JUAN MARCELO ROJAS ARANGO

ANÁLISE TÉRMICA DE LIGAS Al-Si COM ADIÇÃO DE INOCULANTE

São Paulo

2009

JUAN MARCELO ROJAS ARANGO

ANÁLISE TÉRMICA DE LIGAS Al-Si COM ADIÇÃO DE INOCULANTE

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

São Paulo

2009

JUAN MARCELO ROJAS ARANGO

ANÁLISE TÉRMICA DE LIGAS Al-Si COM ADIÇÃO DE INOCULANTE

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

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano.

São Paulo

2009

FICHA CATALOGRÁFICA.

Arango, Juan Marcelo Rojas

Análise térmica de ligas Al-Si com adição de inoculante. São Paulo, 2009.

125p.

Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de materiais.

1.Análise térmica, 2.Alumínio, 3.Refino de grão.

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

DEDICATÓRIA

*Na memória de Carlos Augusto Rojas Arango “Caliche”.
Quem me ensinou que os sonhos se materializam com amor e trabalho duro.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor e orientador Marcelo de Aquino Martorano pela oportunidade, paciência e constante generosidade.

À minha família pelo amor e apoio infinito na realização deste trabalho.

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

Ao pessoal técnico do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais por seu apoio na realização dos diferentes trabalhos.

Ao Srs. Alexander Paiva e Sérgio Hallak, da Companhia Industrial Fluminense (CIF), por prontamente doarem os inoculantes durante a realização deste trabalho.

Ao Sr. José Carlos Barbosa, coordenador do laboratório de análises químicas do Laboratório Falcão Bauer pela agilidade na realização das análises químicas.

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

Aos meus amigos e colegas de pós-graduação, Diego Pineda, Eline Barreto, Pierre Caradec, Mário González Ramirez, Lorena Garcia, Dario Mesa, Olga Mesa, Diana Lopez, David Rocha, Flávio Gil Alves Paiva, Paulo Henrique Ogata, Abel Recco, Maria do Carmo Amorim, Ana Maria Arteaga, Rafael Maia, e muitos outros pela colaboração e ajuda na realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida e à FAPESP (Processo nº 03/08576-7) e CNPq (proc. 475451/04-0) pelo suporte financeiro.

RESUMO

As ligas Al-Si hipoeutéticas têm grande importância na indústria de fundição de peças devido às excelentes propriedades de fundição, como baixo ponto de fusão e alta fluidez. A análise térmica das curvas de resfriamento medidas durante a solidificação destas ligas pode ser utilizada para controlar a formação da macroestrutura de grãos. Esta análise envolve a determinação das temperaturas de início e final de solidificação, bem como a evolução da fração de sólido com o tempo a partir da chamada análise térmica de Fourier. Apesar desta técnica ter sido aplicada a diversas ligas comerciais, existem poucos dados referentes às ligas Al-Si binárias. Os dados são ainda mais escassos quando se deseja examinar o efeito do tratamento de inoculação do metal líquido para refino de grão. O objetivo do presente trabalho é investigar o efeito do tratamento de inoculação nas ligas binárias Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si através da análise térmica e metalográfica. Foram obtidos lingotes cilíndricos a partir do vazamento da liga Al-Si líquida com ou sem a adição de inoculante na forma da liga mãe Al-3%Ti-1%B, adicionada para se obter um teor nominal de 0,05%Ti. Curvas de resfriamento foram medidas a partir de termopares inseridos no interior da cavidade do molde, composto de areia de sílica ligada com resina fenólica. Os lingotes foram seccionados e as suas micro e macroestruturas examinadas por metalografia óptica. A análise térmica das curvas de taxa de resfriamento e a análise térmica de Fourier foram aplicadas para determinar os instantes de início e final de solidificação, a magnitude da recalescência, a evolução da fração de sólido com o tempo e a fração de sólido no momento da coesão dendrítica. Os resultados mostram que o inoculante, apesar de adicionado na mesma quantidade em todas as ligas, é mais efetivo em diminuir o tamanho de grão da liga Al-3%Si do que das ligas Al-7%Si e Al-11%Si. Esta perda de eficiência é chamada de envenenamento do inoculante pelo Si. A evolução da fração de sólido mostra que a fração de coesão diminui com o aumento do teor de Si, como observado por alguns autores. A adição do inoculante diminui a fração de sólido durante a solidificação, diminuindo também a fração de coesão. Este efeito contraria dados da literatura para o ponto de coesão medido através de métodos mecânicos.

ABSTRACT

The hypoeutectic Al-Si alloys are extremely important to the foundry industry owing to their excellent fluidity and castability. The thermal analysis of the cooling curves measured during solidification of these alloys can be used to control the formation of the grain macrostructure. This analysis consists of the determination of the temperatures at the beginning and end of solidification, as well as the calculation of the time evolution of the solid fraction by more elaborate techniques, such as, the Fourier thermal analysis. Although this technique has been applied to several aluminum commercial alloys, there are very few data about binary Al-Si alloys. Available data related to the effect of melt inoculation to decrease grain size are even scarcer. The objective of the present work is to study the effect of the inoculation treatment of the binary alloys Al-3%Si, Al-7%Si, and Al-11%Si by thermal analysis and metallography. Cylindrical ingots were cast by pouring Al-Si melts with or without the addition of inoculant in the form of Al-3%Ti-1%B to obtain 0,05%Ti. Cooling curves were measured by thermocouples located within the mold cavity, made of silica sand and phenolic resin. The ingots were sectioned and their micro and macrostructures examined by optical metallography. The simple thermal analysis and the Fourier analysis were used to determine the time of beginning and end of solidification, the size of the recalescence, the time evolution of solid fraction and the solid fraction at the dendrite coherency point. The results show that, although the same amount of inoculant is added to all melts, it is more effective to decrease the grain size of the Al-3%Si than that of the Al-7%Si and Al-11%Si alloys. This fading of efficiency is referred to as "poisoning" of the inoculant by Si. The evolution of solid fraction shows that the solid fraction at the coherency point decreases with an increase in the Si content, as observed by other authors. The addition of inoculant also causes a decrease in the solid fraction at dendrite coherency, which disagrees with some published coherency fraction obtained by mechanical methods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura: a) facetada; b) não facetada. (KURZ; FISHER, 1989).	5
Figura 2 - Variação da energia livre de um aglomerado esférico de sólido em função do raio do aglomerado (PEREPEZKO, 1998).	7
Figura 3 - Variação da taxa de nucleação em metais com o super-resfriamento ΔT , onde ΔT_C é o super-resfriamento crítico para a nucleação (GARCIA, 2001).	8
Figura 4 - Sistema de forças interfaciais existentes na nucleação heterogênea (PEREPEZKO, 1998).	9
Figura 5 - Variação do fator de forma ou $\Delta G_{Het}(r)/\Delta G_{Hom}(r)$ e tamanho relativo da calota esférica, h/r , como uma função do ângulo de contato, θ (PEREPEZKO, 1998).	11
Figura 6 - Macroestrutura de grãos em uma liga de alumínio: a) sem adição de inoculante; b) com adição de uma pequena quantidade de inoculante (Al-5%Ti-1%B) (COOPER et al., 2000).	13
Figura 7 - Desenho esquemático das diferentes morfologias dos cristais de $TiAl_3$ presentes nas ligas-mãe utilizadas para inoculação: (a) cristais em placas. (b) cristais como pétalas e (c) cristais em blocos (ARNBERG et al., 1982).	14
Figura 8 - Parte do diagrama Al-Ti (EASTON; STJOHN, 1999).	15
Figura 9 – Distribuição de partículas de TiB_2 : a) alumínio puro. b) alumínio puro com adição de 0,01%Ti (MOHANTY; GRUZLESKI, 1995).	18
Figura 10 - Histórico térmico da solidificação dendrítica equiaxial: a) curva de resfriamento; b) curva de fração de sólido; c) curvas da taxa de nucleação (I), velocidade de crescimento dos grãos (V) e número de grãos (N) (KURZ; FISHER, 1989).	21
Figura 11 - Curva de resfriamento da liga Al-6,5% Si (356) e a sua respectiva derivada (BARLOW; STEFANESCU, 1997). As siglas T_l , T_e e T_f representam as temperaturas do líquido, do eutético e de final da solidificação, respectivamente. ...	22
Figura 12 - Curvas de resfriamento típicas: (1) curva sem ocorrência de recalescência - liga refinada; (2) há recalescência - liga não refinada (CHARBONNIER, 1984).	23

Figura 13 - Variação do super-resfriamento aparente ($\Delta\theta$) e do período de recalescência (t_1) em função do tamanho de grão para ligas Al-Si hipoeutéticas (CHARBONNIER, 1984).	24
Figura 14- Definição da temperatura e tempo de início da solidificação nas curvas de resfriamento e na primeira derivada destas curvas: T_n e t_n são a temperatura e o instante de início de solidificação segundo Apelian et al., (APELIAN et al., 1984), Schetky et al., (SCHETKY et al., 1983), Bäckerdud et al. (BACKERUD et al., 1986a) e Charbonnier (CHARBONNIER, 1984); T_l é a temperatura <i>liquidus</i> segundo o Jernkontoret (JERNKONTORET., 1977) e John et al. (JOHN et al., 1993); T_l e t_o^* são a temperatura e o tempo de início de solidificação segundo John et al. (JOHN et al., 1993) e Bäckerdud et al. (BACKERUD et al., 1986a). Figura adaptada de Bäckerdud et al.(BACKERUD et al., 1986a).....	25
Figura 15 - Definição da temperatura (T_f) e instante (t_f) do final da solidificação nas curvas de resfriamento e na primeira derivada desta curva (BACKERUD et al., 1986a).	26
Figura 16 - Região do diagrama de fases Al-Si (XIANGFA et al., 2000).	35
Figura 17 – Molde com o sistema de termopares utilizado nos ensaios: (a) Representação gráfica da cavidade cilíndrica e base do molde, (b) Posição dos termopares na base do molde e (c) Cavidade cilíndrica e base contendo os termopares.	37
Figura 18 – Representação esquemática do molde e termopares.	38
Figura 19 - Fotografia da montagem experimental utilizada para a obtenção das amostras: (a) molde de areia; (b) sistema de aquisição de dados.	39
Figura 20 – Desenho esquemático do sistema de solidificação completo.	39
Figura 21 - Segmentos da curva de resfriamento originais e filtradas segundo os filtros de média-móvel (M-M), Savitzky-Golay (S-G) e transformada rápida de Fourier (FFT). Os seguintes trechos da curva estão mostrados: (a) Recalescência na formação da fase primária; (b) Crescimento da fase primária; (c) Recalescência na formação do eutético; (d) Crescimento do eutético.	41
Figura 22 - Comparação dos três filtros utilizados para suavizar a derivada em 20 pontos.	42
Figura 23 – (a) Lingote de Al3%Si obtido experimentalmente; (b) diagrama dos cortes utilizados para obtenção das três amostras.	47

Figura 24 – Fotomicrografias obtidas em microscópio óptico dos lingotes sem adição de inoculante: (a) Al-3%Si; (b) Al-7%Si; (c) Al-11%Si. Ataque: HF 2% volume.	49
Figura 25 – Corte transversal do lingote com os termopares dispostos radialmente no interior e suas respectivas coordenadas radiais.....	52
Figura 26 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 3% Si sem adição de inoculante.....	53
Figura 27 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 3% Si com adição de inoculante.....	53
Figura 28 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 7% Si sem adição de inoculante.....	54
Figura 29 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 7% Si com adição de inoculante.....	54
Figura 30 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 11% Si sem adição de inoculante.....	55
Figura 31- Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 11% Si com adição de inoculante.....	55
Figura 32- Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al3%Si sem inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.....	56
Figura 33 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al3%Si com inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.....	56
Figura 34 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al7%Si sem inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.....	57
Figura 35 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al7%Si com inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.....	58
Figura 36 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al11%Si sem inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.....	58
Figura 37 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al11%Si com inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.....	58

Figura 38 - (a) Curvas de resfriamento (T_c) e de taxa de resfriamento (dT/dt) da liga Al-3%Si sem inoculante. (b) Aumento do trecho inicial das curvas mostrando a determinação da temperatura de início da solidificação ($T_s=649,44^\circ\text{C}$). (c) Aumento do trecho final das curvas mostrando a determinação da temperatura de final da solidificação ($T_f=561,46^\circ\text{C}$).....	60
Figura 39 - (a) Curvas de resfriamento (T_w) e de taxa de resfriamento (dT/dt) da liga Al-3%Si sem inoculante. (b) Aumento do trecho inicial das curvas mostrando a determinação da temperatura de início da solidificação ($T_s=645,17^\circ\text{C}$). (c) Aumento do trecho final das curvas mostrando a determinação da temperatura de final da solidificação ($T_f=560,67^\circ\text{C}$).....	61
Figura 40 – Curvas de resfriamento ampliadas no trecho de início de final de solidificação para a liga Al-3%Si com adição de inoculante: (a) início ($T_s=647,05^\circ\text{C}$) e (b) final de solidificação ($T_f=568,55^\circ\text{C}$).....	62
Figura 41 - Curvas de resfriamento ampliadas no trecho de início de final de solidificação para as ligas Al-7%Si: (a) início ($T_s=614,77^\circ\text{C}$) e (b) final de solidificação ($T_f=544,94^\circ\text{C}$) para a liga sem inoculante; (c) início ($T_s=616,44^\circ\text{C}$) e (d) final de solidificação ($T_f=559,80^\circ\text{C}$) para a liga com inoculante.	62
Figura 42 - Curvas de resfriamento ampliadas no trecho de início de final de solidificação para as ligas Al-11%Si: (a) início ($T_s=586,75^\circ\text{C}$) e (b) final de solidificação ($T_f=559,83^\circ\text{C}$) para a liga sem inoculante; (c) início ($T_s=586,757^\circ\text{C}$) e (d) final de solidificação ($T_f=562,58^\circ\text{C}$) para a liga com inoculante.	63
Figura 43 - Curva de resfriamento T_c da liga Al-3%Si sem inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento.	64
Figura 44 - Curva de resfriamento T_c da liga Al-3%Si com inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento.	64
Figura 45 - Curva de resfriamento T_c da liga Al-7%Si sem inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento	65
Figura 46- Curva de resfriamento T_c da liga Al-7%Si com inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento	65
Figura 47 - Curva de resfriamento T_c da liga Al-11%Si sem inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento	66
Figura 48 - Curva de resfriamento T_c da liga Al-11%Si com inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento	66

Figura 49 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para uma liga Al-3%Si sem inoculante. A temperatura <i>liquidus</i> (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas.	68
Figura 50 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-3%Si com inoculante. A temperatura <i>liquidus</i> (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas	69
Figura 51 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-7%Si sem inoculante. A temperatura <i>liquidus</i> (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas	69
Figura 52 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-7%Si com inoculante. A temperatura <i>liquidus</i> (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas	70
Figura 53 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-11%Si. A temperatura <i>liquidus</i> (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas.	70
Figura 54 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-11%Si com inoculante. A temperatura <i>liquidus</i> (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas.	71
Figura 55 – Fração de sólido em função do tempo obtida pela análise térmica de Fourier utilizando a curva de resfriamento medida pelo termopar localizado no centro (T_c) e localizado ao meio-raio (T_m) ou na parede (T_w). A curva obtida quando se subtrai um grau Celsius da temperatura da parede (T_w-1) também está mostrada..	73
Figura 56 – Taxa de resfriamento e linha base (Z_f) calculadas para cada experimento realizado no presente trabalho: (a) Al-3%Si sem inoculante; (b) Al-3%Si com inoculante; (c) Al-7%Si sem inoculante; (d) Al-7%Si com inoculante; (e) Al-11%Si sem inoculante; (f) Al-11%Si com inoculante.	77
Figura 57- Curvas de resfriamento e fração de sólido calculada através da análise de Fourier para a liga Al-3%Si com e sem inoculante.	79
Figura 58 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-3%Si: (a) sem inoculante; (b) com inoculante.....	80
Figura 59- Curvas de resfriamento e fração de sólido calculada através da análise de Fourier para a liga Al-7%Si com e sem inoculante.....	81
Figura 60 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-7%Si: (a) sem inoculante; (b) com inoculante.....	81
Figura 61- Curvas de resfriamento e fração de sólido calculada através da análise de Fourier para a liga Al-11%Si com e sem inoculante.....	82
Figura 62 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-11%Si: (a) sem inoculante; (b) com inoculante.....	82

Figura 63 – Fração de sólido obtida por o modelo lineal, regra das alavancas e o modelo de Schiel.....	83
Figura 64 – Curvas de evolução no tempo para a liga nominal Al-3%Si nos ensaios (a) sem adição e (b) com adição de inoculante: temperatura medida próximo ao centro (T_c) e à parede (T_w) do lingote; taxa de resfriamento próximo ao centro do lingote (dT/dt); fração de sólido (f_s) e diferença entre as temperaturas (ΔT) dos termopares na parede e no centro.	85
Figura 65 - Curvas de evolução no tempo para a liga nominal Al-7%Si nos ensaios (a) sem adição e (b) com adição de inoculante: temperatura medida próximo ao centro (T_c) e à parede (T_w) do lingote; taxa de resfriamento próximo ao centro do lingote (dT/dt); fração de sólido (f_s) e diferença entre as temperaturas (ΔT) dos termopares na parede e no centro.	86
Figura 66 - Curvas de evolução no tempo para a liga nominal Al-11%Si nos ensaios (a) sem adição e (b) com adição de inoculante: temperatura medida próximo ao centro (T_c) e à parede (T_w) do lingote; taxa de resfriamento próximo ao centro do lingote (dT/dt); fração de sólido (f_s) e diferença entre as temperaturas (ΔT) dos termopares na parede e no centro.	87
Figura 67 - Imagem da seção transversal das amostras da liga Al-3%Si (a) sem inoculante e (b) com inoculante 0,072%Ti. Ataque Keller concentrado.	91
Figura 68 - Imagem da seção transversal das amostras da liga Al-7%Si (a) sem inoculante e (b) com inoculante 0,048%Ti. Ataque Keller concentrado.	92
Figura 69 - Imagem da seção transversal das amostras da liga Al-11%Si (a) sem inoculante e (b) com inoculante 0,055%Ti. Ataque Keller concentrado.	93
Figura 70 – Fotomicrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da liga-mãe inoculante mostrando dois tipos de partículas, a saber, Al_3Ti e TiB_2 , numa matriz de alumínio.....	94
Figura 71 - Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) na posição assinalada com (x) na Figura 70.	95
Figura 72 – Fotomicrografia da liga mãe inoculante em microscópio eletrônico de varredura MEV do inoculante Al_3TiB . Ataque: 9g NaOH; 100ml água destilada; tempo de ataque 2 min.....	95
Figura 73 – Resultado da correção da curva de resfriamento.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de super-resfriamento máximos em metais líquidos e energias interfaciais obtidos experimentalmente (GARCIA, 2001).	9
Tabela 2 - Correspondência entre os parâmetros de rede, estrutura cristalina e o efeito inoculante de alguns compostos analisados para inocular alumínio.	12
Tabela 3 - Capacidade de segregação de alguns elementos de soluto no alumínio (EASTON; STJOHN, 1999; 2001).	19
Tabela 4 - Resumo dos eventos térmicos durante a solidificação associados às curvas de resfriamento e à sua primeira derivada.	27
Tabela 5 – Composição química (% peso) fornecida pelos fabricantes do alumínio comercialmente puro (Al-CP), do silício grau metalúrgico (Si-GM) e do inoculante Al-3Ti-B utilizado nos experimentos.	35
Tabela 6 – Detalhes da fabricação das duas partes do molde.	36
Tabela 7- Procedimentos metalográficos e parâmetros para a obtenção do tamanho médio de grão.	48
Tabela 8 - Resultados das análises químicas realizadas por espectroscopia de emissão óptica dos lingotes obtidos nos experimentos.	50
Tabela 9 - Resultado da medição das posições dos termopares.	51
Tabela 10 - Propriedade termofísicas adotadas para as ligas AlCP; Al-3%Si; Al-7%Si e Al-11%Si: T_l é a temperatura liquidus e T_e é a temperatura do eutético (GANDIN, 2000).	72
Tabela 11– Difusividade térmica no líquido (α_l), no sólido (α_s) e calor latente de fusão (L_f) calculados através da análise térmica de Fourier aplicada aos termopares do centro e ao meio-raio (T_c-T_m) e aos termopares do centro e da parede (T_c-T_w). O erro (E) em relação aos valores destes mesmos parâmetros disponíveis na literatura também está indicado.	75
Tabela 12- Difusividade térmica no líquido (α_l), no sólido (α_s) e calor latente de fusão (L_f) calculados através da análise térmica de Fourier aplicada aos termopares do centro e ao meio-raio (T_c-T_m) e aos termopares do centro e da parede (T_c-T_w). O erro (E) em relação aos valores destes mesmos parâmetros disponíveis na literatura também está indicado.	76

Tabela 13 – Difusividade térmica no líquido (α_l), no sólido (α_s) e calor latente de fusão (L_f) calculados através da análise térmica de Fourier aplicada aos termopares do centro e ao meio-raio (T_c-T_m) e aos termopares do centro e da parede (T_c-T_w). O erro (E) em relação aos valores destes mesmos parâmetros disponíveis na literatura também está indicado.	76
Tabela 14 – Fração volumétrica de eutético medida (V_v), indicando o intervalo para 95% de confiança, comparada às frações calculadas pela análise térmica de Fourier (V_v Fourier), pelo modelo de Scheil (V_v Scheil) e da regra das alavancas (V_v RA). Os teores de Si medidos por espectroscopia de emissão óptica também estão indicados.	79
Tabela 15 – Parâmetros obtidos no momento da coesão dendrítica a partir da análise térmica: instante de tempo da coesão (t_{CD}); temperatura do termopar próximo ao centro do lingote (T_{CD}) e fração de sólido (f_{sCD}) no momento da coesão.....	88
Tabela 16 - Tamanho de grão medido (TG) e desvio padrão de medida para todos os lingotes obtidos no presente trabalho. O número de campos (N) medidos também está indicado.	90

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área (m^2)
A_{SL}	Área da interface sólido – líquido (m^2)
a	Espaçamento entre dois átomos do líquido (m)
a_S	Parâmetro de rede cristalina do núcleo sólido (Å)
a_T	Parâmetro de rede cristalina do substrato inoculante (Å)
C_l	Composição do líquido, (%peso)
C_p	Calor específico do metal, (J/kg.K)
C_S	Composição do sólido, (%peso)
C_{pl}	Calor específico do metal líquido, (J/kg.K)
C_{ps}	Calor específico do metal sólido, (J/kg.K)
D_L	Coefficiente de difusão no líquido, (m^2/s)
E	Potencial elétrico, (mV)
E_r	Potencial elétrico de referência, (mV)
F_{corte}	Frequência de corte, (Hz)
f_s	Fração de sólido
$f(\theta)$	Fator de forma para a nucleação heterogênea
G_L	Energia livre por unidade de volume da fase líquida, (J/m^3)
G_S	Energia livre por unidade de volume da fase sólida, (J/m^3)
GRF	Fator de restrição de crescimento, (K)
h	Coefficiente de transferência de calor, ($W/m^2.K$)
I	Taxa de nucleação, ($mol/m^3.s$)
L_f	Calor latente de solidificação por unidade de volume, (J/m^3)
k	Coefficiente de partição de soluto
k	Condutividade térmica, ($W/m.K$)
k	Constante de Boltzmann, (J/K)
k_l	Condutividade térmica do líquido, ($W/m.K$)
k_s	Condutividade térmica do sólido, ($W/m.K$)
m	Inclinação da linha de líquido, (K/%peso)
N	Número de grãos
n	Numero de dados

R_c, R_m, R_w	Coordenadas radiais dos termopares, (m)
r	Raio do embrião esférico, (m)
r^*	Raio crítico do embrião esférico, (m)
T	Temperatura, (°C)
T_c, T_m, T_w	Temperaturas medidas pelos termopares, (°C)
T_e	Temperatura do eutético, (°C)
T_f	Temperatura de final de solidificação, (°C)
T_f	Temperatura de fusão, (°C)
T_l	Temperatura <i>liquidus</i> , (°C)
T_∞	Temperatura ambiente, (°C)
t	Tempo, (s)
t_1	Período de tempo de super-resfriamento, (s)
V	Volume, (m ³)
V	Velocidade de crescimento de grão, (m/s)
V_S	Volume do aglomerado sólido (m ³)
Z_F	Linha zero da análise de Fourier, (K/s)
Z_N	Linha zero da análise Newtoniana, (K/s)
α	Difusividade térmica, (m ² /s)
ΔG	Variação da energia livre do embrião esférico, (J)
ΔG_{Het}	Variação da energia livre na nucleação heterogênea, (J)
ΔG_{Hom}	Variação da energia livre na nucleação homogênea, (J)
ΔG_v	Diferença de energia livre entre as fases sólida e líquida, (J/m ³)
σ_{LT}	Energia de interface líquido/substrato por unidade de área, (J/m ²)
σ_{SL}	Energia de interface sólido/líquido por unidade de área, (J/m ²)
σ_{ST}	Energia de interface sólido/substrato por unidade de área, (J/m ²)
ΔE	Diferencia de potencial elétrico, (mV)
ΔT	Super-resfriamento, (°C)
ΔT	Diferença de temperatura entre a parede e o centro do lingote, (°C)
ΔT_c	Super-resfriamento crítico, (°C)
δ	Parâmetro de rede do substrato inoculante ou núcleo sólido, (Å)
θ	Ângulo de molhamento do substrato pelo embrião
ρ	Densidade, (kg/m ³)
ρ_l	Densidade do metal líquido, (kg/m ³)

ρ_s	Densidade do metal sólido, (kg/m ³)
$\overline{\rho C_p}$	Calor específico volumétrico, (J/m ³ .K)

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVO.....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	5
3.1	TEORIA DA NUCLEAÇÃO.	5
3.1.1	<i>Nucleação homogênea.....</i>	<i>6</i>
3.1.2	<i>Nucleação Heterogênea.....</i>	<i>9</i>
3.2	PROCESSO DE INOCULAÇÃO DE METAIS LÍQUIDOS	11
3.3	REFINO DE GRÃO EM LIGAS DE ALUMÍNIO	13
3.3.1	<i>Teoria do Diagrama de Fases.....</i>	<i>15</i>
3.3.2	<i>Teoria dos Carbonetos/Boretos.....</i>	<i>16</i>
3.3.3	<i>Teoria do Envoltório Peritético</i>	<i>16</i>
3.3.4	<i>Teoria da Hiper-nucleação</i>	<i>17</i>
3.3.1	<i>Teoria da Nucleação Dúplex.....</i>	<i>17</i>
3.3.2	<i>Teoria da Restrição ao Crescimento.....</i>	<i>18</i>
3.4	ANÁLISE TÉRMICA.....	19
3.4.1	<i>Análise de Curvas de Resfriamento</i>	<i>20</i>
3.4.1.1	<i>Análise Newtoniana.....</i>	<i>28</i>
3.4.1.2	<i>Análise Térmica de Fourier</i>	<i>29</i>
3.4.1.3	<i>Aplicação da Análise Térmica a Ligas Al-Si.....</i>	<i>30</i>
3.4.2	<i>Modelos para Evolução da Fração de Sólido.....</i>	<i>32</i>
3.4.3	<i>Suavização das Curvas de Resfriamento</i>	<i>33</i>
4.	METODOLOGIA	34
4.1	SISTEMA DE SOLIDIFICAÇÃO E OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	34
4.1.1	<i>Obtenção e Tratamento do Metal Líquido</i>	<i>34</i>
4.1.2	<i>Sistema de Solidificação</i>	<i>35</i>
4.1.3	<i>Coleta das Curvas de Resfriamento.....</i>	<i>38</i>
4.2	TRATAMENTO DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO.....	40
4.3	ANÁLISE TÉRMICA	42
4.4	CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICRO ESTRUTURAL	46
4.4.1	<i>Corte das amostras do lingote.</i>	<i>46</i>
4.4.2	<i>Medida do Tamanho Médio de Grão</i>	<i>47</i>
4.4.3	<i>Medida da Fração Volumétrica de Eutético</i>	<i>48</i>
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	ANÁLISE DAS CURVAS DE RESFRIAMENTO.....	51

5.1.1	<i>Curvas de Resfriamento</i>	51
5.1.2	<i>Temperaturas de Transformação e Recalescência</i>	59
5.1.3	<i>Seqüência de Solidificação</i>	67
5.2	ANÁLISE TÉRMICA DE FOURIER	71
5.2.1	<i>Exame Crítico da Análise Térmica de Fourier</i>	72
5.2.2	<i>Evolução da Fração de Sólido</i>	77
5.3	COESÃO DENDRÍTICA	84
5.4	CARACTERIZAÇÃO MACRO E MICROESTRUTURAL	89
5.4.1	<i>Macroestrutura de Grãos</i>	89
5.4.2	<i>Microestrutura da Liga-Mãe Inoculante</i>	94
6.	CONCLUSÕES	96
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

1. INTRODUÇÃO

As ligas alumínio-silício com composição hipoeutética constituem um sistema importante na fabricação de peças fundidas para diferentes setores da engenharia, como a indústria do transporte automotivo e da aviação. A importância dessas ligas tem origem na sua versatilidade quanto ao processo de fundição empregado para sua produção. Esta versatilidade está relacionada com o baixo ponto de fusão e a excelente fluidez das ligas deste sistema. Além disso, os produtos finais destas ligas apresentam boa resistência à corrosão e baixo peso.

As propriedades mecânicas das peças produzidas nas ligas do sistema Al-Si dependem do processo de solidificação, que afeta particularmente a macroestrutura bruta de solidificação, ou seja, a estrutura de grãos (FLEMINGS, 1974). Dessa forma, o tamanho de grão médio, a estrutura do eutético, o espaçamento entre os braços de dendritas e a porosidade podem ser influenciados pelas variáveis do processo de fundição, como a composição química, o superaquecimento inicial do metal líquido, a taxa de resfriamento e a adição de inoculantes e modificadores do eutético (ARGYROPOULOS et al., 1983).

Neste contexto, estudos relacionados com a evolução da estrutura bruta de solidificação através de metodologias como a de análise térmica e de técnicas metalográficas podem auxiliar no controle dos processos de fundição (CHARBONNIER, 1984).

A análise térmica é um método clássico utilizado para a determinação dos diagramas de fases através do acompanhamento da solidificação de uma determinada liga em um copo cerâmico contendo um ou mais termopares em seu interior. Esta técnica permite a identificação da temperatura *liquidus* e outras temperaturas de transformação de fase (FREDERIKSSON, 1988). Com as curvas de resfriamento como elemento base, a análise térmica transformou-se a partir da década de 80 numa ferramenta de controle importante na linha de produção da indústria de fundição (APELIAN; CHENG, 1986).

Além das temperaturas de transformação, a evolução da fração de sólido em função do tempo foi calculada a partir das curvas de resfriamento em conjunto com alguns modelos matemáticos de transferência de calor para a solidificação. O modelo mais simples disponível assume que não existe gradiente de temperatura na

amostra em solidificação e considera que existe um coeficiente de transferência de calor constante entre a amostra e o meio-ambiente. Esta análise ficou conhecida como análise newtoniana (BARLOW; STEFANESCU, 1997). Na década de 90, a análise newtoniana evoluiu para a chamada análise térmica de Fourier (FRAS et al., 1993), onde se utilizam dois termopares para acompanhar as temperaturas na liga metálica durante a solidificação. Esta nova metodologia tem como principal diferença em relação à análise newtoniana a consideração dos gradientes de temperatura no interior da amostra. No entanto, enquanto na análise newtoniana é necessário apenas um termopar para medida de temperatura, na análise de Fourier são necessários pelo menos dois termopares.

A análise newtoniana e a análise térmica de Fourier foram aplicadas para determinar a evolução de fração de sólido com o tempo e com a temperatura em ligas Al-Si binárias e comerciais. Chen et al. (CHEN et al., 1996) utilizaram a análise newtoniana e obtiveram a evolução de fração de sólido durante a solidificação de três ligas comerciais Al-Si com teores de Si entre 7% e 16%Si, contendo também outros elementos. Barlow e Stefanescu (BARLOW; STEFANESCU, 1997) utilizaram a análise térmica newtoniana e de Fourier para determinação da fração de sólido em função do tempo para ligas de composição comercial com alguns ajustes, abrangendo teores na faixa de 6,55%Si a 8,36%Si. A análise de Fourier apresentada por estes autores é questionável, pois de acordo com as condições de solidificação apresentadas não foi garantida a transferência de calor radial, essencial para a precisão da análise térmica de Fourier.

Djurdjevic et al. (DJURDJEVIC et al., 1998) também utilizaram a análise newtoniana para obter a curva de fração de sólido em função da temperatura para a liga comercial de Al 319, mostrando resultados semelhantes aos apresentados por outros autores. Emadi e Whiting (EMADI; WHITING, 2004) utilizaram as análises térmicas newtoniana e de Fourier para obter a fração de sólido em função da temperatura durante a solidificação de ligas comerciais e ligas binárias Al-Si com teores entre 3% e 9%Si. No entanto, a evolução da fração de sólido foi mostrada apenas para a liga Al-7%Si.

Desta forma, nota-se uma ausência de dados de evolução de fração de sólido para ligas Al-Si hipoeutéticas que abranjam uma ampla faixa de teores de Si até próximo da composição eutética.

As ligas de Al-Si utilizadas na indústria de fundição são geralmente inoculadas através de ligas-mãe do sistema Al-Ti-B para melhorar suas propriedades mecânicas e de fundição. No entanto, a análise térmica newtoniana ou de Fourier não foi utilizada para determinar o efeito destes inoculantes na evolução da fração de sólido.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo investigar o efeito do tratamento de inoculação nas ligas binárias Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si através da análise térmica e metalográfica.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Teoria da nucleação. (KURZ; FISHER, 1989)

A solidificação dos metais ocorre por um processo de formação e crescimento de núcleos. Para que isso ocorra, é necessário um fluxo de calor do sistema até os arredores, estabelecendo condições termodinâmicas para promover a instabilidade do líquido, e assim, mudar do estado líquido para o sólido.

Quando o metal está no estado líquido, os átomos possuem energia cinética e movimentam-se aleatoriamente. Esta movimentação aleatória pode criar pequenas regiões (embriões) onde a estrutura do líquido se parece com a estrutura do sólido. Quando a temperatura é diminuída, os embriões formados adquirem maior estabilidade termodinâmica e podem acabar formando uma estrutura de sólido estável, resultando no processo conhecido como nucleação da fase sólida.

Após a nucleação, o crescimento da fase sólida ocorrerá a partir da transferência de átomos da fase líquida para a sólida através da interface sólido-líquido. Durante este processo, a interface sólido/líquido forma uma estrutura específica de crescimento, que pode ser não-facetada, típica dos metais, ou facetada, típica dos materiais não metálicos e compostos intermetálicos. Esses modos são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Estrutura: a) facetada; b) não facetada. (KURZ; FISHER, 1989).

3.1.1 Nucleação homogênea. (PEREPEZKO, 1998)

O processo de criação de pequenos cristais de sólido isolados no líquido sem o auxílio de interfaces existentes neste líquido é denominado de nucleação homogênea. A diferença de energia livre entre as fases sólida e líquida é dada por $\Delta G_v = G_S - G_L$, onde G_S e G_L são, respectivamente, as energias livres do sólido e do líquido por unidade de volume. Quando um único aglomerado (“cluster”) de átomos com estrutura sólida forma-se no interior do líquido, na realização de um balanço energético deve-se também considerar a energia despendida na criação da interface sólido-líquido. Desta forma, a variação da energia livre total do processo de nucleação homogênea será:

$$\Delta G_{Hom} = V_S \Delta G_v + A_{SL} \sigma_{SL} \quad (1)$$

onde V_S é o volume do aglomerado com estrutura do sólido, A_{SL} é a área da interface sólido/líquido e σ_{SL} é a energia de interfase sólido/líquido por unidade de área. Assumindo-se um aglomerado esférico de raio r , a variação de energia livre para a nucleação homogênea pode ser expressa como:

$$\Delta G_{Hom}(r) = \left(\frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{SL} \right) \quad (2)$$

Esta variação de energia livre para a formação de um aglomerado esférico em função do raio r é mostrada na Figura 2. Observe que, devido ao crescimento do embrião, a superfície cresce e a variação da energia livre alcança um valor máximo para o raio r^* , chamado de raio crítico, a partir do qual o crescimento do aglomerado diminui a energia livre do sistema. Dessa forma, para $r > r^*$, o aglomerado é estável, resultando na formação de um núcleo de sólido.

Figura 2 - Variação da energia livre de um aglomerado esférico de sólido em função do raio do aglomerado (PEREPEZKO, 1998).

Fazendo:

$$\left[\frac{d(\Delta G_{Hom}(r))}{dr} \right]_{r=r^*} = 0 \quad (3)$$

Pode-se determinar o raio crítico r^* como:

$$r^* = \left(\frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_v} \right) \quad (4)$$

A expressão que define a taxa de nucleação homogênea com o tempo por unidade de volume, denominada I , foi determinada por Turnbull e Fisher (TURNBULL; FISHER, 1949) como:

$$I = n_L \left(\frac{D_L}{a^2} \right) \left(\frac{4\pi r^{*2}}{a^2} \right) \exp \left(- \frac{16\pi\sigma_{SL}^3 T_f^2}{3L^2 \Delta T^2 kT} \right) \quad (5)$$

onde I é a taxa de nucleação, a é o espaçamento entre dois átomos do líquido, D_L é o coeficiente de difusão no líquido, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Esta equação mostra que a taxa de nucleação varia significativamente com o super-resfriamento, $\Delta T = T_f - T$ (onde T_f é a temperatura de fusão), devido ao termo ao quadrado dentro da exponencial.

É importante notar que a taxa de nucleação é muito sensível à magnitude do super-resfriamento ΔT , definido como a diferença entre a temperatura de equilíbrio de um sistema T_l e sua temperatura real T . O valor de I permanece reduzido até que um valor crítico de super-resfriamento ΔT_c seja alcançado, crescendo rapidamente, como se apresenta na Figura 3. A Tabela 1 mostra alguns valores de super-resfriamento críticos e energias interfaciais para alguns metais, obtidos experimentalmente.

Figura 3 - Variação da taxa de nucleação em metais com o super-resfriamento ΔT , onde ΔT_c é o super-resfriamento crítico para a nucleação (GARCIA, 2001).

Tabela 1 - Valores de super-resfriamento máximos em metais líquidos e energias interfaciais obtidos experimentalmente (GARCIA, 2001).

Metal	Ponto de Fusão T_f (K)	$\Delta T_{\max}$ (K)	$\Delta T_{\max}/T_f$	α_{SL} (mJ.m ⁻²)
Estanho	505,7	118	0,233	59
Chumbo	600,7	80	0,133	33
Alumínio	933	195	0,209	121
Prata	1233,7	227	0,184	126
Ouro	1336	230	0,172	132
Cobre	1356	236	0,174	177
Níquel	1725	319	0,185	255
Ferro	1809	295	0,163	204

3.1.2 Nucleação Heterogênea. (PEREPEZKO, 1998)

Na nucleação heterogênea, o embrião sólido não se forma isoladamente no líquido, como descrito para a nucleação homogênea, mais sim, em uma interface sólido/líquido já existente. Estas interfaces podem ser originárias de inclusões, filmes de óxidos ou das paredes do molde. A nucleação em uma interface permite uma economia de energia, acelerando a cinética do processo.

A Figura 4 apresenta as considerações geométricas que permitem visualizar as forças entre as três interfaces em contato no ponto triplo durante a nucleação heterogênea de um núcleo em forma de calota esférica na interface com um determinado substrato.

Figura 4 - Sistema de forças interfaciais existentes na nucleação heterogênea (PEREPEZKO, 1998).

O equilíbrio de forças interfaciais no ponto triplo é representado a através da seguinte equação:

$$\sigma_{LT} - \sigma_{ST} = \sigma_{SL} \cos \theta \quad (6)$$

onde σ_{LT} é a energia interfacial líquido/substrato; σ_{ST} é a energia interfacial sólido/substrato, σ_{SL} é a energia interfacial sólido/líquido e θ é o ângulo de contato ou de molhamento do substrato pelo embrião.

Através das considerações geométricas apresentadas na Figura 4, pode-se calcular a variação total da energia livre de Gibbs para a nucleação heterogênea de uma calota esférica de raio r como:

$$\Delta G = \Delta G_{Het}(r) = \left(\frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{SL} \right) f(\theta) \quad (7)$$

$$f(\theta) = \left[\frac{(2 - \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (8)$$

onde $f(\theta)$ é chamado de fator de forma, pois está relacionado ao ângulo de molhamento e, portanto, ao formato da calota esférica. Deste modo, a variação das energias livres durante as nucleações heterogênea e homogênea estão relacionadas por:

$$\Delta G_{Het}(r) = \Delta G_{Hom}(r) f(\theta) \quad (9)$$

Como consequência, para $\theta = 180^\circ$ a variação de energia livre na formação de um núcleo esférico é igual nos dois casos (homogêneo e heterogêneo). No entanto, com o aumento da molhabilidade do substrato pelo sólido, θ diminui, decrescendo o fator de forma e, portanto, a variação de energia livre do processo de nucleação (Figura 5). Quando o ângulo tende a zero, a barreira da nucleação é praticamente inexistente.

De forma semelhante à nucleação homogênea, a taxa de nucleação heterogênea pode ser calculada por:

$$I = n_L \left(\frac{D_L}{a^2} \right) \left(\frac{4\pi r^{*2} (1 - \cos \theta)}{a^2} \right) \exp \left(- \frac{16\pi \sigma_{SL}^3 T_f^2}{3L^2 \Delta T^2 kT} f(\theta) \right) \quad (10)$$

Figura 5 - Variação do fator de forma ou $[\Delta G_{Het}(r)/\Delta G_{Hom}(r)]$ e tamanho relativo da calota esférica, h/r , como uma função do ângulo de contato, θ (PEREPEZKO, 1998).

3.2 Processo de Inoculação de Metais Líquidos

A intenção do tratamento de inoculação de metais líquidos é aumentar a intensidade da nucleação para gerar um maior número de grãos e, conseqüentemente, diminuir ou refinar o tamanho de grão final (MAXWELL; HELLAWELL, 1975). Dessa forma, a estrutura bruta de solidificação é modificada para uma fina morfologia equiaxial, que permite uma maior reprodutibilidade nos processos de fabricação das ligas metálicas e confere melhores propriedades mecânicas (CIBULA; RUDDLE, 1949; MONDOLFO, 1982).

Para compreender melhor os mecanismos que governam a inoculação, vários estudos foram realizados com alumínio puro, ligas do sistema alumínio-silício (MOHANTY; GRUZLESKI, 1995), alumínio-cobre (KIM; CANTOR, 1994) e cobre-chumbo (KIM; CANTOR, 1992). Nestes estudos, examinaram-se: os efeitos dos

tipos de substratos; o super-resfriamento crítico para a nucleação heterogênea (MARCANTOJA; MONDOLFO, 1970); os efeitos das orientações cristalográficas relativas entre o núcleo e o substrato e as energias interfaciais entre o núcleo e o substrato (MARASLI; HUNT, 1998), (CIBULA, 1949), (DAVIES et al., 1970).

A similaridade nos parâmetros de rede entre o substrato para a nucleação e o núcleo sólido pode indicar a eficiência do refinamento causado pelas partículas nucleantes. Quanto maior a similaridade, menor a energia interfacial entre substrato e núcleo e, segundo a Eq. (6), menor o ângulo de contato entre o núcleo e o substrato, menor o fator de forma e maior a taxa de nucleação (GARCIA, 2001). Como consequência, o parâmetro δ , que indica a semelhança entre os reticulados do substrato e do núcleo, é utilizada para quantificar a eficiência de nucleação (BRAMFITT, 1970).

$$\delta = \frac{a_T - a_S}{a_S} \quad (11)$$

onde: a_T é o parâmetro de rede cristalina do substrato inoculante e a_S o parâmetro de rede cristalina do núcleo sólido. É importante notar que $\delta < 0.15$ indica um forte efeito inoculante, como está ilustrado na Tabela 2 para alguns compostos utilizados como inoculantes em alumínio (DAVIES, 1973).

Tabela 2 - Correspondência entre os parâmetros de rede, estrutura cristalina e o efeito inoculante de alguns compostos analisados para inocular alumínio.

Composto	Estrutura	δ	Efeito inoculante
VC	Cúbica	0,014	Forte
TiC	Cúbica	0,060	Forte
TiB ₂	Hexagonal	0,048	Forte
AlB ₂	Hexagonal	0,038	Forte
ZrC	Cúbica	0,145	Forte
NbC	Cúbica	0,086	Forte
W ₂ C	Hexagonal	0,035	Forte
Fe ₃ C	Ortorrômbica	0,115	Fraco
		0,255	

Esta correspondência entre valores baixos de δ e efeito inoculante entre núcleo e substrato é um aspecto importante para a escolha de um substrato inoculante, mas as afinidades físico-químicas inerentes a estes materiais é outro fator que também deveria ser considerado na análise.

3.3 Refino de Grão em Ligas de Alumínio

A adição de inoculantes em banhos de ligas de alumínio é um método antigo e comumente usado para obter estruturas de grãos equiaxiais relativamente finos e de tamanhos uniformes. Os sistemas de inoculantes mais usados em ligas de alumínio são: Ti-Al, Al-Ti-C, Al-B e Al-Ti-B. Os benefícios associados à prática de inoculação e refinamento de grão através destes sistemas são: o aumento de resistência mecânica; um acabamento superficial mais uniforme e reprodutível e a redução de tensões residuais internas, entre outras (MAXWELL; HELLAWELL, 1975). A Figura 6 mostra a redução do tamanho de grão com o uso do inoculante Al-Ti-B em uma liga de Al.

Figura 6 - Macroestrutura de grãos em uma liga de alumínio: a) sem adição de inoculante; b) com adição de uma pequena quantidade de inoculante (Al-5%Ti-1%B) (COOPER et al., 2000).

As ligas-mãe utilizadas como refinadores de grão são produzidas através do processo “Flux Assisted Synthesis” (FAZ), patenteado pela London & Scandinavian

Metallurgical Company (LSM), que consiste na adição de uma mistura de sais de potássio (K_2TiF_6 e KBF_4) a um banho de alumínio líquido, ocasionando as seguintes reações:

Através destas reações, são produzidas partículas de TiB_2 e $TiAl_3$. Após o término da reação, remove-se uma escoria contendo $KAIF_4$ e K_3AlF_6 ; o Al líquido contendo partículas é vazado em um molde para produção de lingotes da liga-mãe utilizada para inoculação. O diboreto de titânio (TiB_2) presente na liga-mãe é um material cerâmico muito estável e inerte (YANG et al., 1998) e está na forma de partículas com tamanhos na faixa de 1 a 2 μm e uma estrutura cristalina hexagonal que não se dissolve no alumínio líquido (QUESTED; GREER, 2005). O alumineto de titânio ($TiAl_3$), também presente na liga mãe, está na forma de partículas com tamanho na faixa de 30 a 50 μm , que se dissolvem significativamente em poucos segundos no alumínio fundido (GUZOWSKI et al., 1987). As partículas de $TiAl_3$ presentes na liga-mãe à temperatura ambiente apresentam três morfologias diferentes (ARNBERG et al., 1982): pétala, placa e em bloco (Figura 7).

Figura 7 - Desenho esquemático das diferentes morfologias dos cristais de $TiAl_3$ presentes nas ligas-mãe utilizadas para inoculação: (a) cristais em placas. (b) cristais como pétalas e (c) cristais em blocos (ARNBERG et al., 1982).

Desde a década de 1940, muitos pesquisadores realizaram trabalhos para explicar melhor o mecanismo de refinamento de grão em ligas de alumínio a partir

da adição de ligas-mãe. Aparentemente o mecanismo de refinamento é muito simples: um grande número de potentes sítios para nucleação heterogênea é disperso no metal fundido; uma quantidade destes sítios converte-se em centros ativos durante a solidificação para promover a nucleação do sólido. Este processo ocorre quando adicionamos a liga-mãe no metal fundido, dissolvendo a matriz metálica de alumínio e liberando as partículas nucleantes dentro do metal líquido. Na realidade existe muita controvérsia relativa aos detalhes dos mecanismos de refino e muitas dessas teorias têm sido contraditórias. A seguir, as principais teorias propostas serão apresentadas.

3.3.1 Teoria do Diagrama de Fases (Crossley, Mondolfo, 1951)

A teoria do diagrama de fases foi a primeira tentativa em explicar o mecanismo de refinamento de grão em ligas de alumínio. A teoria sugeriu que o refinamento acontece porque partículas de Al_3Ti estão presentes no Al líquido acima de sua temperatura de fusão, como mostra o diagrama de fases peritético do sistema Al-Ti, na região rica em Al (Figura 8).

Figura 8 - Parte do diagrama Al-Ti (EASTON; STJOHN, 1999).

Esta teoria está baseada na hipótese de que os cristais de TiAl_3 são nucleantes ativos, ou seja, substratos efetivos para a nucleação heterogênea do Al- α . Por outro lado, um dos inconvenientes desta teoria é que, de acordo com o diagrama de fases, as partículas nucleantes somente aparecem na temperatura de

fusão do Al quando $Ti \geq 0,15\%$. Porém, durante a prática industrial de refinamento com ligas-mãe de Al-Ti-B, a quantidade de Ti adicionada é próxima de 0,01% Ti. Portanto, esta quantidade é menor que a necessária para a existência de partículas sólidas de $TiAl_3$ na temperatura de fusão do alumínio (MURTY et al., 2002) e a teoria não poderia explicar o efeito inoculante observado.

3.3.2 Teoria dos Carbonetos/Boretos (CIBULA, 1949; 1951; JONES; PEARSON, 1976)

A teoria dos carbonetos/boretos estabelece que adições da liga-mãe Al-Ti promovem a formação de TiC pela reação com um possível carbono residual presente no banho de alumínio. Por outro lado, a adição da liga-mãe Al-Ti-B introduz partículas de TiB_2 , que são dispersadas no metal líquido. Os dois tipos de partículas, a saber, TiB_2 e TiC, são consideradas inicialmente insolúveis no metal líquido e podem atuar como sítios de nucleação heterogênea.

Entretanto, Davies et al. (DAVIES et al., 1970) mostraram que não existe uma relação de orientação favorável para nucleação entre os reticulados do alumínio e do TiB_2 , o que significa que estas partículas não poderiam atuar como centros nucleadores.

3.3.3 Teoria do Envoltório Peritético (MURTY et al., 2002)

A teoria do envoltório peritético (“peritectic hulk”) trata de explicar como o efeito do boro desacelera a taxa de dissolução do $TiAl_3$ quando esta última está recoberta por uma couraça de partículas de TiB_2 . Johnson (Johnsson 1993-1994) demonstrou que, na presença de boretos, a dissolução das partículas de $TiAl_3$ é desacelerada, auxiliando no efeito inoculador. Por outro lado, evidências experimentais obtidas em microscópio eletrônico de transmissão identificaram a presença de TiB_2 no centro das partículas de $TiAl_3$, sugerindo que não existia um envoltório de TiB_2 ao redor do $TiAl_3$ (MAYES et al., 1993).

3.3.4 Teoria da Hiper-nucleação (MURTY et al., 2002)

O termo hiper-nucleação é introduzido inicialmente para explicar o refinamento de grão quando quantidades muito pequenas de liga Al-Ti-B são adicionadas. Esta teoria é baseada na idéia da segregação de soluto (Ti) do líquido para a interface TiB_2 /líquido, formado assim uma camada estável de uma solução sólida de Al-Ti. Quando a temperatura atinge a temperatura *liquidus* da liga, o Al- α cresce a partir desta camada, sem a necessidade de nucleação. Um dos grandes problemas desta teoria é a falta de evidências experimentais que a confirmem.

3.3.1 Teoria da Nucleação Dúplex (MOHANTY; GRUZLESKI, 1995)

A teoria de nucleação dúplex é a mais aceita atualmente e está baseada em estudos do refinamento de grão com a adição de partículas de TiB_2 diretamente no alumínio líquido (sem adições de ligas-mãe) para diferentes teores de Ti dissolvido. Estes estudos mostraram que, com a ausência de Ti no alumínio, as partículas de TiB_2 aparecem nos contornos de grão, indicando que estas não agiram como substratos para a nucleação heterogênea. Após adição de Ti > 0,01%, as partículas de TiB_2 foram encontradas no centro dos grãos e parecem ter agido como centros nucleadores (Figura 9). Além disso, foi observado que para concentrações tanto de Ti < 0,15% como para Ti > 0,15%, as partículas de TiB_2 foram recobertas por uma camada de $TiAl_3$, que eram rodeadas por uma capa de Al- α . Trabalhos anteriores (GUZOWSKI et al., 1987) já divulgavam a existência deste tipo de camada em partículas de TiB_2 cobertas com $TiAl_3$ nomeadas partículas duplex. Posteriormente, Schumacher e Greer (SCHUMACHER; GREER, 1995) apresentaram observações diretas de eventos de nucleação sobre substratos de TiB_2 e encontraram que a nucleação de Al- α acontecia somente sobre as faces (0001) do TiB_2 , as quais apresentavam uma camada superficial de $TiAl_3$. Entretanto, as razões para formação da camada dúplex ainda não está clara.

Figura 9 – Distribuição de partículas de TiB_2 : a) alumínio puro. b) alumínio puro com adição de 0,01%Ti (MOHANTY; GRUZLESKI, 1995).

3.3.2 Teoria da Restrição ao Crescimento

Esta teoria, formalizada por Johnson e Bäckerud (JOHNSSON; BACKERUD, 1996), sugere que a presença de elementos de liga em solução no líquido influencia o mecanismo de refinamento de grão. Os elementos segregados pelo sólido para o líquido junto à interface sólido-líquido durante o crescimento devem difundir constantemente para o interior do líquido para permitir que o crescimento continue. Desta forma, este soluto causa um efeito retardador da velocidade de crescimento e, quando maior a quantidade de soluto segregada, maior este efeito de restrição. Este efeito é quantificado pelo fator de restrição ao crescimento (GRF - “Growth restricting factor”), definido como:

$$GRF = mC_0(k - 1) \quad (12)$$

onde m é a inclinação da linha de *liquidus* do diagrama de fases binário; C_0 é a concentração de soluto e k é o coeficiente de partição de soluto. Sabe-se que, em condições de equilíbrio, um sólido e um líquido podem apresentar composições distintas segundo o diagrama de fases. Dada as composições do sólido e do líquido, C_s e C_l respectivamente, o coeficiente de partição de soluto é definido como:

$$k = \frac{C_s}{C_l} \quad (13)$$

Valores típicos do parâmetro GRF para diferentes elementos no alumínio estão apresentadas na Tabela 3. O valor de $m(k - 1)$ para o Ti é muito maior que para os outros elementos, indicando que o efeito de restrição ao crescimento resultante da adição de Ti é maior que o da maioria dos outros elementos.

Tabela 3 - Capacidade de segregação de alguns elementos de soluto no alumínio (EASTON; STJOHN, 1999; 2001).

Elemento	k	m	$(k - 1)m$	Solubilidade*	Tipo de reação
Ti	7,8	33,3	~220	0,15	Peritético
Ta	2,5	17	105	0,1	Peritético
V	4,0	10	30	~0,10	Peritético
Hg	2,4	8,0	11,2	~0,50	Peritético
Mo	2,5	5,0	7,5	~0,10	Peritético
Zr	2,5	4,5	6,8	0,11	Peritético
Nb	1,5	13,3	6,6	~0,15	Peritético
Si	0,11	-6,6	5,9	~12,6	Eutético
Cr	2,0	3,5	3,5	~0,40	Peritético
Ni	0,007	-3,3	3,3	~6,0	Eutético
Mg	0,51	-6,2	3,0	~3,4	Eutético
Fe	0,02	-3,0	2,9	~1,8	Eutético
Cu	0,17	-3,4	2,8	33,2	Eutético
Mn	0,94	-1,6	0,1	1,9	Eutético

* Concentração máxima de alguns elementos de soluto no alumínio.

3.4 Análise Térmica

As reações químicas e muitas transições de fases estão associadas à liberação ou consumo de calor latente. Medições neste tipo de evento térmico podem ser realizadas durante a solidificação de ligas metálicas utilizando-se diferentes técnicas como: análise térmica diferencial (DTA – “Differential Thermal Analysis”); calorimetria diferencial exploratória (DSC – “Differential Scanning

Calorimetry”) e a técnica denominada no presente trabalho de “análise de curvas de resfriamento”, que está descrita a seguir.

3.4.1 *Análise de Curvas de Resfriamento*

A análise das curvas de resfriamento durante a solidificação não-controlada é conduzida através da simples monitoração da temperatura em função do tempo durante a solidificação livre de uma amostra submetida a um determinado ambiente de resfriamento. Durante este resfriamento, nem a temperatura e nem o fluxo de calor são controlados. As curvas obtidas, denominadas curvas de resfriamento, são medidas durante a solidificação a partir de termopares imersos no metal líquido.

Nesta técnica utilizam-se conceitos matemáticos como as derivadas ou inflexões das curvas de resfriamento para interpretar os diferentes fenômenos que ocorrem durante a solidificação (BARLOW; STEFANESCU, 1997). Kurz e Fisher (KURZ; FISHER, 1989) correlacionaram de forma esquemática estes eventos com uma curva de resfriamento, como mostrado na Figura 10. O início da nucleação acontece quando a temperatura fica abaixo da temperatura de nucleação, $T_f - \Delta T_N$ (Figura 10(a)), coincidindo com o aumento da fração de sólido f_s (Figura 10(b)) e também com o aumento da taxa de nucleação I e velocidade de crescimento dos grãos V ((Figura 10(c))).

É importante notar que I e V atingem um valor máximo conforme o super-resfriamento aumenta. Com o aumento na temperatura originado pelo calor latente liberado devido à solidificação, ocorre um decréscimo na velocidade de crescimento e a interrupção da nucleação, mantendo o número de grãos constante com o tempo. Desta forma, segundo este modelo o tamanho médio de grão está completamente definido na temperatura mínima antes da recalescência.

Figura 10 - Histórico térmico da solidificação dendrítica equiaxial: a) curva de resfriamento; b) curva de fração de solido; c) curvas da taxa de nucleação (I), velocidade de crescimento dos grãos (V) e número de grãos (N) (KURZ; FISHER, 1989).

As curvas de resfriamento nem sempre oferecem boas indicativas de todas as reações que acontecem durante a solidificação devido às reduzidas quantidades de calor latente liberadas. Logo, técnicas mais sensíveis, como aquelas que utilizam a primeira derivada da curva de resfriamento, foram exploradas por Bäckerud e Sigworth (BACKERUD; SIGWORTH, 1989). Estas técnicas tornam maiores os pequenos eventos térmicos da curva de resfriamento que antes não eram detectados. Um exemplo é a formação do eutético ternário Al-Mg₂Si-Si e a modificação do eutético por adição de diferentes elementos como o estrôncio (ARGYROPOULOS et al., 1983).

A Figura 11 apresenta uma curva de resfriamento típica da liga de Al 356 e a sua primeira derivada em relação ao tempo, chamada de curva de taxa de resfriamento, mostrando as diferentes regiões onde acontecem os eventos térmicos. Estes eventos foram definidos por diferentes autores como (BACKERUD et al., 1986a;

BACKERUD; SIGWORTH, 1989; SPARKMAN; KEARNEY, 1994; BARLOW; STEFANESCU, 1997):

- Região (1): Nucleação e crescimento inicial dos grãos de alumínio. No máximo valor da derivada (região da recalescência), tem-se uma rápida liberação de calor latente.
- Região (2): Crescimento da rede dendrítica da parede do molde em direção ao centro.
- Região (3): Espessamento dos braços de dendrita.
- Região (4): Nucleação do silício indicando o início da solidificação do eutético. Há um rápido aumento na derivada devido à repentina liberação de calor associada à formação dos cristais de Si.
- Região (5): Continuação do crescimento do silício e também do alumínio contido no eutético.
- Região (6): Nucleação e crescimento de uma nova fase, possivelmente Mg_2Si da liga 356.
- Região (7): Término da solidificação; o calor produzido pela solidificação cessa rapidamente e há uma rápida diminuição do gradiente de temperatura.

Figura 11 - Curva de resfriamento da liga Al-6,5% Si (356) e a sua respectiva derivada (BARLOW; STEFANESCU, 1997). As siglas T_l , T_e e T_f representam as temperaturas do líquido, do eutético e de final da solidificação, respectivamente.

Charbonnier (CHARBONNIER, 1984) observou que, nos primeiros estágios da solidificação dendrítica, a forma da curva de resfriamento oferece informação relacionada com o tamanho de grão. Quando se adiciona o inoculante, a curva de resfriamento aparece muitas vezes sem a recalescência, como representado na Figura 12, curva (1). Nestas curvas, dois parâmetros foram extraídos para ser correlacionados com o tamanho de grão. O primeiro parâmetro foi o super-resfriamento aparente ($\Delta\theta$), definido como a diferença entre as temperaturas mínima e máxima durante a recalescência. O segundo parâmetro é o período de super-resfriamento (t_1), ou seja, o tempo que separa a temperatura mínima e máxima.

A Figura 13 mostra como $\Delta\theta$ e t_1 se relacionam com o tamanho de grão, apresentando uma tendência à diminuição do super-resfriamento aparente quando o tamanho de grão diminui. Esta correlação pode ser explicada pela liberação de uma maior quantidade de calor latente quando as amostras são inoculadas, por causa da adição de partículas que promovem a formação rápida de um maior número de núcleos (SPARKMAN.; KEARNEY., 1994).

Figura 12 - Curvas de resfriamento típicas: (1) curva sem ocorrência de recalescência - liga refinada; (2) há recalescência - liga não refinada (CHARBONNIER, 1984).

Figura 13 - Variação do super-resfriamento aparente ($\Delta\theta$) e do período de recalescência (t_1) em função do tamanho de grão para ligas Al-Si hipoeutéticas (CHARBONNIER, 1984).

Diferentes autores, como John et al., (JOHN et al., 1993) e o documento apresentado pela Jernkontoret (JERNKONTORET., 1977) definiram como temperatura liquidus (T_l), a temperatura máxima do primeiro patamar que se forma na curva de resfriamento (Figura 14). Apesar desta temperatura ser menor que a temperatura liquidus real, esta diferença pode ser insignificante para determinadas aplicações.

Apelian et al., (APELIAN et al., 1984), Schetky et al., (SCHETKY et al., 1983), Bäckerud et al. (BACKERUD et al., 1986a) e Charbonnier (CHARBONNIER, 1984) argumentam que a temperatura e o tempo de início da solidificação (T_0 e t_0 , respectivamente) aparecem como a primeira mudança brusca na inclinação da curva de resfriamento (Figura 14). Para os autores este efeito na curva é causado pelo aumento de temperatura devido à liberação abrupta de calor latente durante o crescimento da rede dendrítica da fase primária. Esta temperatura e instante de tempo também foi definida por Bäckerud e Sigworth (BACKERUD; SIGWORTH, 1989) e Sparkman e Kearney (SPARKMAN; KEARNEY, 1994) como temperatura e instante da nucleação. John et al. (JOHN et al., 1993) e Bäckerud et al. (BACKERUD et al., 1986a) definiram o instante de início de solidificação (t_0^*) no intercepto entre a tangente horizontal ao primeiro patamar e a curva de resfriamento.

Figura 14- Definição da temperatura e tempo de início da solidificação nas curvas de resfriamento e na primeira derivada destas curvas: T_n e t_n são a temperatura e o instante de início de solidificação segundo Apelian et al., (APELIAN et al., 1984), Schetky et al., (SCHETKY et al., 1983), Bäckerud et al. (BACKERUD et al., 1986a) e Charbonnier (CHARBONNIER, 1984); T_l é a temperatura *liquidus* segundo o Jernkontoret (JERNKONTORET., 1977) e John et al. (JOHN et al., 1993); T_l e t_o^* são a temperatura e o tempo de início de solidificação segundo John et al. (JOHN et al., 1993) e Bäckerud et al. (BACKERUD et al., 1986a). Figura adaptada de Bäckerud et al. (BACKERUD et al., 1986a).

Upadhy et al. (UPADHYA et al., 1989) e Bäckerud et al. (BACKERUD et al., 1986a; BACKERUD; SIGWORTH, 1989) sugerem o uso da primeira derivada da curva de resfriamento também para definir o final da solidificação. O instante de tempo final da solidificação (t_f) é detectado no o último vale na curva da derivada, correspondente a um mínimo local. O instante t_f pode ser obtido ao interceptar duas linhas tangentes no ultimo vale da curva de taxa de resfriamento, como mostra a Figura 15. Este evento é interpretado como a última variação térmica brusca, causada pela interrupção da liberação de calor latente.

Figura 15 - Definição da temperatura (T_f) e instante (t_f) do final da solidificação nas curvas de resfriamento e na primeira derivada desta curva (BACKERUD et al., 1986a).

Com o uso de dois termopares, um posicionado no centro e o outro próximo à parede do recipiente de solidificação, Bäckerud et al. (BACKERUD et al., 1986a) e Barlow e Stefanescu (BARLOW; STEFANESCU, 1997) identificaram o fenômeno de coesão dos grãos dendríticos equiaxiais utilizando a diferença de temperatura entre estes termopares em função do tempo. Considerando que, quando os grãos equiaxiais entram em contato (coesão), eles ocasionam um incremento na condutividade térmica média do sistema em relação à condutividade térmica do líquido, ocorrerá uma redução na diferença de temperatura entre os termopares do sistema. O valor mínimo na curva é referido como a coesão dendrítica, ocasionada quando a frente de crescimento das dendritas atinge o centro da amostra.

A Tabela 4 apresenta um resumo dos eventos de solidificação que foram discutidos neste item.

Tabela 4 - Resumo dos eventos térmicos durante a solidificação associados às curvas de resfriamento e à sua primeira derivada.

Evento de solidificação	Método de análise	Referência
Temperatura <i>liquidus</i> (T_l)	Temperatura máxima do primeiro patamar.	(JOHN et al., 1993) (JERNKONTORET., 1977)
Super-resfriamento aparente ($\Delta\theta$)	Diferença entre as temperaturas mínima e máxima durante a recalescência.	(CHARBONNIER, 1984)
Início da solidificação (T_n e t_n)	Primeira mudança brusca na curva de taxa de resfriamento	(APELIAN et al., 1984) (BACKERUD et al., 1986a) (SCHETKY et al., 1983) (CHARBONNIER, 1984)
Início da solidificação (t_0^*)	Intercepto entre a tangente horizontal ao primeiro patamar e a curva de temperatura.	(JOHN et al., 1993) (BACKERUD et al., 1986a)
Início da nucleação (T_n e t_n)	Primeira mudança de direção na derivada da curva de resfriamento.	(BACKERUD; SIGWORTH, 1989) (SPARKMAN.; KEARNEY., 1994)
Final da solidificação (T_f , t_f)	Presença de um vale na curva de taxa de resfriamento.	(UPADHYA et al., 1989) (BACKERUD et al., 1986a; BACKERUD; SIGWORTH, 1989)
Coesão dendrítica	Ponto de mínimo local na curva de diferença de temperatura entre a parede e o centro do recipiente onde ocorre a solidificação.	(BACKERUD et al., 1986a) (BARLOW; STEFANESCU, 1997)

A análise térmica apresentada neste item utiliza informações retiradas diretamente das curvas de resfriamento e de suas derivadas para identificar fenômenos como o início e final de solidificação. No entanto, algumas análises mais elaboradas, como a análise Newtoniana e a análise de Fourier utilizam uma combinação das curvas de resfriamento e das equações diferenciais de transferência de calor para fornecer informações mais detalhadas, como a evolução da fração de sólido do sistema com o tempo. Estas análises estão descritas a seguir.

3.4.1.1 Análise Newtoniana.

A análise Newtoniana está baseada em curvas de resfriamento obtidas experimentalmente a partir de um único termopar imerso no metal líquido. Esta análise considera que os gradientes térmicos no interior do metal são nulos e a transferência de calor entre o metal e o meio externo ocorre na forma Newtoniana, ou seja, define-se um coeficiente de transferência de calor h para expressar o fluxo de extração de calor (BARLOW; STEFANESCU, 1997). A equação de balanço térmico para estas condições pode ser escrita como:

$$hA(T - T_{\infty}) = V\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) + \dot{H}_L \quad (14)$$

onde h é o coeficiente global de transferência de calor entre a amostra e o meio ambiente; A é a área de troca de calor com o meio; T é a temperatura instantânea do metal; t é o tempo; T_{∞} é a temperatura do meio; V é o volume do metal; $\dot{H}_L$ é a taxa de liberação de calor latente por unidade de volume; ρ é a densidade do metal e C_p é o calor específico do metal.

Assumindo nulo o termo de que representa o calor latente e considerando propriedades termofísicas constantes, pode ser obtida a chamada curva zero ou linha base da análise Newtoniana Z_N rearranjando a Eq. (14):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = Z_N = - \frac{hA(T - T_{\infty})}{V\rho C_p} \quad (15)$$

A curva zero Newtoniana (Z_N) pode ser entendida como uma taxa de resfriamento hipotética que o sistema mostraria durante a solidificação caso não ocorresse a liberação do calor latente (CRUZ et al., 2006).

A partir da diferença entre a curva da taxa de resfriamento real e a curva zero Newtoniana (Z_N) é possível determinar a fração de sólido em cada instante de tempo a partir da equação abaixo (UPADHYA et al., 1989):

$$f_s = \frac{C_p}{L_f} \int_0^t \left[\left(\frac{dT}{dt} \right) - Z_N \right] dt \quad (16)$$

onde C_p é o calor específico e L_f o calor latente da liga.

3.4.1.2 Análise Térmica de Fourier (FRAS et al., 1993)

A análise térmica de Fourier esta baseada na utilização de curvas de resfriamento obtidas a partir de dois termopares imersos no metal durante a solidificação. Assume-se que a transferência de calor no metal ocorre apenas por condução e que a condutividade térmica é constante, permitindo a utilização da equação abaixo:

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \rho L_f \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (17)$$

onde $\overline{\rho C_p}$ é o calor específico volumétrico; ρ é a densidade; t é o tempo; T é a temperatura; k é a condutividade térmica; L_f o calor latente; $\nabla^2 T$ é o Laplaciano aplicado ao campo de temperaturas e $\frac{\partial f_s}{\partial t}$ é a taxa de variação da fração de sólido com o tempo.

A curva zero ou linha base para a análise de Fourier (Z_F) é dada por:

$$Z_F = \alpha \nabla^2 T \quad (18)$$

onde α é a difusividade térmica.

Considerando a solidificação em uma geometria cilíndrica e assumindo que só exista fluxo de calor radial, este termo pode ser estimado a partir da equação:

$$Z_F = \alpha \frac{4(T_2 - T_1)}{(R_2^2 - R_1^2)} \quad (19)$$

onde T é a temperatura obtida por termopares localizados nas coordenadas radiais R_1 e R_2 em relação ao eixo de uma amostra cilíndrica.

A partir da diferença entre a curva da taxa de resfriamento real e a curva zero é possível determinar a fração de sólido em cada instante de tempo, como indicado abaixo:

$$f_s = \frac{\int_0^t \overline{\rho C_p} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right) - Z_f \right] dt}{\int_{t_i}^{t_f} \overline{\rho C_p} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right) - Z_f \right] dt} \quad (20)$$

O calor latente de solidificação por unidade de volume pode ser calculado com a seguinte equação:

$$L_f = \int_{t_i}^{t_f} \overline{\rho C_p} \left(\frac{\partial T}{\partial t} - Z_f \right) \quad (21)$$

Os tempos de início (t_i) e final (t_f) de solidificação podem ser escolhidos visualmente na curva da taxa de resfriamento, como descrito no item 3.4.1. A análise de Fourier considera que os parâmetros termofísicos do líquido e do sólido dependem da temperatura.

Existem duas diferenças principais entre as análises térmicas Newtoniana e de Fourier. Na análise de Fourier considera-se a existência de gradientes térmicos, enquanto na análise Newtoniana assume-se que a amostra é isotérmica. A análise de Fourier considera propriedades termofísicas variáveis com a temperatura, enquanto que na análise Newtoniana as propriedades são assumidas constantes (BARLOW; STEFANESCU, 1997).

3.4.1.3 Aplicação da Análise Térmica a Ligas Al-Si

As análises térmicas newtoniana e de Fourier foram aplicadas para determinação da evolução de fração de sólido durante a solidificação de ligas Al-Si. Chen et al. (CHEN et al., 1996) utilizou a análise newtoniana e obteve a evolução de fração de sólido durante a solidificação de três ligas comerciais Al-Si, a saber, A356.2 (6,95%Si), A413 (10,12%Si), A390(16,34%Si, 4,75%Cu). A solidificação destas ligas foi obtida em diferentes taxas de resfriamento na faixa de 0,5K/s a 13 K/s. Quando a fração de sólido foi mostrada em função da temperatura, foi possível observar uma maior variação de fração de sólido com a temperatura no início da solidificação primária e da solidificação do eutético Al-Si, indicando um rápido crescimento do sólido. Observou-se também uma diminuição da fração de sólido na temperatura onde ocorreu o eutético Al-Si à medida que a taxa de resfriamento aumentava.

Barlow e Stefanescu (BARLOW; STEFANESCU, 1997) utilizaram a análise térmica newtoniana e de Fourier para determinação da fração de sólido em função do tempo para a liga comercial de Al 356 (6,55%Si). Outras duas ligas foram obtidas

adicionando Al-50%Si a primeira liga, obtendo-se 7,81%Si e 8,36%Si. Não foram mostradas ou analisadas curvas de fração de sólido em função da temperatura. As curvas da análise newtoniana mostram uma variação quase linear da fração de sólido em função do tempo.

A aplicação correta da análise térmica de Fourier depende da existência somente de fluxo de calor radial em amostras cilíndricas. Aparentemente esta condição não foi garantida nos experimentos de Barlow e Stefanescu (BARLOW; STEFANESCU, 1997), pois foi utilizado um copo de aço com diâmetro igual ao seu comprimento.

Djurdjevic et al. (DJURDJEVIC et al., 1998) utilizaram a análise newtoniana para obter a curva de fração de sólido em função da temperatura para a liga comercial de Al 319 (7,35%Si e 3,21%Cu). Assim como mostrado por Chen et al. (CHEN et al., 1996), foi possível observar uma brusca variação de fração de sólido em função da temperatura durante o início da solidificação primária e da solidificação do eutético.

Emadi e Whiting (EMADI; WHITING, 2004) utilizaram as análises térmicas newtoniana e de Fourier para obter a fração de sólido em função da temperatura durante a solidificação em diversas taxas de resfriamento na faixa de 0,3 K/s a 2,2 K/s. Os autores mencionaram que as condições experimentais garantiram um fluxo de calor predominantemente radial, requisito necessário para análise térmica de Fourier em amostras cilíndricas, mas as dimensões do molde não foram mostradas. Foram examinadas duas ligas comerciais Al-Si (A356, A413) e quatro ligas binárias com teores entre 3%Si e 9%Si. Porém, foi apresentada a curva de fração de sólido apenas para a liga binária Al-7%Si. Os resultados da análise térmica de Fourier e da análise newtoniana foram muito similares e, como observado por outros autores, ocorreu uma maior variação de sólido em função da temperatura no início da solidificação primária e do eutético Al-Si.

Emadi e Whiting (EMADI; WHITING, 2004) mostraram ainda que a diferença entre a temperatura *liquidus* da liga e a temperatura mínima na recalescência aumentava com o aumento do teor de Si e com o aumento da taxa de resfriamento.

3.4.2 Modelos para Evolução da Fração de Sólido

A análise térmica apresentada anteriormente pode ser utilizada para determinar a evolução da fração de sólido em função do tempo durante a solidificação de ligas metálicas. Esta evolução pode também ser obtida através de modelos que analisam a redistribuição de soluto durante a solidificação da estrutura dendrítica. Três modelos são freqüentemente utilizados: a regra das alavancas de equilíbrio; a regra das alavancas de não-equilíbrio ou modelo de Scheil e o modelo linear.

A regra das alavancas de equilíbrio baseia-se na solidificação em condições de equilíbrio, ou seja, o líquido e o sólido apresentam composição uniforme e suas concentrações são descritas pelo diagrama de fases em função da temperatura. Segundo este modelo, a fração de sólido depende da temperatura como mostrado abaixo (GARCIA, 2001):

$$f_s = \frac{(T_l - T)}{(T_f - T)} \frac{1}{(1 - k)} \quad (22)$$

onde T_l é a temperatura de líquidus; T_f é a temperatura de fusão do alumínio puro e k é o coeficiente de partição de soluto.

A regra das alavancas de não-equilíbrio ou modelo de Scheil considera que o líquido apresenta composição uniforme e que não há difusão de soluto no sólido. Segundo este modelo, a fração de sólido depende da temperatura como mostrado pela equação abaixo (GARCIA, 2001):

$$f_s = \left(\frac{(T_f - T)}{(T_f - T_l)} \right)^{\frac{1}{(k-1)}} \quad (23)$$

Finalmente, o modelo linear considera simplesmente que a fração de sólido varia linearmente em função da temperatura no interior do intervalo de solidificação, ou seja

$$f_s = \frac{(T_l - T)}{(T_l - T_s)} \quad (24)$$

onde T_l é a temperatura *liquidus* e T_s é a temperatura *solidus*.

3.4.3 Suavização das Curvas de Resfriamento

Os dados obtidos por técnicas instrumentais quase sempre apresentam algum nível do chamado ruído de fundo sobreposto ao sinal que carrega a informação do fenômeno que se deseja monitorar. Este ruído pode ser definido como variações aleatórias do sinal produzidas durante o processo de medição (GUIÑÓN et al., 2007). O sinal desejado e o ruído sobreposto em geral têm diferentes frequências, possibilitando a sua separação através de filtros físicos ou matemáticos (CERQUEIRA et al., 2000).

Savitzky e Golay (SAVITZKY; GOLAY, 1964) desenvolveram um filtro matemático baseado em uma regressão polinomial local, na qual os dados originais são substituídos por valores ajustados. Os valores ajustados devem ser calculados por um polinômio válido localmente, obtido através do método dos mínimos quadrados aplicado aos pontos experimentais em um pequeno intervalo de tempo (CERQUEIRA et al., 2000). Este filtro de suavização utiliza diretamente os sinais e não as frequências que compõem o mesmo. Portanto, o método é pouco seletivo em relação a frequência, podendo remover também informação útil contida no sinal.

Outro filtro, chamado de “média móvel”, divide o sinal em uma série de intervalos com a mesma quantidade de pontos. Posteriormente, substitui-se o valor do ponto central pelo valor médio dos pontos do intervalo (CERQUEIRA et al., 2000). Novamente, neste método não há controle sobre a frequência do sinal removido.

Um filtro mais elaborado é a Transformada Rápida de Fourier (FFT – “Fast Fourier Transform”). Segundo este filtro, um sinal qualquer, não necessariamente periódico, representado no domínio do tempo é transformado para o domínio da frequência através da transformada de Fourier, possibilitando identificar todas as frequências que o compõe. A transformada rápida de Fourier é um algoritmo que executa de forma rápida e eficiente a transformada de Fourier (JOAQUIM; SARTORI, 2003). As frequências mais elevadas, que normalmente compõe o ruído, são eliminadas. Aplica-se a transformada de Fourier inversa para se obter o sinal filtrado, sem os componentes de frequências maiores.

4. METODOLOGIA

Neste item serão descritos os procedimentos e materiais adotados para a obtenção e caracterização das amostras, medidas de curvas de resfriamento e análise térmica destas curvas.

4.1 *Sistema de Solidificação e Obtenção das Amostras*

Neste subitem serão descritos os procedimentos utilizados para a obtenção das amostras e das curvas de resfriamento. Inicialmente, a etapa de preparação das ligas de composição nominal Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si será descrita. Nos itens seguintes, será apresentada a descrição da fusão e da etapa de solidificação envolvendo a coleta de curvas de resfriamento.

4.1.1 *Obtenção e Tratamento do Metal Líquido*

Ligas de composição nominal Al-3%(peso) Si, Al-7%(peso) Si e Al-11%(peso) Si foram produzidas através da fusão de cargas contendo alumínio comercialmente puro (Al-CP 99,97%Al) e silício grau metalúrgico (Si-GM 99,6%Si). A Tabela 5 mostra as composições químicas destes materiais e a Figura 16 apresenta o diagrama de fases do sistema Al-Si.

Cargas com as composições nominais apresentadas no parágrafo anterior foram fundidas em forno a indução (Al-3%Si), ou em forno mufla de resistência (Al-7%Si e Al-11%Si). Inicialmente fundiu-se o Al-CP e posteriormente adicionou-se o Si-GM, agitando-se vigorosamente o banho com uma barra de grafita. O banho foi mantido à temperatura de 760 °C por 20 minutos para garantir a completa dissolução do Si-GM. Antes do vazamento, adicionou-se 260 g de um degaseificante em pó (Degas 177, produzido pela Bentomar).

Nos ensaios definidos como inoculados, foi adicionado ao metal líquido inoculante na forma de uma liga-mãe Al-3%Ti-1%B com formato de vareta para se atingir o teor nominal de 0,05 %Ti. A liga-mãe inoculante apresenta a composição indicada na Tabela 5. Após a adição do inoculante, o banho foi mantido por 10 min à

temperatura de 760°C e finalmente foi agitado vigorosamente, seguindo-se do vazamento no sistema de solidificação descrito no próximo item.

Tabela 5 – Composição química (% peso) fornecida pelos fabricantes do alumínio comercialmente puro (Al-CP), do silício grau metalúrgico (Si-GM) e do inoculante Al-3Ti-B utilizado nos experimentos.

	%Al	%Si	%Ti	%B	%Fe	%C	%V	%Mg	%Outros
Al-3Ti-B	95,6	0,12	3,06	0,85	0,26	-	0,010	-	0,10 Max
Al-CP	99,7	0,080	-	-	0,180	0,010	0,010	0,006	0,001
Si-GM	0,069	99,6	0,014	-	0,280	-	0,0006	0,001	0,12

Figura 16 - Região do diagrama de fases Al-Si (XIANGFA et al., 2000).

4.1.2 Sistema de Solidificação

A liga metálica líquida preparada como descrito no item anterior foi vazada em um sistema de solidificação que consistiu de um molde cilíndrico de areia-resina contendo três termopares conectados a um sistema de aquisição de dados. Durante o vazamento, que demorou aproximadamente 15 s, o molde permaneceu inclinado de aproximadamente 60° para evitar o aprisionamento de bolhas resultantes da agitação do metal líquido durante a queda para o interior da cavidade cilíndrica.

Após o vazamento, uma tampa cerâmica foi posicionada sobre a cavidade para evitar perdas térmicas pelo topo.

O molde de areia-resina foi fabricado a partir de 10 kg de uma mistura composta de: (a) areia de sílica de módulo de finura entre 75 e 100 AFS; (b) 2% (do peso da areia) de resina fenólica alcalina (NOVA SET 757) de cura a frio (“nobake”) e (c) 20% (do peso da resina) de um catalisador à base de éster (Triacetina). Estes componentes foram misturados por um misturador planetário na rotação de 70 RPM. A Tabela 6 apresenta as quantidades absolutas de cada item da mistura e os tempos de mistura, trabalho e cura adotados.

Após mistura dos componentes descritos, realizou-se a moldagem. O processo de moldagem foi dividido em duas partes. A primeira foi a elaboração da cavidade cilíndrica e a segunda foi a preparação da base do molde. Esta última contém três termopares do tipo K (Cromel-Alumel) com isolamento mineral e bainha de aço inoxidável de 1,5 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento. Os termopares foram posicionados verticalmente e a junta de medida (ponta do termopar) localizada em diferentes coordenadas radiais. A Figura 17 ilustra como se encaixam as duas partes do molde e a disposição do sistema de termopares; a Figura 18 mostra o desenho global do molde. O comprimento do molde foi de 0,4 m e o seu raio 0,075 m. Alguns cálculos mostraram que estas dimensões garantem que, num regime de condução de calor sem a solidificação, o fluxo de calor longitudinal é desprezível em comparação ao fluxo radial.

Tabela 6 – Detalhes da fabricação das duas partes do molde.

Molde	Materiais	Quantidade (Kg)	Tempo de mistura (min)	Tempo de trabalho (min)	Tempo de cura (h)
Cavidade cilíndrica	Areia	10			
	Resina	0,2	8-10	~18	24
	Catalisador	0,04	3		
Base do molde	Areia	0,5	5		
	Resina	0,01		~10	24
	Catalisador	0,002	2

Figura 17 – Molde com o sistema de termopares utilizado nos ensaios: (a) Representação gráfica da cavidade cilíndrica e base do molde, (b) Posição dos termopares na base do molde e (c) Cavidade cilíndrica e base contendo os termopares.

Figura 18 – Representação esquemática do molde e termopares.

4.1.3 Coleta das Curvas de Resfriamento

Cada ensaio experimental foi conduzido no molde de areia-resina apresentado na Figura 18. Os termopares inseridos neste molde foram conectados por fios de compensação blindados com trança metálica até um sistema de aquisição de dados que consistiu de: um condicionador de sinais de marca National Instruments; uma placa de conversão analógico-digital com resolução de 16 bits também de marca National Instruments e o software LabView instalado em um microcomputador pessoal com processador Intel Pentium IV. Durante o período de solidificação, o sistema de aquisição de dados registrou o sinal de tensão emitido

pelos termopares, convertendo-os para temperatura mediante a compensação de junta fria a partir de um termistor instalado nas placas de condicionamento de sinal. O molde e sistema de aquisição de dados e o sistema de solidificação completo estão apresentados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 - Fotografia da montagem experimental utilizada para a obtenção das amostras: (a) molde de areia; (b) sistema de aquisição de dados.

Figura 20 – Desenho esquemático do sistema de solidificação completo.

Os termopares comerciais do tipo K podem apresentar um erro padrão de medida de até $\pm 2,2$ °C quando o sinal de tensão é convertido através do polinômio padrão de conversão dado pela norma ASTM 230-03. Em uma tentativa de melhorar a precisão destas medidas, possibilitando uma melhor estimativa para as temperaturas absolutas de transformação e para o Laplaciano da análise térmica de Fourier, os termopares empregados nas experiências foram aferidos pelo fornecedor seguindo a norma ASTM E- 220-02 e E20-03 em quatro temperaturas, a saber,

aproximadamente 40°C, 500°C e 640°C. Neste processo de aferição, obtém-se a tensão fornecida pelo termopar nestas três temperaturas. A partir destes valores, foram realizadas correções das tensões fornecidas pelos termopares durante as medições, bem como correções da compensação de junta fria. Estas correções estão detalhadas no Apêndice.

4.2 Tratamento das curvas de resfriamento

Os sinais elétricos gerados pelos termopares foram captados pelo sistema de aquisição de dados em uma frequência de 10 Hz e, após conversão para valores de temperatura, mostraram a presença de um ruído de fundo sobreposto ao sinal desejado. Este ruído é automaticamente amplificado quando as curvas são diferenciadas, impedindo alguns procedimentos importantes da análise térmica.

Segundo (CERQUEIRA et al., 2000) o tipo de ruído encontrado nestes sinais pode ser classificado como um ruído de frequência intermediária, apresentando-se como pequenos picos adicionados ao sinal original. Este ruído pode ser ocasionado pela proximidade da rede elétrica. Com a finalidade de minimizá-lo, foi conduzido um estudo onde as curvas de temperatura obtidas e a primeira derivada destas curvas em relação ao tempo foram filtradas por três tipos de filtros matemáticos: (1) média móvel; (2) Savitzky-Golay e (3) transformada rápida de Fourier. Os fundamentos envolvidos nestes tipos de filtros foram apresentados no item 3.4.3.

Em cada tipo de filtro adotado, deve-se escolher o tamanho dos intervalos em que a curva a ser filtrada será subdividida. Conforme o tamanho do intervalo aumenta, frequências menores do sinal, que podem conter também informações úteis, são eliminadas. Desta forma, deve-se escolher o menor intervalo que permita uma filtragem adequada. Após diversos testes, notou-se que as curvas de resfriamento seriam adequadamente filtradas utilizando um intervalo de 10 pontos. Desta forma, os três tipos de filtros foram aplicados utilizando-se este intervalo com o auxílio do software Origin 7.0, produzido pela OriginLab Corporation.

A Figura 21 apresenta o resultado da filtragem das curvas de resfriamento segundo os três tipos de filtros e adotando-se um intervalo de 10 pontos de temperatura. Devido ao formato das curvas, concluiu-se que a transformada rápida

de Fourier forneceu a melhor diminuição de ruído, sem eliminar a informação importante do sinal.

Figura 21 - Segmentos da curva de resfriamento originais e filtradas segundo os filtros de média-móvel (M-M), Savitzky-Golay (S-G) e transformada rápida de Fourier (FFT). Os seguintes trechos da curva estão mostrados: (a) Recalescência na formação da fase primária; (b) Crescimento da fase primária; (c) Recalescência na formação do eutético; (d) Crescimento do eutético.

A curva de resfriamento filtrada com a transformada rápida de Fourier em um intervalo de 10 pontos foi derivada numericamente em relação ao tempo. A curva derivada apresentou também uma quantidade significativa de ruído; portanto, decidiu-se filtrá-la. Entretanto, observou-se que o intervalo de pontos mais adequado deveria ser 20. A curva da derivada primeira da curva de resfriamento filtrada está mostrada na Figura 22 sem a sua filtragem e com a filtragem através dos três tipos de filtros mencionados. Concluiu-se que a transformada rápida de Fourier para um

intervalo de 20 pontos forneceu uma curva suficientemente suave que parece conter a informação importante do sinal.

Figura 22 - Comparação dos três filtros utilizados para suavizar a derivada em 20 pontos.

Concluindo, o seguinte procedimento foi aplicado às curvas de resfriamento e às curvas derivadas obtidas no presente trabalho: (1) aplicação da transformada rápida de Fourier em intervalos de 10 pontos sobre as curvas de resfriamento; (2) derivada numérica das curvas de resfriamento em relação ao tempo; (3) aplicação da transformada rápida de Fourier em intervalos de 20 pontos sobre as curvas derivadas.

4.3 *Análise térmica*

A análise térmica foi realizada no presente trabalho a partir das curvas de resfriamento e das curvas derivadas em relação ao tempo, ambas filtradas segundo o procedimento do item anterior. Segundo as diversas teorias apresentadas no item

3.4, vários fenômenos da solidificação podem ser observados através destes dois tipos de curvas. Entre estes fenômenos, a evolução da fração de sólido com o tempo durante a solidificação é um dos mais importantes para o estudo da solidificação.

A evolução temporal da fração de sólido foi obtida no presente trabalho utilizando-se a chamada análise térmica de Fourier, apresentada no item 3.4.1.2. Esta análise considera um molde de formato cilíndrico, simetria do campo de temperaturas em relação ao eixo do cilindro e fluxo de calor axial desprezível. Esta última característica foi garantida utilizando-se uma razão entre o comprimento e o raio do molde cilíndrico igual a 5.

A equação de condução de calor com mudança de fase que rege este fenômeno nestas condições está apresentada abaixo:

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + L_f \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (25)$$

onde T é a temperatura; t é tempo; r é a coordenada radial; $\overline{\rho C_p}$ é o calor específico médio entre sólido e líquido por unidade de volume; ρ é a densidade L_f é o calor latente de solidificação por unidade de volume e f_s é a fração de sólido. Esta equação foi rigorosamente obtida por Wang e Beckermann (WANG; BECKERMANN, 1996) a partir da integração da equação tradicional de condução de calor no interior de um “volume elementar representativo” (REV – “representative elementary volume”). Este REV tem um tamanho menor do que as distâncias ao longo das quais ocorrem variações significativas de T e f_s , mas é muito maior do que distância entre braços secundários de dendrita. Desta forma, as variáveis desta equação, como a temperatura e a fração de sólido, representam os valores médios nestes volumes.

Rearranjando-se a Eq. (25), obtém-se:

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} = \overline{\rho C_p} Z_f + L_f \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (26)$$

onde

$$Z_f = \frac{1}{\overline{\rho C_p}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (27)$$

é a chamada curva zero da análise térmica e representa uma curva de taxa de resfriamento hipotética para o caso onde não há a liberação do calor latente de solidificação.

Rearranjando a Eq.(26) e realizando a integração, tem-se:

$$\int_0^{f_s} \partial f_s = \frac{I}{L_f} \int_{t_i}^t \overline{\rho C_p} \left[\frac{\partial T}{\partial t} - Z_f \right] dt \quad (28)$$

onde t_i é o tempo de início de solidificação. Integrando o lado esquerdo da equação, pode-se escrever:

$$f_s(t) = \frac{I}{L_f} \int_{t_i}^t \overline{\rho C_p} \left[\frac{\partial T}{\partial t} - Z_f \right] dt \quad (29)$$

Esta equação pode ser utilizada para se calcular a evolução da fração de sólido com o tempo a partir de uma definição para o cálculo da linha base e das informações extraídas das curvas de resfriamento.

Como para $t = t_f$, onde t_f é o instante de tempo do final de solidificação, tem-se $f_s = 1$, o calor latente de solidificação por unidade de volume (L_f) pode ser calculado a partir de

$$L_f = \int_{t_i}^{t_f} \overline{\rho C_p} \left[\frac{\partial T}{\partial t} - Z_f \right] dt \quad (30)$$

Combinando esta equação com a Eq. (29), obtém-se uma nova equação para o cálculo da evolução da fração de sólido sem a necessidade de se conhecer o calor latente de solidificação:

$$f_s(t) = \frac{\int_{t_i}^t \overline{\rho C_p} \left[\frac{\partial T}{\partial t} - Z_f \right] dt}{\int_{t_i}^{t_f} \overline{\rho C_p} \left[\frac{\partial T}{\partial t} - Z_f \right] dt} \quad (31)$$

As Eqs. (30) e (31) foram utilizadas no presente trabalho para calcular, respectivamente, o calor latente de solidificação por unidade de volume e a evolução da fração de sólido em função do tempo.

O termo $\frac{\partial T}{\partial t}$ foi calculado através da derivada numérica da curva de resfriamento do termopar mais próximo do eixo do lingote (T_c) através da equação abaixo

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{T_c^{t+\Delta t} - T_c^t}{\Delta t} \quad (32)$$

onde Δt representa a diferença de tempo entre dois valores de temperatura fornecidos pelo sistema de aquisição de dados.

O calor específico médio por unidade de volume, $\overline{\rho C_p}$, depende da fração de sólido a partir da equação abaixo

$$\overline{\rho C_p} = \rho_s C_{p_s} f_s + \rho_l C_{p_l} (1 - f_s) \quad (33)$$

onde ρ_s e ρ_l são as densidades do sólido e do líquido, respectivamente; C_{p_s} e C_{p_l} os calores específicos do sólido e do líquido respectivamente. Como o cálculo destas propriedades depende da fração de sólido, f_s , e esta fração ainda terá que ser calculada, assume-se uma primeira aproximação e realizam-se diversas iterações alterando-se a evolução f_s até que os valores não sejam mais modificados.

Na análise térmica de Fourier, o termo da linha base, Z_f , foi calculado a partir da seguinte aproximação sugerida por Fras et al. (FRAS et al., 1993)

$$Z_f = \frac{1}{\overline{\rho C_p}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \approx \alpha \frac{4(T_i^t - T_c^t)}{(R_i^2 - R_c^2)} \quad (34)$$

onde T_c^t e T_i^t representam, respectivamente, a temperatura do termopar localizado mais próximo ao centro do lingote e do termopar localizado ou a meio-raio

(T_m) ou próximo à parede (T_w), no instante de tempo t . Estes termopares têm coordenadas radiais R_c e R_i , respectivamente.

A difusividade térmica que aparece na equação será estimada durante o período de solidificação por

$$\alpha = \alpha_s f_s + \alpha_l (1 - f_s) \quad (35)$$

onde α_s e α_l são as difusividades térmicas do sólido e do líquido, respectivamente.

Na análise térmica de Fourier, estas difusividades térmicas são também estimadas através das curvas de resfriamento nos instantes antes do início da solidificação (α_l) e após o final da solidificação (α_s). Nestes períodos, a Eq. (26) pode ser escrita como

$$\alpha = \frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{\nabla^2 T} = \frac{\frac{\partial T}{\partial t}}{\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)} \quad (36)$$

onde $\partial T / \partial t$ e $\nabla^2 T$, que representa o Laplaciano, são calculados a partir das curvas de resfriamento utilizando as aproximações apresentadas anteriormente.

Finalmente, as integrais das Eqs. (30) e (31) foram calculadas numericamente através do método de Simpson (GERALD; WHEATLEY, 2004), com o auxílio das aproximações acima para as derivadas em relação ao tempo e à direção radial.

4.4 Caracterização macro e micro estrutural

4.4.1 Corte das amostras do lingote.

Os lingotes cilíndricos obtidos no sistema de solidificação foram seccionados transversalmente em diversas posições ao longo de seu comprimento. A Figura 23(a) mostra uma foto do lingote obtido e a Figura 23(b) apresenta uma representação esquemática das posições dos cortes. Três amostras foram obtidas para a realização dos seguintes procedimentos: (1) medição das posições finais dos

termopares; (2) medidas do tamanho de grão médio e medidas da fração volumétrica de eutético e (3) análise da composição química. A composição química, especificamente os teores de Si, Ti, B e Fe, foi obtida através da espectroscopia de emissão óptica, realizada pelo Laboratório Falcão Bauer.

Figura 23 – (a) Lingote de Al3%Si obtido experimentalmente; (b) diagrama dos cortes utilizados para obtenção das três amostras.

4.4.2 Medida do Tamanho Médio de Grão

As amostras usadas para a medida de tamanho de grão foram preparadas como sugerido por Tronche et al. (TRONCHE et al., 1999). Esta metodologia envolve três procedimentos: (a) preparação da superfície das amostras; (b) obtenção das imagens com contraste colorido entre os grãos e (c) medida do tamanho de grão.

A superfície das amostras foi preparada através de polimento e ataque químico, como descrito na Tabela 7. A imagem dos grãos com contraste colorido foi obtida utilizando uma lupa estereoscópica Stemi 2000-C, uma câmara fotográfica PixeLINK PL-A662 com resolução de 1280×1024 pixels e um sistema de luminárias KL 1500 LCD. O contraste foi alcançado através do uso de filtros para produzir luz aproximadamente monocromática com uma combinação de vermelho, azul, amarelo e verde, ajustados em diferentes ângulos de incidência em relação ao plano de superfície da amostra. Este tipo de contraste é geralmente obtido em ligas de

alumínio apenas através da anodização e observação em luz polarizada, que constitui uma técnica mais complexa do que a utilizada neste trabalho.

A medida do tamanho médio de grão foi conduzida através do método do intercepto circular segundo a norma ASTM E112-73. A medida foi feita mediante a contagem do número de grãos que interceptam uma circunferência de diâmetro conhecido. A Tabela 7 apresenta os procedimentos metalográficos e alguns parâmetros usados na medição de tamanho de grão.

Tabela 7- Procedimentos metalográficos e parâmetros para a obtenção do tamanho médio de grão.

Tratamento	Polimento	Ataque químico	Procedimento	Aumento*	Campos**
Não-inoculada	Lixas: 100; 200; 400; 600	HNO ₃ 66% (vol) HCl 33% (vol) HF 1% (vol)	Imersão da amostra por 2 min ou até obter um contraste desejado e lavagem com água corrente durante 1 min.	10X	18
Inoculada	Lixas: 100; 400; 600; 1000; 1800; Pasta diamante: 1; 3; 6 µm	NaOH 10g K ₄ [Fe(CN) ₆] 5g H ₂ O Destilada 100ml	Imersão da amostra por 5 min e lavagem com água corrente durante 30 seg.	100X	20

* Aumento óptico utilizado para a obtenção das imagens.

** Numero de campos utilizados para realizar as contagens dos grãos em cada amostra.

4.4.3 Medida da Fração Volumétrica de Eutético

A Figura 24 apresenta as microestruturas dos lingotes onde não se adicionou inoculante. Nos lingotes com adição de inoculante, as microestruturas foram semelhantes. Observa-se a presença de dendritas da fase primária (Al- α) e um constituinte eutético formado pela fase Al- α e cristais de Si praticamente puros presentes na região interdendrítica. Percebe-se também uma grande dificuldade em se distinguir a fase Al- α pertencente às dendritas primárias daquela pertencente ao eutético. Desta forma, a fração volumétrica de eutético foi calculada a partir da medida da fração volumétrica de cristais de Si.

Figura 24 – Fotomicrografias obtidas em microscópio óptico dos lingotes sem adição de inoculante: (a) Al-3%Si; (b) Al-7%Si; (c) Al-11%Si. Ataque: HF 2% volume.

A fração volumétrica do Si foi medida utilizando-se um reticulado bidimensional de 100 pontos sobreposto à microestrutura, seguindo as recomendações da norma ASTM E562-08. A fração volumétrica dos cristais de Si medida por este procedimento foi convertida em fração volumétrica de eutético utilizando o diagrama de fases Al-Si. Através do diagrama de fases, sabe-se que o microconstituente eutético apresenta uma fração em peso de 11,2% de cristais de Si. A partir desta fração, calculou-se a fração volumétrica de eutético utilizando a equação

$$f_E = f_{Si} \left[1 + \left(\frac{1}{0,112} - 1 \right) \frac{\rho_{Si}}{\rho_{\alpha E}} \right] \quad (37)$$

onde f_E representa a fração volumétrica de eutético; f_{Si} é a fração volumétrica medida dos cristais de Si; ρ_{Si} é a densidade dos cristais de Si (2315 kg/m^3) e $\rho_{\alpha E}$ é a densidade do Al- α presente na estrutura do eutético ($2559,6 \text{ kg/m}^3$), que contém apenas 1,6% de Si.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho e a sua discussão serão apresentados neste item. Inicialmente, serão apresentadas e discutidas as curvas de resfriamento, indicando as temperaturas de início e de final de solidificação primária e eutética, bem como a recalescência observada. A sequência dos eventos de solidificação, definida a partir da curva de taxa de resfriamento será apresentada posteriormente. Em seguida, os resultados da análise térmica de Fourier serão apresentados, mostrando a evolução da fração de sólido para cada experimento. Finalmente, a previsão da fração de sólido e temperatura no momento da coesão (“impingement”) entre os grãos dendríticos será apresentada, seguindo-se da análise macro e microestrutural, onde os resultados de tamanho de grão serão mostrados.

A Tabela 8 apresenta os resultados das análises químicas dos lingotes obtidos em cada experimento realizado no presente trabalho. As análises indicam que durante a fabricação das ligas de composição nominal Al-3%Si, houve uma perda de Si, enquanto nas outras ligas ocorreu um aumento neste teor. Nas ligas de composição nominal 3%Si e 11%Si, a diferença entre os teores de Si para as duas ligas (sem e com adição de inoculante) foi de aproximadamente 0,3%, mas na liga com 7%Si, esta diferença chegou a 0,6%Si.

Tabela 8 - Resultados das análises químicas realizadas por espectroscopia de emissão óptica dos lingotes obtidos nos experimentos.

Liga Nominal	%Si	%Ti	%B	%Fe
Al 3% Si	2,7	0,001	0,0008	0,07
Al 3% Si inoculado	2,4	0,072	0,015	0,05
Al 7% Si	7,4	0,002	<0,0002	0,07
Al 7% Si inoculado	8,0	0,048	0,0096	0,10
Al 11% Si	11,9	0,015	<0,0002	0,11
Al 11% Si inoculado	12,1	0,055	0,014	0,10

5.1 *Análise das Curvas de resfriamento*

5.1.1 *Curvas de Resfriamento*

Inicialmente serão apresentadas as posições exatas dos termopares (Figura 25) no interior do lingote (Tabela 9). Nesta tabela: R_c corresponde à coordenada radial do termopar localizado próximo ao centro do lingote (T_c); R_m é a coordenada radial do termopar ao meio-raio (T_m) e R_w é a coordenada radial do termopar localizado próximo à parede (T_w). Estas coordenadas são utilizadas para realizar a análise térmica de Fourier.

Tabela 9 - Resultado da medição das posições dos termopares.

	R_c (mm)	R_m (mm)	R_w (mm)
3%Si	1,97	11,7	19,5
3%Si - Inoc	1,57	12,6	20,7
7%Si	1,75	12,19	22,79
7%Si - Inoc	2,06	11,02	21,14
11%Si	0,33	10,72	19,57
11%Si - Inoc	1,57	11,73	19,85

Figura 25 – Corte transversal do lingote com os termopares dispostos radialmente no interior e suas respectivas coordenadas radiais.

As Figuras da (26) a (31) apresentam as curva de resfriamento obtidas nos ensaios com e sem a adição de inoculante mostrando um comportamento típico esperado para o sistema binário Al-Si, na região hipoeutética. As curvas mostram duas recalescências características: a primeira correspondente à formação de dendritas primárias de Al- α e a segunda, à formação do eutético. As Figuras de (32) a (37) mostram uma ampliação das curvas de resfriamento nestas regiões.

Observam-se temperaturas menores na parede e maiores no centro do lingote, o que sugere que a solidificação inicia-se na parede. As curvas de resfriamento mais próximas da parede mostram uma amplitude de recalescência menor para a solidificação primária quando não se adiciona inoculante. Para os casos com adição de inoculante, a temperatura máxima da recalescência diminui com a proximidade da parede, mostrando um maior super-resfriamento para o crescimento eutético nestas regiões (Figuras da 32b a 37b).

Figura 26 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 3% Si sem adição de inoculante.

Figura 27 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 3% Si com adição de inoculante.

Figura 28 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 7% Si sem adição de inoculante.

Figura 29 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 7% Si com adição de inoculante.

Figura 30 - Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 11% Si sem adição de inoculante.

Figura 31- Curvas de resfriamento (filtradas em relação ao ruído) para a liga Al 11% Si com adição de inoculante.

Na Figura 32 observa-se a primeira recalescência na temperatura *liquidus* (640°C), resultante da nucleação e crescimento da fase Al- α , e a segunda, na temperatura do eutético (577°C), resultante da reação eutética. De maneira similar, para a liga inoculada (Figura 33), pode-se notar que a temperatura da primeira recalescência aumenta para 642°C e a segunda permanece na temperatura eutética. A diferença de 2°C entre a primeira recalescência das duas curvas pode ser explicada pela diminuição do teor de Si de 2,7% para 2,4% (Tabela 8).

Figura 32- Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al3%Si sem inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.

Figura 33 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al3%Si com inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.

Na Figura 34 observa-se a primeira recalescência na temperatura *liquidus* (610°C), resultante da nucleação e crescimento da fase de Al- α , e a segunda, na temperatura do eutético (577,5°C), resultante da reação eutética. De maneira similar, para a liga inoculada (Figura 35), pode-se notar que a temperatura da primeira recalescência aumenta para 613°C e a segunda incrementa aproximadamente 0,6°C na temperatura eutética. Neste caso, o aumento de 3°C entre a primeira recalescência das duas curvas não pode ser explicada pela variação no teor de Si, pois este aumentou de 7,4% para 8,0%. Esta variação pode ser causada pela adição do inoculante, que aumenta as temperaturas onde ocorrem as recalescências.

Na Figura 36 observa-se a primeira recalescência na temperatura *liquidus* (587°C), resultante da nucleação e crescimento da fase de Al- α , e a segunda, na temperatura do eutético (579°C), resultante da reação eutética. A temperatura da primeira recalescência diminui para 584°C, o que pode ser explicado pela variação no teor de Si de 11,9% para 12,1%..

Figura 34 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al7%Si sem inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.

a.

b.

Figura 35 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al7%Si com inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.

a.

b.

Figura 36 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al11%Si sem inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.

a.

b.

Figura 37 - Ampliação das curvas de resfriamento da liga Al11%Si com inoculante. a. Recalescência na formação das dendritas primárias. b. Recalescência na formação do eutético.

5.1.2 Temperaturas de Transformação e Recalescência

Os tempos de início de solidificação podem ser determinados no momento em que a curva de dT/dt apresenta um aumento abrupto (BARLOW; STEFANESCU, 1997), como mostram as Figuras da 38 e 39 para a liga Al-3%Si, utilizando as temperaturas do termopar junto ao centro e junto à parede do lingote, respectivamente. A taxa de resfriamento decresceu (em módulo) devido ao surgimento de uma nova fase que libera calor latente diminuindo o decréscimo de temperatura para um mesmo fluxo de calor de extração. A liga Al-3%Si inicia a solidificação aproximadamente em 650 °C de acordo com a curva de taxa de resfriamento do termopar do centro (T_c), observado na figura 38(b). Parece existir uma inconsistência nesta determinação, pois a temperatura *liquidus* da liga é 640 °C.

Por outro lado, quando se analisa a curva de taxa de resfriamento do termopar próximo à parede (T_w) a partir da Figura 39(b), obtêm-se o valor 645°C. Este valor está abaixo da *liquidus* da liga Al-3%Si. Acredita-se que o início da solidificação próximo à parede resulte em alterações na curva de taxa de resfriamento próximo ao centro, causando erros da determinação da temperatura de início de solidificação.

O mesmo comportamento foi observado em todos os outros ensaios, ou seja, a temperatura de início de solidificação determinada através da curva de taxa de resfriamento do termopar central (T_c) é sempre maior que a temperatura *liquidus*. Por outro lado, quando se usa a temperatura do termopar junto à parede, obtêm-se valores menores do que a *liquidus*. Desta forma, decidiu-se utilizar a curva de taxa de resfriamento do termopar próximo à parede (T_w) para determinar a temperatura de início de solidificação e a taxa de resfriamento do termopar próximo ao centro (T_c) para determinar o final da solidificação em todos os ensaios. As determinações estão apresentadas na Figura 40 para a liga Al-3%Si com adição de inoculante, na Figura 41 para as ligas Al-7%Si e na Figura 42 para as ligas Al-11%Si. As temperaturas de início e final de solidificação estão indicada na legenda das figuras.

Desta forma, nas condições experimentais dos ensaios realizados, o critério proposto por Barlow e Stefanescu (BARLOW; STEFANESCU, 1997) para determinação do início de solidificação aplicado à temperatura medida próxima à parede do lingote forneceu resultados consistentes com a temperatura *liquidus* de cada liga.

O final da solidificação também pode ser identificado através de um vale na curva de dT/dt , como mostram as Figuras da 38(c) a 49(c). Este vale ocorre a temperaturas abaixo do eutético indicada no diagrama de fases (577°C). Esta diferença poderia ser explicada pela necessidade da existência de um super-resfriamento para o crescimento da estrutura eutética. Este super-resfriamento de $\sim 16^{\circ}\text{C}$ é maior do que os super-resfriamentos necessários para o crescimento da fase primária, que são da ordem de 5°C . O comportamento foi similar para o ensaio com inoculante, onde a temperatura de final de solidificação foi de 570°C .

Figura 38 - (a) Curvas de resfriamento (T_c) e de taxa de resfriamento (dT/dt) da liga Al-3%Si sem inoculante. (b) Aumento do trecho inicial das curvas mostrando a determinação da temperatura de início da solidificação ($T_s=649,44^{\circ}\text{C}$). (c) Aumento do trecho final das curvas mostrando a determinação da temperatura de final da solidificação ($T_f=561,46^{\circ}\text{C}$).

Figura 39 - (a) Curvas de resfriamento (T_w) e de taxa de resfriamento (dT/dt) da liga Al-3%Si sem inoculante. (b) Aumento do trecho inicial das curvas mostrando a determinação da temperatura de início da solidificação ($T_s=645,17^\circ\text{C}$). (c) Aumento do trecho final das curvas mostrando a determinação da temperatura de final da solidificação ($T_f=560,67^\circ\text{C}$).

Figura 40 – Curvas de resfriamento ampliadas no trecho de início de final de solidificação para a liga Al-3%Si com adição de inoculante: (a) início ($T_s=647,05^\circ\text{C}$) e (b) final de solidificação ($T_f=568,55^\circ\text{C}$).

Figura 41 - Curvas de resfriamento ampliadas no trecho de início de final de solidificação para as ligas Al-7%Si: (a) início ($T_s=614,77^\circ\text{C}$) e (b) final de solidificação ($T_f=544,94^\circ\text{C}$) para a liga sem inoculante; (c) início ($T_s=616,44^\circ\text{C}$) e (d) final de solidificação ($T_f=559,80^\circ\text{C}$) para a liga com inoculante.

Figura 42 - Curvas de resfriamento ampliadas no trecho de início de final de solidificação para as ligas Al-11%Si: (a) início ($T_s=586,75^\circ\text{C}$) e (b) final de solidificação ($T_f=559,83^\circ\text{C}$) para a liga sem inoculante; (c) início ($T_s=586,757^\circ\text{C}$) e (d) final de solidificação ($T_f=562,58^\circ\text{C}$) para a liga com inoculante.

Os super-resfriamentos aparentes (ΔT), definidos como a diferença entre a temperatura máxima e mínima de recalescência, e os períodos das recalescências (t_1) estão apresentados nos insertos das Figuras 43 a 48 para todas as ligas examinadas. Observa-se que o inoculante reduziu o ΔT para os três teores de Si examinados, ou seja, reduziu: de $1,7^\circ\text{C}$ para $0,1^\circ\text{C}$ para a liga Al3%Si, de 4°C para $0,7^\circ\text{C}$ para a liga Al7%Si e de $4,9^\circ\text{C}$ para $2,81^\circ\text{C}$ para a liga Al11%Si. Observando apenas as ligas sem adição de inoculante, nota-se um aumento no valor de ΔT conforme o teor de Si aumenta. Este comportamento também foi observado por Emadi e Whiting em ligas Al-Si binárias.

O valor de t_1 foi reduzido de 15 s para 9,3 s na a liga Al3%Si, de 16,11 s para 8,98 s na a liga Al7%S e de 14,5 s para 2 s na a liga Al11%S. Estas alterações estão diretamente relacionadas às modificações na quantidade de grãos que nuclearam e cresceram, liberando calor latente diferentemente.

Figura 43 - Curva de resfriamento T_c da liga Al-3%Si sem inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento.

Figura 44 - Curva de resfriamento T_c da liga Al-3%Si com inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento.

Figura 45 - Curva de resfriamento Tc da liga Al-7%Si sem inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento

Figura 46- Curva de resfriamento Tc da liga Al-7%Si com inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento

Figura 47 - Curva de resfriamento Tc da liga Al-11%Si sem inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento

Figura 48 - Curva de resfriamento Tc da liga Al-11%Si com inoculante. O inserto mostra o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento

5.1.3 Seqüência de Solidificação

A análise térmica das curvas e a ilustração dos fenômenos envolvidos estão apresentadas nas Figuras 49 a 54 para todos os ensaios. Através das curvas de resfriamento pode se identificar variações energéticas relacionadas com a diminuição ou detenção do resfriamento, os quais se evidenciam como picos ou vales. Na primeira derivada pode-se visualizar eventos térmicos de menor intensidade que muitas vezes não são evidentes na curva de resfriamento. Os critérios utilizados para este fim são os expostos no item 3.4.1.

Foi possível observar eventos térmicos semelhantes em todas os ensaios realizados. Estes eventos, indicados por números nas Figuras 49 a 54, são apresentados a seguir:

- Região (1) Rápida liberação de calor latente na curva da derivada, que é atribuída à nucleação e livre crescimento dos grãos de alumínio; a energia liberada detém o resfriamento do metal e aumenta a temperatura formando a recalescência.
- Região (2) Curto equilíbrio térmico na curva de resfriamento próximo à temperatura *liquidus* e máxima quantidade de energia liberada visualizada na curva da derivada, característico do início e desenvolvimento e crescimento da rede dendrítica da parede do molde em direção ao seu centro.
- Região (3) Continuação do resfriamento, a qual pode ser originada pela liberação de calor latente em menor quantidade e o incremento da condutividade térmica através do sólido em relação á condutividade do líquido com o espessamento lateral das dendritas.
- Região (4) Liberação de calor latente na curva da derivada que é atribuída à nucleação do silício, indicando o início da solidificação do eutético. Novamente a energia liberada detém o resfriamento do metal e aumenta a temperatura formando a recalescência do eutético.
- Região (5) Equilíbrio térmico na curva de resfriamento na temperatura eutética (577°C) e máxima quantidade de energia liberada visualizada na

curva da derivada, característico do início e desenvolvimento e crescimento do crescimento do silício e também do alumínio contido no eutético.

- Região (6) Término da solidificação, o calor produzido pela solidificação cessa rapidamente e há uma rápida normalização dos gradientes de temperatura do centro para a as paredes da amostra.

Figura 49 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para uma liga Al-3%Si sem inoculante. A temperatura *liquidus* (T_l) e da reação eutética (T_e) estão indicadas.

Figura 50 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-3%Si com inoculante. A temperatura *liquidus* (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas

Figura 51 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-7%Si sem inoculante. A temperatura *liquidus* (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas.

Figura 52 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-7%Si com inoculante. A temperatura *liquidus* (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas

Figura 53 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-11%Si. A temperatura *liquidus* (T_l) e da reação eutética (T_E) estão indicadas.

Figura 54 - Curva de resfriamento T_c e sua derivada (dT/dt) para a liga Al-11%Si com inoculante. A temperatura *liquidus* (T_l) e da reação eutética (T_e) estão indicadas.

5.2 Análise Térmica de Fourier

A seguir serão apresentados os resultados da análise térmica de Fourier, realizada a partir da metodologia descrita no item 4.3. As curvas de fração de sólido em função do tempo foram calculadas a partir das Equações (31) e (35) utilizando a densidade e calor específico apresentados na Tabela 10.

Inicialmente será mostrada uma análise crítica dos resultados obtidos através da análise térmica de Fourier e, posteriormente, a evolução da fração de sólido em função do tempo será apresentada para cada ensaio realizado no presente trabalho.

Tabela 10 - Propriedade termofísicas adotadas para as ligas AlCP; Al-3%Si; Al-7%Si e Al-11%Si: T_l é a temperatura liquidus e T_e é a temperatura do eutético (GANDIN, 2000).

Propriedade	Valor		
k_l (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,031T + 50		
k_s (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	-0,000T ² +0,228T+155,8		
L_f (J.m ⁻³)	9,5x10 ⁸		
C_{pl} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	-0,128T + 1170		
C_{ps} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	0,378T + 955,5		
T_l (°C)	Al3%Si 640	Al7%Si 618	Al11%Si 590
T_e (°C)	577	577	577
	Alumínio CP		
ρ_l (kg.m ⁻³)	2370		
ρ_s (kg.m ⁻³)	2535		

5.2.1 Exame Crítico da Análise Térmica de Fourier

A evolução da fração de sólido em função do tempo foi obtida a partir da análise térmica de Fourier para o ensaio da liga nominal Al-3%Si sem inoculante. Como descrito anteriormente, nesta análise são utilizadas as curvas de resfriamento medidas por dois termopares. O termopar localizado próximo ao centro (T_c) foi utilizado para se calcular $\partial T / \partial t$. Esta curva, em conjunto com a curva medida por um dos termopares distantes do centro (T_m ou T_w), foi utilizada para se obter o Laplaciano da temperatura, ou seja, $\nabla^2 T$ e prosseguir na análise térmica.

As curvas de resfriamento para os termopares localizados próximo ao centro e próximo à parede diferem de no máximo ~ 4 °C. Logo, no caso da liga Al-3%Si, que apresenta um intervalo de solidificação de aproximadamente 60°C, esta variação de temperatura causa gradientes muito pequenos de fração de sólido através do metal em um dado instante de tempo. Para analisar este aspecto, foram realizadas duas análises térmicas de Fourier: uma utilizando as medidas do termopar próximo ao centro do cilindro (T_c) e do termopar próximo ao meio-raio (T_m), outra a partir das medidas do termopar do centro (T_c) e do termopar próximo à parede (T_w).

As curvas de evolução da fração de sólido obtidas nestes dois casos estão apresentadas na Figura 55. Nota-se uma diferença significativa entre as curvas, o que não está consistente com a reduzida diferença de temperatura ao longo da direção radial dos cilindros. Se esta diferença realmente existisse, a curva calculada a partir dos termopares do centro e da parede ($T_c - T_w$) apresentaria maior fração de sólido do que a obtida a partir dos termopares do centro e a meio-raio ($T_c - T_m$), já que estes últimos localizam-se em uma região mais interna do cilindro, onde as temperaturas são maiores. Entretanto, observa-se exatamente o efeito oposto. Desta forma, concluiu-se que esta diferença observada entre as duas curvas de evolução de fração de sólido é resultado dos erros inerentes às medidas de temperatura pelos termopares.

Figura 55 – Fração de sólido em função do tempo obtida pela análise térmica de Fourier utilizando a curva de resfriamento medida pelo termopar localizado no centro (T_c) e localizado ao meio-raio (T_m) ou na parede (T_w). A curva obtida quando se subtrai um grau Celsius da temperatura da parede ($T_w - 1$) também está mostrada.

Como descrito no item 4.1.3, um procedimento foi conduzido para diminuir o erro sistemático existente quando se aplica a tabela de conversão padrão para transformar a tensão fornecida por um termopar comercial em temperatura. Parte deste procedimento foi conduzido pela empresa fornecedora dos termopares (ECIL S.A.) em acordo com a normal ASTM E220-07a. Utilizando os resultados fornecidos pela empresa, os sinais dos termopares foram corrigidos no presente trabalho

utilizando também as recomendações da norma ASTM E220-07a através do procedimento descrito no Apêndice.

As correções mencionadas no parágrafo anterior diminuem um erro sistemático que pode atingir até 1 °C. No entanto, como descrito na norma ASTM E220-07a, o procedimento utilizado pela empresa resulta em uma incerteza de medida de aproximadamente $\pm 1^\circ\text{C}$, com 95% de confiança, para os termopares do tipo K, nas temperaturas da ordem de 600 °C. Este erro, que é chamado de aleatório, está diretamente relacionado à reprodutibilidade do processo de calibração. Conseqüentemente, cada medida de temperatura ao longo da curva de resfriamento deveria apresentar uma barra de erros de aproximadamente $\pm 1^\circ\text{C}$. Desta forma, está-se considerando que as diferenças entre as duas curvas de evolução de fração de sólido apresentadas na Figura 55, uma para Tc-Tm e outra para Tc-Tw, estão relacionadas a esta incerteza de medição.

Uma verificação desta hipótese foi realizada subtraindo-se 1 °C de todas as temperaturas medidas pelo termopar localizado próximo à parede ($T_w - 1$) e a curva de fração de sólido foi obtida novamente pela análise de Fourier. Observa-se na Figura 55 que as curvas Tc-Tw e Tc-Tw-1 apresentaram uma diferença significativa; além disso observou-se que a curva Tc-Tw-1 ficou próxima da curva Tc-Tm, mostrando que uma pequena diferença de temperatura poderia aproximar as duas frações de sólido calculadas.

Na metodologia para a análise térmica de Fourier, apresentada no item 4.3, obtém-se o calor latente de fusão, a difusividade térmica do líquido (α_l) imediatamente antes do início da solidificação e a difusividade térmica do sólido logo após o final da solidificação. Quanto menor os erros envolvidos no ensaio, como os erros das medidas de temperatura, mais próximas as difusividades calculadas estariam das difusividades reais para esta liga. Este aspecto foi comprovado aplicando-se a análise de Fourier às curvas de resfriamento obtidas através de um modelo matemático para a solidificação do lingote cilíndrico. Como neste caso não existem erros de medida de temperatura, pois as curvas “experimentais” foram geradas a partir do modelo, tanto a difusividade térmica como a curva de fração de sólido obtidos a partir da análise de Fourier foram exatamente iguais aos apresentados pelo modelo matemático.

A partir destas considerações, foi adotada uma estratégia para “medir” a qualidade da análise de Fourier e permitir a definição de um critério para escolher uma única curva de fração de sólido entre as duas curvas determinadas para cada experimento (Tc-Tm ou Tc-Tw). Segundo esta estratégia, escolheu-se a curva onde as difusividades térmicas e o calor latente obtidos a partir da análise ficassem mais próximos dos valores destas propriedades disponíveis na literatura.

Esta análise está apresentada na Tabela 11, Tabela 12- e Tabela 13, utilizando-se as propriedades apresentadas na Tabela 10 para calcular o erro relativo, ou seja: $\alpha_l = 2,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$; $\alpha_s = 5,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ e $L_f = 9,5 \times 10^8 \text{ J/m}^3$. Observa-se que, para a liga Al-3%Si com e sem inoculante, o menor erro foi obtido para os termopares Tc-Tm, enquanto que para os dois ensaios da liga Al-7%Si, o menor erro foi para os termopares Tc-Tw e, finalmente, para a liga Al-11%Si, o menor erro para o ensaio sem inoculante foi com Tc-Tw e com inoculante para Tc-Tm. Desta forma, a evolução da fração de sólido apresentada no próximo item foi obtida com o conjunto de termopares que forneceu o menor erro relativo.

Tabela 11– Difusividade térmica no líquido (α_l), no sólido (α_s) e calor latente de fusão (L_f) calculados através da análise térmica de Fourier aplicada aos termopares do centro e ao meio-raio (Tc-Tm) e aos termopares do centro e da parede (Tc-Tw). O erro (E) em relação aos valores destes mesmos parâmetros disponíveis na literatura também está indicado.

Propriedade	3%Si	E (%)	3%Si - Inoc	E (%)
α_s (Tc-Tm) (m^2/s)	$3,9 \times 10^{-5}$	23	$4,2 \times 10^{-5}$	18
α_l (Tc-Tm) (m^2/s)	$4,4 \times 10^{-5}$	63	$2,7 \times 10^{-5}$	0,8
L_f (J/m^3)	$1,2 \times 10^9$	25	$9,0 \times 10^8$	5,2
α_s (Tc-Tw) (m^2/s)	$2,0 \times 10^{-3}$	3749	$1,8 \times 10^{-5}$	65
α_l (Tc-Tw) (m^2/s)	$4,0 \times 10^{-5}$	48	$2,9 \times 10^{-5}$	6,3
L_f (J/m^3)	$1,2 \times 10^{10}$	1203	$7,8 \times 10^8$	18

Tabela 12- Difusividade térmica no líquido (α_l), no sólido (α_s) e calor latente de fusão (L_f) calculados através da análise térmica de Fourier aplicada aos termopares do centro e ao meio-raio (Tc-Tm) e aos termopares do centro e da parede (Tc-Tw). O erro (E) em relação aos valores destes mesmos parâmetros disponíveis na literatura também está indicado.

Propriedade	7%Si	E (%)	7%Si - Inoc	E (%)
α_s (Tc-Tm) (m^2/s)	$4,2 \times 10^{-5}$	18	$3,6 \times 10^{-5}$	29
α_l (Tc-Tm) (m^2/s)	$5,0 \times 10^{-5}$	87	$9,3 \times 10^{-5}$	247
L_f (J/m^3)	$1,7 \times 10^9$	75	$3,5 \times 10^9$	272
α_s (Tc-Tw) (m^2/s)	$2,8 \times 10^{-5}$	46	$5,3 \times 10^{-5}$	2
α_l (Tc-Tw) (m^2/s)	$2,8 \times 10^{-5}$	5	$3,3 \times 10^{-5}$	22
L_f (J/m^3)	$1,2 \times 10^9$	25	$1,9 \times 10^9$	102

Tabela 13 – Difusividade térmica no líquido (α_l), no sólido (α_s) e calor latente de fusão (L_f) calculados através da análise térmica de Fourier aplicada aos termopares do centro e ao meio-raio (Tc-Tm) e aos termopares do centro e da parede (Tc-Tw). O erro (E) em relação aos valores destes mesmos parâmetros disponíveis na literatura também está indicado.

Propriedade	11%Si	E (%)	11%Si - Inoc	E (%)
α_s (Tc-Tm) (m^2/s)	$4,1 \times 10^{-5}$	21	$3,3 \times 10^{-5}$	36
α_l (Tc-Tm) (m^2/s)	$3,2 \times 10^{-5}$	20	$3,0 \times 10^{-5}$	13
L_f (J/m^3)	$1,4 \times 10^9$	46	$1,1 \times 10^9$	19
α_s (Tc-Tw) (m^2/s)	$4,3 \times 10^{-5}$	15	$3,9 \times 10^{-5}$	24
α_l (Tc-Tw) (m^2/s)	$3,4 \times 10^{-5}$	25	$3,2 \times 10^{-5}$	20
L_f (J/m^3)	$1,3 \times 10^9$	36	$1,6 \times 10^9$	71

5.2.2 Evolução da Fração de Sólido

A evolução da fração de sólido em função do tempo e da temperatura obtida a partir da análise térmica de Fourier será apresentada neste item. A taxa de resfriamento e a curva zero, que representa a curvas de taxa de resfriamento hipotética sem a geração de calor latente (Z_F), são apresentadas na Figura 56 para todos os ensaios. Observa-se que a linha base não possui o formato de decaimento exponencial, como geralmente obtido pela análise Newtoniana (FRAS et al., 1993).

Figura 56 – Taxa de resfriamento e linha base (Z_f) calculadas para cada experimento realizado no presente trabalho: (a) Al-3%Si sem inoculante; (b) Al-3%Si com inoculante; (c) Al-7%Si sem inoculante; (d) Al-7%Si com inoculante; (e) Al-11%Si sem inoculante; (f) Al-11%Si com inoculante.

A evolução da fração de sólido em função do tempo para os ensaios com e sem inoculante da liga nominal Al-3%Si está mostrada na Figura 38, sobreposta às curvas de resfriamento para o termopar localizado próximo ao centro do lingote. Nota-se que, na escala de temperatura examinada, as curvas de resfriamento são praticamente idênticas para os dois ensaios, indicando que as condições de extração de calor foram bem controladas e mantidas aproximadamente constantes nos dois casos. Entretanto, as curvas de evolução de fração de sólido apresentam diferenças significativas. Estas diferenças estão relacionadas com pequenas diferenças entre as curvas de resfriamento, que afetam as curvas de dT/dt e $\nabla^2 T$, a partir das quais a fração de sólido foi calculada.

Observa-se que esta fração passa a aumentar na temperatura *liquidus* da liga (640 °C) como esperado. A quantidade de sólido aumenta rapidamente no início da solidificação e decresce posteriormente, até o início da solidificação eutética, onde esta começa a aumentar mais rapidamente novamente.

No ensaio onde não se adicionou inoculante, a fração de sólido é sempre maior até aproximadamente 0,7. A partir desta fração, os valores tornam-se muito semelhantes. Este comportamento torna-se mais claro quando a fração de sólido é representada em função da temperatura do termopar próximo ao centro do lingote (Figura 58). Nota-se que, na temperatura da reação eutética a fração de sólido aumenta abruptamente e, nesta temperatura, a fração de líquido, que deve transformar-se em eutético, é aproximadamente 15% para os casos com e sem inoculante. Como apresentado na Tabela 14, esta fração está muito próxima de 16%, que é a fração medida de acordo com o procedimento descrito no item 4.4.3. Nota-se também que esta fração está muito próxima daquela calculada através do modelo de Scheil (17%), onde se considera desprezível a difusão de soluto no sólido. Como esperado, a fração fornecida pela regra das alavancas, por sua vez, é muito menor do que a fração de Scheil.

Tabela 14 – Fração volumétrica de eutético medida (Vv), indicando o intervalo para 95% de confiança, comparada às frações calculadas pela análise térmica de Fourier (Vv Fourier), pelo modelo de Scheil (Vv Scheil) e da regra das alavancas (Vv RA). Os teores de Si medidos por espectroscopia de emissão óptica também estão indicados.

Composição Nominal	3%Si	3%Si (Inoc)	7%Si	7%Si (Inoc)	11%Si	11%Si (Inoc)
Medida %Si	2,7	2,4	7,4	8,0	11,9	12,1
Vv Fourier (%)	15	15	50	52	85	90
Vv (%)	16 ± 2	13 ± 2	42 ± 6	41 ± 5	94 ± 5	82 ± 4
Vv Scheil (%)	17	15	54	59	94	95
Vv RA (%)	10	7	53	58	94	95

Figura 57- Curvas de resfriamento e fração de sólido calculada através da análise de Fourier para a liga Al-3%Si com e sem inoculante.

Figura 58 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-3%Si: (a) sem inoculante; (b) com inoculante.

Um comportamento semelhante foi observado nas curvas de fração de sólido em função do tempo e da temperatura para os ensaios da liga nominal Al-7%Si com e sem inoculante, apresentadas na Figura 59 e Figura 60. Neste caso, a fração de líquido no momento da reação eutética foi maior do que nos casos Al-3%Si, como era esperado. Note que a quantidade de eutético prevista pela análise de Fourier foi aproximadamente 50%, sendo maior do que a medida experimentalmente, porém menor do que a fração de Scheil (Tabela 14). Observa-se que a curva de evolução de fração de sólido em função da temperatura obtida a partir da análise de Fourier é cerca de apenas 5% maior para o caso sem inoculante.

A evolução da fração de sólido obtida para os ensaios da liga nominal Al-11%Si mostra que praticamente todo o sólido é formado durante a reação eutética (Figura 61 e Figura 62). A fração de líquido no momento da reação eutética indica a quantidade de eutético que pode formar-se. Neste caso, obteve-se uma fração de eutético de 85% para o caso sem inoculante e 90% para o caso com inoculante. Estas frações estão abaixo do valor fornecido pelo modelo de Scheil (Tabela 14), porém abaixo do valor medido para o ensaio sem inoculante e acima do valor medido para o ensaio com inoculante.

Figura 59- Curvas de resfriamento e fração de sólido calculada através da análise de Fourier para a liga Al-7%Si com e sem inoculante.

Figura 60 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-7%Si: (a) sem inoculante; (b) com inoculante.

Figura 61- Curvas de resfriamento e fração de sólido calculada através da análise de Fourier para a liga Al-11%Si com e sem inoculante.

Figura 62 - Fração de sólido em função da temperatura para a liga Al-11%Si: (a) sem inoculante; (b) com inoculante.

A evolução da fração de sólido calculada pela análise de Fourier foi comparada com a fração calculada a partir do modelo da regra das alavancas, utilizando a eq. (22), do modelo de Scheil, utilizando a Eq. (23), e da variação linear, representada pela Eq. (24). Os resultados fornecidos pelos diferentes modelos são apresentados na Figura 40 para os ensaios da liga Al-3%Si com e sem inoculante. Observa-se claramente que o modelo linear é aquele que pior representa a evolução de fração de sólido, apesar de ser utilizado correntemente em modelos matemáticos apresentados na literatura. A fração de sólido apresentada pelo modelo da regra das alavancas é maior que o calculado pelo modelo de Scheil (FLEMINGS, 1974). Este aumento pode ser explicado pelo fato de que o modelo da regra das alavancas é baseado numa situação de equilíbrio, enquanto o modelo de Scheil é aplicado para o caso sem difusão no estado sólido.

Observa-se que as curvas de fração de sólido obtidas através da análise de Fourier aplicada aos dados experimentais aproximaram-se bastante do modelo de Scheil. Isto está consistente com o fato da difusão de Si na liga sólida ser desprezível.

Figura 63 – Fração de sólido obtida por o modelo lineal, regra das alavancas e o modelo de Schiel.

5.3 Coesão Dendrítica

A coesão dendrítica (“dendrite coherency”) representa um estado de agregação dos grãos durante a solidificação onde estes grãos têm tamanho suficiente para se tocarem mutuamente (“impingement”). O momento em que a coesão dendrítica ocorre durante o processo de solidificação pode ser identificado a partir da diferença das curvas de resfriamento (ΔT) medidas pelo termopar próximo à parede e pelo termopar próximo ao centro do lingote. Esta diferença, em conjunto com as temperaturas próximo ao centro e à parede do lingote, a taxa de resfriamento no centro e a fração de sólido obtida na análise térmica de Fourier, estão apresentadas na Figura 64, Figura 65 e Figura 66 para todos os ensaios realizados.

O valor mínimo nas curvas de ΔT , indicado pelo primeiro vale, ocorre, segundo Bäckérud et al. (BACKERUD et al., 1986a) e Barlow et al. (BARLOW; STEFANESCU, 1997), quando a frente de crescimento das dendritas de Al- α que nuclearam na parede do molde atinge o centro do cilindro, estabelecendo a coesão entre os grãos. A partir deste ponto, a rede dendrítica sólida passa a conduzir o calor do centro para a parede do lingote mais rapidamente e o valor de ΔT começa a decrescer. Este comportamento pode ser observado em todas as curvas de ΔT em função do tempo apresentadas.

(a)

(b)

Figura 64 – Curvas de evolução no tempo para a liga nominal Al-3%Si nos ensaios (a) sem adição e (b) com adição de inoculante: temperatura medida próximo ao centro (T_c) e à parede (T_w) do lingote; taxa de resfriamento próximo ao centro do lingote (dT/dt); fração de sólido (f_s) e diferença entre as temperaturas (ΔT) dos termopares na parede e no centro.

(a)

(b)

Figura 65 - Curvas de evolução no tempo para a liga nominal Al-7%Si nos ensaios (a) sem adição e (b) com adição de inoculante: temperatura medida próximo ao centro (T_c) e à parede (T_w) do lingote; taxa de resfriamento próximo ao centro do lingote (dT/dt); fração de sólido (f_s) e diferença entre as temperaturas (ΔT) dos termopares na parede e no centro.

(a)

(b)

Figura 66 - Curvas de evolução no tempo para a liga nominal Al-11%Si nos ensaios (a) sem adição e (b) com adição de inoculante: temperatura medida próximo ao centro (T_c) e à parede (T_w) do lingote; taxa de resfriamento próximo ao centro do lingote (dT/dt); fração de sólido (f_s) e diferença entre as temperaturas (ΔT) dos termopares na parede e no centro.

Utilizando as curvas de evolução de fração de sólido sobrepostas às curvas de ΔT foi possível obter a fração de sólido no momento da coesão dendrítica (fs_{CD}). A fração de coesão, o instante de tempo e a temperatura no momento da coesão estão apresentados na Tabela 15 para todos os ensaios realizados. Estas frações variam na faixa de 8% a 35%, que são valores na faixa apresentada por Arnberg e Bäckérud (BACKERUD et al., 1990) para diversas ligas comerciais de Al. Especificamente para a liga comercial 356 (7,5%Si; 0,45%Mg), obteve-se $fs_{CD} = 21\%$, enquanto para o ensaio Al-7%Si do presente trabalho, $fs_{CD} = 22\%$. A Tabela 15 mostra também que o aumento do teor de Si de 3% até 7% diminuiu a fração de coesão de 35% para 22%. Arnberg e Bäckérud (BACKERUD et al., 1986b) mostram que um aumento no teor de Si de 1% até 5% alterou a fração de coesão de ~37% para ~22%. No presente trabalho, a alteração de 7%Si a 11%Si resultou na diminuição da fração de coesão de 22% para 16%.

Tabela 15 – Parâmetros obtidos no momento da coesão dendrítica a partir da análise térmica: instante de tempo da coesão (t_{CD}); temperatura do termopar próximo ao centro do lingote (T_{CD}) e fração de sólido (fs_{CD}) no momento da coesão.

Parâmetro	3%Si	3%Si -Inoc-	7%Si	7%Si -Inoc	11%Si	11%Si -Inoc
t_{CD} (s)	98	90	100	100	57	66
T_{CD} (°C)	638,2	640,1	609,4	609,1	585,9	582,5
fs_{CD} (%)	35	20	22	15	16	8

Emadi e Whiting (EMADI; WHITING, 2004) obtiveram a fração de sólido no momento da coesão dendrítica para ligas binárias Al-Si com teores na faixa de 3%Si até 9%Si. Para Al-3%Si e Al-7%Si, as frações de coesão foram 17% e 8%, respectivamente. No presente trabalho, foram obtidas as frações 35% e 22% para as respectivas composições.

Arnberg e Bäckérud (BACKERUD et al., 1990) utilizaram o método mecânico (medida de torque em viscosímetro) para medir a fração de coesão para diversas ligas comerciais de Al. Para todas as ligas estudadas, a adição de inoculante na forma da liga-mãe Al-5%Ti-1%B resultou no aumento da fração de coesão. Por exemplo, para a liga comercial 356, a adição de 0,1%Ti resultou no aumento da fração de coesão de 19 para 24%. Nos ensaios do presente trabalho, metade do teor de Ti foi adicionado na forma da liga-mãe Al-3%Ti-1%B e, em todos os casos,

obteve-se uma diminuição da fração de coesão, contrariando os resultados de Arnberg e Bäckerd (BACKERUD et al., 1990). No caso da liga Al-7%Si, como exemplo, a fração de coesão diminuiu de 22 para 15% com a adição de inoculante. Esta diminuição foi ainda mais significativa para os outros dois teores de Si estudados. Não se sabe exatamente o motivo desta discrepância, mas um fator que poderia estar contribuindo é a imprecisão nas medidas de temperatura. Esta imprecisão, apesar de relativamente pequena, pode causar alterações significativas na fração de sólido calculada através da análise térmica de Fourier, como mostrado anteriormente.

5.4 Caracterização Macro e Microestrutural

5.4.1 Macroestrutura de Grãos

O resultado das medições de tamanho de grão médio utilizando o método do intercepto circular descrito pela norma ASTM E112-73 está apresentado na Tabela 16 para todos os experimentos realizados no presente trabalho. As macroestruturas obtidas estão mostradas na Figura 67, Figura 68 e Figura 69. Observa-se claramente uma redução no tamanho de grão para os três diferentes teores de Si após adição do inoculante. A redução é de 90% para o caso do Al-3%Si e de aproximadamente 60% para os casos Al-7%Si e Al-11%Si.

Estes resultados mostram uma perda de eficiência de inoculação com o aumento do teor de Si. Esta diferença é mencionada na literatura para teores de Si acima de 3% como um “envenenamento” do inoculante pelo Si (SPITTLE, 2006). Apesar de existirem algumas teorias que tentam explicar o envenenamento, parece haver um consenso de que se forma sobre as partículas inoculantes uma camada de uma fase que não é um substrato eficiente para nucleação.

Tabela 16 - Tamanho de grão medido (TG) e desvio padrão de medida para todos os lingotes obtidos no presente trabalho. O número de campos (N) medidos também está indicado.

Liga	TG (<i>mm</i>)	N
Al3%Si	1,6±0,1	19
Al3%Si + inoc	0,14±0,1	20
Al7%Si	3,03±0,4	12
Al7%Si + inoc	1,1±0,1	9
Al11%Si	4,4±0,4	8
Al11%Si + inoc	1,6±0,1	12

a.

b.

Figura 67 - Imagem da seção transversal das amostras da liga Al-3%Si (a) sem inoculante e (b) com inoculante 0,072%Ti. Ataque Keller concentrado.

a.

b.

Figura 68 - Imagem da seção transversal das amostras da liga Al-7%Si (a) sem inoculante e (b) com inoculante 0,048%Ti. Ataque Keller concentrado.

a.

b.

Figura 69 - Imagem da seção transversal das amostras da liga Al-11%Si (a) sem inoculante e (b) com inoculante 0,055%Ti. Ataque Keller concentrado.

5.4.2 Microestrutura da Liga-Mãe Inoculante

A liga-mãe inoculante Al-3%Ti-1%B apresenta dois tipos de partículas, como mostra a Figura 42: o primeiro tipo apresenta um tamanho superior a $30\text{ }\mu\text{m}$ e provavelmente são de alumineto de titânio (TiAl_3), como descrito por (Guzowski, 1987). Uma microanálise qualitativa feita por espectroscopia de dispersão de energia de raios-x (EDE) confirma a presença de Al e Ti na fase (Figura 43). O segundo tipo de partículas é muito menor que o primeiro ($1\text{ a }2\text{ }\mu\text{m}$) e está mostrado na Figura 72. Observa-se uma mistura de cristais e fragmentos espalhados na matriz de Al corroída como resultado do ataque profundo. Nas micrografias pode-se observar partículas com formato de placas hexagonais, que mostram uma tendência á aglomeração. Estes cristais com formato hexagonal estão dentro da faixa de tamanho de $1\text{ a }2\text{ }\mu\text{m}$, que é característica do diboreto de titânio (TiB_2) como reportado por Quested et al. (QUESTED et al., 2005).

Figura 70 – Fotomicrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da liga-mãe inoculante mostrando dois tipos de partículas, a saber, Al_3Ti e TiB_2 , numa matriz de alumínio.

Figura 71 - Espectro de energia dispersiva de raios-X (EDS) na posição assinalada com (x) na Figura 70.

Figura 72 – Fotomicrografia da liga mãe inoculante em microscópio eletrônico de varredura MEV do inoculante Al₃TiB. Ataque: 9g NaOH; 100ml água destilada; tempo de ataque 2 min.

6. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões foram obtidas a partir dos resultados apresentados no presente trabalho:

- 1) A adição da liga-mãe inoculante Al-3%Ti-1%B até se atingir o teor de Ti na faixa entre 0,048% e 0,072% resulta em uma diminuição de tamanho de grão de aproximadamente 90% para a liga Al-3%Si e de 63% para as ligas Al-7%Si e Al-11%Si.
- 2) A adição de Ti mencionada no parágrafo anterior resulta em uma redução significativa no tamanho da recalescência e no seu tempo, observados nas curvas de resfriamento.
- 3) A determinação da temperatura de início de solidificação a partir das curvas de taxas de resfriamento do termopar localizado próximo à parede do lingote cilíndrico fornece valores menores do que as temperaturas *liquidus* para as ligas Al-Si examinadas.
- 4) Por outro lado, a determinação da temperatura de início a partir da curva de taxa de resfriamento do termopar próximo ao centro fornece valores maiores do que a temperatura *liquidus* destas ligas.
- 5) A determinação da temperatura de final de solidificação a partir das curvas de taxas de resfriamento do termopar localizado próximo ao centro do lingote fornece valores compatíveis com a temperatura do eutético indicada pelo diagrama de fases para as ligas Al-Si.
- 6) A adição de inoculante altera significativamente as curvas de resfriamento apenas na região de início de solidificação, apresentando efeito desprezível no restante da curva.
- 7) A evolução da fração de sólido calculada através da análise térmica de Fourier mostra, para todas as ligas examinadas, um maior aumento de fração de sólido no início da solidificação primária e na solidificação do eutético.
- 8) A evolução da fração de sólido em função da temperatura calculada através da análise térmica de Fourier para a liga Al-3%Si (com ou sem inoculante) aproxima-se razoavelmente do modelo de Scheil, onde se despreza a difusão de soluto no sólido.

- 9) A adição de inoculante resulta em uma diminuição da velocidade de formação do sólido primário do início da solidificação até praticamente a metade da fração total de sólido primário.
- 10) Em todas as ligas examinadas, a fração de eutético medida por metalografia quantitativa é sempre menor ou igual a fração obtida a partir do modelo de Scheil.
- 11) A fração de eutético prevista pela análise térmica de Fourier difere em até 20% da fração de eutético medida por metalografia quantitativa.
- 12) A fração de sólido no instante da coesão dendrítica (determinado a partir da diferença entre as temperaturas do termopar próximo ao centro e do termopar próximo à parede do lingote) diminui de 35% para 16% quando o teor de Si aumenta de 3% para 11%, concordando com trabalhos da literatura.
- 13) A adição de inoculante na forma da liga-mãe Al-3%Ti-1%B até teores de aproximadamente 0,05% Ti resulta em uma diminuição da fração de sólido na coesão dendrítica, contrariando resultados apresentados na literatura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APELIAN, D.; CHENG, J.J. **Al-si processing variable: Effect on grain refinement and eutectic modification**. AFS Transactions., v. 94, n. p. 797-808, 1986.
- APELIAN, D.; SIGWORTH, G.K.; WHALER, K.R. **Assessment of grain refinement and modification of al-si foundry alloys by thermal analysis**. AFS Transactions., v. 161, n. p. 297-307, 1984.
- ARGYROPOULOS, S.; CLOSSET, B.; GRUZLESKI, J.E.; OGER, H. **The quantitative control of modification in a-si foundry alloys using a thermal analysis technique**. AFS Transactions., v. 91, n. 27, p. 351-358, 1983.
- ARNBERG, L.; BACKERUD, L.; KLANG, H. **Grain-refinement of aluminum .2. Intermetallic particles in al-ti-b-type master alloys for grain-refinement of aluminum**. Metals Technology, v. 9, n. Jan, p. 7-13, 1982.
- BACKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEN, J. **Solidification characteristics of aluminum alloys vol. 2** Oslo, Norway., SkanAluminium, 1990.
- BACKERUD, L.; KRÓL, E.; TAMMINEN, J. **Solidification characteristics of aluminum alloys vol. 1** Oslo, Norway., SkanAluminium, 1986a.
- BACKERUD, L.; KRÓL, E.; TAMMINEN, J. **Solidification characteristics of aluminum alloys vol. 3** Oslo, Norway., SkanAluminium, 1986b.
- BACKERUD, S.L.; SIGWORTH, G.K. **Recent developments in thermal analysis of aluminum casting alloys**. AFS Transactions., v. 64, n. p. 459-464, 1989.
- BARLOW, J.O.; STEFANESCU, D.M. **Computer-aided cooling curve analysis revised**. AFS Transactions., v. 105, n. 4, p. 349-354, 1997.
- BRAMFITT, B.L. **Effect of carbide and nitride additions on heterogeneous nucleation behavior of liquid iron**. Metallurgical Transactions, v. 1, n. 7, p. 1987-8, 1970.
- CERQUEIRA, E.O.; POPP, R.J.; KUBOTA, L.T. **Utilização de filtro de transformada de fourier para a minimização de ruído em sinais analíticos**. Química nova, v. 23, n. 5, p. 690-698, 2000.
- CHARBONNIER, J. **Microprocessor assisted thermal analysis of aluminum alloy structures**. AFS Transactions., v. 92, n. 133, p. 907-922, 1984.
- CHEN, Y.F.; JONG, S.H.; HWANG, W.S. **Effects of cooling rate on latent heat released mode of near pure aluminium and aluminium-silicon alloys. .** Materials Science and Technology., v. 12, n. 7, p. 539-544, 1996.
- CIBULA, A. **The mechanism of grain refinement of sand castings in aluminium alloys**. Journal of the Institute of Metals, v. 76, n. 4, p. 321-360, 1949.
- CIBULA, A. **The grain refinement of aluminium alloy castings by additions of titanium and boron**. Journal of the Institute of Metals, v. 80, n. 1, p. 1-16, 1951.
- CIBULA, A.; RUDDLE, R.W. **The effect of grain-size on the 10-sile properties of high-strength cast aluminium alloys**. Journal of the Institute of Metals, v. 76, n. 4, p. 361-376, 1949.
- COOPER, P.; JACOB, A.; DETOMI, A. **Additive developments in the aluminium industry** 1st International Congress of the Aluminum Industry, v. 1, n. 1, p. 1-16, 2000.
- CRUZ, H.; GONZALEZ, C.; JUAREZ, A.; HERRERA, M.; JUAREZ, J. **Quantification of the microconstituents formed during solidification by the newton**

- thermal analysis method.** Journal of Materials Processing Technology, v. 178, n. 1-3, p. 128-134, 2006.
- DAVIES, G.J. **Solidification and casting.** London, Applied Science Publishers, 1973.
- DAVIES, I.G.; DENNIS, J.M.; HELLAWELL **A Nucleation of aluminum grains in alloys of aluminum with titanium and boron.** Metallurgical Transactions, v. 1, n. 1, p. 275-280, 1970.
- DJURDJEVIC, M., B.; KIERKUS, W., T.; BYCZYNSKI, G., E.; SOKOLOWKI, J., H. **Calculation of liquidus temperature for aluminum 3xx series of alloys.** AFS Transactions., v. 106, n. p. 143-147, 1998.
- EASTON, M.; STJOHN, D. **Grain refinement of aluminum alloys: Part i. The nucleant and salute paradigms - a review of the literature.** Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 30, n. 6, p. 1613-1623, 1999.
- EASTON, M.; STJOHN, D. **A model of grain refinement incorporating alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant articles.** Acta Materialia, v. 49, n. 10, p. 1867-1878, 2001.
- EMADI, D.; WHITING, L., A. **Determination of solidification characteristic of al-si alloys by thermal analysis.** AFS Transactions., v. 110, n. 2, p. 285-296, 2004.
- FLEMINGS, M.C. **Solidification processing.** New York, McGraw-Hill, 1974.
- FRAS, E.; KAPTURKIEWICZ, W.; BURBIELKO, A.; LOPEZ, H.F. **A new concept in thermal analysis of casting.** AFS Transactions., v. 101, n. p. 505-511, 1993.
- FREDERIKSSON, H. **Interpretation and use of cooling curves (thermal analysis).** Metals Handbook, , ASM International, v. 15 Casting, n. p. 182-185, 1988.
- GANDIN, C.A. **From constrained to unconstrained growth during directional solidification.** Acta Materialia, v. 48, n. 10, p. 2483-2501, 2000.
- GARCIA, A. **Solidificação - fundamentos e aplicações.** Campinas, Editora da Unicamp, 2001.
- GERALD, C.F.; WHEATLEY, P.O. **Applied numerical analysis.** 7th Boston, Pearson/Addison-Wesley, 2004.
- GUIÑÓN, J.L.; ORTEGA, E.; GARCÍA-ANTON, J.; PÉREZ-HERRANZ, V. **Moving average and savitzki-golay smoothing filters using mathcad.** International Conference on Engineering Education – ICEE, v. n. p. 1-4, 2007.
- GUZOWSKI, M.M.; SIGWORTH, G.K.; SENTNER, D.A. **The role of boron in the grain-refinement of aluminum with titanium.** Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 18, n. 4, p. 603-619, 1987.
- JERNKONTORET. **A guide to the solidification of steels.** 1 ed Sweden, Stockholm, 1977.
- JOAQUIM, M.B.; SARTORI, J.C. **Análise de fourier** 1 São Carlos EDUSP, 2003.
- JOHN, L.J.; WAYNE, M.R.; DONNA, L.Z. **Aluminum casting technology.** 2nd Edition Illinois, AFS, 1993.
- JOHNSSON, M.; BACKERUD, L. **The influence of composition on equiaxed crystal growth mechanisms and grain size in al alloys.** Zeitschrift Fur Metallkunde, v. 87, n. 3, p. 216-220, 1996.
- JONES, G.P.; PEARSON, J. **Factors affecting grain refinement of aluminum using titanium and boron additives.** Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy, v. 7, n. 2, p. 223-234, 1976.

- KIM, W.T.; CANTOR, B. **Solidification behavior of pb droplets embedded in a cu matrix.** Acta Metallurgica Et Materialia, v. 40, n. 12, p. 3339-3347, 1992.
- KIM, W.T.; CANTOR, B. **Heterogeneous nucleation of al₂cu in al-cu eutectic liquid droplets embedded in an al matrix.** Acta Metallurgica Et Materialia, v. 42, n. 9, p. 3045-3053, 1994.
- KURZ, W.; FISHER, D.J. **Fundamentals of solidification.** 3rd Aedermannsdorf, Trans Tech Publications, 1989.
- MARASLI, N.; HUNT, J.D. **The use of measured values of surface energies to test heterogeneous nucleation theory.** Journal of Crystal Growth, v. 191 n. 13, p. 558-562, 1998.
- MARCANTOJA; MONDOLFO, L.F. **Nucleation of aluminium by several intermetallic compounds.** Journal of the Institute of Metals, v. 98, n. p. 23-27, 1970.
- MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. **Simple model for grain refinement during solidification.** Acta Metallurgica, v. 23, n. 2, p. 229-237, 1975.
- MAYES, C.D.; MCCARTNEY, D.G.; TATLOCK, G.J. **Influence of microstructure on grain refining performance of al-ti-b master alloys.** Materials Science and Technology, v. 9, n. 2, p. 97-103, 1993.
- MOHANTY, P.S.; GRUZLESKI, J.E. **Mechanism of grain-refinement in aluminum.** Acta Metallurgica Et Materialia, v. 43, n. 5, p. 2001-2012, 1995.
- MONDOLFO, L.F. **Grain-refinement in the casting on non-ferrous alloys.** Journal of Metals, v. 34, n. 8, p. 7-7, 1982.
- MURTY, B.S.; KORI, S.A.; CHAKRABORTY, M. **Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying.** International Materials Reviews, v. 47, n. 1, p. 3-29, 2002.
- PEREPEZKO, J.H., 9th ed., v. 15, ASM Handbook - Casting, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1998.
- QUESTED, T.E.; DINSDALE, A.T.; GREER, A.L. **Thermodynamic modelling of growth-restriction effects in aluminium alloys.** Acta Materialia, v. 53, n. 5, p. 1323-1334, 2005.
- QUESTED, T.E.; GREER, A.L. **Grain refinement of al alloys: Mechanisms determining as-cast grain size in directional solidification.** Acta Materialia, v. 53, n. 17, p. 4643-4653, 2005.
- SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J.E. **Smoothing + differentiation of data by simplified least squares procedures.** Analytical Chemistry, v. 36, n. 8, p. 1627-8, 1964.
- SCHETKY, L.M.; BACKERUD, L.; LILJENVALL, L.M.; STEEN, H. **Microstructure and macrostructure of copper alloys and the use of solidification diagrams.** AFS Transactions., v. 158, n. p. 137-144, 1983.
- SCHUMACHER, P.; GREER, A.L. **Studies of the action of grain-refining particles in aluminium alloys.** 124th TMS annual meeting and exhibition, Conference Light Metals, Las Vegas NV, USA, v. n. p. 1-6, 1995.
- SPARKMAN, D.; KEARNEY, A. **Breakthrough in aluminium alloy thermal analysis technology for process control.** AFS Transactions., v. 102, n. p. 455-460, 1994.
- SPARKMAN, D.; KEARNEY, A. **Breakthrough in aluminium alloy thermal analysis technology for process control.** AFS Transactions., v. 102, n. p. 455-460, 1994.
- SPITTLE, J.A. **Grain refinement in shape casting of aluminium alloys.** International Journal of Cast Metals Research, v. 19, n. 4, p. 210-222, 2006.

- TRONCHE, A.; GLORIA, D.; GRUZLESKI, J.E. **A general grain size determination technique for al-si casting alloys.** International Journal of Cast Metals Research, v. 11, n. 4, p. 211-218, 1999.
- TURNBULL, D.; FISHER, J.C. **Rate of nucleation of condensed systems.** The Journal of chemical physics, v. 1, n. p. 71-73, 1949.
- UPADHYA, K.G.; STEFANESCU, D.M.; LIEU, K.; YEAGER, D.P. **Computer-aided cooling curve analysis: Principles and applications in metal casting.** AFS Transactions., v. 47, n. p. 61-66, 1989.
- WANG, C.Y.; BECKERMANN, C. **Equiaxed dendritic solidification with convection .1. Multiscale/multiphase modeling.** Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, v. 27, n. 9, p. 2754-2764, 1996.
- XIANGFA, L.; GUANGHUI, Q.; XIUFANG, B. **The size sudden change and structure evolvement of the macro-grains of al-si.** Materials science forum., v. 331, n. p. 367-372, 2000.
- YANG, B.; WANG, Y.Q.; ZHOU, B.L. **The mechanism of formation of TiB_2 particulates prepared by in situ reaction in molten aluminum.** Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, v. 29, n. 3, p. 635-640, 1998.

APÊNDICE

Os termopares utilizados no presente trabalho foram aferidos pelo fabricante segundo a norma ASTM E- 220-02 e E20-03 em quatro temperaturas, a saber, aproximadamente 40°C, 500°C e 640°C. Estas temperaturas podem variar alguns graus, portanto serão denominadas T_{40} , T_{500} e T_{640} , respectivamente. O fabricante forneceu como resultado da aferição as duas primeiras colunas da Tabela 17.

Tabela 17 – Resultado da aferição dos termopares em temperatura e voltagem, transformação das temperaturas em voltagem, e diferença de voltagem para cada termopar na temperatura de aferição.

T	E^{ref}	E^{pol}	ΔE
0	0	0	0
T_{40}	E_{40}^{ref}	E_{40}^{pol}	$\Delta E_{40} = E_{40}^{pol} - E_{40}^{ref}$
T_{500}	E_{500}^{ref}	E_{500}^{pol}	$\Delta E_{500} = E_{500}^{pol} - E_{500}^{ref}$
T_{640}	E_{640}^{ref}	E_{640}^{pol}	$\Delta E_{640} = E_{640}^{pol} - E_{640}^{ref}$

A partir da temperatura fornecida pelo fabricante, calculou-se a tensão correspondente fornecida pelo polinômio padrão apresentado na norma ASTM 230-03, representado por $E_{pol} = f_{pol}(E^{ref})$, construindo-se a terceira coluna da Tabela 17. A quarta coluna da tabela, definida como $\Delta E = E^{pol} - E^{ref}$, onde E^{ref} é a tensão fornecida pelo fabricante. Note que ΔE representa a correção da tensão real do termopar para que este se ajuste à tensão fornecida pelo polinômio padrão. Após o ajuste, o polinômio padrão pode ser aplicado a esta tensão para o cálculo da temperatura.

A partir dos dados da Tabela 17, duas equações de conversão dadas abaixo foram construídas:

$$\Delta E = f_{40}(E^{pol}) = \frac{\Delta E_{40}}{E_{40}^{pol}} E^{pol}$$

$$\Delta E = f_{600}(E^{ref}) = \Delta E_{500} + \frac{\Delta E_{640} - \Delta E_{500}}{E_{640}^{ref} - E_{500}^{ref}} (E^{ref} - E_{500}^{ref})$$

Considerando que o sistema de aquisição de dados fornece a tensão do termopar sem nenhuma correção (E_{TP}) e a temperatura da junta fria (T_{JF}) medida a

partir de um termistor fixo no bloco de conexão onde estão fixados os fios de compensação, as seguintes operações foram realizadas para se obter a temperatura final:

- Obtenção da tensão de polinômio da junta de compensação: $E_{JF}^{pol} = f_{pol}(T_{JF})$
- Correção desta tensão para o valor real: $E_{JF} = E_{JF}^{pol} - f_{40}(E_{JF}^{pol})$
- Correção de junta fria da tensão dos termopares: $E_{TP}^{ref} = E_{TP} + E_{JF}$
- Correção desta tensão para o valor de polinômio: $E_{TP}^{pol} = E_{TP}^{ref} + f_{600}(E_{TP}^{ref})$
- Conversão da tensão para temperatura usando o polinômio: $T = f_{pol}(E_{TP}^{pol})$

Este procedimento de correção está em acordo com a norma ASTM E 220-07A. A Figura 73 apresenta um exemplo de uma curva de resfriamento sem a correção e após a aplicação da correção descrita. Observa-se uma diferença média de aproximadamente 0,42 °C.

Figura 73 – Resultado da correção da curva de resfriamento.

ERRATA

Arango, Juan Marcelo Rojas
Análise térmica de ligas Al-Si com adição de inoculante.
São Paulo, 2009.
125p.

Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de materiais.

PÁGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
78	2	Figura 38	Figura 57
83	5	Figura 40	Figura 63
94	2	Figura 42	Figura 70
94	5	Figura 43	71
98	1	 Al-si processing variable: Efect on grain...	 Al-Si processing variable: Effect on grain...
98	4	... grain refinement and modificationof al-si...	... grain refinement and modification of Al-Si...
98	7	...modificationi in a-si foundry...	...modification in Al-Si foundry...

98	11	... particles in al-ti-b-type master...	... particles in Al-Ti-B- type master...
98	39	... on the 10-sile properties of high-strength cast...	... on the tensile properties of high-strength cast...
99	11	Part i.	Part I.
99	18	... characteristic of al-si alloys...	... characteristic of Al-Si alloys...
100	1	... behavior of pb droplets embedded in a cu...	... behavior of Pb droplets embedded in a Cu...
100	3	... nucleation of al ₂ cu in al-cu eutectic...	... nucleation of Al ₂ Cu in Al-Cu eutectic...
100	17	... performance of al-ti-b master...	... performance of Al-Ti-B master...
100	31	... refinement of al alloys:	... refinement of Al alloys:
101	2	... technique for al-si casting...	... technique for Al-Si casting...

101	6	Computer-aided cooling curve...	Computer-aided cooling curve...
101	14	... macro-grains of al-si.	... macro-grains of Al-Si.
101	16	...formation of tib2 particulates...	...formation of TiB ₂ particulates...