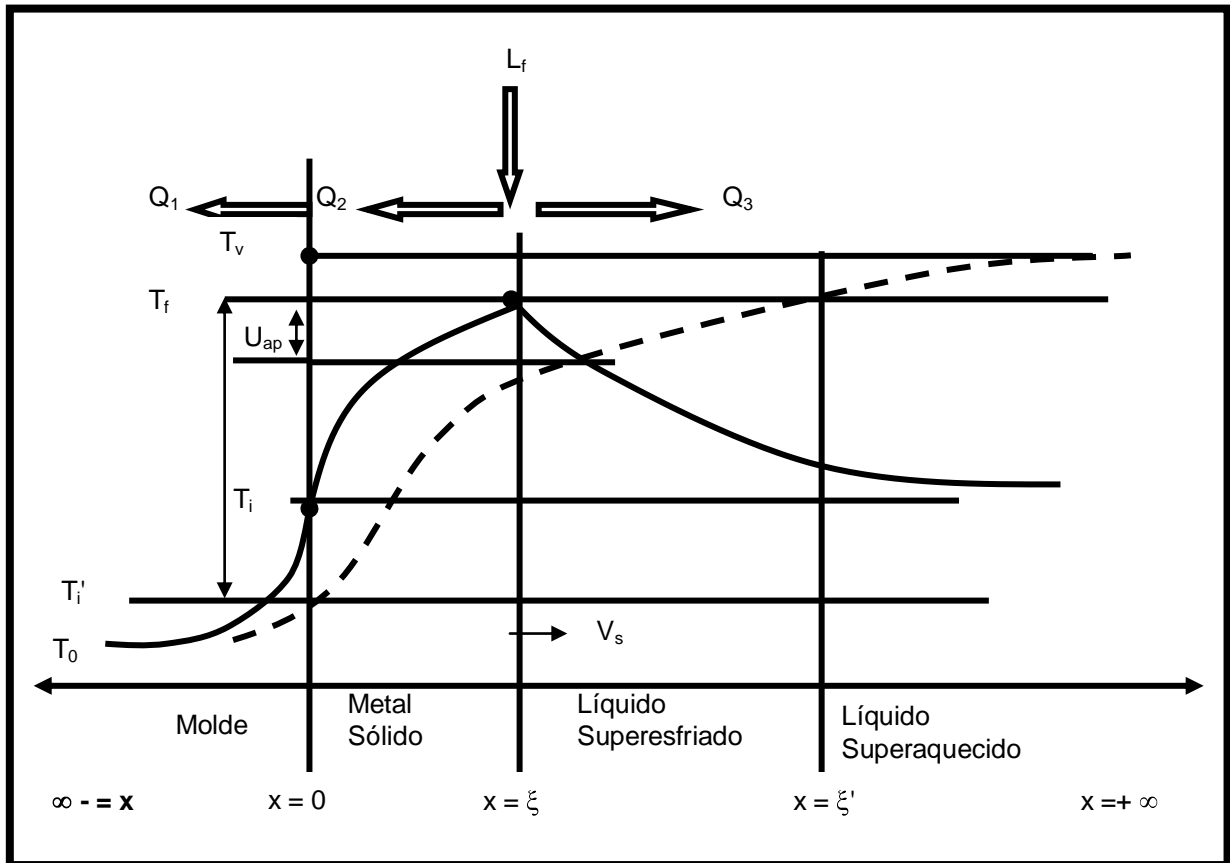


Figura 4.16. Esquema térmico da solidificação de um líquido superesfriado com extração de calor pelo sólido e pelo líquido.

Fazendo-se um balanço térmico na interface sólido líquido em $x = \xi$, o valor da constante de solidificação ϕ é obtido da Equação (3.105). Neste caso deve-se observar o superaquecimento adimensional S^* como sendo o de um líquido superesfriado e portanto seu valor será determinado pela equação:

$$S^* = \frac{T_i' - T_f}{T_f - T_0} \quad (4.45)$$

A velocidade de avanço da interface pode ser calculada a partir de:

$$V_s = \phi \sqrt{\frac{a_2}{t}} = 2 \cdot \phi^2 \cdot \frac{a_2}{\xi} \quad (4.46)$$

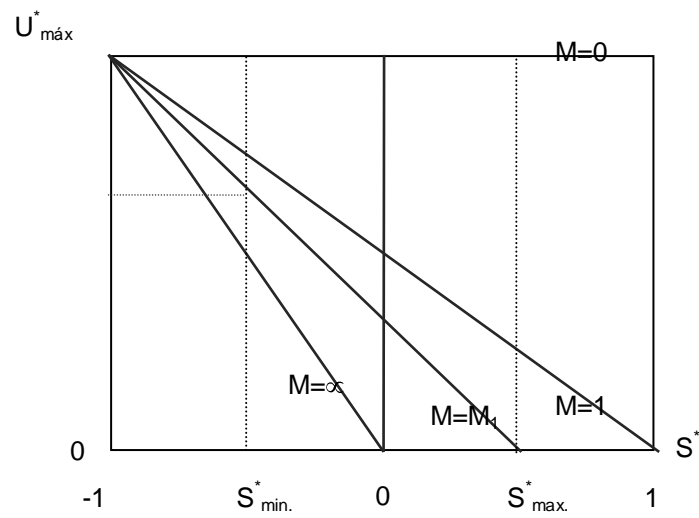
Verifica-se da expressão (4.45) que a solução é válida para gradientes positivos, nulos e negativos do líquido. Apresentando dois limites, sendo um para o caso de superaquecimento máximo:

$$S_{max} = \frac{(T_F - T_0)}{M} \quad (4.47)$$

e outro para o superesfriamento máximo, ou equivalente ao hiperesfriamento.

$$U_{hyper} = \frac{UCp}{Lf'} = 1 \quad (4.48)$$

Na Figura 4.17 estão representados os limites considerados na expressão (4.48). Verifica-se que existe para cada valor de M, um campo onde é possível ocorrer solidificação por efeito do choque térmico:



Domínio da Solidificação

Figura 4.17. Influência do Superaquecimento do líquido (S^*), sobre o valor do choque térmico provocado em diferentes moldes (M). Os limites da solidificação normal, fixados por: $S^* = S^*_{\text{max}}$ é o máximo superaquecimento capaz de produzir choque térmico. $S^* = S^*_{\text{min.}}$ é o mínimo superaquecimento para produzir estrutura cristalina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com os experimentos realizados com os metais puros - alumínio, estanho e gálio, em diferentes situações de choque térmico (M diferente). Inicialmente, comentam-se os dados relativos às curvas de resfriamento obtidas para cada metal. As informações sobre o comportamento térmico, antes e após a solidificação, e a relação entre o superaquecimento e o superesfriamento são apresentadas. No segundo momento, as curvas de resfriamento são simuladas teoricamente, para cada um dos casos através das equações do modelo de Schwarz Modificado (MSM). Nas considerações finais, as curvas experimentais obtidas nos sistemas desenvolvidos, são comparadas com as curvas obtidas através da aplicação do MSM.

5.1. Análise Térmica

As informações resultantes da variação da temperatura em função do tempo antes, durante e após a solidificação foram tratadas por técnicas de análise térmica. Considera-se a derivada como a velocidade de resfriamento ($v = dT/dt$) em cada ponto da curva, enquanto que a taxa de resfriamento é definida como a variação da temperatura durante um dado intervalo de tempo, $\dot{T} = \Delta T/\Delta t$, ambas dadas em Celsius/segundo.

A análise térmica da curva de temperatura x tempo nos experimentos realizados permitiu determinar:

- a variação da temperatura do metal líquido, T_3 ;
- a temperatura de vazamento, T_v ;

- superaquecimento do líquido, S ;
- a variação da temperatura do dedo frio, T_1 ;
- a temperatura de fusão, T_f ;
- o tempo de início do processo t_i ;
- o superesfriamento aparente, U_{ap} ;
- o tempo de nucleação, t_n ;
- taxa de resfriamento no líquido e no sólido, \dot{T} ;
- gradientes de temperatura no líquido e no sólido
- posição das interfaces líquido superesfriado/líquido superaquecido (l_{sr}/l_{sa}) e líquido/sólido (l/s); e
- tempo local de solidificação, t_s .

O tempo local de solidificação t_s para cada posição de termopar é determinado pelo período de tempo que a isoterma de solidificação leva para ir da temperatura líquido à temperatura sólido.

5.1.1. Experiências com Alumínio

Sistema A

O sistema A, conforme descrito no capítulo 4 promove a solidificação descendente, onde o calor é retirado por uma barra de alumínio (dedo frio) que entra em contato com o alumínio líquido (estabilizado termicamente dentro de um molde cerâmico) e produz o choque térmico. Esta técnica minimiza totalmente as correntes convectivas provenientes do vazamento que são desfavoráveis para a efetiva transferência térmica entre o metal e o molde (no caso o dedo frio). O contato perfeito entre o metal e o molde é condição inicial de quase todos os modelos de solidificação, incluindo o MSM. O contato perfeito, em princípio, não considera a resistência térmica da parede de ar ou gases que se estabelecem entre o metal e o molde devido à contração volumétrica do metal ao resfriar. Neste trabalho, uma barra alumínio foi utilizada como dedo frio, visando o estabelecimento de um contato

perfeito entre o líquido e o dedo frio. Para auxiliar e melhorar o contato entre a barra fria e metal líquido uma rosca trapezoidal foi construída na ponta da barra que entra em contato com o líquido. O líquido se contrai quando o dedo frio entra em contato, promovendo a solidificação por choque térmico. Uma fina camada sólida se forma e fica presa a rosca da barra e puxa para baixo o dedo frio impedindo que ocorra um descolamento da parte sólida com o restante líquido. Dessa forma, a rosca tem a finalidade de atuar como um dispositivo auxiliar, forçando o contato perfeito. Um termopar (TP7) inserido na barra, por um orifício, a 1 mm da superfície de contato com o líquido, registra a variação da temperatura durante os eventos do experimento. Os dados de temperatura foram adquiridos antes, durante e após a solidificação.

A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros iniciais dos experimentos com alumínio puro. Onde massa é carga de metal em gramas, T_0 é a temperatura ambiente e do molde, T_v é temperatura de vazamento, $S^*=(T_v-T_f)/(T_f-T_0)$ é o superaquecimento adimensional, TP0, 1 e 2, representam os termopares posicionados dentro do metal e TP7 representa o termopar posicionado no dedo frio, x representa a distância entre os termopares e a interface metal líquido/molde. Pode-se observar que a distância entre o termopar TP0 dentro do banho e o termopar TP7 situado no interior do dedo frio é muito pequena.

Para garantir a retirada de calor somente pelo dedo frio, forçando a solidificação unidirecional, os experimentos foram realizados com o recipiente cerâmico (com o banho) dentro de um forno a 700 °C. Após a estabilização da temperatura, o forno era então desligado e o dedo frio inserido no banho provocando o choque térmico.

Para certificar da unidirecionalidade do fluxo de calor, em todos os experimentos, um termopar, identificado como TP6, foi estrategicamente posicionado a 7,0 mm da superfície lateral do lingote metálico e a 15 mm do dedo frio, entre a casca cerâmica e a manta térmica.

Tabela 5.1. Dados característicos dos experimentos com alumínio no sistema A.

Nome	Metal molde	massa (g)	T0 (°C)	Tv (°C)	S*	TP	x (m)
DEDOF00	Metal	120		686	0,04	0	0,0034
				689	0,05	1	0,0070
				689	0,05	2	0,0120
	Molde		30			7	0,0010
DEDOF01	Metal	121		672	0,02	0	0,0050
				673	0,02	1	0,0100
				674	0,02	2	0,0150
	Molde		30			7	0,0010
DEDOF02	Metal	122		708	0,08	1	0,0020
				712	0,08	2	0,0130
	Molde		26			7	0,0010

As curvas de resfriamento resultantes ($T \times t$) para cada posição do termopar dentro do metal, a curva de aquecimento resultante ($T \times t$) para a posição relativa ao termopar dentro do molde e a temperatura da superfície lateral registrada pelo termopar TP6, são mostradas nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 para os experimentos DEDOF00, DEDOF01 e DEDOF02, respectivamente.

Nestes experimentos, observa-se que a temperatura registrada pelo TP6 mantém-se constante por aproximadamente 50 s, após o contato do dedo frio com o metal líquido, evidenciando a eficiência do sistema A, em direcionar de extração de calor. As macrografias mostradas na Figura 5.5 evidenciam a unidirecionalidade dos lingotes obtidos.

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3, a curva de resfriamento TP0 mostra o comportamento da temperatura do líquido ao ser resfriado abruptamente pelo dedo frio. Por estar posicionado mais próximo da interface metal/dedo frio, é o primeiro a registrar a passagem da interface líquido superesfriado/líquido superaquecido (I_{sr}/I_{sa}), e conseqüentemente a passagem da interface líquido/sólido (I/s).

As curvas TPO, TP1 e TP2 apresentam comportamento típico de um lingote finito de metal solidificando em condições fora do equilíbrio termodinâmico, sem patamar de solidificação, vazado com superaquecimento positivo. A curva de resfriamento TP2 representa o termopar mais distante do dedo frio.

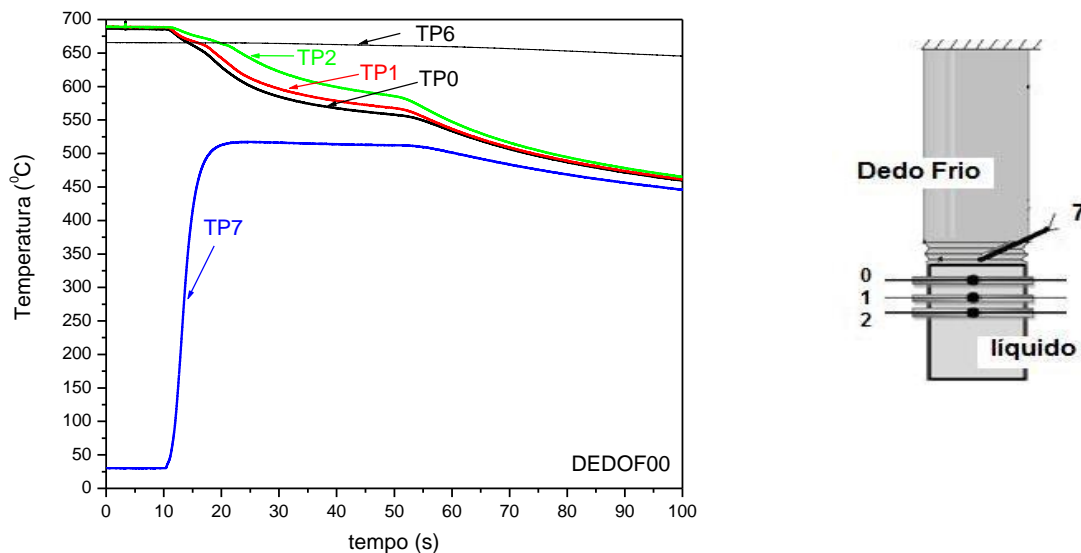


Figura 5.1. Curvas de resfriamento de alumínio comercialmente puro com extração de calor unidirecional pelo topo, solidificação descendente, por choque térmico.

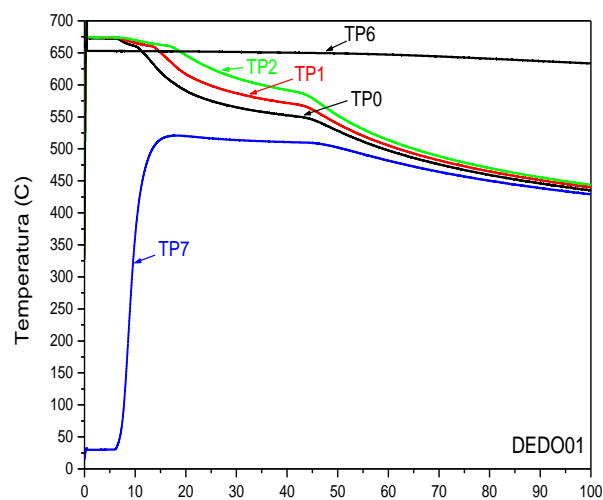


Figura 5.2. Curvas de resfriamento de alumínio correspondentes aos termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento DEDOF01.

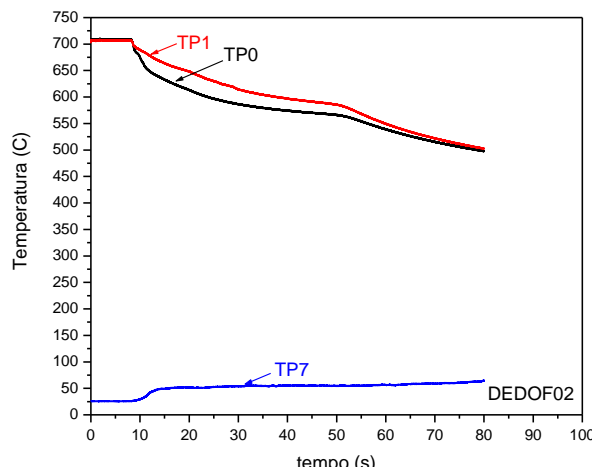


Figura 5.3. Curvas de resfriamento de alumínio correspondentes a termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento DEDOF02.

A curva de resfriamento TP7 representa a evolução da temperatura registrada por um termopar do tipo K, com fio de diâmetro 0,256 mm, com a junta quente nua, posicionado no centro geométrico do molde, dedo frio, a 1,0 mm da superfície de contato com o metal líquido. Neste caso foi usada uma barra de alumínio com diâmetro de 30 mm por 500 mm de comprimento. A Figura 5.4 (a) mostra a configuração e as dimensões do termopar no interior do lingote.

No esquema da Figura 5.4 em (a) observa-se o termopar isolado com o tubo de quartzo, no interior do lingote, onde se percebe que houve um bom contato entre o tubo de quartzo e o metal e, (b) mostra a macrografia longitudinal com as distâncias dos termopares até a interface entre o dedo frio e o metal líquido, medidas com paquímetro, diretamente no lingote sólido.

Na Figura 5.5 são mostradas as macrografias dos lingotes solidificados no sistema A, onde se observa o detalhe da localização dos termopares e a unidirecionalidade dos grãos.

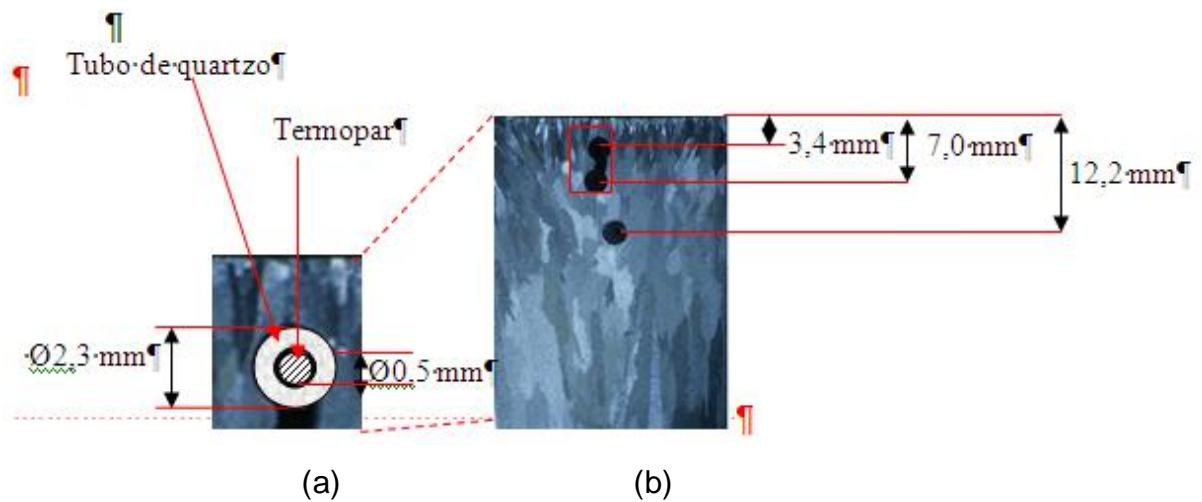


Figura 5.4. Macrografia longitudinal do lingote obtido com o sistema **A** (a) configuração do termopar, e (b) distâncias das posições dos termopares até a interface metal/molde.

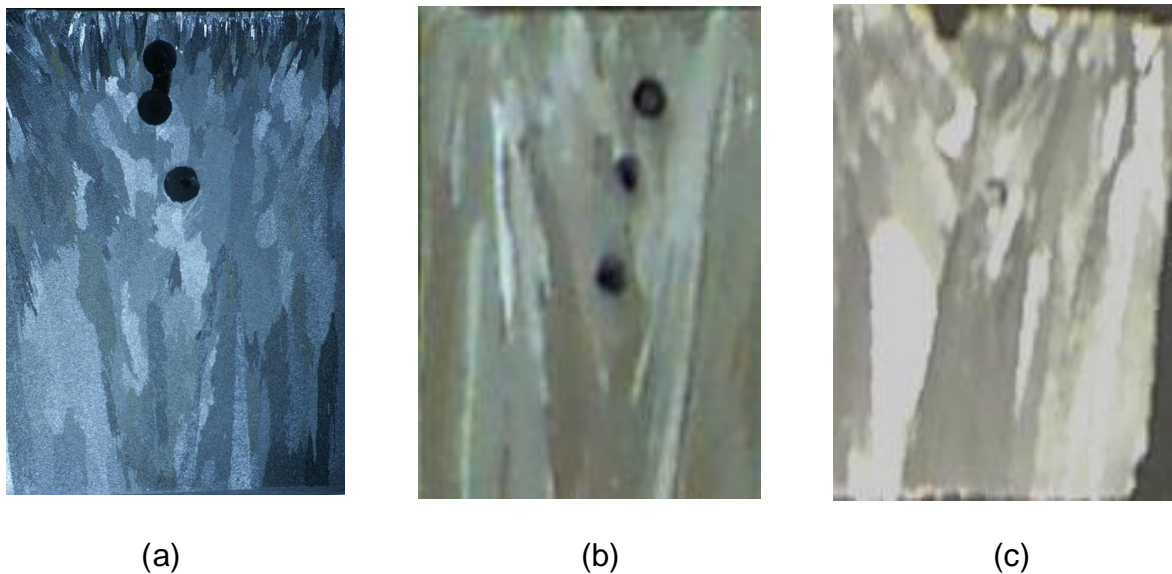


Figura 5.5. Macrografia dos lingotes de alumínio (a) **DEDOF00**, (b) **DEDOF01**, (c) **DEDOF02**, obtidos com o sistema **A**, evidenciando a unidirecionalidade.

Para facilitar a análise térmica, as curvas de resfriamento do metal e de aquecimento do dedo frio, obtidas em cada um dos experimentos, foram divididas em três regiões: A, B e C como mostrado na figura 5.6 correspondente ao DEDOF00.

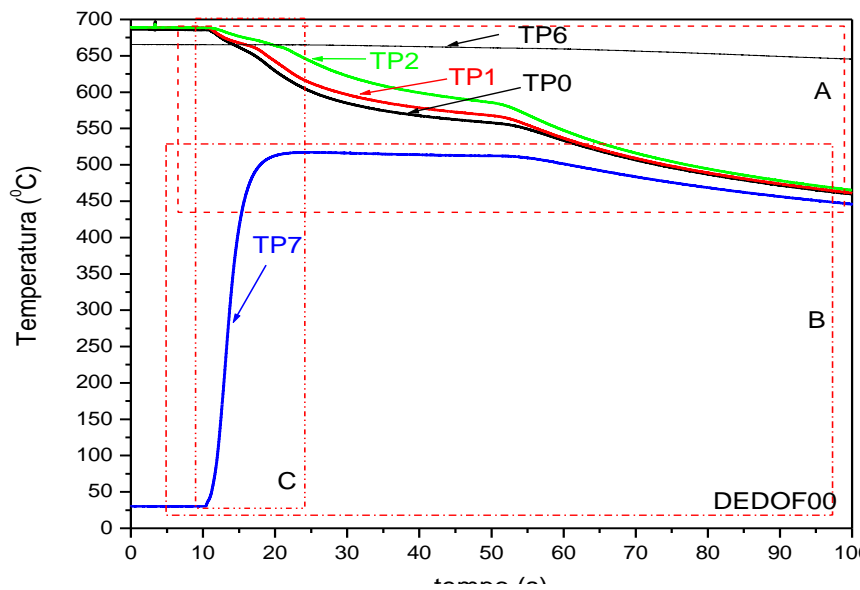


Figura 5.6. Curvas de resfriamento e aquecimento referente ao experimento **DEDOF00** evidenciando as regiões **A**, **B** e **C**.

A Figura 5.7 mostra em detalhe a região A da Figura 5.6, destacando as curvas de resfriamento do metal correspondentes aos termopares TP0, TP1 e TP2 e parcialmente a curva de aquecimento do dedo frio, correspondente ao termopar TP7. Além disso, em cada uma das curvas de resfriamento do metal, é possível se identificar três regiões distintas: região I, região II e região III.

A região I, correspondente ao período de resfriamento do metal líquido pela ação do dedo frio, mostrada em destaque na Figura 5.8, foi usada para determinar o tempo inicial t_0 , de resfriamento do metal a partir da temperatura de vazamento T_v , o tempo t_1 , correspondente ao tempo necessário para que frente líquido superesfriado/líquido superaquecido atinja a temperatura de fusão do metal e o tempo t_2 , quando a frente sólido/líquido atinge o termopar na posição específica.

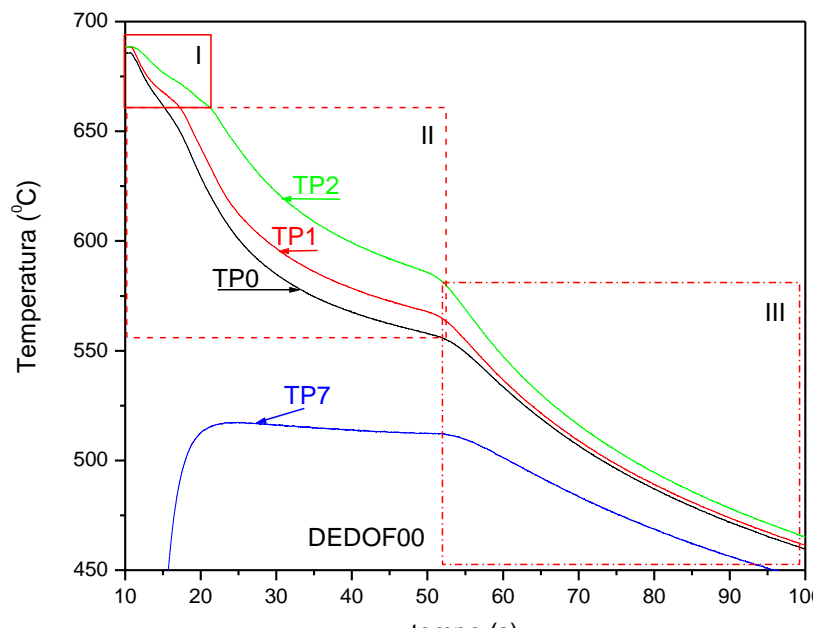


Figura 5.7. Detalhe da região **A** da figura 5.6, mostrando as três regiões distintas das curvas de resfriamento experimentais obtidas para três termopares, **TP0**, **TP1**, **TP2**, posicionados em diferentes posições no interior do lingote e a curva de aquecimento de um termopar, **TP7**, posicionado no dedo frio.

Para ilustrar este procedimento utilizou-se a curva de resfriamento referente ao TP0 como mostra a Figura 5.9, onde o t_2 é evidenciado pela inflexão na curva. Estes valores permitem a determinação da taxa de resfriamento do líquido, do superaquecimento e do superresfriamento aparente.

A região II corresponde ao período de solidificação, inicia com a nucleação e prossegue com o crescimento do sólido evidenciado pela inflexão da curva de resfriamento, correspondente ao tempo t_2 . Por último, a região III corresponde ao final do resfriamento que inicia no tempo final da solidificação t_{fs} e termina à temperatura ambiente, nesta região o metal encontra-se totalmente sólido.

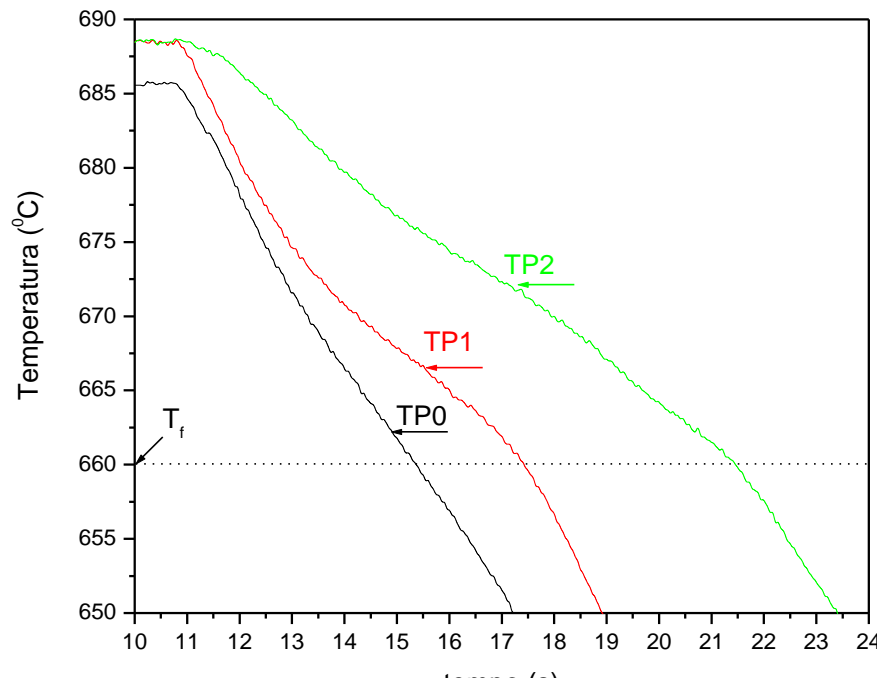


Figura 5.8. Região I, da Figura 5.7, mostrando o comportamento das curvas de resfriamento dos termopares **TP0**, **TP1** e **TP2** em destaque.

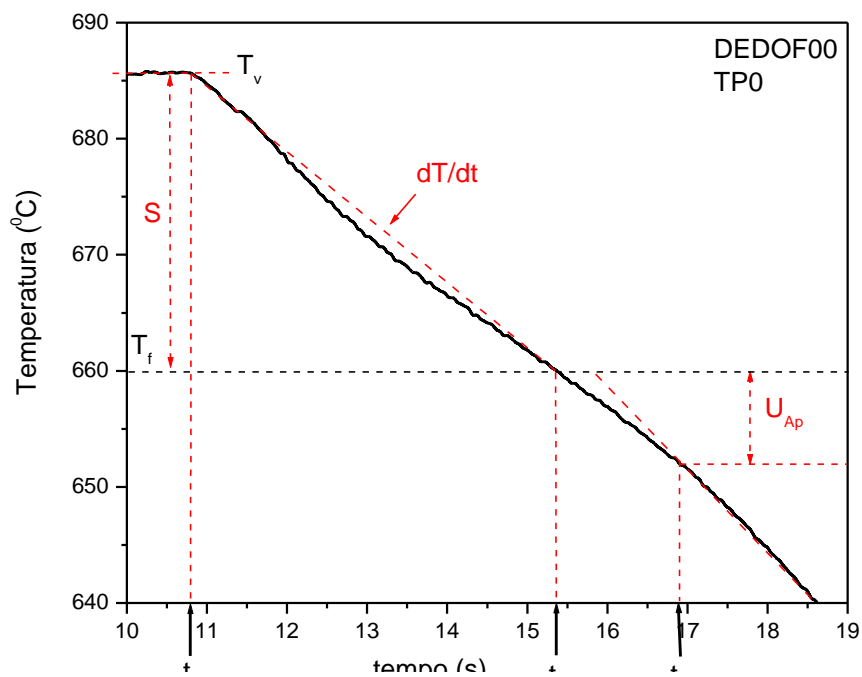


Figura 5.9. Curva **TP0** da Região I indicando a metodologia adotada para determinação das variáveis experimentais t_1 , t_2 e S , U_{Ap} e T_v .

A Figura 5.10 detalha a região B da Figura 5.6, correspondendo à variação da temperatura do dedo frio, registrada pelo termopar TP7. Observa-se que a curva de aquecimento do termopar TP7 aumenta rapidamente da temperatura ambiente até atingir a temperatura máxima marcada pelo ponto (a), estabelecendo-se em torno de 12 s a temperatura aproximada de 520 °C, mantendo-se nesse patamar até o ponto (b) devido a liberação de calor latente de transformação. No ponto (a) ocorre o início do crescimento do alumínio sólido e a partir do ponto (b), todo o volume de metal já está solidificado, portanto, a temperatura começa a diminuir, pois cessa a liberação de calor latente

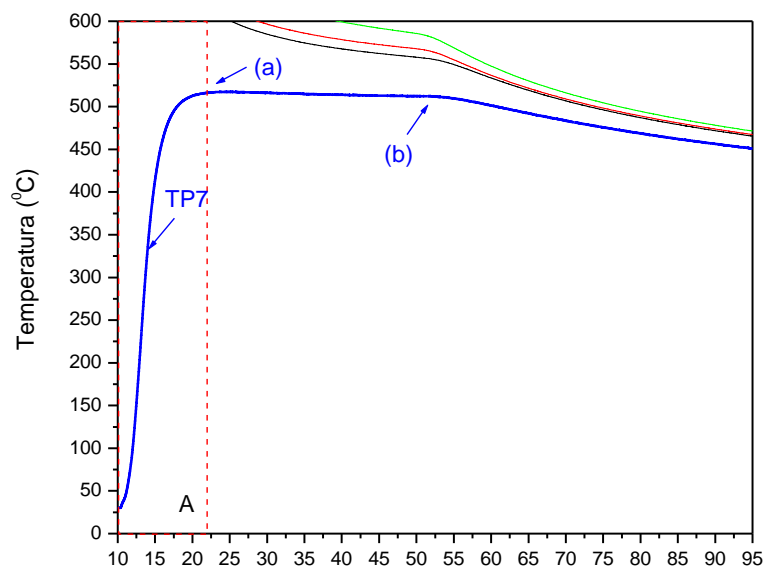


Figura 5.10. Região **B** da figura 5.6, perfil de temperatura em função do tempo do termopar **TP7**, posicionado no centro geométrico do dedo frio, a 1,0 mm da interface com o metal líquido.

A figura 5.11 mostra o detalhe da região A da Figura 5.10, apresentando o tempo (t_i) correspondendo ao início do contato do dedo frio com o metal líquido relativo à temperatura (T_0) e o tempo ($t_{máx}$) que o termopar posicionado a 1 mm da interface leva para atingir a temperatura máxima ($T_{máx}$).

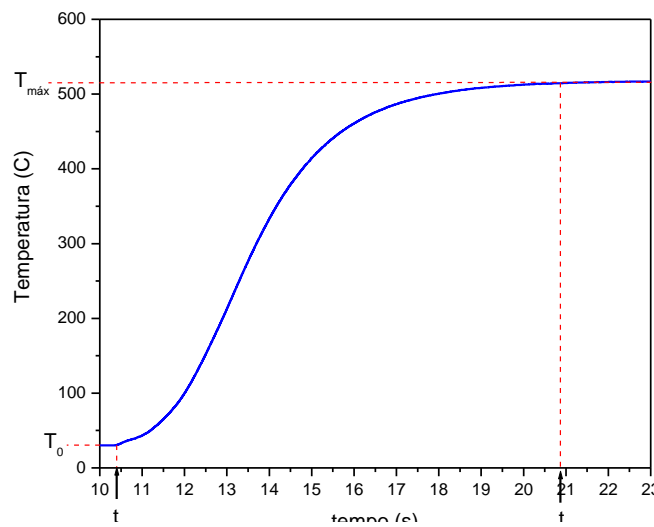


Figura 5.11. Detalhe da região A da figura 5.10 mostrando a temperatura inicial e a temperatura máxima do dedo frio e os respectivos tempos.

Os valores relativos aos experimentos realizados no sistema A estão apresentados na Tabela 5.2.

Com os valores experimentais das tabelas 5.1 e 5.2 foram calculadas alguns parâmetros de processo: - a taxa de resfriamento ($\frac{\Delta T_3}{\Delta t}$) do líquido definida como a razão entre o superaquecimento e a diferença entre os de tempo início do resfriamento e tempo que a isócrona levou para atingir a temperatura de fusão.

- a taxa de aquecimento ($\frac{\Delta T_1}{\Delta t}$) do dedo frio, definida como a razão da diferença de temperatura ambiente e a temperatura máxima do dedo frio e a diferença entre o tempo máximo e o tempo de início de contato do dedo frio com o metal.

- a constante de avanço (ϕ') da interface líquido superaquecido/líquido superesfriado pode ser calculada experimentalmente a partir da equação, $erf(\phi') = (1 - MS^*)/(1 - S^*)$

- a velocidade de avanço da interface líquido superaquecido/líquido superesfriado

$$V' = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Tabela 5.2. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF00-F01-F02

Nome		TP	U_{Ap} (°C)	t_i (s)	$t_{m\acute{a}x}$ (s)	$\Delta t_{m\acute{a}x} =$ $t_{m\acute{a}x} - t_i$ (s)	t_0 (s)	t_1 (s)	$\Delta t_i =$ $t_1 - t_0$ (s)	t_2 (s)	$\Delta t_2 =$ $t_2 - t_0$ (s)
DEDO F00	metal	0	8				10,79	15,36	4,57	17,55	6,76
		1					10,96	17,34	6,38		
		2					11,29	21,44	10,15		
	molde	7		10,39	21,08	10,69					
DEDO F01	metal	0					6,44	10,18	3,74	11,23	4,79
		1					6,59	13,46	6,87	13,66	6,79
		2					7,15	17,00	9,85		
	molde	7		6,01	16,37	10,36					
DEDO F02	metal	0					8,26	10,82	2,56		
		1					8,26	16,00	7,74		
	molde	7		8,22	16,37						

Os valores experimentais estão listados na Tabela 5.3.

O gráfico da figura 5.12 mostra o comportamento da constante de avanço da interface líquido superaquecido/superesfriado em função do superaquecimento adimensional registrado pelo termopar TP0 dos experimentos DEDOF00, F01, F02.

A figura 5.13 mostra graficamente em (a), (b), e (c) o comportamento da taxa de resfriamento e em (c), (d) e (e) o comportamento da velocidade em função da posição da interface l_{sa}/l_{sr} para os experimentos DEDOF00-F01-F02, respectivamente.

Tabela 5.3. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF00, F01, F02.

Nome	Metal molde	T ₀ (°C)	T _v (°C)	S (°C)	TP	ξ' (mm)	$\frac{\partial T_3}{\partial t}$ (°C/s)	$\frac{\partial T_1}{\partial t}$ (°C/s)	Ø'	V' (cm/s)
DEDOF00	Metal		686	26	0	3,4	5,69		0,0807	0,0372
			689	29	1	7,0	4,42		0,1387	0,0534
			689	29	2	12,0	2,82		0,1929	0,0593
	Molde	30			7	1,0		45,46		0,0678
DEDOF01	Metal		672	12	0	5,0	3,25		0,1321	0,0792
			673	13	1	10,0	2,06		0,2020	0,0772
			674	14	2	15,0	1,44		0,2441	
	Molde	30			7	1,0		43,48		
DEDOF02	Metal		708	48	1	2,0	17,58		0,0614	0,0366
			712	52	2	13,0	5,60		0,2164	0,0700
	Molde	26			7	1,0		2,31		

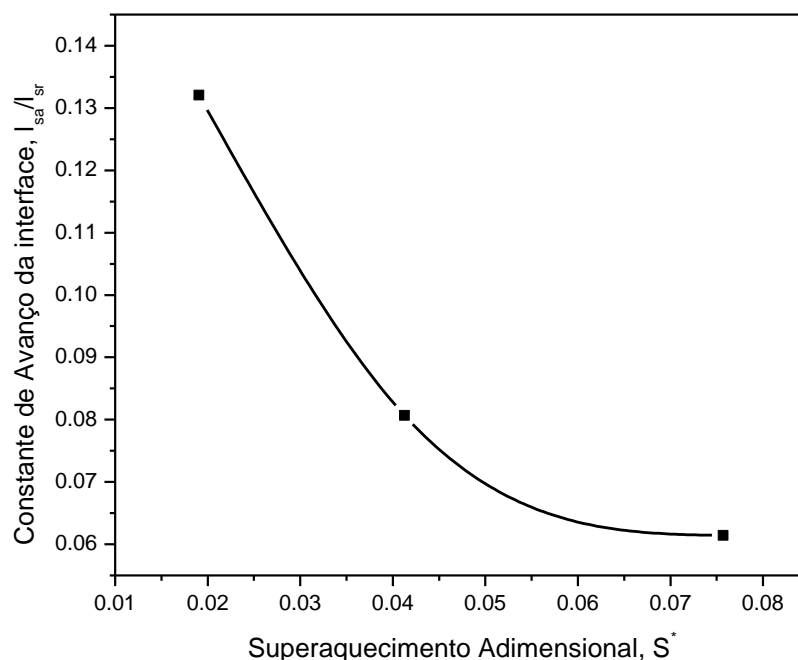
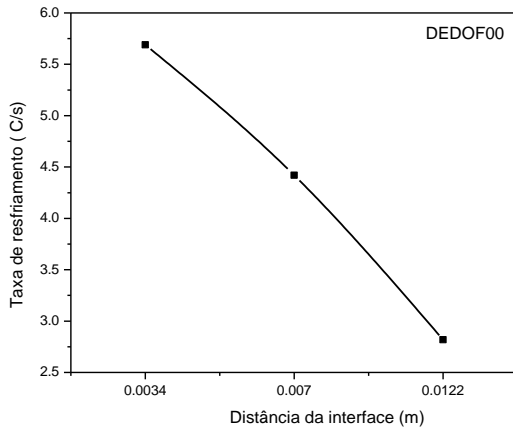
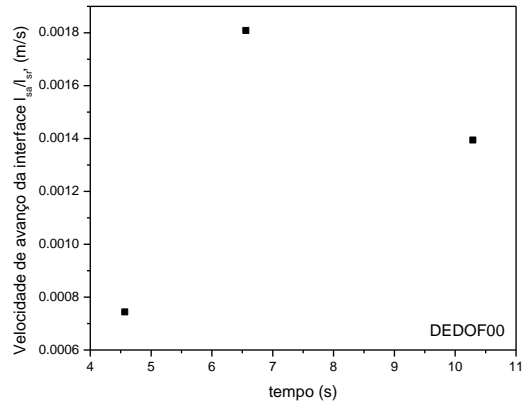


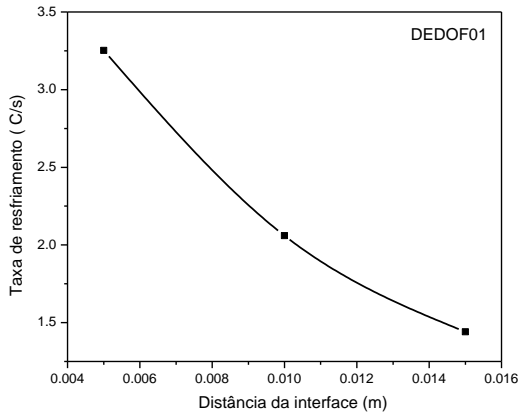
Figura 5.12. Comportamento da constante de avanço da interface líquido superaquecido/superesfriado em função do superaquecimento adimensional registrado pelo termopar **TP0** nos experimentos **DEDOF00, F01, F02**.



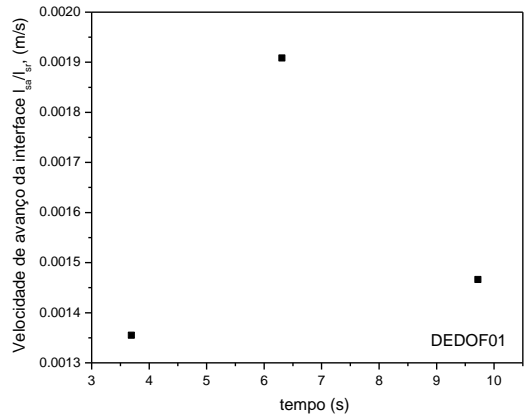
(a)



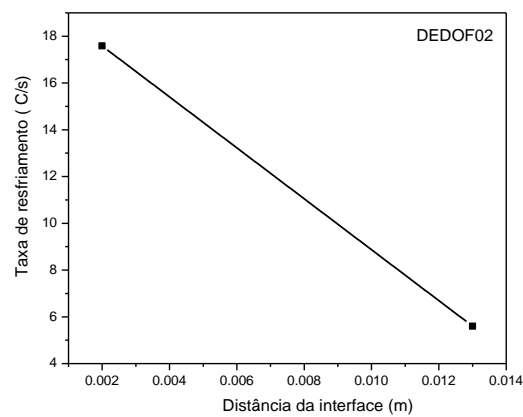
(d)



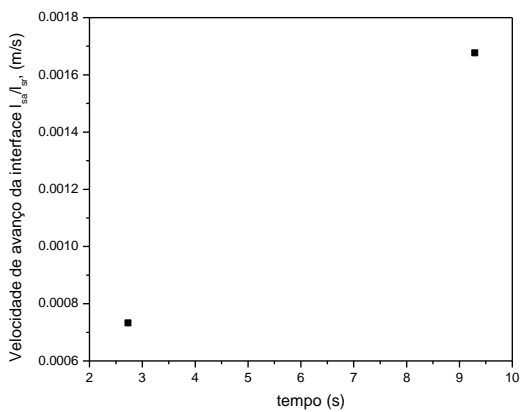
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 5.13. (a),(b) e (c) Comportamento da taxa de resfriamento em função da posição da interface. Em (d),(e) e (f) comportamento da velocidade de deslocamento da interface superesfriado/líquido superaquecido para os experimentos com o sistema **A**.

Sistema B

O sistema B, conforme descrito no capítulo 4 e esquematizado na Figura 5.14 foi projetado para permitir a solidificação descendente e ascendente. Somente no experimento DEDOF0A o alumínio foi solidificado de forma ascendente. Neste experimento, alumínio foi vazado em um molde cerâmico instalado dentro de um forno, sobre o dedo frio (barra de alumínio) e as curvas apresentaram muitas oscilações nos instantes iniciais do contato metal/molde.

Na Tabela 5.4 são apresentados os parâmetros iniciais do processo de solidificação, por choque térmico, de alumínio líquido puro em contato com uma barra de alumínio sólido, utilizados nos experimentos realizados com sistema B. A massa de alumínio está expressa em gramas, T_0 é a temperatura ambiente e a temperatura do dedo frio que simula um molde e T_v a temperatura de vazamento do metal no caso da solidificação ascendente e a temperatura do líquido no caso da solidificação descendente.

A expressão $S^*=(T_v-T_f)/(T_f-T_0)$ foi utilizada para o cálculo do superaquecimento adimensional, TP0, 1, 2, 3, 4, 5 e 7 representam os termopares e x é a distância entre a localização do termopar e a interface metal líquido/molde.

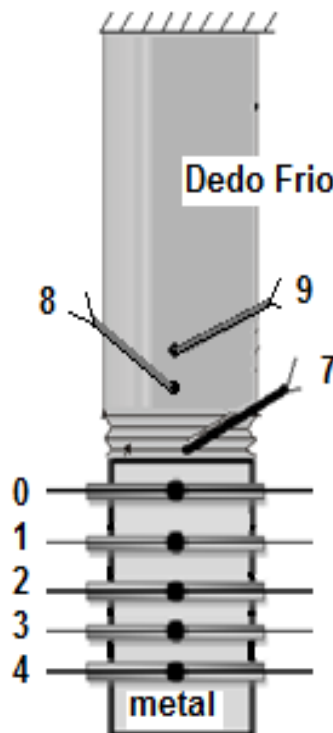


Figura 5.14. Esquema do Sistema B no caso de solidificação descendente.

Tabela 5.4. Dados iniciais para os experimentos DEDOF04, 05, 06, 07, 08, 0A, 0C.

Nome	Metal Molde	massa (g)	T ₀ (°C)	T _v (°C)	S*	TP	X (m)
DEDOF04	metal	240		662	0,00	0	0,011
				664	0,01	1	0,028
				669	0,01	2	0,044
				670	0,02	3	0,062
				670	0,02	4	0,079
				670	0,02	5	0,085
	molde		19			7	0,001
DEDOF05	metal	235		682	0,03	0	0,003
				684	0,04	1	0,019
				686	0,04	2	0,036
				684	0,04	3	0,054
				686	0,04	4	0,079
							5
	molde		18			7	
DEDOF06	metal	240		692	0,05	0	0,005
				692	0,05	1	0,021
				694	0,05	2	0,038
				694	0,05	3	0,056
				684	0,04	4	0,072
				690	0,05	5	0,078
	molde		19			7	0,001
DEDOF07	metal	234		684	0,04	0	0,004
				682	0,03	1	0,002
				682	0,03	2	0,037
				686	0,04	3	0,055
				679	0,03	4	0,072
				682	0,03	5	0,079
	molde		17			7	0,001
DEDOF08	metal	239		667	0,01	0	0,006

				690	0,05	1	0,021
				690	0,05	2	0,037
				683	0,04	3	0,056
						4	
				692	0,05	5	0,083
	molde		21			7	0,001
DEDOF0A	metal	250		726	0,10	0	0,003
				726	0,10	1	0,015
				726	0,10	2	0,035
				726	0,10	3	0,067
				726	0,10	4	0,087
						5	
	molde		17			7	0,001
DEDOF0C	metal	240		708	0,08	0	0,001
				708	0,08	1	0,025
				710	0,08	2	0,043
				700	0,06	3	0,060
				710	0,08	4	0,078
				700	0,06	5	0,084
	molde			28			7
					8	0,010	
					9	0,015	

As curvas de resfriamento resultantes ($T \times t$) para cada posição do termopar dentro do metal e a curva de aquecimento resultante ($T \times t$) para a posição relativa ao termopar dentro do molde, são mostradas nas Figuras 5.15, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20, 5.21 para os experimentos DEDOF04, DEDOF05 e DEDOF06, DEDOF07, DEDOF08, DEDOF0A e DEDOF0C, respectivamente.

Para certificar a unidirecionalidade do fluxo de calor, em todos os experimentos, um termopar, identificado como TP10, foi estrategicamente posicionado a 1000 mm da interface do dedo frio.

Nos experimentos, observa-se que a temperatura registrada pelo TP6 mantém-se constante por aproximadamente 50 s, após o contato do dedo frio com o metal líquido, evidenciando a eficiência do sistema B, em direcionar a extração de calor.

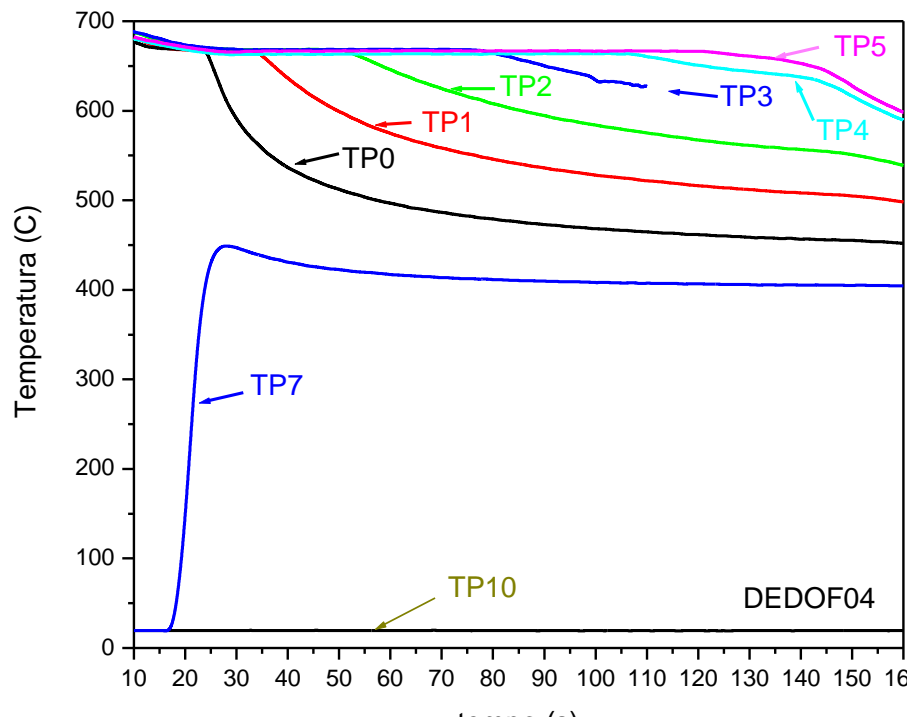


Figura 5.15. Curvas de resfriamento de alumínio comercialmente puro solidificado unidirecionalmente pelo topo, por choque térmico, contra um molde maciço de alumínio, correspondentes a termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento **DEDOF04**.

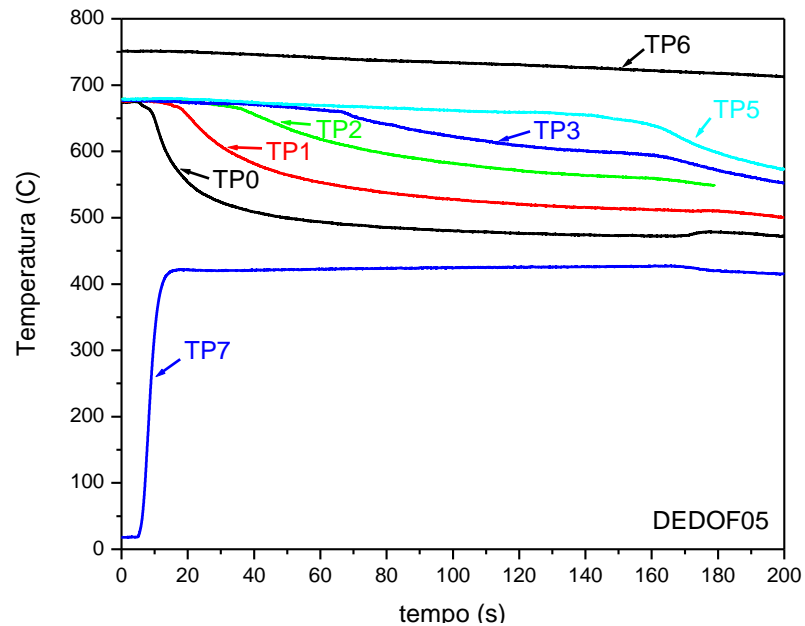


Figura 5.16. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF05**. Termopares **TP0**, **TP1**, **TP2**, **TP3**, **TP4**, **TP5** e **TP6** posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.

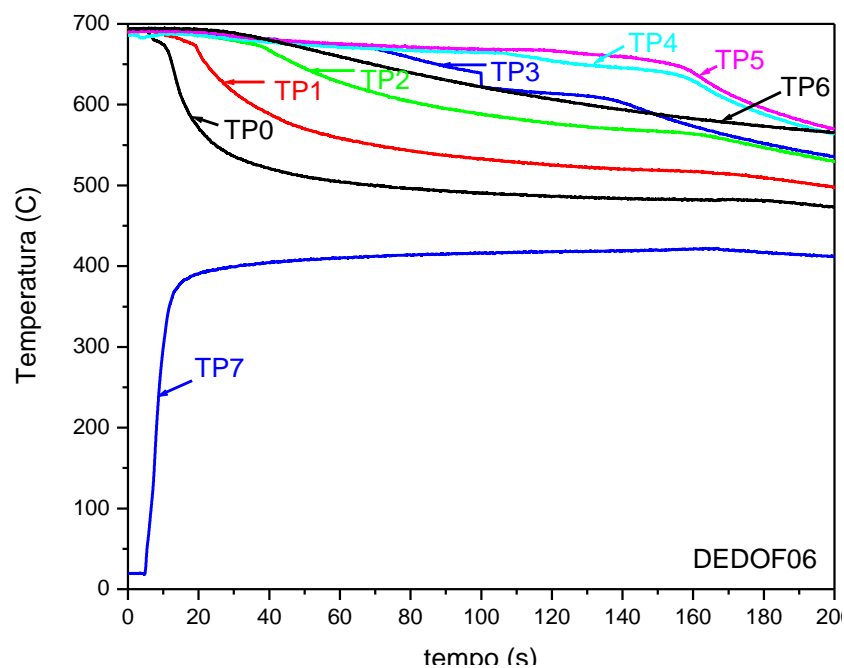


Figura 5.17. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF06**. Termopares **TP0**, **TP1**, **TP2**, **TP3**, **TP4**, **TP5** e **TP6** posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.

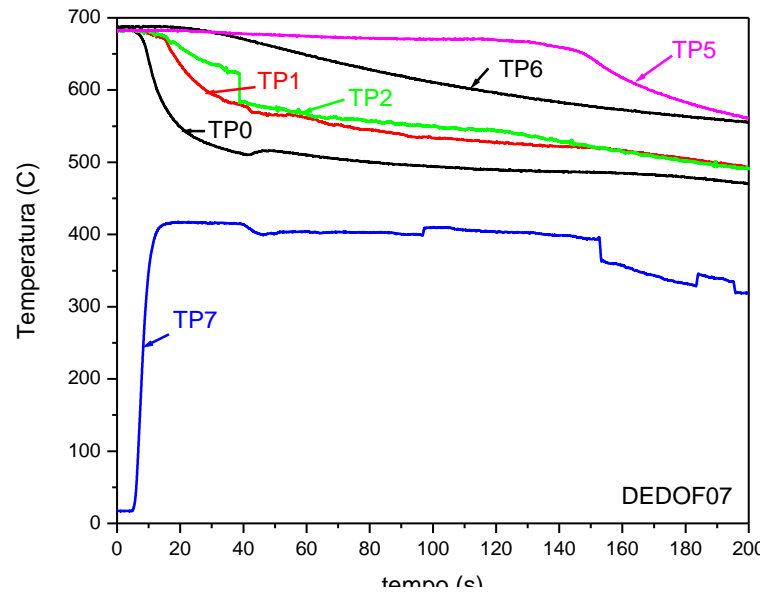


Figura 5.18. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF07**. Termopares **TP0**, **TP1**, **TP2**, **TP3**, **TP4**, **TP5** e **TP6** posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.

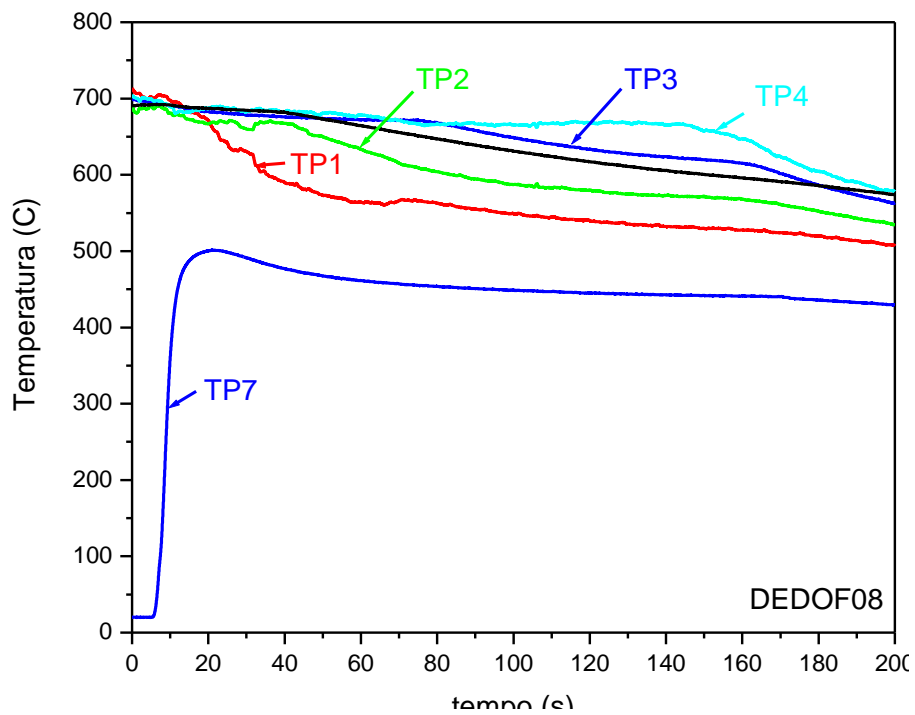


Figura 5.19. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF08**. Termopares **TP0**, **TP1**, **TP2**, **TP3** e **TP4** estão posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde.

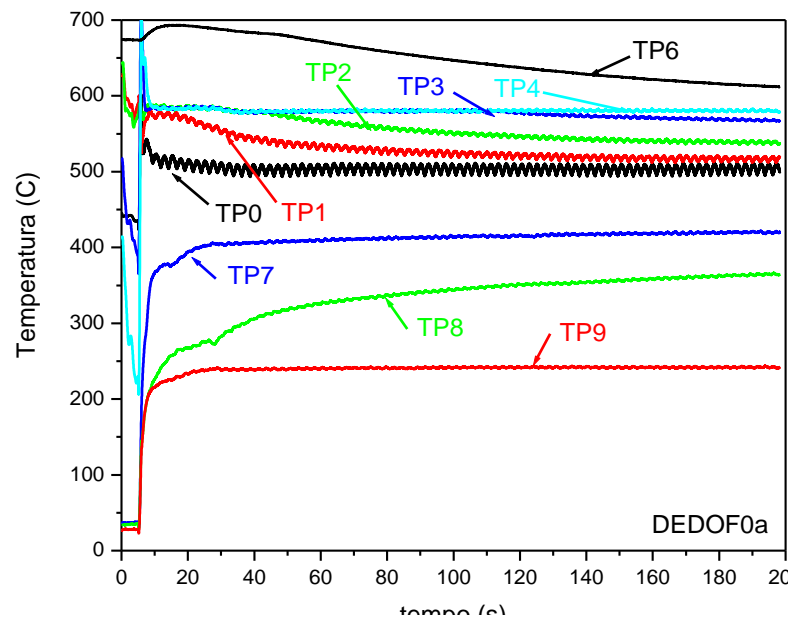


Figura 5.20. Curvas de resfriamento de alumínio comercialmente puro solidificado unidirecionalmente pela base com vazamento, por choque térmico, contra um molde maciço de alumínio, correspondentes aos termopares posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde para o experimento **DEDOF0a**.

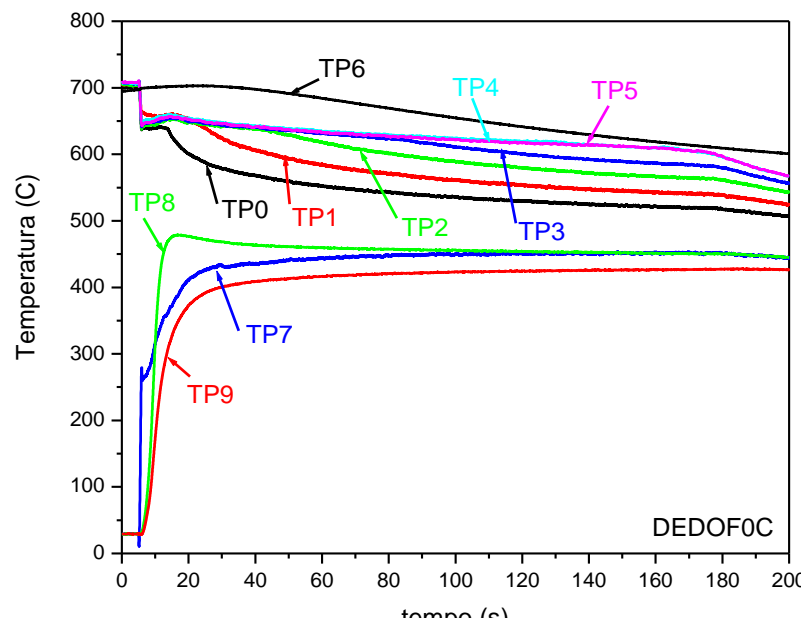


Figura 5.21. Curvas de resfriamento do experimento **DEDOF0C**. Os termopares estão posicionados a diferentes distâncias da interface metal/molde. Os termopares **TP7**, **TP8** e **TP9** apresentam as variações térmicas no dedo frio.

Nas figuras 5.15 até 5.21 as curvas de resfriamentos TP0 mostram o comportamento da temperatura do líquido ao ser resfriado abruptamente pelo dedo frio. Por estar posicionado mais próximo da interface metal/dedo frio, o termopar TP0 foi primeiro a registrar a passagem da interface líquido superesfriado/líquido superaquecido (I_{sr}/I_{sa}), e conseqüentemente a passagem da interface líquido/sólido (I/s).

A curva de resfriamento TP9 corresponde ao termopar do dedo frio, na posição mais distante da interface. As curvas TP0, TP1, TP2, TP3, TP4 e TP5 apresentam comportamento típico de um lingote finito de metal solidificando em condições fora do equilíbrio termodinâmico, sem patamar de solidificação, vazado com superaquecimento positivo. Neste caso foi usada uma barra de alumínio com diâmetro de 30 mm por 1000 mm de comprimento.

As curvas de resfriamento das figuras 5.15, 16 e 17 apresentaram comportamento semelhante apresentando um patamar seguido de resfriamento com taxa crescente partindo do termopar TP0, mais próximo da interface, e seguindo até o termopar TP5, mais distante.

Algumas das curvas de resfriamento mostradas nas figuras 18 e 19 apresentaram algumas perturbações, sendo as da figura 19 bastante danificada.

No experimento DEDOF0a, mostrado na figura 20, houve vazamento e a solidificação foi ascendente. As curvas de resfriamento apresentaram nos instantes iniciais muito ruído, atribuídos principalmente a turbulência causada pelo vazamento.

As curvas de resfriamento da figura 5.21, apresentam nos instantes iniciais um resfriamento brusco que as levaram até temperaturas inferiores ao ponto de fusão. Nenhuma das curvas retornou ao ponto de fusão, permanecendo em um patamar por alguns instantes antes de continuar resfriando. O motivo pelo qual as curvas não retornaram ao ponto de fusão pode ser atribuído a um contato imperfeito com o molde.

Quanto as curvas de aquecimento do molde, registradas pelos termopares colocados dentro do molde, apresentaram comportamento clássico da literatura, com destaque para o TP7 da figura 16 que se aproximou de uma forma quase teórica, pois permaneceu numa temperatura constante por quase todo o período de solidificação.

Os valores relativos aos experimentos realizados no sistema B estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF04, DEDOF05 e DEDOF06, DEDOF07, DEDOF08, DEDOF0A e DEDOF0C para o sistema B.

Nome		TP	U_{Ap} ($^{\circ}C$)	t_i (s)	$t_{m\acute{a}x}$ (s)	$\Delta t_{m\acute{a}x=t}$ (s)	t_0 (s)	t_1 (s)	$\Delta t=t_1$ (s)	t_2 (s)	$\Delta t_2=t$ (s)
DEDOF04	Metal	0					23,22	24,60	1,38	24,60	1,38
		1					32,82	35,26	2,44	35,26	2,44
		2					49,76	54,31	4,55	54,31	4,55
		3					75,08	83,49	8,41	83,49	8,41
		4					106,3	110,3	4,07	110,3	4,07
		5					120,8	131,4	10,62	131,4	10,62
	molde	7		16,5	26,8	10,37					
DEDOF05	metal	0					17,00	21,70	4,70	21,95	4,95
		1					20,56	32,25	11,69	32,25	11,69
		2					21,46	53,18	31,72	53,18	31,72
		3					28,10	81,97	53,87	81,97	53,87
		4					37,38	155,4	118,0	170,3	132,9
		5									
		7		16,3	29,8	13,52					
DEDOF06	metal	0					10,32	17,06	6,74	17,06	6,74
		1					11,09	25,88	14,79	25,88	14,79
		2					15,47	48,21	32,74	48,21	32,74
		3					17,97	83,12	65,15	83,12	65,15
		4					20,16	118,1	97,95	118,1	97,95
		5					22,48	143,9	121,4	143,9	121,4
	molde	7		9,68	33,5	23,82					
DEDOF07	metal	0					4,95	8,97	4,02	8,97	4,02
		1					7,20	15,40	8,20	15,40	8,20
		2					9,58	19,90	10,32	19,90	10,32

		3										
		4										
		5					21,33	138.4	117.1	138.4	117.1	
	molde	7		4,79	19,1	14,31						
		0										
DEDO F08	metal	1					9.02	19.52	10.50	19.52	10.50	
		2					7.38	30.13	22.75	44.24	36.86	
		3					8.40	75.49	67.09	75.49	67.09	
		4					4.36	73.86	69.50	141.1	136.7	
		5										
	molde	7		5.13	20.7	15.65						
DEDO FOA	metal	0										
		1										
		2										
		3						5.96	6.40	0.44	6.40	0.44
		4						6.01	6.18	0.17	7.03	1.02
		5										
	molde	7	5,22	27,3	22,1							
		8	5,27	26,2	20,9							
		9	5,35	21,8	16,4							

Com os valores experimentais das tabelas 5.4 e 5.5 foram calculadas alguns parâmetros de processo: - a taxa de resfriamento ($\frac{\Delta T_3}{\Delta t}$) do líquido definida como a razão entre o superaquecimento e a diferença entre os de tempo início do resfriamento e tempo que a isócrona levou para atingir a temperatura de fusão.

- a taxa de aquecimento ($\frac{\Delta T_1}{\Delta t}$) do dedo frio, definida como a razão da diferença de temperatura ambiente e a temperatura máxima do dedo frio e a diferença entre o tempo máximo e o tempo de início de contato do dedo frio com o metal.

- a constante de avanço (ϕ') da interface líquido superaquecido/líquido superesfriado pode ser calculada experimentalmente a partir da equação, $erf(\phi') = (1 - MS^*)/(1 - S^*)$

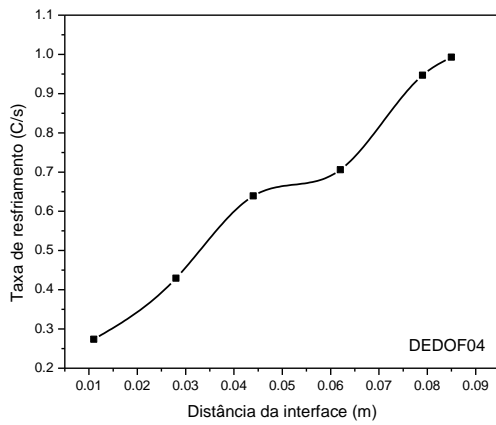
- a velocidade de avanço da interface líquido superaquecido/líquido superesfriado

$V' = \frac{\Delta x}{\Delta t}$. Os valores experimentais estão listados na tabela 5.6.

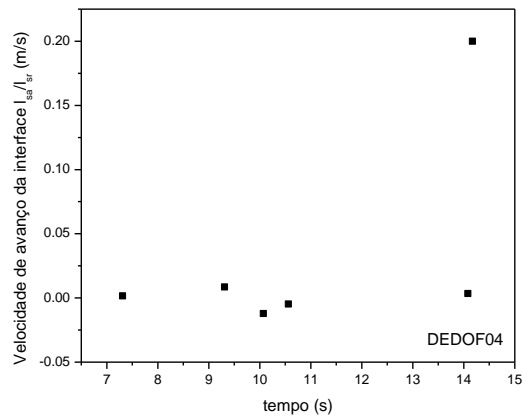
Tabela 5.6. Resultados experimentais da solidificação do Alumínio no sistema B relativo aos experimentos DEDOF04, 05, 06, 07, 08 e 0A.

Nome	Metal molde	T ₀ (°C)	T _v (°C)	S (°C)	TP	ξ' (m)	$\frac{\partial T_3}{\partial t}$ (°C/s)	$\frac{\partial T_1}{\partial t}$ (°C/s)	Ø'	V' (m/s)
DEDOF 04	Metal		662	2	0	0,011	0,273		0,206	0,001
			664	4	1	0,028	0,429		0,465	0,008
			669	9	2	0,044	0,639		0,594	0,003
			670	10	3	0,062	0,705		0,835	0,002
			670	10	4	0,079	0,947		1,233	0,004
			670	10	5	0,085	0,993		1,358	0,012
	Molde	19			7	0,00100				
DEDOF 05	Metal		672	12	0	0,005	0,325		0,132	0,079
			673	13	1	0,010	0,206		0,202	0,077
			674	14	2	0,015	0,144		0,244	
					3					
					4					
					5					
	Molde	30			7	0,001		43,48		
DEDOF 06	Metal		708	48	0	0,002	0,175		0,061	0,036
			712	52	1	0,013	0,560		0,216	0,070
					2					
					3					
					4					
					5					
	Molde	26			7	0,001		2,31		

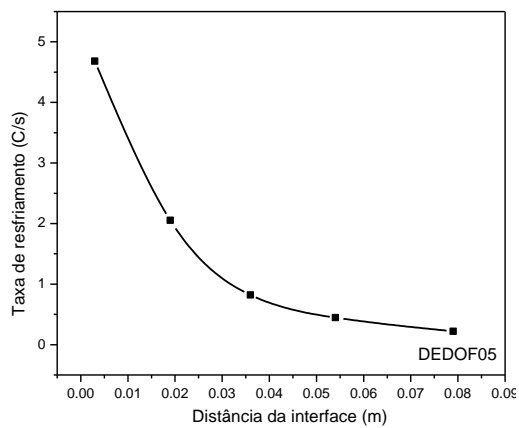
A figura 5.22 mostra graficamente em (a), (b), e (c) o comportamento da taxa de resfriamento e em (c), (d) e (e) o comportamento da velocidade em função da posição da interface l_{sa}/l_{sr} para os experimentos DEDOF04, F05 e F06, respectivamente.



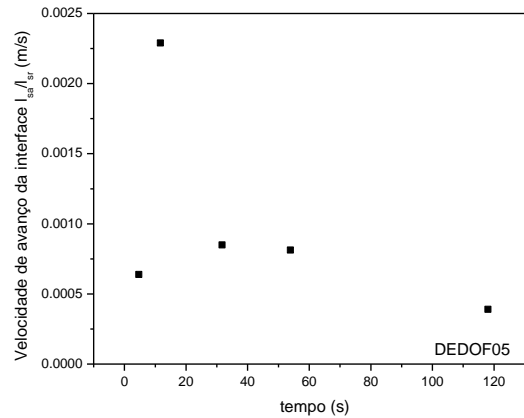
(a)



(d)



(b)



(e)

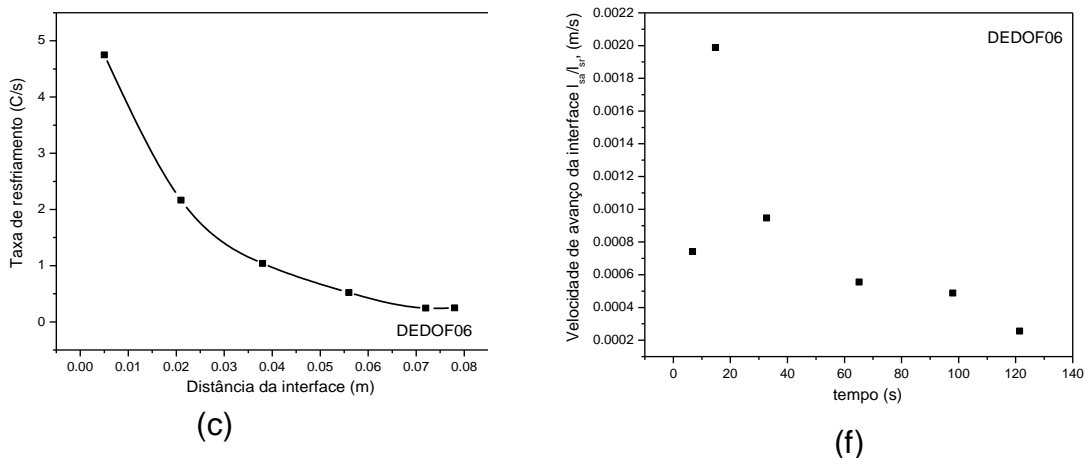


Figura 5.22. (a),(b) e (c) Comportamento da taxa de resfriamento em função da posição da interface. Em (d),(f) e (g) comportamento da velocidade de deslocamento da interface superesfriado/líquido superaquecido para os experimento **DEDOF04**, **F05** e **F06** do sistema **B**.

5.1.2. Experiências com Gálio

Neste item são apresentados resultados experimentais de medidas de temperatura no gálio submetido a solidificação direcional ascendente na presença de gradientes térmicos impostos por nitrogênio líquido. Para detectar a existência de líquido metálico metaestável e medir o superesfriamento, foi utilizado gálio de alta pureza (99,999 %). Optou-se por utilizar o gálio por ter um baixo ponto de fusão (29 °C), baixa pressão de vapor, não reagir com o ar nem com a água, não ser tóxico, ser de fácil manuseio e apresentar alto superesfriamento (Gau et al., 1985).

O gálio líquido foi solidificado dentro de um recipiente cilíndrico de plástico, instrumentado com um termopar tipo K, com diâmetro de 0,256 mm, colocado no centro geométrico a 5 mm da base refrigerada com nitrogênio líquido. Foram realizados experimentos com diferentes superaquecimentos, sempre sem vazamento.

Antes de iniciar cada experimento, o gálio líquido é mantido em repouso até homogeneização da temperatura do banho. A figura 5.23 mostra um desenho esquemático do sistema utilizado.

A figura 5.24 mostra as curvas de temperatura por tempo para os experimentos GÁLIO03, GÁLIO18 e GÁLIO19, solidificado, por choque térmico com nitrogênio líquido pela base, com superaquecimento de $-3,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $33\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, obtidas com o sistema da figura 5.23.

A temperatura de vazamento, o instante de tempo no qual o gradiente térmico foi imposto, o início da nucleação, o superesfriamento aparente e o momento quando a solidificação é completa, estão todos indicados na figura 5.24.

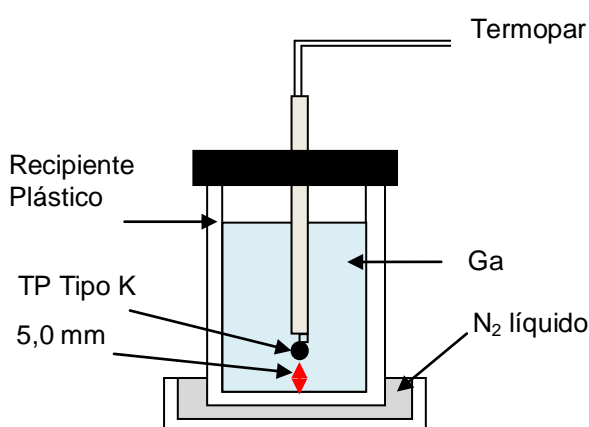


Figura 5.23. Desenho esquemático do sistema utilizado na solidificação de Gálio puro.

As curvas de temperatura mostram que o gálio líquido apresenta uma fase de superesfriamento antes de iniciar a nucleação, uma característica de líquidos metálicos puros, especialmente aqueles com baixo ponto de fusão. Uma vez iniciada a nucleação, a liberação de calor latente eleva a temperatura até o ponto de solidificação, período da recalescência. Após a recalescência, a temperatura se mantém na mesma temperatura, formando um patamar, por um determinado período. Na fase final, a solidificação se completa, a contribuição do calor latente desaparece e a taxa de resfriamento aumenta. Pode-se observar comportamento semelhante, com diferentes intensidades em função do superaquecimento, em todas as curvas.

A tabela 5.7 apresenta os parâmetros iniciais e os resultados produzidos com os experimentos realizados com solidificação unidirecional ascendente, sem

vazamento, de gálio puro resfriado por choque térmico por nitrogênio líquido. O superaquecimento adimensional foi calculado pela equação (4.35).

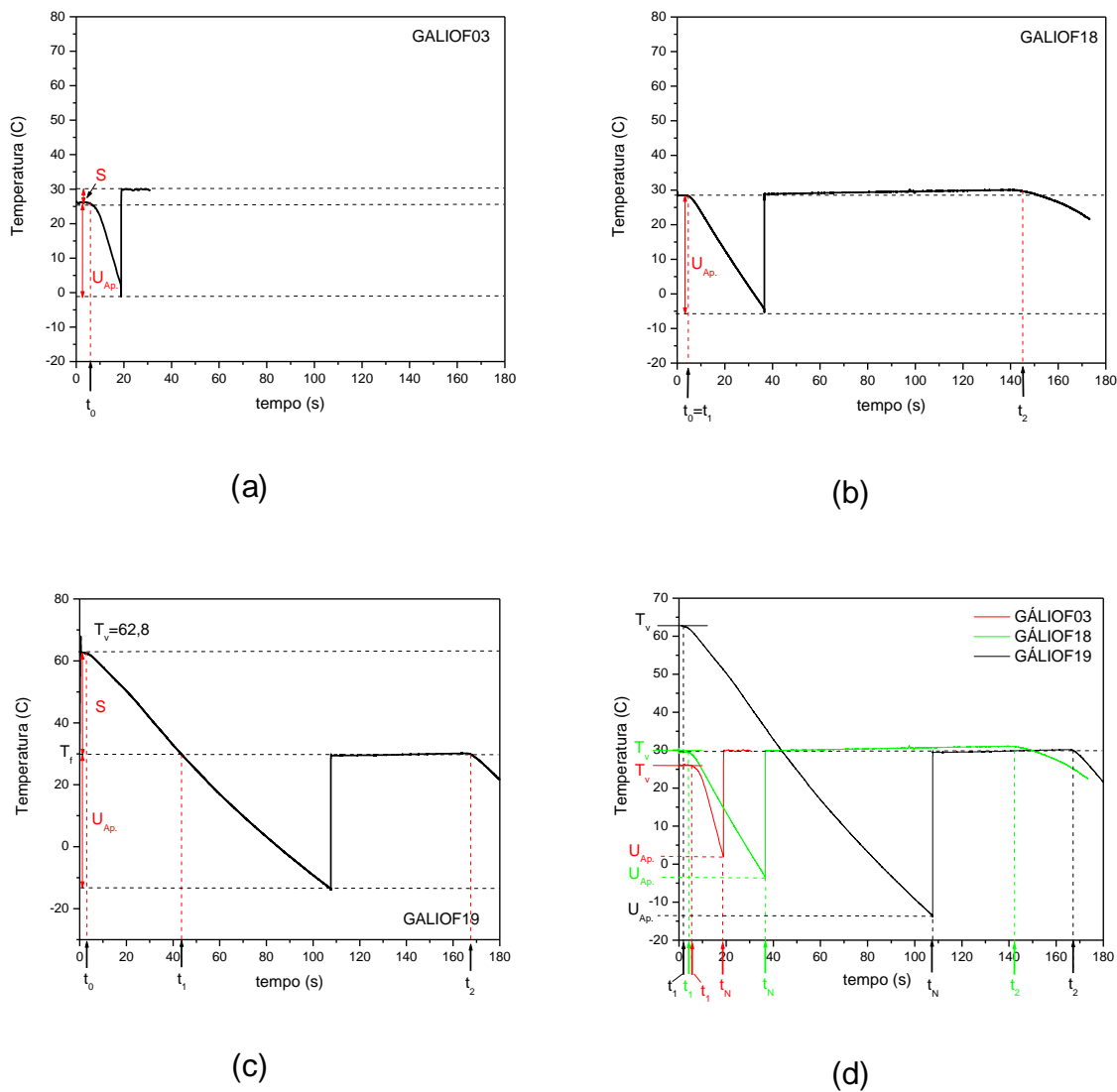


Figura 5.24. Curvas de resfriamento em (a) gálio com superesfriamento de $-3,8^{\circ}\text{C}$, em (b) gálio com superaquecimento de $0,2^{\circ}\text{C}$, em (c) gálio com superaquecimento de 33°C e em (d) as três curvas de resfriamento sobrepostas. Em todos os experimentos o gálio foi solidificado por choque térmico em contato com nitrogênio líquido (-194°C).

Tabela 5.7. Resultados experimentais de gálio puro solidificado unidirecionalmente por choque térmico com nitrogênio líquido pela base.

Nome	T_f (°C)	T_v (°C)	T_0 (°C)	$T_{Ap.}$ (°C)	S (°C)	S^*	$U_{Ap.}$ (°C)	$T_v - T_{Ap.}$ (°C)	$t_N - t_1$ (s)
GÁLIO03	29,8	26,0	-194	0,74	-3,8	-0.02	29,1	25,3	11,5
GÁLIO18	29,8	30,0	-194	-2,6	0,2	0.00	32,4	32,6	31,5
GÁLIO19	29,8	62,8	-194	-13	33	0,15	42,8	75,8	165,4

A Tabela 5.8 mostra os valores calculados a partir dos dados experimentais da tabela 5.8. A taxa de resfriamento do líquido ($\frac{\Delta T_3}{\Delta t}$) foi determinada pela razão entre a diferença da temperatura de vazamento T_v e a temperatura do resfriamento aparente $T_{Ap.}$ e a diferença entre o tempo de início de contato metal/molde t_1 e o tempo de início da recalcência t_n .

A constante de avanço da frente líquido superesfriado/líquido superaquecido ξ' , foi calculado pela equação (4.29)

Tabela 5.8. Dados experimentais calculados.

Nome	$\frac{\Delta T_3}{\Delta t}$ (°C/s)	ξ' (mm)	\emptyset'
GÁLIO03	2,20	5	0,2069
GÁLIO18	1,03	5	0,1250
GÁLIO19	0,46	5	0,0545

A Figura 5.25 mostra de forma gráfica os dados obtidos com os experimentos realizados, onde o Gálio foi solidificado por choque térmico pela ação de nitrogênio líquido pela base com o sistema mostrado na figura 5.23.

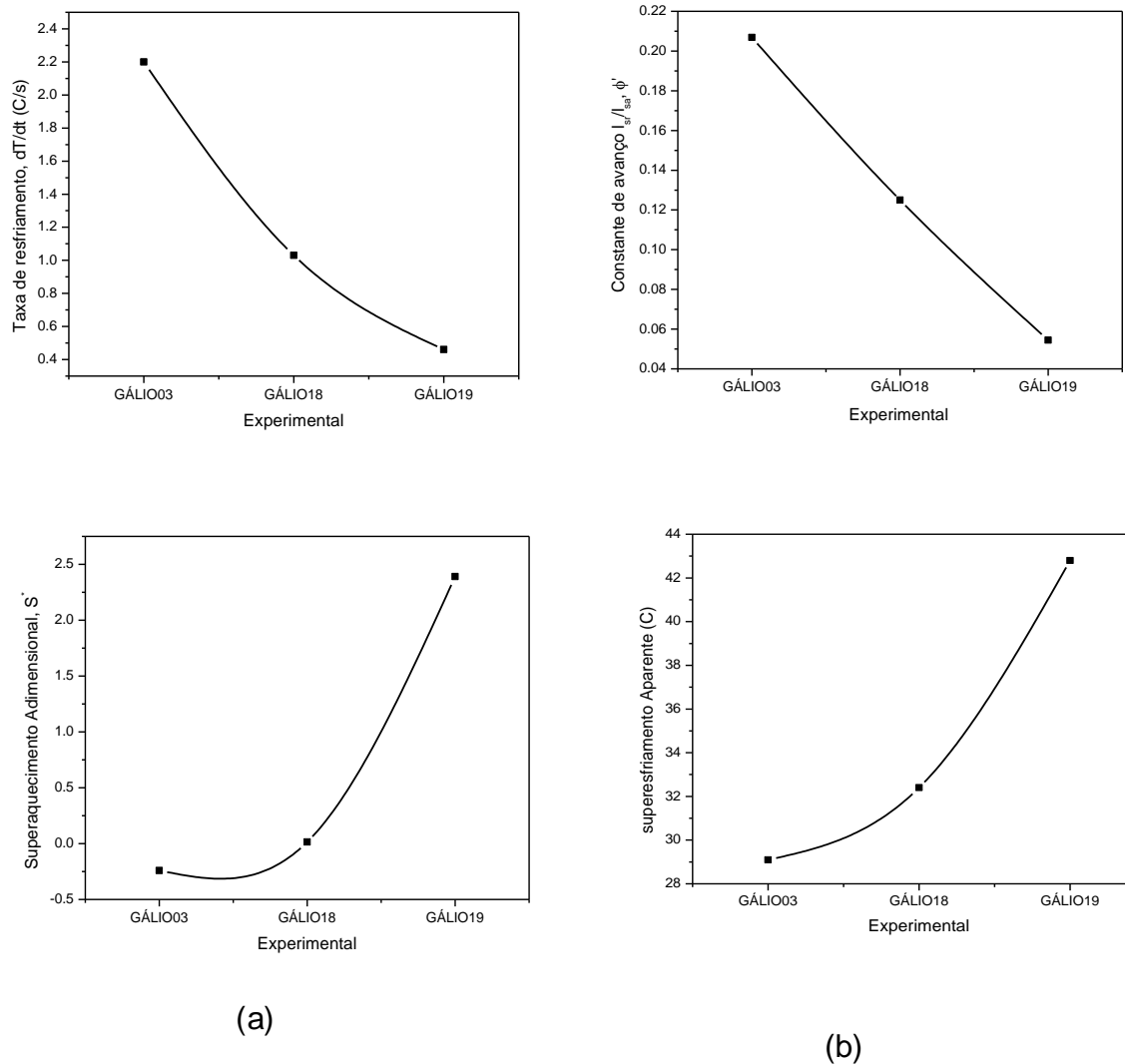


Figura 5.25. Em (a) taxa de resfriamento em (b) constante de avanço da frente $|v_{liq}|/|v_{sl}|$, em (c) o comportamento do superaquecimento adimensional e em (d) o superresfriamento aparente, para os experimentos **GÁLIO03**, **GÁLIO18** e **GÁLIO19**.

Na Figura 5.25 (a) observa-se o comportamento da taxa de resfriamento, em (b) o comportamento da constante de avanço ϕ' da frente líquido superesfriado/líquido superaquecido, em (c) o comportamento do superaquecimento

adimensional e em (d) o comportamento do superesfriamento aparente para os experimentos GÁLIO03, GÁLIO18 e GÁLIO19.

5.1.3. Experiências com Estanho

Para observar a influência do superaquecimento sobre a temperatura de interface realizou-se experimentos com estanho comercialmente puro, utilizando o Sistema B que promove solidificação descendente, pela técnica do dedo frio. Os dados relativos aos experimentos estão mostrados na Tabela 5.9. No sistema B a barra de alumínio é inserida no banho pelo topo (Figura 4.12)

Tabela 5.9. Parâmetros iniciais de solidificação do Estanho no sistema B.

Nome	Metal	massa (g)	T ₀ (°C)	T _v (°C)	S*	TP	X (m)	
DEDOF0D	metal	657		309	1,57	0	0,003	
				310	1,57	1	0,021	
				310	1,57	2	0,037	
				311	1,58	3	0,055	
				313	1,59	4	0,071	
				313	1,59	5	0,080	
	molde			35			7	0,001
							8	0,010
							9	0,015

A figura 5.26 mostra as curvas de resfriamento obtidas em cinco posições diferentes de um lingote de estanho, comercialmente puro, solidificado por choque térmico com molde maciço de alumínio. São mostradas, também, três curvas de aquecimento do molde registradas por termopares posicionados em diferentes distâncias em relação a interface. Verifica-se que todas as curvas de resfriamento apresentaram, imediatamente após o contato, entre o metal e o dedo frio, uma

depressão, pseudo resfriamento, bastante acentuada seguida de recalescência como no experimento DEDO0F0C da figura 5.21. O que chama atenção é que no caso do estanho, isto acontece acima da temperatura de fusão, em tempo extremamente curto. A partir deste ponto as curvas seguem com pendentes diferentes, de acordo com a posição do termopar em relação à interface metal/molde. Este fenômeno pode ter duas causas; - primeira, um superesfriamento muito rápido, gerado pelo choque térmico, seguido de recalescência acima da temperatura de fusão. – segunda, ter origem em um defeito de rugosidade, bolha de ar ou outro qualquer na interface metal/molde. Este defeito seria responsável pelo acréscimo de resistência térmica que alteraria as taxas de resfriamento. Como este fenômeno ocorreu em temperaturas mais altas, em relação aos outros experimentos, e a formação de bolhas é proporcional ao superaquecimento do metal, ficamos com a segunda hipótese. Os termopares dentro do molde registraram temperaturas diferentes. O TP7 e o TP9 tiveram curvas parecidas, enquanto o TP8 apresentou um pico máximo seguido de queda na temperatura. Este fenômeno já foi registrado por outros pesquisadores, que o associaram ao início de formação do gap de ar.

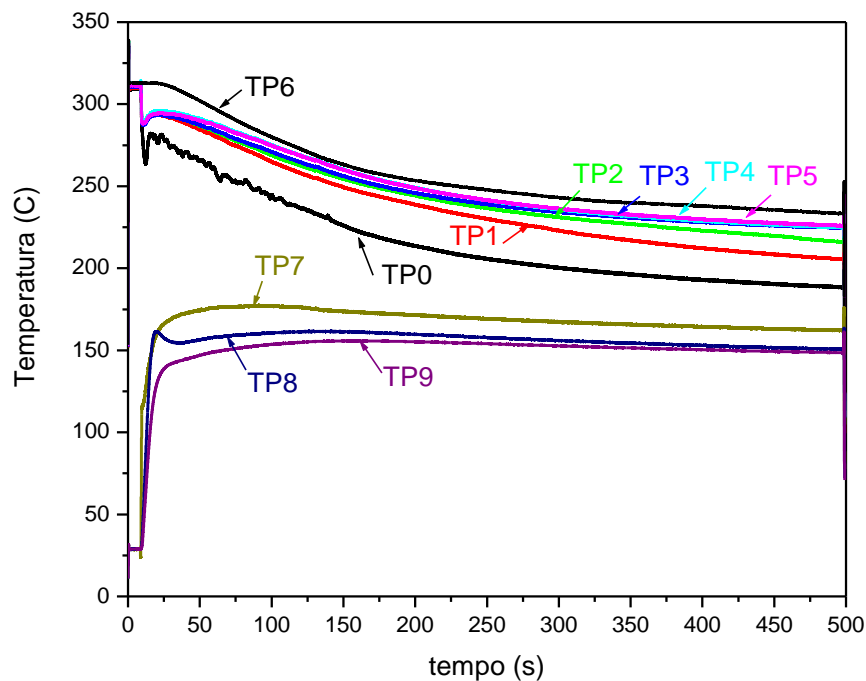


Figura 5.26. Perfis térmicos de resfriamento obtidos em cinco posições diferentes de um lingote de estanho, comercialmente puro, solidificado por choque térmico com molde maciço de alumínio.

Os valores relativos aos experimentos realizados no sistema B estão apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Dados experimentais relativo aos experimentos DEDOF0D.

Nome		TP	U_{Ap} (°C)	t_i (s)	$t_{máx}$ (s)	$\Delta t_{máx}=t_{má}$ (s)	t_0 (s)	t_1 (s)	$\Delta t_i=t_1-t_0$ (s)	t_2 (s)	$\Delta t_2=t_2-t_0$ (s)	
DEDOF0D	metal	0					8,9	135,0	126,0	139,0	130,0	
		1					8,9	238,0	229,0	238,0	229,0	
		2					9,0	291,0	282,0	291,0	282,0	
		3					9,0	332,0	322,9	332,0	322,9	
		4					9,0	350,0	340,9	350,0	340,9	
		5					9,0	362,0	352,9	362,0	352,9	
	molde	7			8,9	123,	114,06					
		8			8,9	20,0	11,06					
		9			8,9	123,	114,06					

Com os valores experimentais das tabelas 5.10 e 5.11 foram calculadas alguns parâmetros de processo: - a taxa de resfriamento ($\frac{\Delta T_s}{\Delta t}$) do líquido definida como a razão entre o superaquecimento e a diferença entre os de tempo início do resfriamento e tempo que a isócrona levou para atingir a temperatura de fusão.

- a taxa de aquecimento ($\frac{\Delta T_1}{\Delta t}$) do dedo frio, definida como a razão da diferença de temperatura ambiente e a temperatura máxima do dedo frio e a diferença entre o tempo máximo e o tempo de início de contato do dedo frio com o metal.

- a constante de avanço (ϕ') da interface líquido superaquecido/líquido superesfriado pode ser calculada experimentalmente a partir da equação, $erf(\phi') = (1 - MS^*)/(1 - S^*)$

- a velocidade de avanço da interface líquido superaquecido/líquido superesfriado

$$V' = \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Os valores experimentais estão listados na tabela 5.11

Tabela 5.11. Resultados experimentais da solidificação do estanho no sistema B relativo aos experimentos DEDOF0d.

Nome	Metal molde	T_0 ($^{\circ}\text{C}$)	T_v ($^{\circ}\text{C}$)	S ($^{\circ}\text{C}$)	TP	ξ' (m)	$\frac{\partial T_3}{\partial t}$ ($^{\circ}\text{C/s}$)	$\frac{\partial T_1}{\partial t}$ ($^{\circ}\text{C/s}$)	\emptyset'	V' (m/s)	
DEDOF0d	Metal		309	77,00	0	0,003	0,61		0,0207	0,00002	
			310	78,00	1	0,021	0,34		0,1077	0,00017	
			310	78,00	2	0,037	0,28		0,1709	0,00030	
			311	79,00	3	0,055	0,24		0,2374	0,00044	
			313	81,00	4	0,071	0,24		0,2983	0,00089	
			313	81,00	5	0,080	0,23		0,3304	0,00075	
	Molde	35				7	0,001		1,31		
						8	0,010		12,03		
						9	0,015		1,11		

A figura 5.27 mostra graficamente em (a) o comportamento da taxa de resfriamento em função da distância da interface e em (b) o comportamento da velocidade em função do tempo para o experimento DEDOF0d.

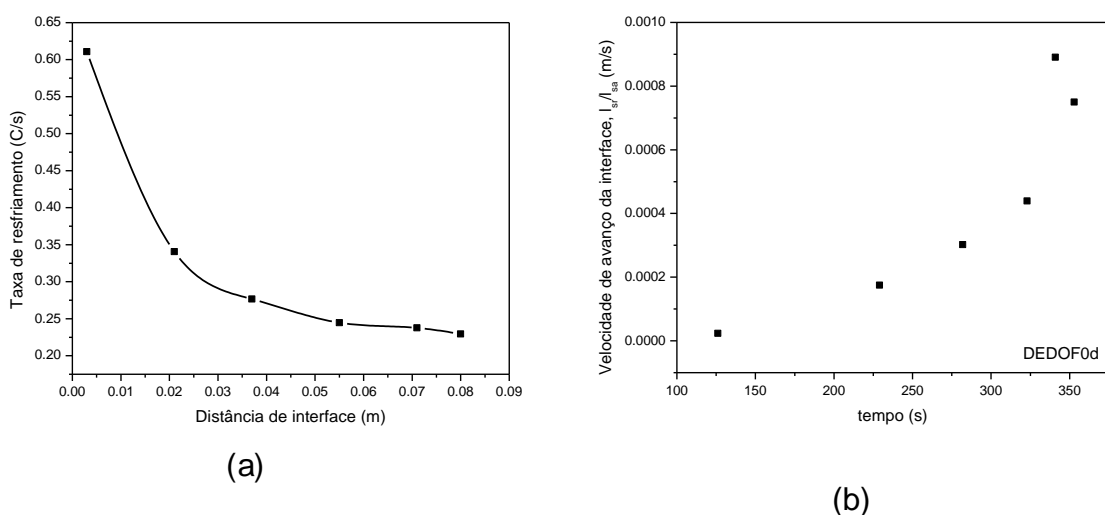


Figura 5.27. **(a)** Comportamento da taxa de resfriamento em função da posição da interface. Em **(b)** comportamento da velocidade de deslocamento da interface superesfriado/líquido superaquecido em função do tempo para o experimento com estanho **DEDOF0d** do sistema **B**.

5.2. Análise Numérica do Modelo de Schwarz Modificado

Neste item são apresentados os resultados da aplicação do Modelo de Schwarz Modificado (MSM), através da simulação numérica. Para avaliar a sensibilidade do processamento foi simulada com o MSM a solidificação por choque térmico de três metais puros: alumínio, estanho e gálio. Foram utilizados superaquecimentos distintos e molde de alumínio tipo dedo frio.

As tabelas 5.12 e 5.13 mostram as propriedades físicas e térmicas dos materiais utilizados nas simulações, respectivamente. Todas as simulações foram realizadas com sensores colocados no centro geométrico do metal e do molde a uma distância de 1,0 cm da interface.

Tabela 5.12. Propriedades físicas dos materiais utilizados nas simulações com o MSM.

Material	Condutividade Térmica (W/m.K)	Densidade (kg/m ³)	Calor Específico (J/kg.K)	Calor Latente de Fusão (J/kg)	Tensão Superficial l/s (J/m ²)
Alumínio puro	237,0	2702	903	397500	0,106
Gálio puro	33,50	5907	372	80160	0,082
Estanho puro	67,0	7300	221	60900	0,077

Tabela 5.13. Propriedades térmicas e parâmetros de processo dos materiais utilizados nas simulações com o MSM.

Material	Temperatura Ambiente ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Superaquecimento ($^{\circ}\text{C}$)			
			1,5%	4,5%	9,0%	21,0%
Alumínio puro	30	660	10	30	60	140
Gálio puro	30	29,8	0,45	1,34	2,68	6,23
Estanho puro	30	232	3,5	10	21	49

5.2.1. Simulação com Sistema Alumínio/Alumínio

As Figuras 5.28, 5.29, 5.30 e 5.31 mostram os perfis térmicos da simulação da solidificação por choque térmico de lingotes de alumínio solidificados com superaquecimento de 1,5 %, 4,5 %, 9,0 % e 21,0 % respectivamente, em molde de alumínio na temperatura ambiente de 30°C . Em (a) estão as isócronas e em (b) as curvas de resfriamento correspondentes aos registros dos termopares posicionados no metal e no molde a 1 cm da interface metal/molde. Pode-se ver que cada curva é composta por três segmentos distintos; a curva T_3' inicia na temperatura de vazamento e termina ao encontrar com a curva T_3 que, por sua vez inicia na temperatura de interface e finaliza ao atingir a temperatura de fusão do material no equilíbrio. A curva T_2 , de crescimento do sólido, começa na temperatura de fusão no equilíbrio e prossegue até o final da simulação.

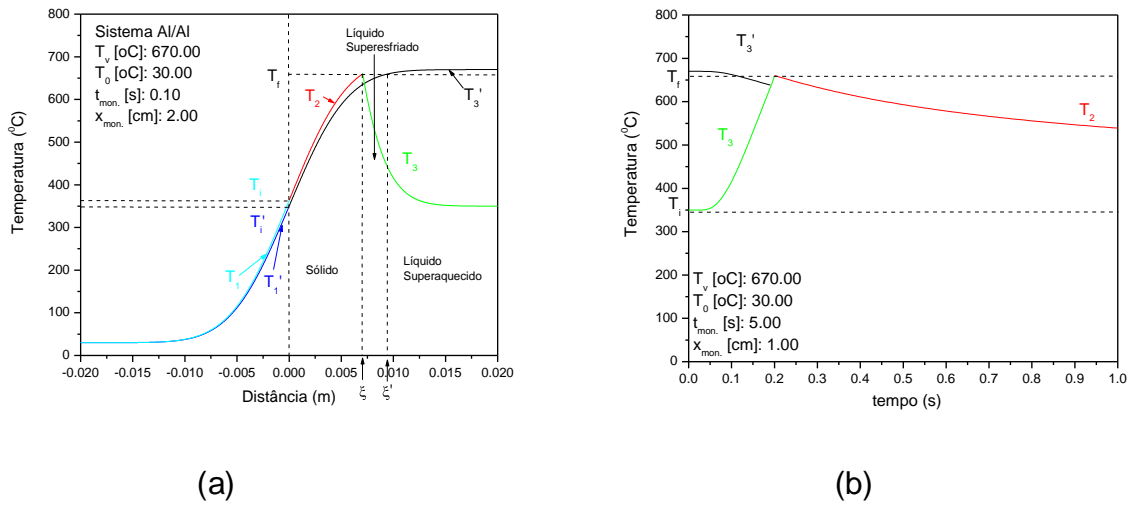


Figura 5.28. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 1,5 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de 30 °C.

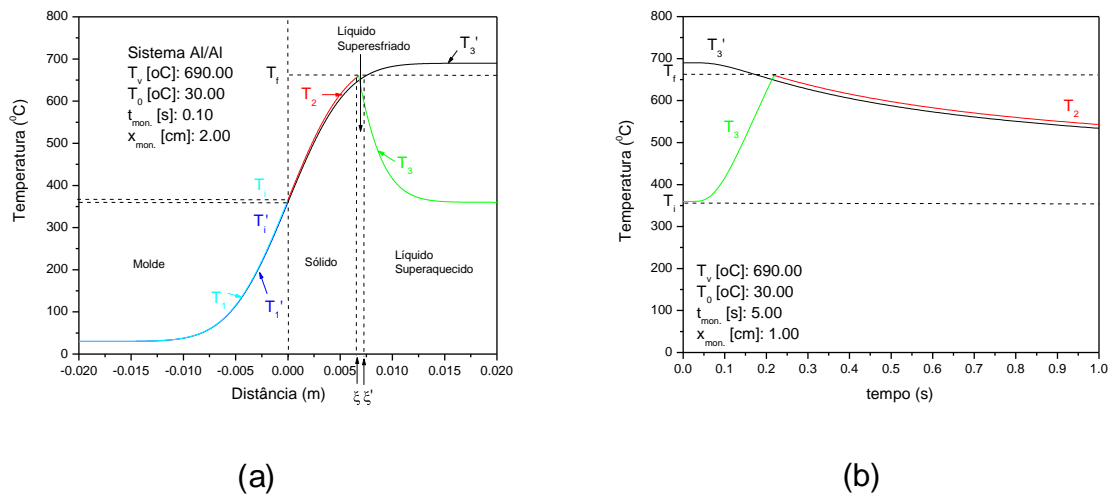


Figura 5.29. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 4,5 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de 30 °C.

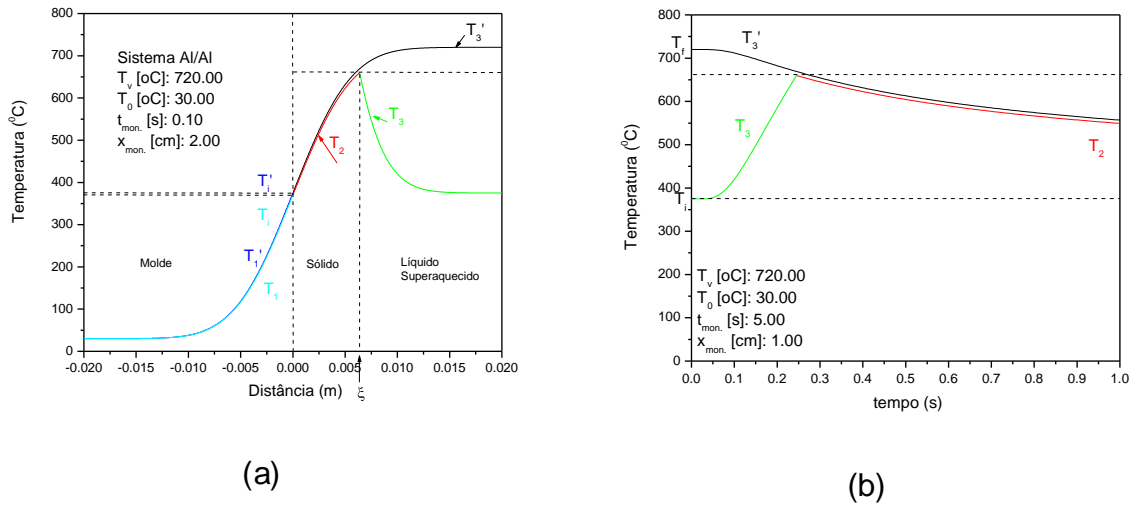


Figura 5.30. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 9,0 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de 30 °C.

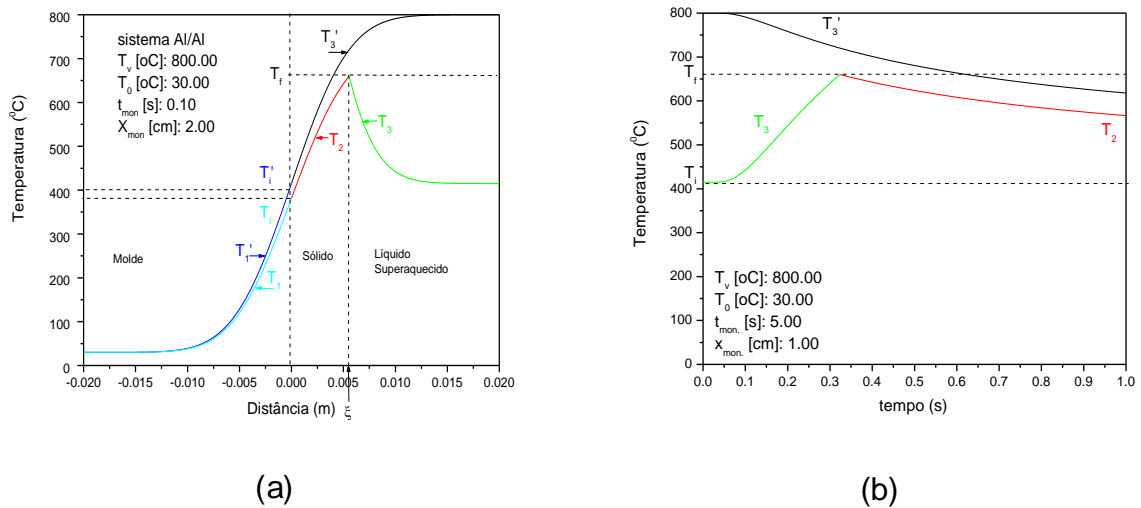


Figura 5.31. **(a)** Isócronas e **(b)** curva de resfriamento correspondente a simulação da solidificação de um lingote de alumínio com 21,0 % de superaquecimento, solidificado por choque térmico em molde de alumínio a temperatura de 30 °C.

A taxa de propagação unidirecional da interface líquido superesfriado/líquido superaquecido (l_{sr}/l_{sa}) de um metal puro em contato perfeito com um molde infinito pode ser analiticamente determinada pela equação (4.28) do MSM, onde ξ' é a espessura da interface l_{sr}/l_{sa} e \varnothing' é uma constante de proporcionalidade

adimensional cujo valor pode ser determinado a partir da seguinte condição de contorno: quando $x = \xi'$, o campo de temperatura pode ser representado por:

$$T'_{3(\xi',t)} = T_f = T_i' + (T_v - T_i') \cdot \text{erf}(\phi') \quad \text{ou} \quad \text{erf}(\phi') = (T_f - T_i') / (T_v - T_i') = U_{\max} / (U_{\max} + S)$$

ou também, $\text{erf}(\phi') = (1 - M \cdot S^*) / (1 - S^*)$, de onde pode se ver que depende do superaquecimento adimensional e da constante metal molde do sistema conforme pode ser visto na figura 5.32 para alumínio puro resfriado por choque térmico com uma barra de alumínio, calculado pela equação (4.30).

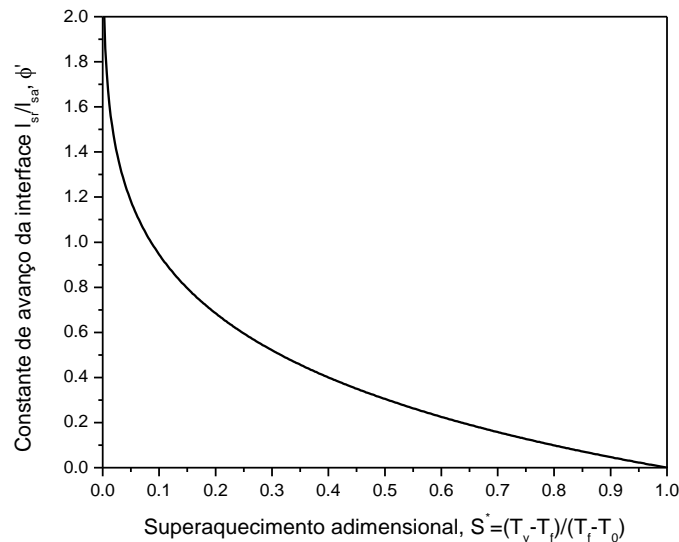


Figura 5.32. Comportamento da constante ϕ' de avanço da interface I_{sr}/I_{sa} em função do superaquecimento adimensional para alumínio resfriado por choque térmico por um molde de alumínio.

O superesfriamento se propaga da interface metal/molde para o interior do lingote formando isócronas, com uma velocidade: $V' = 2\phi' \sqrt{a_3 / t}$.

5.2.2. Temperatura de Interface T_i'

A T_i' calculada pela Equação (4.22), depende da temperatura de vazamento do metal, da temperatura ambiente do molde e da constante M que depende das

propriedades físicas do sistema metal/molde em uso. A Figura 5.33 mostra o comportamento da T_i' em função do superaquecimento adimensional. Nota-se que aumenta linearmente com o aumento do superaquecimento.

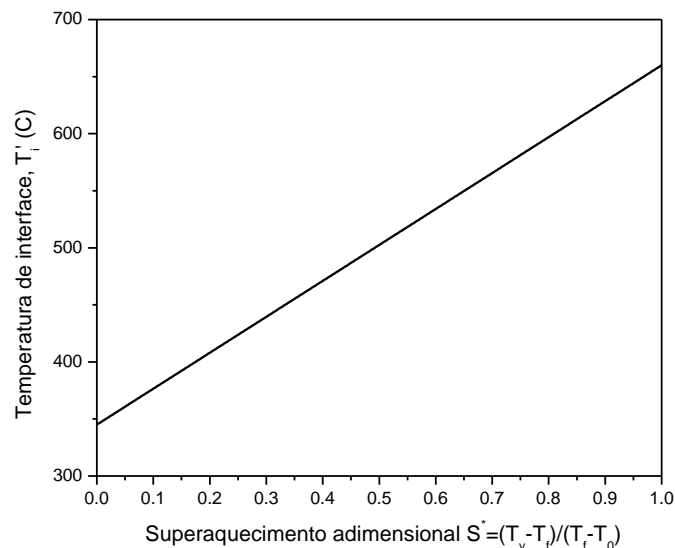


Figura 5.33. Comportamento da temperatura de interface T_i' , metal líquido/molde em função do superaquecimento adimensional para o sistema **Al/Al**.

5.2.3. Temperatura de Superfície do Molde

Existem diferentes métodos para determinação da temperatura de interfaces por onde flui o calor, como nos sistemas metal/molde. Infelizmente, a precisão de medida direta da temperatura de interface é muito difícil. A colocação de sensores na interface ativa causa perturbações que resultam em distúrbios significativos na medida do calor. Uma forma para eliminar esses distúrbios térmicos é realizar medidas indiretas. O princípio consiste em usar a temperatura medida dentro do metal e do molde, o mais perto possível da interface, para determinar a temperatura da interface por extrapolação de leis teóricas ou empíricas. Este método apresenta uma boa vantagem, pois os termopares colocados nos corpos são menos perturbados do que os colocados diretamente na interface.

5.2.4. Choque Térmico, ChT

O choque térmico definido pela equação (4.23) aumenta de forma linear com o aumento do valor T_i' conforme pode ser visto na figura 5.34.

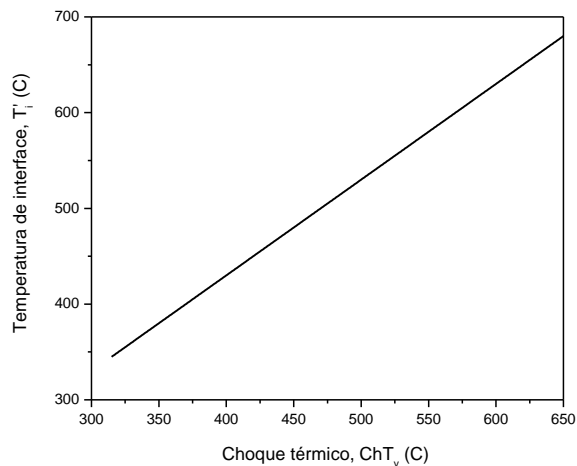


Figura 5.34. Comportamento do choque térmico em função da T_i' para o sistema **Al/Al**.

Definida a temperatura de interface (T_i') do sistema metal líquido/molde e o superaquecimento adimensional ($S^*=S/(T_f-T_0)$) pode-se prever se a temperatura de interface vai ser maior, igual ou menor do que a temperatura de fusão do metal de trabalho.

Nota-se que a temperatura da interface aumenta linearmente com o aumento do superaquecimento do metal líquido. Percebe-se, também, que para um mesmo superaquecimento, a temperatura de interface é respectivamente maior para o sistema Al/Aço, Al/Al e Al/Cu, conforme ilustrado na Figura 5.35..

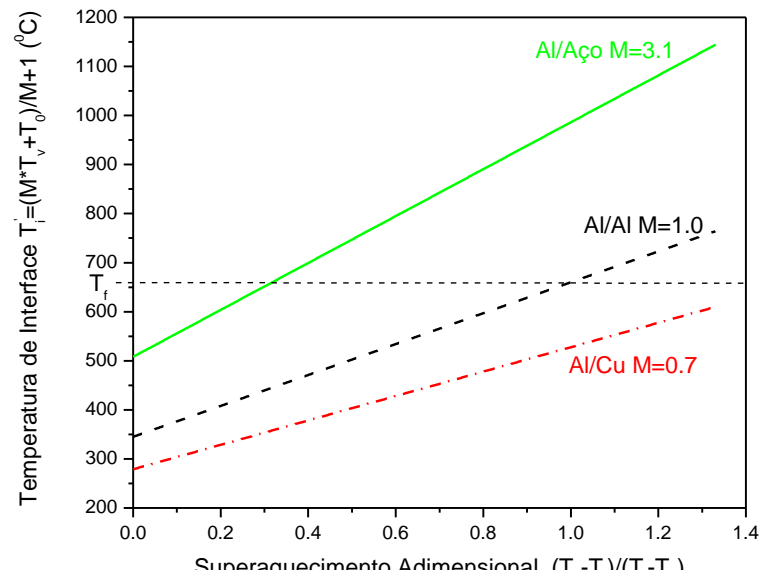


Figura 5.35. Comportamento da Temperatura de interface metal líquido/molde em função da temperatura de vazamento e da constante **M** do sistema metal líquido alumínio vazado em moldes diferentes.

Na Figura 5.36 pode-se observar que embora o comportamento do choque térmico seja similar ao da temperatura da interface, é maior para o sistema Al/Cu, Al/Al, Al/Aço respectivamente.

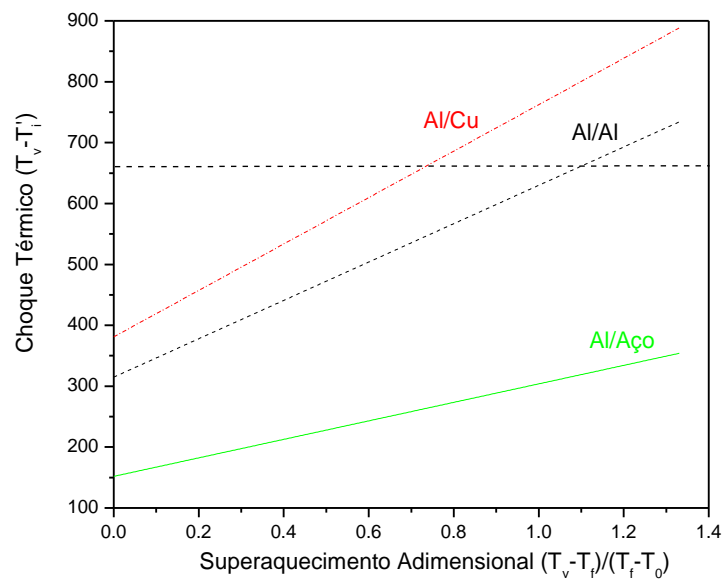


Figura 5.36. Choque térmico em função do superaquecimento adimensional.

Este resultado mostra que o choque térmico pode ser controlado pelo material e temperatura do molde e pelo superaquecimento do metal. A variação nos parâmetros de processo causará uma mudança na temperatura de superfície, que por sua vez, causará uma variação na estrutura e nas propriedades do metal solidificado. Se for desejada uma estrutura com grãos mais refinados, precisa-se de um maior choque térmico, que pode ser conseguido diminuindo o superaquecimento ou o valor da constante metal molde.

5.3. Comparações de Curvas de Resfriamento Experimentais com Simuladas.

Neste item apresentam-se um resumo dos experimentos realizados, Tabelas 5.14 e 5.15, com alumínio comercialmente puro solidificado por choque térmico. Nas Figuras 5.37 até 5.40 são apresentados os valores simulados de alumínio solidificando em molde de alumínio com o modelo MSM e comparados com os experimentos.

As Figuras 5.37, 5.38, 5.39 e 5.40 mostram: em (a) o perfil térmico dos experimentos e em (b) o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais, respectivamente dos experimentos DEDOF00, DEDOF01, DEDOF02 e DEDOF04.

Tabela 5.14. Resumo dos experimentos do sistema A.

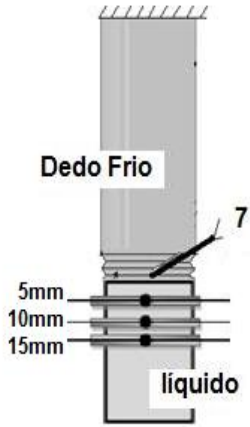
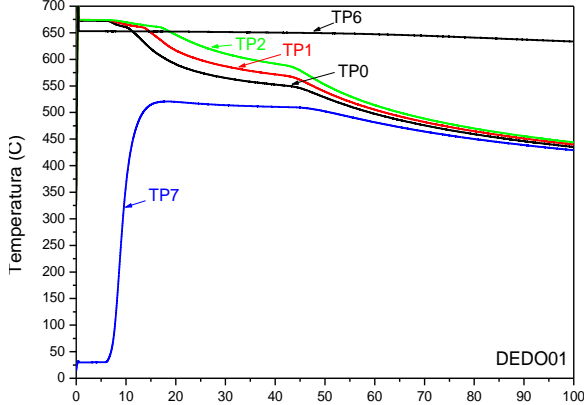
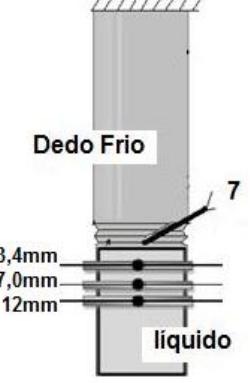
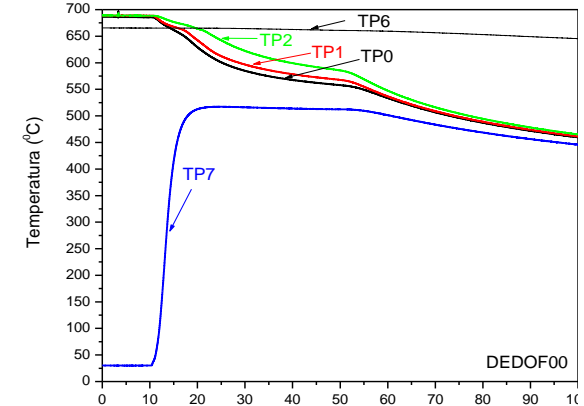
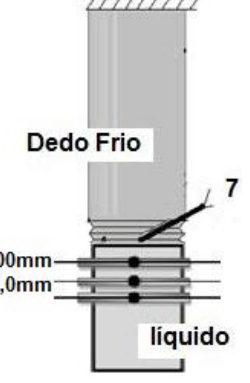
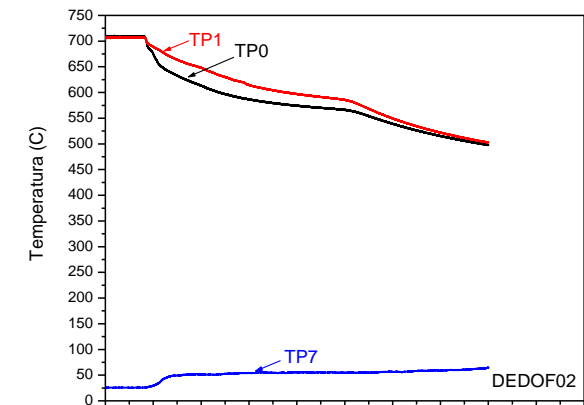
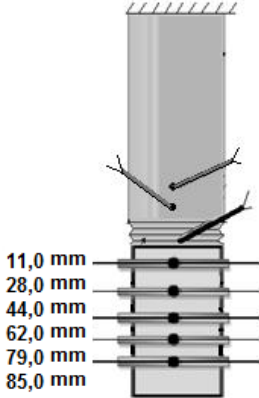
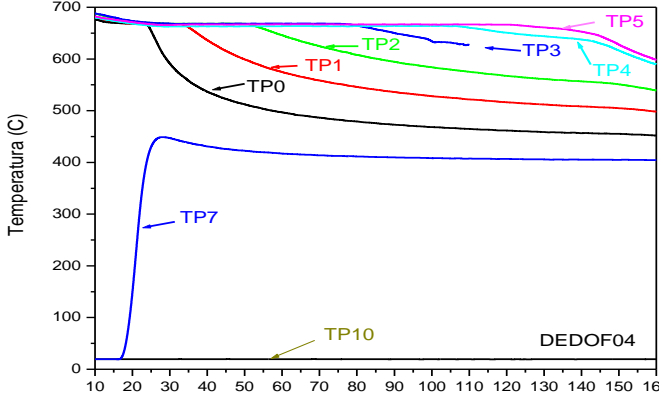
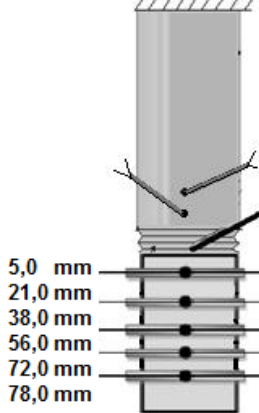
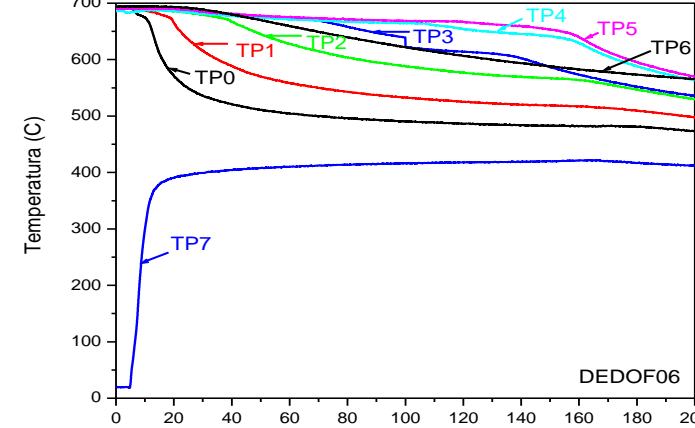
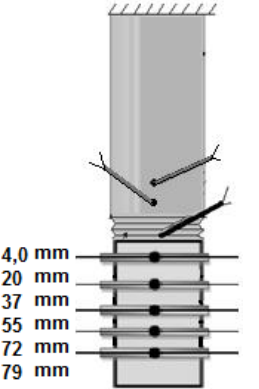
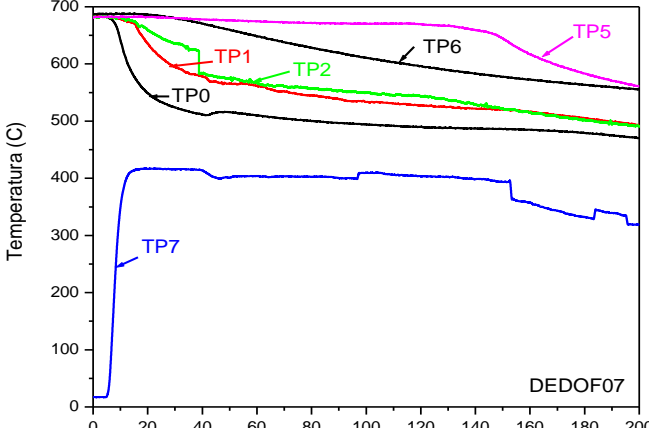
S*	Posição dos termopares	Curvas Temperatura X tempo
0,02	 <p>Dedo Frio</p> <p>7</p> <p>5mm</p> <p>10mm</p> <p>15mm</p> <p>liquido</p>	 <p>700</p> <p>650</p> <p>600</p> <p>550</p> <p>500</p> <p>450</p> <p>400</p> <p>350</p> <p>300</p> <p>250</p> <p>200</p> <p>150</p> <p>100</p> <p>50</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>10</p> <p>20</p> <p>30</p> <p>40</p> <p>50</p> <p>60</p> <p>70</p> <p>80</p> <p>90</p> <p>100</p> <p>Temperatura (C)</p> <p>TP6</p> <p>TP2</p> <p>TP1</p> <p>TP0</p> <p>TP7</p> <p>DEDO01</p>
0,04	 <p>Dedo Frio</p> <p>7</p> <p>3,4mm</p> <p>7,0mm</p> <p>12mm</p> <p>liquido</p>	 <p>700</p> <p>650</p> <p>600</p> <p>550</p> <p>500</p> <p>450</p> <p>400</p> <p>350</p> <p>300</p> <p>250</p> <p>200</p> <p>150</p> <p>100</p> <p>50</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>10</p> <p>20</p> <p>30</p> <p>40</p> <p>50</p> <p>60</p> <p>70</p> <p>80</p> <p>90</p> <p>100</p> <p>Temperatura (C)</p> <p>TP6</p> <p>TP2</p> <p>TP1</p> <p>TP0</p> <p>TP7</p> <p>DEDOF00</p> <p>tempo (s)</p>
0,08	 <p>Dedo Frio</p> <p>7</p> <p>2,00mm</p> <p>13,0mm</p> <p>liquido</p>	 <p>750</p> <p>700</p> <p>650</p> <p>600</p> <p>550</p> <p>500</p> <p>450</p> <p>400</p> <p>350</p> <p>300</p> <p>250</p> <p>200</p> <p>150</p> <p>100</p> <p>50</p> <p>0</p> <p>0</p> <p>10</p> <p>20</p> <p>30</p> <p>40</p> <p>50</p> <p>60</p> <p>70</p> <p>80</p> <p>90</p> <p>100</p> <p>Temperatura (C)</p> <p>TP1</p> <p>TP0</p> <p>TP7</p> <p>DEDOF02</p> <p>tempo (s)</p>

Tabela 5.15. Resumo dos Experimentos com o sistema B.

S*	Posição dos termopares	Curvas Temperatura X tempo
0,01-0,02	 <p>11,0 mm 28,0 mm 44,0 mm 62,0 mm 79,0 mm 85,0 mm</p>	 <p>700 600 500 400 300 200 100 0</p> <p>10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160</p> <p>Temperatura (C)</p> <p>TP0 TP1 TP2 TP3 TP4 TP5 TP7 TP10</p> <p>DEDOF04</p>
0,04-0,05	 <p>5,0 mm 21,0 mm 38,0 mm 56,0 mm 72,0 mm 78,0 mm</p>	 <p>700 600 500 400 300 200 100 0</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200</p> <p>Temperatura (C)</p> <p>TP0 TP1 TP2 TP3 TP4 TP5 TP6 TP7</p> <p>tempo (s)</p> <p>DEDOF06</p>
0,04-0,05	 <p>4,0 mm 20 mm 37 mm 55 mm 72 mm 79 mm</p>	 <p>700 600 500 400 300 200 100 0</p> <p>0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200</p> <p>Temperatura (C)</p> <p>TP0 TP1 TP2 TP5 TP6 TP7</p> <p>tempo (s)</p> <p>DEDOF07</p>

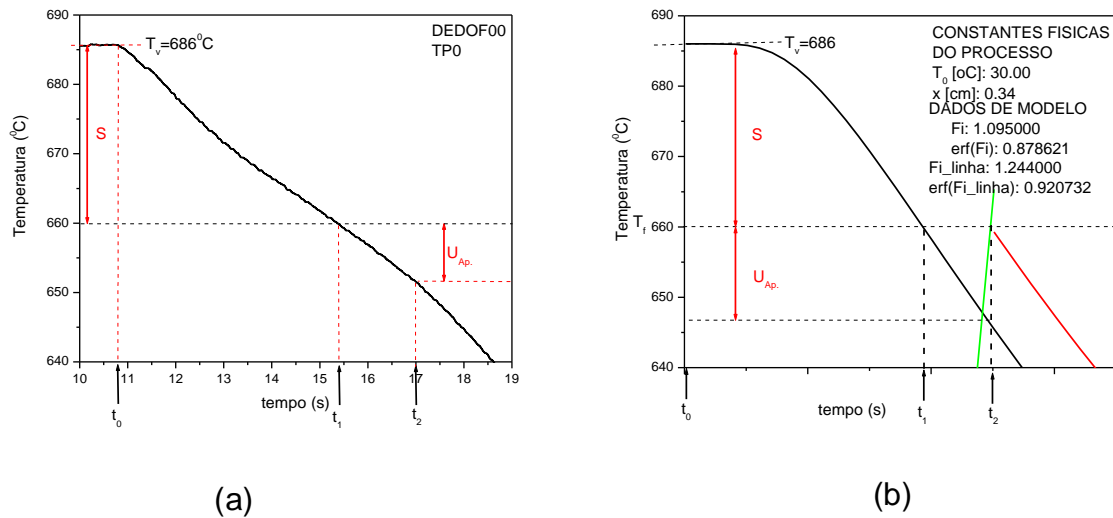


Figura 5.37. Em (a) o perfil térmico do experimento **DEDOF00** e em (b) o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.

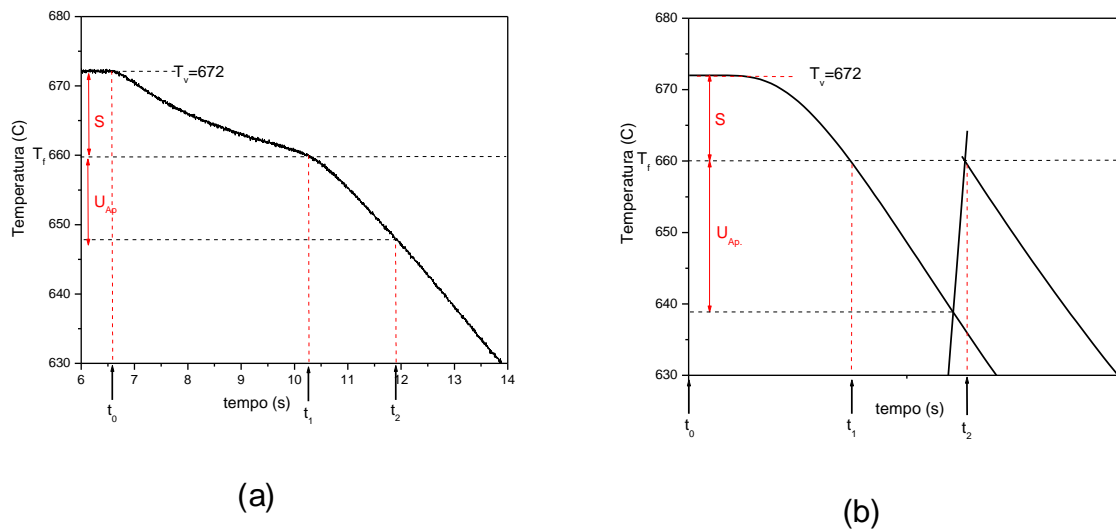


Figura 5.38. Em (a) o perfil térmico do experimento **DEDOF01** e em (b) o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.

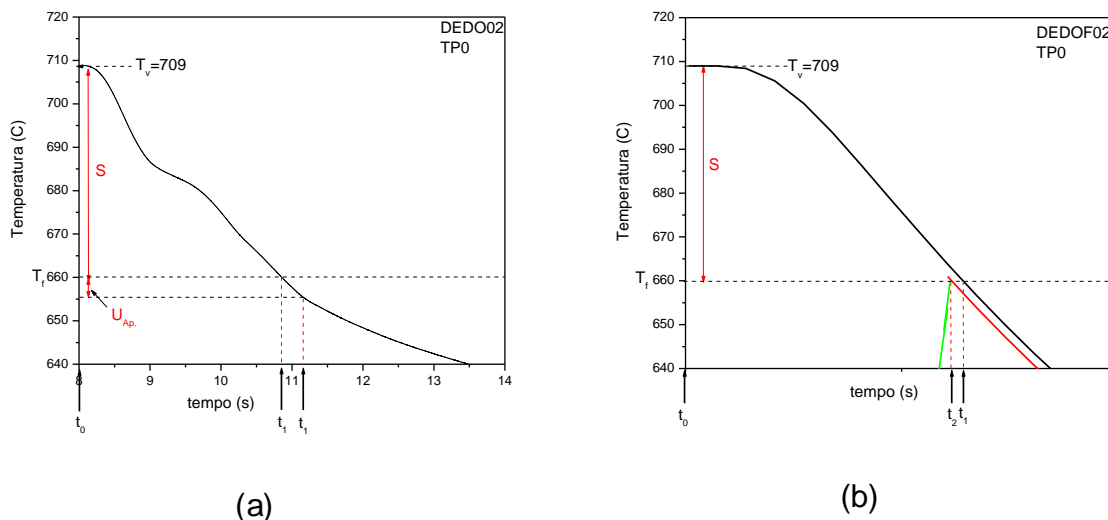


Figura 5.39. Em (a) o perfil térmico do experimento **DEDOF02** e em (b) o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.

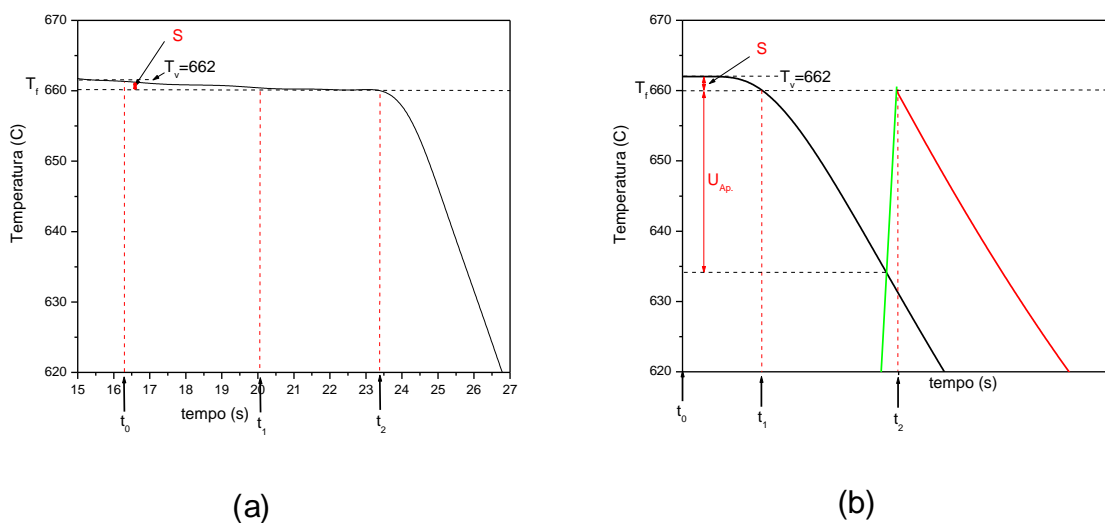


Figura 5.40. Em (a) o perfil térmico do experimento **DEDOF04** e em (b) o perfil térmico simulado para as mesmas condições iniciais.

Na figura 5.41 são apresentadas em (a) a curva de resfriamento de estanho solidificado, por choque térmico pela técnica do dedo frio, e de aquecimento do dedo frio registrados pelos termopares TP0 e TP7 respectivamente. Em (b) pode-se observar o perfil térmico simulado com as mesmas condições iniciais das curvas correspondentes ao experimental. Pode-se perceber, como nas comparações das

curvas experimentais do alumínio solidificado, certa similaridade de comportamento entre as curvas simuladas e as experimentais.

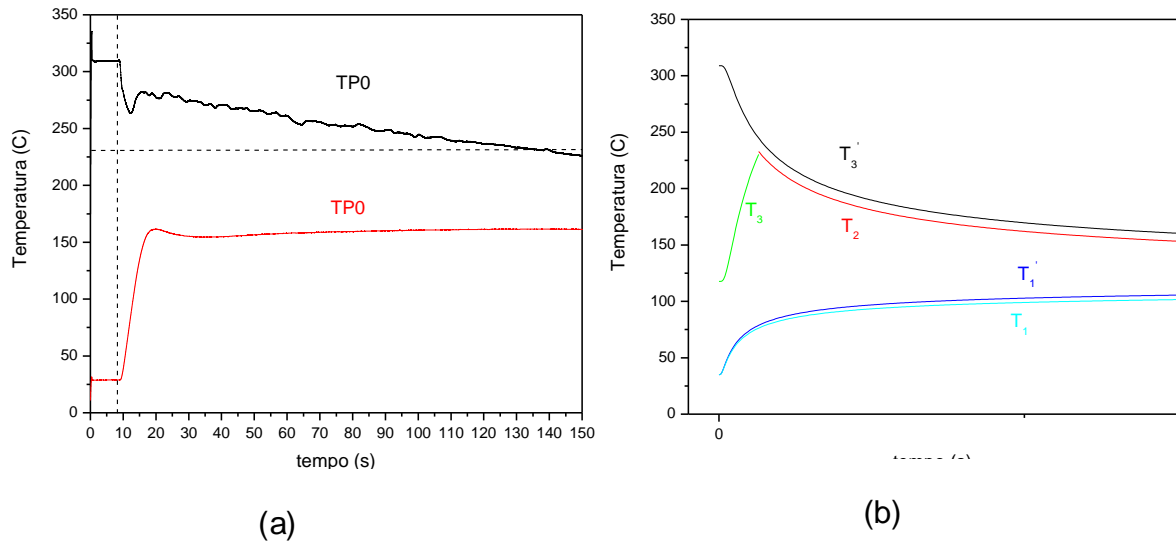


Figura 5.41. Em **(a)** curva de resfriamento experimental de estanho solidificado, por choque térmico pela técnica do dedo frio e em **(b)** curva de resfriamento simulada com as mesmas condições utilizadas no experimental.

5.3.1. Determinação Experimental da Constante M (ME)

A equação (4.31), $T_{3'}(\xi', t) = T_f = T_i' + (T_v - T_i') \cdot \text{erf}(\phi')$, foi utilizada para determinar a constante metal molde experimental como sendo, $ME = ((1 - \text{erf}(\phi')) / S^* - \text{erf}(\phi'))$, onde ME é a constante metal molde específica para cada experimento, S^* é o superaquecimento adimensional e ϕ' é a constante de avanço da interface líquido superaquecido/líquido superesfriado calculado com auxílio da equação (4.29).

Os valores de T_i' , ϕ' e ME calculados utilizando os dados de temperatura por tempo referente ao TP0 e os obtidos por simulação para as mesmas condições iniciais para os experimento com alumínio do sistema A, e para o experimento com estanho do sistema B, estão listados na Tabela 5.17 e 5.18 respectivamente.

Tabela 5.16. Dados dos experimentos realizados com sistema A.

Experimental	TP	$x = \xi'$ (m)	ϕ' Exp.	ϕ' modelo	$\text{erf}(\phi')$	ME	M modelo	T_i' Exp. (°C)	T_i' Modelo (°C)
DEDOF00	0	0.00	0.080	1.244	0.0908	22	1	657	358
	1	0.00	0.138		0.1554				
	2	0.01	0.192		0.2148				
DEDOF01	0	0.00	0.132	1.478	0.1481	45	1	659	358
	1	0.01	0.202		0.2247				
	2	0.01	0.244		0.2698				
DEDOF02	0	0.00	0.061		0.0691	12		656	

As Figuras 5.42, 5.43 e 5.44 representam de forma gráfica o comportamento da cinética de avanço da interface líquido superaquecido /líquido superesfriado para os experimentos DEDOF0, DEDOF1 e DEDOF2 respectivamente.

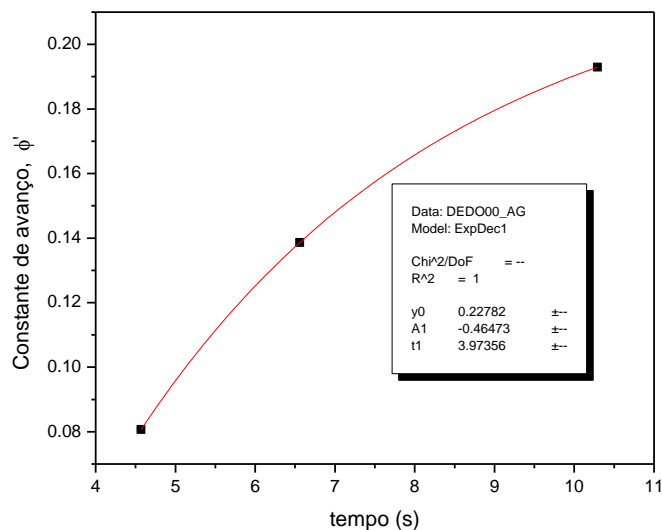


Figura 5.42. Verificação da variação da cinética de avanço para o experimento **DEDOF00**.

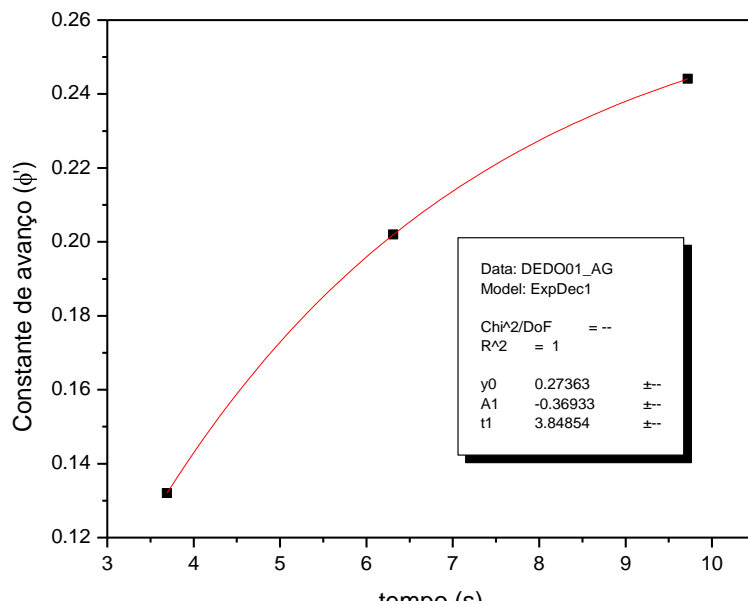


Figura 5.43. Verificação da variação da cinética de avanço para o experimento DEDOF01.

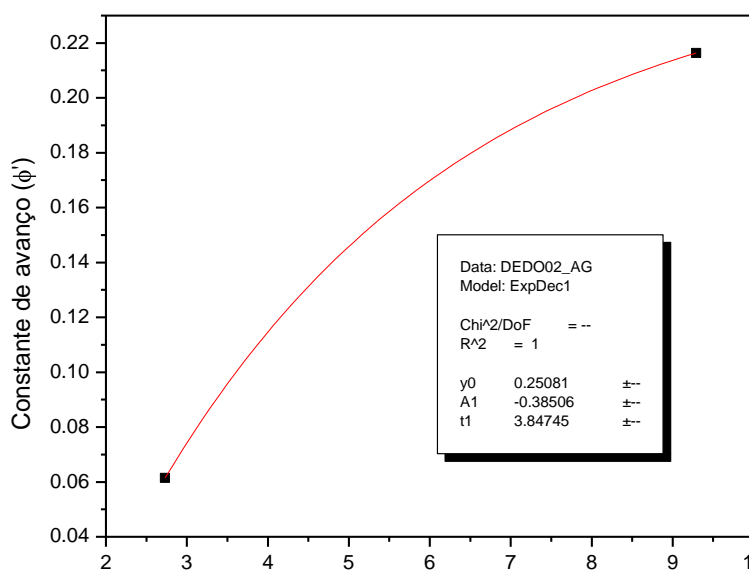


Figura 5.44. Verificação da variação da cinética de avanço para o experimento DEDOF02.

Tabela 5.17. Dados dos experimentos com estanho realizados com sistema B.

Nome	TP	$X=\xi'$ (m)	$\phi'_{Exp.}$	ϕ'_{modelo}	$erf(\phi')$	ME	M_{modelo}	$T_{i'Exp.}$ (°C)	$T_{i'Modelo}$ (°C)
DEDOF0d	0	0,003	0.02073	0.592	0.0233	2.5	0.4	230	117
	1	0,021	0.10766		0.1198	2.1		221	
	2	0,037	0.17095		0.1908	1.9		214	
	3	0,055	0.23745		0.2627	1.6		204	
	4	0,071	0.29834		0.3266	1.3		193	
	5	0,080	0.33039		0.3594	1.2		187	

6. CONCLUSÕES

- Os sistemas adotados para avaliar a solidificação de lingotes de alumínio e estanho dentro das condições dos modelos de Schwarz e MSM, não conseguiram reproduzir as condições de contorno necessárias, porém, evidenciou-se através dos termopares TP6 e TP10 o isolamento lateral dos sistemas A e B e a eficiência de extração de calor da barra (dedo frio). A temperatura T_0 (temperatura ambiente) registrada pelo termopar TP10 e a temperatura T_v (temperatura de vazamento) registrada pelo termopar TP6 permaneceram constante durante todos os experimentos garantindo unidirecionalidade na extração do calor e a condição semi-infinito para ambos os sistemas A e B. Além disso, as macrografias dos lingotes ensaiados apresentaram grão colunares direcionados na direção da extração de calor confirmando que o dimensionamento do dedo frio foi adequado para promover a condição de semi-infinito aos sistemas.

- O acoplamento metal molde não foi perfeito em nenhum caso. A superfície de contato do metal sempre apresentava bolhas e/ou algumas pequenas imperfeições.

- No sistema A, o experimento DEDOF02 com maior superaquecimento teve o menor M (coeficiente metal-molde modificado) ao contrário do experimento DEDO00 com menor superaquecimento que apresentou o maior M. Comparando os resultados do experimento DEDOF00 com os dados gerados pelo modelo, verifica-se que o valor da constante de avanço da interface l_{sr}/l_{sa} é 15 vezes maior no MSM do que no experimental, enquanto a constante metal molde experimental ME é 22 vezes maior do que no MSM.

- Quando comparados os resultados experimentais com os dados de modelo, para o experimento de solidificação de estanho no sistema B, constatou-se que o valor da constante de avanço da interface l_{sr}/l_{sa} é 28 vezes maior no modelo e a constante metal molde experimental ME, é 6,5 vezes maior do que no MSM.

- As experiências com o dedo frio no sistema A, apesar de terem sido feitas com um molde semi-infinito, revelaram discrepâncias para mais nos tempos de solidificação, e temperaturas menores do que a esperada nos molde. A constante metal molde que poderia ser adotada para qualquer um dos modelos, apresentou valores calculados entre 12 e 42 contra $M=1$ (teórico). Este fato implica em admitir uma difusividade na superfície do molde semelhante a um material isolante como areia ou outros cerâmicos.
- As experiências na medição do tempo de resposta dos termopares foram bem sucedidas, apresentando resultados coerentes. O tempo de resposta do termopar com diâmetro menor (0,254 mm) sem revestimento é aproximadamente 1,1 vez mais rápido do que o termopar com diâmetro maior (o dobro= 0,5 mm) sem revestimento e aproximadamente 2,14 vezes mais rápido que o termopar com diâmetro de 0,5 mm revestido com quartzo. O tempo de resposta para termopares com o mesmo diâmetro (0,5 mm) é diretamente proporcional ao tipo de revestimento ou módulo geométrico. O termopar sem revestimento apresentou tempo de resposta aproximadamente 1,3 vezes menor do que o tempo de resposta do termopar semi-revestido e 1,7 vezes menor do que o tempo de resposta do termopar revestido com quartzo. Os termopares com diâmetro de 0,5 mm revestidos com quartzo, em diferentes posições apresentam variações insignificantes no tempo de resposta.
- As curvas de resfriamento do metal Alumínio, não apresentaram recalescência e/ou superesfriamento, porém apresentaram em cada caso dois pontos de inflexão característicos de discontinuidades. O primeiro ponto apareceu sempre próximo a temperatura de fusão do material, por isso foi considerado como consequência da passagem da frente sólido/líquido pelo termopar naquela posição. O tempo do evento foi assinalado como t_2 . Essa inflexão também coincidia com a temperatura máxima revelada pelo termopar colocado no molde próximo a interface.
- O tempo que a isoterma líquida atinge a temperatura de fusão do material denominado t_1 , e o tempo t_2 , variava em função do superaquecimento adimensional do sistema metal/molde utilizado.
- O molde se revelou semi-infinito, embora o lingote não tenha apresentado o mesmo efeito.

- O artifício da confecção de uma rosca na ponta de contato do molde para facilitar o acoplamento entre o metal e o molde foi tão eficiente que para a separação dos mesmos após a solidificação, foi necessário o uso de serra para o corte da camada de alumínio que se formou na lateral ao molde.
- Apesar de em alguns casos, o tempo de espera para introdução do dedo frio no metal líquido, o cadinho cerâmico e os termopares isolados com quartzo resistiram bem a ação da temperatura. Entretanto, os termopares sem proteção sofreram dissolução no banho, prejudicando a resposta térmica.
- Nos experimentos com solidificação ascendente, as curvas de resfriamento do metal se diferenciam das curvas de resfriamento do metal com solidificação descendente por vários motivos:

Nos instantes iniciais apresentavam muitas oscilações, que desapareciam após um determinado período, estabilizando abaixo da temperatura de fusão no equilíbrio do metal, como um patamar de solidificação, impedindo de saber com certeza se trata de ruído ou recalescência. .

A temperatura máxima registrada pelo termopar colocado no dedo frio próximo a interface foi menor do que no sistema A.

Gálio

As curvas de resfriamento do gálio apresentaram as seguintes características:

- superesfriamento e patamar pronunciados em todos os experimentos;
- apesar do nível de superesfriamento apresentar variações em função do superaquecimento, os patamares aconteceram coincidentes com a temperatura de fusão do material.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Testar o Modelo de Schwarz Modificado com ligas metálicas solidificadas sob a ação de choque térmico.

Analisar e correlacionar o superesfriamento dos metais líquidos com a tensão superficial líquido/sólido.

Estudar o comportamento da interface metal/molde, durante a solidificação, para detectar e minimizar os efeitos mais influentes nas propriedades metalúrgicas dos metais e ligas metálicas. Com este conhecimento, criar algoritmos matemáticos que possam ser acoplados ao Modelo de Schwarz de tal forma a permitir determinar um coeficiente de transferência de calor que torne possível correlacionar com precisão as características metalúrgicas com as propriedades termo químicas, mecânicas e elétricas dos metais e ligas metálicas.

8. BIBLIOGRAFIA

- ABBASCHIAN, R.; LIPSCHUTZ, M. D.; Eutectic Solidification Processing Via Bulk Melt Undercooling. **Materials Science and Engineering**. A, v. 226-228, pp. 13-21, 1997.
- ALEXANDROV, D. V.; Solidification with a Quasi equilibrium Mushy Region: Exact Analytical Solution of Nonlinear Model. **Journal of Crystal Growth**, V 222, pp 816-821, 2001.
- ALLEN, D. R.; FOLEY, J. C.; PEREPEZKO, J. H.; Nanocrystal Development During Primary Crystallization of Amorphous Alloys. **Acta Materialia**, v. 46, No 2, pp. 431-440, 1998.
- AOYAMA, T.; KURIBAYASHI, K.; Influence of Undercooling on Solid/Liquid Interface Morphology in Semiconductors. **Acta Materialia**, v. 48, pp. 3739-3744, 2000.
- AVRAMI, M.; Kinetics of Phase Change I, **Journal of Chemical Physics**, v.7, pp1103-1112, 1939.
- AVRAMI, M.; Kinetics of Phase Change II, **Journal of Chemical Physics**, v.8, pp1103-212-223, 1940.
- AVRAMI, M.; Kinetics of Phase Change III, **Journal of Chemical Physics**, v.9, pp177-184, 1941.
- BÄCKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEN, J.; **Solidification Characteristics of Aluminum Alloys**. AFS/Skanaluminum, USA, Vol. 2, p. 255, 1990
- BARAM, J.; ERUKHIMOVITCH, V.; Application of Thermal Analysis Methods to Nucleation and Growth Transformation Kinetics, **Thermochemica Acta**, V. 291, Issues 1-2, pp. 81-84, 1997.

- BARAM, J.; ERUKHIMOVITCH, V.; Application of Thermal Analysis Methods to Nucleation and Growth Transformation Kinetics, Part II, **Thermochimica Acta**, V. 323, Issues 1-2, pp. 43-51, 1998.
- BATTERSBY, S. E.; COCHRANE, R. F.; MULLIS, A. M.; Highly Undercooled Germanium: Growth Velocity Measurements and Microstructural Analysis, **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, pp. 443-447, 1997.
- BATTEZZATI, L.; Thermodynamic Quantities in Nucleation. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, pp. 103-107, 2001.
- BECKERMANN, C.; Modelling of Macrosegregation: Past, Present and Future. **Presented at the Flemings Symposium**, Boston, MA, 2000.
- BEJAN, A.; **Heat Transfer**. New York: Ed. John Wiley & Sons, Inc., (1993).
- BIAN, X.; RANGEL, R. H.; Stagnation-Flow Solidification on a Finite Thickness Substrate. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 41, pp. 244-247, 1998.
- BIANCHI, M. V. A.; VISKANTA, R.; Gas Segregation during Solidification Processes. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, pp. 2035-2043, 1997.
- BOETTINGER, W. J.; CORIELL, S. R.; GREER, A. L.; KARMA, A.; KURZ, W.; RAPPAZ, M.; TRIVEDI, R.; Solidification Microstructures: Recent Developments; Future Directions. **Acta Materialia**, v. 48, pp. 43-70, 2000.
- BRIOZZO, A. C.; NATALE, M. F.; TARZIA, A.; Determination of Unknown Thermal Coefficients for Storm's-Type Materials Through a Phase-Change Process, **International Journal of Non-Linear Mechanics**, v. 34, pp. 329-340, 1999.
- BROADBRIDGE, P.; PINCOMBE, B. M.; The Stefan Solidification Problem with Nonmonotonic Nonlinear Heat Diffusivity. **Mathematical and Computer Modelling**, v. 23, pp.87-98, 1996.
- BROUCARET, S.; MICHRAFY, A.; DOUR, G.; Heat Transfer and Thermo-Mechanical Stresses in a Gravity Casting Die Influence of Process Parameters. **Journal of Materials Processing Technology** , v. 110, pp. 211-217, 2001.

- BURNS, G. W. and SCROGER M. G.; **NIST Measurement Services**: The Calibration of Thermocouple and Thermocouple Materials, Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ. 250-35 (April 1989).calibrations@nist.gov a. 01/18/2007
- CARPENTER, J.K.; STEEN, P.H.; Heat Transfer and Solidification in Planar-Flow Melt-Spinning: High Wheelspeeds. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v 40, pp. 1993-2007, 1997.
- CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C.; **Conduction of Heat in Solids**, second ed., Oxford University Press, London, England, 1956.
- CARTER, P.; COX, D. C.; GANDIN, C. A.; REED, R. C.; Process Modelling of Grain Selection During the Solidification of Single Crystal Superalloy Castings, **Materials Science and Engineering A**, v. 280, pp. 233-246, 2000.
- CHAKRABORTY, S.; DUTTA, P.; An Analytical Solution for Conduction-Dominated Unidirectional Solidification of Binary Mixtures. **Applied Mathematical Modelling**, v. 26, pp. 545-561, 2002.
- CHALMERS, B.; **Principles of Solidification**, John Wiley and Sons, 1964
- CHANG, K. C.; CHEN, C. M.; Revisiting Heat Transfer Analysis for Rapid Solidification of Metal Droplets, **International Journal of Heat and Mass Transfer**. V 44, pp 1573-1583, 2001.
- CHARLES, C. R.; Thermal Behavior of Dies and Permanent Molds. **AFS Transactions**, v. 73, pp. 342-347, 1964.
- CHEN YINHENG, C.; IM YONG-TAEK, I.; JAISUK, Y.; Finite Element Analysis of Solidification of Aluminum with Natural Convection. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 52, pp. 592-609, 1995.
- CHEN, S. W.; JENG, S. C.; Determination of the Solidification Curves of Commercial Aluminum Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 2722-2726, 1996.
- CHUNG, J. D.; LEE, J. S.; CHOI, M.; YOO, H.; A refined similarity solution for the multicomponent alloy solidification. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, V 44, pp 2483-2492, 2001.

- CHUNG, J. D.; LEE, J. S.; RO, S. T.; YOO, H.; An analytical approach to the conduction-dominated solidification of binary mixtures. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Volume 42, pp. 373-377, 1999.
- CLAVAGUERA, N.; CLAVAGUERA-MORA, M. T.; Modelling of non-equilibrium crystallization and transformation Diagrams. **Materials Science and Engineering, A**. 179/A 180, pp. 288-292, 1994.
- CLAVAGUERA, N.; Non-equilibrium crystallization, critical cooling rates and transformation diagrams. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n. 162, pp. 40-50, 1993.
- CLYNE, T. W.; GARCIA, A.; Assessment of a new model for heat flow during unidirectional solidification of metals, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 23, Issue 6, pp. 773-782, 1980.
- CLYNE, T. W.; Heat flow in controlled directional solidification of metals : I. Experimental investigation, **Journal of Crystal Growth**, v. 50, Issue 3, PP. 684-690, 1980.
- CLYNE, T. W.; Modelling of heat flow in solidification, **Materials Science and Engineering**, v. 65, Issue 1, pp. 111-124, 1984.
- CLYNE, T.W.; KURZ, W.; Solute Redistribution During Solidification with Rapid Solid State Diffusion. **Metallurgical Transactions A**, v. 12A, pp. 965-971, 1981.
- CORIELL, S. R.; MCFADDEN, G. B.; SEKERKA, R. F.; BOETTINGER, W. J.; Multiple similarity solutions for solidification and melting. **Journal of Crystal Growth**, v. 191, pp. 573-585, 1998.
- CORIELL, S. R.; MCFADDEN, SEKERKA, G. B.; Selection mechanisms for multiple similarity solutions for solidification and melting, **Journal of Crystal Growth**, v. 200, pp. 276-286, 1999.
- DAS, S. K.; PEREPEZKO, J. H.; WU, R. I.; WILDE, G.; Undercooling and Glass Formation in Al-Based Alloys. **Materials Science and Engineering A**, v. 304-306, pp. 159-165, 2001.
- DAVEY, K.; An analytical solution for the unidirectional solidification problem, **Applied Mathematical Modelling**, v. 17, pp. 658-663, 1993.

- DEBEY, D.; BLUHM, R.; HABETS, N.; KURZ, H.; Fabrication of planar thermocouples for real-time measurements of temperature profiles in polymer melts. **Sensors and Actuators A: Physical**, Volume 58, Issue 3, pp. 179-184, 1997.
- DEDAVID, B. A.; COSTA, E. M.; FERREIRA, C. R. F.; A study of precipitates formation in AA 380.0 aluminium alloys modified by the addition of magnesium, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , v. 67 (2), pp. 473-480; 2002.
- DEDAVID, B. A.; DA COSTA, E. M.; FERREIRA, C. R. F.; Solidification Characteristics of Modified AA308 Type Alloy Determined by Thermal Analysis and EDS. **V Interamerican Electron Microscopy Congress - VIII Venezuelam Eletron Microscopy Congress**. Venezuela, 1999.
- DeHOFF, R.T.; Engineering of Microstructures. **Materials Research**, v. 2, No. 3 pp. 111-126, 1999.
- DIÓSZEGI, A.; SVENSSON, I. L.; On the problems of thermal analysis of solidification. **Materials Science and Engineering A**, v. 413-414, pp. 474-479, 2005.
- DJURDJEVIC, M.; JIANG, H.; SOKOLOWSKI, J.; On-line prediction of aluminum–silicon eutectic modification level using thermal analysis. **Materials Characterization**. n. 46, pp. 31–38, 2001.
- DREWES, K.; SCHAEFERS, K.; RÖSNER-KUHN, M.; FROHBERG, M. G.; Measurements of dendritic growth and recalescence rates in undercooled melts of cobalt, **Materials Science and Engineering A**, Volume 241, Issues 1-2, pp. 99-103, 1998.
- DUBEY, K. S.; RAMACHANDRARAO, P.; LELE, S.; Thermodynamic and viscous behaviour of undercooled liquids, **Thermochimica Acta**, V. 280-281, pp. 25-62, 1996.
- DUSIMBERRE, G.M.; **Numerical Analysis of Heat Flow**. 1st Ed, New York: Ed. McGraw-Hill Book Company, Inc., (1949).
- ECKLER, K.; GÄRTNER, F.; ASSADI, H.; NORMAN, A. F.; GREER, A. L.; HERLACH, D. M.; Phase Selection, Growth, and Interface Kinetics in

Undercooled Fe-Ni Melt Droplets. **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, pp. 410-414, 1997.

ESCOBEDO, J. C.; RAMIREZ, M. A. ; CORTÉS, D. A.; FLORES, A.; CASTILLEJOS E. A. H.; ACOSTA, G. F. A.; Computer – Aided Cooling Curve Analysis (CA-CCA), Applied to Al-Si System. **Ligth Metals**, pp. 821-825, 1997.

EVANS, T.; STREZOV, L.; Interfacial Heat Transfer and Nucleation of Steel on Metallic Substrates, **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31B, pp. 1081-1089. 2000.

FARAG, I. H.; BUZZELL, G. M.; PHETTEPLACE, G.; Microcomputer analysis of solid/liquid phase change heat transfer, **Mathematical and Computer Modelling**, v. 16, pp. 105-113, 1992.

FELTHAM, D. L.; GARSIDE, J.; Analytical and numerical solutions describing the inward solidification of a binary melt. **Chemical Engineering Science**, v. 56, pp. 2357-2370, 2001.

FENG, L.; XUEFENG, G.; GENCANG, Y.; Special Shell Mold for Solidification of Undercooled Nickel-Based Alloy Melts, **Materials Science and Engineering A**, v. 300, pp. 190-195, 2001.

FERREYRA, A.; BERTORELLO, H. R.; Unidirectional solidification of pure metals with finite heat transfer coefficient, **Journal of Crystal Growth**, Volume 63, pp. 381-388, 1983.

FINK, W. L.; KELLER, F.; SICHA, W. E.; NOCK JR., A.; DIX JR, E. H.; "**Physical Metallurgy of Aluminum Alloys**", ASM Book, 1949.

FLEMINGS, M. C.; SHIOHARA, Y.; Solidification of undercooled metals, **Materials Science and Engineering**, Volume 65, Issue 1, pp. 157-170, 1984.

FLEMINGS, M. C.; **Solidification Processing**, McGraw-Hill Inc., 1974.

FONSECA, C. F.; **História da Computação-Teoria e Tecnologia**, Universidade de Brasília, última edição, 2003.

FALLETTI, A.; **La solidicazione dei Metalli e La Sanita dei getti in fonderia**. Politecnico di Milano. Istituto di Metallurgia, 1980.

- FRANK, J.; HERINGDORF, M.; REUTER, M. C.; TROMP, R. M.; Growth Dynamics of Pentacene Thin Films. **Nature**. V. 412, pp. 517 – 520, 2001.
- FREDRIKSSON, H.; Solidification Mechanisms. A Study of the Crystallization Process in Metal Alloys. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v.20, pp. 43-49, 1991.
- FU, H.; XIE, F.; The solidification characteristics of near rapid and supercooling directional solidification, **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, pp. 193-196, 2001.
- GANDIN, CH. -A.; From Constrained to Unconstrained Growth During Directional Solidification. **Acta Materialia**, v. 48, pp. 2483-2501, 2000.
- GANDIN, CH. A.; RAPPAZ, M.; A coupled finite element-cellular automaton model for the prediction of dendritic grain structures in solidification processes, **Acta Metallurgica et Materialia**, Volume 42, Issue 7, pp. 2233-2246, 1994.
- GANDIN, CH. -A.; SCHAEFER, R. J.; RAPPAZ, M.; Analytical and numerical predictions of dendritic grain envelopes, **Acta Materialia**, Volume 44, Issue 8 , pp. 3339-3347, 1996.
- GARCIA, A.; **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Campinas. Editora da UNICAMP, v.01, p. 399, 2001.
- GIBBS, J. W.; MENDEZ, F.; Solid fraction measurement using equation-based cooling curve analysis. **Scripta Materialia**, v. 58, pp. 699 – 702, 2008.
- GOLDSTEIN, R. J.; ECKERT, E. R. G.; IBELE, W. E.; PATANKAR, S. V.; SIMON, T. W.; KUEHN, T. H.; STRYKOWSKI P. J.; TAMMA, K. K.; BAR-COHEN, A. ; HEBERLEIN, J. V. R.; ET AL.; Heat transfer - a review of 2000 literature, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 45, pp. 2853-2957, 2002.
- GONZALEZ, A. M.; TARZIA, D. A.; Determination of unknown coefficients of a semi-infinite material through a simple mushy zone model for the two-phase Stefan problem. **International Journal of Engineering Science**, v. 34, pp. 799-817, 1996.
- GONZALEZ-RIVERA, C.; BAEZ, J.; CHAVEZ, R.; GARCÍA, A.; JUAREZ-ISLAS, J.; Quantification of the SiCp Content in Molten Al–Si/SiCp Composites by

Computer Aided Thermal Analysis. **Journal of Materials Processing Technology**, In Press, Corrected Proof, 2003.

GONZÁLEZ-RIVERA, C.; CAMPILLO, B.; CASTRO, M.; HERRERA, M.; JUÁREZ-ISLAS, J.; On the local microstructural characteristics observed in sand cast Al-Si alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 279, pp. 149-159, 2000.

GOUDIE, N. J.; ARGYROPOULOS, S. A.; Technique for the estimation of thermal resistance at solid metal interfaces formed during solidification and melting, **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 34, pp. 73-84, 1995.

GRÁNÁSY, L.; Diffuse Interface Model of Volume Nucleation in Glasses. **Thermochimica Acta**, v. 280-281, pp. 83-100, 1996.

GRÁNÁSY, L.; PUSZTAI, T.; HATMANN, E.; Diffuse Interface Model of Nucleation. **Journal of Crystal Growth**. v. 167, pp. 756 –765, 1996.

GRÁNÁSY, L.; PUSZTAI, T.; JAMES, P. F.; Interfacial properties deduced from nucleation experiments: A Cahn–Hilliard analysis. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n. 13, pp. 5157-6168, 2002

GREER, A. L.; BUNN, A. M.; TRONCHE, A.; EVANS, P. V.; BRISTOW, D. J.; Modelling of Inoculation of Metallic Melts: Application to Grain Refinement of Aluminium by Al-Ti-B. **Acta materialia**, 48, pp. 2823-2835, 2000.

GRIFFITHS, W. D.; MCCARTNEY, D. G.; Macrostructural development in aluminium alloys solidified vertically downwards, **Materials Science and Engineering A**, V. 173, pp. 123-127, 1993.

GRONG, Ø.; DAHLE, A. K.; ONSØIEN, M. I.; ARNBERG, L.; Analytical modelling of equiaxed solidification. **Acta Materialia**, v. 46, pp. 5045-5052, 1998.

GUPTA, S. C., Analytical solution of a non-smooth freezing front. **Mechanics Research Communications**, V 25, pp 123-136, 1998.

HALE, S. W.; KEYHANI, M.; FRANKEL, J. I.; Design and Control of interfacial Temperature Gradients in Solidification. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 43, pp. 3795-3810, 2000.

- HASHEMIAN, H. M.; PETERSEN, K. M.; MITCHELL, D. W.; HASHEMIAN, M.; BEVERLY, D. D.; In situ response time testing of thermocouples, **ISA Transactions**, v. 29, Issue 4, pp. 97-104, 1990.
- HASLACH JR., H. W.; Geometric structure of the non-equilibrium thermodynamics of homogeneous systems, **Reports on Mathematical Physics**, Volume 39, pp 147-162, 1997.
- HECTOR, L. G. Jr.; AKSEL, B.; FRIDY, J.; Growth Instability During Nonuniform Directional Solidification of a Pure Metal Plate. **Transactions of the ASME**, v. 58, pp. 326-333, 1991.
- HERLACH, D. M.; ECKLER, K.; KARMA, A.; SCHWARZ, M.; Grain Refinement Through Fragmentation of Dendrites in Undercooled Melts. **Materials Science and Engineering A**, v 304-306, pp. 20-25, 2001.
- HERLACH, D. M.; Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts. **Materials Science and Engineering**, R12, pp. 177-272, 1994.
- HERLACH, D. M.; Solidification from undercooled melts, **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, pp. 348-356, 1997.
- HEUSLER, L.; SCHNEIDER, W.; Influence of alloying elements on the thermal analysis results of Al-Si cast alloys, **Journal of Light Metals**, v. 2, Issue 1, pp. 17-26, 2002.
- HU, H.; ARGYROPOULOS, S. A.; Mathematical modelling of solidification and melting: a review. **Modelling Simulation Material Science**. Eng. V. 4, pp. 371-396, 1996.
- HU, H.; ARGYROPOULOS, S. A.; Modelling of Stefan Problems in Complex Configurations Involving two Different Metals Using the Enthalpy Method. **Modelling Simulation Material Science**. Eng. V. 3, pp. 53-64, 1995.
- HUNT, J. D.; Pattern formation in solidification. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 2, pp. 147-155, 2001.
- HUNZIKER, O.; Theory of plane front and dendritic growth in multicomponent alloys. **Acta Materialia**, V 49, pp 4191-4203, 2001.

- INDRADEV, S.; ROGER, D. D.; Grain Boundary Misorientation in DC-Cast Aluminum Alloy. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, pp. 527-530, 1994.
- IQBAL, N.; VAN DIJK, N. H.; OFFERMAN, S.E.; MORET, M.P.; KATGERMAN, L.; KEARLEY, G.J.; Nucleation kinetics during the solidification of aluminum alloys. **Journal of Non-Crystalline Solids**, n 353, pp. 3640–3643, (2007)
- JACOBSON, L. A.; Rapid Solidification Processing, **Materials Science and Engineering**, v.11. pp. 355-408, 1994.
- JAMGOTCHIAN, H.; BILLIA, B.; CAPELLA, L.; Interaction of thermal convection with the solid-liquid interface during downward solidification of Pb-30wt%Ti alloys, **Journal of Crystal Growth**, Volume 85, Issue 3, , pp. 318-326, 1987.
- JINHO, L.; KI-YOUNG, H.; Prediction of thermal stresses during vertical solidification of a pure metal with density change, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 57, pp. 85-94, 1996.
- JORGE, L. M. M.; OLIVEIRA, G. P.; JORGE, R. M. M.; GIUDICI, R.; Determinação e análise das constantes de tempo de um sensor anelar de temperatura em leito fixo. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 25, pp. 9-15, 2003.
- KARMA, A.; RAPPEL, W. J.; FUH, B. C. ; TRIVEDI, R.; Model of Banding in Diffusive and Convective Regimes during Directional Solidification of Peritectic Systems, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 29A, pp. 1457-1470, 1998.
- KELTON, K. F.; LAKSHMI NARAYAN, K.; CULL, T. C.; LEVINE, L. E.; RAY, C. S.; Computer modeling of non-isothermal crystallization, **Journal of Non-Crystalline Solids**, V 204, PP 13-31, 1996.
- KELTON, K. F.; Kinetic model for nucleation in partitioning systems, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, pp 147-154, 2000.
- KELTON, K. F.; GREER, A. L.; Test of classical nucleation theory in a condensed system. **The American Physical Society**, v. 38, pp 1089-1092, 1988.
- KELTON, K. F.; Transient nucleation in glasses, **Materials Science and Engineering B**, v. 32, pp 145-151, 1995.

- KIM, T. G.; LEE, Z. H.; Time-varying Heat Transfer Coefficients between tube-shaped Casting and Metal Mold. . **International Journal of Heat and Mass Transfer**. V. 40, No 15, pp. 3513-3525, 1997.
- KNUUTINEN, A.; NOGITA, K.; MCDONALD, S. D.; DAHLE, A. K.; Modification of Al–Si alloys with Ba, Ca, Y and Yb, **Journal of Light Metals**, v. 1, Issue 4, pp. 229-240, 2001.
- KRISHNAN M.; SHARMA, D. G. R.; The Effect of Alloy Properties on the Heat Flow Across the Casting/ Mold Interface. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 28, pp. 447 – 451, 1993.
- KURZ, W.; BEZENÇON, C.; GÄUMANN, M.; Columnar to equiaxed transition in solidification processing, **Science and Technology of Advanced Materials**, V. 2, pp. 185-191, 2001.
- KURZ, W.; FISHER, D.J.; **Fundamentals of Solidification**. Ed. Trans Tech Publications, 1989.
- LACROIX, V.; ACHEROY, M.; Feature extraction using the constrained gradient. **ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing**, v. 53, pp. 85-94, 1998.
- LANGLAIS, J.; BOURGEOIS, T.; CARON, Y.; BÉLAND, G.; BERNARD, D.; Measuring the Heat Extraction Capacity of DC Casting Cooling Water. **The Minerals, Metals & Materials Society**, pp. 979-986, 1995.
- LAU, F.; LEE, W. B.; XIONG, S. M.; LIU, B. C.; A Study of the Interfacial Heat Transfer Between an Iron Casting and a Metallic Mould. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 79, pp. 25-29, 1998
- LE BOT, C.; DELAUNAY, D.; Rapid solidification of indium: **Modeling subcooling. Materials characterization**, n 5, n. 9, pp. 519 – 527, 2008
- LEE J.; MOH J.H.; HWANG K. Y.; The Effect of Thermal Contact Resistance on the Solification Process of a Pure Metal. **Metallurgical and Materials Transactions**, Korea, v. 26A , pp. 2341-2348, 1995.
- Li, B. Q.; ANYALEBECHI, P. N.; A Micro/Macro Model for Fluid Flow Evolution and Microstructure Formation in Solidification Processes. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 38, No. 13, pp. 2367-2381, 1995.

- LI, D. L.; VOLKMANN, T.; ECKLER, K.; HERLACH, D. M.; Crystal Growth in Undercooled Germanium. **Journal of Crystal Growth**. v. 152, pp. 101-104, 1995.
- LI, M.; NAGASHIO, K.; KURIBAYASHI, K.; Reexamination of the solidification behavior of undercooled Ni-Sn eutectic melts, **Acta Materialia**. v. 50, pp. 3241-3252, 2002.
- LI, Q. F.; McCARTNEY, D. G.; Nucleation of an Al alloy in a fibre reinforced Al alloy metal-matrix composite (MMC). **Journal of Materials Processing Technology**, v. 51. pp. 235-243, 1995.
- LIANG, S. M.; CHEN, R.S.; BLADING, J. J.; SUERY, M.; HAN, E. M.; Thermal analysis and solidification pathways of Mg-Al-Ca system alloys. **Engineering A**, v. 480, pp. 365-372, 2008.
- LIU, J.; ELLIOTT, R.; Numerical modelling of the solidification of ductile iron, **Journal of Crystal Growth**, v. 191, pp 261-267, 1998.
- LIU, W.; WANG, G. X.; MATTHYS, E. F.; Thermal analysis and measurements for a molten metal drop impacting on a substrate: cooling, solidification and heat transfer coefficient, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 38, Issue 8, pp.1387-1395, 1995.
- LÖFGREN, H. B.; ÅKERSTEDT, H. O.; Initial solidification in liquid metal film flow over a moving boundary. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 44, pp. 837-842, 2001.
- LOULOU, T.; ARTYUKHIN, E. A.; BARDON, J. P.; Estimation of thermal contact resistance during the first stages of metal solidification process: I - experiment principle and modelisation, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, V. 42, pp. 2119-2127, 1999.
- LOULOU, T.; ARTYUKHIN, E. A.; BARDON, J. P.; Estimation of thermal contract resistance during the first stages of metal solidification process: II - experimental setup and results, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, V. 42, pp 2129-2142, 1999.

- LOULOU, T.; BARDON, J. P.; First stages of metallic drop cooling after its impact on a substrate. **Revue Générale de Thermique**, v. 36, pp. 682-689, 1997.
- LOULOU, T.; DELAUNAY, D.; The interface temperature of two suddenly contacting bodies, one of them undergoing phase change, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 40, pp. 1713-1716, 1997.
- LUDWIG, A.; Comparison of dendrites of a pure material with thermal alloy dendrites: an experimental method to estimate the T₀-temperature, **Acta Materialia**, v. 49, pp 165-168, 2001.
- MAHFOUD, M.; MUCCIARDI, F.; GRUZLESKI, J. E.; On line Control of Heat Extraction During Thermal Analysis of Aluminium Alloys. **International Journal Cast Metals Research**, v.10, pp. 191-200, 1998.
- MAHMOUD, K. G.; Heat transfer with a moving boundary application to transient solidification of a warm liquid on a moving cold plate. **Computers & Chemical Engineering**, V 17, pp 705-715, 1993.
- MAHMOUDI, J.; FREDRIKSSON, H.; Modelling of Solidification for Copper-Base Alloys During Rapid Solidification Processing, **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, pp. 22-27, 1997.
- MAJCHRZAK, E.; MOCHNACKI, B.; Application of the BEM in the thermal theory of foundry, **Engineering Analysis with Boundary Elements**, v. 16, pp. 99-121, 1995.
- McDANIEL, D. J.; ZABARAS, N.; A Least Squares Front-Tracking Finite Element Method Analysis of Phase Change With Natural Convection. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 37, pp. 2755-2777, 1994.
- McFADDEN, G. B.; CORIELL, S. R.; SEKERKA, R. F.; Analytic Solution for a Non-Axisymmetric Isothermal Dendrite. **Journal of Crystal Growth**, v. 208, pp. 726-745, 2000.
- METALS HANDBOOK – **Metallography**, Structures and Phase Diagrams, v. 8, 8th Ed., ASM, 1973.
- MEYER, E.; Adiabatic Nucleation in Glasses, Polymers and Liquid Metals, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, pp. 30-36, 1997.

- MEYER, E.; Adiabatic nucleation, **Journal of Crystal Growth**, V. 74, Issue 2, pp. 425-438, 1986.
- MÜLLER, A.; Mathematical description of solidification cooling curves of pure metals. **Materials Research**, v. 1, no.1, pp. 29-38, 1998.
- MÜLLER, A.; O emprego do modelo de Schwarz no estudo da solidificação de metais superesfriados termicamente, **ANAIS do II Encontro Latinoamericano de Metalurgia**, Buenos Aires, pp. 71-78, 1984.
- MÜLLER, A.; **Solidificação e análise térmica dos metais**. Editora da UFRGS, 1o Edição, 2002.
- MULLIS, A. M.; Rapid Solidification and a Finite Velocity for the Propagation of Heat, **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, pp. 28-32, 1997.
- MULLIS, A.M.; COCHRANE, R. F.; Grain Refinement and the Stability of Dendrites Growing Into Undercooled Pure Metals and Alloys. **Journal of Applied Physics**, v. 82 (8), pp. 3783-3790, 1997.
- MULLIS, A.M.; COCHRANE, R.F.; Grain Refinement and Growth Instability in Undercooled Alloys at low Undercooling. **Journal of Applied Physics**, v.84, No 9, pp. 4905-4910, 1998.
- MULLIS, A.M.; COCHRANE, R.F.; Spontaneous grain refinement in alloy systems at low undercooling. **Materials Science and Engineering A**, v 304-306, pp. 267-271, 2001.
- MUNITZ, A.; ZENOU, V.Y.; TALYANEKER, M.; COTLER, C.; The Impact of Cooling Rates on the Microstructure of Al-U Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28 A, pp. 1035-1046, 1997.
- MUOJEKWU, C. A.; SAMARASEKERA, I. V.; BRIMACOMBE, J. K.; Heat transfer and microstructure during the early stages of metal solidification, **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, V. 26, Issue 2, pp. 361-382, 1995,
- NAGASHIO, K.; KURIBAYASHI, K.; Rapid solidification of Y3Al5O12 garnet from hypercooled melt. **Acta Materialia**, V. 49, pp. 1947-1955, 2001.

- NASTAC, L.; Analytical Modeling of Solute Redistribution During the Initial Unsteady Unidirectional Solidification of Binary Dilute Alloys. **Journal of Crystal Growth**, v. 193, pp. 271-284, 1998.
- NASTAC, L.; STEFANESCU, D. M.; Macrotransport-Solidification Kinetics Modeling of Equiaxed Dendritic Growth: Part I. Model Development and Discussion, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 4061-4074, 1996.
- NASTAC, L.; STEFANESCU, D. M.; Macrotransport-Solidification Kinetics Modeling of Equiaxed Dendritic Growth: Part II. Computation Problems and Validation on INCONEL 718 Superalloy Castings, **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 27A, pp. 4075-4083, 1996.
- NATSUME, A.; TANAHASHI, K.; INOUE, N.; Relation between temperature gradient at growth interface and growth rate in Czochralski silicon examined by heat balance equation, **Microelectronic Engineering**, V. 56, pp. 129-132, 2001.
- NOGITA, K.; KNUUTINEN, A.; MCDONALD, S. D.; DAHLE, A. K.; Mechanisms of eutectic solidification in Al–Si alloys modified with Ba, Ca, Y and Yb. **Journal of Light Metals** 1, pp. 219–228, 2001.
- NORMAN, A. F.; ECKLER, K.; ZAMBON, A.; GÄRTNER, F.; MOIR, S. A.; RAMOUS, E.; HERLACH, D. M.; GREER, A. L.; Application of Microstructure-Selection Maps to Droplet Solidification: a Case Study of the Ni-Cu System. **Acta Materialia**, v. 46, pp. 3355-3370, 1998.
- OHNOH, K.; TRINKAUS, H.; MÜLLER-KRUMBHAAR, H.; Simulation of non-isothermal nucleation in strongly supercooled liquids, **Journal of Crystal Growth**, Volume 99, Issues 1-4, pp. 68-71, 1990.
- OLIVEIRA, M. J.; MALHEIROS, L. F.; RIBEIRO, C. A. S.; Evaluation of the heat of solidification of cast irons from continuous cooling curves, **Journal of Materials Processing Technology**, v. 92-93, pp. 25-30, 1999.
- O'MAHONEY, D.; BROWNE, D. J.; Use of experiment and an inverse method to study interface heat transfer during solidification in the investment casting process. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 22, pp. 111-122, 2000.

- OVERFELT, R. A.; MATLOCK, C. A.; Wilcox, R. C.; Comparison of theory with experiment in one-dimensional analytical modeling of directional solidification, **Journal of Crystal Growth**, V. 147, pp. 403-407, Issue 3-4, 1995.
- OZAWA, T.; Thermal analysis - review and prospect, **Thermochimica Acta**, v. 355, pp. 35-42, 2000.
- PANCHANATHAN, V.; SECHADRI, M. R.; RAMACHANDRAN, A.; Some Thermal Aspects of Metallic Molds. **Modern Casting**, v. 43, No. 4, pp. 158-166, 1963.
- PARK, C. M.; KIM, W. S.; PARK, G. J.; Thermal analysis of the roll in the strip casting process, **Mechanics Research Communications**, v. 30, Issue 4, pp. 297-310, 2003.
- PAVLIK, S. G.; SEKERKA, R. F.; Fluctuations in the phase-field model of solidification. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 277, pp. 415-431, 2000.
- PEHLKE, R. D.; JEYARAJAN, A.; WADA, H.; **Summary of Thermal Properties for Casting Alloys and Mold Materials**. The University of Michigan, 1982.
- PEREPEZKO, J. H.; HÖCKEL, P. G.; PAIK, J. S.; Initial crystallization kinetics in undercooled droplets, **Thermochimica Acta**, v. 388, pp. 129-141, 2002.
- PEREPEZKO, J. H.; Kinetic Processes in Undercooled melts. **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, pp. 374-382, 1997.
- PEREPEZKO, J. H.; Nucleation in undercooled liquids, **Materials Science and Engineering**, V. 65, Issue 1, pp. 125-135, 1984.
- PEREPEZKO, J. H.; PAIK, J. S.; Thermodynamic properties of undercooled liquid metals, **Journal of Non-Crystalline Solids**, V. 61-62, Part 1, pp. 113-118, 1984.
- PEREPEZKO, J. H.; SEBRIGHT, J. L.; HÖCKEL, P. G.; WILDE, G.; Undercooling and solidification of atomized liquid droplets, **Materials Science and Engineering A**, V. 326, pp. 144-153, 2002.
- PINES, V.; CHAIT, A.; ZLATKOWSKI, M.; BECKERMANN, C.; Equiaxed Dendritic solidification in Supercooled Melts. **Journal of the Crystal Growth**, v. 197, pp. 355-363, 1999.

- POIRIER, D. R.; POIRIER, E. J.; **Heat Transfer Fundamentals for Metals Casting**. The Minerals, Metals and Materials Society, 1994.
- 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. 31, n. 12 , pp. 3167-3178, 2000.
- RABIN, Y.; RITTEL, D.; A Model for the Time Response of Solid-embedded Thermocouples. **Experimental Mechanics**, v. 39, n 2, pp. 1-5, 1999.
- RAMACHANDRARAO, P.; DUBEY, K. S.; A thermodynamic approach to the viscous behaviour of glass-forming liquids, **Materials Science and Engineering B**, V. 32, pp. 285-293, 1995.
- RANGEL, R. H.; BIAN, X.; Undercooling and Contact Resistance in Stagnation-Flow Solidification on a Semi-Infinite Substrate. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 41, No. 12, pp. 1645-1653, 1998.
- RANGEL, R. H.; BIAN, X.; The inviscid stagnation-flow solidification problem, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 39, pp. 1591-1602, 1996.
- RAPPAZ, M.; GANDIN, CH. A.; Probabilistic Modelling of Microstructure Formation in Solidification Processes, **Acta metall, mater**. V. 41, No. 2, pp. 345-360, 1993.
- RASMUSSEN, D. H.; Thermodynamics and Nucleation Phenomena – A Set of Experimental Observations. **Journal of Crystal Growth**, 56, pp. 56-66, 1982.
- RETTENMAYR, M.; WARKENTIN, O.; RAPPAZ, M.; EXNER, H. E.; Simulation of solutal remelting, **Acta Materialia**, V. 49, pp. 2499-2510, 2001.
- RIPPLE, D.; BURNS, G. W. and SCROGER M. G.; **Assessment of Uncertainties of Thermocouple Calibrations at NIST**, NISTIR 5340, 1994.
- RIVLIN, Z.; JIANG, G.; GIBSON, M. A.; FROUMIN, N.; BARAM, J.; Evaluation of the contact angle in rapid solidification by melt spinning. **Materials Science and Engineering A**, V. 211, Issues 1-2, pp. 82-86, 1996
- SANTOS, C. A.; QUARESMA, J. M. V.; GARCIA, A.; Determination of transient interfacial heat transfer coefficients in chill mold castings, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 319, pp. 174-186, 2001.

- SARLER, B.; Stefan's work on solid-liquid phase changes, **Engineering Analysis with Boundary Elements**, v. 16, pp. 83-92, 1995.
- SATO, T.; IKAWA, K.; Discontinuity of temperature distribution due to phase transformations during the cooling of alloys, **Acta Metallurgica**, V. 31, PP. 731-741, 1983.
- SHA, H; SCHWERDTFEGER, K.; Computation of the Solidification of Pure Metals in Plate Geometry using the Green's Function Method. **International Journal of Heat and Mass Transfer**. V. 41, pp. 3265-3278, 1998.
- SHIRZADI, A.A.; WALLACH, E. R.; Analytical modelling of transient liquid phase (TLP) diffusion bonding when a temperature gradient is imposed, **Acta Materialia**, v. 47, pp. 3551-3560, 1999.
- SHYY, W.; Multi-scale computational heat transfer with moving solidification boundaries, **International Journal of Heat and Fluid Flow**, v. 23, pp. 278-287, 2002.
- SINGH, H. B.; HOLZ, A.; Stability Limit of Supercooled Liquids.; **Solid State Communication**, v. 45, n 11, pp. 985-988, 1983.
- SPARKMAN, D.; KEARNEY, A.; **Breakthrough in Aluminum Alloy Thermal Analysis Technology for Process Control**. Transactions of the American Foundrymen's Society, p. 455, 1994.
- SPENCER, B. J.; HUPPERT, H. E.;. **Steady-State Solutions for an Array of Strongly-Interacting Needle Crystals in the Limit of Small Undercooling** **Institute of Theoretical Geophysics**, Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics, University of Cambridge, pp. 305-323, 1994.
- SPIIM Jr, J. A.; **Aplicação da Modelagem Matemática na Definição Integral da Solidificação para Projeto ou Reprogramação de Sistema de Fundição**. Tese de Doutorado, UNICAMP/FEM/DEMA, 1996.
- SPIIM Jr., J. A.; **Aplicação da Modelagem Matemática da Solidificação no Controle Ótimo do Lingotamento Contínuo de Aços**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP/FEM/DEMA, 1993.

- SPIM, J. A.; BERNADOU, M. J. S.; GARCIA, A.; Numerical Modeling and Optimization of Zone Refining. **Journal of Alloys and Compounds**, S.P Brazil, pp. 299-305, 1999.
- SPIM, J.A.; GARCIA, A.; An Optimization of the Finite Difference Method for Modeling Solidification of Complex Shaped Domains. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences**, v. XIX, n. 3, pp. 392-409, 1997.
- SPIM, J.A.; GARCIA, A.; Numerical Analysis of Solidification of Complex Shaped Bodies: Coupling of Mesh Elements of Different Geometries. **Materials Science and Engineering**, S.P Brazil, pp. 198-205, 1999.
- SRINIVASAN, M. N.; SESHADRI, M. R.; RAMACHANDRAN, A.; Thermal Aspects of Metallic Molds. **AFS Transactions**, pp. 395-400.
- STEFANESCU, D. M., PANG, H.; Modeling of Casting Solidification Stochastic or Deterministic?, **Canadian Metallurgical Quarterly**, V. 37, No 3-4. pp. 229-239, 1998.
- STONE, I. C.; JONES, H.; Effect of Cooling Rate and Front Velocity on Solidification Microstructure Selection in Al-3.5wt.%Fe-0 to 8.5wt.%Si Alloys, **Materials Science and Engineering A**, v. 226-228, pp. 33-37, 1997.
- SULLY, L. J. D.; The Thermal Interface Between Castings and Chill Molds. **AFS Transactions**, pp. 735- 744, 1976.
- TAGAWA, M.; OHTA , Y.; Two-Thermocouple Probe for Fluctuating Temperature Measurement in Combustion--Rational Estimation of Mean and Fluctuating Time Constants, **Combustion and Flame**, V. 109, Issue 4, pp. 549-560, 1997.
- TEILLET, R. M.; **Permanent Mold Casting**. Official Exchange Paper, Spain, pp. 257-264, 1962.
- THOMPSON, C. V.; SPAEPEN, F.; Homogeneous Crystal Nucleation in Binary Metallic Melts, **Acta Metall.** V. 31, n 12, pp. 2021-2027, 1983.
- TKATCH, V. I.; DENISENKO, S. N.; BELOSHOV, O. N.; Direct measurements of the cooling rates in the single roller rapid solidification technique. **Acta Materialia**, v. 45, pp. 2821-2826, 1997.

- TROVANT, M.; ARGYROPOULOS, S. A.; The Implementation of a Mathematical Model to Characterize Mold Metal Interface Effects in Metal Casting. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, No 3-4, pp. 185-196, 1998.
- TURNBULL, D.; CECH, R.E.; **J. Appl. Phys.** 21 pp. 804–810, 1950.
- UHLMANN, D.R.; CHALMERS, B.; The energetics of nucleation. **Industrial and Engineering Chemistry**. No 57, pp 19-31, 1965.
- UTTOMARK, M. J.; ZANTER, J. W.; PEREPEZKO, J.H.; Repeated Nucleation in an Undercooled Aluminum Droplet. **Journal of the Crystal Growth**, v.177, pp. 258-264, 1997.
- VINET, B.; MAGNUSSON, L.; FREDRIKSSON, H.; DESRÉ, P. J.; Correlations between Surface and Interface Energies with Respect to Crystal Nucleation. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 255, PP. 363-374, 2002.
- VISINTIN, A.; Two-scale model of phase transitions, **Physical D: Nonlinear Phenomena**, v. 106, pp. 66-80, 1997.
- VOLLER, V. R.; A similarity solution for the solidification of a multicomponent alloy. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, V. 40, pp. 2869 – 2877, 1997.
- VOLLER, V.R.; Development and application of a heat balance integral method for analysis of metallurgical solidification. **Applied Mathematical Modelling**, v. 13, pp. 3-11, 1989.
- VOLLER, V.R.; PRAKASH, C. A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 30, n. 8, pp. 1709-1719, 1987.
- WALDER S.; RYDER, P. L.; A simple technique for the measurement of dendritic growth rates in undercooled metallic melts and its application to Ni and Ti. **Materials Science and Engineering A**, v. 203, pp. 197-202, 1995.
- WEINBERG, M. C.; A few topics concerning nucleation and crystallization in glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 255, pp. 1-14 , 1999.

- WEINBERG, M.C.; BIRNIE III, D.P.; Avrami Exponents for Transformations Producing Anisotropic Particles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 202, pp. 290-296, 1996.
- WILDE, G.; SEBRIGHT, J. L.; PEREPEZKO, J. H.; Bulk liquid undercooling and nucleation in gold. **Acta Materialia**. n. 54, 4759–4769, 2006.
- WOODBURY , K. A.; Effect of thermocouple sensor dynamics on surface heat flux predictions obtained via inverse heat transfer analysis, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, V. 33, Issue 12, pp. 2641-2649, 1990.
- XU, R.; NATERER, G. F. Inverse method with heat and entropy transport in solidification processing of materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v.112, pp. 98-108, 2001.
- YIN, H.; KOSTER, J. N.; Radioscopic visualization of melting, alloying and solidification of pure Al and Al–Cu, **Journal of Alloys and Compounds**, V. 352, Issues 1-2, 24 , pp. 175-189, 2003.
- YOO, H.; Analytical solutions to the unsteady close-contact melting on a flat plate, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 43, pp. 1457-1467, 2000.
- ZARO, M. Controle de qualidade "**ON LINE**" de fundidos através de análise térmica: **Ligas Al-Si**. Porto Alegre, 180p. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1992.
- ZHANG Q., R. H. RANGEL AND E. J. LAVERNIA; Nucleation phenomena during co-injection of ceramic particulates into atomized metal droplets, **Acta Materialia**, V. 44, pp. 3693-3703, 1996.
- ZHANG, J. S.; CUI, H.; DUAN, X. J.; SUN, Z. Q.; CHEN, G. L.; An Analytical Simulation of Solidification Behavior Within Deposited Preform During Spray Forming Process, **Materials Science and Engineering A**, v. 276, pp. 257-265, 2000.
- ZUZANAK, A.; Communication.; Contribution to the Metal-Mold Interfacial Head Transfer. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 22B, pp. 729, 1991.