

KRATUS RANIERI

PROCESSAMENTO SEMISSÓLIDO DE  
LIGA HIPOEUTÉTICA Al - Si  
REFORÇADA COM Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
do Campus de Guaratinguetá, Universidade  
Estadual Paulista, para a obtenção do título  
de Doutor em Engenharia Mecânica na área  
de Projetos e Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kiyari  
Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Fernando Branco Costa

Guaratinguetá  
2009

Ranieri, Kratus  
R197p      Processamento semissólido de liga hipoeutética Al-Si  
             reforçada com  $Al_2O_3$  / Kratus Ranieri.- Guaratinguetá : [s.n.],  
             2009  
             136 f.: il.  
             Bibliografia: f. 104-112  
             Inclui apêndice  
  
             Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
             Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2009  
             Orientador: Prof. Dr. Carlos Kiyan  
  
             1. Materiais compostos 2. Fundição I. Título  
  
CDU 620.1

## **DADOS CURRICULARES**

### **KRATUS RANIERI**

NASCIMENTO	21/05/1956 – CACHOEIRA PAULISTA - SP
FILIAÇÃO	Rafael Américo Ranieri Arlette Meirelles Ranieri
1981	Curso de Graduação Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.
2004	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico esse trabalho a todos que se dedicam à pesquisa científica no Brasil.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos meus falecidos pais *Ranieri* e *Arlette* pela minha vida e pelo que sou.

Ao meu país pela oportunidade de me desenvolver e estudar.

À minha esposa pela paciência e auxílio em todas as horas.

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Carlos Kiyari* pela ajuda e dedicação.

Ao *Prof. Dr. Antonio Fernando Branco* pela paciência e colaboração.

Aos técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia pela boa vontade.

Às funcionárias da Biblioteca do Campus de Guaratinguetá pela disposição de ajudar sempre.

Aos funcionários da pós-graduação pela eficiência.

Ao CTA/IAE e INPE pela pronta colaboração

A Capes, pelos 24 meses de bolsa, que permitiu a minha dedicação integral, sem a qual não seria possível a realização desse trabalho.

À instituição UNESP – Feg por toda minha formação acadêmica.

Este trabalho contou com apoio da CAPES.

*“A partir de uma gota de água, um pensador lógico poderia inferir a possibilidade de um Atlântico ou de um Niágara, sem jamais ter visto um e outro ou ouvido falar deles. Assim, toda vida é uma grande cadeia, cuja natureza é revelada pela simples apresentação de um único elo”.*

Sherlock Holmes - “Um Estudo em Vermelho”  
Sir Arthur Conan Doyle

RANIERI, K. **Processamento semissólido de liga hipoeutética Al - Si reforçada com  $Al_2O_3$** . 2009. 136 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

## RESUMO

O estudo do processamento de compósitos de matriz metálica pelo método de fundição com agitação é de grande interesse em engenharia pelo seu baixo custo e possibilidade de utilizar equipamentos convencionais de fundição. Nesse trabalho é feito o estudo do processo de síntese de compósitos da matriz da liga A356 reforçada com partículas de alumina, focalizando a influência dos fatores de processo na fração de partícula incorporada. Foram sintetizados lingotes de compósitos variando as condições de processo. Foram desenvolvidos métodos específicos de amostragem estatística associados à análise e processamento de imagens e utilizados na obtenção de estimativas confiáveis da fração volumétrica. Para investigar a influência dos fatores e suas interações foi projetado um experimento fatorial com 4 fatores, definidos em ensaios preliminares. Os resultados confirmam achados teóricos e experimentais anteriores e indicam novos caminhos para se obter uma melhor incorporação de partículas, além de um entendimento do mecanismo da molhabilidade da liga no estado semissólido. Compósitos com maior grau de partículas incorporadas foram examinados por microscópio eletrônico de varredura e microscópio óptico, mostrando que a partícula se aloja preferencialmente na região interdendrítica da matriz.

**PALAVRAS-CHAVE:** compósito matriz metálica. liga A356. fundição com Agitação. amostragem estatística. experimento fatorial



RANIERI, K. **Semi - solid processing of the hypoeutectic Al – Si alloy reinforced with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2009. 136 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2009.

### **ABSTRACT**

The study of metal matrix composite processing through stir casting method is of great interest for engineering because of its low cost and possibility of using conventional casting equipment as well. The synthesis of hypoeutectic A356 matrix alloy reinforced with alumina particle was done in this work focusing the influence of the processing factors on the incorporated particle fraction. Ingots of composites were synthesized by varying the process conditions. Methods of statistic sampling connected to the analysis and processing images were developed and used for reliable estimate of volumetric fraction. To investigate the influence of the factors and their interactions, a factorial experiment was planned with four factors defined in a preliminary test. The results confirm theoretical and experimental findings and points to a new way of getting better particle incorporation and an insight of the wettability mechanism. Composites with high level of particle incorporation were checked through electronic and optical microscopes showing that the particle stays mainly in interdendritic regions.

**KEYWORDS:** metal matrix composite. A356 alloy. stir casting. statistic sampling. factorial experiment.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Hierarquia de eventos do processamento. ....	19
FIGURA 2 – Diagrama de causa e efeito para processamento de CMMP .....	20
FIGURA 3 – Imersão de uma partícula em um líquido. ....	21
FIGURA 4 – Definição de ângulo de contato .....	22
FIGURA 5 – Modelo “RPC” .....	26
FIGURA 6 – Modelo de Saiz.....	26
FIGURA 7 – Ângulo de contato medido por diferentes laboratórios .....	28
FIGURA 8 - Definição dos parâmetros do modelo de Ilegbusi .....	30
FIGURA 9 – Partícula sendo engolfada pela frente de solidificação .....	39
FIGURA 10 – Frente de solidificação empurrando a partícula .....	39
FIGURA 11 – Imagens em tubo capilar.....	40
FIGURA 12 – Efeito do Mg sobre o ângulo de contato entre Al e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	47
FIGURA 13 – Diagrama de equilíbrio MgO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
FIGURA 14 – Mecanismo de reação proposto por Zhong.....	49
FIGURA 15 – Espessura da zona de reação em função do tempo em ligas de Al..	51
FIGURA 16 – Microestruturas típicas da liga A356.....	53
FIGURA 17 – Partículas de alumina $\alpha$ moída – microscopia óptica.....	54
FIGURA 18 – Equipamento para sintetizar os compósitos.....	55
FIGURA 19 – Curva de processo Temperatura x Tempo .....	55
FIGURA 20 – Fluxograma do processo .....	57
FIGURA 21 – Posição das seções de cortes .....	59
FIGURA 22 – Processamento de imagens utilizado na medição de $f_v$ .....	60
FIGURA 23 – Macroprograma para o processamento de imagens .....	61
FIGURA 24 – Amostragem preliminar .....	64
FIGURA 25 – Estrato final .....	68
FIGURA 26 – Geometria do cadinho.....	73
FIGURA 27 – Geometria da pá de agitação .....	73
FIGURA 28 – Diagrama “caixa e bigode” dos dados brutos - amostras de 1 a 4...	76
FIGURA 29 – Diagrama “caixa e bigode” dos dados brutos - amostras de 5 a 8 .	77
FIGURA 30 – Gráfico de probabilidade normal dos efeitos.....	83

FIGURA 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos e interações .....	84
FIGURA 32 – Diagrama em cubo dos efeitos e interações.....	84
FIGURA 33 – Diagrama em cubo do fatorial completo $2^3$ .....	85
FIGURA 34 – Diagrama em cubo do fatorial completo $2^3$ .....	88
FIGURA 35 – Reprodução da Figura 1 .....	88
FIGURA 36 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos .....	90
FIGURA 37 – Partículas de alumina sobre a matriz metálica.....	91
FIGURA 38 – Espectro da fase escura da Figura 37 .....	92
FIGURA 39 – Fotomicrografia de cavidades deixadas por partículas de alumina .	93
FIGURA 40 – Cavidades provocadas pelo arrancamento de partículas .....	93
FIGURA 41– Cavidade de origem diferente da deixada por partícula .....	94
FIGURA 42 – Formação cristalina entre partícula de alumina e a matriz A356 ...	95
FIGURA 43 – EDS da região da cavidade deixada por partícula.....	95
FIGURA 44 – Imagens em MEV da superfície fraturada de um composto .....	96
FIGURA 45 – Interface entre partícula e matriz.....	97
FIGURA 46 – EDS da região interior da cavidade deixada por partícula .....	98
FIGURA 47 – Cavidade de partícula circundada pelo eutético da liga A356.....	98
FIGURA 48 – Cavidade deixada por partícula na região interdendrítica .....	99
FIGURA 49 – Detalhe do eutético da liga A356 .....	100
FIGURA 50 – EDS da região eutética.....	100
FIGURA 51 – Curva de processamento do lingote 1.....	113
FIGURA 52 – Curva de processamento do lingote 2.....	114
FIGURA 53 – Curva de processamento do lingote 3.....	114
FIGURA 54 – Curva de processamento do lingote 4.....	115
FIGURA 55 – Curva de processamento do lingote 5.....	115
FIGURA 56 – Curva de processamento do lingote 6.....	116
FIGURA 57 – Curva de processamento do lingote 7.....	116
FIGURA 58 – Curva de processamento do lingote 8.....	117

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Medidas de espessura da camada de reação .....	25
TABELA 2 – Variação da energia livre $\Delta G$ para reações.....	48
TABELA 3 – Medidas de fração volumétrica de cada amostra .....	66
TABELA 4 – ANOVA com dados aninhados: $f_v$ versus área; setor.....	67
TABELA 5 – Diferenças entre amostras .....	67
TABELA 6 – Estratificação calculada .....	68
TABELA 7 – Estratificação adotada.....	70
TABELA 8 – Ensaio preliminar.....	71
TABELA 9 – Condições de processamento do ensaio preliminar .....	71
TABELA 10 – Fatores selecionados para o experimento fatorial .....	72
TABELA 11 – Fatores fixos .....	72
TABELA 12 – Matriz projeto para investigar o efeito de quatro fatores .....	74
TABELA 13 – Valores das médias com seu desvio padrão por estrato e por seção da fração volumétrica de $Al_2O_3$ .....	78
TABELA 14 – Estimativas de fração em volume.....	78
TABELA 15 – Intervalo de confiança para a fração volumétrica do lingote.....	80
TABELA 16 – Determinação das frações volumétricas efetivas iniciais .....	80
TABELA 17 – Matriz projeto para investigar o efeito de quatro fatores .....	82
TABELA 18 – Contribuição percentual dos efeitos estimados.....	82
TABELA 19 – Aplicação do modelo e determinação dos resíduos .....	89
TABELA 20 – EDS da região da interface.....	97
TABELA 21 – Matriz projeto para o fatorial completo $2^4$ .....	120
TABELA 22 – Matriz modelo .....	122
TABELA 23 – Matriz de projeto para o fatorial fracionado $2^{4-1}$ .....	124
TABELA 24 – Matriz modelo para o projeto fatorial fracionado $2^{4-1}$ .....	124
TABELA 25 – Valores brutos – lingote 1 .....	125
TABELA 26 – Valores brutos – lingote 2 .....	126
TABELA 27 – Valores brutos – lingote 3 .....	127

TABELA 28 – Valores brutos – lingote 4.....	128
TABELA 29 – Valores brutos – lingote 5.....	129
TABELA 30 – Valores brutos – lingote 6.....	130
TABELA 31 – Valores brutos – lingote 7.....	131
TABELA 32 – Valores brutos – lingote 8.....	132
TABELA 33 – Descrição estatística das medidas amostrais de $f_v$ .....	133
TABELA 34 – Matriz modelo para o projeto fatorial fracionado $2^{4-1}$ .....	134
TABELA 35 – Cálculo dos efeitos e da soma dos quadrados.....	134
TABELA 36 – Síntese dos resultados.....	135
TABELA 37 – Cálculo dos resíduos.....	135

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	19
2.1 MOLHABILIDADE .....	21
2.1.1 Molhamento em sistemas reativos .....	24
2.1.2 Observações finais .....	27
2.2 FORMAÇÃO DA DISPERSÃO .....	29
2.3 PASTA SEMISSÓLIDA DE COMPÓSITOS .....	34
2.3.1 Introdução .....	34
2.3.2 Pasta metálica semissólida .....	35
2.3.3 Efeito da adição de partículas cerâmicas .....	35
2.4 SOLIDIFICAÇÃO .....	38
2.4.1 Interação entre frente de solidificação e partícula cerâmica .....	38
2.4.2 Nucleação .....	43
2.5 INTERFACES .....	44
2.5.1 Interfaces possíveis no sistema Al-7Si/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	45
2.5.2 Reações interfaciais - Magnésio e ligas de alumínio .....	46
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	52
3.1 MATERIAL DA MATRIZ .....	52
3.1.1 Composição química .....	52
3.1.2 Microestrutura típica da liga A356 .....	52
3.2 MATERIAL DE REFORÇO - ALUMINA .....	54
3.3 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS .....	54
3.4 MEDIDA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA .....	58
3.5 PROJETO DO FATORIAL .....	58
3.6 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO .....	58
3.6.1 Metalografia .....	58
3.6.1.1 Preparação para medição da fração volumétrica .....	58
3.6.1.2 Preparação para observação por microscopia eletrônica de varredura .....	59
3.6.1.3 Aquisição e processamento de imagens .....	59
3.6.2 Estimativa da fração volumétrica .....	62
3.6.2.1 Formulação do problema .....	62
3.6.2.2 Estratégia de amostragem .....	63
3.6.2.3 Procedimento final .....	66
3.6.3 Projeto do experimento .....	70
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	75
4.1 ANÁLISE DOS DADOS E DETERMINAÇÃO DE $f_v$ .....	75
4.2 EXPERIMENTO FATORIAL FRACIONADO .....	82
4.2.1 Validação do modelo .....	89
4.3 MICROESTRUTURAS .....	91
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	101
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	103
<b>7 REFERÊNCIAS</b> .....	104
<b>BIBLIOGRAFIA CONSULTADA</b> .....	111
<b>APÊNDICE A</b> .....	113

<b>APÊNDICE B</b> .....	118
<b>APÊNDICE C</b> .....	125
<b>APÊNDICE D</b> .....	133
<b>APÊNDICE E</b> .....	134
<b>ANEXO A</b> .....	136

## 1 INTRODUÇÃO

Os compósitos de matriz metálica (CMM) são materiais que possuem hoje em dia uma grande importância econômica e tecnológica, encontrando aplicações por exemplo, nas indústrias aeroespacial, aeronáutica, automotiva, artigos esportivos, eletroeletrônica. Seu atrativo está no custo aliado a possibilidade de combinar propriedades dos materiais metálicos (ductilidade, tenacidade, etc) com a dos cerâmicos (alta dureza, resistência ao desgaste, etc), resultando em ganho de desempenho e redução de peso.

A contínua necessidade de redução de peso tem motivado o desenvolvimento de matrizes de ligas leves de alumínio. Dentre estas, destacam-se as ligas Al – Si, que pela excepcional fundibilidade (baixa temperatura de fusão, maior fluidez no estado líquido, baixa contração na solidificação), associada ao baixo custo, são particularmente interessantes para o desenvolvimento de CMM por processamentos no estado líquido. Pesquisas recentes têm explorado matrizes com ligas hipoeutélicas Al–Si reforçadas com SiC, no entanto, até o momento, não existem trabalhos tendo como matriz ligas de Al-Si e alumina, seja na forma de fibras ou de partículas, como material de reforço, associadas ao processamento por fundição com agitação (SUDARSHAN, 2007; PRABU, 2006; AHMAD, 2005; NAHER, 2004; YLMAZ, 2001; AL JARRAH, 1998).

Entre a diversidade de processos de síntese de compósitos de matriz metálica particulados (CMMP), a fundição com agitação é atrativa porque utiliza técnicas e equipamentos convencionais de fundição, além da possibilidade da produção em larga escala de peças e componentes semi-acabados ou acabados a baixo custo.

O processo de fundição com agitação consiste na mistura mecânica de partículas cerâmicas com o metal no estado líquido ou semissólido, seguido por solidificação. Apesar de operacionalmente simples, numerosos fatores como tempo de agitação, rotação, posição e geometria das pás de agitação, morfologia e granulação das partículas, seu acabamento superficial e a fração volumétrica de cerâmica adicionada, a liga da matriz, a relação entre as energias interfaciais, afetam significativamente a síntese e as propriedades finais dos compósitos. O comportamento do processo



depende desses fatores entre outros, tornando difícil a elaboração de um modelo universalmente aplicável.

.Os desenvolvimentos teóricos aplicados ao processamento de CMM por fundição com agitação tratam exclusivamente de agitação no estado líquido e buscam fundamentalmente complementar técnicas experimentais ou servem como um guia para sistemas ainda não estudados. O objetivo mais comum no desenvolvimento teórico é o estabelecimento de um modelo preditivo do grau de incorporação e homogeneidade de distribuição do particulado que pode ser alcançado por um determinado sistema de materiais metal/partícula.

Muitas aproximações, com variadas justificativas, são empregadas, tornando difícil um julgamento *a priori* de qual método poderá oferecer resultado mais confiável. As numerosas condições restritivas terminam por afastar o modelo da representação de situações reais. Todo método teórico, para ter sua validação, deve ser testado pela comparação com o experimental, contudo, em numerosos casos a comparação direta não é possível. Além disso, os procedimentos experimentais não têm nenhum tipo de normalização, tornando difícil correlacionar os resultados experimentais, no sentido de realimentar os modelos teóricos para o seu aperfeiçoamento. É uma necessidade a formação de uma base de dados experimental que possa ser diretamente comparada.

Desde a década de 50, os estudos conduzidos nessa área tentam associar fatores de processamento com propriedades mecânicas: dureza, limite de resistência à tração e fadiga, resistência ao desgaste, porosidade ou distribuição do particulado (SUDARSHAN, 2007; PRABU, 2006; AHMAD, 2005; NAHER, 2004; YILMAZ, 2001; AL JARRAH, 1998). Outros estudos limitam-se a análises qualitativas da microestrutura (SHOROWORD, 2003; ZHOU, 1997). Até o momento, em nenhum trabalho é adotada uma abordagem estatística de delineamento de experimentos, bem como técnicas de amostragem estatística para a obtenção de estimativas confiáveis na medição da propriedade em estudo. Os procedimentos adotados são conhecidos como “um por vez” e envolvem a escolha de dois ou mais níveis de um fator, mantendo os outros constantes, seguido pela medição da propriedade em estudo, sendo o número de ensaios e medições baseado no julgamento e intuição do pesquisador. É fato conhecido

por estatísticos que nos casos em que muitos fatores atuam simultaneamente, a adoção de projeto de experimentos fatoriais é mais eficiente do que os chamados “um por vez”. O experimento fatorial mostra como os fatores interagem e ainda permite que os efeitos de um fator possam ser estimados em níveis diferentes de outros fatores.

Do exposto, pode-se afirmar que não existem informações sobre como os fatores de processamento interagem e que os procedimentos para medição das respostas ou propriedades observadas são arbitrários, criando uma lacuna que compromete a reprodutibilidade desses estudos, impossibilitando estabelecer correlações entre os resultados obtidos pelos pesquisadores.

A partir de um ponto de vista experimental, uma análise quantitativa estatística do processo de síntese de CMM por agitação mecânica será um poderoso auxiliar para um melhor entendimento do processo e no desenvolvimento de um projeto racional desses sistemas.

O material da matriz utilizado nesse trabalho é a liga Al 7% Si, contendo silício como principal de liga. As ligas alumínio – silício apresentam características ótimas para fundição, motivo pelo qual abrangem cerca de 90% das peças fundidas em alumínio. Suas principais aplicações envolvem peças de uso geral, coletores de admissão, cabeçotes e blocos de motor, pistões e rodas automotivas, bombas, carcaças e componentes de suspensão e peças estruturais para a indústria aeronáutica e aeroespacial. Portanto o desenvolvimento de CMMP por fundição implica na ampliação o campo de aplicação desse material.

O objetivo desse trabalho é proceder a uma análise do processo de fundição com agitação de uma combinação de materiais inédita, a matriz da liga Al 7% Si reforçada com alumina- $\alpha$ , pelo uso original e o desenvolvimento específico de métodos da amostragem estatística e delineamento de experimentos, utilizando os recursos disponíveis de uma forma eficiente, correta e econômica. Esse trabalho foi planejado para ter um significado tanto no aspecto prático de engenharia quanto de prática laboratorial na área da pesquisa de CMM.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

O processo de fundição com agitação, para a síntese de CMMP, consiste na mistura mecânica das partículas cerâmicas com o metal no estado líquido ou semi-sólido seguido por sua solidificação. Apesar da aparente simplicidade, a análise do processo é complexa e multidisciplinar, envolvendo três áreas básicas da ciência: o fenômeno da “molhabilidade” entre sólidos e líquidos, a formação de dispersões e a solidificação de ligas metálicas como apresentado na Figura 1. Embora muitas vezes o molhamento da partícula e a formação da dispersão sejam fenômenos quase que simultâneos, existe uma hierarquia desses eventos. Primeiramente a partícula deverá ser molhada pelo metal, seguido da formação de uma dispersão e por fim a solidificação do composto. Ou seja, a condição de molhamento é necessária para o início do processo de incorporação.



Figura 1 - Hierarquia de eventos do processamento.

. As dificuldades nas observações necessárias ao estudo dessas etapas são devidas não só às altas temperaturas envolvidas, mas também pelo fato de que o material só pode ser examinado por microscópio após seu resfriamento, não sendo possível diferenciar claramente a contribuição de cada fenômeno na estrutura final do compósito. Neste capítulo são abordados, os aspectos teóricos e os principais resultados experimentais relatados até o momento, em relação a cada fenômeno. A multiplicidade de fatores e sua interrelação podem ser melhor compreendida pelo diagrama de causa e efeito da Figura 2, no qual estão indicadas as principais variáveis envolvidas em cada fenômeno.



Figura 2 – Diagrama de causa e efeito para processamento de CMMP (Elaborado pelo autor).

## 2.1 MOLHABILIDADE

A molhabilidade é uma questão significativa na síntese de CMM, constituindo a barreira termodinâmica que deve ser transposta para a incorporação das partículas. Pode ser definida como a habilidade de um líquido se espalhar sobre a superfície de um sólido e descreve a extensão do contato íntimo entre líquido e sólido.

Várias quantidades termodinâmicas, que resultam da combinação linear de energias interfaciais, podem ser deduzidas para caracterizar os tipos de molhabilidade de um sistema sólido – líquido. Nos estudos teóricos envolvendo o processamento de CMMP é comum a utilização do conceito de trabalho de imersão, que é o utilizado aqui.

Sob o ponto de vista estritamente termodinâmico, o processo de introdução de um reforço cerâmico sólido no metal líquido é governado pelo balanço das energias superficiais. Desconsiderando as interações entre partículas e assumindo um processo reversível, a questão pode ser simplificada para o de uma partícula isolada sobre a superfície livre entre um líquido e um gás. Durante a imersão, a interface sólido - gás desaparece, dando lugar a uma interface sólido – líquido, como ilustra a Figura 3.

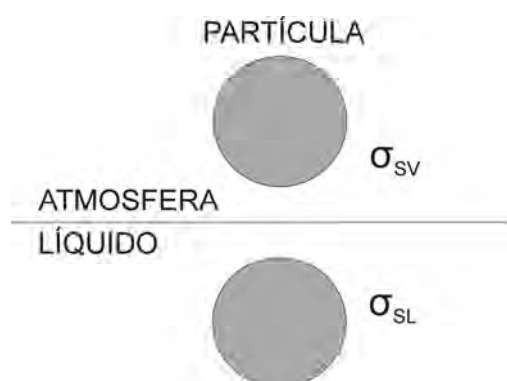


Figura 3 – Imersão de uma partícula em um líquido (Elaborado pelo autor).

O trabalho de imersão  $W_i$  é definido como a alteração da energia superficial quando o líquido e o sólido são separados (o reverso do molhamento):

$$W_i = \sigma_{SL} - \sigma_{SV} \quad (1)$$

Se  $\sigma_{SV} > \sigma_{SL}$ , a partícula será espontaneamente “molhada” pelo metal. Por outro lado se  $\sigma_{SV} < \sigma_{SL}$ , o processo não pode ser espontâneo e é necessário o fornecimento de trabalho ao sistema. A equação 1 evidencia que a “molhabilidade” de um sólido por um líquido pode ser prevista se as energias superficiais do sólido forem conhecidas, entretanto, isso não é facilmente mensurável.

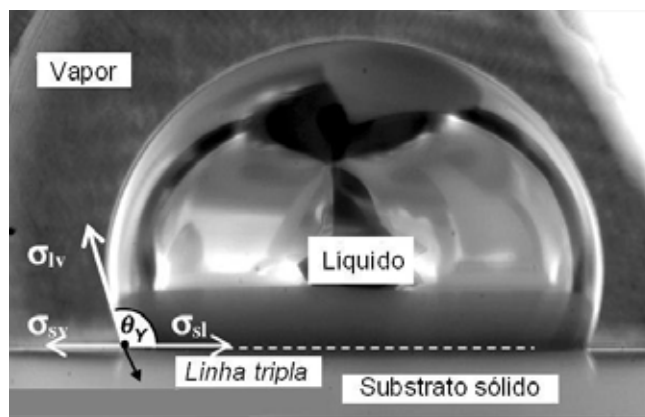


Figura 4 - Definição de ângulo de contato (SOBVZAK, 2005).

A grau de molhabilidade, em um sistema não reativo, pode ser medido pelo ângulo de contato  $\theta$  formado na linha tríplice, através da técnica conhecida como “gota em equilíbrio” (Figura 4). Considerando uma gota de líquido em equilíbrio sobre uma superfície ideal (perfeitamente lisa, impermeável, não deformável e homogênea), o ângulo de contato  $\theta$  entre as superfícies líquida ( $L$ ), sólida ( $S$ ) e vapor ( $V$ ) está relacionado às tensões superficiais  $\sigma_{ij}$ , pela bem conhecida equação de Young:

$$\cos \theta = (\sigma_{SV} - \sigma_{SL}) / \sigma_{LV} \quad (2)$$

As equações (1) e (2) podem ser combinadas resultando em:

$$W_i = \sigma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

ou:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (4)$$

A equação 4 relaciona a adesão entre o líquido e o sólido com a coesão do líquido, e é mais operacional do que a equação (1), porque a quantidade  $\sigma_{LV}$  é mais fácil de medir. Também indica que apenas pela diminuição de  $\sigma_{LV}$ , mantendo constante  $\sigma_{SV} - \sigma_{SL}$ , o ângulo de contato diminui. Entretanto, nunca é possível a transformação de uma condição de não molhamento com  $\theta > 90^\circ$ , para uma condição de molhamento na qual  $\theta < 90^\circ$  (MORTENSEN, 1992).

No processo de fundição com agitação, as partículas são adicionadas soltas sobre o metal líquido e, ao se aproximarem da interface atmosfera - metal líquido poderão passar através dela e imergir ou permanecer em uma posição de equilíbrio, flutuando sobre a superfície do metal líquido. Embora a termodinâmica ofereça preciosos esclarecimentos sobre o fenômeno, a análise teórica dessa questão deve considerar não apenas a composição, a massa específica e a geometria da partícula, como também as forças da gravidade, de empuxo e as forças hidrodinâmicas devidas ao movimento do fluido. Assim sendo, fatores como energias superficiais, ângulo de contato, viscosidade e velocidade do líquido, devem ser ponderados para o estabelecimento de critérios teóricos de imersão das partículas.

Pela análise do equilíbrio de forças e em condição de reversibilidade, uma barreira energética deve ser superada para a imersão da partícula, mesmo se o ângulo de contato for menor que  $90^\circ$ . A atuação da força da gravidade isoladamente dificilmente pode suprir a energia necessária para a imersão da partícula, devido as dimensões reduzidas da partícula. Stefanescu (1990) demonstra que a força centrífuga requerida para imergir partículas cerâmicas em alumínio puro fundido é diretamente proporcional ao tamanho das partículas. Entretanto, essa relação passa por um ponto de inflexão, sendo observada uma brusca diminuição da força centrífuga em determinado tamanho de partícula. A interpretação dos autores é que a diminuição está associada ao diâmetro da partícula quando este excede a espessura do filme de óxido sobre a superfície do metal líquido. Também foi observada uma tendência à formação de aglomerados antes da incorporação.

### 2.2.1 Molhamento em sistemas reativos

Nos sistemas reativos, o molhamento do sólido pelo líquido é acompanhado de extensivas reações químicas com a formação de um novo composto sobre a interface. É caracterizado pela preponderância da cinética de molhamento em relação à termodinâmica do processo e pela grande influência da temperatura sobre o ângulo  $\theta$ .

Considerando que a reação química ocorre essencialmente na região da interface, apenas a energia interfacial  $\sigma_{SL}$  deve ser modificada. A equação diferencial proposta por Li (1997) relaciona a variação de  $\sigma_{SL}$  com a energia livre da reação ( $\Delta G_R$ ) por unidade de área da interface ( $d\Omega_{SL}$ ) e por unidade de tempo ( $dt$ ), ou seja:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL}^0 + d(\Delta G_R)/(d\Omega_{SL} \cdot dt) \quad (\text{com } \Delta G_R < 0) \quad (5)$$

onde:  $\sigma_{SL}$  - energia interfacial dinâmica,

$\sigma_{SL}^0$  - energia interfacial no tempo  $t = 0$ ,

$\Delta G_R$  - energia livre da reação,

$d\Omega_{SL}$  - área unitária da interface,

$dt$  - diferencial do tempo.

A contribuição  $\Delta\sigma_{SL}$ , resultante da substituição da interface inicial pela nova pode ser adicionada à equação (LI, 1997). Que resulta em:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL}^0 + d(\Delta G_R)/(d\Omega_{SL} \cdot dt) - \Delta\sigma_{SL} \quad (6)$$

Não é fato estabelecido se a reação interfacial ou a difusão de um componente de uma fase para outra é o que provoca a diminuição da energia interfacial. Embora as muitas tentativas feitas para correlacionar a tendência a molhar com a energia livre da reação interfacial, essa relação não é uma fato estabelecido.

Entre os muitos modelos empíricos existentes, o chamado “Reaction Product Model” – RPC (Figura 5), proposto por Eustathopoulos (1998), merece destaque.



Nesse modelo, tanto o grau de molhabilidade, como sua cinética são governados pelo novo composto formado na interface. O molhamento reativo sempre foi interpretado com referência ao termo  $\Delta G$ , sendo considerado que quanto maior a reatividade de um sistema melhor a sua molhabilidade. Entretanto, em experimentos conduzidos por Espie (1994)<sup>\*</sup> e Landry (1997)<sup>†</sup> o termo  $\Delta G$  foi variado, mas a energia superficial foi mantida constante, contrariando o estabelecido. Um exemplo desse comportamento é o da liga Cu/Pd – Ti sobre dois óxidos -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . O Ti reage com ambos os óxidos resultando no mesmo produto de reação interfacial,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , mas a reatividade, avaliada pela espessura da camada de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , difere significativamente. Apesar dessa diferença, a molhabilidade, medida pelo ângulo  $\theta$ , sobre os dois substratos, foi quase a mesma (Tabela 1).

Tabela 1 – Medidas de espessura da camada de reação (EUSTATHOPOULOS, 1998).

Substrato	Produto interfacial	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$\theta$ (Graus)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	0,5	34 $\pm$ 2
$\text{SiO}_2$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	10	36 $\pm$ 2

Esses resultados experimentais indicam que o fator determinante no molhamento em sistemas reativos é a química final da interface e não a intensidade da reação interfacial. Isso significa que a configuração final da interface é que determinará o ângulo de contato do sistema como ilustra a Figura 5 (EUSTATHOPOULOS, 2006). Essa conclusão foi rejeitada por Saiz (2000), no qual o molhamento reativo é provocado primeiramente pela adsorção do elemento reativo na interface, sendo que a reação subsequente não exerce influência no processo (Figura 6). O modelo de Saiz também refuta a premissa de que um bom molhamento só pode ser alcançado com uma concentração suficientemente alta do elemento reativo no líquido.

<sup>\*</sup> LANDRY et al. *Acta Materialia*, v. 45, p. 3097, 1997 apud EUSTATHOPOULOS N. *Acta Materialia*, v. 46, n. 7, p. 2319-2327, 1998. Dynamics of wetting in reactive metal ceramic systems.

<sup>†</sup> ESPIE et al. *Mettalurgic Transactions*, v. 25A, p. 599, 1994 apud EUSTATHOPOULOS N. *Acta Materialia*, v. 46, n. 7, p. 2319-2327, 1998. Dynamics of wetting in reactive metal ceramic systems.

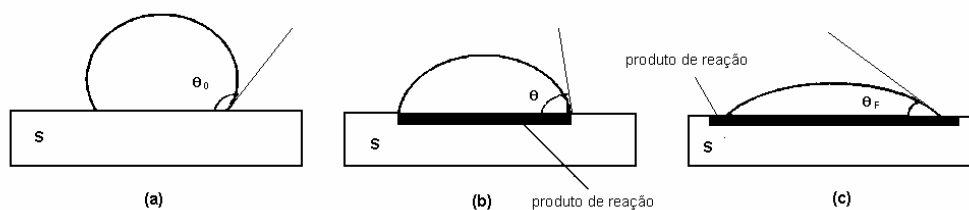


Figura 5 - Modelo “RPC” – ângulo de contato inicial: (a) Depois de um transiente, é estabelecido um estado de quase equilíbrio na linha tripla e o avanço do líquido é inibido pelo substrato; (b) e (c) A única maneira de o movimento continuar é pelo crescimento lateral da camada de produto da reação (EUSTATHOPOULOS, 2006).

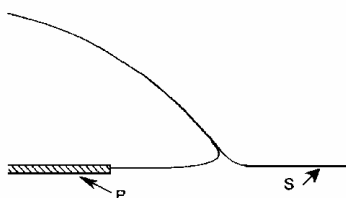


Figura 6 – Modelo de Saiz. A linha tripla e a reação não se movem juntas. O molhamento é dirigido pela adsorção e pela migração da linha tripla (EUSTATHOPOULOS, 2006).

Em sistemas não reativos, a cinética do molhamento é controlada principalmente pela viscosidade e pelo fluxo de metal. No molhamento reativo, a cinética é afetada por esses fatores acrescidos dos processos de difusão, convecção, de oxidação e reação interfacial, tornando bastante complexo o desenvolvimento de modelos teóricos. Não há, até o momento, um modelo teórico suficientemente desenvolvido para descrever completamente o fenômeno do molhamento reativo. Apenas relações empíricas puderam ser desenvolvidas, atendendo às especificidades de cada sistema.

A compreensão do comportamento da “molhabilidade” em altas temperaturas nos sistemas metal líquido/sólido cerâmico é um aspecto de extrema importância para o aperfeiçoamento de processos industriais nas áreas metalúrgica e de fundição.

### 2.1.2 Observações finais

Neste capítulo são considerados os vários aspectos que influenciam a obtenção do contato interfacial íntimo entre o metal líquido e a partícula cerâmica. Todos os trabalhos nessa área estão de acordo que esse contato é uma condição necessária, embora não suficiente, para a obtenção de uma interface resistente e estável.

Muitos complicadores experimentais surgem na utilização da técnica da gota em equilíbrio para a caracterização da “molhabilidade” de ligas de alumínio. A formação de uma camada de óxido de alumínio na superfície do alumínio fundido dificulta o contato direto do metal com o substrato. Além disso, o ângulo de contato é dependente do tempo, devido às reações químicas na interface e ao tempo que o metal leva para quebrar as camadas de óxidos, antes de entrar em contato com o substrato (MORTENSEN, 1991). Outros fatores de grande influência no ângulo de contato são a rugosidade da superfície e a presença de impurezas. Essas interferências impedem a transposição direta dos resultados obtidos por meio do estudo do ângulo de contato para o diagnóstico de processamento de CMM, nos quais os reforços geralmente são partículas de cerâmicas policristalinas comerciais, que contêm impurezas e superfície irregular.

A diversidade de técnicas e a sensibilidade do ângulo de contato a variações aparentemente insignificantes nas condições de ensaios produzem um grande espalhamento das medições, mesmo em sistemas não reativos. Como ilustração dessa variabilidade, na Figura 7 foram plotados os valores medidos do ângulo de contato por diferentes laboratórios. No sistema Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo, à temperatura de 750 °C, os valores dos ângulos de contato variam de 88° a 162°, enquanto que  $W_{adesão}$  varia de 41,6 J/m<sup>2</sup> a 88,0 J/m<sup>2</sup> (SOBVZAK, 2005).

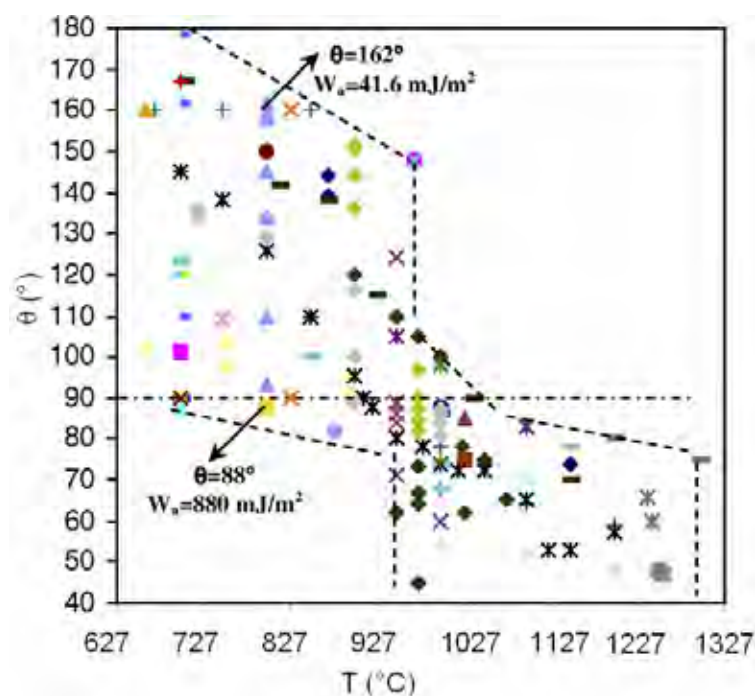


Figura 7 - Ângulo de contato medido por diferentes laboratórios (SOBVZAK, 2005).

Até o presente, medidas confiáveis de ângulos de contato em altas temperaturas permanecem como desafio. Por outro lado, ainda que valores confiáveis do ângulo de contato possam ser obtidos, sua correlação com variáveis como, tamanho e geometria de partícula, rotação e tempo de agitação durante a agitação do metal líquido, é uma tarefa bastante complexa (MORTENSEN, 1991).

A totalidade dos trabalhos experimentais relacionados a “molhabilidade” da alumina trata com Al puro ou ligas Al-Mg ou liga Al 12Si. Embora os resultados desses estudos não possam ser diretamente transferidos para o sistema Al 7Si -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podem ser utilizados, com certa cautela, como um guia. A liga A356 tem teor de Mg de 0,3 %, sendo considerada uma liga ternária. Existem fortes indicações de que a presença de Mg desempenha um papel importante no desenvolvimento da interface e no melhoramento da “molhabilidade”. Portanto, as reações químicas observadas em trabalhos dentro do sistema Al 12Si – fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (LEVI, 1978; GHOST, 1990; MORTENSEN, 1991) servem como indicações do que pode ocorrer no sistema Al 7Si.

## 2.2 FORMAÇÃO DA DISPERSÃO

Uma vez molhadas as partículas, o passo seguinte na produção de CMM por fundição com agitação, é a obtenção de uma dispersão uniforme. A uniformidade da dispersão é um indicador de que todas as partículas foram molhadas pelo metal líquido, e é uma condição necessária, embora não suficiente, para alcançar uma distribuição homogênea do particulado após a solidificação da matriz.

A formação de dispersões envolve três estágios: o molhamento da partícula, a ‘decomposição dos agregados e a estabilização da dispersão. Os três estágios operam consecutiva e simultaneamente. Características da partícula como tamanho, forma, peso específico e propriedades da superfície, interagem de forma complexa para a formação da dispersão. Pelos efeitos do movimento browniano ou do movimento induzido na fase líquida, partículas colidem umas com as outras e podem se anexar formando flocos, ou podem, por efeito da gravidade, sedimentar. A estabilidade de uma dispersão é medida pelo número de partículas por unidade de volume por unidade de tempo. A invariabilidade desse indicador mostra que a dispersão é resistente à sedimentação e à formação de agregados. Formas para estabilizar uma dispersão incluem modificações da superfície da partícula, alteração na viscosidade do líquido ou adição de surfactantes.

Os primeiros desenvolvimentos teóricos nessa área foram limitados pela consideração do fluido em repouso. Essencialmente três abordagens podem ser identificadas. Na primeira delas, tipificada nos trabalhos de Neumann., considera a minimização da energia livre do sistema levando em conta as energias superficiais, provendo um critério de incorporação com base nesses parâmetros. Outra abordagem, feita por Princenton\*, considera o equilíbrio de forças, incluindo, além das forças de superfícies, a força da gravidade. Na terceira abordagem, elaborada por Ilegbusi e Szekely (ILEGBUSI, 1988), são incluídas as forças de arrasto devido ao movimento do fluido. Nesse modelo é suposto o movimento do líquido por indução eletromagnética, sendo considerado um modelo de agitação não intrusivo, diferente da

---

\* PRINCETON H.M. **Surface and Colloid Science**. Interscience, v.2,p.1 apud ILEGBUSI G.J.; SZEKELY J. The engulfment of particles by an electromagnetically stirred melt. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 123, n. 2, p. 567-574, 1988.

grande maioria dos experimentos de laboratório usualmente adotados na pesquisa de CMMP, nos quais a agitação é mecânica, pela imersão de pás de agitação dentro do banho, sendo um método de agitação intrusivo.

O modelo de Ilegbusi e Szekely (1998) considera as seguintes condições:

- 1) aplica-se a uma única partícula isolada;
- 2) a partícula é esférica;
- 3) a superfície da partícula é perfeitamente lisa e homogênea;
- 4) o ângulo de contato entre o fluido e a partícula é constante;
- 5) desconsidera variações na densidade do fluido;

As seguintes equações, tomando como referência a Figura 8, fazem parte do desenvolvimento:

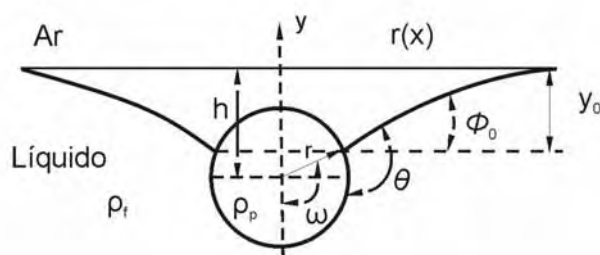


Figura 8 – Definição dos parâmetros do modelo de Ilegbusi.

(a) força de empuxo relativa à parte imersa:

$$|F_B| = \frac{\pi}{3} R_p^3 \rho_f g (1 - \cos \omega)^2 (2 + \cos \omega) \quad (7)$$

(b) força de gravidade:

$$F_G = \frac{4}{3} \pi R_p^3 \rho_p g \quad (8)$$

(c) pressão hidrostática do líquido imediatamente abaixo da área de contato:

$$|F_H| = -\pi R_p^2 \rho_f g y_0 = -\pi R_p^2 \sin^2 \omega \rho_f g y_0 \quad (9)$$

(d) tensão superficial na interface S/L na direção vertical:

$$F_T = 2\pi r_0 \sigma \cdot \text{sen} \phi_0 \quad (10)$$

(e) força de arrasto devida ao movimento do fluido:

$$F_E = C_D \rho_f |U| U A_p / 2 \quad (11)$$

onde A é a área da parte imersa da partícula dada por:

$$A_p = 2\pi R_p^2 (1 - \cos \omega) \quad (12)$$

Sendo U característica da velocidade do fluido.

O coeficiente  $C_D$  é chamado de coeficiente de arrasto e é determinado pela relação empírica

$$C_D = \frac{(1 + \text{Re}^{0,687})}{\text{Re} / 24} \quad (13)$$

$$\text{Se } \text{Re} \leq 1000: \quad C_D = 0,44 \quad (14)$$

$$\text{Se } \text{Re} > 1000: \quad C_D = 2\rho_p |U| R_p / \mu \quad (15)$$

No equilíbrio, a força devida ao empuxo se contrapõe ao somatório de todas as outras forças ou  $\sum F = 0$  (ILEGBUSI, 1988).

Embora as simplificações do modelo, as conclusões elaboradas a seguir, puderam ser estabelecidas por simulação numérica. Essas conclusões concordam com a intuição, e com exceção de (b), todas as outras estão de acordo com evidências experimentais. O modelo ainda apresenta o mérito de permitir uma quantificação das relações envolvidas no processo.

Conclusões:

- a) se as partículas não são molhadas pelo fluido, se o ângulo de contato e a energia interfacial forem grandes, como no caso de banhos metálicos (maiores que  $60^\circ$ ), a formação da dispersão é muito difícil, requerendo uma velocidade do banho irrealisticamente alta, no sentido de prover a força de arrasto necessária à incorporação das partículas.
- b) o tamanho das partículas exerce papel significativo: quanto menor o tamanho da partícula mais difícil é a incorporação. Especificamente, a incorporação torna-se mais difícil para valores entre 50-100  $\mu\text{m}$ .

- c) para valores pequenos (menores que  $60^\circ$ ) de ângulo de contato (que pode ser encontrado pela modificação adequada da superfície), o movimento do líquido pode ajudar a incorporação, e um grande grau de agitação pode ser útil.
- d) em condições de não molhamento, a introdução de partículas no banho deve ser acompanhada por outros métodos além de sua simples deposição sobre a superfície do banho, por exemplo, submersão mecânica.

Estudos experimentais envolvendo misturas partículas cerâmicas/metal líquido são poucos e limitados a alguns trabalhos de simulação utilizando água e glicerina, além de informações oriundas de manuais da engenharia química. A dificuldade de estudo provém do fato da ação da agitação ocorrer em alta temperatura, dentro de forno fechado, dificultando a visualização ou a realização de fotografias ou filmes para determinação de padrões de fluxo, bem como a medição de parâmetros associados ao fluxo de fluido. O resultado só pode ser deduzido após a solidificação do compósito, não sendo possível uma delimitação exata da contribuição de cada uma dessas etapas do processamento (agitação ou solidificação) na microestrutura final do material.

Aniban (2002) compara diferentes geometrias do conjunto agitador/cadinho efetivamente utilizado por pesquisadores com aqueles recomendados pela engenharia química. Observa que as geometrias utilizadas não coincidem com as recomendadas como melhores pelos manuais. A razão da discrepância é que os modelos propostos pela engenharia química consideram sistemas não reativos, com perfeita “molhabilidade”. Isso não acontece em processamento de CMMP.

Hashim (2002) utilizando método numérico por elemento finito desenvolveu um modelo para o fluxo de fluido durante a agitação. Pelo uso de fotografias, o modelo teórico pode ser comparado com os de experimentos realizados com glicerol e partículas de SiC, verificando a concordância de padrões entre o fluxo teórico e o experimental. Os autores chegam à conclusão de que tanto a velocidade de rotação como a posição do agitador dentro do cadinho exercem forte influência no fluxo do fluido.

Naher (2005), em simulação com o uso de soluções de água/glicerol, variou os seguintes fatores: viscosidade do fluido, níveis de fração volumétrica de SiC e



inclinação das pás de agitação. Os padrões de fluxo foram avaliados por fotografias. Concluem que a rotação e a viscosidade do líquido têm forte impacto para a obtenção de uma dispersão uniforme.

Rohatgi (1998), em simulação com água e SiC, estudou a influência da geometria das pás de agitação sobre a uniformidade da dispersão. Para avaliar a homogeneidade da dispersão, amostras da mistura foram retiradas durante a agitação em várias posições do recipiente, e medidos os percentuais de partículas em cada amostra colhida. Conclui que o modelo é representativo da situação real de processamento e que a fixação de contrafortes nas paredes internas do recipiente melhora a formação da dispersão.

Kolsgaard (1993) observou o efeito da sedimentação de partículas de SiC em função da variação da granulção e da fração volumétrica. O compósito, após o processamento, era mantido em temperatura de 700 °C, variando o tempo de repouso em cada experimento, para em seguida ser rapidamente resfriado. Os lingotes obtidos foram seccionados na seção longitudinal, podendo ser delimitadas duas regiões: uma com partículas e outra sem partículas. Pela medição das alturas relativas das duas regiões pode ser determinada uma taxa de sedimentação. Conclui-se que o tamanho das partículas e a fração volumétrica têm grande impacto na sedimentação do SiC.

## 2.3 PASTA SEMISSÓLIDA DE COMPÓSITOS

### 2.3.1 Introdução

Desde a introdução do processamento de metais no estado semissólido no início dos anos 1970, aspectos reológicos do processo têm sido usualmente abordados concisa e discretamente, provavelmente em decorrência do conceito não ser habitual sob o ponto de vista da metalurgia. A reologia é parte da ciência física que trata com a deformação e o fluxo de materiais, é expressa em termos das relações entre tensão-deformação-tempo e influenciada por uma gama de parâmetros como, por exemplo: temperatura, viscosidade, tempo de agitação

O comportamento reológico e as propriedades de uma substância podem exibir consideráveis alterações não só com a temperatura, mas com o tempo ou até mesmo pela aplicação de uma deformação contínua e constante. Essas alterações podem ser reversíveis ou não reversíveis. O estudo da reologia aborda ainda os fenômenos de ruptura ou quebra de sólidos e líquidos em pequenos segmentos ou gotículas, e a ação contrária, isto é, a sua coesão ou adesão, para constituir uma massa contínua. A taxa de deformação por cisalhamento é uma informação importante em reologia e pode ser visualizada como um processo no qual planos paralelos, infinitamente delgados, deslizam uns sobre os outros, como um pacote de cartas rígidas.

Essa definição deixa evidente que a relação entre reologia e propriedades do material está muito próxima do conceito de viscosidade e deformação de um material em sua faixa pastosa. A viscosidade é o principal parâmetro relacionado à reologia de pastas metálicas semissólidas e tem um significado equivalente à fluidez para os líquidos, e o módulo de elasticidade em sólidos. Revisões recentes enfatizam que o estudo da viscosidade é o caminho mais apropriado para o entendimento da reologia dos materiais (LASHKARI, 2007; FAN, 2002; PUTTGEN, 2007; ATKINSON, 2005).

### 2.3.2 Pasta metálica semissólida

A liga parcialmente solidificada e agitada possui uma estrutura não dendrítica. A fase primária solidificada presente no líquido remanescente está na forma de partículas esferoidizadas ou glóbulos. Esse tipo de pasta metálica é uma dispersão de partículas sólidas primárias globulares em uma fase líquida. Sua viscosidade é determinada principalmente pelas interações entre as partículas primárias solidificadas e depende de: fração sólida, viscosidade da fase líquida remanescente, dimensão dos glóbulos e sua distribuição, e estado de aglomeração. A aglomeração provoca o aprisionamento de líquido em seu interior que, além de deixar de contribuir para o fluxo de fluido, aumenta a fração sólida efetiva.

A aglomeração resulta da anexação de glóbulos devida as colisões aleatórias durante o fluxo. A desaglomeração é causada pela ruptura por cisalhamento desses blocos anexados.

Após uma prolongada agitação, é encontrado um estado de equilíbrio entre aglomeração e desaglomeração, consistente com a taxa de cisalhamento aplicada.

Em taxas baixas de cisalhamento o estado de aglomeração é substancial, uma considerável fração de líquido é imobilizada no interior dos aglomerados e a viscosidade aumenta. Em taxas de cisalhamento altas, os aglomerados quebram em unidades menores ou mesmo em glóbulos unitários e a viscosidade diminui. Evidências microscópicas da presença de aglomerados em pastas são limitadas, mas detectáveis. Devido ao processo contínuo de crescimento dos glóbulos, o processo de aglomeração e desaglomeração pode não ser totalmente reversível.

### 2.3.3 Efeito da adição de partículas cerâmicas

Cooksey\* (1959 apud RAVI, 2007) observou pela primeira vez que, com alguma aproximação, a viscosidade tem uma relação inversa com a fluidez em ligas Al-Si. A existência de uma relação similar também é relatada no sistema da liga Fe-Cu-S.

---

\* COOKSEY C.J. et al. **British Institute of Foundrymen**, v. 52, p. 381, 1959 apud RAVI K.R et al. **Journal of Alloys and Compounds**, 2007. Fluidity of aluminum alloys and composites: a review.

Entretanto, no caso de pasta de compósitos, essa reciprocidade não é exata, em sentido estrito. Quando o metal líquido contém partículas dispersas, a viscosidade aparente é marcadamente maior do que a viscosidade da liga da matriz isolada. Para soluções extremamente diluídas (com fração sólida em volume,  $\phi < 0,1$ ), a viscosidade efetiva  $\mu_c$  da dispersão pode ser predita pela equação de Einstein:

$$\mu_c = \mu_o(1 + 2,5\phi^2 + 10,25 \phi^2) \quad (16)$$

onde  $\mu_o$ , é a viscosidade aparente do fluido sem partículas e  $\phi$  é a fração volumétrica das partículas suspensas (RAVI, 2007).

Em dispersões concentradas, é necessário considerar efeitos devido a: interações hidrodinâmicas, rotação das partículas, colisão entre partículas e aglomeração. A relação entre viscosidade e composição torna-se não linear, e a predição do comportamento reológico da pasta torna-se mais complexa. A relação empírica seguinte, proposta por Thomas\* é aplicada para dispersões com fração em volume até 0,6.

$$\mu_c = \mu_o(1 + 2,5\phi^2 + 10,25 \phi^2 + 0,00273 e^{16,6 \phi}) \quad (17)$$

Aspetos morfológicos da partícula e tamanho podem ser considerados pela introdução de um fator de forma geométrico. A equação seguinte, desenvolvida por Wang† é um exemplo desse desenvolvimento:

$$\mu_c = \mu_o \left[ \left( \frac{\xi(1 + D_p^{0,95})}{(0,01 + 37,35D_p^{0,95})} \right) \cdot \phi \right] \quad (18)$$

onde  $D_p$  é o diâmetro hidráulico da partícula e  $\phi$  é o fator de forma.

---

\* THOMAS D.G. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 257, 1965 apud RAVI et al. **Journal of Alloys and Compounds**. Fluidity of aluminum alloys and composites: a review. v. 456, p. 201-210, 2008.

† WANG et al. **Journal of Materials Technology**, v. 136, p. 60-63, 2003 apud RAVI et al. **Journal of Alloys and Compounds**. Fluidity of aluminum alloys and composites: a review. v. 456, p. 201-210, 2008.

As partículas cerâmicas acrescentadas à pasta metálica produzem efeitos antagônicos: aumento da viscosidade da pasta devido ao aumento da fração de sólido, e diminuição da viscosidade da pasta pela diminuição da formação de aglomerados.

A quebra e a formação de aglomerados são fenômenos cinéticos. Pastas metálicas apresentam comportamento tixotrópico, isto é dependente do tempo. O efeito tixotrópico pode ser quantificado medindo o tempo de restauração para atingir um novo estado de equilíbrio da viscosidade, após uma mudança instantânea na taxa de cisalhamento. As partículas cerâmicas inibem a formação de aglomerados, resultando em tempos mais longos de restauração. O forte comportamento pseudoplástico e tixotrópico, tanto da matriz de alumínio, como das pastas de compósitos, é devido ao processo competitivo de aglomeração e de desaglomeração dos glóbulos e das partículas. Nas pastas de compósitos, a presença da fase primária sólida evita a decantação dos não metálicos (QUAAK, 1994).

## 2.4 SOLIDIFICAÇÃO

Solidificação é a transformação da fase líquida em sólido cristalino pela nucleação e crescimento da fase sólida. A microestrutura resultante da solidificação de um metal é influenciada por numerosos fatores como: temperatura de vazamento, fluxo de calor pelas paredes do molde, fluxo de calor pela interface sólido/líquido, calor latente de fusão, velocidade e geometria da interface, e propriedades termofísicas do metal nos estados líquido e sólido. A presença de partículas sólidas cerâmicas insolúveis no metal líquido antes da solidificação produz alterações desses fatores e introduz outros novos como: relação entre as energias interfaciais, variação na condutividade e na difusividade térmica e restrições aos movimentos de convecção dentro do líquido. O reforço cerâmico funciona como uma barreira para a propagação de calor e difusão de soluto. Pode funcionar como agente nucleador de fases em cristalização além de induzir instabilidades morfológicas na interface sólido/líquido (ASTHANA, 1998a).

Durante o processamento de CMMP, as partículas estão suspensas no metal líquido antes do início da solidificação, e são livres para mover-se sobre a influência das forças da gravidade e do empuxo, dos movimentos da interface sólido/líquido e da convecção no metal líquido. Este fenômeno em regime transitório torna a análise complexa e impõe dificuldades para sua quantificação.

Nessa seção é considerada a interação entre a frente de solidificação e a partícula, na formação da microestrutura solidificada em CMMP.

### 2.4.1 – Interação entre frente de solidificação e partícula cerâmica

Quando a frente de solidificação se aproxima de uma partícula cerâmica de reforço suspensa no metal líquido, são possíveis duas alternativas: a partícula ser engolfada por múltiplas interfaces sólido – líquido, ou ser empurrada pela frente de solidificação para ser posteriormente capturada nos ramos das dendritas em formação. O tipo de interação dependerá da velocidade de solidificação, do tamanho da partícula e das características físicas do sistema metal líquido/partícula.

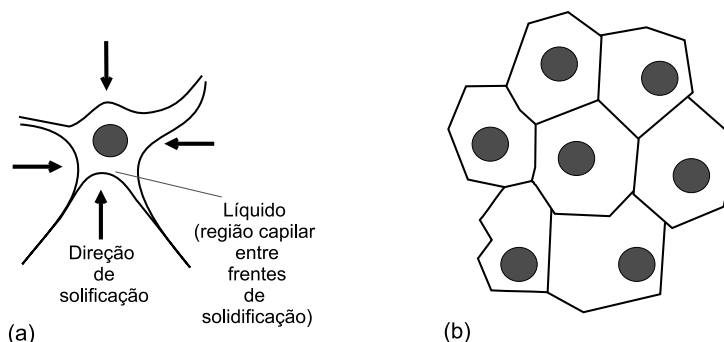


Figura 9 – Partícula sendo engolfada pela frente de solidificação (Adaptado de ASTHANA, 1998a).

As Figuras 9a, 9b e 11a ilustram a primeira alternativa, usual na solidificação dendrítica, comum em ligas de alumínio. Duas ou mais frentes de solidificação podem convergir sobre a partícula simultaneamente, sendo a partícula engolfada pelo metal solidificado.

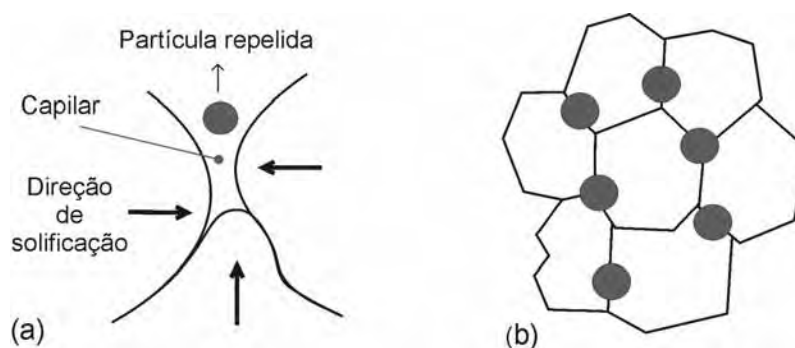


Figura 10 – (a) Frente de solidificação empurrando a partícula; (b) localização resultante das partículas na fronteira de grãos, após solidificação (Adaptado de ASTHANA, 1998a).

Alternativamente, a partícula poderá, pelo efeito de forças de capilaridade, ser empurrada pela frente de solidificação e em algum momento penetrar entre os ramos das dendritas em formação e ser aprisionada (Figuras 10a, 10b e 11b). Assumindo que cada grão corresponde a um grupo de dendritas, o alinhamento de partículas nas regiões interdendríticas resulta de fato no seu confinamento na fronteira de grãos da matriz metálica solidificada.

Além desses efeitos, a condutividade e a difusividade térmicas das partículas cerâmicas, mais baixas do que do metal líquido, contribuem para que a partícula seja também empurrada pela frente de solidificação. Sendo as partículas incapazes de resfriar tão rápido quanto o metal, permanecem em temperatura mais alta do que a do líquido, o que significa que líquido circunvizinho à partícula estará aquecido em relação ao resto do fundido, retardando a solidificação. Em ligas hipoeutéticas, a região eutética é encontrada na última região a se solidificar, estando próximo às partículas.

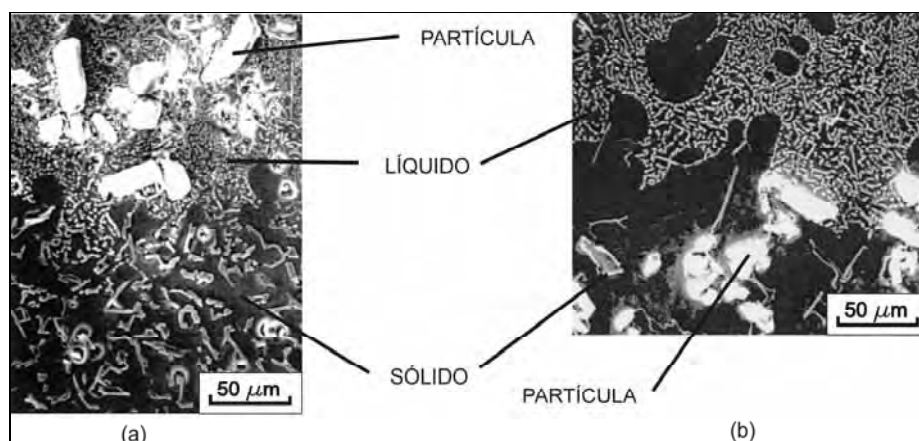


Figura 11 – Imagens em tubo capilar mostrando: (a) partículas empurradas pela frente de solidificação; (b) partículas engolfadas pela frente de solidificação (Adaptado de NAKAE, 1998).

Se partículas são engolfadas pela frente de solidificação, isso significa uma incorporação direta e pouca ou nenhuma redistribuição do reforço cerâmico ocorrerá durante a solidificação. As partículas tenderão a manter a mesma distribuição que tinham no estado de dispersão. Por outro lado, se as partículas são empurradas pela frente de solidificação, serão redistribuídas tornando o material não homogêneo.

Na atualidade, aceita-se amplamente que, excluídos os efeitos da força gravitacional e de empuxo, a relação entre as forças de Van der Waals e a força de arrasto devida à viscosidade da liga metálica exercem um papel chave nessa interação. A taxa crítica de crescimento cristalino é obtida pelo equilíbrio dessas forças. A formulação desse equilíbrio é um desafio devido ao movimento e à deformação da interface, sendo motivo de intensos esforços de pesquisa (HADJI, 2007).



Outro fator de importância, determinado experimentalmente por Zubko\* (1973 apud MORTENSEN, 1992), é a relação entre as condutividades térmicas da partícula, do líquido e do metal sólido. O crescimento da interface sólido/líquido é governado pelo gradiente de temperatura  $G$ . Qualquer material estranho, com propriedades térmicas diferentes daquelas do líquido, provocará distorções locais no gradiente. Designando  $k_p$  e  $k_l$  como a condutividade térmica da partícula e do líquido respectivamente, se  $k_p < k_l$ , a presença da partícula favorecerá o fluxo de calor através da interface próxima, resultando em um ponto de resfriamento, pelo aumento da velocidade de propagação de calor nesse ponto. O resultado será o aparecimento de uma protuberância convexa localizada, acentuando a tendência da frente de solidificação em empurrar a partícula. Se  $k_p > k_l$ , o fenômeno inverso é verdadeiro e a partícula será engolfada pela depressão formada na frente de solidificação.

Na determinação dos parâmetros que governam a interação entre frente de solidificação e partícula foram propostos numerosos modelos teóricos, que podem ser agrupados em: (i) modelo termodinâmico, (ii) modelo baseado em propriedades termofísicas e (iii) modelo cinético.

No modelo termodinâmico, o engolfamento de uma partícula suspensa em um líquido requer a substituição da interface partícula – líquido pela interface sólido – partícula. O engolfamento é espontâneo se  $\Delta G < 0$ , e desfavorável, se  $\Delta G > 0$ . A mudança da energia livre total durante o processo de engolfamento é  $\Delta G = \sigma_{sp} - \sigma_{pl}$  (onde os índices s, p e l denotam sólido, partícula e líquido, respectivamente). Em baixas taxas de crescimento e na ausência de forças externas, a rejeição ou engolfamento de partículas pode ser predita qualitativamente por esse critério (ASTHANA, 1993). A abordagem termodinâmica oferece uma boa visão sobre as interações entre partícula e frente de solidificação, mas seu poder preditivo é limitado pela incerteza da medição de valores de energias superficiais.

Como mencionado, os modelos baseados em propriedades termofísicas adotam o critério da condutividade térmica:

$$k_p > k_l \quad \text{para engolfamento,}$$

---

\* ZUBKO A.M. et al., *Soviet Physical Crystallography*, v. 18, p. 239-241, 1973 apud MORTENSEN A.; JIN I. *International Materials Reviews*, v. 37, n.3, 1992. Solidification processing of metal matrix composites.

ou o equivalente, e mais abrangente critério da difusividade de calor, ou seja:

$$\left(k_p \rho_p c_p / k_l \rho_l c_l\right)^{1/2} > 1 \quad \text{para engolfamento,}$$

sendo  $k$  a condutividade térmica,  $\rho$  é a massa específica, e  $c$  a capacidade térmica a pressão constante. Os subscritos  $p$  e  $l$  referem-se a partícula e líquido, respectivamente. Ambos os modelos são empíricos.

É fato estabelecido, por um grande número de estudos teóricos e experimentais, a existência de um valor crítico para a velocidade da frente de solidificação  $V_c$ , tal que a partícula é engolfada se  $V > V_c$ , e rejeitada, caso contrário. São os chamados modelos cinéticos, baseados na resultante das forças que atuam na partícula para a determinação da velocidade crítica  $V_c$ . O modelo de Potschke e Rogge\* (1989 apud WILDE, 2000):

$$V_c = \frac{1,3\Delta\sigma}{\eta} \left[ 16 \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 \frac{k_p}{k_l} \left( 15 \frac{k_p}{k_l} + \chi \right) + \chi \right]^{-1/2} \quad (19)$$

com

$$\chi = \frac{C_0 / m_1 / \Delta\sigma}{k_0 G \eta D} \quad (20)$$

e o modelo de Stefanescu et al<sup>†</sup> (1988 apud WILDE, 2000):

$$V_c = \frac{1}{6\eta R} \left[ \frac{\Delta\sigma a_0}{3} \left( 2 - \frac{k_p}{k_l} \right) \right] \quad (21)$$

são representativos dessa abordagem.

---

\* POTSCHKE J.; ROGGE V. **Journal of crystal growth** 94 (1989) 726 apud WILDE G.; PEREPEZKO J.H. **Materials Science and Engineering**, A238 (2000) 25-37 Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification

† STEFANESCO D.M.; DHINDAW B.K. **Metals handbook ASM casting** 15 (1988) 142 apud WILDE G.; PEREPEZKO J.H. **Materials Science and Engineering**, A238 (2000) 25-37 Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification

Todos os modelos têm como limitações o fato de as verificações experimentais serem feitas ou com materiais orgânicos visíveis, ou sistemas de água – gelo/glicerol, ou metais puros. Os modelos assumem partículas com geometria esférica e a interface S/L plana, portanto, não podem ser aplicados em sua plenitude. Sistemas reais de ligas metálicas e cerâmicos nunca foram usados. Os modelos diferem principalmente no tratamento matemático e no método de solução adotado.

Com base nos modelos teóricos, simulações e resultados experimentais, as principais conclusões são:

1 – a microsegregação de elementos de liga da matriz é reduzida pela presença das partículas (ASTHANA, 1993).

2 – as partículas são empurradas para a última região a resfriar e o engolfamento de partículas só é possível em altas taxas de resfriamento. A rejeição de partículas é fenômeno predominante durante solidificação de CMMP (SAMUEL, 1995).

3 – solidificação rápida resulta em melhor distribuição de partícula e reduz o efeito da sedimentação (SEO, 1995; KOLSGAARD, 1993).

5 – a geometria, a dimensão da partícula e a fração volumétrica afetam o processo de incorporação (WILDE, 1999; WILDE, 2000; KOLSGAARD, 1993; SAMUEL, 1995).

Embora essas conclusões sejam gerais e amplamente aceitas, estudos conduzidos por Vugt (2000), na ausência de gravidade na estação orbital EuroMIR'95, com a liga Al-Si e reforço de SiC, mostraram que quando o espaçamento interdendrítico se torna muito pequeno, a interface sólido/líquido é incapaz de empurrar as partículas, sendo capturadas pelos braços das dendritas. Em alguns experimentos foram observadas regiões com total ausência de partículas. Essa observação, associada à constatação da existência de valores limites de sedimentação, levaram os autores a sugerir a formação de uma espécie de reticulado tridimensional de partículas.

#### **2.4.2 – Nucleação**

É natural a suposição de que as superfícies de partículas suspensas sejam locais favoráveis para nucleação heterogênea. Há indicações que o silício nucleia

preferencialmente sobre as superfícies de grafite, carvão de silício ou alumina. Entretanto, observações constataam que dendritas de Al- $\alpha$  em ligas Al-Si hipoeutéticas não nucleiam nessas mesmas superfícies. Pelo contrario, a nucleação ocorre longe da superfície do reforço e as partículas dispersas são empurradas pelas dendritas de Al- $\alpha$  para dentro da última região a resfriar, onde tendem a modificar o silício eutético (WILDE, 2000; VUGT, 2000).

A diferença de temperatura entre o metal líquido e a partícula pode fazer com que o cristal nucleado refunda. A nucleação da fase Al- $\alpha$  é influenciada pelo fato da partícula mover-se para as regiões de temperaturas mais altas, resultando na refusão desses núcleos.

Como a fase Al- $\alpha$  não nucleia sobre a superfície do reforço, as dendritas primárias nucleiam longe das partículas, e crescem interagindo com as partículas cerâmicas dispersas no banho. Geralmente, a fase Al- $\alpha$  empurra as partículas, como consequência do seu crescimento, até que esta seja capturada pelas dendritas vizinhas na região interdendrítica.

## 2.5 INTERFACES

Interfaces são regiões de transição entre uma fase e outra, nas quais ocorrem descontinuidades composicionais e estruturais em espessuras que podem variar de uma simples camada monoatômica até camadas múltiplas.

Reações químicas que ocorram na interface resultam em alterações das composições, tanto no reforço como na matriz, modificando as energias interfacias e a viscosidade do metal líquido. Considerando que a transferência de carga da matriz para o reforço acontece através da interface, a otimização e controle de sua formação é de central importância no processamento de CMM.

Características da interface, como composição química, morfologia, resistência mecânica e adesão, são determinadas por fatores intrínsecos a matriz e reforço, como composição química e pureza da liga e da partícula cerâmica, direções e planos cristalográficos. Também são determinadas por fatores extrínsecos, como tempo, temperatura, atmosfera e outros fatores de processamento. As reações químicas que

acontecem na interface podem ser favoráveis na medida que melhoram a “molhabilidade” e auxiliam na criação de uma boa adesão entre matriz e reforço. Por outro lado, reações intensas, que possam continuar mesmo no estado sólido, degradam o material.

Existe uma quantidade razoável de estudos abordando a influência da interface nas propriedades mecânicas em CMM reforçados com fibras cerâmicas, entretanto, pouco se tem feito em relação aos compósitos particulados. A interface que é obtida, na maioria das vezes, é considerada apenas como uma consequência do processo de fabricação e nenhuma tentativa se faz no sentido de projetar a interface para sua otimização.

### **2.5.1 Interfaces possíveis no sistema Al -7Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Considerando o sistema liga Al-Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a interface entre a matriz e o reforço pode ser dos tipos: (i) entre a fase primária alumínio  $\alpha$  e a partícula, (ii) entre a fase silício e a partícula, e (iii) entre o eutético da liga Al-Si e a partícula. Esta última interface é constituída de plaquetas de silício alternadas com a fase alumínio  $\alpha$ , sendo que o tamanho e o espaçamento desses componentes dependem principalmente da taxa de resfriamento. Ao lado dessas interfaces entre matriz e reforço ainda existem as interfaces entre a fase Al -  $\alpha$  e Si e entre Al -  $\alpha$  e Si e os compostos intermetálicos formados na matriz. Todas essas interfaces contribuem de alguma forma nas propriedades mecânicas do material.

A interface Al- $\alpha$ /partícula surge quando a nucleação da fase Al- $\alpha$  ocorre sobre a superfície da partícula de reforço e seu crescimento desenvolve-se de forma a encapsular o reforço. Mesmo quando a nucleação da fase Al- $\alpha$  ocorre longe da partícula, os braços da dendrita em crescimento podem capturar a partícula (ASTHANA, 1993).

A interface entre a partícula e o silício ocorre geralmente quando a liga é hipereutética ou a composição do líquido próximo à partícula é alterada para hipereutética devido a gradientes térmicos. Esse tipo de interface é mais comum com reforços como grafite ou SiC.

A interface do tipo eutético e partícula geralmente surge quando a nucleação da fase líquida ocorre longe da partícula sendo esta por sua vez segregada para a região interdendrítica, juntamente com outros compostos inter-metálicos. Nesse caso a composição do líquido ao redor da partícula aproxima-se ou muda para a composição do eutético.

Todas as interfaces mencionadas anteriormente já foram observadas experimentalmente, com exceção de interface totalmente contínua tipo Al -  $\alpha$  e reforço. Em geral, se a matriz é uma liga Al-Si hipoeutética, o reforço é segregado para a região interdendrítica e a fase Al- $\alpha$  não contém reforço. Se a nucleação da fase Al- $\alpha$  ocorrer sobre a superfície da partícula a homogeneidade do material é melhor (ASTHANA, 1993). A segregação do reforço para a região interdendrítica possui um significado especial porque as fraturas se propagam preferencialmente por essa região.

O que se constata das observações anteriores é que diferentes tipos de interface, algumas com alto grau de complexidade, podem se formar durante o processo de fundição de CMM. A natureza dessas interfaces depende das energias interfaciais, da nucleação e crescimento das fases primárias e das condições de solidificação.

### **2.5.2 Reações interfaciais - Magnésio e ligas de alumínio**

A adição de elementos de liga exerce um efeito pronunciado sobre a “molhabilidade” nos sistemas Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por exemplo, a adição de teores até 1% de Mg reduz a energia superficial do alumínio de 0,86 N.m<sup>-1</sup> para 0,65 N.m<sup>-1</sup> (PAI, 1995),. Por outro lado, adições de Cu e Si são efetivas em temperaturas mais altas (900 °C – 1000 °C).

O magnésio é um dos mais importantes elementos de liga para o alumínio. Tanto nas ligas fundidas Al-Si da série 3xx (A356/357) como nas da série 6xx, trabalhadas a frio, a precipitação do composto intermetálico Mg<sub>2</sub>Si melhora significativamente as propriedades mecânicas da liga. Variações no teor de Mg de  $\pm 0,1$  % na liga A356, com composição nominal de 0,3 % Mg, podem alterar o limite de resistência à tração em  $\pm 25$  % (PAI, 1995).

A segregação de Mg na interface é comum em sistemas metais–cerâmicos. A ação do Mg como coletor de oxigênio, sua adsorção e reação com a alumina melhoram a molhabilidade do Al. De modo similar, mas com efeito menos drástico, o cério em ligas de Al reduz o ângulo de contato. As influências desses elementos superpõem-se quando mais de um estiver presente, potencializando o resultado. A Figura 12 evidencia o efeito do teor de Mg sobre o ângulo de contato entre Al puro e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

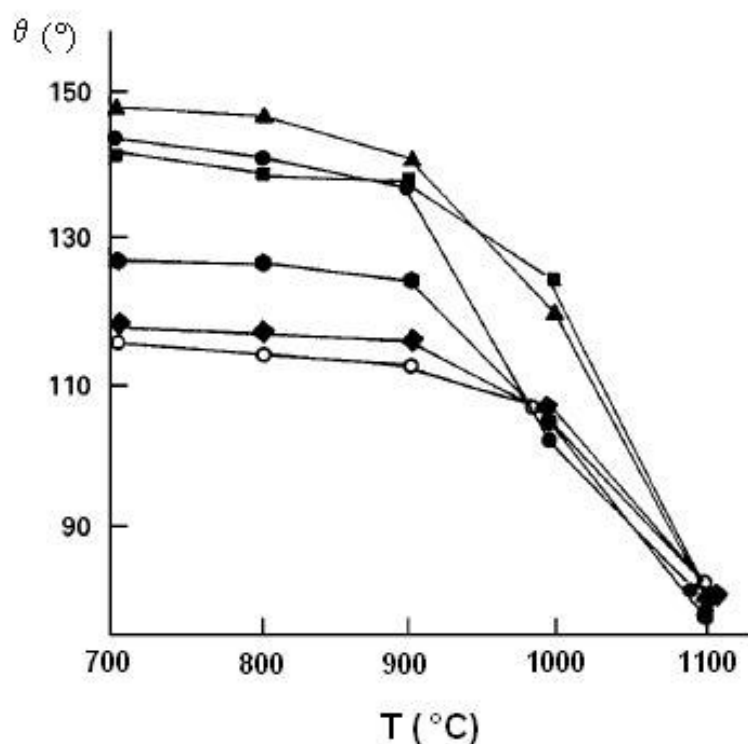


Figura 12 - Efeito do Mg sobre o ângulo de contato entre Al e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : (▲)Al; (●) Al 0,74 % Mg; (■) Al 1,33 % Mg; (μ) Al 3,9 % Mg; (◆) Al 4,9 % Mg; (○) Al 6% Mg (ASTHANA, 1998c)

Levi (1978), adicionando fibras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em ligas de Al-Mg e Al-Cu-Mg no estado semissólido sob forte agitação, constata que a adição de elementos de liga é condição essencial para se conseguir o molhamento e a incorporação das fibras. Conclui que a ligação é estabelecida pela formação de camadas do espinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{CuAl}_2\text{O}_3$ , produto da reação entre a fibra e a matriz. Pesquisas posteriores confirmam (GHOST, 1990; QUINGLEY 1993) a formação do espinel em ligas com

conteúdo de Mg abaixo de 4 %. Mas para teores de Mg superiores a 5 %, foi observada a formação de MgO (PAI, 1995).

Os cálculos termodinâmicos apresentados na Tabela 2 mostram que a formação do espinel  $MgAl_2O_3$  é possível pelas reações (24), (25) e (26). A reação (26), entre  $Al_2O_3$  e o MgO, formado pela oxidação do Mg diretamente no banho como mostra a reação (2), é lenta porque ocorre no estado sólido. Na reação (25), o espinel é formado à custa da alumina e nesse caso espera-se a formação de uma camada contínua sobre a partícula e seu crescimento por difusão. Esse mecanismo altera a natureza da superfície da partícula provocando o molhamento inicial das partículas, entretanto é acompanhado por uma degradação da superfície da partícula. Por outro lado, a reação (25) também pode ocorrer com o  $Al_2O_3$  resultante da oxidação do metal líquido pela reação (22). Esse processo exige a presença de oxigênio e é equivalente à reação (26). A disponibilidade de oxigênio não chega a ser um fator limitante para essas reações. A agitação do banho introduz oxigênio suficiente para manter uma pressão parcial de oxigênio relativamente alta. Portanto, independente do mecanismo, os valores indicados de energia livre e de equilíbrio indicam a existência de força motriz suficiente para a formação do espinel que aumenta com o conteúdo de magnésio. Os valores da energia livre indicam que a formação de  $Al_2O_3$ , MgO e  $MgAl_2O_4$  (reações 22, 23 e 26) são reações competitivas. Entretanto, para teores de Mg baixos a formação do espinel é energeticamente mais favorável (LEVI, 1978).

Tabela 2 – Variação da energia livre  $\Delta G$  para reações (LEVI, 1998; MACLEOD, 1992).

	2 % Mg	4 % Mg	8 % Mg	
$2[Al] + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s)$	-1388	-1391	-1401	(22)
$[Mg] + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MgO(s)$	-508	-509	-512	(23)
$MgO(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow MgAl_2O_4(s)$	-28	-28	-28	(24)
$3[Mg] + 3Al_2O_3(s) \rightarrow 3MgAl_2O_4(s) + 2[Al]$	-39	-43	-52	(25)
$[Mg] + 2[Al] + 2O_2(s) \rightarrow MgAl_2O_4(s)$	-1888	-1915	-1962	(26)
$\Delta G$ em KJ/mol	s – sólido;	g – gás;	[ ] – em solução	



Dependendo do conteúdo de Mg, a seguinte reação também é possível:



Usando os valores da energia livre e o coeficiente de atividade para a liga binária Al/Mg, Mcleod e Gabryel (1992) construíram o diagrama de equilíbrio para as reações (25) da Tabela 2 e reação 27, em relação ao teor de Mg e à temperatura (Figura 13). Observa-se que a presença de 0,02 % de Mg no metal líquido desestabiliza o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para formar  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , e concentrações de Mg maiores do que 0,06 % resultam na formação de MgO a 727 °C. Somado a isso, o Mg pode ainda formar uma série de compostos intermetálicos com outros elementos de liga. A termodinâmica e a cinética desses processos ainda não são bem entendidas.

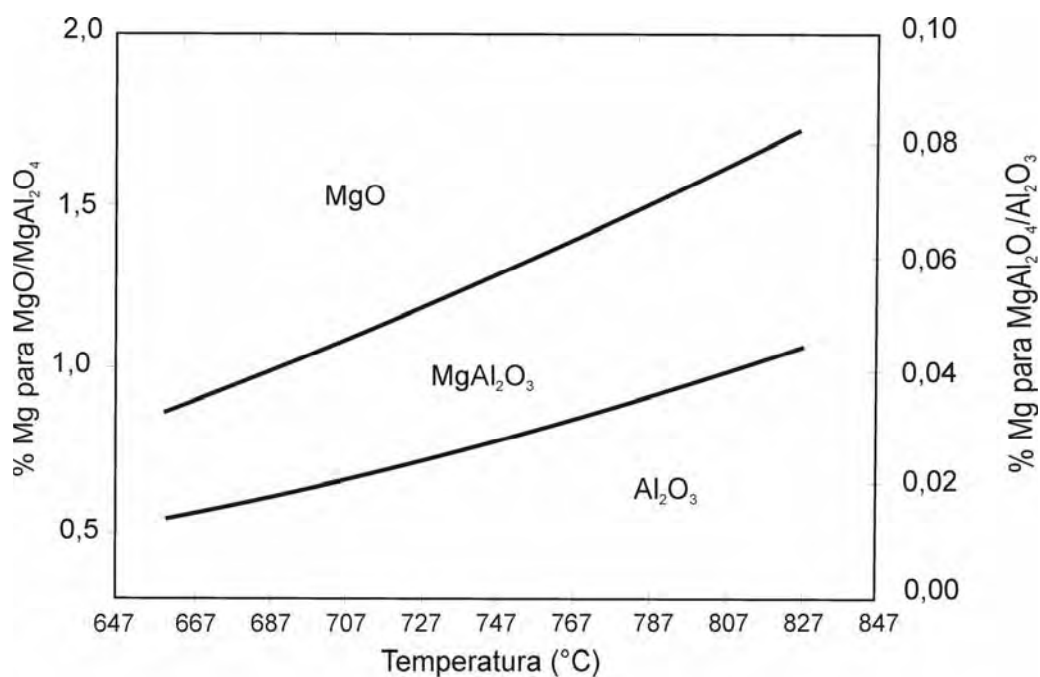


Figura 13 - Diagrama de equilíbrio para as reações (4) e (6) (MACLEOD, 1992)

O mecanismo de reação proposto por Zhong (1995) tem a seguinte sequência: (1) adsorção de íons de Mg pela superfície da partícula (2); difusão de  $\text{Al}^{+1}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  pela superfície de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (3) nucleação do espinel, associada à expansão volumétrica; (4) aumento da nucleação para o interior da partícula com o decorrer do tempo. As etapas estão ilustradas na Figura 14.

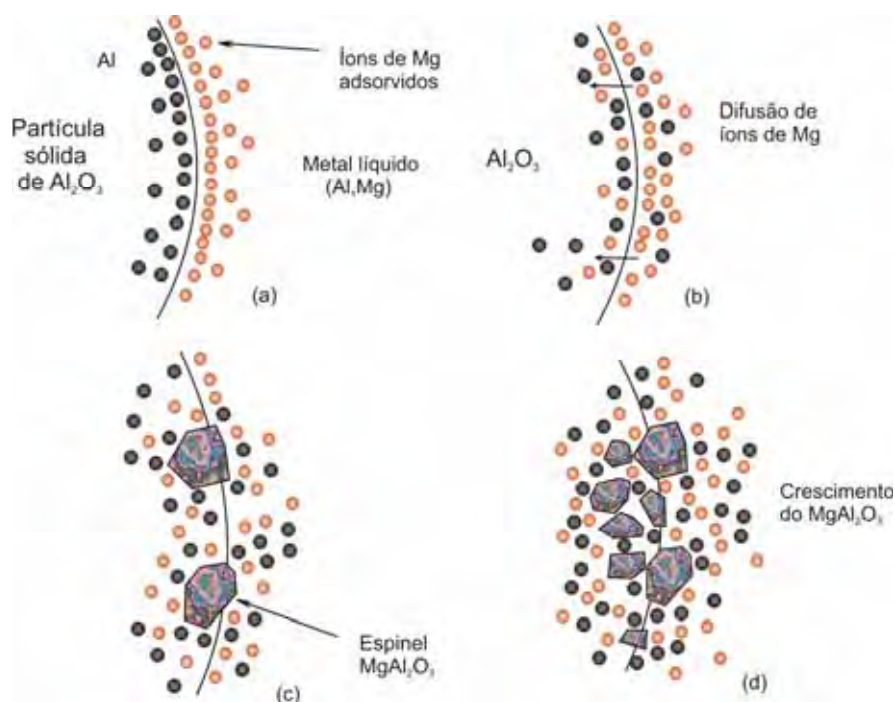


Figura 14 - Mecanismo de reação proposto por Zhong (1995) (Adaptado de ZHONG, 1995).

O pressuposto desse modelo é a reação (24). A consequência dessa reação interfacial é uma profunda modificação da superfície e das camadas mais internas da partícula. O teor de Mg da matriz bem como características morfológicas das outras fases também são alterados.

Em estudos da interface entre fibras de alumina e ligas de Al – Mg verificou-se que os íons de Mg são prontamente adsorvidos pelas fibras em reações, com a formação na interface de camadas do espinel  $MgAl_2O_3$ , MgO e alumina- $\alpha$  policristalina. O aprofundamento da reação é possível se a difusão do Mg não for bloqueada pela nucleação do espinel. A formação de produtos estáveis nos estágios iniciais de produção do CMM tende a apassivar a superfície da alumina inibindo a continuidade da reação. Em ligas de Al com alto teor de Mg (7%) observa-se a formação de uma camada contínua do espinel  $MgAl_2O_3$ , enquanto que, com teores menores, a camada de reação é descontínua. A espessura do espinel decresce com o aumento do teor de Mg. A reação na interface é sensível tanto aos elementos de liga

presentes na matriz como às condições de processamento, como ilustrado na Figura 15, na qual a espessura da camada de produtos da reação aumenta com o tempo de residência da alumina na liga líquida. espessura da zona de reação ( $\mu\text{m}$ ).

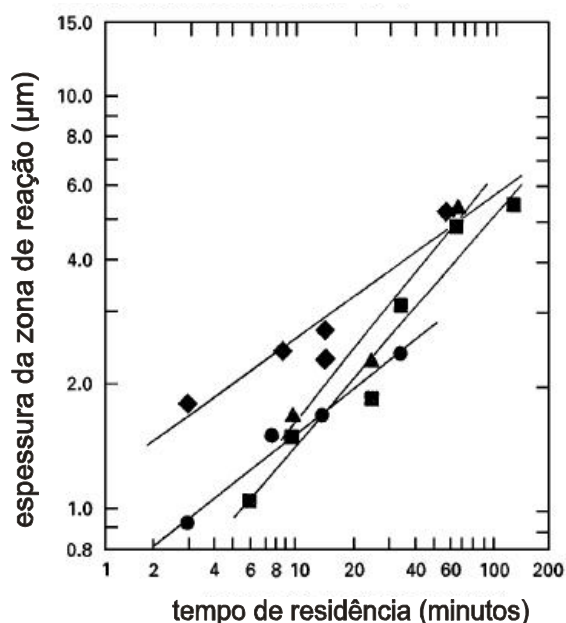


Figura 15 – Espessura da zona de reação em função do tempo de residência de ligas de Al sobre substrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (■) Al 2 % Mg (640 °C); (▲) Al 4 % Mg (630 °C); (●) Al 8% Mg (600 °C); (◆) Al 4,5 % Cu 2 % Mg (617 °C) (Adaptado de ASTHANA, 1998c).

Embora essas reações interfaciais sejam observadas em compósitos reforçados com fibras, podem também ocorrer em compósitos particulados, com a ressalva de que as diferenças nas áreas específicas do reforço resultam em diferença na quantidade de produtos de reação.

Destas considerações conclui-se que a alumina não é estável em ligas de alumínio que contenham Mg, e que o magnésio presente durante o processamento de CMM desempenha os seguintes papéis: (1) pode melhorar as propriedades mecânicas da matriz; (2) atua como extrator de moléculas de oxigênio adsorvidas à superfície da partícula; (3) pode reagir com partículas de alumina reduzindo a energia interfacial pela formação de um novo composto; (4) atua como surfactante reduzindo a energia superficial do alumínio líquido (PAI, 1995).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL DA MATRIZ

Para o processamento dos compósitos foi empregado como material da matriz a liga comercial AA A356, segundo designação da Aluminium Association (ou usualmente apenas A356), contendo silício como principal elemento de liga e adições de Mg. O material foi fornecido pela empresa NOVELIS – Poços de Caldas/MG em lingotes de 25 kg, serrado em cubos de aproximadamente de 15 mm x 15 mm e separados em porções de 350 g para cada processamento.

##### 3.1.1 Composição química

A composição nominal indicada pelo fabricante (% em massa) da liga A356 utilizada é a seguinte:

7,0 Si      0,25 Cu      0,32 Mg      0,35 Mn      0,60 Fe      0,35 Zn

Para constatação, amostras retiradas do lingote como recebido foram analisadas e a composição determinada por espectrometria de absorção atômica em laboratório da NOVELIS em Pindamonhagaba/SP. Os resultados estão no Anexo A.

##### 3.1.2 Microestrutura típica da liga A356

As fotomicrografias, obtidas por microscopia óptica, ilustradas pelas Figuras 16 (a), (b), (c) e (d), referem-se a microestrutura típica da liga A356. Nessas imagens podem ser claramente identificadas: (i) uma fase clara, com morfologia dendrítica, é a fase alumínio- $\alpha$ ; (ii) uma fase escura, lamelar, é o eutético, presente na região interdendrítica. As amostras para obtenção dessas imagens foram retiradas de lingotes preparados na mesma rota de processo dos compósitos, mas sem a adição de partículas de alumina.

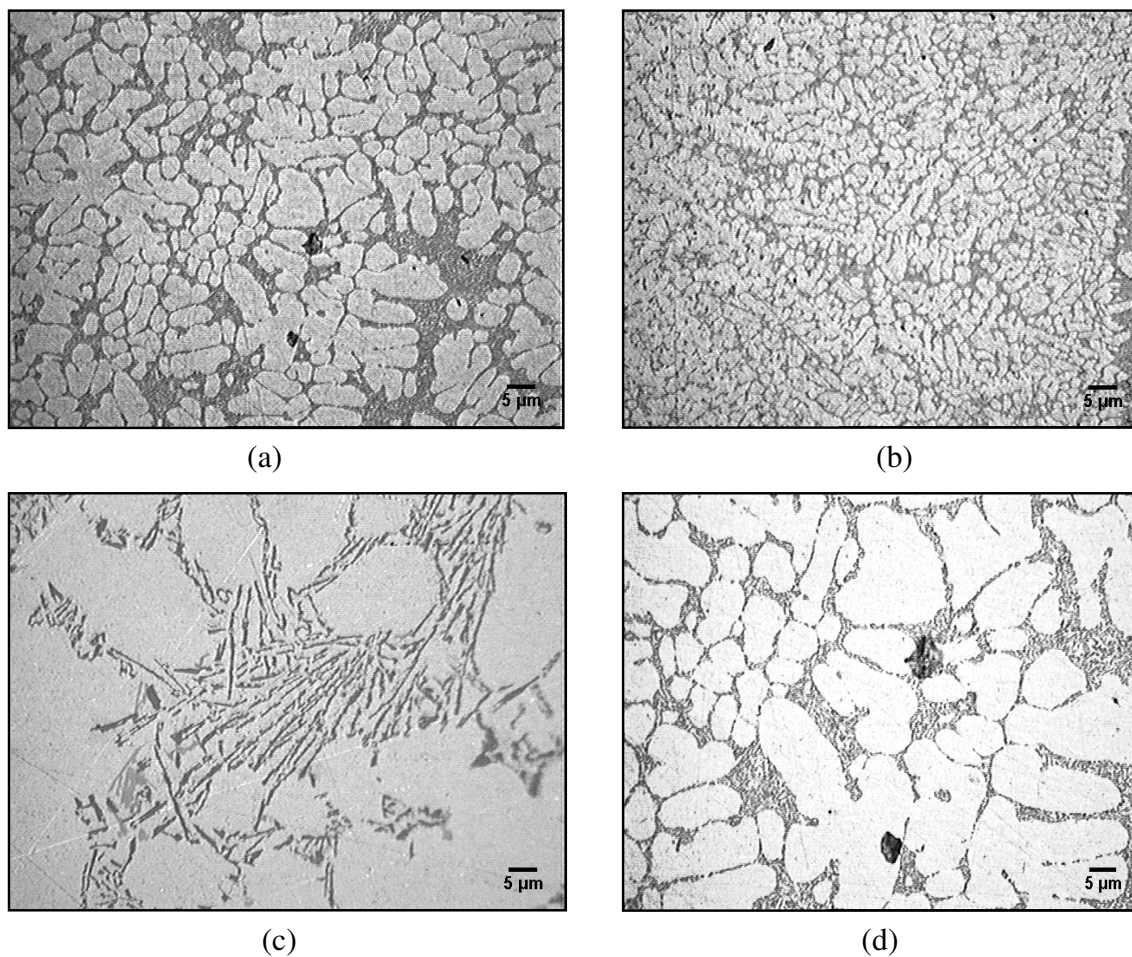


Figura 16(a) (b) (c) (d) – Microestruturas típicas da liga A356

A liga A356 é uma liga trifásica Al-7Si-0,3Mg e tem, em resfriamento fora das condições de equilíbrio, temperatura *liquidus* de 615 °C e temperatura *solidus* de 534 °C, determinadas por Jeng e Chen (1997), por meio de análise térmica diferencial. Esses valores de temperaturas são os adotados como referência neste trabalho para obtenção da pasta semissólida no processamento dos compósitos.

### 3.2 MATERIAL DE REFORÇO - ALUMINA

Na síntese dos compósitos foi utilizada a alumina calcinada, que é a forma mais estável do óxido de alumínio, conhecida comercialmente como alumina alfa moída ou coríndon. Possui massa específica de  $3,96 \text{ g/cm}^3$  (ALCOA, 2008). As fotomicrografias das Figura 17, obtida por microscopia óptica, apresentam aspectos da superfície da partículas.

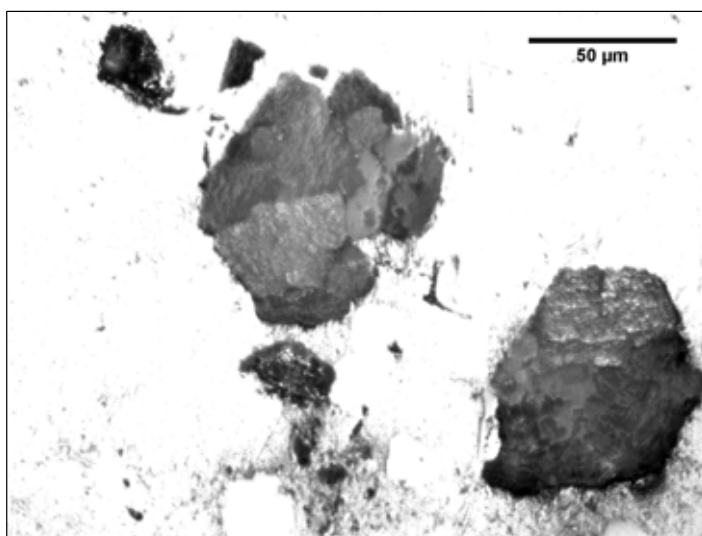


Figura 17 – Partículas de alumina  $\alpha$  moída – microscopia óptica

A alumina foi fornecida pela empresa NOVELIS – Poços de Caldas/Mg em sacos de 15 kg. Foi classificada por peneiramento nas faixas granulações que estão indicadas em cada ensaio. Em todos os processamentos as partículas passaram por tratamento térmico de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h.

### 3.3 PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS

Os compósitos foram processados em um equipamento (Figura 18) desenvolvido, testado e detalhado em outro trabalho (RANIERI, 2004; RANIERI, 2007). O procedimento padrão seguiu as etapas indicadas pelo fluxograma da Figura 20.



Figura 18 – Equipamento para sintetizar os compósitos

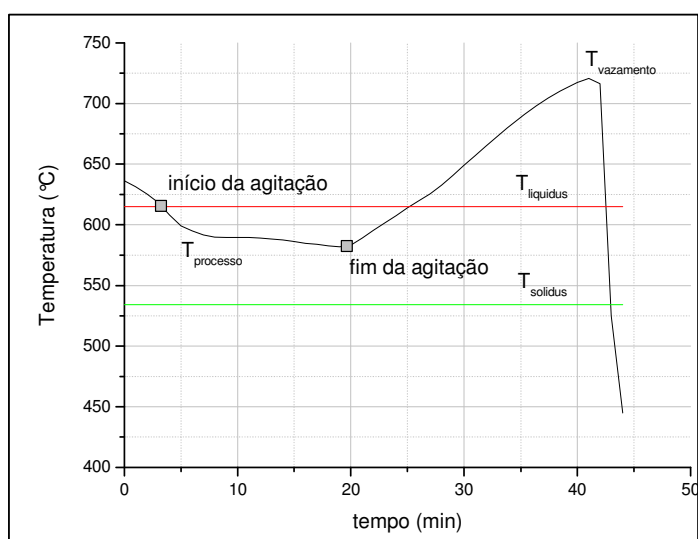


Figura 19 – Curva de processo Temperatura x Tempo

Para controlar a variação da temperatura com o tempo durante o processamento, um termopar foi inserido em um orifício profundo feito na parede do cadinho de grafite. Comparações dessas temperaturas com medições diretas no metal líquido resultaram em variações de  $\pm 3$  °C durante o resfriamento e  $\pm 6$  °C, no aquecimento. Essas diferenças podem ser consideradas desprezíveis, especialmente durante o resfriamento. As medições foram registradas por um dispositivo de aquisição de dados e construídas as curvas Temperatura x Tempo. Informações como  $T_{\text{inicial de processo}}$ ,  $T_{\text{processo}}$ ,  $T_{\text{vazamento}}$ , bem como os tempos envolvidos, podem ser extraídos dessas curvas para cada processo. Uma curva típica é mostrada na Figura 19. As outras curvas encontram-se no Apêndice 1.



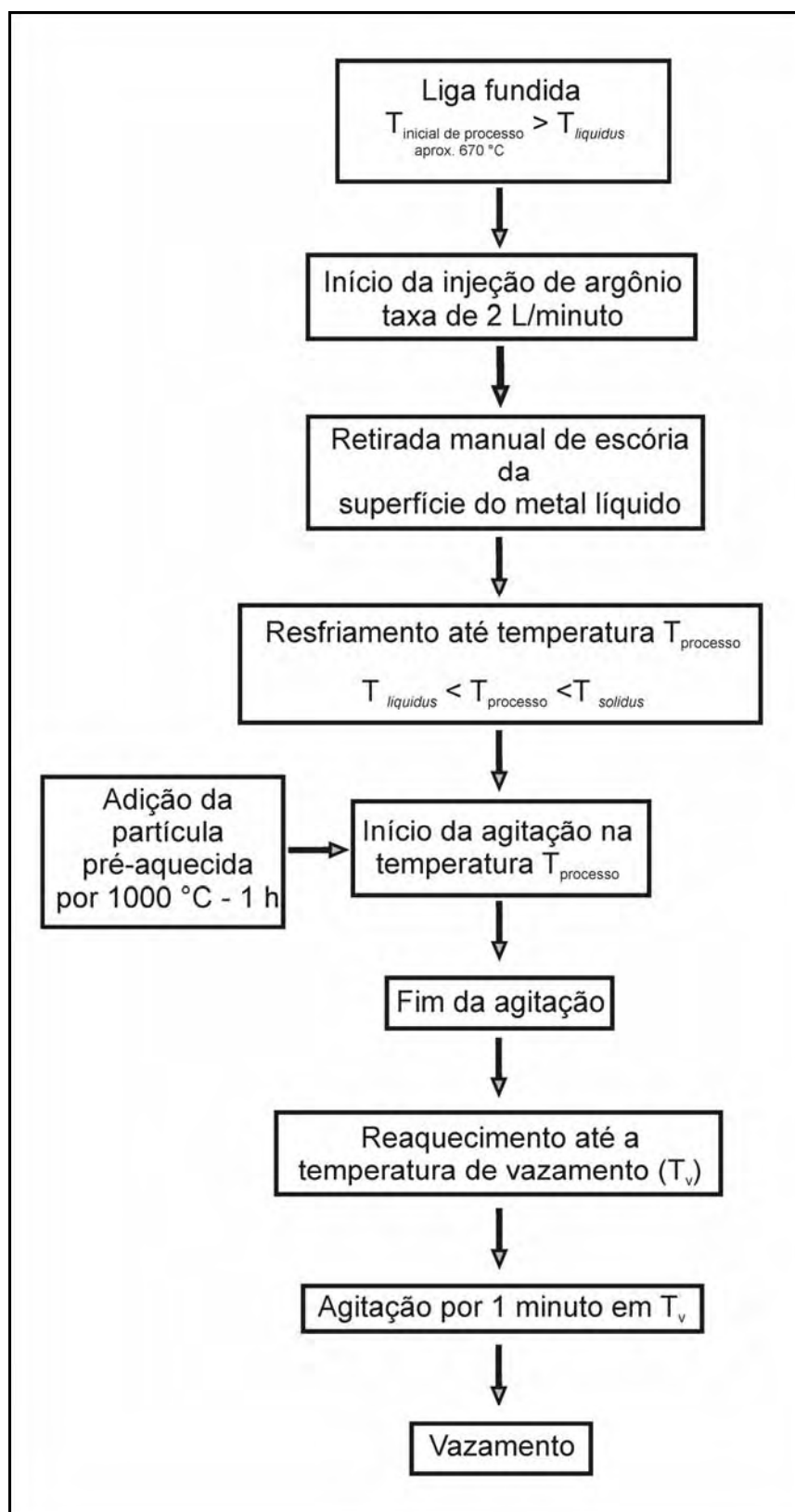


Figura 20 - Fluxograma do processo.

### 3.4 MEDIDA DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA

Com a finalidade de obter estimativas confiáveis da fração volumétrica incorporada em cada processamento, um método específico foi desenvolvido baseado na teoria da amostragem estatística associado à análise e processamento de imagens. O desenvolvimento desse método, bem como sua discussão encontra-se na seção 3.6 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO.

### 3.5 PROJETO DO FATORIAL

Com a finalidade definir fatores de processo, para definir o projeto de um fatorial fracionado, foram conduzidos experimentos preliminares. A descrição e as conclusões desses experimentos encontram-se na seção 3.6 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO.

### 3.6 DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO

#### **3.6.1 Metalografia**

##### 3.6.1.1 Preparação para medição da fração volumétrica.

Os lingotes foram cortados transversalmente nas seções inferior, média e alta como indicado na Figura 21. Cada seção resultante, medindo 38 mm X 38 mm, foi preparada inteiramente, sem embutimento. Não existe procedimento padronizado para a preparação de CMMP. Por tentativa e erro, foi adotado o seguinte procedimento metalográfico: lixamento em lixas 220, 320, 400, 600 e 1200 – água como lubrificante, polimento com emulsão de alumina 6  $\mu\text{m}$  e acabamento com suspensão aquosa de sílica coloidal, sem ataque químico.

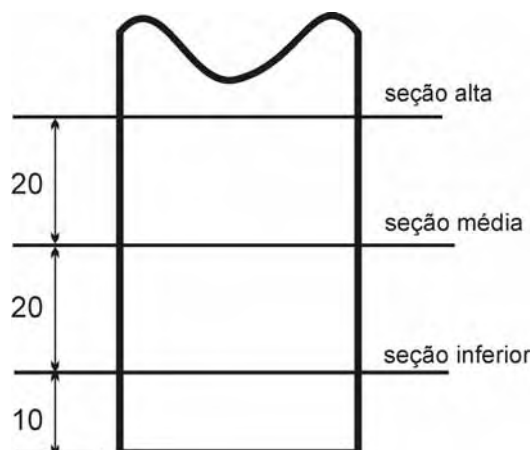


Figura 21 – Posição das seções de cortes (medidas em mm).

### 3.6.1.2 Preparação para observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia óptica

Amostras retiradas da região central da seção média dos lingotes com incorporação total de alumina foram embutidas e preparadas para observação por MEV e por microscopia óptica das seguintes maneiras:

- 1 – corte utilizando adiantado; lixamento nas lixas 600 e 1200 – água como lubrificante; polimento pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$  e acabamento com suspensão aquosa de sílica coloidal, sem ataque químico;
- 2 – corte utilizando disco abrasivo; lixamento nas lixas 220, 320, 400, 600 e 1200 - água como lubrificante; polimento com pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$  e acabamento com suspensão aquosa de sílica coloidal, sem ataque químico.

### 3.6.1.3 Aquisição e processamento de imagens para medidas de fração volumétrica

As imagens foram adquiridas com iluminação por luz polarizada em câmera Diagnostics Instruments Spot Insign Color QE e microscópio óptico Nikon – Epiphot 200. Em todas as imagens a ampliação foi de 100X, valor de gama de 2, tempo de exposição 90 milissegundos, ganho igual a 1 e formato TIFF. Para o processamento e análise de imagens foi usado o software livre Image J.

A iluminação com luz polarizada propiciou o uso do comando “RGB Split”, com a utilização do canal vermelho, contendo pouca ou nenhuma informação sobre ruídos ou cavidades. Esse comando permitiu em uma só operação recuperar quase que apenas as informações de interesse da imagem, diminuindo o número de passos de processamento com a introdução de viés na medida da fração volumétrica. Uma operação de limiarização, seguido pelo “plug-in” “Particle Remover”, suprimiu quase todo o ruído remanescente. A seqüência pode ser vista na Figura 22 (a), (b) e (c), na qual a imagem da Figura 22(c) é representativa da usada para a medida da fração volumétrica. Os comandos foram automatizados pela criação de um programa de macro (Figura 23).

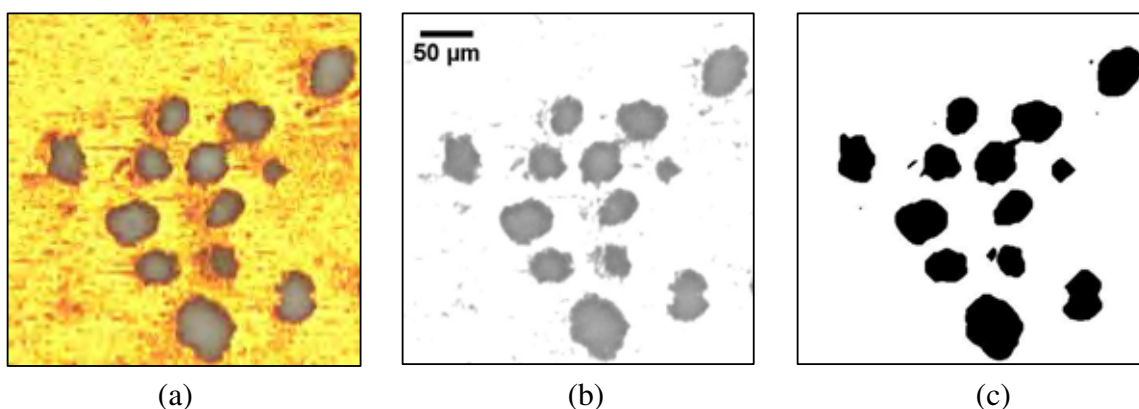


Figura 22 – Processamento de imagens utilizado na medição de  $f_v$ : (a) imagem original; (b) após “RGB Split”; (c) imagem processada.

```
run("Duplicate...", "title=meio-0043-1.tif");
run("Out");
run("Out");
run("RGB Split");
close();
close();
setAutoThreshold();
//run("Threshold...");
setThreshold(0, 40);
run("Convert to Mask");
run("Fill Holes");
run("Particle Remover", "size=0-2000 circularity=0.00-1.00 show=Masks");
close();
run("Out");
run("Out");
imageCalculator("Subtract create", "meio-0043-1.tif (red)", "Mask of meio-0043-1.tif (red)");
//run("Image Calculator...", "image1=[meio-0043-1.tif (red)] operation=Subtract image2=[Mask of meio-0043-1.tif (red)] create");
run("Out");
run("Out");
run("Set Measurements...", " area_fraction redirect=None decimal=2");
run("Measure");
close();
close();
close();
run("Open Next");
```

Figura 23 – Macroprograma para o processamento das imagens.

### 3.6.2 Estimativa da fração volumétrica (RANIERI, 2009)

Muitas técnicas podem ser usadas para determinar a concentração de partículas incorporadas em CMMP, como método de Arquimedes, teste de ultrassom, análise de imagens e dissolução ácida da matriz metálica. Os métodos de Arquimedes e ultrassom são altamente susceptíveis à porosidade, enquanto que a dissolução ácida é um teste demorado, que exige operador treinado (FANG, 1999; LIANG, 1992). Em contraste, a análise de imagem é consideravelmente mais rápida, podendo ainda ser automatizada.

Embora presentes em recomendações da American Society for Testing and Materials contidas na norma ASTM E – 1245-00, que trata da estimação do conteúdo de inclusões em metais, procedimento estatístico associado à análise de imagens nunca foi usado para analisar CMM. Os trabalhos publicados nessa área falham em explicar o método de amostragem e o tamanho da amostra (ZHOU, 1997; AKHLAGHI, 2004; COCEN, 1996; NAHER, 2004; PRABU, 2006). O tamanho da amostra varia de 20 a 200 observações e a metodologia de amostragem é arbitrária, resultando que os achados experimentais desses estudos são difíceis, senão impossíveis de reproduzir.

#### 3.6.2.1 Formulação do problema

A estimação acurada\* da concentração de partículas requer a identificação de um método apropriado de amostragem e de determinação do tamanho da amostra. Uma característica importante dos CMMP processados por fundição com agitação é a distribuição de partículas. Valores da fração volumétrica podem ser medidos em diferentes regiões da seção sob análise. Nesses casos, a amostragem com estratificação melhora a acurácia da estimativa, comparada a amostragem aleatória simples, sendo ainda possível obter estimativas separadas para cada subdomínio (LEVY, 1991; LOHR, 1999).

---

\* Acurácia – “proximidade entre o valor obtido experimentalmente e o valor verdadeiro na medição de uma grandeza física”. HOUAISS, A; VILLAR, M.S. Dicionário da Língua Portuguesa. 1. ed. Rio de Janeiro. Objetiva, 2001.

A teoria estatística não fornece um procedimento padrão para determinar o melhor conjunto de estratos, nem limita os critérios que possam ser usados. Geralmente, a estratégia usada para construir estratos envolve a determinação da variável populacional de interesse, seguida pela estratificação da população com respeito a uma outra variável associada à variável de interesse. Essa estratégia considera o custo da estratificação e a acurácia exigida para a estimativa. No presente estudo, a variável de estratificação adotada é a própria variável de interesse, sendo o custo associado representado pelo tempo despendido na preparação metalográfica e na aquisição e no processamento de imagens.

É importante observar que não existe a premissa de homogeneidade dentro dos estratos. Qualquer que seja o estrato estabelecido, sempre pode ser feita uma estimativa consistente da concentração de partículas, desde que, para selecionar as unidades de cada estrato, a amostragem seja aleatória. Portanto, estratificar é sinônimo de procurar regiões com características similares, mas não necessariamente homogêneas.

A determinação do tamanho da amostra é o primeiro passo que deve ser investigado. O tamanho da amostra está relacionado não apenas ao tamanho da população investigada, mas também com a acurácia requerida, isto é, o grau de incerteza ou o erro que pode ser tolerado. Nesse estudo, considera-se tolerável um erro na fração volumétrica de 0,5 %.

### 3.6.2.2 Estratégia da amostragem

Um estudo preliminar é realizado para identificar o tamanho ideal da amostra e o melhor método de estratificação. A população alvo é a área de 38 mm x 38 mm da seção transversal intermediária de um lingote de CMMP. Em uma ampliação de 100X, esta área pode ser subdividida em  $N$  unidades de 480  $\mu\text{m}$  x 380  $\mu\text{m}$ ; portanto,  $N = (38 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}) \div (480 \mu\text{m} \times 380 \mu\text{m})$ , ou seja, 7916 unidades de área. Dessa forma, é estabelecida uma grade, constituída de unidades elementares, na qual cada unidade pode ser localizada e selecionada com a ajuda de um sistema de posicionamento, como um estágio com coordenadas XY acoplado à mesa do microscópio.

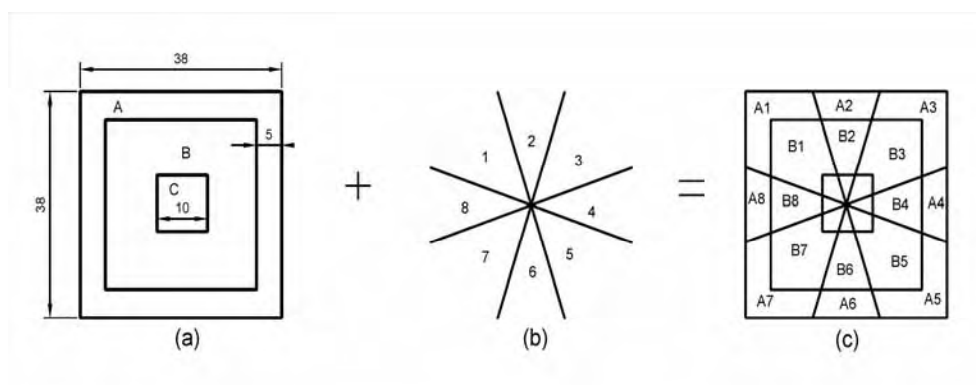


Figura 24 – Amostragem preliminar.

Após a preparação metalográfica, os setores mostrados na Figura 24 foram desenhados sobre a superfície polida do metal com a ajuda de uma caneta. Dois padrões foram definidos, como mostram as Figuras 24(a) e 24(b). A sobreposição dos padrões (a) e (b) resulta em (c), com 24 setores. Esse padrão considera explicitamente a direção de solidificação. Uma letra maiúscula seguida por um número denota cada área em (c), tal que a letra indica a posição definida em (a), e o número, a posição em (b). Portanto, a área A da Figura 1c está dividida em 8 setores A1, A2, A4, A5, A6, A7, e A8. Similarmente, a área B está dividida em B1, B2, B3, B4, B5, B6, B7, e B8, e a área C, em C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, e C8. Quinze imagens foram tomadas ao acaso de cada setor  $A_i$  e  $B_i$ , e sete imagens de cada setor  $C_i$ , pela sua área relativamente pequena, produzindo um total de 279 imagens na ampliação de 100X.

A expressão (28) foi usada para determinar o tamanho da amostra ( $n$ ) requerida para estimar um parâmetro populacional de uma população de tamanho ( $N$ ) (LEVY, 1991):

$$n = \frac{\left(z_{\alpha/2}\right)^2 \cdot s^2 \cdot N}{(e_0)^2(N-1) + \left(z_{\alpha/2}\right)^2 \cdot s^2} \quad (28)$$

onde  $z$  é o valor limite da distribuição normal padrão,  $s^2$  é a variância da amostra piloto, e  $e_0$  é a margem de erro admissível.

A expressão (29), conhecida com equação de Neyman, é usada para determinar o número de observações ( $n_h$ ) que devem ser extraídas de cada estrato contendo  $N_h$



elementos.  $s_h$  é o desvio-padrão do extrato  $h$ , e  $L$ , o número de estratos. A alocação de Neyman é um método eficiente quando as variâncias dentro de cada estrato são diferentes, sendo a mais indicada para usar associada a testes de hipóteses para investigar diferenças entre médias (LEVY, 1991; LOHR, 1999), ou seja:

$$n_h = \left( \frac{N_h s_h}{\sum_{h=1}^L N_h s_h} \right) \cdot (n) \quad (29)$$

A estimativa da média populacional ( $\bar{f}_v$ ) é dada pela equação (30) (LEVY, 1991):

$$\bar{f}_v = \frac{\sum_{h=1}^L N_h \bar{f}_h}{N} \quad (30)$$

onde  $N$  é o número de elementos da população,  $N_h$  é o número de elementos em cada estrato  $h$ , e  $\bar{f}_h$  é a da fração volumétrica média medida das  $N_h$  unidades do estrato  $h$ .

Finalmente, o erro-padrão da média populacional pode ser determinado por (LEVY, 1991):

$$EP(\bar{f}_{str}) = \left[ \frac{\sum_{h=1}^L N_h^2 \times \frac{s_{hx}^2}{n_h} \left( \frac{N_h - n_h}{N_h} \right)}{N^2} \right]^{1/2} \quad (31)$$

Deve-se observar que o tamanho da amostra é primeiramente obtido usando amostragem aleatória simples, encontrando uma amostra de tamanho maior, se comparada com o tamanho da amostra determinada por procedimento específico da amostragem estratificada. É fato bem conhecido que, com o aumento do tamanho da amostra, a acurácia da estimativa aumenta. Considerando o baixo custo de cada observação, a solução adotada é considerada benéfica.

Para comparar os valores de médias de fração volumétricas nos diferentes setores, emprega-se análise de variância com dados aninhados, ao nível de significância  $\alpha = 0,01$ . Para comparações múltiplas entre médias foi utilizado o método de Tukey, e a normalidade dos dados, verificada pelo teste de Kolmogorov-Smirnov. Quando não explicitado no texto, todos os testes adotam o valor de  $\alpha = 0,05$ . Computações estatísticas foram feitas com o auxílio do software Minitab 15.

### 3.6.2.3 Procedimento final

A média e o desvio-padrão (DP) da fração volumétrica de 24 amostras tiradas de cada setor A estão resumidos na Tabela 3. Testes de normalidade dos dados dentro de cada sub-população A, B e C fornecem os valores  $p$  de 0,12, 0,06 e 0,15, respectivamente. Como esses valores são maiores que o valor  $p = 0,05$ , a distribuição da fração volumétrica em cada setor pode ser considerada normal. A observação dos dados da Tabela 4 sugere um aumento, tanto do valor médio da fração volumétrica, como da variabilidade dos dados ao longo da direção radial do lingote.

Tabela 3 – Medidas de fração volumétrica de cada amostra.

setores	A		B		C	
	$\bar{f}$	DP <sup>1</sup>	$\bar{f}$	DP	$\bar{f}$	DP
<b>1</b>	2,66	1,20	3,33	1,42	5,38	1,26
<b>2</b>	2,04	1,30	4,97	2,59	6,20	1,53
<b>3</b>	2,51	0,63	3,71	1,61	5,36	2,20
<b>4</b>	2,28	1,55	4,15	1,70	3,63	1,37
<b>5</b>	2,24	1,00	3,95	1,38	2,50	2,46
<b>6</b>	1,29	0,90	4,47	1,53	4,15	1,04
<b>7</b>	2,01	0,76	2,87	0,71	4,11	2,15
<b>8</b>	2,17	1,48	4,96	1,19	6,20	3,04
Global <sup>2</sup>	2,15	1,16	4,05	1,70	4,69	2,28

<sup>1</sup> Desvio-padrão.

<sup>2</sup> Os valores da linha são as médias de cada sub-população (A, B e C).

Os resultados do teste de variância com dados aninhados estão sumarizados na Tabela 4. Desde que a estatística do teste  $F$  é maior do que o valor do  $F$  crítico, conclui-se que a fração volumétrica das áreas A, B e C, e as dos correspondentes setores,  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  diferem significativamente.

Tabela 4 - ANOVA com dados aninhados:  $f_v$  versus área; setor.

Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	F(1%)crítico
Area	2	323,09	161,54	24,24	5,78
Setor	21	139,95	6,66	2,91	1,93
Erro	252	577,84	2,29		
Total	257	1040,84			

SQ - soma dos quadrados; gl – grau de liberdade; QM – quadrado médio

Pela utilização do método de Tukey encontraram-se diferenças entre os setores B2 e B7, B7 e B8, e C5 e C8, e nenhuma diferença entre os setores  $A_i$ . Uma investigação mais profunda, pela construção do intervalo de confiança (IC), mostrou que as diferenças entre B2 e B7, ed C5 e C8 são significativas em vista da composição do lingote (Tabela 5).

Tabela 5 – Diferenças entre amostras (MONTGOMERY, 2005).

	$S_h^2$	$v$	Limite superior $\mu_1 - \mu_2 + v$	Limite inferior $\mu_1 - \mu_2 - v$	Intervalo de confiança
$\mu_{B2} - \mu_{B7}^*$	3,59	1,38	3,48	0,72	$2,10 \pm 1,38$
$\mu_{B7} - \mu_{B8}$	0,93	0,72	2,81	1,37	$2,09 \pm 0,72$
$\mu_{C5} - \mu_{C8}$	6,87	2,86	6,56	0,84	$3,70 \pm 2,86$
$\mu_A - \mu_B$	2,13	0,38	2,28	1,52	$1,90 \pm 0,38$
$\mu_A - \mu_C$	2,49	0,53	1,17	0,11	$0,64 \pm 0,53$

\*  $\bar{y}_1 - \bar{y}_2 - v \leq \mu_1 - \mu_2 \leq \bar{y}_1 - \bar{y}_2 + v$

$S_h^2$  - variância combinada

$$v = t_{\alpha/2, n_1+n_2-2} S_h \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}$$

O teste de Tukey mostrou diferenças entre os setores A e B, A e C, mas não entre B e C. Na Tabela 6 estão sumarizados os IC para 95%. Os resultados também indicam que o setor A é mais homogêneo do que os setores B e C, sendo que o setor A tem

uma concentração de partículas mais baixa comparada com os setores B ou C. Esses fatos apontam para uma estratégia de amostragem com o uso de dois estratos, especificamente, setor A e um novo setor B resultante da agregação dos setores originais B e C. O setor A tem área de  $660 \text{ mm}^2$  com 3619 campos, e o setor B tem área de  $784 \text{ mm}^2$ , com 4597 campos (Figura 25).

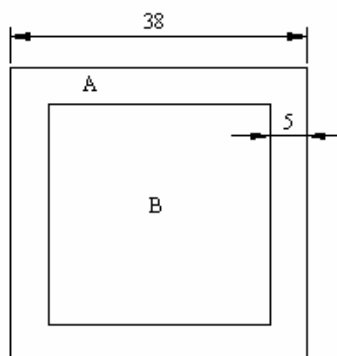


Figura 25 – Estrato final.

A estratificação adotada tem bases físicas e pode ser explicada pelo processo de solidificação. Durante os estágios iniciais da solidificação, a alta taxa de resfriamento faz com que a frente de solidificação empurre as partículas de alumina. Esse efeito é reduzido à medida que a temperatura do molde aumenta, fazendo com que a convecção no metal fundido e a temperatura de vazamento sejam fatores de grande influência na zona interna de solidificação e, portanto, na distribuição das partículas. Os limites das áreas A e B são estabelecidos com base na observação da macroestrutura da seção transversal dos lingotes. Embora o limite entre as áreas A e B tenda a ser irregular, e em alguns locais, indistinto, a largura de 5 mm é suficiente para evidenciar diferença estatística na concentração de partículas entre essas regiões.

Tabela 6 – Estratificação calculada pelas equações (1) e (2).

<i>Stratum</i>	$N_h$ (campos)	$n_h$ (campos)	$\bar{f}_{v_h}$	$s_h^2$
A	3619	23	2,37	1,25
B	4297	35	5,06	5,06
Total	7916	58		

Como ilustração do modelo descrito, considere-se uma amostra de 58 elementos, calculada pela equação (1). Pela relação (2) determinam-se  $n_A = 23$  e  $n_B = 35$ . Uma amostra aleatória foi retirada de cada estrato sendo a fração volumétrica média e a variância calculada para cada estrato (Tabela 6).

Usando as equações (3) e (4), são obtidos a estimativa da fração volumétrica populacional média,  $\bar{f}_v = 3,80 \%$ , e o desvio-padrão,  $DP(\bar{f}_{str}) = 0,23$ . Portanto, a construção do IC de 95 % para  $\bar{f}_v$  é dado por:

$$3,80 - 1,96 \times 0,23 \leq \bar{f}_v \leq 3,80 + 1,96 \times 0,23$$

$$\text{com: } 3,35 \leq \bar{f}_v \leq 4,25$$

É notável que esse resultado possa ser obtido com uma amostra seis vezes menor do que a amostra inicial. Adicionalmente, estimativas separadas puderam ser consideradas para cada estrato. O IC 95% para a diferença entre os estrato A e B é de  $2,70 \pm 1,80$ , que está de acordo com o mencionado processo de macrosegregação. A técnica de amostragem discutida produz uma estimativa confiável da fração volumétrica na seção transversal do lingote. Por outro lado, para se obter uma estimativa da fração volumétrica do lingote todo, deve ser usado outro tipo de amostragem, conhecida como amostragem por conglomerados.

Decorrente do fato de que a fração volumétrica real não seja conhecida (nesse caso não haveria a necessidade de se fazer uma estimativa), e a inexistência de uma teoria de erros não amostrais, pode ser feita apenas uma avaliação qualitativa do procedimento

Aparte o viés devido à amostragem, as fontes primárias de incerteza em uma estimativa são: subcobertura, não-resposta, erro de medida e erro de processamento (SARNDAL, 1992). Pelas características inerentes à análise de imagens, o erro de não amostragem pode ser desconsiderado. Se a preparação metalográfica é cuidadosa, não há possibilidade de não observação e subcobertura da região em estudo. A possibilidade de erros de manipulação de dados pode ser considerada desprezível, em face de todos os processamentos serem feitos por software. A última fonte significativa de erros é oriunda do erro associado ao processamento de imagens. Pela diminuição do número de passos de processamento esse tipo de erro pode ser reduzido.

Todos esses erros podem ser considerados erros sistemáticos e, portanto, serem corrigidos por um fator de correção. O microscopista influencia a medição somente nos estágios iniciais da aquisição de imagens, durante os ajustes do microscópio. Tudo considerado, pode-se afirmar que o processo de estimação usado nesse estudo é um processo robusto. Entretanto, como forma de garantir uma proteção adicional contra um viés de amostragem, foram consideradas amostras cerca de 30% maiores do que a já comentada, resultando em uma amostragem como indicado na Tabela 7.

Tabela 7 – Estratificação adotada para estimativa das frações volumétricas.

Estrato	$N_h$ (n° campos)	$n_h$ (n° campos)
A	3619	30
B	4297	45
Total	7916	75

Por conseguinte, para as estimativas das frações em volume foram colhidas três amostras estratificadas de 75 imagens, totalizando 225 por lingote e 1800 medidas para todo o experimento.

### 3.6.3 Projeto do experimento

Com a finalidade de identificar os fatores de maior efeito e suas possíveis interações, ou seja, o comportamento sistêmico do processo de síntese de CMMP por fundição com agitação, foi usado um projeto de experimento fatorial fracionado  $2^{4-1}$  totalmente aleatório. O projeto inclui combinações de tamanho de partícula, rotação, tempo de agitação e fração em massa de partícula adicionada, ou seja, o estado inicial do sistema. Informações adicionais sobre o modelo estatístico podem ser encontradas no Apêndice 2.

Para a determinação do nível de cada fator foram realizados ensaios preliminares (RANIERI, 2008) nas condições de processamento indicadas na Tabela 8. Os resultados desses ensaios estão indicados na Tabela 9. A linha “grau de incorporação”

indica a retenção ou não das partículas dentro da liga solidificada, avaliada por inspeção visual dos resíduos após o processamento.

Tabela 8 – Ensaio preliminar para determinar dos fatores de estudo e seus níveis.

Lingote	Condições de processamento	Granulação da alumina ( $\mu\text{m}$ )	% peso
1	Agitação no estado líquido	75-150	5
2	Agitação no estado semissólido	75-150	10
3	Agitação no estado semissólido	< 45	5
4	Agitação no estado semissólido	45-53	5

Rotação para todos os ensaios – 600 RPM

Tabela 9 - Condições de processamento do ensaio preliminar.

Lingote	1	2	3	4
Temperatura inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )	658	675	640	630
Temperatura no estado semissólido ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	590	590	580
Tempo de agitação (minutos)	10	15	30	25
Temperatura de vazamento ( $^{\circ}\text{C}$ )	670	700	700	690
Grau de incorporação	sem	total	sem	total

As conclusões deste ensaio preliminar são:

1 - a agitação somente no estado líquido não é bem sucedida para a retenção de alumina (lingote 1).

2 - processamento no estado semissólido pode produzir a incorporação total das partículas (lingote 2).

3 - pouca ou nenhuma incorporação é alcançada com partículas de granulação inferior a 45  $\mu\text{m}$  (lingote 4).

4 – a retenção de partículas com granulação superior a 45  $\mu\text{m}$  é obtida com facilidade (lingote 2).

5 – aparentemente o tempo de agitação pouco influi na incorporação de partículas (todos os lingotes).

Com base nessas indicações, são escolhidos quatro fatores para a realização de um experimento fatorial fracionado  $2^{4-1}$ . A escolha dos fatores deve considerar as

faixas na qual o experimento opera bem, para obter informações de qual direção tomar nas faixas em que não opera tão bem. Face à dificuldade de incorporação, o processamento no estado líquido foi descartado como uma opção. A incorporação de partículas com granulação inferior a 45  $\mu\text{m}$  também apresenta dificuldades, sendo esse valor uma limitação inferior, fica estabelecida a faixa para estudo de 45  $\mu\text{m}$  – 100  $\mu\text{m}$ . O limite máximo da rotação de 600 RPM é imposto pelo equipamento, que acima desse valor mostra vibrações excessivas, dificultando sua operação. A fração inicial representa o estado inicial do sistema. Os fatores e seus níveis estão relacionados na Tabela 10.

Tabela 10 - Fatores selecionados para o experimento fatorial.

Fator	Nível baixo (-)	Nível alto (+)
A Granulação ( $\mu\text{m}$ )	45-53	90-106
B Rotação (RPM)	300	600
C Tempo de agitação (s)	600	1800
D Fração adicionada (%)	5	10

os fatores relacionados na Tabela 11 foram mantidos fixos.

Tabela 11 – Fatores fixos.

Fator	Nível do fator
1 Composição da matriz	liga Al 7% Si
2 Composição do reforço	$\text{Al}_2\text{O}_3$ particulada
3 Material da lingoteira	aço polido
4 Geometria interna do cadinho	Figura 26
5 Geometria das pás de agitação	Figura 27
6 Geometria da lingoteira	Seção retangular 40 mm X 40 mm
8 Posição da pá de agitação	Centralizada com a parte inferior da lâmina posicionada a 5 mm do fundo do cadinho
8 Tratamento do reforço	Pré-aquecimento por 2 h a 1000 °C



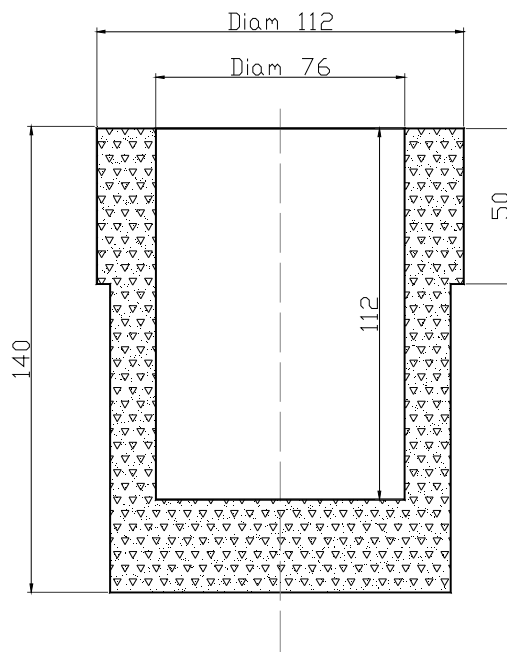


Figura 26 – Geometria do cadinho (dimensões em mm).

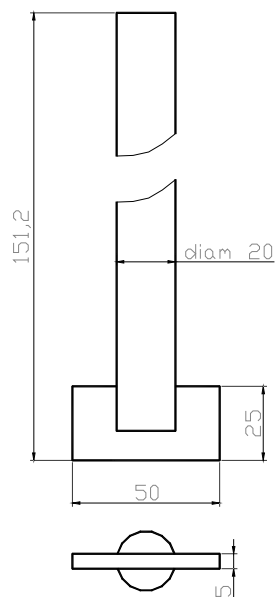


Figura 27 – Geometria da pá de agitação (dimensões em mm).

Cada fator escolhido está associado a um fenômeno físico ou químico do processo. A granulação é associada à energia superficial ou à “molhabilidade” do sistema liga Al 7% Si – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A rotação está associada às forças de cisalhamento impostas a pasta semissólida. O tempo de agitação está relacionado à reatividade da mistura e a fração adicionada no início refere-se ao efeito da interação entre partículas e entre partículas e a pasta semissólida..

A Tabela 12 apresenta a matriz projeto utilizada no experimento (a construção da matriz são detalhados no Apêndice 2). Cada tratamento significa um lingote sintetizado. Os fatores designados pelas letras A, B, C e D referem-se, respectivamente a: granulação, rotação, tempo e fração inicialmente adicionada. O sinal positivo(+) indica que fator deve estar em seu nível alto, e o negativo(-), no nível baixo naquele processamento. O rótulo é uma codificação dos níveis dos fatores, no qual as letras indicam apenas os fatores com níveis altos. A resposta é a fração volumétrica incorporada.

Tabela 12 – Matriz projeto para investigar o efeito de quatro fatores.

Tratamento	Fator				Rótulo do Tratamento	Resposta medida
	A	B	C	D		
1	-	-	-	-	(1)	f <sub>v1</sub>
2	+	+	-	-	ab	f <sub>v2</sub>
3	+	-	+	-	ac	f <sub>v3</sub>
4	-	+	+	-	bc	f <sub>v4</sub>
5	+	-	-	+	ad	f <sub>v5</sub>
6	-	+	-	+	bd	f <sub>v6</sub>
7	-	-	+	+	cd	f <sub>v7</sub>
8	+	+	+	+	abcd	f <sub>v8</sub>

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE DOS DADOS E DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO VOLUMÉTRICA

Como especificado, as estimativas das frações volumétricas foram colhidas em três seções do lingote, constituindo três amostras de 75 imagens estratificadas, totalizando 225 imagens por lingote e 1800 medidas para todo o experimento.

As medidas brutas das frações volumétricas, agrupadas por amostra, estão esquematizadas no diagrama de barras dos dados das Figuras 28 e 29. Cada amostra é indicada no eixo horizontal por um código. O número inicial refere-se ao número do tratamento ou lingote produzido; a abreviatura “inf” indica que a seção é inferior; “med”, a seção média e, “alt”, a seção alta. A área de estratificação dentro da seção considerada é denotada pela letra B para a borda e C para a região central. As linhas acima e abaixo de cada caixa são chamadas “bigodes” e indicam os valores máximo e mínimo do agrupamento de dados. Os pontos de não conformidade, também conhecidos como “outliers”, estão representados por asteriscos. Usando o diagrama de barras como guia e com o auxílio da lista de dados brutos, a contagem das não conformidades resultou em 118 pontos. Uma investigação preliminar descartou a possibilidade de falhas de registro ou de medição. A inspeção minuciosa de cada imagem evidenciou desvios em imagens causados, em alguns casos por falhas na aquisição, por exemplo, imagens fora de foco, ou imagens de cavidades de grande dimensão relativa, devidas a contração de solidificação, que não puderam ser completamente eliminadas pelo processamento de imagens. As imagens consideradas contaminadas foram descartadas e substituídas por novas medições. Por esse critério, 43 “outliers” foram corrigidos. Os 75 “outliers” restantes foram mantidos, pela falta de um forte motivo para descarte, e considerados associados à grande heterogeneidade da distribuição de partículas na matriz. A nova relação de dados, com o expurgo desses pontos não conformes, é a usada para estimar as frações volumétricas e para a construção do fatorial. As listagens finais com a estatística descritiva dessas medidas podem ser vistas, respectivamente, nos Apêndices C e D.

As médias e as variâncias calculadas para cada amostra estão sumarizadas na Tabela 14. Tendo como ponto de partida esses valores e pela aplicação das equações 3 e 4, foram determinadas as estimativas das frações volumétricas e do erro padrão e são mostradas na Tabela 15. A última coluna, denominada “média global”, refere-se à média aritmética das estimativas das três seções do lingote. Assim sendo, foi possível construir os intervalos de confiança (IC) para as frações volumétricas médias de cada lingote, como mostrado na Tabela 16.

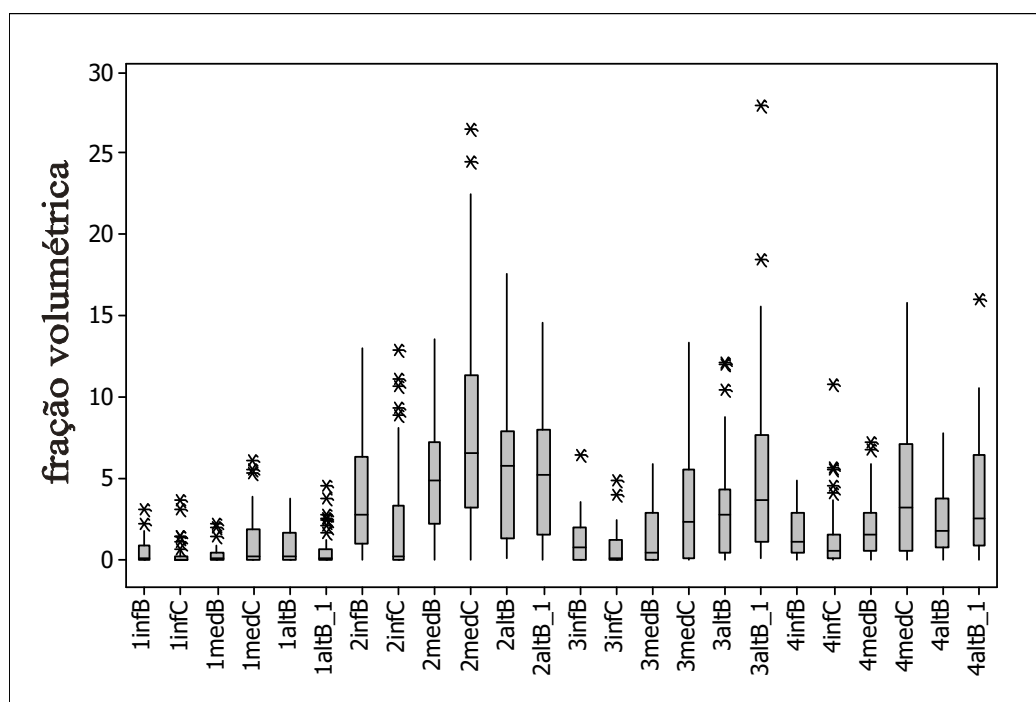


Figura 28 – Diagrama “caixa e bigode” dos dados brutos de por seção - amostras de 1 a 4 (os asteriscos indicam os “outliers”).

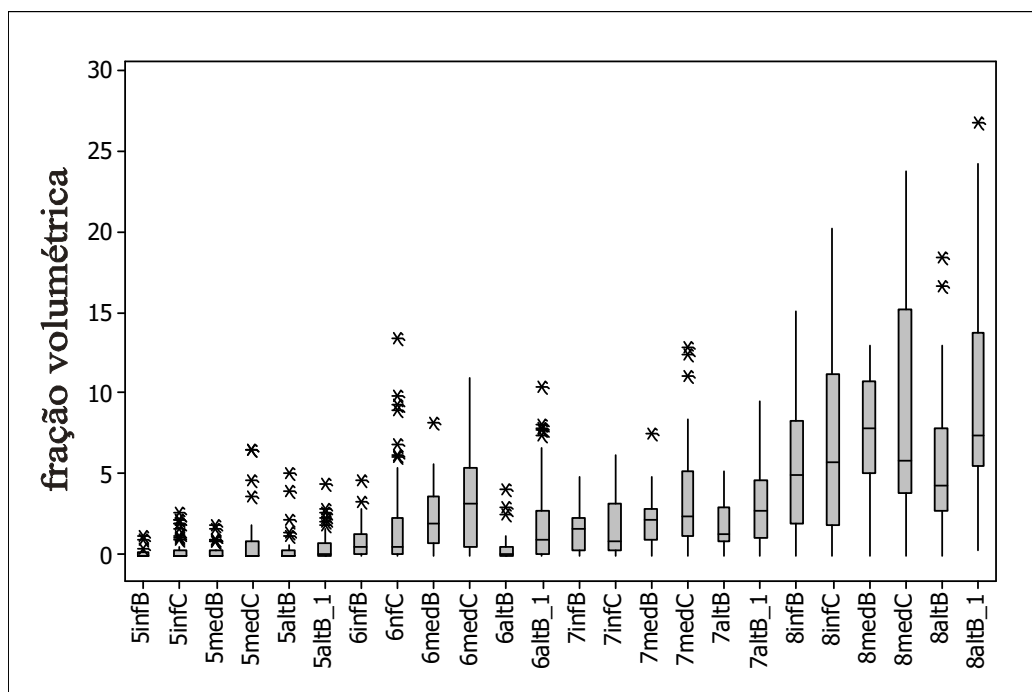


Figura 29 – Diagrama “caixa e bigode” dos dados brutos de por seção - amostras de 5 a 8 (os asteriscos indicam os “outliers”).

A Tabela 13 apresenta as média e variância de cada estrato (designados por borda e centro) em cada seção de cada lingote. Essa tabela foi gerada a partir dos dados brutos retificados, e é o ponto de partida para a construção de todas as tabelas e curvas seguintes.

A Tabela 14 foi construída com as informações da Tabela 13, pela aplicação da equação (30) - para determinar a média em cada seção, e da equação (31) - para determinar o erro-padrão da medição.

Tabela 13 - Valores das médias com seu desvio padrão por estrato e por seção da fração volumétrica de  $Al_2O_3$ .

Lingote		seção inferior		seção média		seção alta	
		borda	centro	borda	centro	borda	centro
1	$\bar{f}_h$	0.50	0.32	0.38	1.19	0.94	0.61
	$s_h^2$	0.62	0.58	0.32	2.77	1.33	1.16
2	$\bar{f}_h$	3.83	2.28	5.00	8.26	5.39	5.52
	$s_h^2$	11.57	12.25	11.55	42.72	17.28	15.74
3	$\bar{f}_h$	1.23	0.73	1.47	3.47	3.35	5.34
	$s_h^2$	2.26	1.27	3.68	13.72	13.21	32.82
4	$\bar{f}_h$	1.61	1.29	1.96	4.40	2.42	3.95
	$s_h^2$	2.28	4.25	3.71	18.01	4.01	13.40
5	$\bar{f}_h$	0.14	0.39	0.26	0.72	0.50	0.57
	$s_h^2$	0.08	0.53	0.25	2.51	1.47	0.91
6	$\bar{f}_h$	0.87	2.01	2.33	3.42	0.49	0.49
	$s_h^2$	1.22	10.36	3.96	8.72	0.96	0.96
7	$\bar{f}_h$	1.52	1.85	2.20	3.45	1.87	3.26
	$s_h^2$	1.67	3.78	2.54	9.93	1.95	6.47
8	$\bar{f}_h$	5.42	7.11	7.58	8.63	5.71	10.05
	$s_h^2$	15.55	35.67	12.55	49.62	22.10	46.17

Tabela 14 - Estimativas de fração em volume calculada pelas equações 3 e 4.

lingote		seção inferior	seção média	seção alta	média lingote
1	$\bar{f}_v$	0,40	0,82	0,76	0,66
	EP	0,09	0,14	0,13	0,12
2	$\bar{f}_v$	2,99	6,77	5,46	5,07
	EP	0,40	<b>0,60</b>	0,47	0,49
3	$\bar{f}_v$	0,96	2,56	4,43	2,65
	EP	0,15	0,34	<b>0,55</b>	0,35
4	$\bar{f}_v$	1,43	3,28	3,25	2,66
	EP	0,21	0,38	0,34	0,31
5	$\bar{f}_v$	0,28	0,51	0,54	0,44
	EP	0,06	0,13	0,13	0,11
6	$\bar{f}_v$	1,49	2,92	1,34	1,92
	EP	0,27	0,29	0,23	0,27
7	$\bar{f}_v$	1,70	2,88	2,62	2,40
	EP	0,19	0,29	0,24	0,24
8	$\bar{f}_v$	6,34	8,15	8,07	7,52
	EP	<b>0,58</b>	<b>0,64</b>	<b>0,67</b>	0,63

$$\bar{f}_v = \frac{\sum_{h=1}^H N_h \bar{f}_h}{N} \quad (30)$$

$$EP(\bar{f}_{str}) = \left[ \frac{\sum_{h=1}^L N_h^2 \times \frac{s_{hx}^2}{n_h} \left( \frac{N_h - n_h}{N_h} \right)}{N^2} \right]^{1/2} \quad (31)$$

Pode-se observar que todos os erros-padrão estão dentro do valor inicialmente admitido de 0,5 %, com exceção dos lingotes 2med – 3alt – 8inf – 8med – 8alt, assinalados em negrito. A busca da razão dessas aberrações encontra uma grande variabilidade nesses grupos de medidas, que podem ser constatadas ou pela observação dos valores da variância da Tabela 13 ou pelas amplitudes dos grupos mostradas no Apêndice D. A variabilidade dessas medidas é consequência da heterogeneidade da distribuição das partículas. Apesar de esses erros estarem fora da faixa admitida inicialmente de 0,5%, o número de ocorrências – apenas 5 casos em 24 – somados ao fato de que mais da metade das medidas não conformes é mantida, considera-se a discrepância insuficiente para comprometer todo o método de medição.

O exame dos valores médios da Tabela 14 revela que a incorporação é total nos lingotes 2 e 8; parcial, nos lingotes 3, 4, 6 e 7; e próxima a 0,5 %, nos lingotes 1 e 5. Esses lingotes, com estimativas muito próximas do erro admitido, podem ser considerados com nenhuma incorporação. Em todos os lingotes a fração volumétrica estimada é menor na seção inferior do que na seção média e alta, sendo que no lingote 2 essa diferença é acentuada. Por outro lado, a seção média apresenta valores estimados maiores em todos os lingotes, exceto nos de números 3 e 4, em que pode ser considerada igual.

A construção do intervalo de confiança (IC) para as médias das frações volumétricas incorporadas é apresentada na Tabela 16. Os intervalos são construídos pela utilização da última coluna da Tabela 14, na qual constam as médias das estimativas médias e as médias das variâncias médias das três seções de cada lingote. Como discutido no capítulo Materiais e Métodos, o método mais rigoroso para fazer a estimativa das frações volumétricas de cada lingote é a amostragem por conglomerados; entretanto, o desenvolvimento inicial desse trabalho não permite sua aplicação. Embora esse procedimento apresente alguma liberalidade, será demonstrado a seguir que, nesse caso, os resultados encontrados são perfeitamente satisfatórios e consistentes.

A observação da Tabela 15 evidencia que o lingote 8 apresenta uma fração volumétrica maior do que a fração efetivamente adicionada no processamento do lingote, podendo levar à conclusão de que as medições são inconsistentes. Mas, o fato

Tabela 15 - Intervalo de confiança para a fração volumétrica do lingote.

lingote	$\bar{f}_v$ lingote	$\overline{EP}$ lingote	Intervalo de confiança*
1	0,66	0,12	$0,42 < f_v < 0,90$
2	5,07	0,49	$4,11 < f_v < 5,31$
3	2,65	0,35	$1,96 < f_v < 2,89$
4	2,66	0,31	$2,05 < f_v < 2,90$
5	0,44	0,11	$0,22 < f_v < 0,68$
6	1,92	0,27	$1,39 < f_v < 2,16$
7	2,40	0,24	$1,93 < f_v < 2,64$
8	7,52	0,63	$6,29 < f_v < 7,76$

\*  $\bar{f} - EP \cdot 1,96 \leq f_v \leq \bar{f} + EP \cdot 1,96$

é que, durante o processamento do compósito, certa quantidade de alumínio é perdida pelo descarte da escória antes do processamento e por resíduos deixados no fundo do cadinho após vazamento. Essas perdas modificam a massa inicial de metal, alterando a proporção inicial de alumina. Torna-se necessária uma retificação da fração adicionada inicialmente de alumina. Para isso cada lingote produzido foi pesado, e com base nas diferenças de massas específicas entre a liga da matriz e a alumina, os valores efetivos das frações volumétricas adicionadas foram retificados como apresenta a Tabela 16.

Tabela 16 - Determinação das frações volumétricas efetivas iniciais.

Lingote	massa real Al (g)	massa $Al_2O_3$ (g)	fração massa efetiva	fração volume efetiva ( $f_v$ )
1	300	17,5	5,8	4,3
2	300	17,5	5,8	4,3
3	306	17,5	5,7	4,2
4	300	17,5	5,8	4,3
5	300	35,0	11,7	8,5
6	302	35,0	11,6	8,5
7	305	35,0	11,5	8,4
8	330	35,0	10,6	7,7

$$f_v = \left[ \frac{\text{massa}_{Al_2O_3} / \rho_{Al_2O_3}}{\text{massa}_{Al} / \rho_{Al}} \right] \cdot 100\%$$



Com a retificação, todos os valores das frações volumétricas estão inseridos dentro dos intervalos de confiança das estimativas (Tabelas 15 e 16), ou seja, não são encontradas estimativas superiores à fração efetiva adicionada de alumina, indicando a consistência das estimativas.

No sentido de prover alguns parâmetros de campo para comparações, após cada processamento, a inspeção visual da quantidade de partícula residual no fundo do cadinho serve como referência para uma avaliação da quantidade de alumina incorporada. Quando a incorporação é parcial, a alumina não incorporada à liga metálica separa-se do compósito após o vazamento. Embora esse pó esteja envolto por resíduos de metal solidificado, é possível obter uma informação qualitativa, como “incorporação total”, “parcial”, “pouca” ou “nenhuma”. É importante enfatizar que os valores determinados das estimativas das frações volumétricas são coerentes com essas anotações de campo. Os fatos comentados demonstram que as medidas podem ser validadas.

## 4.2 EXPERIMENTO FATORIAL FRACIONADO

A discussão anterior mostra que as estimativas das frações volumétricas são consistentes e coerentes, propiciando sua validação e seu uso na construção do fatorial fracionado. As variáveis resposta utilizadas são as frações volumétricas calculadas na Tabela 15, na coluna “média do lingote”. Na Tabela 17 a matriz projeto é completada pelo preenchimento desses valores na coluna “resposta medida”. A Tabela 18 apresenta os dados processados resultando no efeito dos fatores e suas interações. A sequência de cálculo detalhada pode ser examinada no Apêndice E.

Tabela 17 – Matriz projeto para investigar o efeito de quatro fatores.

Lingote	Fator				Rótulo do Tratamento	Resposta medida $\bar{f}_v$
	Granulação A	Rotação B	Tempo C	Fração inicial D		
1	-	-	-	-	(1)	0,66
2	+	+	-	-	ab	5,07
3	+	-	+	-	ac	2,65
4	-	+	+	-	bc	2,66
5	+	-	-	+	ad	0,44
6	-	+	-	+	bd	1,92
7	-	-	+	+	cd	2,40
8	+	+	+	+	abcd	7,52

Tabela 18 – Contribuição percentual dos efeitos estimados ( $f_v$  incorporada).

Fator	Estrutura	Estimativa do efeito	Soma dos quadrados	Contribuição (%)
A - granulação	A+BCD	2,75	15,15	39,43
B - rotação	B+ACD	1,78	6,36	16,54
C - tempo	C+ABD	0,31	0,19	0,51
D – $f_v$ inicial	D+ABC	2,01	8,09	21,05
AB	AB+CD	-0,19	0,07	0,18
AC	AC+BD	0,54	0,59	1,53
BC	AD+BC	2,00	7,98	20,75

A plotagem dos efeitos no gráfico de probabilidade normal (Figura 30) aponta quais fatores mais afetam a variável resposta. Todos os efeitos ou interações próximos a reta azul são desprezíveis (a reta deve passar pelo zero). Portanto, os efeitos importantes são os efeitos principais A, B, D e a interação AD (assinalados em vermelho). Para maior clareza, na Tabela 18 é incluída a coluna “contribuição percentual” e construído o diagrama de Pareto (Figura 31). O resultado é o mesmo encontrado pelo gráfico normal, inclusive observa-se uma contribuição da interação AC+BD, embora pequena.

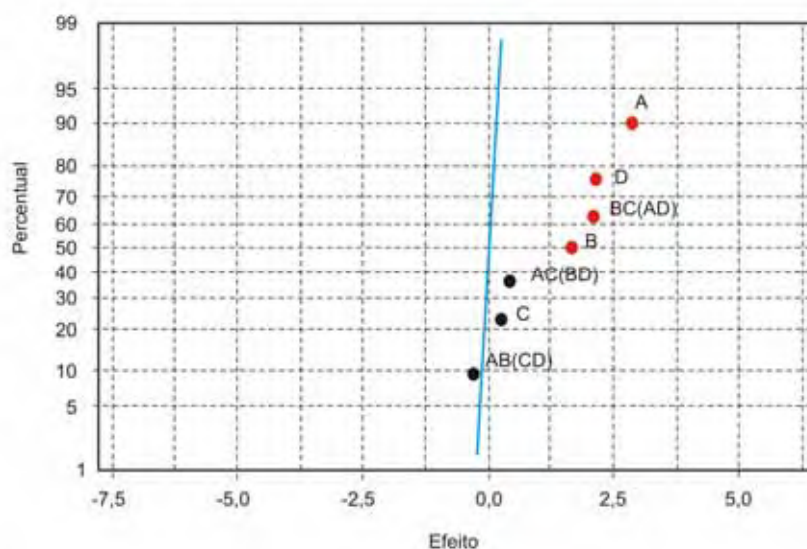


Figura 30 – Gráfico de probabilidade normal dos efeitos.

Pelo diagrama de Pareto é possível estabelecer uma hierarquia de relevância dos fatores e interações. A granulação (A) é o fator com maior efeito percentual, ressaltando a importância do papel da molhabilidade do sistema. A fração adicionada (D), como esperado, tem grande influência e, além disso, interage fortemente com a granulação (AD). Esses dois fatores associados representam a superfície total do sólido a ser molhado. A rotação (B) vem a seguir, significando a energia fornecida ao sistema e relaciona-se também com a molhabilidade. Finalmente tem-se a interação AC+BD com uma pequena, mas sugestiva participação, como será discutido a seguir.

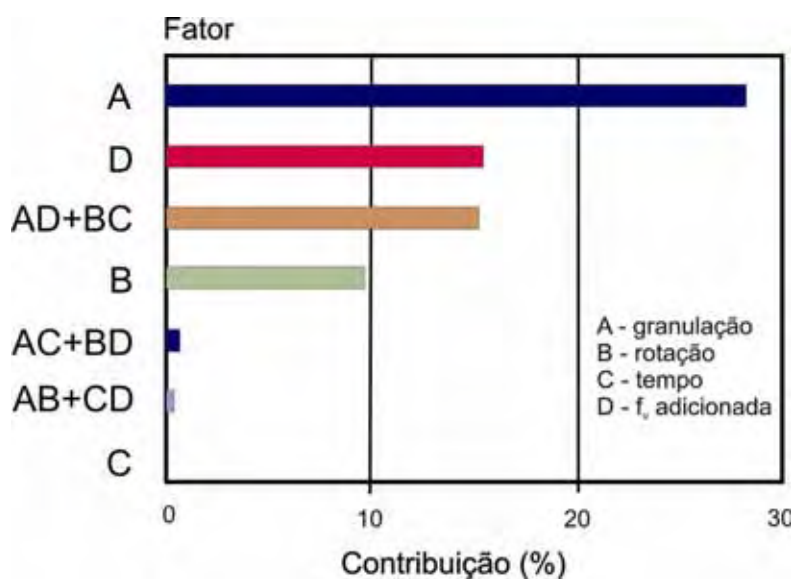


Figura 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos e interações.

Uma vez que o fator C - o tempo - é irrelevante, ele pode ser descartado, possibilitando a transformação do fatorial fracionado  $2^{4-1}$  em um projeto fatorial completo  $2^3$ , com fatores A, B e D. Para visualizar melhor, os efeitos dos três fatores podem receber uma representação tridimensional, como mostra o diagrama em cubo da Figura 32.

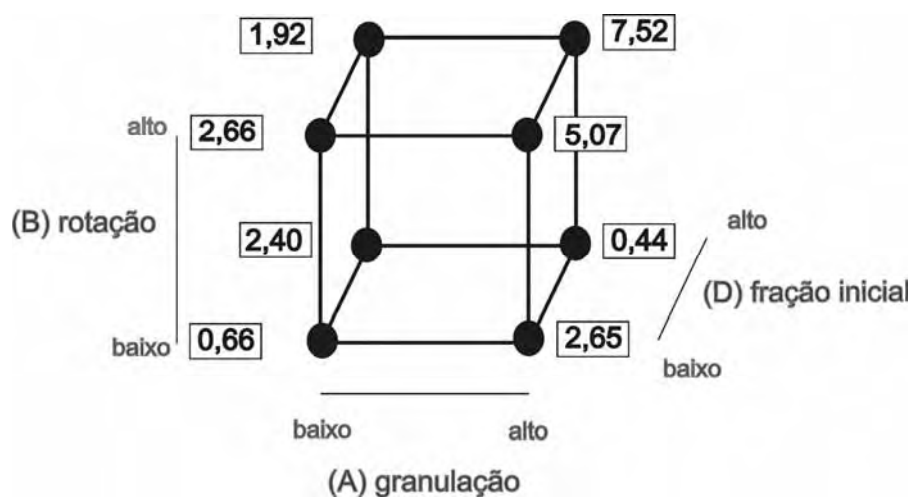


Figura 32 – Diagrama em cubo dos efeitos e interações.

No fatorial fracionado, as interações AD e BC são calculadas em conjunto e designadas por AD+BC. Tecnicamente são referidas como “confundidas” e o processo

é chamado de “confundimento”. Se os fatores A, B e D são os que exercem maior influência e sendo mínima a contribuição do fator C, é lógico concluir que, no confundimento AD+BC, a interação de BC é insignificante, e maior peso é devido à contribuição de AD. O mesmo raciocínio leva à conclusão de que a interação AB é mais significativa do que CD, na interação AB+CD; e BD, mais significativa do que AC, na interação AC+BD.

A observação da Figura 32 deixa claro que a melhor incorporação (7,52 %) é obtida com todos os fatores no nível alto, e o pior grau de incorporação (0,66%), com todos os fatores no nível baixo. Essa conclusão está de acordo com trabalhos anteriores (HASHIM, 2007; MORTENSEN, 1992; NAHER, 2005) e é uma constatação importante para a validação do método.

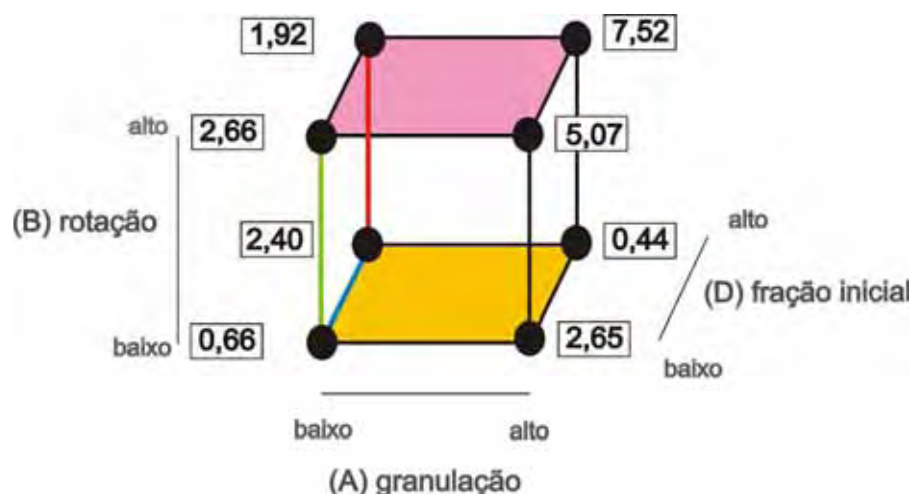


Figura 33 - Diagrama em cubo do fatorial completo  $2^3$ .

A rotação (B), como fator isolado, tem importante contribuição e interage, embora modestamente, com a granulação (AB) e a fração inicial (BD). Quando em nível alto (plano lilás da Figura 33) apresenta um efeito pronunciado em todas as situações, exceto quando a granulação é baixa e a fração inicial alta (linha vermelha da Figura 31), na qual ocorre uma anomalia, isto é, o efeito da rotação é invertido: aumentando a rotação a fração incorporada diminui (de 2,40 para 1,92). É razoável assumir que a pequena diferença entre 2,40 e 1,92 esteja dentro da variabilidade das medições. Pode-se concluir então que os valores são iguais e a rotação não exerce

grande influência nessa faixa de processamento. Uma interpretação plausível é que o aumento da fração adicionada associado a partículas finas aumente a tendência a formar aglomerados, não sendo essa tendência suficientemente contrabalançada pela rotação. Quando a fração adicionada diminui, a tendência a aglomeração também diminui e a rotação tem um efeito acentuado novamente, de 0,66 para 2,66 (linha verde da Figura 33).

Por outro lado, com a rotação em nível baixo (plano amarelo) observa-se uma mudança radical no comportamento do sistema. Trabalhos anteriores, tanto teóricos como experimentais, (ILEGBUSI, 1988; HASHIM, 2002) encontraram um aumento da dificuldade de incorporação com a diminuição da rotação e da granulação. Entretanto, nesse trabalho, partículas finas adicionadas em maior quantidade, tem a fração incorporada aumentada em cerca 4 vezes, de 0,66 para 2,40 (linha azul da Figura 32). Esse efeito é justamente o oposto quando a granulação aumenta (linha abóbora), porque a rotação é insuficiente para atenuar a ação da gravidade. Esses resultados mostram o papel significativo da abrasão ou fricção entre as partículas dentro da pasta semissólida, mencionado por (HASHIM, 2002; ASTHANA, 1998a), mas nunca demonstrado até o momento.

O que se depreende da análise anterior é que a condição pastosa do metal, rico da fase alumínio  $\alpha$  solidificada, inibe a decantação de partículas, contribuindo para a formação de uma pasta uniforme. Nessa condição de agitação, ocorrem, entre outras, três tipos de interações: fricção entre a fase Al  $\alpha$  solidificada e as partículas, entre partículas mesmas, e entre partículas e o líquido remanescente de composição química mais rica em seus elementos constituintes que a liga-mãe. Essa última interação, que causa o aumento do número de colisões energeticamente favoráveis, é a responsável pelo molhamento das partículas. Nesse momento ocorrem as reações químicas sobre a superfície da partícula. Portanto, o aumento do teor de certos constituintes da liga associado ao aumento das colisões, que atingindo um determinado nível, favorece a reação química promotora da molhabilidade.

No experimento preliminar foi constatado que o processo no estado líquido não produz resultado satisfatório e que resultados favoráveis só podem ser obtidos processando a matriz no estado semissólido. Espera-se que em temperaturas mais altas

e a com a matriz no estado líquido o número e a frequência das colisões sejam maiores e a reação seja mais intensa, melhorando o molhamento das partículas. Contudo, o resultado encontrado não confirma essa hipótese. De fato, existe uma forte tendência à formação de aglomerados, que se intensifica com a diminuição da granulação. A matriz no estado líquido favorece ainda mais essa tendência, sendo o aumento da rotação por si insuficiente para quebrar os aglomerados. Contrariamente, com a matriz no estado semissólido, a abrasão entre partículas, e entre partículas e fase  $\alpha$  sólida, promove uma quebra mais eficiente dos aglomerados. Portanto, dois fenômenos com repercussões distintas<sup>0</sup>, são os responsáveis pelo molhamento das partículas.

A análise anterior confirma os estudos de Espie (1994), Landry (1997) Eustathopoulos (1998), e o modelo de Zhong (1995), de que um bom molhamento só pode ser alcançado com uma concentração suficientemente alta do elemento reativo no líquido e que o fator determinante no molhamento em sistemas reativos é a química final da interface e não a intensidade da reação interfacial, por essa razão, o tempo exerce pouca ou nenhuma influência no processo, como demonstrado pelo fatorial.

Nesse ponto, é interessante distinguir dois conceitos: a rotação como um fator isolado e o sistema de mistura, incluindo a geometria das pás de agitação, que atua em conjunto com a rotação para promover o fluxo da pasta e o arrasto das partículas. Interpretar a rotação como representativa do sistema de mistura não é uma extrapolação exagerada, mas perfeitamente plausível.

Considerando somente o fator fração inicial adicionada, quando o nível é baixo (plano verde da Figura 34), o melhor resultado é obtido com granulação e rotação altas (5,07). Mas, pode ser observada uma interessante relação inversa entre rotação e granulação pela análise dos vértices com valores de 2,66 e 2,65. Ou seja, diminuindo um fator, deve-se aumentar o outro, praticamente mantendo os valores de incorporação.

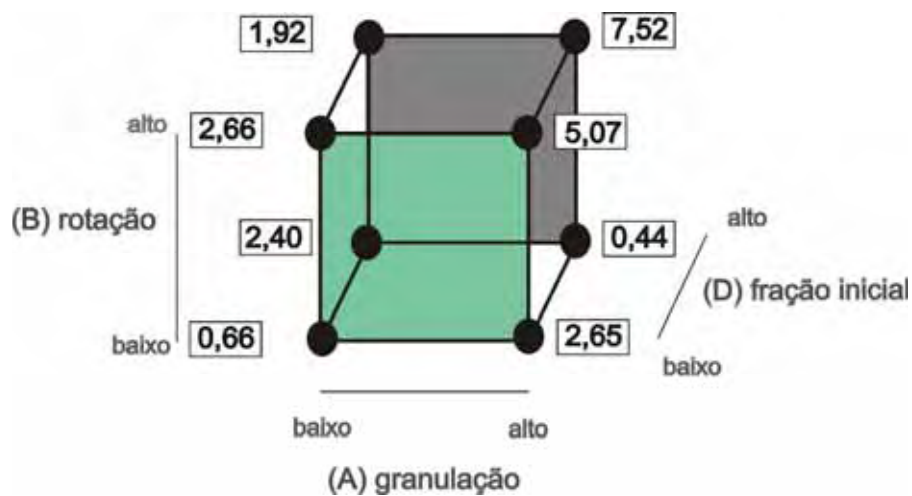


Figura 34 - Diagrama em cubo do fatorial cheio  $2^3$ .

A discussão anterior confirma a sequência de eventos inicialmente proposta (Figura 1 reproduzida na Figura 35), com a condição de que o molhamento das partículas é uma etapa distinta e bem caracterizada que ocorre na fase inicial da síntese do compósito, durante a agitação no estado pastoso. A dispersão propriamente dita será produzida durante a agitação de 60 segundos, que antecede o vazamento, sendo esse evento de grande contribuição para homogeneidade do compósito. Vale enfatizar que essas conclusões sobre o processo de síntese dos compósitos foram encontradas pela análise de informações obtidas por análise de imagens associado a procedimento estatístico para estimativa da fração volumétrica do material após sua solidificação, mostrando que o procedimento de obtenção das estimativas é robusto, oferecendo ricas possibilidades ainda não exploradas.



Figura 35 – Reprodução da Figura 1 – Hierarquia de eventos do processamento.



### 4.2.1 Validação do modelo

Um modelo preditivo da fração volumétrica, dentro da faixa do experimento, pode ser estabelecido por:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_4 x_4 + \hat{\beta}_{14} x_{14}$$

onde  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_4$ , são as variáveis codificadas (variando de  $-1 \leq x_i \leq +1$ ) que representam A, B e D,  $\hat{\beta}$  representa os coeficientes de regressão, obtidos da estimativa dos efeitos. Portanto, a equação da regressão torna-se:

$$\hat{y} = 2,92 + \left(\frac{2,75}{2}\right) \cdot x_1 + \left(\frac{1,78}{2}\right) \cdot x_2 + \left(\frac{2,01}{2}\right) \cdot x_4 + \left(\frac{2,00}{2}\right) \cdot x_{14}$$

A aplicação do modelo conduz aos resultados mostrados na Tabela 19. A diferença entre o valor previsto e o efetivamente medido é o erro ou resíduo das oito observações. Na Figura 36 estão plotados os resíduos no papel de probabilidade normal. Os pontos aproximam-se bem de uma reta, o que assegura que os fatores de maior influência são corretos e não existem problemas com as medições.

Tabela 19 – Aplicação do modelo e determinação dos resíduos.

ensaio	código	A	B	D	AD	y ( $\bar{f}_v$ )	$\hat{y}$	e = y - $\hat{y}$
1	(1)	-1	-1	-1	1	0,66	0,65	0,01
2	ab	1	-1	1	1	5,51	5,41	0,10
3	ac	-1	1	1	-1	2,65	2,44	0,21
4	bc	1	1	-1	-1	2,66	3,18	-0,52
5	ad	-1	-1	1	-1	0,44	0,66	-0,22
6	bd	1	-1	-1	-1	1,92	1,40	0,52
7	cd	-1	1	-1	1	2,40	2,43	-0,03
8	abcd	1	1	1	1	7,52	7,19	0,33

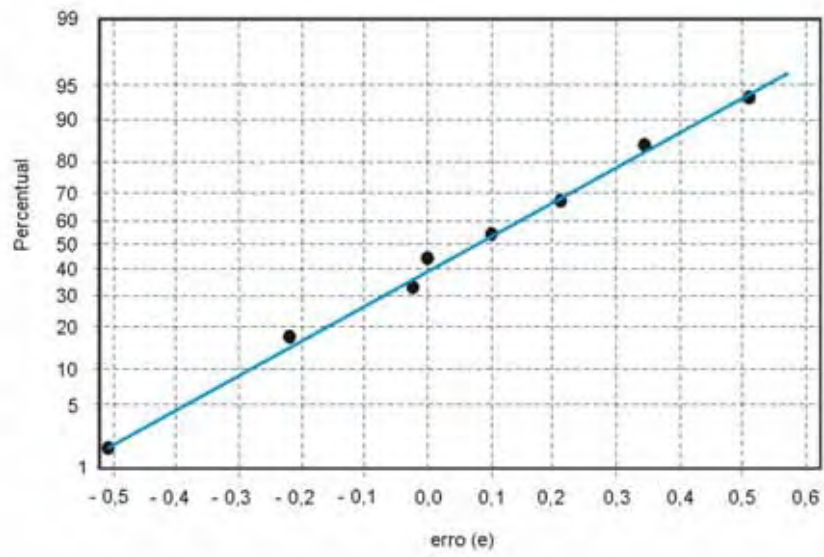


Figura 36 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos.

### 4.3 MICROESTRUTURAS

Os lingotes de compósitos números 2 e 8 do fatorial, e do lingote 4 do experimento preliminar, todos com total incorporação de partículas, foram selecionados para observação por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia óptica. As amostras, preparadas como especificado no capítulo Materiais e Métodos, foram retiradas da seção média do lingote e da área central com maior concentração de partículas.

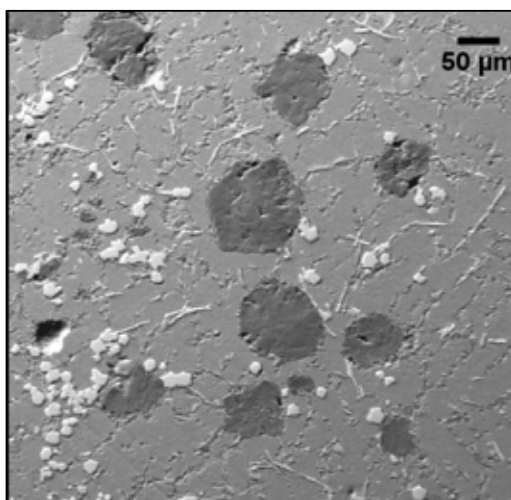


Figura 37 - Partículas de alumina sobre a matriz metálica(fase escura).

A Figura 37 apresenta a fotomicrografia de uma amostra retirada do lingote 4 e preparada pelo procedimento metalográfico 1. As partículas de alumina aparecem encravadas na matriz metálica constituindo a fase mais escura. O EDS (Figura 38) dessa fase constatou a composição de Al = 52 e O = 47 (% peso), coerente com a composição estequiométrica da alumina de Al = 52,9 e O = 47,1. A preparação de amostras para a aquisição desse tipo de imagem é de difícil obtenção. A grande diferença de dureza entre a matriz de alumínio e a partícula cerâmica dificulta o corte e as operações subsequentes de lixamento da amostra. É comum o arrancamento das partículas durante a preparação metalográfica, resultando em pequenas cavidades. A fase constituída por pequenos pontos claros é uma contaminação ocasional, observada

apenas nesse lingote, constituída por cromo, níquel e carbono, devida ao desprendimento da tinta de proteção das pás de agitação durante o processamento, propiciando o contato direto entre o alumínio líquido e o aço inoxidável da pá.

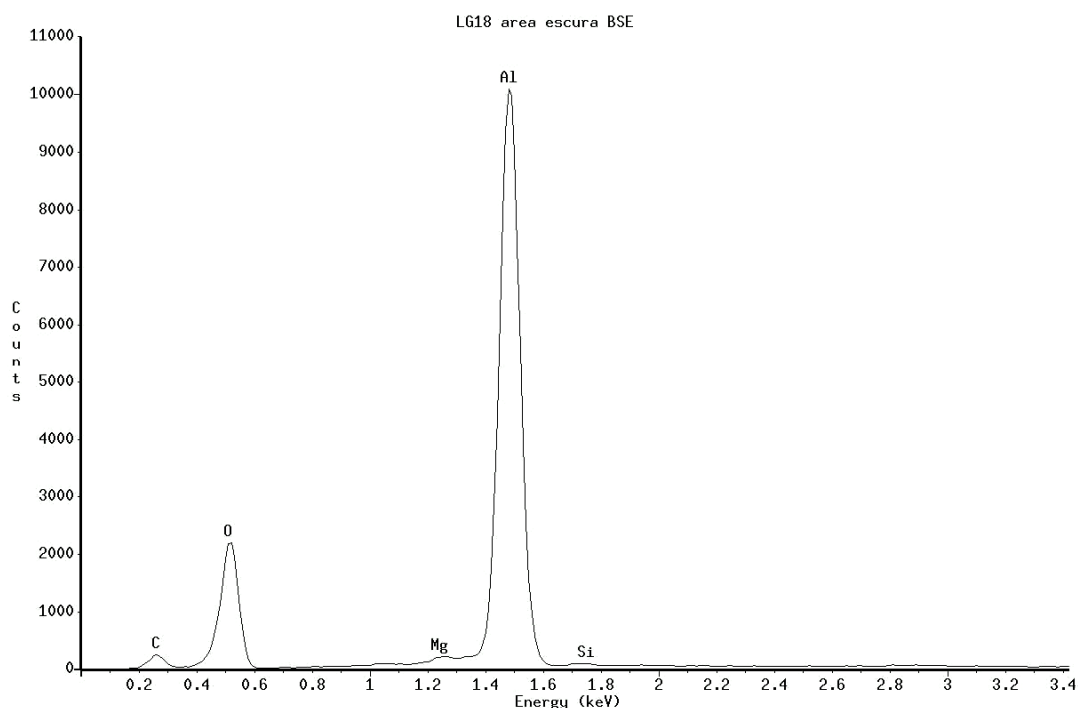


Figura 38 – Espectro da fase escura da Figura 37.

Como mencionado, as imagens mais comuns são como as apresentadas pelas Figuras 39 (a) e (b), preparadas pelo procedimento metalográfico 2. Nessas imagens é evidenciado um tipo de cavidade deixada pelas partículas após o seu arrancamento durante a preparação metalográfica. Esse tipo de variação topográfica na superfície da matriz é observada em todas as amostras em que ocorre incorporação de alumina. As dimensões projetadas das cavidades coincidem com as dimensões de partículas incorporadas.

É importante ressaltar que outros tipos de cavidades, originárias, por exemplo, de porosidade ou por falha na alimentação interdendrítica, apresentam diferenças na geometria e nas dimensões, comparadas com as cavidades deixadas por partículas. Além disso, são pouco frequentes. A fotomicrografia da Figura 40 apresenta esse tipo

de cavidade, destacados por pequenos círculos, e na Figura 41, pode ser visto um detalhe dessa tipo de cavidade.

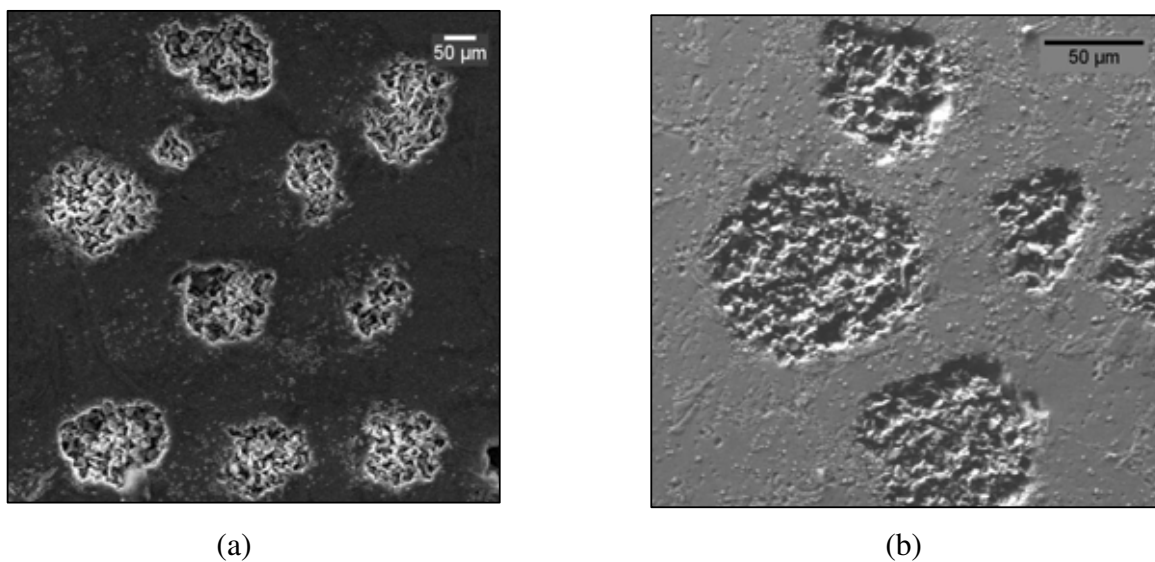


Figura 39 – Fotomicrografia de cavidades deixadas por partículas de alumina: (a) elétrons secundários (b) elétrons retroespalhados.

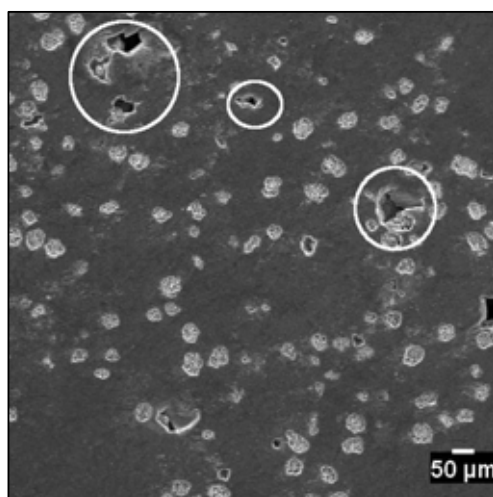


Figura 40 – Cavidades provocadas pelo arrancamento de partículas. As cavidades de origem diferente estão destacadas pelos círculos.

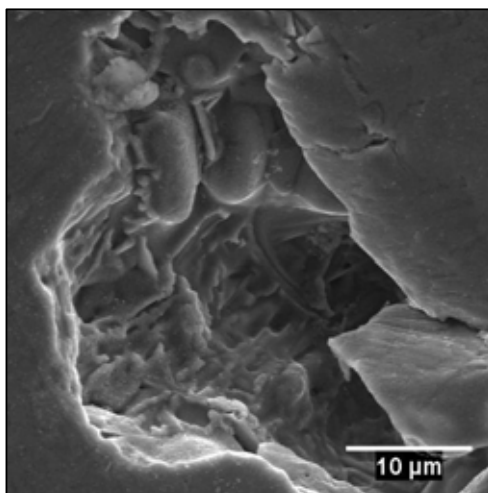


Figura 41 – Cavidade de origem diferente da deixada por partícula.

Contrariamente a esse tipo de cavidade, a cavidade deixada por partícula, além de ser rasa, tem uma topografia interior bem característica, exibindo uma formação policristalina descontínua de pequenas dimensões e orientação aleatória, como pode ser visto nas fotomicrografias das Figuras 42 (a) e (b). Essas formações cristalinas não são típicas da liga A356, e embora não apresentem características da partícula de alumina adicionada, tanto sob o aspecto morfológico como dimensional, a composição média de seu interior, detectada por EDS (Figura 43), de 52 % Al – 47 %, com traços de 0,09% de Mg e 0,40% Si, coincidente com a estequiometria da alumina.

O exame da superfície fraturada do compósito, portanto, em estado bruto, sem nenhum tipo de preparação (fotomicrografias das Figuras 44(a), (b) e (c) em ampliações crescentes) mostra que a superfície de fratura do compósito exhibe a mesma formação cristalina observada. As características morfológicas e dimensionais indicam que esses cristais é um material novo, produto de reação da fase alumínio  $\alpha$  no estado líquido e oxigênio aderido à superfície da partícula, contribuindo para a formação da interface.

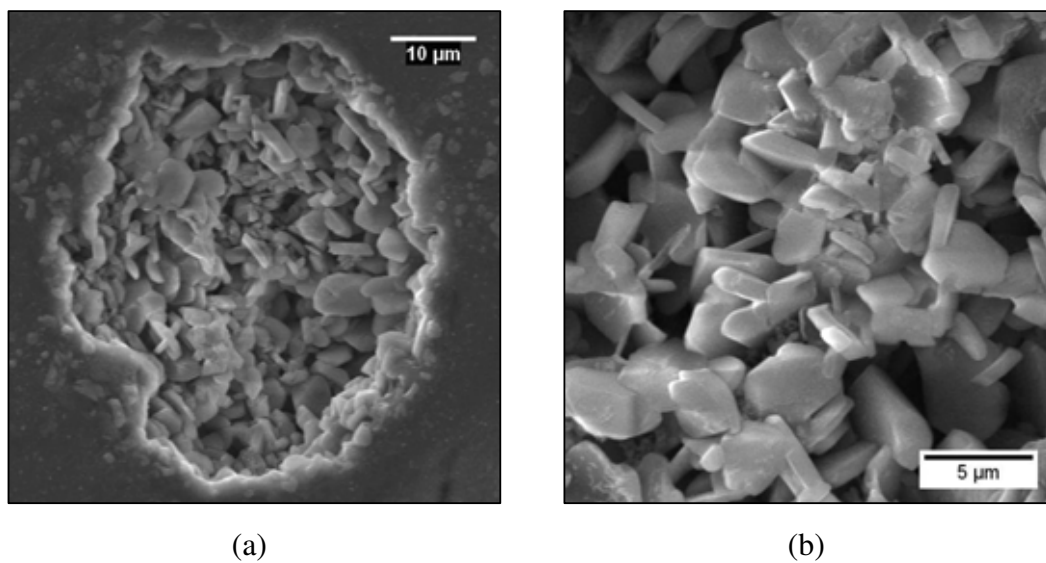


Figura 42 – Formação cristalina entre partícula de alumina e a matriz A356 – técnica de elétrons retrospalhados.

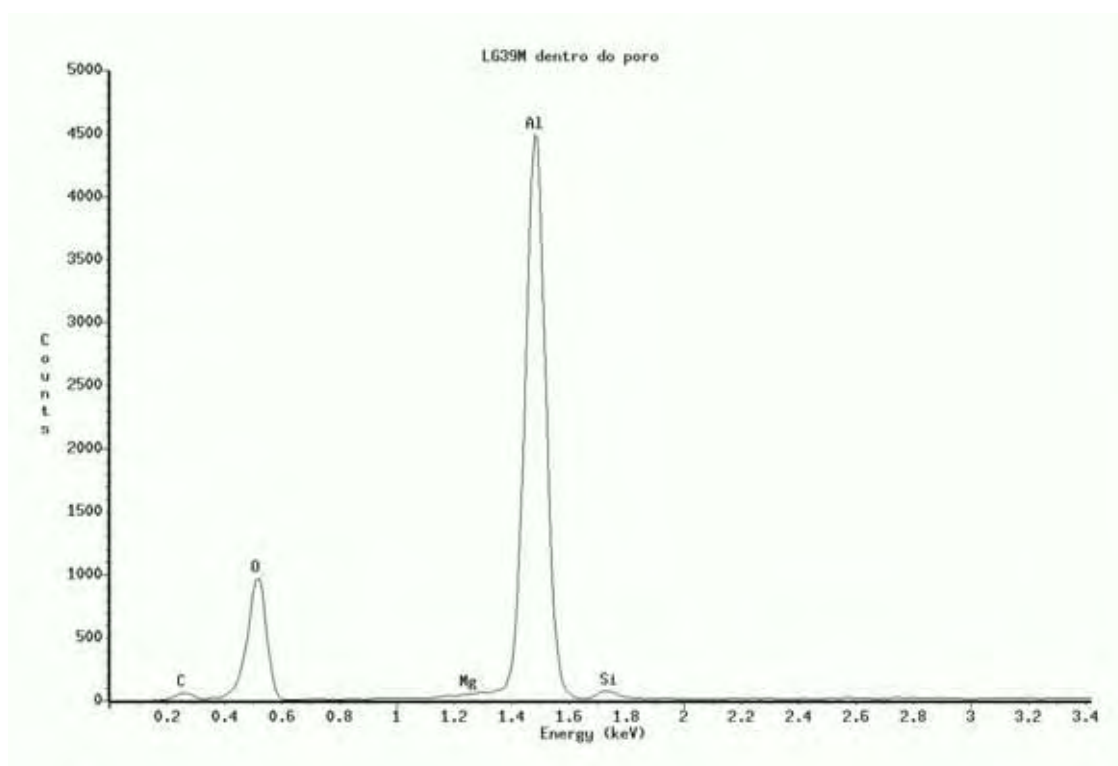


Figura 43 – EDS da região da cavidade deixada por partícula.

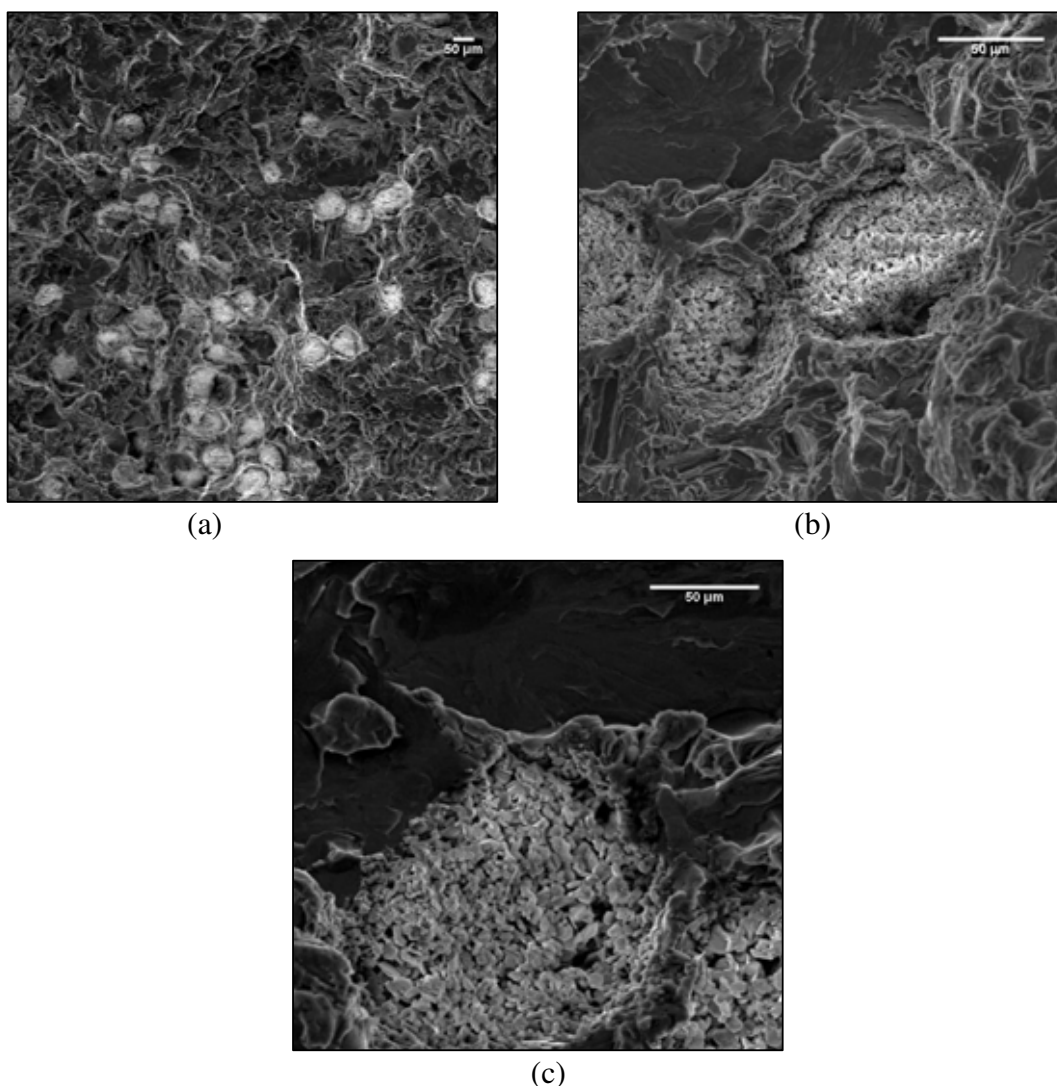


Figura 44 – Imagens em MEV da superfície fraturada de um compósito. As regiões mais claras são cavidades.

Outro aspecto que deve ser destacado é que a diferença de topografia interior, entre as cavidades deixadas por partículas e as cavidades de outra origem, facilita sua identificação pelo contraste criado, como pode ser visto na imagem da Figura 40. A orientação aleatória da formação cristalina aumenta a difusão da luz polarizada refletida, criando um excelente contraste. Essa discriminação foi utilizada durante a aquisição de imagens para a medida da fração volumétrica, sendo que, após verificação, as imagens com essa ocorrência foram substituídas. Entretanto, mesmo com a possibilidade de alguma imagem passar pela triagem visual, verificou-se que o contraste oferecido foi suficiente para uma separação no processamento de imagem.



Outro aspecto dessa análise considera que as estimativas das frações volumétricas são feitas com base na medição das áreas projetadas por essas cavidades. Portanto, atenção especial foi dada às deformações das bordas durante seu arrancamento pelo processo metalográfico. Se a borda mostrasse grandes deformações em função da violência do arrancamento a medida da área projetada pela cavidade poderia representar pobremente a área efetiva da partícula. Quanto maior a violência da extração da partícula, maior a deformação da borda. O exame qualitativo de inúmeras cavidades em MEV evidencia que esse efeito é negligenciável.

A fotomicrografia da Figura 45 é um detalhe de uma região interfacial da amostra com partículas encravadas mostrada anteriormente (ver Figura 37).

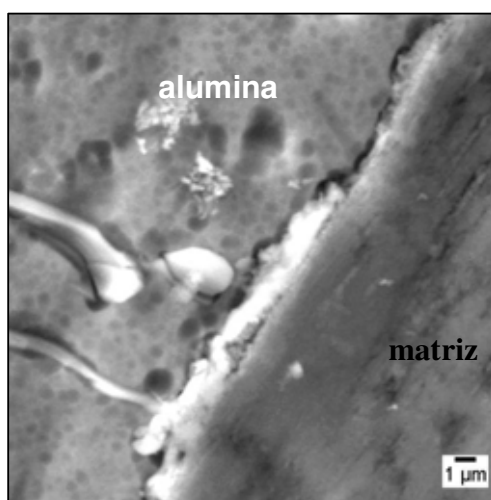


Figura 45 – Interface entre partícula e matriz – técnica de elétrons secundários.

O EDS dessa região, ilustrado pela Figura 46 e sintetizados na Tabela 20, mostra uma concentração de Mg de até 4 vezes a composição nominal da liga, confirmando o seu importante papel na formação da interface em ligas de Al com adições desse elemento (LEVI, 1978; GHOST, 1990; QUINGLEY 1993).

Tabela 20 – EDS da interface.

Elemento	Área 1 (% massa)	Área 2 (% massa)
Al	39	60
O	48	31
Mg	1	1,3

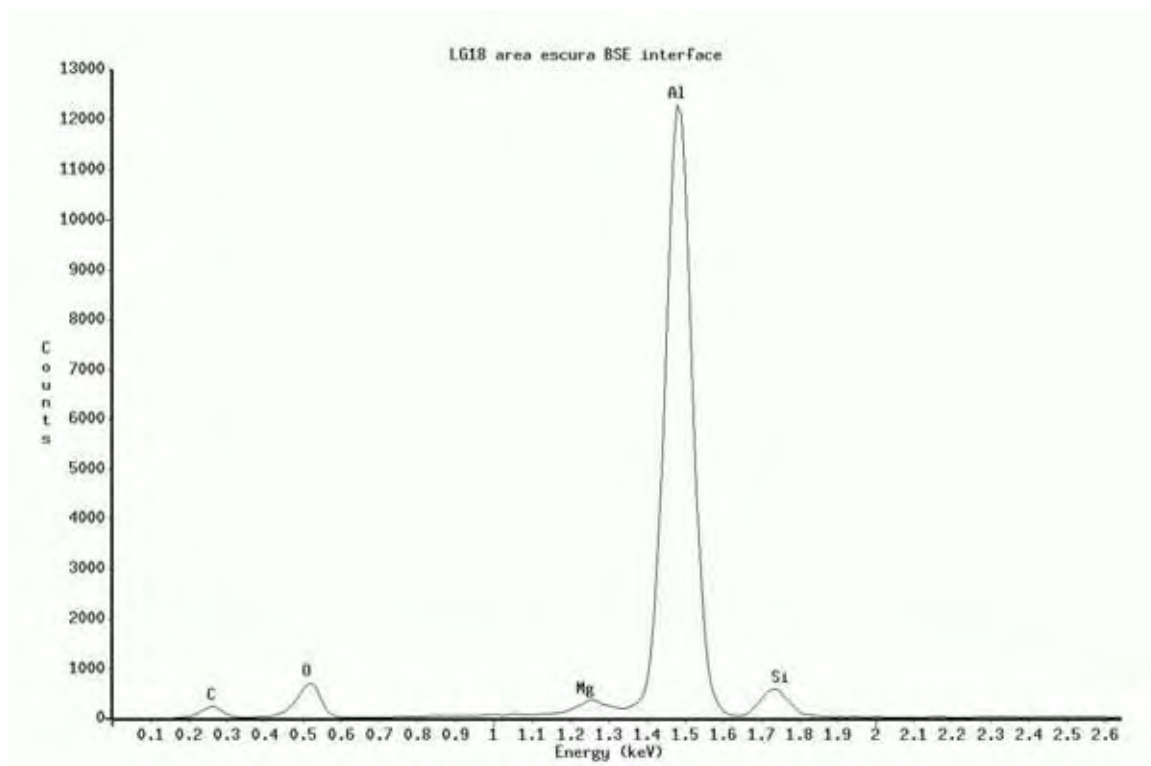


Figura 46 – EDS da região interior da cavidade deixada por partícula

As Figuras 47 (a) e (b) apresentam fotomicrografias da cavidade deixada por partícula mostrando seu posicionamento na região interdendrítica da matriz.

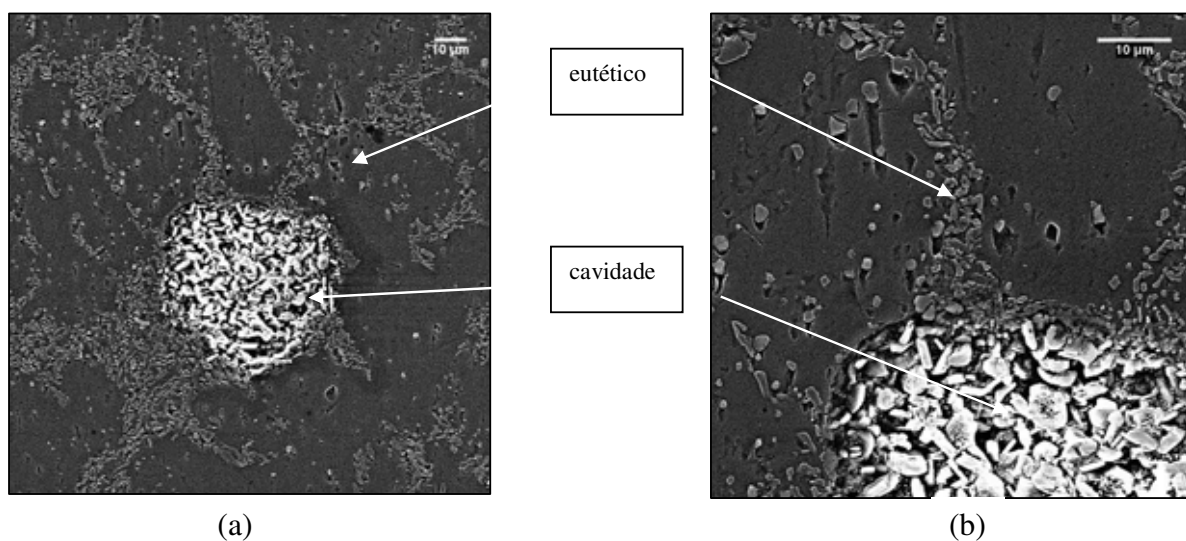


Figura 47 – Cavidade deixada por partícula circundada pelo eutético da liga A356.

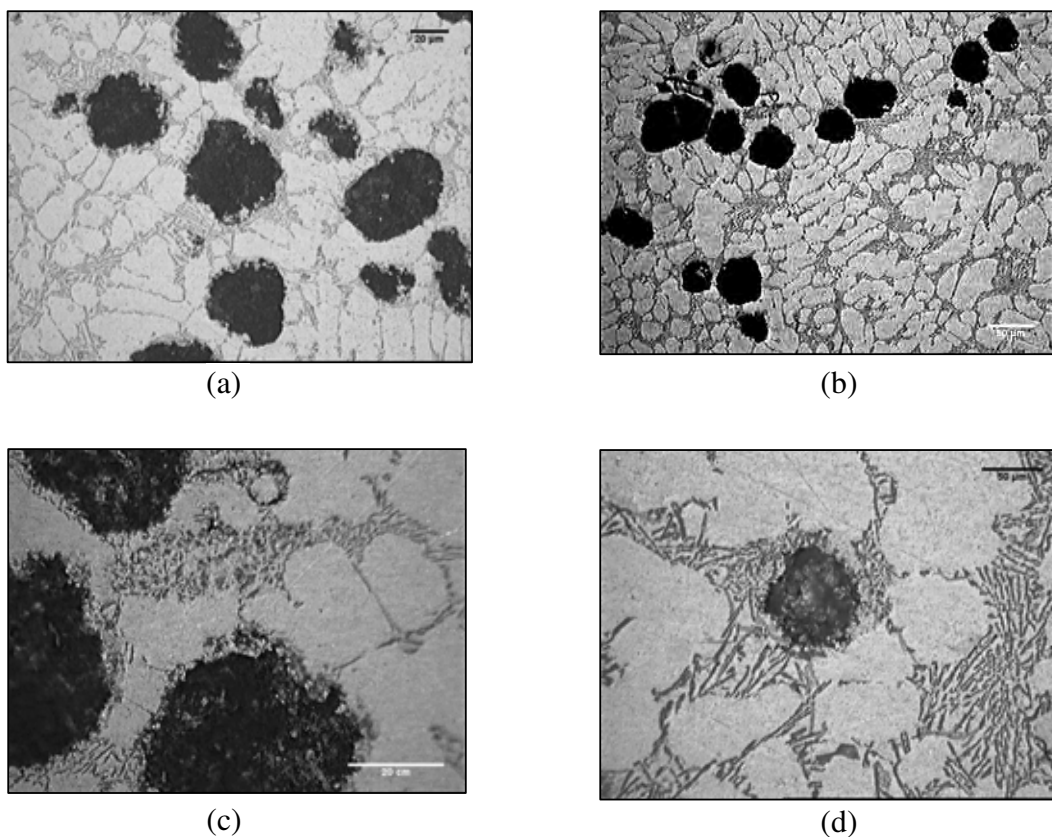


Figura 48 – Cavidade deixada por partícula na região interdendrítica.

O mesmo posicionamento pode ser verificado nas imagens da Figura 48, em microscópio óptico. Isso demonstra que as partículas são de fato empurradas pela frente de solidificação e sendo posteriormente capturadas pelas dendritas, permanecendo nessa região (SAMUEL, 1995; ASTHANA, 1998a).

Um detalhe do eutético em ampliação maior é apresentado na Figura 49. O EDS dessa região (Figura 50) apresenta valores de Mg de 0,99 % a 7,2 % p, embora a grande variação das medidas, é indicativa de um grande aumento na concentração desse elemento no eutético. Como esperado, esse aumento do teor de Mg também ocorre com a pasta no estado semissólido e é o responsável pelo molhamento das partículas.

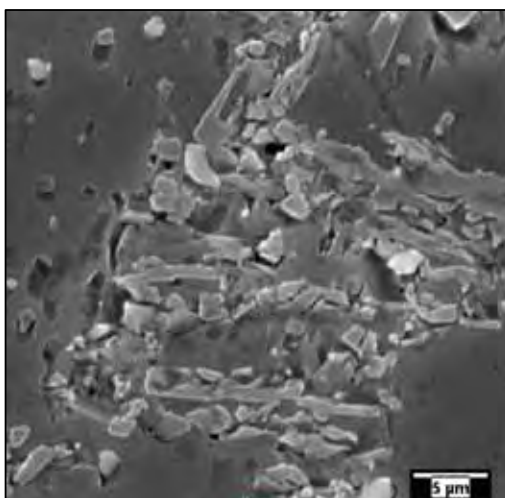


Figura 49 – Detalhe do eutético da liga A356.

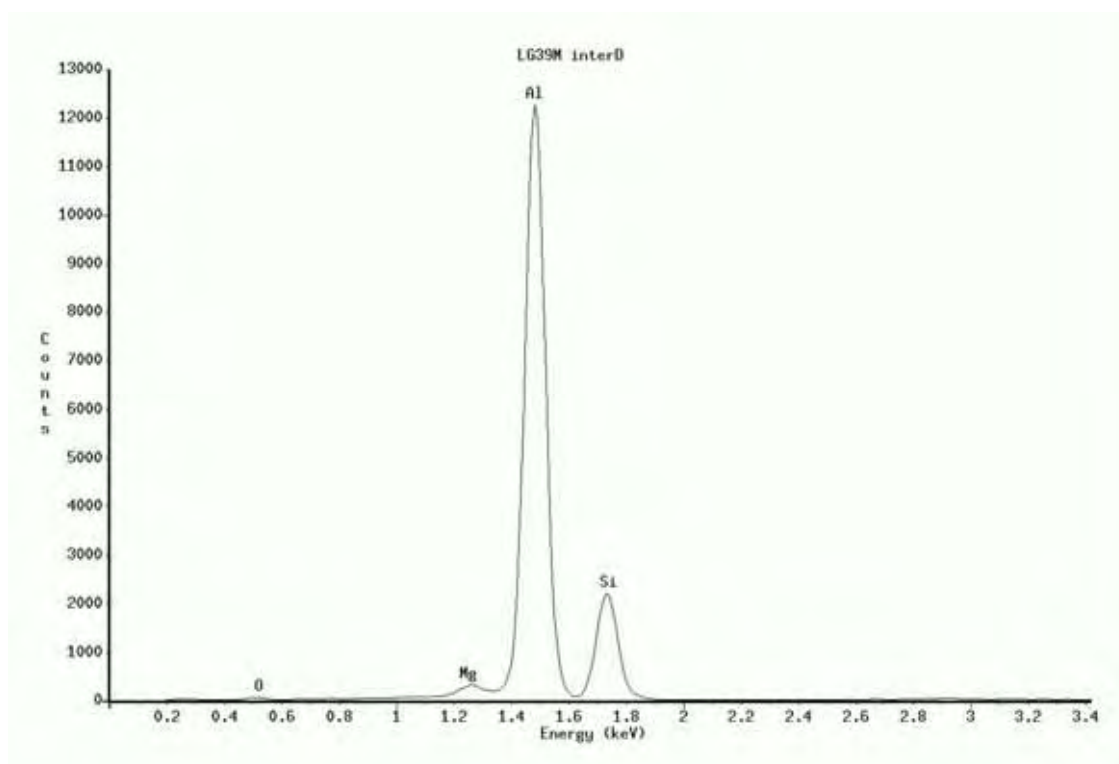


Figura 50 – EDS da região eutética.

## 5 CONCLUSÕES

Em face aos resultados deste trabalho e das discussões formuladas, podem ser elaboradas as seguintes conclusões:

- 1) A utilização de métodos de amostragem estatística associados à análise e processamento de imagens é um método rápido, barato e principalmente confiável, para estimativa de frações volumétricas em compósitos, e pode ser aplicado para estimativa de segundas fases em qualquer material. O experimento fatorial é uma técnica que fornece mais informações com maior eficiência e deve ser melhor explorada pela comunidade de pesquisa em engenharia de materiais.
- 2) Os fatores de maior influência no processo de síntese da liga A356 reforçada com partículas de alumina por fundição com agitação mecânica são a granulação e fração inicial adicionada, sendo que interação desses dois fatores também tem forte influência.
- 3) O fator tempo, na ordem de grandeza utilizada neste experimento, não apresenta qualquer influência sobre o processo de incorporação ou de homogeneização das partículas.
- 4) Melhores incorporações são obtidas com todos os fatores em seus níveis altos.
- 5) A rotação tem efeito pronunciado em todas as condições de processamento e pode ser considerada representativa do sistema de agitação como um todo. Exerce um papel significativo de abrasão ou atrito entre as partículas dentro da pasta semissólida propiciando o molhamento das partículas.
- 6) O molhamento das partículas ocorre na condição semissólida do metal devido as interações entre as próprias partículas e entre partículas e a fase líquida remanescente.

A alteração da composição química da matriz, enriquecida de Mg, torna esse elemento um agente surfactante, promovendo o molhamento das partículas.

7) A agitação no estado completamente líquido que precede ao vazamento é que promove a dispersão das partículas, sendo essa fase do processo de grande influência na obtenção de homogeneidade na distribuição das partículas.

8) A interface formada no sistema A356 e partículas de alumina é rica em Mg e as partículas têm tendência a se localizar preferencialmente nas regiões interdendríticas da matriz. Esse mecanismo de solidificação também tem grande influência na homogeneidade da distribuição de partículas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para prosseguimento dessa linha de pesquisa o autor sugere os seguintes temas:

- 1) Desenvolver o método de amostragem no sentido de obter estimativas para fração volumétrica mais robustas, pela aplicação de amostragem por conglomerados.
- 2) Projetar sistemas de agitação que promova um atrito mais eficiente dentro da pasta semissólida e procurar a incorporação de partículas com menor granulação.
- 3) Com o mesmo sistema de coleta de dados, desenvolver um método estatístico para avaliar a homogeneidade da distribuição de partículas.
- 4) Desenvolver um modelo teórico mais abrangente do processamento de pastas semissólidas metálicas com adição de partículas cerâmicas.
- 5) Desenvolver modelos de simulação numérica com base nas teorias existentes abrangendo pastas semissólidas e estudos de viscosidade.
- 6) Fazer um novo projeto de fatorial, descartando o fator tempo.
- 7) Realizar ensaios de dureza e ensaios de compressão do material obtido.
- 8) Realizar estudos pela adição de elementos de liga, ou variando o teor de magnésio, no sentido de promover a molhabilidade e analisar mais profundamente o efeito sobre a interface e o desempenho mecânico do material.

## 7 REFERÊNCIAS

AHMAD S. N.; HASHIM J.; GHAZALI. M.I. The effects of porosity on mechanical properties of cast discontinuous reinforced metal matrix composite **Journal of Composites Material**. v. 39(5), p. 451-466, 2005.

AKHLAGHI F.; LAJEVARDI A.; MAGHANAKI H.M. Effects of casting temperature on the microstructure and wear resistance of compocasting A356/SiC<sub>p</sub> composites:a comparasion between SS and SL routes. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 155-156, p. 1874-1880, 2004.

AL JARRAH J.A.; RAY S.; GHOSH P.K. Solidification processing of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite using turbine stirrer. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 29A, p. 1711-1718, 1998.

ALCOA. Disponível em: [www.alcoa.com.br](http://www.alcoa.com.br). Acesso em: 10/06/2008.

ANIBAN N.; PILLAI R.M.; PAI B.C. An analysis of impeller parameters for aluminium metal matrix composites synthesis. **Materials Design**. v. 23, p. 553-556, 2002.

ASTHANA R.; TEWARI S.N. The engulfment of foreign particles by a freezing interface. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 5414-5425, 1993.

ASTHANA R. Cast metal matrix composite II - Process fundamentals. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 1959-1980, 1998a.

ASTHANA R. Reinforced cast metals – Part II Evolution of the interface. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 1959-1980, 1998c.

COHEN U.; ONEL K. The production of Al-Si alloy-AiC<sub>p</sub> composites via compocasting:some microstructural aspects. **Materials Science & Engineering**. Lausanne, v. A 221, p.187-191, 1996.

EUSTATHOPOULOS N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems. **Acta Materialia**. v. 46, n. 7, p. 2319-2327, 1998.



EUSTATHOPOULOS N. Progress in understanding and modeling reactive wetting on metals on ceramics. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**. v. 9, p. 152-160, 2005.

FAN Z. Semisolid metal processing. **International Materials Reviews**. v. 47, n. 2, p. 49-85, 2002.

FANG C.K. et.al. Applicability of ultrasonic testing for the determination of volume fraction of particles in alumina-reinforced aluminum matrix composites. **Materials Characterization**. v. 43, p. 217-226, 1999.

GHOST P.G.; RAY S. Effect of mixing parameters on the microstructure of compocasting Al(Mg)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle composite. **Zeitschrift Furmetallkunde**. v. 81 n. 7, p. 525-529, 1990.

GORDON, W. P.; CHENG S.; MOBLEY C.E.J. **A Fractography Atlas of Casting Alloys**. Richmond. Battelle Press, 1992. Paginação variada.

ILEGBUSI G.J.; SZEKELY J. The engulfment of particles by an electromagnetically stirred melt. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 123, n. 2, p. 567-574, 1988.

HAIDJI L. Effect of shrinkage flow on particle engulfment. **Scripta Materialia**. v. 56, p.57-60, 2007.

HASHIM, J.; LOONEY, M.S.J.; HASHMI. Particle distribution in cast matrix composites-part I. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 123, n. 2, p. 251-257, 2002.

INFOMET. Disponível em: <http://infomet.com.br>. Acesso em: 10/11/2004.

IMAGE J. Disponível em: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>. Acesso em: 10/10/2008.

JENG S; CHEN S. The solidification characteristics of 6061 and AA 356 aluminum alloys and their ceramic particle-reinforced composites. **Acta Metallurgica Inc**. Great Britain, v 45, n. 12, p. 4887-4889, 1997.

KOLSGAARD A.; BRUSETHAUG S. Settling of SiC particles in a AlSi7Mg melt. **Materials Science and Engineering**. v. A173, p. 213-219, 1993.

KUMAR G.; PRABHU N. Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 133, p. 61-89, 2007.

LASHKARI O.; GHOMASHCHI R. The implication of rheology in semi-solid metal process: An overview. **Journal of Materials Technology**. v. 182, p. 229-240, 2007.

LEVI C.G. et. al. Interface interactions during fabrication of aluminum alloy-alumina fiber composite. **Metallurgical Transactions A**. v. 9 A, p. 697, 1978.

LEVY P.S.; LEMESHOW S. **Sampling of Populations - Methods and Applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1991, 420p.

LI JIAN-GUO. Energetics of metal/ceramics interfaces, metal-semiconductor Schottky contacts, and their relationship. **Materials Chemistry and Physics**. v. 47, p. 126-145, 1997.

LIANG X. et al. A comparison of techniques for determining the volume fraction of particles in metal matrix composites. **Materials Characterization**. v. 28, p. 173-178, 1992.

LOHR S. L. **Sampling: Design and Analysis**. California: Brook/Cole, 1999, 495p.

MCLEOD A.D.; GABRYEL C.M. Kinetics of the growth of spinel  $MgAl_2O_4$  on alumina particulate in aluminum alloys containing magnesium. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 23A, p. 2656, 1992.

MONTGOMERY D.C. **Design and Analysis of Experiments**. 6 ed., New York: John Wiley & Sons, 2005, 643p.

MORTENSEN A.; JIN I. Solidification processing of metal matrix composites. **International Materials Reviews**. v. 37, n. 3, 1992.

MORTENSEN A. Interfacial phenomena in the solidification processing of metal matrix composites. **Materials Science and Engineering**, v. A135, p. 1-11, 1991.

NAHER S.; BRABAZON D.; LOONEY L. Development and assessment of a new quick quench stir caster design for the production of metal matrix composites. **Journal of Materials Processing Technology**, v.166, p. 430-439, 2004.

NAHER S.; BRABAZON D.; LOONEY L. Simulation of the stir casting process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 166, p. 430-439, 2005.

NAKAE H.; WU S. Engulfment of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles during solidification of aluminum matrix composite. **Materials Science and Engineering A**, v. 252, p. 232-238, 1998.

PAI B.C.; RAMANI G.; PILLAI R.M.; SATYANARAYANA. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composite. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 1903-1911, 1995.

PRABU S.B.; KARUNAMOORTHY L.; KATHIRESAN S.; MOHAN B. Influence of stirring time on the distribution of particles in cast metal matrix composite. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 171, p. 268-272, 2006.

PUTTGEN W.; BLECK W.; HIRT G. Thixoforming of steels - A status report **Advanced Engineering Materials**, v. 9, n. 4, p. 231-245, 2007.

QUAAK C. J.; HORSTEN M. G.; KOOL W. H. Rheological behaviour of partially solidified aluminium matrix composite. **Materials Science and Engineering**, v. A183, p.247-256, 1994.

QUIGLEY B.F. et al. A method for fabrication of aluminum-alumina composite. **Metallurgical Transactions A**, v. 13A, p. 93, 1993.

RANIERI K. **Projeto, construção de equipamento para obtenção de compósitos de matriz metálica particulados, utilizando o processo de fundição com agitação mecânica**. 2004. 127f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projeto e Materiais). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2004.

RANIERI K.; KYIAN C. Project and construction of equipment for synthesis of particulated metal matrix composite, using mechanical stir casting. 19<sup>th</sup> INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 2007, Brasília. Proceedings of COBEM, 2007. 1 CD-ROM.

RANIERI K.; KIYAN C; DOLLINGER C. Produção de compósito de matriz metálica reforçada com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por fundição com agitação mecânica. CONFERÊNCIA BRASILEIRA SOBRE TEMAS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS, 2008, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil.

RANIERI K.; COSTA A.F.B.; KIYAN C. Stratified sampling applied to estimation of the volumetric fraction of alumina in cast metal matrix composites. **Practical metallography**. In press, 2009

RAVI K. R.;PILLAI R.M.;AMARANATHAN K.R.;PAI B.C.;CHAKRABORTY M. Fluidity of aluminum alloys and composites: a review. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 456, p. 201-210, 2008.

ROHATGI P.K.; SOBCZAK J.; ASTHANA R.; KIM J.K. Inhomogeneities in silicon carbide distribution in stirred liquids-a water model study for synthesis of composites. **Materials Science and Engineering**. v. A252, p. 98-108, 1998.

SAIZ E.; TOMSIA A.P.; SUGANUMA K. Wetting and strength issues at Al/ $\alpha$ -alumina interfaces. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 23, p. 2787-2796, 2003.

SAIZ E.; CANNON P.; TOMSIA P. Reactive spreading: adsorption, ridging and compound formation. **Acta materialia**. v. 48, p. 4449-4462, 2000.

SAMUEL A.M.; GOTMARE A.; SAMUEL F.H. Effect of solidification rate and metal feedability on porosity and Sic/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle distribution in an Al-Si Mg (359 alloy). **Composites Science and Technology**. v. 53, p. 301-315, 1995.

SARNDAL C.; SWENSSON B.; WRETMAN J. **Model Assisted Survey Sampling**. Springer-Verlag, New York, 1992, 693p.

SEO, Y.H.; KANG, C.G. The effect of applied pressure on particle-dispersion characteristics and mechanical properties in melt-stirring squeeze-cast SiC<sub>p</sub>/Al composites. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 55, p. 370-379, 1995.

SHOROWORDI K.M. et al. Microstructure and interface characteristics of B<sub>4</sub>C, SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced Al matrix composite: a comparative study. **Journal of Materials Processing Technology**. Lausanne, v. 142, p. 738-743, 2003.

SOBCZAK N.; MRITYUNJAY S.; ASTHANA R. High temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – some methodological issues. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**. v. 9, p. 241-253, 2005.

STEFANESCU, D.M. et al. The influence of buoyant forces and volume fraction of particles on the particle pushing entrapment transition during directional solidification of Al/SiC and Al/graphite composites. **Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science**. v. 21, p. 231-239, 1990.

SUDARSHAN M.K.S. Synthesis of fly ash particle reinforced A356 Al composites and their characterization. **Materials Science & Engineering**. v. 440, n. 1-2, p. 117-124, 2008

VUGT L.; FROYEN L. Gravity and temperature effects on particle distribution in Al-Si/SiC composites. **Journal of Materials Processing Technology**. Lausanne, v. 104, p. 133-144, 2000.

WILDE G.; PEREPEZKPO J.H. Experimental study of particle incorporation during dendritic solidification. **Materials Science and Engineering**. v. A238, p. 25-37, 2000.

WILDE G.; BYRNES M.; PEREPEZKPO J.H. Particle-dendrite interaction during undercooled liquid solidification of metal-matrix composite. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 250-252, p. 626-631, 1999.

YILMAZ O.; BUYTOZ S. Abrasive wear of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – reinforced aluminium based MMCs. **Composites Science and Technology**. v. 61, p. 2381-2392, 2001.

ZHONG W.M.; L'ESPÉRANCE G.; SUÉRY M. Interfacial reactions in Al-Mg(5083)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites during fabrication and remelting. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 26A, p. 2656, 1995.

ZHOU W.; XU M. Casting of SiC reinforced metal matrix composites. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 63, p. 358-363, 1997.

**BIBLIOGRAFIA CONSULTADA**

AKSAY I.A.; HOGE C.E.; PASK J.A. Wetting under chemical equilibrium and nonequilibrium conditions. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 78, n. 12, 1974.

ASTHANA R. Reinforced cast metals – Part I Solidification microstructure. **Journal of Materials Science**, v. 33, p. 1679-1698, 1998b.

ATKINSON H.V. Modelling the semisolid processing of metallic alloys. **Progress in Materials Science**. v. 50, n. 3, p. 341-412, 2005.

BARROS B.; SCARMÍNIO I.S.; BRUNS R.E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. 2 ed. Editora da Unicamp, 1995. 299p.

DELANNAY F.; FROYEN L.; DERUYTTERE A. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites. **Journal of Materials Science**, v. 22, p. 1-16, 1987.

EUSTATHOPOULOS N.; NICHOLAS M.G.; DREVET B. **Wettability at High Temperatures**. 1 ed. Oxford, Elsevier Science Ltd. – Pergamon Series, 1999. 419 p.

HANSEN M.H.; HURWITZ W.N.; MADOW W.G. **Sample Survey and Theory. Volume 1 – Methods and Applications**. New York: John Wiley & Sons. 1993, 636p.

GARCIA A. Solidificação – Fundamentos e Aplicações. 2 ed., Campinas – SP. Editora da Unicamp, 2009, 399 p.

HASHIM, J. et al. Metal matrix composites: production by the stir casting method. **Journal of Materials Processing Technology**. Lausanne, v. 92-93, p. 1-7, 1999.

HOWE J.M. Bonding, structure, and properties of metal/ceramic interfaces: Part 1 Chemical bonding, chemical reaction and interfacial structure. **International Materials Reviews**. v. 38, p. 233-256, 1993.

JONAS T.R. et al. Infiltration and wetting of alumina particle preforms by aluminum and aluminum-magnesium alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 26A, p. 1491, 1995.

KISSA E. **Dispersions – Characterization, Testing, and Measurement**. New York, marcel Dekker, Inc., 1999. 692p

KOLSGAARD A.; BRUSETHAUG S.; BRUSENHAUG S. Solidification microstructures of AlSi7Mg-SiC particulate composite. **Materials Science and Engineering**. v. A173, p. 243-250, 1993.

LLOYD D.J. Particle reinforced aluminium and magnesium matrix composites. **International Materials Reviews**. v. 39, n.1, p. 1-22, 1994.

MIRACLE D. B. Metal matrix composites—From science to technological significance. **Composite Science and Technology**. v. 65, p. 2526-2540, 2005.

OUJINI A.; CHEW K.C.; KHOO B.T. Settling of silicon carbide particles in cast matrix composites. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 116, p. 72-76, 2001.

PAPWORTH A.; FOX P. Formation of  $MgAl_2O_4$  at interface between a squeeze cast piston alloy and Saffil fibre reinforcement. **Materials Science and Technology**, v.13, 1993.

SHINODA T.; LIU H.; MISHIMA Y. Interfacial compatibility in ceramic-fibre-reinforced composites. **Materials Science and Engineering**. v. A146, p. 91-104, 1991.

ZHOU Z. et al. High-resolution electron microscope observation of interface microstructure of cast Al-Mg-Si-Bi-Pb(6262)/ $Al_2O_3$  composite. **Journal of Microscopy**. v. 201, p. 144-152, 2000.

WU S.Q.; CAO G.H. Interface microstructure of alumina short fiber reinforced Al12Si alloy metal matrix composite. **Journal of Materials Science Letters**. v. 19, p. 1449-1451, 2000.



## APÊNDICE A - Curvas de processamento de cada lingote

Os pontos numerados e assinalados nas curvas referem-se aos seguintes eventos:

- 1 - início da agitação
- 2 - início da adição de alumina
- 3 - fim da adição de alumina
- 4 - fim da agitação e início do reaquecimento
- 5 - vazamento

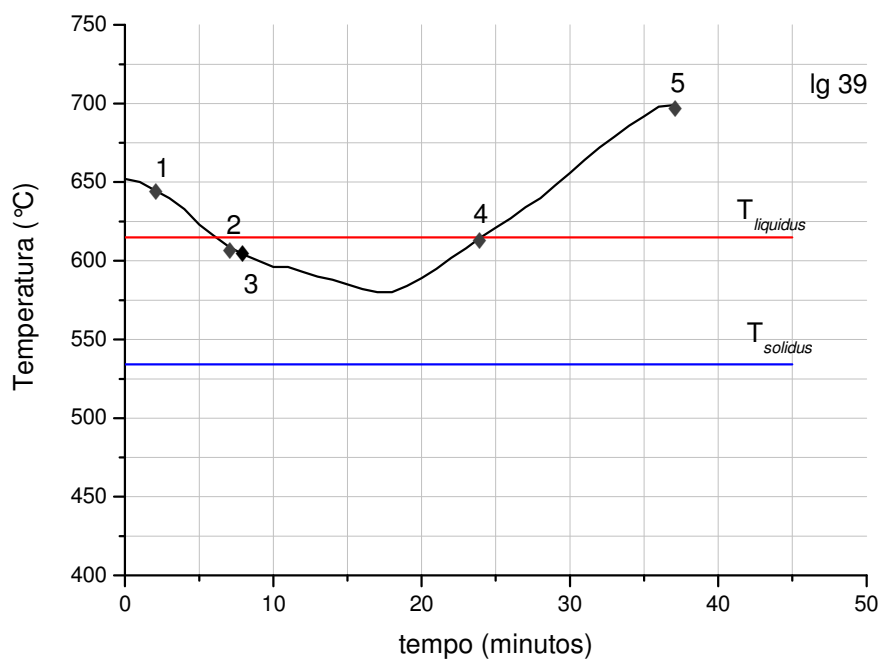


Figura 51 – Curva de processamento do lingote 1.

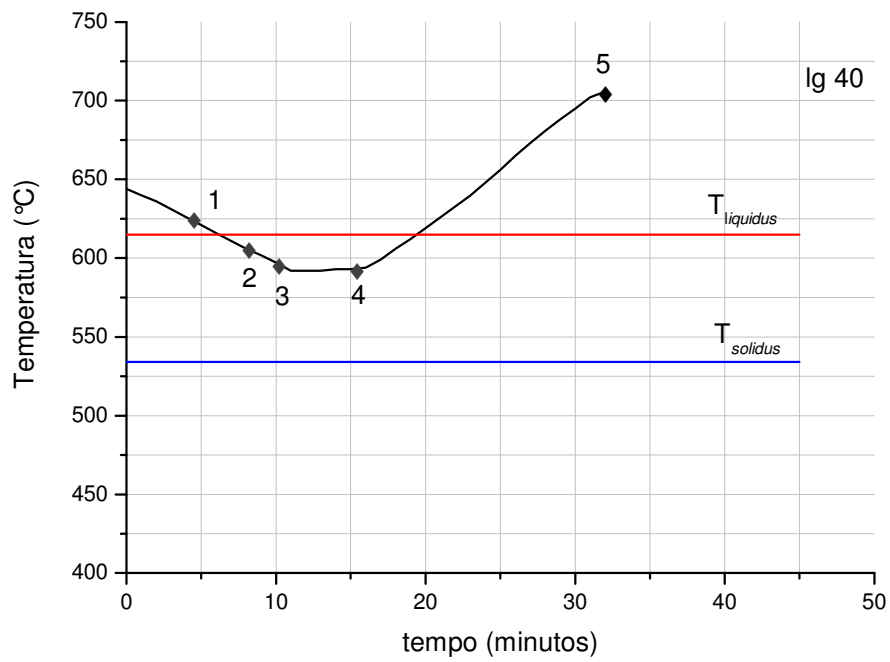


Figura 52 – Curva de processamento do lingote 2.

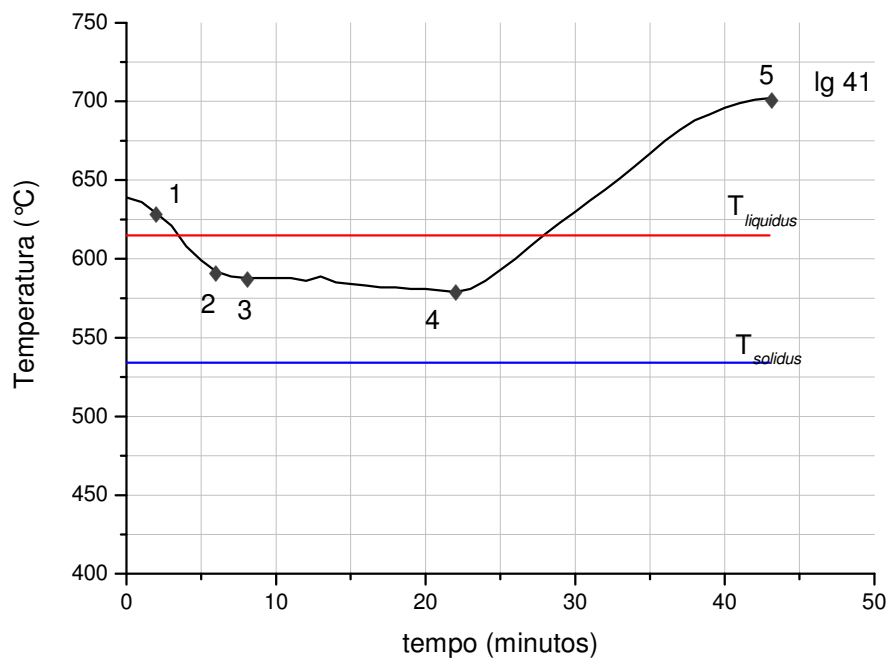


Figura 53 – Curva de processamento do lingote 3.

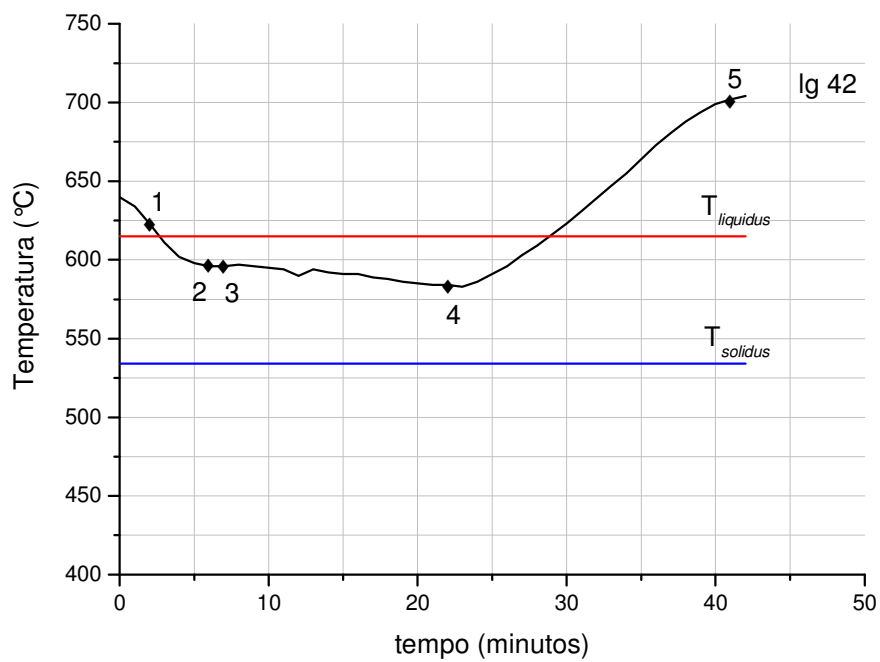


Figura 54 – Curva de processamento do lingote 4.

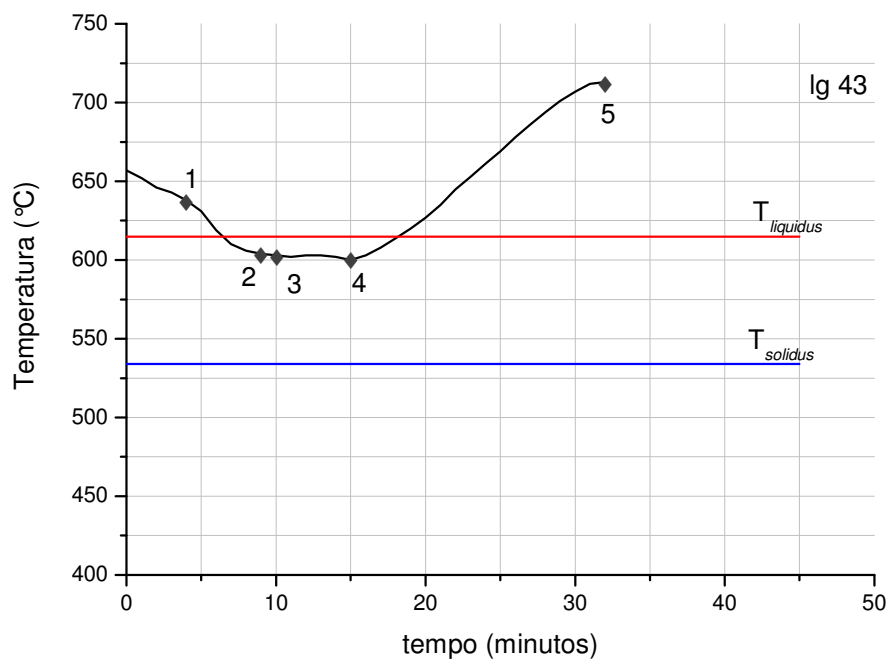


Figura 55 – Curva de processamento do lingote 5.

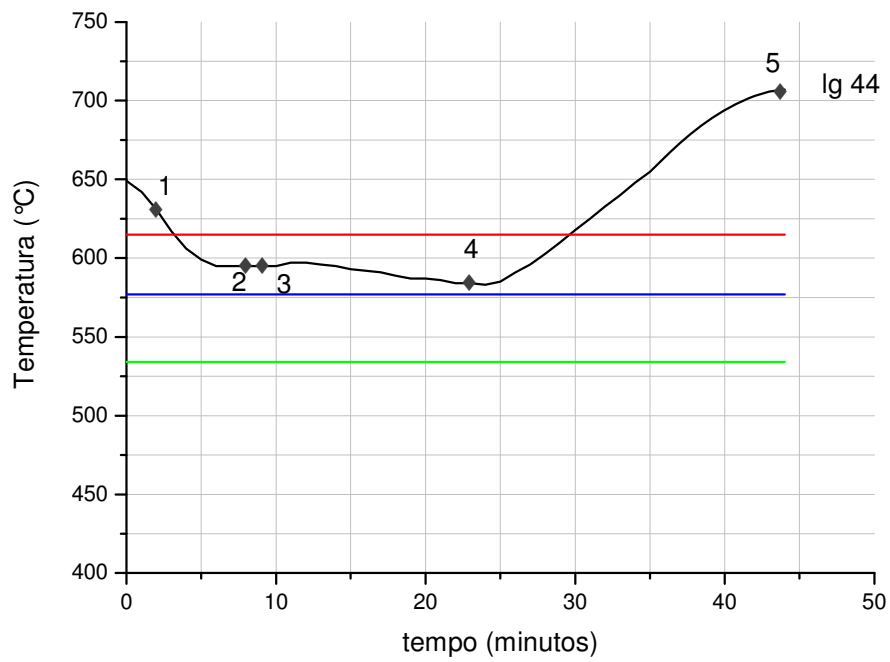


Figura 56 – Curva de processamento do lingote 6.

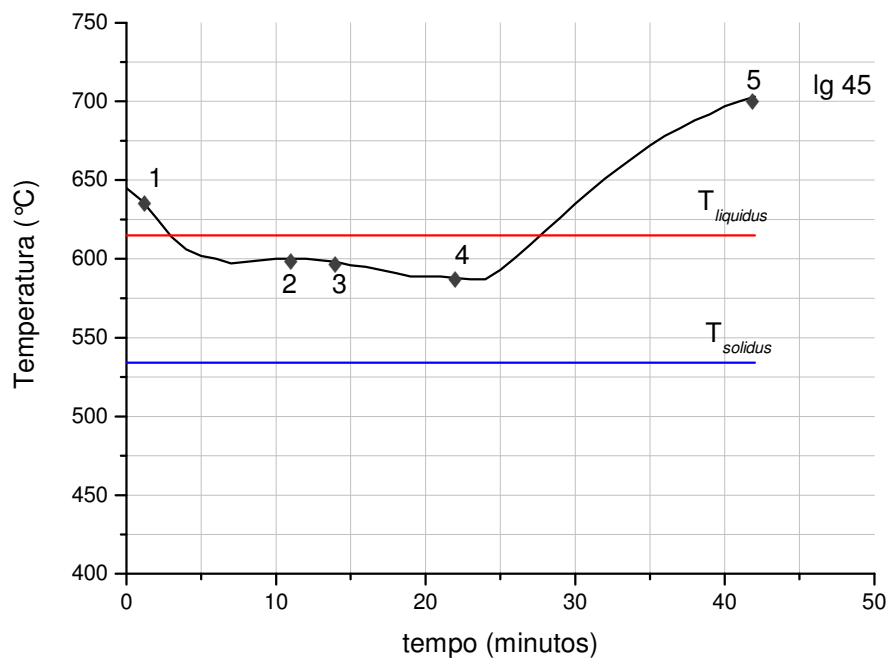


Figura 57 – Curva de processamento do lingote 7.

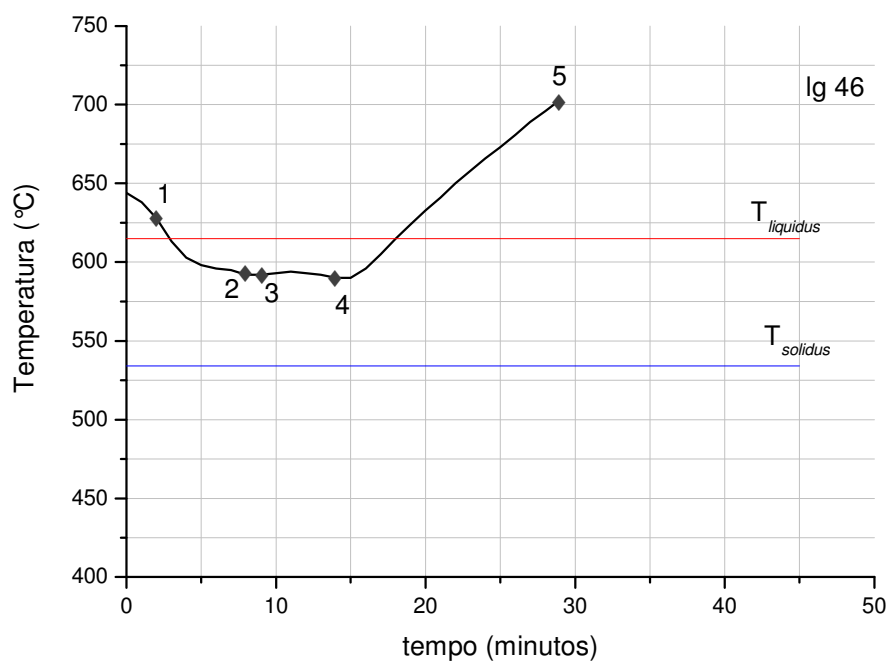


Figura 58 – Curva de processamento do lingote 8.

## APÊNDICE B - Idéias básicas em experimentos fatoriais\*

### B1 Introdução

Existem muitos experimentos nos quais os resultados podem ser interpretados intuitivamente, sem auxílio de análise estatística. São casos em que está envolvida a comparação direta ou a réplica do experimento. Uma comparação direta de resultados significa que fatores causadores de interferência no experimento foram de alguma forma eliminados, e a réplica implica no aumento da credibilidade, mostrando que o resultado não foi obra do acaso. Por outro lado, como consequência de um projeto experimental ineficiente, muitos experimentos terminam por mostrar resultados pouco claros, mesmo usando uma laboriosa análise estatística.

O projeto estatístico de experimento é o plano para a manipulação de um conjunto de variáveis independentes (fatores) objeto do estudo. Como todo projeto experimental envolve a operação de equipamentos e dispositivos, quanto mais difícil e caro for essa experimentação, maior o ganho em eficiência que o projeto deve oferecer. Nesse contexto, eficiência significa mais informações com menos ensaios.

Há diversos tipos de projetos de experimentos como: “um fator por vez”, comparações emparelhadas, quadrado latino, quadrado greco-latino, Taguchi, projetos fatoriais e muitos outros. O projeto “um fator por vez” é classificado como pobre, fornecendo pouca informação, de qualidade duvidosa, com muita experimentação. Um bom projeto de experimentos deve fornecer bastante informação, de boa qualidade, com menos experimentação.

De forma geral, os experimentos são executados para: (1) determinar o efeito de cada fator (variáveis independentes) dentro de um conjunto de fatores; (2) determinar a magnitude dos efeitos produzidos pela alteração dos níveis dos fatores; (3) desenvolver um modelo empírico e (4) desenvolver um modelo mecanicista. Os projetos de experimentos fatoriais são ferramentas eficientes para atingir os dois primeiros objetivos, muitas vezes são excelentes para atingir o objetivo (3) e indicam a estratégia correta para a construção de modelos mecanicista.

---

\* Adaptado de “ Statistics for Environmental Engineers”, Berthouex P.M., Brow L.C.

Os projetos fatoriais permitem que um grande número de variáveis seja investigado com um número relativamente pequeno de ensaios. A eficiência do projeto fatorial deriva da premissa de que as variáveis são independentes. Em termos matemáticos é dito que as variáveis são ortogonais. A consequência da ortogonalidade é que o efeito principal de cada fator e as interações entre os fatores pode ser estimado independentemente dos outros fatores.

O projeto do experimento tem dois aspectos, o projeto experimental e a análise estatística dos dados. Para analisar os dados, a organização do experimento deve permitir que dados corretos e confiáveis possam ser coletados e computados. O procedimento para o projeto geral do projeto experimental segue as seguintes etapas:

- 1- identificação e expressão do problema.
- 2- escolha dos fatores de estudo e determinação dos níveis de cada um.
- 3- escolha resposta ou respostas.
- 4- execução do experimento e obtenção da(s) resposta(s).
- 5- análise dos dados para investigar o efeito e interações dos fatores sobre a função resposta.
- 6- conclusões sobre o comportamento do sistema.

## **B2 Método: projeto fatorial completo**

As  $k$  variáveis independentes que podem influenciar a variável resposta a ser estimada são referidas como fatores. Um experimento com  $k$  fatores, em que para cada fator são atribuídos dois níveis de valores, é chamado *projeto fatorial em dois níveis*. Um projeto fatorial em dois níveis envolve a execução de  $2^k$  experimentos diferentes, que representam todas as combinações possíveis de  $k$  fatores em um nível baixo e em um nível alto. Também é conhecido como *projeto saturado ou cheio*. Os níveis alto e baixo são convenientemente denotados pelos sinais (+) e (-), ou +1 e -1. Os fatores podem ser contínuos (pressão, temperatura, concentração, etc) ou discretos (presença de aditivo, fornecedor de material, tipo de agitador, etc). A variável resposta (variável dependente) é designada por  $y$ .

### B3 Projeto experimental

Uma matriz, denominada matriz projeto, relaciona o conjunto de fatores em uma ordem padronizada. Um exemplo de matriz projeto, para um fatorial cheio, com  $k = 4$  fatores, é apresentado na Tabela 21, ou seja, um fatorial  $2^4$  que utiliza 16 experimentos para investigar quatro fatores.

A matriz projeto fornece a informação necessária para estabelecer as condições experimentais de cada ensaio. O ensaio de número 5, no fatorial  $2^4$ , por exemplo, deve ser executado com os fatores 1 e 2 no nível baixo (-), e os fatores 3 e 4 no nível alto (+). Se os ensaios não puderem ser realizados simultaneamente, devem ser conduzidos aleatoriamente, para se evitar a possibilidade de que mudanças em condições desconhecidas ou não controladas introduzam viés na variável resposta.

Tabela 21 – Matriz projeto para o fatorial completo  $2^4$

Número do Ensaio	Fator			
	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-
9	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+



## **B4 Análise de dados**

A análise estatística consiste na estimação dos efeitos e da significância dos fatores. O efeito principal de um fator mede a alteração média na variável resposta provocada pela alteração de um fator de seu valor mais baixo para o mais alto.

As interações medem a não-aditividade dos efeitos de dois ou mais fatores. Uma significativa interação entre dois fatores indica antagonismo ou sinergia ente eles, ou seja, seu efeito combinado não é a soma separada de suas contribuições. Também existem interações de três fatores, que usualmente são pequenas comparadas com as interações de dois fatores ou dos efeitos principais.

Os efeitos são estimados pela aplicação da matriz modelo, mostrada na Tabela 22. Essa matriz consiste de: um vetor coluna para o cálculo da média, uma coluna para cada efeito, uma coluna para os efeitos devido às interações, e uma coluna para os valores da resposta medida em cada ensaio (coluna  $y$ ). O número de colunas é igual ao número de ensaios. Os sinais são determinados pela matriz projeto.  $X_0$  é sempre um vetor de sinal (+). O vetor A tem os sinais associados com o fator A da matriz projeto, B associados com o fator B, etc. Estes vetores são usados na estimativa dos efeitos principais.

As interações são representadas na matriz modelo pelos produtos das colunas. Os elementos de AB são os produtos de A e B (por exemplo,  $(-1).(-1)=1$ ,  $(-1).(1)=-1$ , etc). Da mesma forma ABC é encontrado pela multiplicação dos elementos das colunas A, B e C. A ordem dos vetores na matriz modelo não é importante, entretanto a ordem apresentada aqui é convencional e mais conveniente.

Dos valores das dezesseis repostas obtidas pelos ensaios  $y_1, y_2, y_3, \dots, y_{16}$ , pode-se formar 16 quantidades estatisticamente independentes pela multiplicação do vetor  $y$  por cada um dos outros vetores. Esses valores são estatisticamente independentes pela razão de que os vetores colunas são ortogonais. A independência das estimativas dos efeitos é consequência do arranjo ortogonal do projeto do experimento.

Tabela 22 – Matriz modelo.

ensaio	X <sub>0</sub>	A	B	C	D	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABC	ABD	ACD	BCD	ABCD	y
1	+	-	-	-	-	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	Y <sub>1</sub>
2	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	Y <sub>2</sub>
3	+	-	+	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	-	+	-	Y <sub>3</sub>
4	+	+	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-	+	+	+	Y <sub>4</sub>
5	+	-	-	+	-	+	-	-	-	+	-	+	-	+	+	-	Y <sub>5</sub>
6	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	+	Y <sub>6</sub>
7	+	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	+	Y <sub>7</sub>
8	+	+	+	+	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	Y <sub>8</sub>
9	+	-	-	-	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	+	-	Y <sub>9</sub>
10	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	+	Y <sub>10</sub>
11	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	Y <sub>11</sub>
12	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	Y <sub>12</sub>
13	+	-	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	Y <sub>13</sub>
14	+	+	-	+	+	-	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	Y <sub>14</sub>
15	+	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+	-	Y <sub>15</sub>
16	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	Y <sub>16</sub>

### B5 Projetos fatoriais fracionados

Os projetos fatoriais são muito eficientes, mas o número de ensaios cresce exponencialmente com o número de fatores.

3 fatores em 2 níveis  $2^3 = 8$  ensaios;

4 fatores em 2 níveis  $2^4 = 16$  ensaios;

5 fatores em 2 níveis  $2^5 = 32$  ensaios;

6 fatores em 2 níveis  $2^6 = 64$  ensaios;

7 fatores em 2 níveis  $2^7 = 128$  ensaios; e

8 fatores em 2 níveis  $2^8 = 256$  ensaios;

Usualmente grandes quantidades de ensaios requerem orçamentos e tempos maiores para execução. Por outro lado, alguns fatores podem ser inativos e deseja-se abandoná-los em experimentos futuros; ou planeja-se usar diferentes conjuntos de fatores em experimentos complementares; ou pode ser necessário reproduzir alguns experimentos ou mesmo replicar todo o projeto para aumentar a precisão das estimativas. Essas razões tornam o fatorial fracionado atrativo em relação ao fatorial cheio. Ele fornece flexibilidade pela redução da quantidade de ensaios necessários em experimentos preliminares, fazendo uma triagem das variáveis e servindo como guia para a realização de projetos mais interessantes.

O termo fracionado significa que é feita uma fração ou parte do projeto fatorial cheio. Pode ser feita meia fração, um quarto de fração ou um oitavo de fração. Em uma meia fração, a metade dos ensaios de um fatorial cheio é executada, por exemplo,  $(1/2) 2^4 = (1/2) 16 = 8$  ensaios para investigar o efeito de quatro fatores. Naturalmente, alguma informação deverá ser sacrificada, mas notavelmente, a perda é pequena. A informação perdida está relacionada às interações.

### **B6 Método: projeto fatorial fracionado**

Um projeto fatorial fracionado é um arranjo experimental, no qual um fatorial cheio é acrescido de um ou mais fatores, sem aumentar os números de ensaios. São designados por  $2^{k-p}$ , onde  $k$  é o número de fatores que deveriam ser avaliados em um experimento fatorial completo de tamanho  $2^k$ , e  $p$  é o número de fatores adicionais a incluir. Por exemplo, quando um quarto fator é incorporado a um projeto  $2^3$  com oito ensaios, o resultado é um projeto fracionado  $2^{4-1}$ , também com oito ensaios.

Para projetar uma meia fração de um fatorial cheio  $2^4$ , é necessário selecionar quais entre os  $2^4=16$  ensaios deverão ser feitos. Em princípio os sinais dos vetores A, B e C estão determinados pela matriz modelo do fatorial cheio  $2^3$ . É necessário determinar o vetor relativo ao novo fator incorporado D. Para preservar o equilíbrio do projeto, deverá haver quatro ensaios no nível alto e quatro no nível baixo. O procedimento padrão é a escolha da interação dos três fatores ABC para estabelecer os níveis de D. Fazendo os níveis de D iguais aos de ABC, significa que não poderão ser estimados os efeitos separados de D e ABC, apenas o seu efeito combinado. Os efeitos individuais são confundidos. O significado do “confundimento” é que os efeitos estão emaranhados um no outro de tal forma que não podem ser separados, a não ser fazendo mais ensaios.

A matriz projeto para um projeto  $2^{4-1}$  está apresentado na Tabela 23. Os oito ensaios permitem a estimativa de oito efeitos, computados pelos produtos dos vetores da mesma forma que em fatorial cheio  $2^3$ . Os outros efeitos também são computados como em fatorial cheio, entretanto têm uma interpretação diferente.

Tabela 23 – Matriz de projeto para o fatorial fracionado  $2^{4-1}$ 

Número do Ensaio	Fator			
	A	B	C	D
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	+	+	-	-
5	-	-	+	-
6	+	-	+	-
7	-	+	+	-
8	+	+	+	-

A idéia de “confundimento” pode ser estendida às outras combinações, resultando na matriz modelo da Tabela 24. Os efeitos principais são confundidos com as interações de três fatores, ou seja:

**A + BCD, B + ACD, C + ABD, D + ABC,**  
e as interações de dois fatores são confundidas como:

**AB + CD, AC + BD, BC + AD.**

Tabela 24 – Matriz modelo para o projeto fatorial fracionado  $2^{4-1}$ 

Ensaio	Média	A+BCD	B+ACD	C+ABD	D=ABC	AB=CD	AC=BD	BC=AD	y
1	+	-	-	-	-	+	+	+	Y <sub>1</sub>
2	+	+	-	-	+	-	-	+	Y <sub>2</sub>
3	+	-	+	-	+	-	+	-	Y <sub>3</sub>
4	+	+	+	-	-	+	-	-	Y <sub>4</sub>
5	+	-	-	+	+	+	-	-	Y <sub>5</sub>
6	+	+	-	+	-	-	+	-	Y <sub>6</sub>
7	+	-	+	+	-	-	-	+	Y <sub>7</sub>
8	+	+	+	+	+	+	+	+	Y <sub>8</sub>

Essa é a perda para investigar quatro fatores com oito ensaios. A consequência desse “confundimento” intencional é que os efeitos principais dos fatores são viesados pelas interações de três fatores. Felizmente, as interações de três fatores são freqüentemente pequenas e podem ser negligenciadas.

## APÊNDICE C - Valores brutos de fração volumétrica

(com “outliers assinalados em vermelho”)

Tabela 25 - Valores brutos – lingote 1

Lingote 1 seção inferior		Lingote 1 seção média		Lingote 1 seção alta	
borda linfB	centro linfC	borda lmedB	centro lmedC	borda laltB	centro laltB
0,00	0,07	0,00	2,61	0,50	0,00
0,00	0,00	0,07	2,49	2,51	2,59
0,30	0,23	2,17	2,78	0,00	2,75
1,18	0,00	0,00	5,53	0,00	0,00
0,00	0,00	0,42	0,20	0,00	0,00
0,00	0,56	0,08	0,29	1,67	0,19
0,00	0,00	0,24	2,01	1,67	0,11
0,07	3,17	0,61	0,00	1,67	0,00
0,15	3,64	0,00	5,35	0,09	0,00
0,00	0,00	0,13	0,27	1,57	0,61
0,00	0,00	0,06	0,14	1,73	0,65
0,00	0,00	0,87	1,64	0,00	0,00
0,00	0,10	0,15	3,94	0,89	0,07
0,22	0,67	0,78	0,09	0,00	0,00
2,21	0,00	0,24	0,00	1,76	0,00
0,00	1,15	1,41	0,40	0,00	0,15
0,00	0,00	0,22	0,00	1,74	0,00
0,50	0,18	0,14	0,09	1,13	0,00
0,00	0,25	0,14	1,70	0,07	0,00
0,08	0,00	0,10	0,14	3,83	0,00
1,36	0,00	0,22	0,00	0,35	0,83
3,11	0,00	0,00	0,67	0,06	3,78
1,82	0,00	0,10	0,16	3,40	0,10
0,49	0,40	0,19	3,78	3,16	0,00
0,30	1,48	1,99	3,78	0,00	0,00
0,00	0,00	0,71	0,00	0,07	1,15
0,77	0,18	0,44	0,00	0,08	2,41
1,32	0,08	0,00	0,00	0,00	0,50
1,16	0,00	0,00	1,50	0,00	0,55
0,00	0,23	0,00	1,74	0,14	0,00
	0,00		0,00		2,13
	0,00		0,00		0,00
	0,00		0,63		0,09
	0,00		0,22		0,25
	0,00		0,00		0,59
	0,00		0,76		0,00
	0,00		0,73		4,52
	0,34		0,12		0,00
	1,46		0,08		0,08
	0,00		0,00		0,30
	0,00		1,04		0,00
	0,07		0,00		1,70
	0,00		0,14		0,00
	0,00		6,09		1,17
	0,06		2,52		0,00

Tabela 26 - Valores brutos – lingote 2

Lingote 2 seção inferior		Lingote 2 seção média		Lingote 2 seção alta	
borda 2infB	centro 2infC	borda 2medB	centro 2medC	borda 2altB	centro 2altB
1,30	0,00	10,46	4,00	0,08	0,00
0,00	0,00	5,81	5,81	0,21	0,11
0,53	0,06	10,05	10,53	0,23	0,12
0,59	0,00	9,49	5,31	0,30	0,13
2,66	3,71	8,38	1,90	0,33	0,39
1,73	0,00	5,32	2,40	0,50	0,59
0,40	0,00	3,75	3,37	0,98	0,65
9,75	0,00	2,37	1,53	1,50	0,71
7,13	8,18	6,31	5,60	2,79	1,28
5,65	2,01	1,10	11,05	3,07	1,31
13,08	5,00	2,77	24,57	3,23	1,33
3,96	2,41	6,37	1,29	3,80	1,83
0,00	0,00	13,64	1,19	3,87	2,62
3,00	12,92	4,68	14,08	4,38	3,34
4,61	0,63	6,09	12,65	5,66	3,57
0,78	0,00	4,23	11,49	6,00	3,72
0,18	1,91	0,99	14,69	6,10	4,11
4,77	0,00	0,00	5,70	6,19	4,21
2,64	0,70	2,06	26,51	6,88	4,28
3,03	3,92	0,00	1,28	7,14	4,43
11,04	1,47	0,98	6,63	7,17	5,15
1,70	3,56	1,30	0,36	7,38	5,16
6,30	0,00	3,28	14,48	7,62	5,23
6,61	0,00	5,23	14,88	8,70	5,26
2,59	0,00	5,05	3,73	9,25	5,63
4,93	0,19	7,66	5,10	9,89	5,89
1,04	0,00	4,62	21,86	9,92	6,02
1,84	0,18	8,46	4,88	10,26	6,18
6,69	2,28	2,34	3,73	10,72	7,63
6,30	0,00	7,16	3,73	17,60	7,70
	0,17		11,10		7,72
	0,00		8,88		7,75
	0,52		22,56		7,91
	0,08		2,02		7,93
	0,00		11,54		8,12
	4,63		2,60		8,14
	9,34		10,63		8,92
	0,00		7,57		8,93
	10,70		8,81		10,27
	3,07		8,46		10,28
	2,15		10,36		10,40
	2,81		3,05		12,22
	8,95		8,55		12,77
	0,00		0,00		13,60
	11,20		11,18		14,64

Tabela 27 - Valores brutos – lingote 3

Lingote 3 seção inferior		Lingote 3 seção média		Lingote 3 seção alta	
borda 3infB	centro 3infC	borda 3medB	centro 3medC	borda 3altB	centro 3altB
0,00	0,00	0,06	5,71	0,45	7,28
0,00	0,00	0,72	0,10	0,00	0,14
0,00	0,00	0,18	1,16	0,00	0,96
0,54	0,00	0,00	0,11	0,00	1,30
0,00	0,00	0,00	0,10	3,36	11,17
0,00	0,00	3,95	0,00	0,32	1,60
0,00	0,00	0,00	0,00	0,48	5,69
1,51	0,76	0,21	4,81	2,08	2,79
6,44	1,03	0,32	9,11	3,01	4,50
2,21	0,00	0,00	0,28	3,33	0,10
1,59	1,06	0,93	3,19	0,45	3,99
1,31	0,00	0,00	3,27	0,70	0,16
0,36	1,12	0,00	3,29	0,00	11,73
1,20	0,00	0,22	9,94	3,07	3,35
2,85	0,00	1,62	5,50	12,19	2,56
0,19	0,00	0,50	0,12	2,80	3,69
1,37	0,00	0,00	6,14	1,87	13,86
2,58	0,00	0,00	13,37	10,46	1,35
3,29	1,75	2,60	10,69	3,92	0,21
0,23	0,00	4,96	0,71	1,74	2,31
3,57	0,00	3,89	1,62	5,70	8,01
0,00	0,31	4,17	1,03	2,79	28,01
0,97	0,15	1,67	0,09	12,07	3,67
0,96	0,06	5,85	0,00	4,48	3,14
0,00	2,46	2,34	0,00	8,57	2,39
0,62	1,83	5,43	4,79	3,26	0,56
3,09	1,84	3,87	0,00	4,27	0,24
1,96	1,84	0,00	1,99	8,75	2,33
0,00	1,37	0,00	10,85	0,17	0,11
0,00	4,05	0,49	4,99	0,12	4,05
	0,75		0,00		4,74
	0,40		1,19		11,51
	0,40		8,24		10,26
	2,36		7,51		0,94
	1,71		2,35		2,02
	0,00		1,74		15,66
	0,12		10,29		6,23
	0,00		5,22		7,10
	0,29		0,00		6,79
	1,99		2,60		9,31
	4,93		3,72		0,36
	0,00		2,77		18,46
	0,00		1,03		9,82
	0,00		6,64		0,38
	0,07		0,00		5,33

Tabela 28 - Valores brutos – lingote 4

Lingote 4 seção inferior		Lingote 4 seção média		Lingote 4 seção alta	
borda 4infB	centro 4infC	borda 4medB	centro 4medC	borda 4altB	centro 4altB
0,00	1,23	3,03	0,21	2,92	0,97
0,49	0,06	0,06	0,94	5,68	0,69
2,25	2,44	7,26	8,73	1,65	1,52
1,29	0,08	2,80	0,55	0,59	1,57
0,53	0,59	0,63	0,32	0,78	0,53
0,00	0,16	2,02	8,28	0,12	0,66
0,74	1,65	0,35	7,43	0,00	6,91
0,00	0,20	1,75	3,32	0,00	0,35
3,87	0,00	2,02	2,48	5,30	1,76
2,93	0,49	2,20	0,10	3,07	0,07
0,81	0,00	0,00	0,58	0,98	3,97
0,82	0,52	0,60	6,15	0,25	8,11
0,19	0,96	0,52	5,80	3,80	3,72
4,89	0,35	2,62	5,25	5,50	4,95
1,18	0,57	3,35	9,35	3,91	16,10
0,75	0,00	1,55	1,30	7,83	4,50
3,87	1,55	1,45	4,90	2,78	2,52
0,00	10,78	0,92	0,26	1,92	3,11
2,92	0,57	6,83	2,70	4,12	0,00
0,29	1,72	0,09	0,40	3,30	4,90
0,82	1,72	3,77	3,21	4,42	10,63
2,20	4,58	0,95	5,21	1,19	10,43
1,12	4,16	0,00	7,92	1,31	6,71
4,57	0,70	5,86	1,75	2,44	0,00
3,02	1,72	3,25	5,32	1,56	0,00
2,24	0,71	1,61	1,08	0,15	1,78
1,03	0,29	1,09	5,13	0,48	2,20
0,00	3,72	0,34	0,10	1,62	2,52
4,14	0,00	1,35	6,90	3,50	0,89
1,26	0,09	0,57	11,54	1,31	7,91
	1,08		6,47		10,44
	0,18		11,88		5,99
	0,18		0,07		3,80
	0,36		0,68		2,11
	1,31		8,96		2,14
	0,46		15,87		7,52
	0,00		3,21		4,78
	5,64		1,96		0,00
	5,58		11,22		0,95
	0,00		1,55		5,97
	0,00		0,54		7,36
	0,00		3,60		1,33
	0,22		0,12		0,82
	0,00		14,61		8,40
	1,36		0,00		6,26



Tabela 29 - Valores brutos – lingote 5

Lingote 5 seção inferior		Lingote 5 seção média		Lingote 5 seção alta	
borda 5infB	centro 5infC	borda 5medB	centro 5medC	borda 5altB	centro 5altB
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17
0,00	2,19	0,00	0,00	2,15	0,00
0,39	0,07	0,00	0,00	1,18	0,91
0,00	0,00	0,98	0,00	4,01	0,00
0,00	1,04	0,31	0,00	5,04	0,13
0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00
0,10	0,07	0,29	0,00	0,00	0,07
0,00	0,08	0,00	0,19	0,00	0,29
0,00	0,24	0,00	0,82	0,00	0,00
0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39
0,07	0,20	0,00	0,00	0,00	0,07
0,13	0,00	0,00	3,62	0,00	0,00
0,16	1,95	0,00	0,00	1,44	0,00
0,09	0,00	0,00	0,07	0,11	0,00
0,00	1,95	1,00	0,15	0,28	1,63
0,00	0,15	1,62	1,66	0,61	0,07
0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,97
0,44	0,00	0,00	1,85	0,00	0,00
0,00	0,30	0,00	6,46	0,00	0,10
0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	2,81
0,21	0,00	0,79	0,78	0,00	0,00
0,00	0,00	0,88	0,00	0,00	0,09
0,00	0,00	0,00	4,67	0,00	0,10
0,00	0,13	0,00	0,06	0,00	0,32
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,00	0,00	0,00	1,22	0,00	0,51
0,93	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00
0,00	0,00	1,79	0,35	0,00	0,10
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
	0,00		1,22		0,00
	2,14		0,00		0,59
	0,00		0,00		1,35
	2,61		0,00		0,39
	0,93		0,00		0,84
	0,00		0,00		0,00
	1,59		0,00		0,06
	0,00		0,00		0,00
	0,49		1,08		2,25
	1,21		1,69		2,05
	0,09		6,54		2,61
	0,00		0,00		0,58
	0,17		0,07		0,07
	0,00		0,00		1,90
	0,00		0,00		4,35

Tabela 30- Valores brutos – lingote 6

Lingote 6 seção inferior		Lingote 6 seção média		Lingote 6 seção alta	
borda 6infB	centro 6nfC	borda 6medB	centro 6medC	borda 6altB	centro 6altB
0,00	0,00	0,00	8,37	0,07	2,49
0,42	0,65	0,92	3,24	0,00	1,78
0,79	0,00	0,00	4,69	0,19	1,02
0,79	0,50	2,93	0,00	0,00	2,73
0,79	1,40	3,37	1,64	0,00	0,23
4,59	0,00	0,46	1,57	0,00	2,85
0,00	0,18	1,53	5,14	1,11	3,52
3,28	0,65	1,36	4,29	0,00	2,05
2,82	0,00	1,94	2,11	0,00	0,61
0,78	0,37	0,50	1,76	0,10	0,65
0,00	1,05	8,13	0,00	0,00	0,00
0,90	0,34	0,00	0,00	0,19	0,00
1,24	0,00	2,33	0,00	0,00	0,00
1,24	0,42	5,14	1,60	0,00	0,00
1,44	0,48	1,27	3,26	0,00	2,04
0,35	0,62	4,79	1,73	0,00	0,15
1,37	2,06	4,56	4,44	0,00	0,08
2,54	0,00	0,41	2,66	0,27	7,80
0,71	1,08	0,83	0,46	0,61	0,00
0,32	9,31	1,80	10,98	0,13	0,00
0,00	0,43	2,42	5,91	2,93	1,20
0,78	1,61	2,11	4,49	2,50	2,20
0,11	6,82	4,33	0,00	1,14	3,59
0,00	9,89	2,89	1,49	0,44	6,67
0,17	13,42	4,82	3,20	0,61	0,29
0,17	8,91	0,43	4,94	4,06	4,74
0,00	0,33	2,00	8,79	0,27	0,00
0,33	0,00	2,02	8,22	0,00	0,61
0,11	0,00	1,03	0,00	0,00	0,00
0,11	3,06	5,59	6,04	0,00	8,09
	5,43		6,04		4,81
	6,05		6,44		7,38
	0,61		0,34		0,00
	2,62		0,62		0,37
	0,09		8,92		0,09
	0,54		5,67		1,00
	6,15		4,75		2,41
	1,28		5,07		1,38
	0,38		0,00		7,79
	3,22		0,98		0,00
	0,00		4,19		10,37
	0,00		0,00		0,00
	0,18		6,85		1,02
	0,18		0,00		0,23
	0		2,92		0,37

Tabela 31 - Valores brutos – lingote 7

Lingote 7 seção inferior		Lingote 7 seção média		Lingote 7 seção alta	
borda 7infB	centro 7infC	borda 7medB	centro 7medC	borda 7altB	centro 7altB
3,22	0,26	2,19	8,42	2,49	0,00
1,62	0,83	2,64	4,05	1,07	4,03
0,41	0,18	1,09	1,14	0,76	1,04
0,08	0,15	2,47	0,37	1,27	1,34
1,80	0,12	0,55	0,68	1,10	0,92
3,59	0,21	0,00	6,44	0,80	6,16
1,23	2,27	0,93	2,93	2,94	4,50
0,44	0,59	2,94	2,47	0,00	0,59
2,22	1,39	7,57	0,00	2,13	7,22
3,43	2,45	1,98	2,03	0,38	1,52
1,60	0,06	1,97	0,86	0,59	8,49
1,80	0,18	1,71	0,20	0,84	2,78
1,70	0,50	4,56	0,00	3,02	3,59
2,19	3,10	2,54	3,61	3,25	4,31
2,12	0,44	2,06	5,21	2,17	4,31
3,15	1,63	1,53	2,02	4,16	4,33
2,60	0,00	2,61	4,46	0,82	1,28
1,46	0,67	2,88	1,11	5,14	3,08
0,31	2,34	4,08	1,74	0,84	6,01
0,00	0,46	1,67	2,40	4,24	1,12
0,00	5,24	2,21	12,87	1,29	6,66
1,64	5,23	0,47	3,16	0,00	0,00
0,00	0,87	0,77	3,64	1,90	4,86
0,18	3,68	2,53	6,21	4,44	3,28
0,00	5,62	2,94	1,70	1,85	0,97
0,00	3,49	0,54	2,22	1,93	2,25
4,81	2,03	4,90	6,27	1,12	7,36
2,52	4,89	0,92	1,53	3,54	0,89
0,69	1,86	0,00	6,94	0,77	0,95
0,88	1,47	2,79	12,42	1,23	0,00
	4,80		0,97		7,33
	0,07		11,08		4,40
	1,48		2,21		3,73
	3,33		1,21		1,21
	0,26		2,40		2,07
	2,35		6,01		1,08
	0,58		1,44		4,15
	0,07		0,54		6,77
	0,12		0,00		9,56
	0,47		2,04		0,08
	0,00		5,05		2,69
	5,09		2,44		5,44
	5,76		4,86		2,09
	0,32		5,44		1,41
	6,18		2,57		0,87

Tabela 32 - Valores brutos – lingote 8

Lingote 8 seção inferior		Lingote 8 seção média		Lingote 8 seção alta	
borda 8infB	centro 8infC	borda 8medB	centro 8medC	borda 8altB	centro 8altB
3,90	16,84	10,12	4,56	18,40	11,69
13,33	0,91	8,81	4,34	3,44	21,83
8,07	3,81	12,87	4,49	6,09	3,91
11,54	4,43	3,30	15,53	8,95	2,81
1,81	1,13	1,62	0,66	4,96	24,22
2,86	2,67	0,00	10,33	12,99	26,70
4,92	0,12	6,38	4,03	16,58	9,63
5,65	16,39	11,15	21,62	7,42	5,93
3,62	0,00	2,28	0,19	4,68	8,29
4,94	0,48	5,51	1,28	3,55	20,55
1,11	3,33	9,60	2,02	5,55	6,58
6,22	13,09	10,79	5,90	2,94	6,70
0,00	0,35	11,53	4,11	0,00	1,43
1,01	6,10	11,56	0,00	4,89	6,15
5,70	0,93	4,69	0,08	3,84	18,02
8,81	12,82	5,21	0,19	2,23	5,44
0,77	5,70	7,46	1,11	9,05	23,03
7,36	6,13	7,03	16,67	3,52	13,74
7,58	7,52	5,24	12,54	0,60	6,84
4,82	0,85	7,95	20,02	6,35	7,15
4,53	1,44	12,98	19,30	4,66	11,79
0,10	16,63	9,07	12,09	3,07	0,31
0,74	16,63	7,64	5,76	1,75	5,51
9,64	0,25	6,82	3,71	0,08	12,01
5,62	2,34	10,94	5,94	3,89	13,71
9,24	9,85	4,75	17,32	3,89	22,06
8,92	0,10	10,74	15,41	1,78	14,64
1,98	10,73	10,58	6,15	1,36	3,92
15,11	5,70	1,86	4,32	12,49	11,63
2,82	14,60	8,79	0,22	12,20	4,11
	10,48		11,06		22,04
	20,21		19,00		8,01
	18,13		9,50		6,17
	6,68		8,19		2,31
	10,86		3,31		7,26
	8,23		4,98		4,54
	3,73		4,27		7,42
	4,34		9,55		6,25
	3,54		15,00		3,36
	2,26		5,71		8,03
	8,83		8,54		6,85
	5,50		23,77		3,71
	11,44		4,42		15,02
	6,30		21,09		8,29
	17,71		20,29		12,74

## APÊNDICE D - Estatística descritiva das medidas de fração volumétrica

Tabela 33 – Descrição estatística das medidas amostrais de  $f_v$ 

	$\bar{f}_h$	s	mínimo	máximo	amplitude	N
1infB	0,50	0,79	0,00	3,11	3,11	30
1infC	0,32	0,76	0,00	3,64	3,64	45
1medB	0,38	0,56	0,00	2,17	2,17	30
1medC	1,19	1,67	0,00	6,09	6,09	45
1altB	0,94	1,15	0,00	3,83	3,83	30
1altC	0,61	1,08	0,00	4,52	4,52	45
2infB	3,83	3,40	0,00	13,08	13,08	30
2infC	2,28	3,50	0,00	12,92	12,92	45
2medB	5,00	3,40	0,00	13,64	13,64	30
2medC	8,26	6,54	0,00	26,51	26,51	45
2altB	5,39	4,16	0,08	17,60	17,52	30
2altC	5,52	3,97	0,00	14,64	14,64	45
3infB	1,23	1,50	0,00	6,44	6,44	30
3infC	0,73	1,13	0,00	4,93	4,93	45
3medB	1,47	1,92	0,00	5,85	5,85	30
3medC	3,47	3,70	0,00	13,37	13,37	45
3altB	3,35	3,63	0,00	12,19	12,19	30
3altC	5,34	5,73	0,10	28,01	27,91	45
4infB	1,61	1,51	0,00	4,89	4,89	30
4infC	1,29	2,06	0,00	10,78	10,78	45
4medB	1,96	1,93	0,00	7,26	7,26	30
4medC	4,40	4,24	0,00	15,87	15,87	45
4altB	2,42	2,00	0,00	7,83	7,83	30
4altC	3,95	3,66	0,00	16,10	16,10	45
5infB	0,14	0,28	0,00	1,17	1,17	30
5infC	0,39	0,73	0,00	2,61	2,61	45
5medB	0,26	0,50	0,00	1,79	1,79	30
5medC	0,72	1,58	0,00	6,54	6,54	45
5altB	0,50	1,21	0,00	5,04	5,04	30
5altC	0,57	0,96	0,00	4,35	4,35	45
6infB	0,87	1,11	0,00	4,59	4,59	30
6infC	2,01	3,22	0,00	13,42	13,42	45
6medB	2,33	1,99	0,00	8,13	8,13	30
6medC	3,42	2,95	0,00	10,98	10,98	45
6altB	0,49	0,98	0,00	4,06	4,06	30
6altC	2,06	2,72	0,00	10,37	10,37	45
7infB	1,52	1,29	0,00	4,81	4,81	30
7infC	1,85	1,94	0,00	6,18	6,18	45
7medB	2,20	1,59	0,00	7,57	7,57	30
7medC	3,45	3,15	0,00	12,87	12,87	45
7altB	1,87	1,39	0,00	5,14	5,14	30
7altC	3,26	2,54	0,00	9,56	9,56	45
8infB	5,42	3,94	0,00	15,11	15,11	30
8infC	7,11	5,97	0,00	20,21	20,21	45
8medB	7,58	3,54	0,00	12,98	12,98	30
8medC	8,63	7,04	0,00	23,77	23,77	45
8altB	5,71	4,70	0,00	18,40	18,40	30
8altC	10,05	6,79	0,31	26,70	26,39	45

## APÊNDICE E - Cálculos para o fatorial fracionado

Tabela 34 – Matriz modelo para o projeto fatorial fracionado  $2^{4-1}$

código	Lingote	A	B	C	D	AB	AC	BC	Fv
		+ BCD	+ ACD	+ ABD	= ABC	= CD	= BD	= AD	
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	0,66
ab	2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	5,07
ac	3	-1	1	-1	1	-1	1	-1	2,65
bc	4	1	1	-1	-1	1	-1	-1	2,66
ad	5	-1	-1	1	1	1	-1	-1	0,44
bd	6	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1,92
cd	7	-1	1	1	-1	-1	-1	1	2,40
abcd	8	1	1	1	1	1	1	1	7,52

Tabela 35 - Cálculo dos efeitos e da soma dos quadrados

	A	B	C	D	AB+CD	AC+BD	BC+AD
	-0,66	-0,66	-0,66	-0,66	0,66	0,66	0,66
	5,07	-5,07	-5,07	5,07	-5,07	-5,07	5,07
	-2,65	2,65	-2,65	2,65	-2,65	2,65	-2,65
	2,66	2,66	-2,66	-2,66	2,66	-2,66	-2,66
	-0,44	-0,44	0,44	0,44	0,44	-0,44	-0,44
	1,92	-1,92	1,92	-1,92	-1,92	1,92	-1,92
	-2,40	2,40	2,40	-2,40	-2,40	-2,40	2,40
	7,52	7,52	7,52	7,52	7,52	7,52	7,52
Soma da coluna	11,01	7,13	1,25	8,05	-0,75	2,17	7,99
Efeito	2,75	1,78	0,31	2,01	-0,19	0,54	2,00
Soma dos quadrados	15,15	6,36	0,19	8,09	0,07	0,59	7,98

Tabela 36 – Síntese dos resultados

Código do modelo	Estimativa do efeito	Soma dos quadrados
A	2,75	15,15
B	1,78	6,36
C	0,31	0,19
D	2,01	8,09
AB	-0,19	0,07
AC	0,54	0,59
BC	2,00	7,98

Tabela 37 – Cálculo dos resíduos

ensaio	código	A	B	D	AD	y (fv)	$\hat{y}$	e = y - $\hat{y}$
1	(1)	-1	-1	-1	1	0.66	0.65	0.01
2	ab	1	-1	1	1	5.51	5.41	0.10
3	ac	-1	1	1	-1	2.65	2.44	0.21
4	bc	1	1	-1	-1	2.66	3.18	-0.52
5	ad	-1	-1	1	-1	0.44	0.66	-0.22
6	bd	1	-1	-1	-1	1.92	1.40	0.52
7	cd	-1	1	-1	1	2.40	2.43	-0.03
8	abcd	1	1	1	1	7.52	7.19	0.33

