

DANIELA RIBEIRO DE BARROS REPLE

ANÁLISE TÉRMICA DE LIGAS Al-Si REFINADAS COM  
INOCULANTE DO SISTEMA Al-Ti-B

Trabalho de Formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Engenheira de Materiais

São Paulo

2007

DANIELA RIBEIRO DE BARROS REPLE

**ANÁLISE TÉRMICA DE LIGAS Al-Si REFINADAS COM  
INOCULANTE DO SISTEMA Al-Ti-B**

Trabalho de Formatura apresentado à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Engenheira de Materiais

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica

Orientador  
Prof. Dr. Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo  
2007

## FICHA CATALOGRÁFICA

Reple, Daniela Ribeiro de Barros

Análise térmica de ligas Al-Si refinadas com inoculante do sistema Al-Ti-B.  
São Paulo, 2007.

87p.

Trabalho de Formatura (Graduação) – Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

1. Análise Térmica, 2. Inoculante

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

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, a Deus por ser meu Amigo de todas as horas, por apontar-me o caminho quando eu estava perdida, por vibrar comigo a cada obstáculo vencido, por carregar-me em seu colo quando eu fraquejava, por ter me presenteado de forma tão especial durante o curso, por revelar a graça da vida quando eu desejava a morte.

Aos meus pais por terem me dado apoio e condições de cursar esses cinco anos de Poli e chegar até aqui. Assim como por acreditarem que sua filha é a melhor do mundo.

Ao professor e orientador Marcelo de Aquino Martorano pela generosidade, paciência e atenção dedicadas a mim.

Ao meu namorado Davi pela compreensão, força e auxílio indescritíveis.

## Resumo

Neste trabalho foi estudado o efeito da adição do inoculante Al-5%Ti-1%B na liga Al-3%Si. Foram executadas três fundições cada qual com concentrações distintas do inoculante com o objetivo de correlacionar os resultados da análise térmica com os resultados da análise metalográfica.

Foi utilizado o sistema de solidificação “tec-tip” com dois termopares adicionais, para permitir o uso da análise térmica de Fourier.

As curvas de fração de sólido em função do tempo calculadas pela análise de Fourier mostraram-se consistentes com o formato padrão desse tipo de curva, o que pode ser encontrado em diversos artigos publicados da área.

Foi proposto um método para determinação do tempo de início da solidificação utilizando a curva de taxa de resfriamento e a curva base calculada pela análise de Fourier, e os resultados mostraram-se bastante satisfatórios.

Um modelo matemático foi utilizado para comparar os resultados obtidos experimentalmente com os resultados gerados pelas simulações, e os resultados obtidos pelas simulações foram razoáveis considerando as imprecisões nos dados de entrada do modelo.

## **Abstract**

The following work presents the results of the study of grain refiner Al-5%Ti-1%B addition to the Al-3%Si alloy. Three castings were tested, each one with different concentrations of the grain refiner, with the objective of take the results of the thermal analysis and make correlations with the results of metallographic analysis.

The tec tip solidification system with two additional thermocouples was used to permit the use of the Fourier thermal analysis.

The solid fraction curves in function of time calculated with the Fourier analysis have shown consistency with the standard shape of these curves, which can be found in several articles.

This work proposes a methodology to the time determination of the solidification beginning using the cooling rate curve and the base line calculated through the Fourier analysis. The outcome have yielded satisfactory results.

A mathematical model has been used to compare the experimental results with those generated by simulations. The simulations results have shown reasonable results, considering the input data imprecision.

## Lista de Figuras

Figura 1 – A linha cheia corresponde à energia livre das fases sólida e líquida em função da temperatura. (Shewmon, 1969) .....	16
Figura 2– Gráfico dos termos que constituem a energia livre ( $\Delta G(r)$ ) que explica a influência do termo relativo energia livre por unidade de volume ( $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ ) para maiores e menores superesfriamentos ( $\Delta T$ ). O raio crítico ( $r^*$ ) corresponde ao valor máximo da curva de $\Delta G(r)$ . (Shewmon, 1969).....	17
Figura 3– (a) Desenho esquemático de dois núcleos críticos de mesmo raio de curvatura crítico ( $r^*$ ). Note que o volume de material (número de átomos) que compõe a partícula esférica (o núcleo) formada por nucleação homogênea é maior que aquele que compõe a partícula gerada no substrato ( $\beta$ ); (b) Razão entre $\Delta G^*$ para nucleação heterogênea e $\Delta G^*$ para nucleação homogênea versus $\cos \theta$ . (Shewmon, 1969).....	19
Figura 4– Curvas de resfriamento típicas: curva 1 sem ocorrência de superesfriamento, corresponde a uma liga refinada; curva 2 há superesfriamento, corresponde a uma liga não refinada. (CHARBONNIER, 1984) .....	21
Figura 5– Curva de resfriamento da liga A356 registrada durante sua solidificação a uma taxa de resfriamento de 1°C/s. (Figura tirada do livro “Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Vol. 3, American Foundryman Society, 1996) .....	23
Figura 6 – Curva da primeira derivada da curva de resfriamento, ou seja, da taxa de resfriamento. (Figura tirada do livro “Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Vol. 3, American Foundryman Society, 1996) .....	24
Figura 7 – Diagrama de fases Al-Si. ....	32
Figura 8- Célula unitária das partículas $TiB_2$ e $AlB_2$ . (SIGWORTH e GUZOWSKI, 1985).....	33
Figura 9 - Arranjo experimental do sistema de solidificação para obtenção das curvas de resfriamento durante a análise térmica. ....	37

Figura 10 – Fluxograma de cálculos do programa utilizado para a análise de Fourier.....	43
Figura 11 - Conceito de envelope aplicado às dendritas equiaxiais. ....	44
Figura 12 – a) Curva de resfriamento da amostra sem adição de inoculante; b) ampliação do trecho de início da solidificação.....	48
Figura 13– a) Curva de resfriamento referente a amostra contendo 0,05% de Ti; b) ampliação do trecho de início da solidificação.....	49
Figura 14– a) Curva de resfriamento referente a amostra contendo 0,15% de Ti; b) ampliação do trecho de início da solidificação.....	50
Figura 15 – a) Micrografia da liga Al3%Si sem adição de inoculante com aumento de 50x; b) Micrografia da liga Al3%Si sem adição de inoculante com aumento de 200x.....	52
Figura 16–a) Micrografia da liga Al3%Si com 0,05%Ti (ensaio (IV)) com aumento de 50x; b) Micrografia da liga Al3%Si com 0,05%Ti (ensaio(IV)) com aumento de 200x.....	53
Figura 17 – a) Micrografia da liga Al3%Si com 0,15%Ti (ensaio (III)) com aumento de 50x; b) Micrografia da liga Al3%Si com 0,15%Ti (ensaio (III)) com aumento de 200x.....	54
Figura 18– Visão geral da liga Al3%Si sem adição de inoculante observada por lupa .....	55
Figura 19 – a) Visão geral da liga Al3%Si com 0,05%Ti (ensaio(III)) observada por lupa; b) ampliação mostrando o formato dos grãos.....	56
Figura 20– a) Visão geral da liga Al3%Si com 0,15%Ti (ensaio(III)) observada por lupa.; b) ampliação mostrando o formato dos grãos.....	57
Figura 21 - Curva da taxa de resfriamento da liga Al3%Si sem adição de inoculante. ....	59
Figura 22 - Curva da taxa de resfriamento da liga Al3%Si com 0,05%Ti....	60
Figura 23 - Curva da taxa de resfriamento da liga Al3%Si com 0,15%Ti....	60
Figura 24 - Curva de resfriamento das três amostras analisadas. ....	62
Figura 25 – Efeito do inoculante no tamanho de grão médio.....	64

Figura 26 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra sem adição de inoculante.....	66
Figura 27 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra contendo 0,05% Ti.....	66
Figura 28 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra contendo 0,15% Ti.....	67
Figura 29 – Comparação entre as difusividades térmicas do líquido calculadas em cada experimento e o valor disponível na literatura.....	68
Figura 30 – Comparação entre as difusividades térmicas do sólido calculadas em cada experimento e o valor disponível na literatura.....	69
Figura 31 – Fração de sólido em função do tempo para a amostra sem inoculante.....	70
Figura 32 – Fração de sólido em função do tempo para a amostra contendo 0.05% Ti.....	70
Figura 33 – Fração de sólido em função do tempo para a amostra contendo 0.15% Ti.....	71
Figura 34 – Comparação entre as curvas de fração de sólido com o tempo para os 3 experimentos.....	72
Figura 35 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra contendo 0,05% Ti.....	74
Figura 36 – Curva de resfriamento da amostra sem adição de inoculante, mostrando a comparação entre os métodos de determinação do tempo de início da solidificação .....	75
Figura 37 – Comparação entre os resultados experimentais e do modelo para a amostra sem adição de inoculante; a) Curvas de resfriamento; b) fração de sólido em função do tempo .....	77
Figura 38 – Comparação entre os resultados experimentais e do modelo para a amostra contendo 0,05% de Ti; a) Curvas de resfriamento; b) fração de sólido em função do tempo.....	79

Figura 39 – Comparação entre os resultados experimentais e do modelo para a amostra contendo 0,15% de Ti; a) Curvas de resfriamento; b) fração de sólido em função do tempo..... 80

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Tamanho de grão médio em função da quantidade de inoculante....	58
Tabela 2 – Variação das difusividades térmicas a calculadas em cada experimento.....	67
Tabela 3 – Calor latente de solidificação calculado para cada experimento.....	73
Tabela 4 – Super-resfriamentos para nucleação determinados utilizando o modelo matemático .....	76
Tabela 5 – Parâmetros utilizados na Eq.(22).....	82

### Lista de Símbolos

$T_m$	Temperatura de fusão do metal, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T$	Temperatura instantânea, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\Delta T$	Super-resfriamento instantâneo, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\Delta G_s$	Variação de energia livre volumétrica da fase sólida, ( $\text{cal}/\text{m}^3$ )
$G_s$	Energia livre volumétrica da fase sólida, ( $\text{cal}/\text{m}^3$ )
$G_L$	Energia livre volumétrica da fase líquida, ( $\text{cal}/\text{m}^3$ )
$\Delta G_v$	variação energia livre da transformação de líquido para sólido, por unidade de volume, ( $\text{cal}/\text{m}^3$ )
$\Delta G$	Variação de energia livre da transformação de líquido para sólido, ( $\text{cal}$ )
$\gamma_{SL}$	Tensão superficial da interface sólido-líquido, ( $\text{cal}/\text{m}^2$ )
$\beta$	Substrato para nucleação heterogênea
$r_1$	Raio do núcleo esférico, ( $\text{\AA}$ )
$r^*$	Raio crítico do núcleo esférico, ( $\text{\AA}$ )
$\Delta G^*$	Variação de energia livre para o núcleo atingir o raio crítico, ( $\text{cal}$ )
$\theta$	Ângulo de contato entre o núcleo esférico e o substrato, ( $^{\circ}$ )
$\theta_0$	Temperatura de início da solidificação da liga refinada, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\theta_1$	Temperatura de início da solidificação da liga não refinada( $^{\circ}\text{C}$ )
$t_1$	Período de superesfriamento aparente, (s)
$dT/dt$	Taxa de resfriamento, ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ )
$f_s$	Fração de sólido
$H_L$	Taxa de calor latente evoluído por unidade de volume, ( $\text{cal}/\text{m}^3\text{s}^{-1}$ )
$V$	Volume da amostra, ( $\text{m}^3$ )
$P$	Densidade, ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$c_p$	Calor específico do metal, ( $\text{cal}/\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C}$ )
$h$	Coefficiente de transferência de calor, ( $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ )
$A$	Área de troca térmica, ( $\text{m}^2$ )
$T_o$	Temperatura de referência., ( $^{\circ}\text{C}$ )
$a$	Difusividade térmica do material, ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$T_1$	Temperatura registrada pelo primeiro termopar, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_2$	Temperatura registrada pelo segundo termopar, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$R_1$	Coordenada radial do primeiro termopar em relação ao eixo de uma amostra cilíndrica, (mm)
$R_2$	Coordenada radial do segundo termopar em relação ao eixo de uma amostra cilíndrica, (mm)
$a$ ( $\text{\AA}$ )	Parâmetro de rede da célula unitária das partículas de $\text{TiB}_2$ e $\text{AlB}_2$ , ( $\text{\AA}$ )
$c$ ( $\text{\AA}$ )	Parâmetro de rede da célula unitária das partículas de $\text{TiB}_2$ e $\text{AlB}_2$ , ( $\text{\AA}$ )
$\nabla^2 T$	Operador laplaciano
$T_c$	Temperatura registrada pelo termopar do copinho, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$T_p$	Temperatura registrada pelo termopar da parede, ( $^{\circ}\text{C}$ )
$R_c$	Coordenada radial do termopar do copinho em relação ao eixo de uma amostra cilíndrica, (mm)
$R_p$	Coordenada radial do termopar da parede em relação ao eixo de uma amostra cilíndrica, (mm)
$\dot{T}_c$	Taxa de resfriamento registrada no termopar do copinho, ( $^{\circ}\text{C/s}$ )
$t_{\text{final}}$	Tempo de fim da solidificação, (s)
CZ	curva zero
$a_{\text{sol}}$	Difusividade térmica do sólido, ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\alpha_{\text{liq}}$	Difusividade térmica do líquido, ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\dot{R}$	Taxa de resfriamento antes da solidificação, ( $^{\circ}\text{C/s}$ )
$L$	Calor latente, (cal/kg)
$k$	Coeficiente de partição de soluto
$C_d$	Concentração de soluto do líquidos interdendríticos, (%peso)
$C_l$	Concentração de soluto do líquido extradendrítico, (%peso)
$f_d$	Fração volumétrica do líquidos interdendríticos
$f_l$	Fração volumétrica do líquido extradendrítico

$S_e$	Concentração de área, (1/m-1)
$D_l$	Coeficiente de difusão no líquido
$d_e$ (m)	Comprimento efetivo de difusão calculado ao redor do envelope,
$T_{liq}$	Temperatura <i>liquidus</i> da liga, (°C)
TG	Tamanho de grão final médio, (mm)
L	Calor latente de fusão, (cal/kg)
$\Delta T_n$	Super-resfriamento médio para nucleação utilizando o modelo matemático, (°C)
s	Energia de interface entre o sólido e o líquido, (mJ/m <sup>2</sup> )
$\Delta S_v$	Entropia de fusão por unidade de volume, (J/K.m <sup>3</sup> )
d	Tamanho da partícula de inoculante, (μm)

## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>Revisão de Literatura.....</b>	<b>15</b>
3.1	Nucleação .....	15
3.2.	Curva de Resfriamento .....	20
3.3.	Análise Térmica .....	25
3.4.	Suavização da Curva de Taxa de Resfriamento.....	29
3.5.	Influência da Concentração de Si .....	31
3.6.	Inoculantes do Sistema Al-Ti-B.....	33
3.7.	Ação do Inoculante do Sistema Al-5%Ti-1%B .....	34
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>36</b>
4.1.	Sistema de Solidificação.....	36
4.2.	Preparação da Liga-mãe .....	37
4.3.	Caracterização do Inoculante .....	38
4.4.	Realização das Análises Térmicas .....	38
4.5.	Análise Metalográfica.....	39
4.6.	Análise de Fourier.....	40
4.7.	Comparação com Modelo Determinístico .....	44
<b>5.</b>	<b>Resultados.....</b>	<b>47</b>
5.1.	Curvas de refriamento .....	47
5.2.	Microestrutura .....	51
5.3.	Macroestrutura.....	55
<b>6.</b>	<b>Discussão dos resultados.....</b>	<b>59</b>
6.1.	Análise Térmica .....	59
6.2.	Análise Macro e Microestrutural.....	63
6.3.	Análise de Fourier.....	65
6.4.	Aplicação de um modelo matemático .....	76
6.5.	Estimativa do tamanho médio de partículas do inoculante .....	81
<b>7.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>83</b>

## 1 Introdução

Ligas hipoeutéticas do sistema Al-Si formam um grupo de ligas utilizados largamente na produção de peças automotivas e aeroespaciais de alta qualidade. Essas ligas vem ganhando importância no panorama mundial devido à exigência cada vez maior de que os componentes possuam, ao mesmo tempo, elevada resistência e baixo peso.

As propriedades mecânicas apresentadas pelo material são influenciadas por quatro fatores principais: porosidade, espaçamento entre os braços de dendritas (DAS), tamanho de grão médio e microestrutura do eutético Al-Si. Sabe-se que o aumento na taxa de resfriamento influencia benéficamente cada um desses fatores. Aplicando, porém, uma taxa de resfriamento constante, o tamanho de grão e a microestrutura do eutético Al-Si são afetados positivamente somente com a adição de refinadores de grão.

Então, o estudo da macroestrutura de peças fundidas torna-se de grande importância. Tais peças são constituídas por uma estrutura conhecida como estrutura bruta de solidificação (“as-cast”) e, em sua maioria, formada por grãos equiaxiais. Como citado acima, o tamanho de grão médio é um dos fatores que altera de forma decisiva as propriedades mecânicas do material. Logo, o estudo das variáveis de processamento que são capazes de modificá-lo adquire papel fundamental para a execução de projetos de processos de fundição. Com o intuito de obter mais conhecimento sobre o assunto, inúmeros trabalhos de pesquisa tem sido realizados nas últimas décadas, apoiando-se não apenas na parte experimental, mas também na construção de modelos matemáticos capazes de prever o tamanho de grão nas diversas condições de processamento. Particularmente, o efeito da adição de refinadores de grão, também chamados de inoculantes, em ligas de alumínio tem sido tema de diversos trabalhos científicos.

Apesar dos avanços alcançados na modelagem matemática da solidificação equiaxial, o cálculo do tamanho médio de grão equiaxial sem a

utilização de coeficientes de ajuste ainda não é possível. A necessidade desses coeficientes de ajuste deve-se ao desconhecimento de como a nucleação heterogênea ocorre nas ligas metálicas. Recentemente, Greer et al. (2000) propôs um modelo para prever a distribuição de superesfriamentos para nucleação heterogênea baseado na distribuição de tamanho das partículas de inoculante. Este modelo foi acoplado a um modelo de transferência de calor para prever a curva de resfriamento e o tamanho de grão final. Entretanto, o modelo foi utilizado para prever o tamanho de grão final apenas no alumínio comercialmente puro e houve grande discrepância entre as curvas de resfriamento medidas e calculadas. Não há trabalhos na literatura de aplicação deste modelo a ligas Al-Si.

## 2 Objetivos

O principal objetivo do presente trabalho de pesquisa é estudar o efeito da adição do inoculante Al-5%Ti-1%B na curva de resfriamento e no tamanho médio de grão equiaxial final de ligas Al-Si. Como parte dos objetivos do presente trabalho, deseja-se ainda testar a capacidade dos modelos matemáticos modernos em prever as curvas de resfriamento e o tamanho médio final de grão.

### 3 Revisão de Literatura

#### 3.1 Nucleação – (SHEWMON, 1969)

Solidificação é um processo que ocorre por nucleação e crescimento de uma nova fase, isto é, a estrutura muda com o avanço da interface sólido-líquido. O início da solidificação dá-se na nucleação. Esta envolve a ordenação de um grupo de átomos no líquido para formar um cristal de sólido. Essas flutuações (organização e desorganização desses núcleos) ocorrem tanto acima como abaixo da  $T_m$ , onde  $T_m$  é a temperatura de fusão do metal. No entanto para  $T > T_m$  a fase líquida é mais estável (tem menor energia livre) que a fase sólida. Então, os chamados cristalitos ou núcleos sempre se decompõem novamente ao estado líquido. Tais núcleos, cujo contínuo crescimento aumenta a energia livre do sistema, são chamados de subcríticos.

Se a temperatura do líquido é menor que a temperatura de fusão do banho ( $T_m$ ), cristalitos microscópicos ainda tendem a formar-se e alguns também se decompõem de volta ao estado líquido. A Figura 1 mostra a energia livre ( $\Delta G_s$ ) do volume da fase sólida e do volume da fase líquida ao longo da linha para  $\Delta G_s(r_1) = G_s + 2\gamma_{sl}/r_1$  que corresponde à energia livre por unidade de volume de um sólido presente para esferas de raio  $r_1$ .

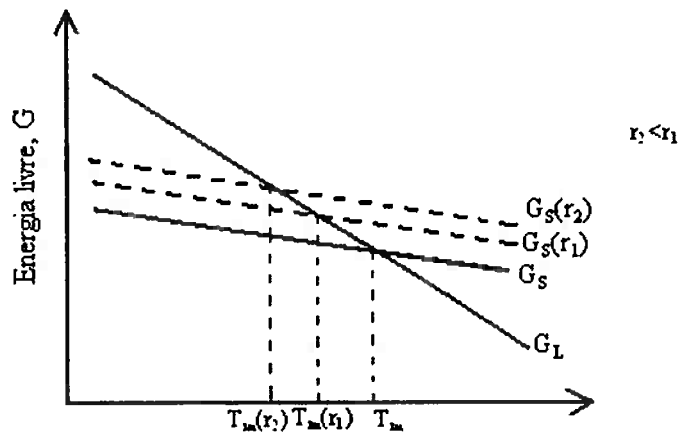


Figura 1 – A linha cheia corresponde à energia livre das fases sólida e líquida em função da temperatura. (Shewmon, 1969)

Se o sólido está presente no líquido na forma de partículas de raio  $r$ , a energia livre é aumentada para  $\Delta G_s(r)$  e a temperatura em que sólido e líquido estão em equilíbrio é diminuída para  $T_m(r)$ . A temperatura de fusão desses cristalitos é menor que a de partículas maiores, podendo ser calculada por

$$T_m(r) = T_m - \Delta T \quad (1)$$

onde  $\Delta T$  é um super-resfriamento.

Para tratar desse problema de forma quantitativa considera-se a mudança de energia livre de uma pequena região de raio  $r$  durante a transformação do estado líquido para o estado sólido ( $\Delta G(r)$ ). Esse termo  $\Delta G(r)$  pode ser calculado como uma soma de dois termos: o primeiro, associado à energia livre de superfície,  $4\pi r^2 \gamma_{SL}$ ; o segundo, associado à energia livre do volume,  $4/3 \pi r^3 \Delta G_v$ , onde  $\Delta G_v = (G_s - G_L)$  é a energia livre da transformação de líquido para sólido, por unidade de volume. Então,

$$\Delta G(r) = 4/3 \pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2)$$

Na variação de  $\Delta G(r)$  em função do raio  $r$  (ver Figura 1), observa-se que para  $r < r^*$ , o crescimento do cristalito aumenta a energia livre do material que o

envolve. Entretanto, se a variação de tamanho for grande o suficiente para formar um cristalito de  $r > r^*$ , o crescimento da partícula continuará, pois a energia livre do sistema estará diminuído. Este raio  $r^*$  é chamado de raio crítico.

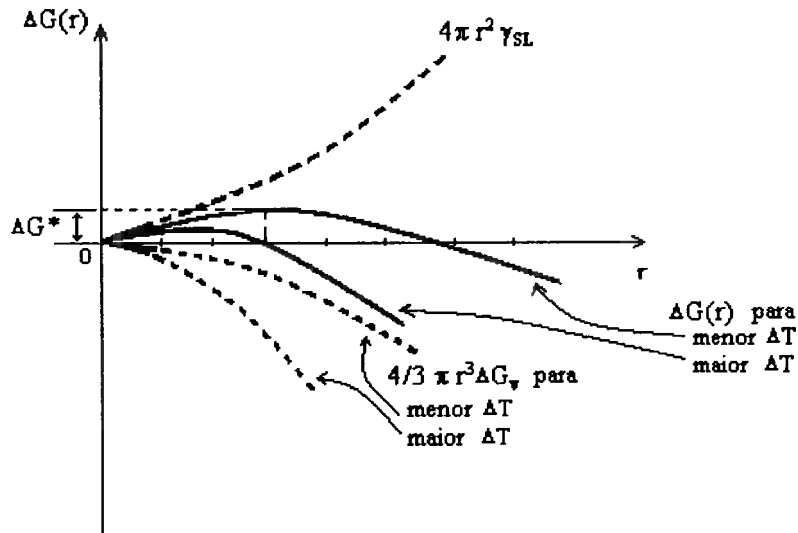


Figura 2- Gráfico dos termos que constituem a energia livre ( $\Delta G(r)$ ) que explica a influência do termo relativo energia livre por unidade de volume ( $4/3 \pi r^3 \Delta G_v$ ) para maiores e menores superesfriamentos ( $\Delta T$ ). O raio crítico ( $r^*$ ) corresponde ao valor máximo da curva de  $\Delta G(r)$ . (Shewmon, 1969)

A equação a seguir possibilita determinar  $r^*$  e é obtida resolvendo a Eq.(2) para  $d(\Delta G)/dr = 0$ :

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad (3)$$

Quando o decréscimo de energia livre no seio do sistema é de  $\Delta G_v$  e igual à energia livre de superfície por unidade de volume do núcleo ( $2\gamma_{SL}/r^*$ ), o raio crítico ( $r^*$ ) é alcançado. Pode ser verificado pela Figura 1 que  $\Delta G_v = G_S - G_L$  é proporcional ao superesfriamento do líquido ( $\Delta T$ ). Daí, a Eq.(2) resultará em

$$r^* \propto \frac{\gamma_{SL}}{\Delta T} \quad (4)$$

Uma equação para  $\Delta G(r^*) = \Delta G^*$  é obtida por substituição da Eq.(3) na Eq.(2):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \propto \frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta T^2} \quad (5)$$

### 3.1.1. Nucleação Heterogênea – (SHEWMON, 1969)

Na prática, nucleação homogênea não ocorre, pois os núcleos surgem entre a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e  $0,98 T_m$ . Os núcleos não se formam homogeneamente, mas em heterogeneidades tais como: parede do molde, filme de óxidos, inclusões flutuantes entre outros. A barreira para nucleação, no caso de nucleação homogênea, deve-se à energia de superfície por unidade de volume de sólido para criação de um cristalito.

Quando o sólido cristaliza-se em algum tipo de substrato, a energia de superfície por unidade de volume de metal solidificado é resultado da soma de diversos termos relativos à energia de superfície. A Figura 3 a seguir esclarece o que foi afirmado no período anterior:

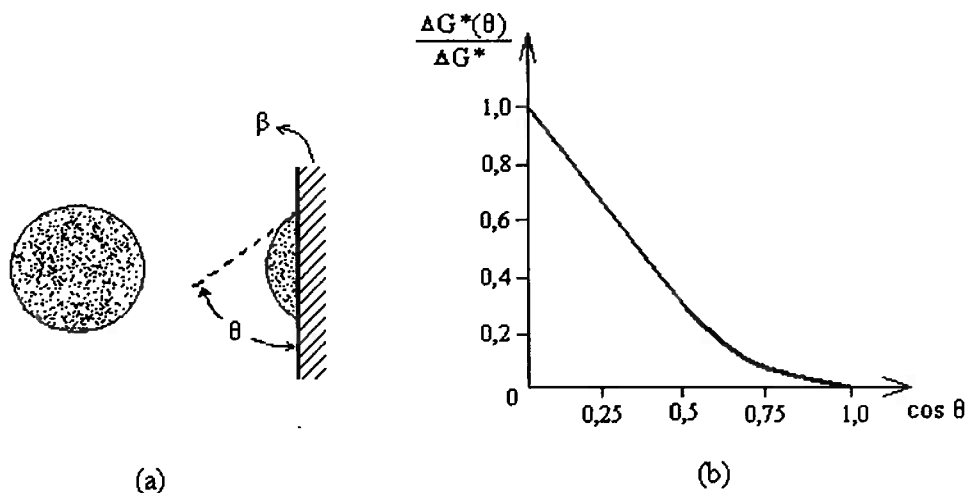


Figura 3– (a) Desenho esquemático de dois núcleos críticos de mesmo raio de curvatura crítico ( $r^*$ ). Note que o volume de material (número de átomos) que compõe a partícula esférica (o núcleo) formada por nucleação homogênea é maior que aquele que compõe a partícula gerada no substrato ( $\beta$ ); (b) Razão entre  $\Delta G^*$  para nucleação heterogênea e  $\Delta G^*$  para nucleação homogênea versus  $\cos \theta$ . (Shewmon, 1969)

A Figura 3 (a) mostra um pequeno segmento esférico de cristal sobre um substrato denominado  $\beta$ . Na formação dessa calota esférica a interface líquido- $\beta$  é removida enquanto as interfaces sólido- $\beta$  e sólido-líquido são criadas. Uma maneira fácil de entrelaçar a informação física essencial é notar que um núcleo alcança o tamanho, quando o raio de curvatura da interface sólido-líquido satisfaz:

(6)

onde,

$\Delta G_v$ : variação de energia livre de Gibbs por unidade de volume entre os estados líquido e sólido;

$\gamma_{SL}$ : tensão superficial da interface sólido-líquido;

$r^*$ : raio de curvatura crítico.

Ou seja, qualquer embrião torna-se crítico tão logo alcance um tamanho tal que o raio de curvatura da sua superfície satisfaça a Eq.(6). É interessante notar que  $r^*$  é independente do ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o núcleo e o substrato. Se um núcleo é formado por nucleação homogênea, um grande número de átomos deve ser cristalizado antes de o raio de curvatura ( $r^*$ ) ser atingido. Entretanto, se um substrato está presente e se esse substrato permite o molhamento —como é apresentado na Figura 3(a) —, o número de átomos que precisa ser cristalizado para formar a calota esférica de raio de curvatura  $r^*$  é menor. Como  $\Delta G^*$  é proporcional ao volume do cristal que deve ser formado para um dado núcleo crítico, a presença do substrato ( $\beta$ ) reduz a magnitude de  $\Delta G^*$ .

Além disso, há uma consideração a ser feita com relação ao ângulo de contato ( $\theta$ ): para um substrato em que  $\theta$  aproxime-se de zero,  $\Delta G^*$  também aproxima-se de zero. A Figura 3(b) mostra como a barreira de ativação da nucleação varia —por meio da razão entre os valores de  $\Delta G^*$  para um substrato liso (heterogeneidades) e de  $\Delta G^*$  para a nucleação homogênea —com o ângulo de contato ( $\theta$ ) entre precipitado e substrato.

### **3.2. Curva de Resfriamento (CHARBONNIER, 1984)**

Quando uma liga possui um grande número de núcleos ativos, a solidificação inicia-se com um **supe-resfriamento** relativamente pequeno e o produto final apresenta uma fina estrutura de grãos (curva 1 da Figura 4). Quando a liga contém poucos núcleos ativos, a solidificação ocorre mais lentamente as mudanças de inclinação da curva de resfriamento são atrasadas (curva 2 da Figura 4).

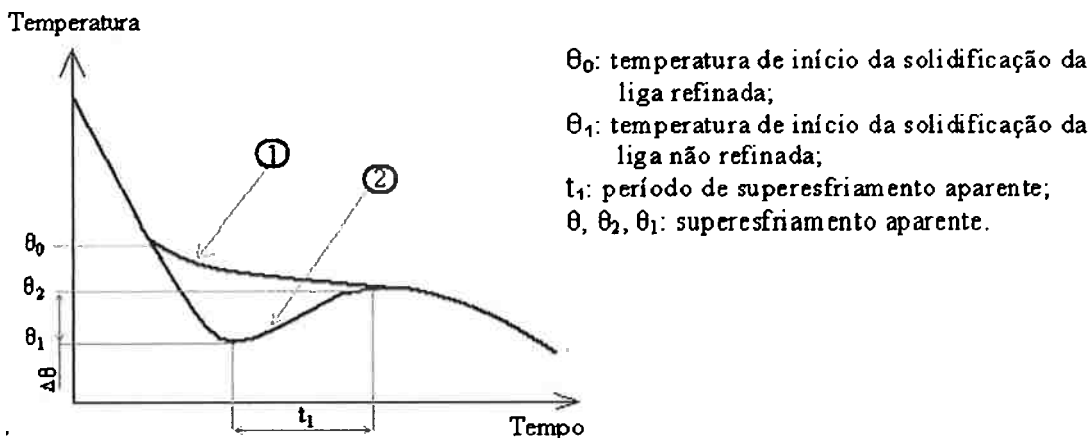


Figura 4— Curvas de resfriamento típicas: curva 1 sem ocorrência de superesfriamento, corresponde a uma liga refinada; curva 2 há superesfriamento, corresponde a uma liga não refinada. (CHARBONNIER, 1984)

A primeira informação que se pode depreender dessa curva é o superesfriamento aparente, que pode ser definido como a diferença entre a mínima e a máxima temperatura atingida pela liga durante a solidificação ( $\Delta\theta$ ). A segunda informação que pode ser inferida e que está diretamente relacionada ao tamanho de grão é o período de super-resfriamento ( $t_1$ ): quanto maior  $t_1$ , mais grosseiro o tamanho de grão. O período caracteriza-se pelo tempo transcorrido a partir da temperatura mínima até quando a temperatura atinge seu máximo. Ou seja, o tempo que separa o ponto mínimo do ponto máximo da curva de resfriamento.

Além disso, outras informações podem ser extraídas utilizando a primeira e a segunda derivada da curva de resfriamento, como por exemplo, o surgimento de novas fases, o início e o fim da solidificação, a evolução da fração volumétrica das fases, entre outras.

Dentre as informações que podem ser extraídas das curvas de resfriamento, uma muito interessante é a fração de sólido presente na amostra em função do tempo. Isso é feito a partir do cálculo do calor latente emitido pela amostra utilizando-se da primeira derivada da curva de resfriamento e da linha de base ou curva zero, cuja determinação pode ser feita a partir de dois

métodos. Estes métodos fazem parte de um conjunto de procedimentos denominado de análise térmica, que será descrito a seguir.

### *3.2.1. Características da Curva de Resfriamento e da Curva de Taxa de Resfriamento (BACKERUD e SIGWORTH, 1989)*

O estudo do desenvolvimento da estrutura bruta de fundição em ligas de alumínio — ou seja, se a liga sofreu refino e no caso de ligas Al-Si, se o eutético foi modificado— baseia-se na análise de curvas de resfriamento e de taxa de resfriamento. O grau de refinamento de grão é determinado medindo-se o super-resfriamento necessário para nuclear os primeiros grãos de alumínio (região 1 da curva da Figura 5). A modificação no eutético é determinada medindo-se a temperatura de crescimento do eutético (região 2 da curva da Figura 5).

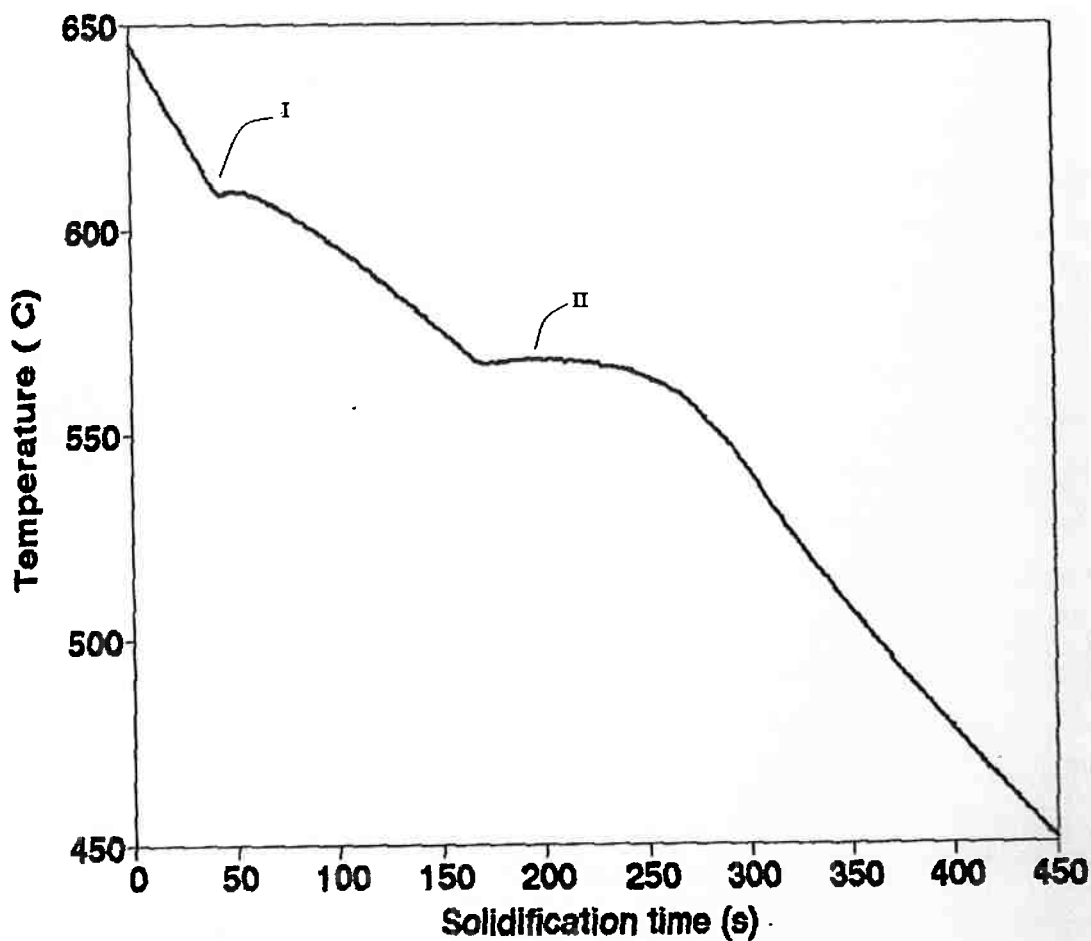


Figura 5– Curva de resfriamento da liga A356 registrada durante sua solidificação a uma taxa de resfriamento de 1°C/s. (Figura tirada do livro “Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Vol. 3, American Foundryman Society, 1996)

A primeira derivada da curva de resfriamento é mostrada na Figura 6. Vale ressaltar que a derivada em cada ponto da curva é numericamente igual à inclinação apresentada na curva de resfriamento e, portanto, representa a taxa de resfriamento do metal que está se solidificando. Quando a derivada aumenta, significa que algo aconteceu para desacelerar a taxa de resfriamento, por exemplo, o surgimento de uma nova fase, a qual libera calor latente.

No início da solidificação a liga está completamente líquida e, se não houvesse nenhuma cristalização para ocorrer, a taxa de resfriamento cairia

gradativamente, como é mostrado na linha tracejada da Figura 6. Essa linha representa a chamada “curva zero” (CZ) ou “linha base” da amostra.

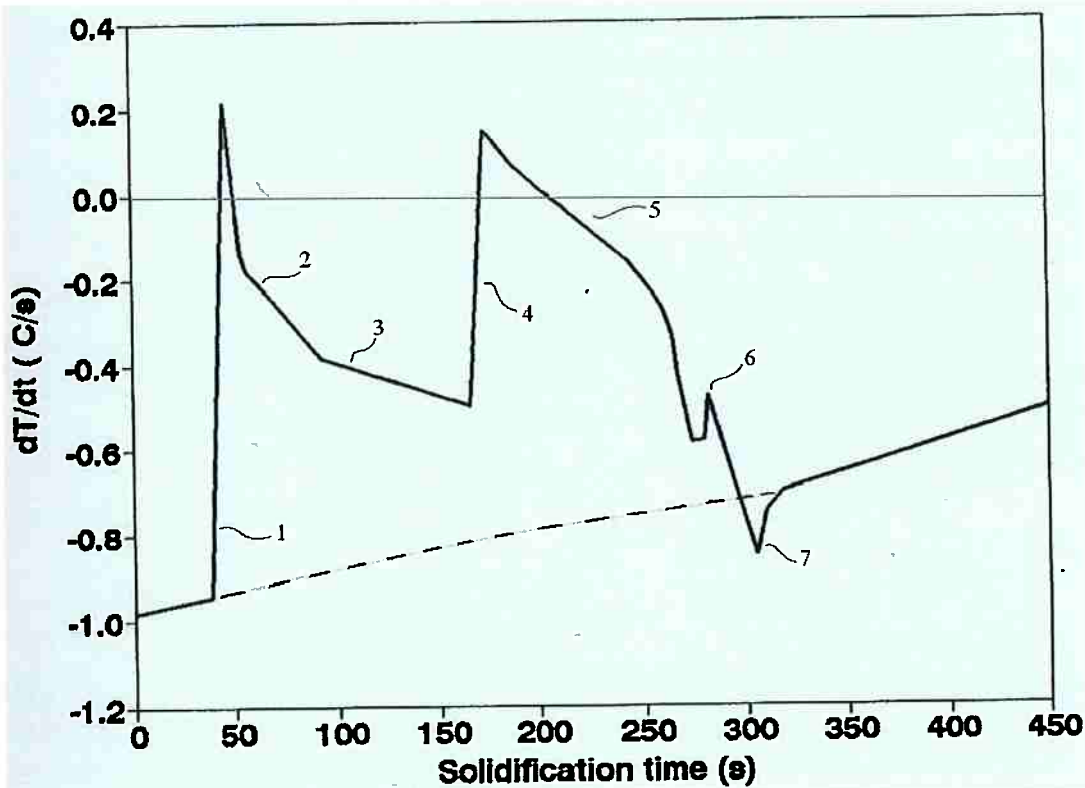


Figura 6 – Curva da primeira derivada da curva de resfriamento, ou seja, da taxa de resfriamento. (Figura tirada do livro “Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Vol. 3, American Foundryman Society, 1996)

Pode-se distinguir algumas regiões da curva acima. A saber:

- Região 1 → nucleação dos grãos de alumínio. No máximo valor da derivada (região da recalescência), a amostra está, na verdade, aquecendo-se (na curva utilizada como exemplo, esse valor corresponde a aproximadamente  $0,25^{\circ}\text{C/s}$ ). Essa rápida liberação de calor é causada pela repentina nucleação dos grãos;
- Região 2 → crescimento frontal das dendritas da parede em direção ao centro da amostra. Ou seja, solidificação primária;
- Região 3 → preenchimento da amostra pelas dendritas e, em seguida, crescimento das dendritas apenas lateralmente (engrossamento). Pertence ainda à solidificação primária.

- Região 4 → início da solidificação do eutético. Há um rápido aumento na derivada devido ao repentino surgimento, por nucleação, de cristais de Si;
- Região 5 → prosseguimento do crescimento do Si e também do Al contido no eutético. Pode-se observar que as regiões 4 e 5 são similares à região de formação dos grãos de Al: a princípio, crescimento veloz desacelerando com o decorrer do processo de solidificação;
- Região 6 → surgimento de fase  $Mg_2Si$  (para o exemplo da curva da liga A356) o qual aparece de forma pronunciada na curva de taxa de resfriamento, contudo é de difícil visualização na curva de resfriamento;
- Região 7 → término da solidificação. Quando a solidificação está completa, a curva da taxa de resfriamento cai abaixo da curva zero. O calor produzido pela solidificação cessa bruscamente e há uma rápida normalização do gradiente de temperatura da amostra do centro para as paredes. Essa normalização de temperatura produz a depressão apresentada pela curva.

### 3.3. *Análise Térmica (FRAS et al, 1993)*

Análise térmica é uma ferramenta essencial para o monitoramento e controle de fundições de alumínio em que é exigida alta qualidade do produto final. Geralmente, a curva de resfriamento de um experimento mostra somente as principais reações que estão ocorrendo durante o processo da solidificação. Com o intuito de obter mais informações, calcula-se a primeira derivada da curva de resfriamento,  $dT/dt$ . A curva da derivada está extremamente relacionada à formação da fase sólida ( $f_s$ ) durante cada instante do processo de solidificação. Valores positivos da curva da derivada indicam altas taxas de formação de fase

sólida, enquanto valores negativos correspondem a baixas taxas de formação de sólido.

Para a determinação da taxa de solidificação a partir da análise térmica faz-se necessário respeitar algumas premissas:

- Não deve haver gradiente térmico na amostra ou o seu valor deve ser muito pequeno;
- As paredes do cadinho devem possuir volume reduzido em comparação ao volume da amostra.

O primeiro item pode ser alcançado utilizando-se uma amostra de pequenas dimensões e, ao mesmo tempo, que a transferência de calor para o meio externo seja pequena, isto é, que o número de Nusselt para a amostra seja bem menor que um. Já o segundo, objetiva que uma mudança na quantidade de calor contida nas paredes do cadinho seja desprezível em relação a uma mudança na quantidade de calor contida na amostra por um acréscimo ou decréscimo de temperatura (FREDRIKSSON e ROGBERG, 1979).

### 3.3.1. *Análise de Newton (BARLOW e STEFANESCU, 1997; FRAS et al, 1993; STEFANESCU et. al., 1990)*

Na análise newtoniana é assumido que a amostra solidifica isotermicamente, ou seja, que não existe gradiente térmico no metal em nenhum instante durante a solidificação. Isso pode ser considerado válido no caso de pequenas amostras e materiais com alta condutividade térmica.

A linha de base ou curva zero é definida como sendo a derivada da curva de resfriamento hipotética caso não ocorresse nenhuma mudança de fase. Ela pode ser obtida a partir de um balanço térmico na amostra:

$$H_L - \rho C_p \frac{dT}{dt} = \frac{hA(T - T_o)}{V} \quad (7)$$

onde  $H_L$  é a taxa de calor latente evoluído por unidade de volume,  $V$  é o volume da amostra,  $\rho$  é a densidade,  $C_p$  é o calor específico do metal,  $h$  é o coeficiente de transferência de calor,  $A$  é a área de troca térmica,  $T$  a temperatura instantânea e  $T_o$  a temperatura de referência.

Na Eq. (7), o calor transferido para o meio externo é igual ao calor latente liberado no interior da amostra mais o calor sensível. Rearranjando obtêm-se:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho C_p} \left[ H_L - \frac{hA(T - T_o)}{V} \right] \quad (8)$$

A Eq. (8) permite o cálculo da derivada primeira da curva de resfriamento. Se não houvesse nenhuma mudança de fase, o termo que representa a evolução de calor latente seria nulo e então a equação seria simplificada para:

$$\frac{dT}{dt} = CZ = - \frac{hA(T - T_o)}{V\rho C_p} \quad (9)$$

Esta equação representa a curva zero (CZ) e, na análise newtoniana, considera-se que esta curva possui formato exponencial em relação ao tempo. 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 pela relação entre a área entre as curvas no instante de tempo  $t$  e a área total entre as curvas determinada pelo tempo total de solidificação.

$$fs = \frac{\int_0^t \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right) - CZ \right]}{\int_0^{ts} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right) - CZ \right]} \quad (10)$$

onde  $ts$  é o tempo total de solidificação.

3.3.2. *Análise de Fourier (BARLOW e STEFANESCU, 1997; PIASENTINI e BONOLLO, 2005-; STEFANESCU et. al, 1990)*

Na análise de Fourier tem-se uma idéia semelhante à análise Newtoniana, porém ao invés de considerar o resfriamento newtoniano, assume-se que a transferência de calor é feita por condução do metal para o molde. Assim, o gradiente térmico na amostra é considerado através da avaliação do gradiente térmico num campo unidirecional da solidificação de uma amostra cilíndrica. Neste caso, o balanço térmico é dado pela seguinte equação:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{H_L}{\rho C_p} \quad (11)$$

onde  $H_L$  é a taxa de calor latente evoluído por unidade de volume e  $\alpha$  é a difusividade térmica do material. Rearranjando, obtêm-se:

$$H_L = \rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T \right) \quad (12)$$

Neste caso, a curva zero é dada pelo termo  $\alpha \nabla^2 T$ . Num copo cilíndrico este termo pode ser estimado utilizando dois termopares inseridos no interior da amostra.

A vantagem deste método é que não é necessário fazer nenhuma suposição, como a de amostra isotérmica, para se obter a curva zero, pois ela é obtida a partir do campo de temperaturas na amostra e das propriedades térmicas do material definidas, como a difusividade térmica  $\alpha$ . O termo  $\nabla^2 T$  pode ser estimado pela seguinte relação:

$$\nabla^2 T = \frac{4(T_2 - T_1)}{R_2^2 - R_1^2} \quad (13)$$

onde  $T$  é a temperatura dada por cada um dos termopares posicionados nas coordenadas radiais  $R_1$  e  $R_2$  em relação ao eixo de uma amostra cilíndrica. O ponto negativo deste método é a necessidade de pelo menos dois termopares, o que torna o procedimento experimental mais complexo.

### **3.4. Suavizamento da Curva de Taxa de Resfriamento – (SAVITZKY and GOLAY, 1964)**

Para que uma informação seja armazenada em um computador, um sistema precisa ser capaz de efetuar duas etapas: capturar a informação e a transmitir para o computador. Geralmente, em uma dessas etapas ocorre uma falha que é notada quando do acréscimo de uma informação periódica à informação desejada —constituída pelos elementos registrados e que se revelam sob a forma de picos ou depressões. Tal informação periódica altera o sinal e é chamada de ruído.

Dessa forma, as informações registradas por um sistema de aquisição de dados obtidas a partir de um experimento vêm sempre acompanhadas de um ruído de fundo, independente da fonte utilizada. Esse ruído prejudica a avaliação quantitativa e qualitativa dos dados obtidos. Portanto, é de fundamental importância reduzir esse ruído. Há diversos métodos empregados para esse fim: Média Móvel; Método dos Mínimos Quadrados; Função Exponencial; Função Triangular Simétrica; Função Exponencial Simétrica. Embora todas as funções citadas cumpram com sua tarefa de reduzir o nível de ruído, faz-se necessário advertir que acarretam um efeito indesejado: a redução da intensidade dos picos. A seguir, há uma explicação sucinta dos dois primeiros métodos mencionados.

### 3.4.1. Média Móvel

Uma característica marcante deste método é ser uma das maneiras mais simples de suavizar as flutuações apresentadas pelos dados recolhidos em uma experiência. Consiste na efetuação do cálculo da média de um número fixo de pontos (um grupo de pontos) cujo resultado é aplicado ao ponto central das abscissas desse grupo de pontos. O processo avança com o cálculo da média do próximo grupo de pontos o qual é obtido deslizando-se uma linha para baixo quando estes pontos estão organizados em uma tabela (SAVITZKY and GOLAY, 1964). É importante lembrar que, para o cálculo da média de cada grupo de pontos, os dados possuem o mesmo peso.

### 3.4.2. Método dos Mínimos Quadrados

Um conjunto de pontos é ajustado a uma curva do tipo  $a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0 = y$ . A escolha dos coeficientes  $a_i$  é feita de tal forma que, quando cada ponto de abscissa é substituído nessa equação, o quadrado da diferença entre os números computados,  $y$ , e os números observados é um mínimo do total de observações usadas. É assumido que os erros são provenientes dos dados da coordenada e não da abscissa. Para selecionar esses coeficientes há à disposição tabelas que os fornecem. Basta fixar o grau da função (que deve estar entre segundo e sexto graus) e a quantidade de números pertencente ao grupo de pontos em que será calculada a média (deve estar entre 5 e 25 pontos) (SAVITZKY and GOLAY, 1964).

### **3.5. Influência da Concentração de Si**

Em diversos estudos é proposto que uma concentração de até ~3%Si em ligas Al-Si permite uma redução no tamanho de grão devido à restrição de crescimento de grão associada à redistribuição do Si durante a solidificação. A partir desse valor crítico ocorre, ainda que de forma não esclarecida, o inverso: o aumento do tamanho de grão (LEE et al., 1999; Spittle, 2006).

Em ligas que não foram tratadas com refinadores de grão, observa-se uma diminuição contínua no tamanho de grão para teores de Si de até 3%. Uma mudança nesse comportamento é observada nesse ponto, visto que o tamanho de grão passa a aumentar com o aumento do teor de Si. Nas ligas refinadas, esse efeito é menos pronunciado, mas ainda distinguível (LEE et al., 1999).

A morfologia dos grãos muda de compacta globular para dendrítica altamente ramificada no ponto de transição. De acordo com o estudo realizado por Lee et al. (1999), ligas de composição de até 3%Si apresentam grãos de morfologia globular; os braços secundários de dendritas tornam-se visíveis a teores de 4%Si, assim como para altos teores de Si (de 5% a 8%).

Em ligas não refinadas, a mudança de morfologia ocorre quando a concentração de Si é de 1,6%Si, ou seja, próximo do limite de solubilidade (SPITTLE, 2006) como pode ser visto no diagrama de fases Al-Si mostrado abaixo:

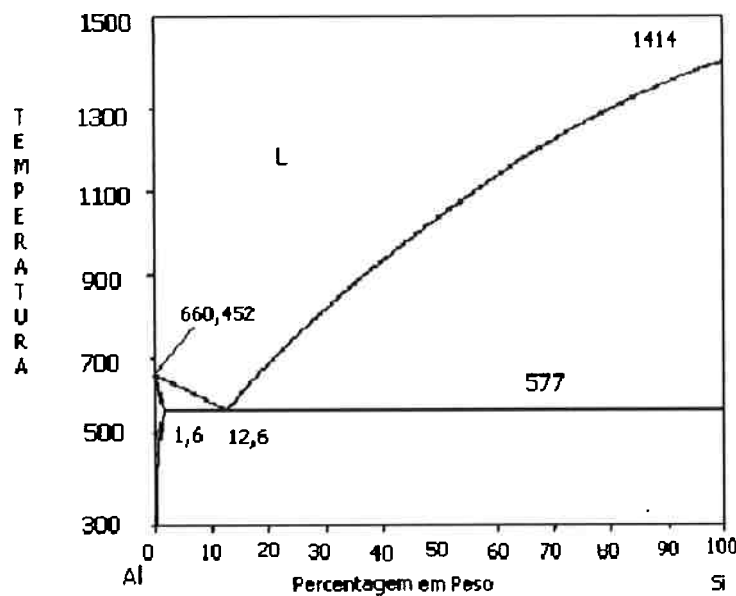


Figura 7 – Diagrama de fases Al-Si.

Para explicar esse fenômeno foram propostas teorias, citadas em Spittle (2006), que incluem o efeito da alteração no intervalo de solidificação (Abdel-Reihim, 1987), uma mudança na morfologia de crescimento do cristal de celular para dendrítico (Backerud and Johnsson, 1996), e o envenenamento do Si sobre os substratos potencialmente nucleantes.

Já em Sigworth e Guzowski (1985), há referência a uma teoria, cujos autores são Hansen e Anderko (1958), que propõe que em ligas fundidas do sistema Al-Si, um silicato de titânio recobre a superfície de cristais de  $TiAl_3$  encontrados em inoculantes do tipo Al-Ti, prejudicando, assim, a eficiência da inoculação. Esse fenômeno é conhecido por envenenamento. Porém, em Lee et al (1999) há indicativos de que ligas com composição de até 3%Si não sofrem esse envenenamento, pois verificou-se que o tamanho de grão permaneceu razoavelmente constante indicando, portanto, a existência de um mesmo número de sítios nucleantes.

### 3.6. Inoculantes do Sistema Al-Ti-B

As fases normalmente presentes em equilíbrio no sistema Al-Ti-B são Al (sólido e líquido) contendo pequenas quantidades de Ti e B dissolvidos,  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiB}_2$ , e  $\text{AlB}_2$ . Ambas as partículas  $\text{TiAl}_3$  e  $\text{AlB}_2$  decompõe-se durante a solidificação por uma reação peritética nas ligas fundidas de Al-Si. A partícula de  $\text{AlB}_2$  dissolve-se no banho metálico e reage com o Ti para formar as partículas de  $\text{TiB}_2$  que decantam para o fundo do cadinho durante o tempo decorrido entre a adição do inoculante ao metal líquido e o vazamento do banho, chamado tempo de contato.

As partículas  $\text{TiB}_2$  e  $\text{AlB}_2$  possuem estrutura cristalina quase idêntica. Os átomos de B nesses dois cristais formam uma estrutura hexagonal como um anel. O átomos Al ou Ti estão situados no meio da cavidade existente na estrutura (Figura 8).

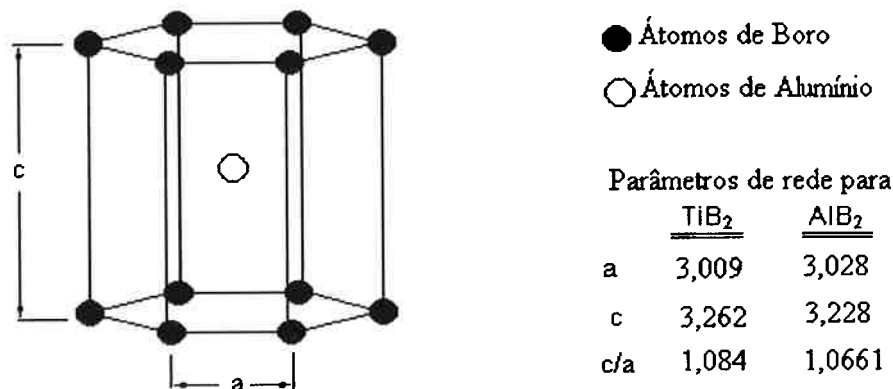


Figura 8- Célula unitária das partículas  $\text{TiB}_2$  e  $\text{AlB}_2$ . (SIGWORTH e GUZOWSKI, 1985)

Como resultado dessa diferença de apenas 1% entre os valores dos parâmetros de rede, pode-se dizer que essas partículas de  $\text{AlB}_2$  e de  $\text{TiB}_2$  podem formar uma série de soluções sólidas cuja denominação e notação

química estabelecidas são “mixed boride” e  $(\text{Al,Ti})\text{B}_2$ , respectivamente. Essa mistura de boratos possui solubilidade menor em Al líquido que em  $\text{AlB}_2$ , porém ainda é próxima o suficiente em estrutura à fase  $\text{AlB}_2$  para promover o refino de ligas fundidas de Al-Si. Ou seja, um inoculante que contenha esse “mixed boride” pode prover ao  $\text{AlB}_2$  a capacidade de ser um refinador de grão sem as desvantagens inerentes citadas acima.

A escolha do inoculante trata-se também de um problema econômico, pois o B é apreciavelmente mais caro que o Ti e sua solubilidade inferior. Então, quando uma comparação em termos econômicos é feita entre o inoculante Al-5%Ti-1%B e um outro tipo de inoculante que contenha B e não contenha Ti—por exemplo, Al3%B— não há vantagem econômica, exceto em ligas 319 quando não há presença de Ti dissolvido (SIGWORTH e GUZOWSKI, 1985). Soma-se a esse fator uma característica inerente ao Al-5%Ti-1%B e que é de fundamental importância para o estudo à que se destina este trabalho: sua alta eficiência em diversas composições de liga Al-Si (MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002).

### **3.7. Ação do Inoculante do Sistema Al-5%Ti-1%B**

Em Lee et al (1999) observou-se que o inoculante é mais eficiente quando adicionado antes do ponto de transição, ou seja, para ligas com teores de Si inferiores a 3%. E que, após esse ponto de transição, o teor de Si —e não mais a quantidade de inoculante— é que controla o tamanho de grão resultante. Além disso, verificou que o tamanho de grão resultante da liga segue uma relação de raiz cúbica com a quantidade de inoculante adicionada.

O comportamento apresentado por um refinador de grão parece estar sujeito aos parâmetros de processamento empregados em sua fabricação, por exemplo, temperatura, tempo de reação e tratamento termomecânico a que é

submetido. Isso porque esses parâmetros citados afetam sua microestrutura, morfologia e distribuição de tamanho de partículas de  $\text{TiAl}_3$ .

No caso de inoculantes do sistema Al-Ti-B, espera-se que o titânio residual da liga base exerça uma influência positiva quando do uso de inoculantes com razão  $\text{Ti/B} < 2,2:1$ . O nível de titânio residual normalmente é suficiente para elevar a razão para  $> 2,2:1$  favorecendo, assim, a formação de  $\text{TiB}_2$  e aumento do refinamento.

## 4 Materiais e Métodos

### 4.1. Sistema de Solidificação

Para a elaboração desse trabalho utilizou-se um sistema de solidificação com o objetivo de realizar, posteriormente, a análise térmica de cada experimento. Os experimentos procederam da seguinte forma:

- fusão da liga Al-3%Si em forno à resistência no interior de um cadinho de SiC;
- estabilização da temperatura do banho entre 750°C e 800°C;
- adição de quantidades pré-determinadas de inoculante em dois dos três experimentos efetuados;
- e, finalmente, vazamento da carga.

O sistema de solidificação mencionado acima é composto de um sistema de aquisição de dados para registro das curvas de resfriamento da liga Al-3%Si, do recipiente que conterá o metal líquido durante a solidificação e de três termopares (que correspondem a três canais de entrada no sistema de aquisição de dados) sendo que, um pertence ao recipiente e outros dois foram adicionados externamente.

#### 4.1.1. Definição do Sistema de Solidificação

A decisão de que espécie de recipiente é mais adequado para a execução dos ensaios foi definida em função do tipo de transferência de calor que ocorre no sistema. Como primeira opção, pretendeu-se utilizar o sistema de solidificação conhecido como “tec-tip” esquematizado a seguir:

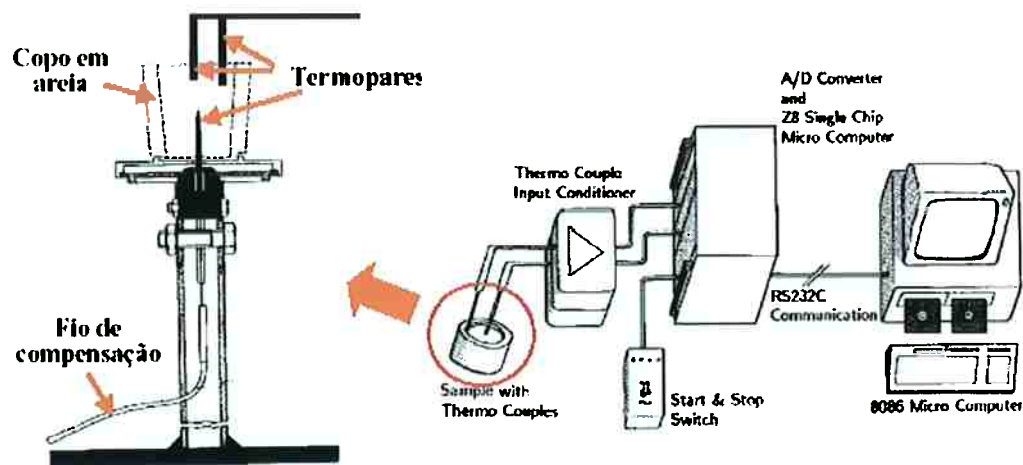


Figura 9 - Arranjo experimental do sistema de solidificação para obtenção das curvas de resfriamento durante a análise térmica.

#### 4.2. Preparação da Liga-mãe

Uma liga binária de Al-Si foi produzida de maneira semelhante à indicada em LEE, DAHLE, StJOHN, HUTT (1999): em um forno de indução misturou-se alumínio comercialmente puro (99,9%) e silício de grau metalúrgico (99,6%) de forma a obter-se uma composição nominal de Al-3%(peso)Si, a qual foi vazada em uma lingoteira e, posteriormente, cortada em fatias de aproximadamente 500g. Esses pequenos lingotes serviram de base para o estudo do refinamento de grão da liga Al3%Si nos ensaios realizados.

### **4.3. Caracterização do Inoculante**

Há uma gama enorme de inoculantes no mercado. A escolha pelo Al-5%Ti-1%B foi devida a sua disposição imediata para uso nas experiências e ao maior número de informações relativas a esse inoculante.

Para caracterizá-lo seguiram-se duas etapas:

- (1) análise das fases presentes por meio de difração de raio-X;
- (2) observação da microestrutura do inoculante ao microscópio eletrônico de varredura;

### **4.4. Realização das Análises Térmicas**

Além disso, nos experimentos em que houve a adição de inoculante, procedeu-se da maneira descrita nos artigos referentes ao assunto. Ou seja, o tempo decorrido entre a adição do inoculante ao metal líquido e o vazamento do banho (tempo de contato) ficou restrito ao período de cinco a dez minutos.

Considerando esses princípios, foram realizados quatro ensaios: (I)ensaio com Sn; (II)ensaio com Al3%Si sem adição de inoculante; (III)ensaio com Al3%Si com inoculante (adição de 0,15%Ti); (IV)ensaio com Al3%Si com inoculante (adição de 0,05%Ti).

Os ensaios foram executados de maneira semelhante com relação a algumas etapas: fusão da carga; estabilização da temperatura; vazamento no "tec-tip"; deixada resfriar ao ar; análise dos dados adquiridos da curva de resfriamento; análise metalográfica. Sendo que o ensaio(I) não passou pela etapa de análise metalográfica, uma vez que sua função era apenas avaliar o tipo de extração de calor do sistema de solidificação. E, assim como no

ensaio(II), a temperatura do forno foi estabilizada em 750°C. E nos ensaios (III) e (IV), foi mantida em 800°C.

Já nos ensaios (III) e (IV) houve três etapas adicionais antes do vazamento: adição do inoculante; retorno ao forno para cumprir-se o tempo de contato de 8 minutos; e agitação do banho de forma vigorosa por 15s com o auxílio de um bastão de grafite.

#### **4.5. Análise Metalográfica**

Para realizar a análise metalográfica executadas nos ensaios (II), (III) e (IV) procedeu-se da seguinte maneira: corte na transversal do cilindro produzido e, de uma das metades do cilindro, retirou-se uma fatia central obtendo-se, assim, a amostra para efetuar a análise metalográfica. Então, a amostra foi lixada com lixas de granulometrias #180, #400, #600 e #1200. E em seguida por polimento com pano e pasta de diamante de três granulometrias diferentes (6µm, 3µm e ½ µm). Na preparação das amostras para realização da análise metalográfica procurou-se seguir os passos descritos em artigos do assunto, porém a solução de ataque sugerida por alguns artigos mostrou-se ineficaz. Em vista disso, aplicou-se uma solução de FeCl<sub>3</sub> (35g FeCl<sub>3</sub> + 200ml H<sub>2</sub>O) —que é a mais indicada nesse caso— por um período de tempo suficiente para que os grãos revelassem-se (TRONCHE, GLORIA, GRUZLESKI, 1999).

E, por fim, foram observadas em um estereoscópio com o auxílio de três lâmpadas monocromáticas para visualização dos grãos (TRONCHE, GLORIA, GRUZLESKI, 1999). Para medi-los aplicou-se o Método do Intercepto Linear.

Para revelar a estrutura dendrítica foi utilizada uma solução de ataque de HF 0,5% na qual a amostra permaneceu em contato por um minuto e trinta segundos

#### 4.6. Análise de Fourier

Os dados obtidos experimentalmente foram analisados utilizando a análise de Fourier, descrita no item de revisão de literatura. Neste item será descrito com detalhes como a técnica foi empregada. (BARLOW e STEFANESCU, 1997; PIASENTINI e BONOLLO, 2005; STEFANESCU et. al, 1990).

Primeiramente os dados relativos a curva de resfriamento em cada um dos termopares foram suavizados utilizando média por 15 pontos. A partir dos dados suavizados foi gerada a curva de  $dT/dt$  (taxa de resfriamento). Como o nível de ruído ainda era grande demais pra permitir qualquer análise, foi aplicada a média por 15 pontos na curva  $dT/dt$ . Dessa maneira foi obtida uma curva de taxa de resfriamento com nível de ruído aceitável.

Após a suavização dos dados procedeu-se da seguinte forma:

1. Cálculo do laplaciano de temperatura ( $\nabla^2 T$ ) em cada instante de tempo por meio da equação:

$$\nabla^2 T = \frac{4(T_p - T_c)}{R_p^2 - R_c^2} \quad (14)$$

onde o sub-índice p refere-se ao termopar localizado próximo a parede e o sub-índice c refere-se ao termopar do copinho, R corresponde a posição radial de cada um dos termopares, sendo que para o caso do termopar do copinho R é nulo.

2. Cálculo da difusividade térmica ( $\alpha$ ) quando não ocorre transformação de fases por meio da equação:

$$\alpha = \frac{\dot{T}_c}{\nabla^2 T} \quad (15)$$

onde  $\dot{T}_c$  é a taxa de resfriamento registrada no termopar do copinho.

Pra calcular a difusividade térmica durante o intervalo de solidificação, foi utilizada a média ponderada das difusividades de cada fase, determinadas por uma média dos valores encontrados pela Eq. (15) nos instantes de tempo que antecedem o início da solidificação.

### 3. Determinação dos tempos de início e fim da solidificação

Os tempos de início e fim da solidificação foram determinados visualmente na curva da taxa de resfriamento. O primeiro ( $t_i$ ) foi determinado a partir da inflexão na curva, causada pela liberação de calor latente. O tempo de fim da solidificação ( $t_{\text{final}}$ ) é determinado por um ponto de mínimo na curva da taxa de resfriamento.

Como foi dito no item de revisão de literatura, a fração de sólido ( $f_s$ ) é obtida pela relação entre a área instantânea entre as curvas da taxa de resfriamento e a curva zero (CZ), dada pela Eq.(10).

$$f_s = \frac{\int_0^{t_i} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right) - CZ \right]}{\int_0^{t_{\text{final}}} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right) - CZ \right]}$$

No caso da análise de Fourier, a curva zero é dada por:

$$CZ = \alpha \nabla^2 T \quad (16)$$

porém, como durante o intervalo de solidificação a difusividade depende da fração de sólido por meio da média ponderada  $\alpha = f_s \cdot \alpha_{sol} + (1 - f_s) \alpha_{liq}$

onde  $\alpha_{sol}$  é a difusividade térmica do sólido e  $\alpha_{liq}$  é a difusividade térmica do líquido, é preciso empregar um método iterativo para calcular  $f_s$ . Por isso, foi construído um programa em linguagem ANSI C++, cujos principais passos são mostrados no fluxograma da Figura 10:

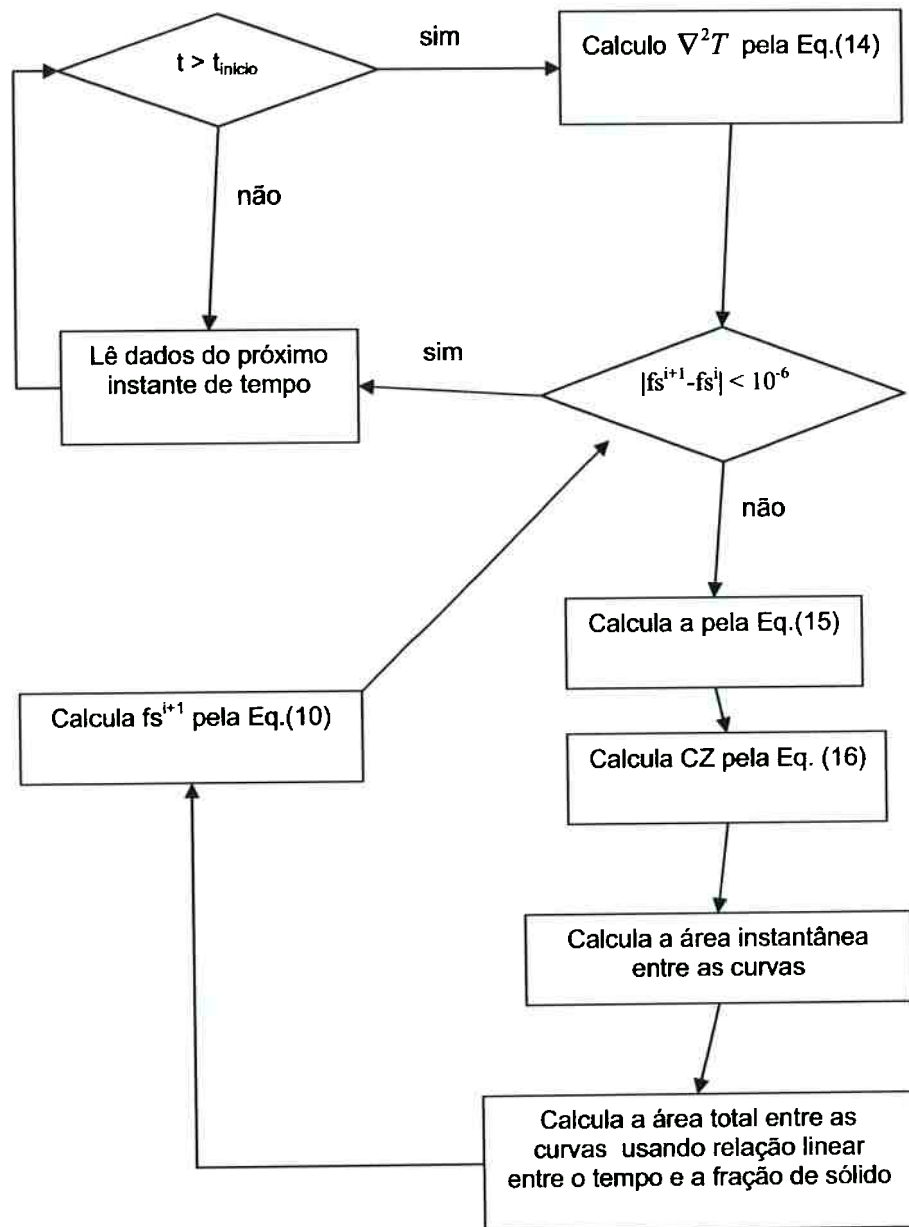


Figura 10 – Fluxograma de cálculos do programa utilizado para a análise de Fourier

#### 4.7. Comparação com Modelo Determinístico

Os resultados das análises térmicas foram comparados com os resultados gerados utilizando um modelo matemático determinístico. Este modelo consiste na solução das equações de conservação da energia e das espécies químicas acopladas com leis de nucleação e crescimento dendrítico. É um modelo que utiliza o conceito de envelope, ilustrado na Figura 11.

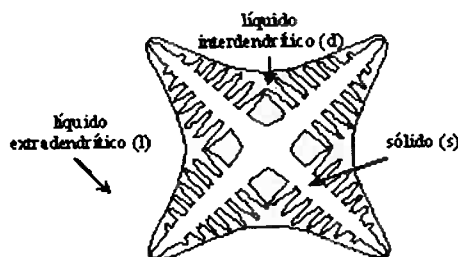


Figura 11 - Conceito de envelope aplicado às dendritas equiaxiais.

O envelope divide a fase líquida em duas pseudo-fases: pseudo-fase líquido interdendrítico (d) e pseudo-fase líquido extradendrítico (l). A pseudo-fase líquido interdendrítico corresponde ao líquido presente no interior do envelope dendrítico em contato com a fase sólida (s), enquanto a pseudo-fase líquido extradendrítico, ao líquido localizado externamente ao envelope.

As seguintes hipóteses foram feitas na construção deste modelo: (1) o líquido interdendrítico (localizado no interior do envelope) possui concentração de soluto ( $C_d$ ) homogênea; (2) a concentração de soluto neste líquido está relacionada à temperatura através do diagrama de fases, ou seja, assumiu-se equilíbrio termodinâmico na interface entre o líquido interdendrítico e o sólido; (3) a difusão no sólido é desprezível; (4) os transportes de calor e massa por convecção são desprezíveis e (5) a extração de calor é unidirecional.

Os resultados foram gerados supondo que o resfriamento é isotérmico, ou seja, não existe gradiente térmico no interior da amostra metálica. Dessa forma, as principais equações do modelo são: (AGUIAR, 2007)

$$\frac{dT}{dt} = \dot{R} + \frac{L}{c_p} \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (17)$$

$$(1-k) C_d \frac{\partial f_s}{\partial t} = f_d \frac{\partial C_d}{\partial t} + S_e \frac{D_l}{\delta_e} (C_d - C_l) \quad (18)$$

$$\frac{\partial (f_l C_l)}{\partial t} = C_d \frac{\partial f_l}{\partial t} + S_e \frac{D_l}{\delta_e} (C_d - C_l) \quad (19)$$

Onde  $\dot{R}$  é a taxa de resfriamento antes da solidificação,  $L$  é o calor latente,  $c_p$  é o calor específico,  $k$  é o coeficiente de partição de soluto,  $C_d$  e  $C_l$  são as concentrações de soluto dos líquidos inter e extra dendríticos respectivamente,  $f_d$  e  $f_l$  são as frações volumétricas dos líquidos inter e extra dendríticos respectivamente,  $S_e$  é a concentração de área,  $D_l$  é o coeficiente de difusão no líquido e  $\delta_e$  é o comprimento efetivo de difusão calculado ao redor do envelope.

As Eqs. ((17) a (19)) são acopladas com leis de nucleação e crescimento dendrítico e relações que determinam os parâmetros  $S_e$  e  $\delta_e$ , dessa forma têm-se um sistema de equações diferenciais que é resolvido numericamente utilizando o método dos volumes finitos em sua formulação explícita (PATANKAR, 1984).

As simulações foram realizadas introduzindo no programa o tamanho de grão médio medido em cada uma das amostras e utilizando a seguinte equação.

$$\dot{R} = CZ \quad (20)$$

outro dado de entrada do programa é o super-resfriamento para nucleação, que teve que ser ajustado pelo método de tentativa e erro, até que as curvas de resfriamento dadas pela simulação e pelos resultados experimentais apresentassem a menor discrepância.

O calor latente de solidificação utilizado nas simulações foi calculado para cada amostra a partir da análise de Fourier, em vez de utilizar valores tabelados na literatura.

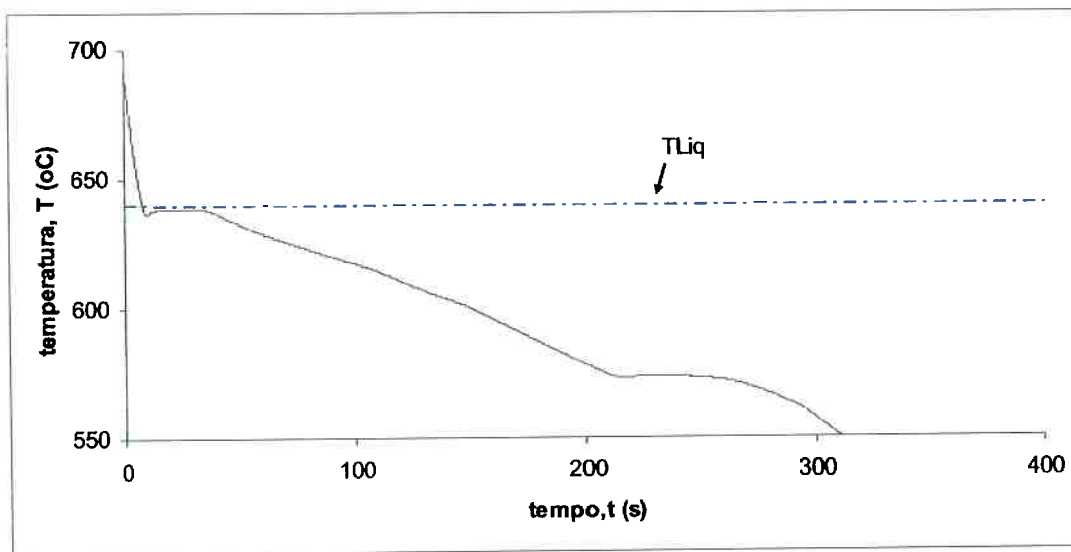
Dessa maneira foi possível comparar as curvas de resfriamento e de fração de sólido em função do tempo geradas pelas simulações e compará-las aos resultados experimentais.

## 5. Resultados

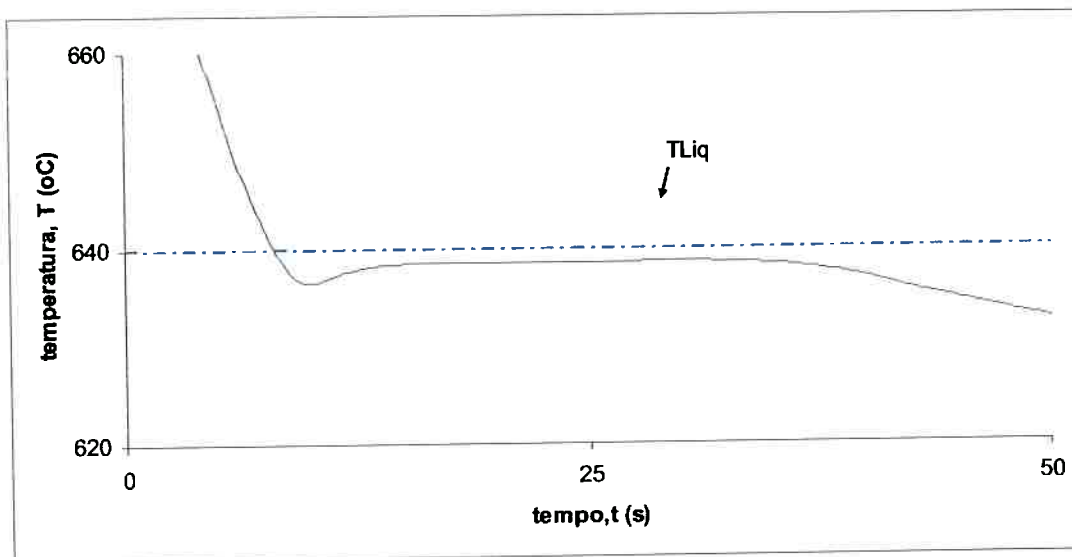
Os resultados obtidos nas 3 amostras fundidas estão apresentados a seguir.

### **5.1. *Curvas de resfriamento***

As curvas de resfriamento apresentadas nas Figuras 12 a 14 referem-se aos termopares do copinho, ou seja, localizados no centro da amostra.

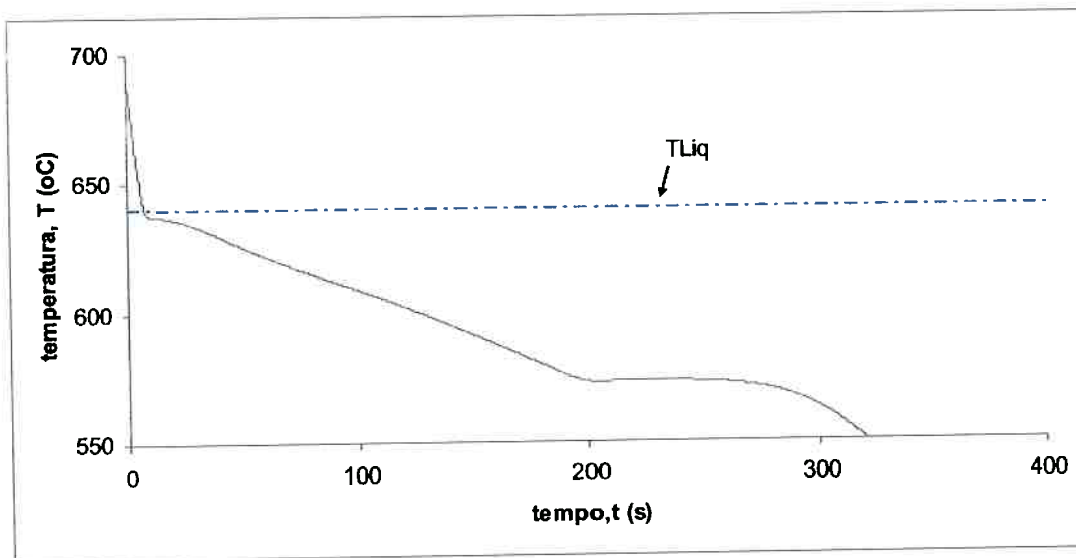


a)

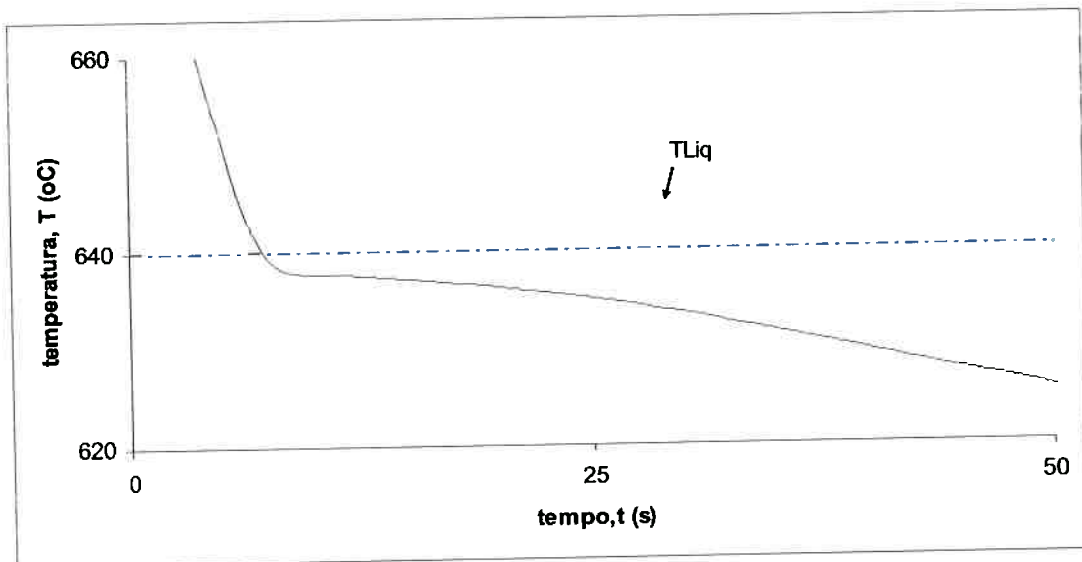


b)

Figura 12 – a) Curva de resfriamento da amostra sem adição de inoculante; b) ampliação do trecho de início da solidificação

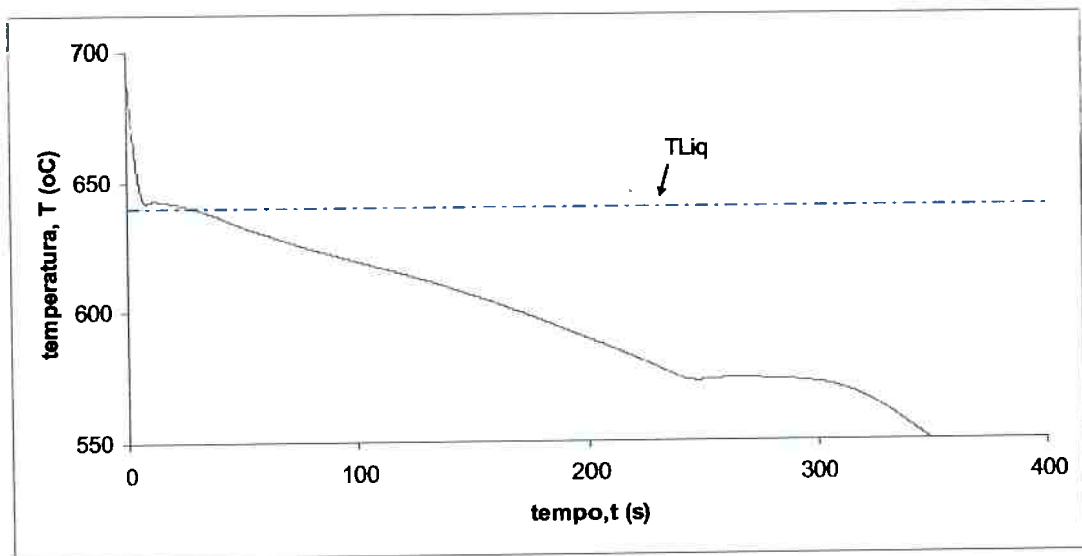


a)

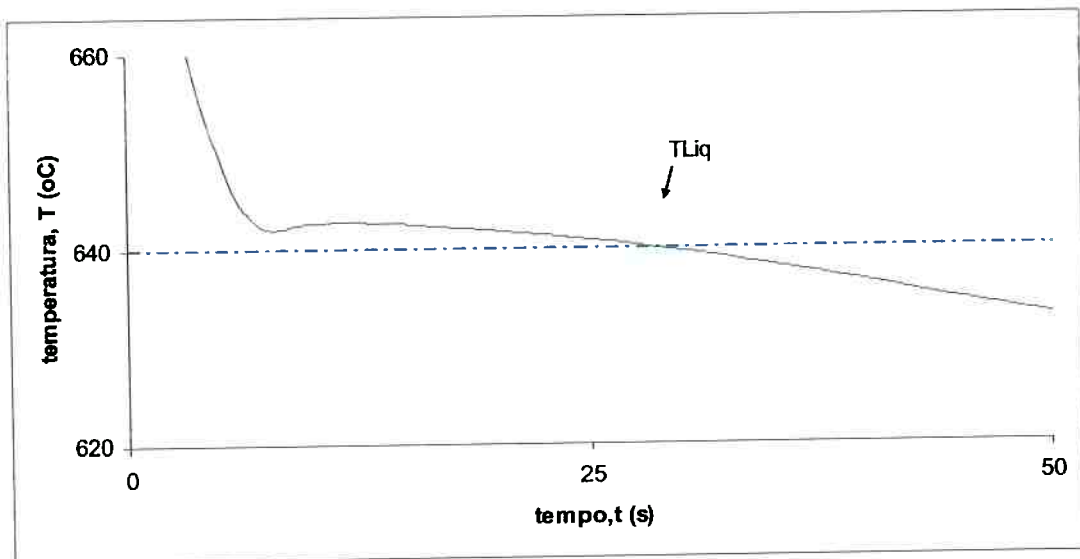


b)

Figura 13— a) Curva de resfriamento referente a amostra contendo 0,05% de Ti; b) ampliação do trecho de início da solidificação



a)



b)

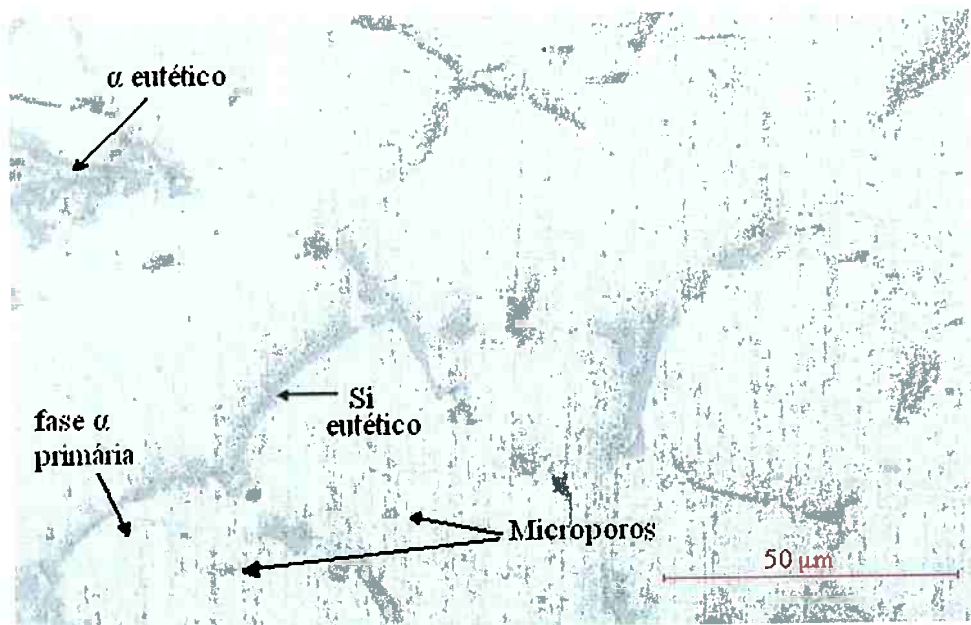
Figura 14— a) Curva de resfriamento referente a amostra contendo 0,15% de Ti; b) ampliação do trecho de início da solidificação

## **5.2. Microestrutura**

As microestruturas apresentadas nas Figuras 15 a 17 são mostradas em dois níveis de aumento (50x e 200x), a imagem com menor aumento visa mostrar a estrutura dendrítica do material e a imagem de maior aumento visa mostrar com maior detalhe os cristais de silício que solidificam euteticamente.

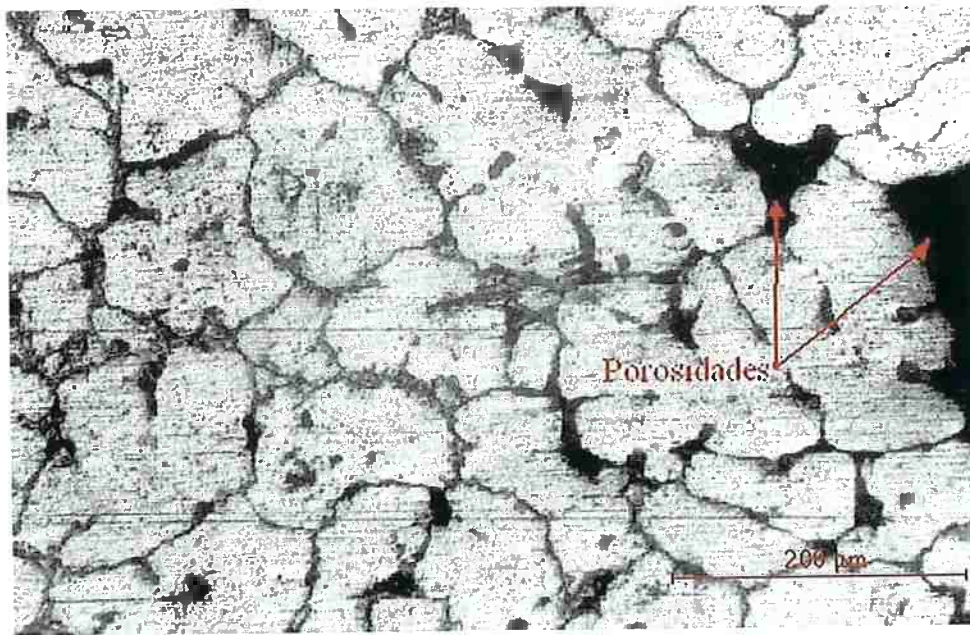


a)



b)

Figura 15 – a) Micrografia da liga Al3%Si sem adição de inoculante com aumento de 50x; b) Micrografia da liga Al3%Si sem adição de inoculante com aumento de 200x

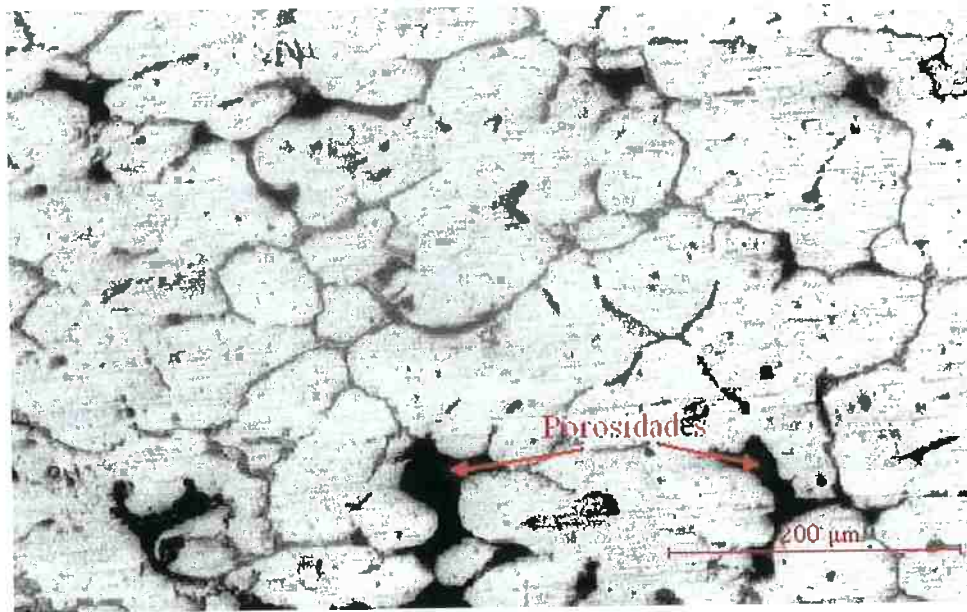


a)

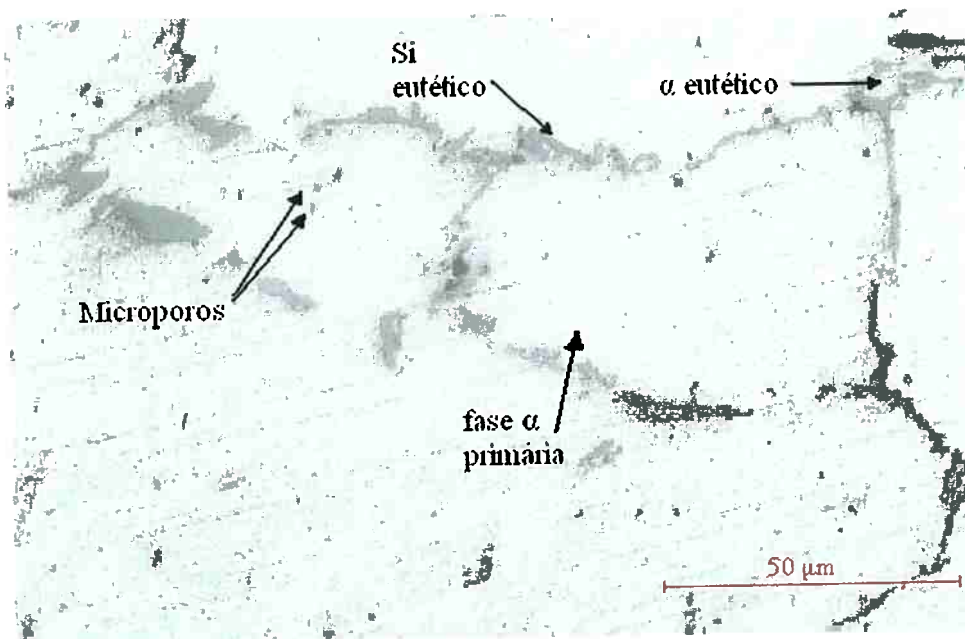


b)

Figura 16— a) Micrografia da liga Al3%Si com 0,05%Ti (ensaio (IV)) com aumento de 50x; b) Micrografia da liga Al3%Si com 0,05%Ti (ensaio(IV)) com aumento de 200x



a)



b)

Figura 17 – a) Micrografia da liga Al3%Si com 0,15%Ti (ensaio (III)) com aumento de 50x; b) Micrografia da liga Al3%Si com 0,15%Ti (ensaio (III)) com aumento de 200x

### 5.3. Macroestrutura

As macroestruturas apresentadas nas Figuras 18 a 20 são mostradas em dois níveis de aumento (1,25x e 5x) (exceto a amostra que não sofreu adição de inoculante) sendo que o menor deles foi utilizado para dar uma visão geral das amostras, evidenciando a diferença no tamanho de grão de cada amostra.

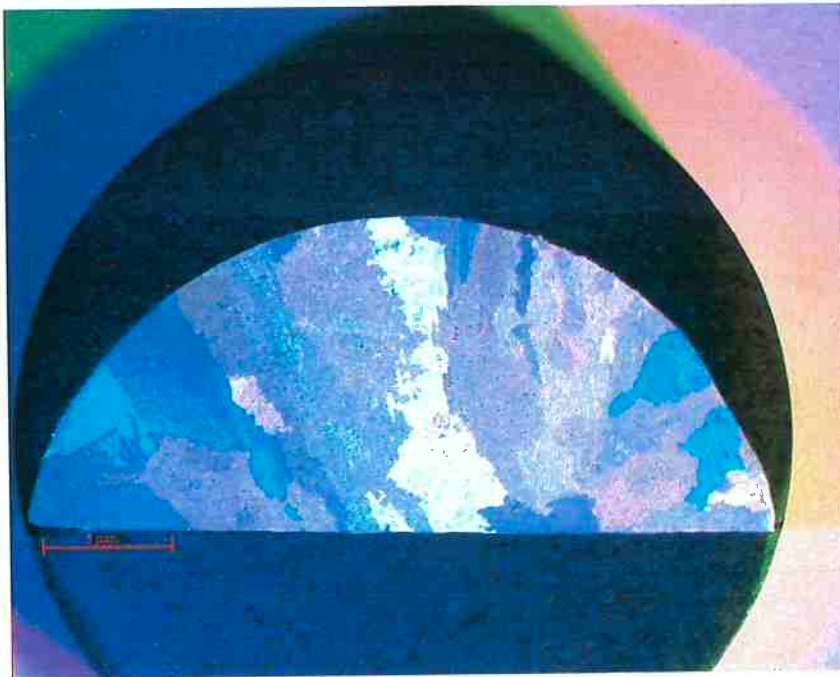
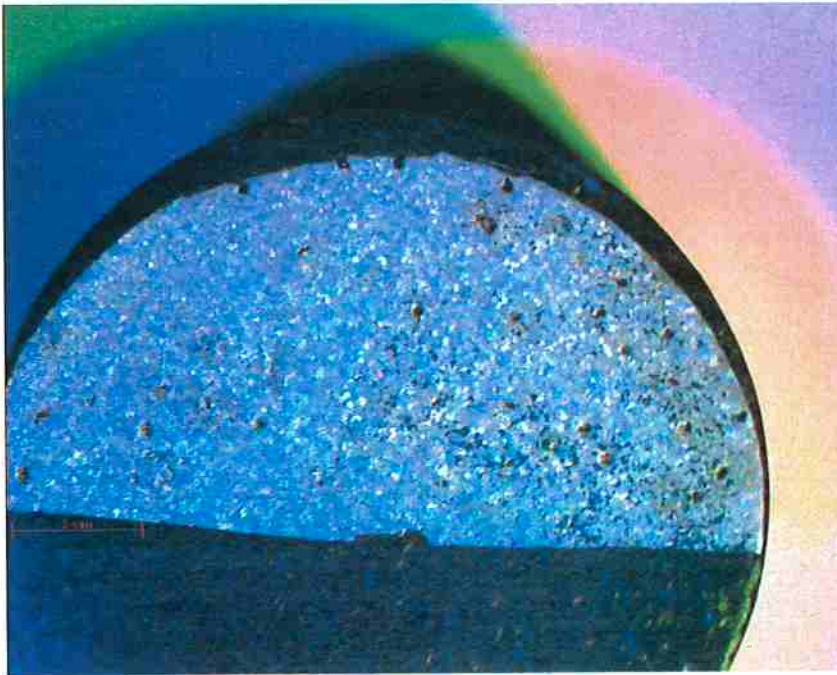
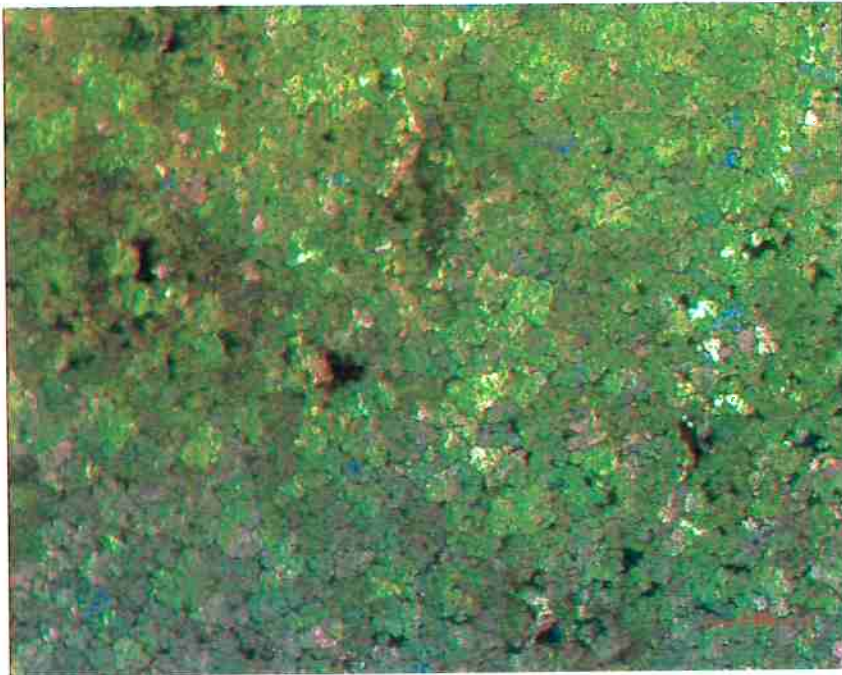


Figura 18– Visão geral da liga Al3%Si sem adição de inoculante observada por lupa

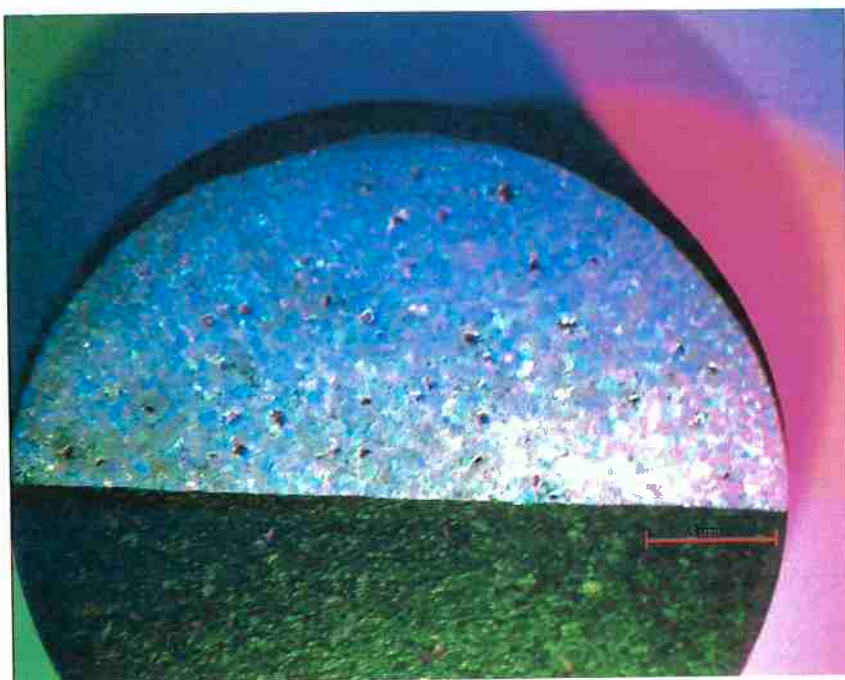


a)

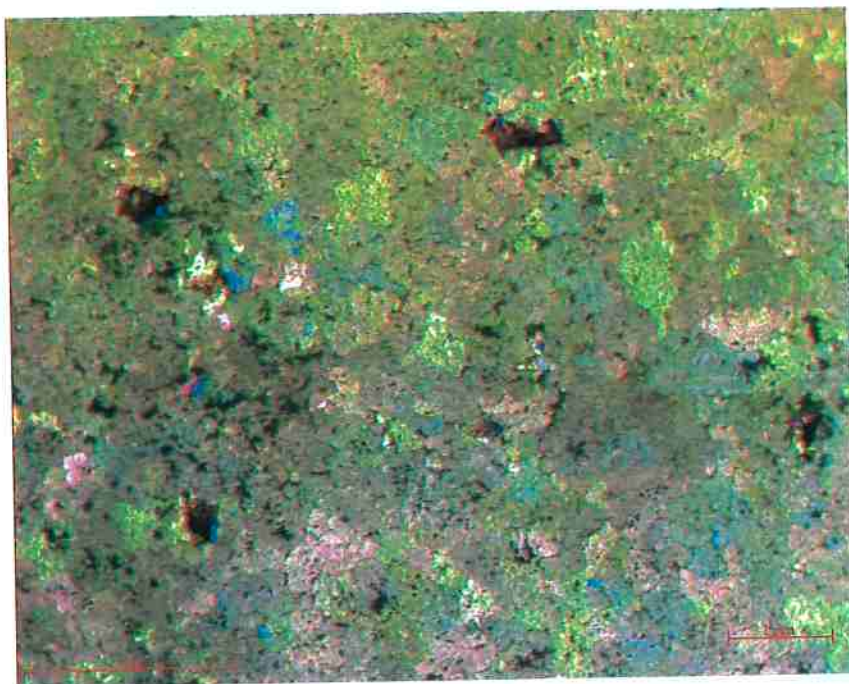


b)

Figura 19 – a) Visão geral da liga Al3%Si com 0,05%Ti (ensaio(III)) observada por lupa; b) ampliação mostrando o formato dos grãos



a)



b)

Figura 20— a) Visão geral da liga Al3%Si com 0,15%Ti (ensaio(III)) observada por lupa.; b) ampliação mostrando o formato dos grãos

Utilizando as Figuras 18, 19b e 20b no software Axiovision, foi aplicado o método do intercepto linear em cada amostra (ASTM E 112-88). Com isso foi possível determinar o tamanho médio de grão correspondente a cada nível de inoculação. Os resultados estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Tamanho de grão médio em função da quantidade de inoculante.

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho de grão médio, TG (mm)</b>
Sem inoculante	4.9
0,05% Ti	0,40
0,15% Ti	0,47

## 6. Discussão dos resultados

### 6.1. Análise Térmica

Nas Figuras 21 a 23 estão dispostos gráficos com a curva de taxa de resfriamento apresentada em cada ensaio com a identificação das regiões características:

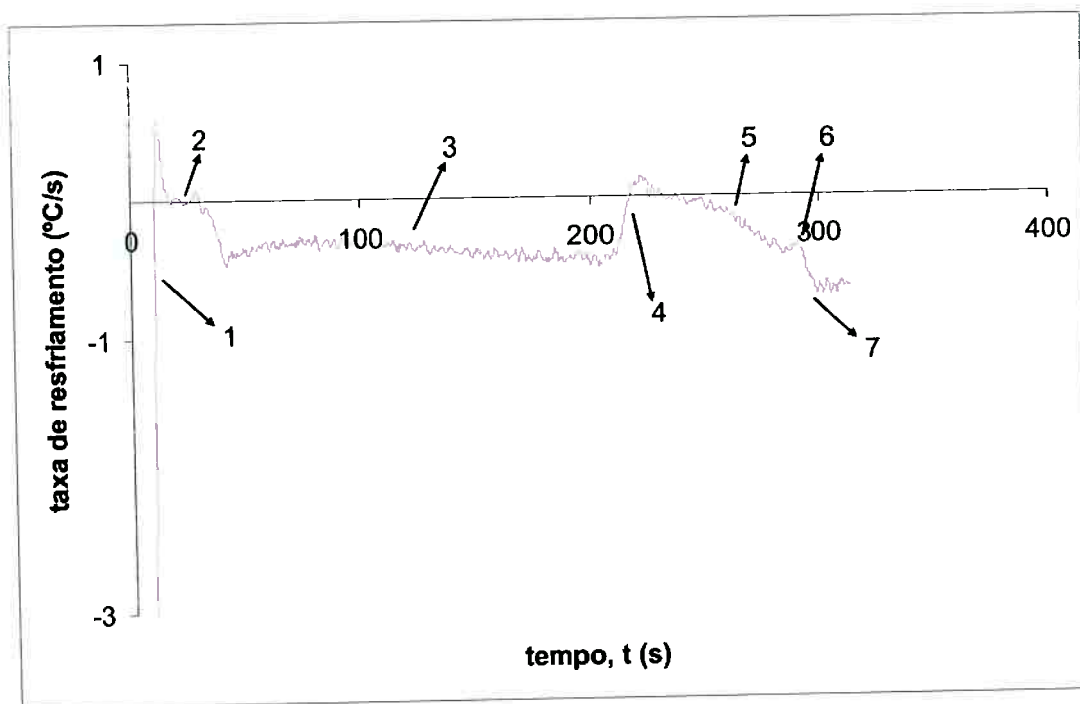


Figura 21 - Curva da taxa de resfriamento da liga Al3%Si sem adição de inoculante.

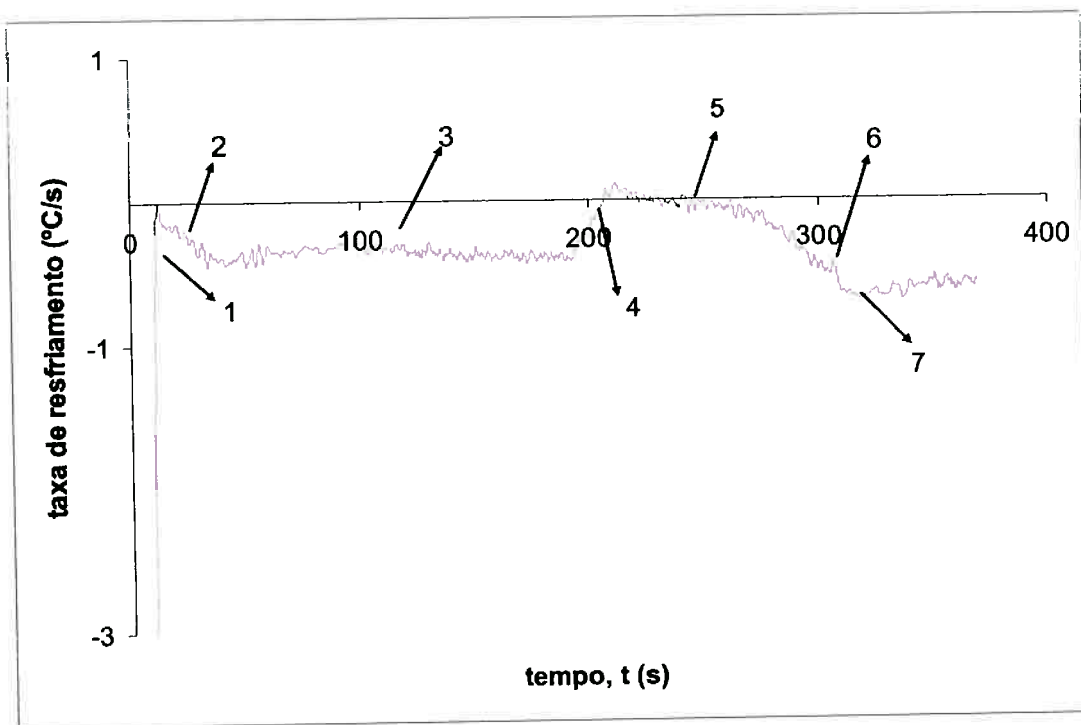


Figura 22 - Curva da taxa de resfriamento da liga Al3%Si com 0,05%Ti.

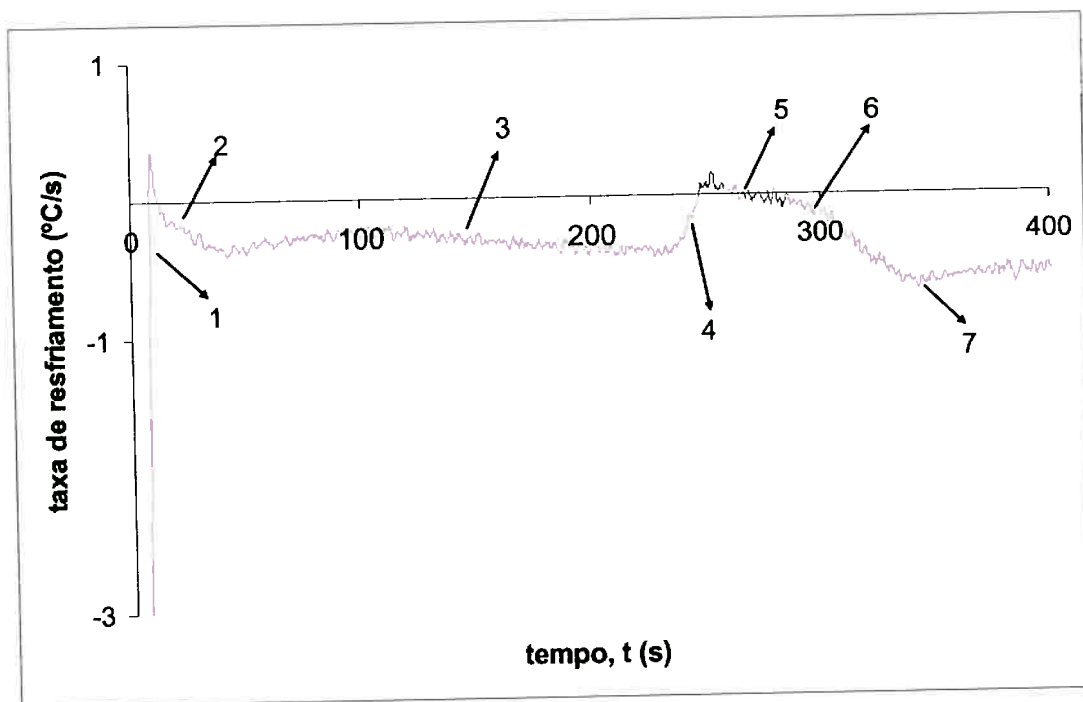


Figura 23 - Curva da taxa de resfriamento da liga Al3%Si com 0,15%Ti.

Cada trecho das curvas de taxa de resfriamento possui um significado (BACKERUD e SIGWORTH, 1989), a saber:

Região 1 → nucleação dos grãos de alumínio. No máximo valor da derivada (região da recalescência), a amostra está, na verdade, aquecendo. Essa rápida liberação de calor é causada pela repentina nucleação e crescimento dos grãos;

Região 2 → crescimento frontal das dendritas da parede em direção ao centro da amostra. Ou seja, solidificação primária;

Região 3 → preenchimento da amostra pelas dendritas e, em seguida, crescimento das dendritas apenas lateralmente (engrossamento). Pertence ainda à solidificação primária.

Região 4 → início da solidificação do eutético. Há um rápido aumento na derivada devido ao repentino surgimento, por nucleação, de cristais de Si;

Região 5 → prosseguimento do crescimento do Si e também do Al contido no eutético. Pode-se observar que as regiões 4 e 5 são similares à região de formação dos grãos de Al: a princípio, crescimento veloz desacelerando com o decorrer do processo de solidificação;

Região 7 → término da solidificação.

Das três curvas de taxa de resfriamento registradas, a referente à liga sem inoculante exibiu formato mais semelhante ao descrito na literatura. Em segundo lugar, a referente à liga com 0,15%Ti indica de maneira menos definida as regiões características da curva.

Analisando a região 1, pode-se dizer que, na solidificação das amostras Al3%Si com 0,05%Ti e Al3%Si com 0,15%Ti, ocorreu uma liberação de calor latente mais rápida que a verificada em Al3%Si sem inoculante devido ao maior número de núcleos presentes no banho metálico. Por esse motivo a magnitude da recalescência, que é proporcional a área sob o pico das curvas de taxa de resfriamento, apresentada pelas amostras que tiveram adição de inoculante é menor se comparadas a amostra que não sofreu adição. Isso pode ser notado

tanto na curva de resfriamento como na curva da taxa de resfriamento, analisando a área sob os picos das curvas na região da recalescência.

Nota-se que a amostra contendo 0,05% de Ti apresenta a menor recalescência, mesmo comparada com a amostra contendo 0,15% de Ti (ver Figura 24), mostrando a relação entre a magnitude da recalescência e o tamanho de grão médio final, que para a amostra contendo 0,05%Ti foi menor que para a amostra com maior adição de inoculante.

De forma clara aparecem as regiões 4 e 7 notificando o início da solidificação do eutético e fim do processo de solidificação, respectivamente (ver Figuras 21 a 23).

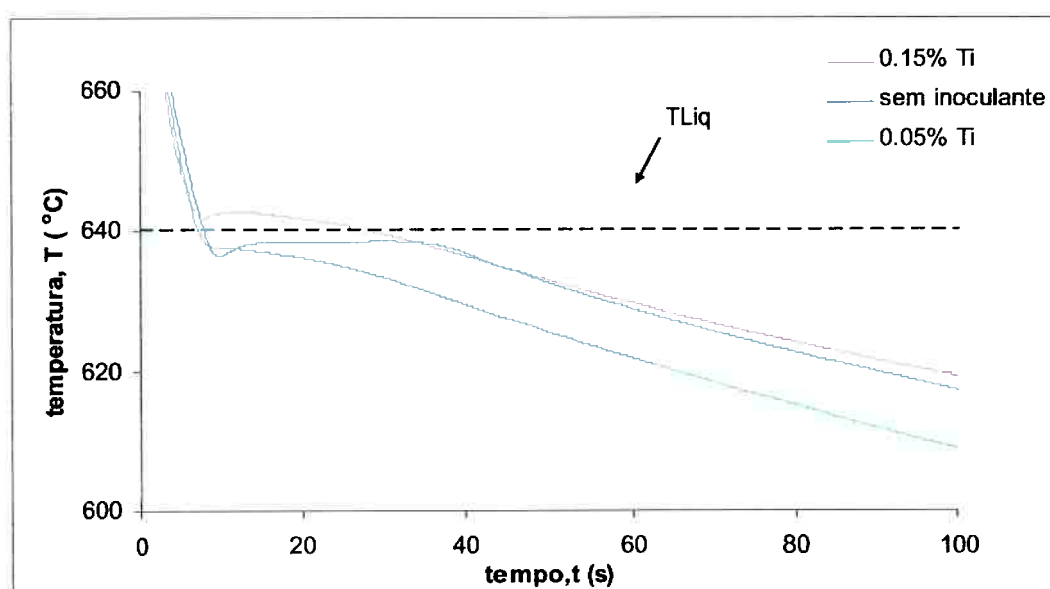


Figura 24 - Curva de resfriamento das três amostras analisadas.

Pela Figura 24 nota-se que na amostra contendo 0,15%Ti a recalescência ocorreu antes mesmo da curva de resfriamento cruzar a temperatura *liquidus* nominal da liga. Isso pode ser devido ao fato de que nas proximidades da parede a solidificação já teve início e o calor latente liberado nas vizinhanças causou essa elevação de temperatura registrada pelo termopar do copinho. Ou, o que é mais provável, a composição real da liga não é Al-3%Si como se

imaginava. Pode ter ocorrido segregação durante a solidificação do lingote que serviu de base para todas as fundições e na realidade o teor de silício na liga é menor do que 3%.

## **6.2. *Análise Macro e Microestrutural***

Observa-se uma diferença considerável de macroestrutura entre as amostras refinadas da não refinada. A redução do tamanho de grão médio é evidente (ver Figuras 18 a 20). Ratificando, dessa forma, a influência do inoculante no refino de grãos.

Todavia, comparando-se as macroestruturas das amostras em que foi adicionado o inoculante Al-5%Ti-1%B (Figura 19 e Figura 20), não há diferença significativa no tamanho de grão médio medido. A Figura 25 mostra os resultados de tamanho de grão médio em função da quantidade de inoculante (Al-5%Ti-1%B) adicionada. Esta quantidade está expressa em termos de porcentagem em peso do inoculante adicionado, e não do teor de Ti na amostra. Os resultados obtidos foram comparados com resultados publicados por GREER (2000).

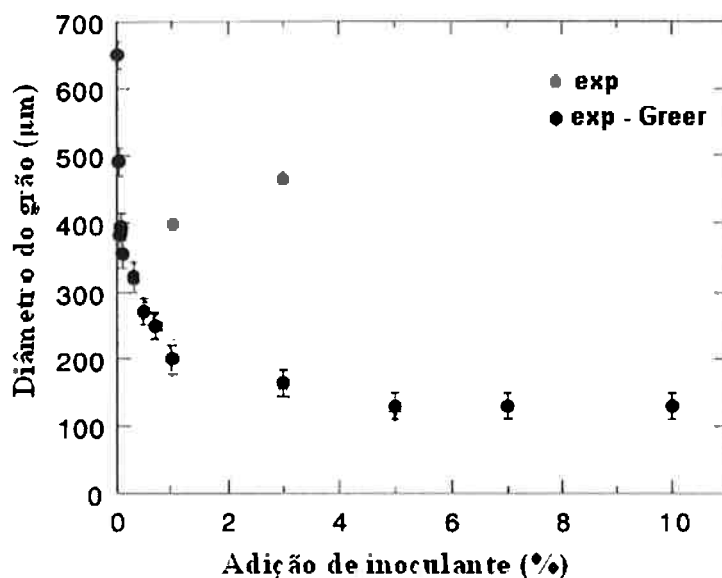


Figura 25 – Efeito do inoculante no tamanho de grão médio

Pela Figura 25 nota-se uma grande diferença entre os tamanhos de grão obtidos e os publicados por GREER (2000). Parte dessa diferença pode ser atribuída ao fato de que nestes experimentos ele utilizou uma liga Al-5%Si, tanto que o tamanho de grão medido por ele sem adição de inoculantes é de cerca de 650  $\mu\text{m}$ , enquanto que os medidos no presente trabalho foram da ordem de 5mm. Outra fonte para tal discrepância é a dificuldade em medir o tamanho de grão médio das amostras que sofreram adição do inoculante, por isso as incertezas deste procedimento são bastante grandes.

De acordo com a literatura (LEE et al., 1999), há uma quantidade limite de adição de inoculante para atuação eficiente do mesmo e, ultrapassado esse valor, o inoculante não provoca mais o mesmo efeito. No caso estudado (liga Al3%Si com adição de inoculante Al-5%Ti-1%B), a literatura (LEE et al., 1999) faz referência a um teor limite de Ti de aproximadamente 0,05% para o caso do alumínio comercialmente puro. Esse resultado vai de encontro ao que está descrito na literatura.

A microestrutura resultante do ensaio (II) é típica de uma liga hipoeutética com dendritas de fase a e o eutético de silício na forma de plaquetas, apresentando entre elas a fase a como indicado na Figura 15.

Nota-se a presença de microporissidades distribuídas de forma homogênea em todas as amostras, porém há de forma mais intensa nas amostras dos ensaios (III) e (IV). Pode-se atribuir à microporosidade verificada a liberação de gases e a contração do sólido durante a solidificação.

Observa-se também a presença de porosidades localizadas nas regiões de ataque. Credita-se a isso o fato de ser necessária a agitação do banho metálico, nestes dois ensaios particularmente, antes de seu vazamento para que as partículas de inoculantes sedimentadas no fundo do cadinho distribuam-se homogeneamente pelo banho e ao intervalo de solidificação característico de ligas hipoeutéticas.

Além disso, verifica-se que com a adição de inoculante a morfologia da estrutura sofre modificações, passando de dendritas alongadas para uma estrutura celular.

### **6.3. *Análise de Fourier***

Utilizando o programa construído para realizar a análise de Fourier, foram geradas as curvas base para cada amostra. Os resultados desta análise são apresentados abaixo.

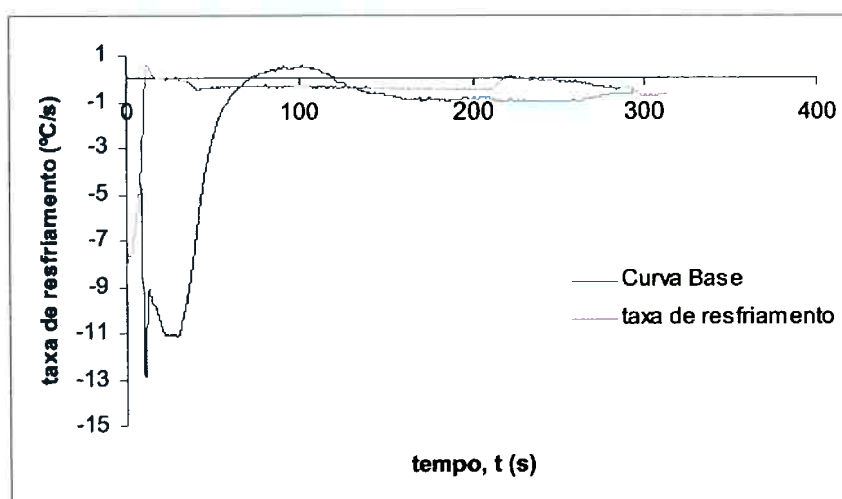


Figura 26 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra sem adição de inoculante

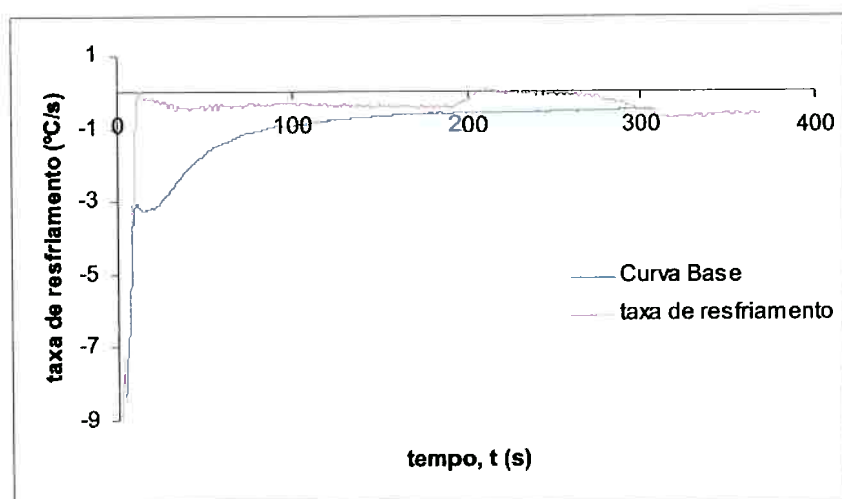


Figura 27 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra contendo 0,05% Ti

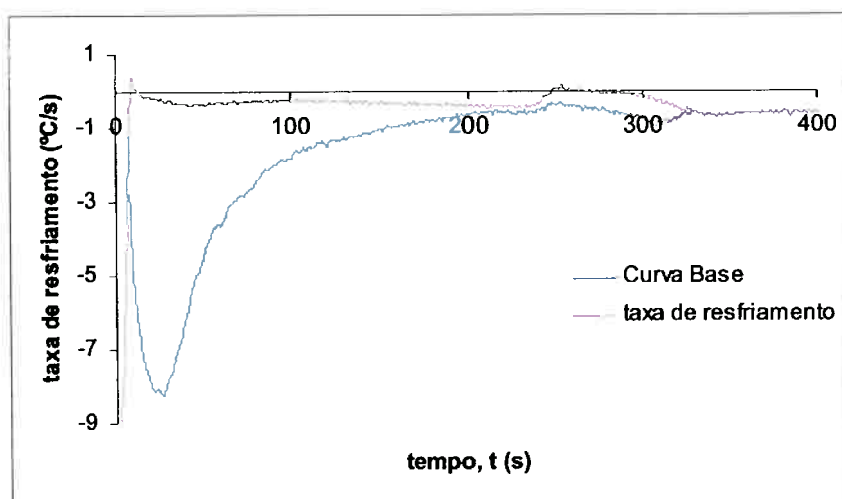


Figura 28 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra contendo 0,15% Ti

Pode-se observar que a curva base calculada para todas as amostras possuem comportamento semelhante em função do tempo, exceto a curva referente à amostra sem inoculante (Figura 26), que apresentou um comportamento anômalo, pois em determinado instante ultrapassou a curva da taxa de resfriamento. Este fenômeno tem efeito também no cálculo da fração de sólido, como será mostrado mais adiante.

Nota-se também uma diferença entre os valores registrados na curva base para cada amostra. Essa diferença se deve em parte a variação dos valores de difusividade térmica calculados para cada amostra. A Tabela 2 apresenta os valores de difusividade térmica utilizados nos cálculos da análise de Fourier para cada experimento.

Tabela 2 – Variação das difusividades térmicas a calculadas em cada experimento

Experimento	$a_{\text{líquido}} \text{ (m}^2/\text{s)}$	$a_{\text{sólido}} \text{ (m}^2/\text{s)}$
2	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-5}$
3	$4,6 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-5}$
4	$1,1 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-6}$

Foi feita uma comparação entre os valores de  $\alpha_{\text{líquido}}$  e  $\alpha_{\text{sólido}}$  calculados e os valores publicados por GANDIN, (1999). Os resultados estão mostrados abaixo.

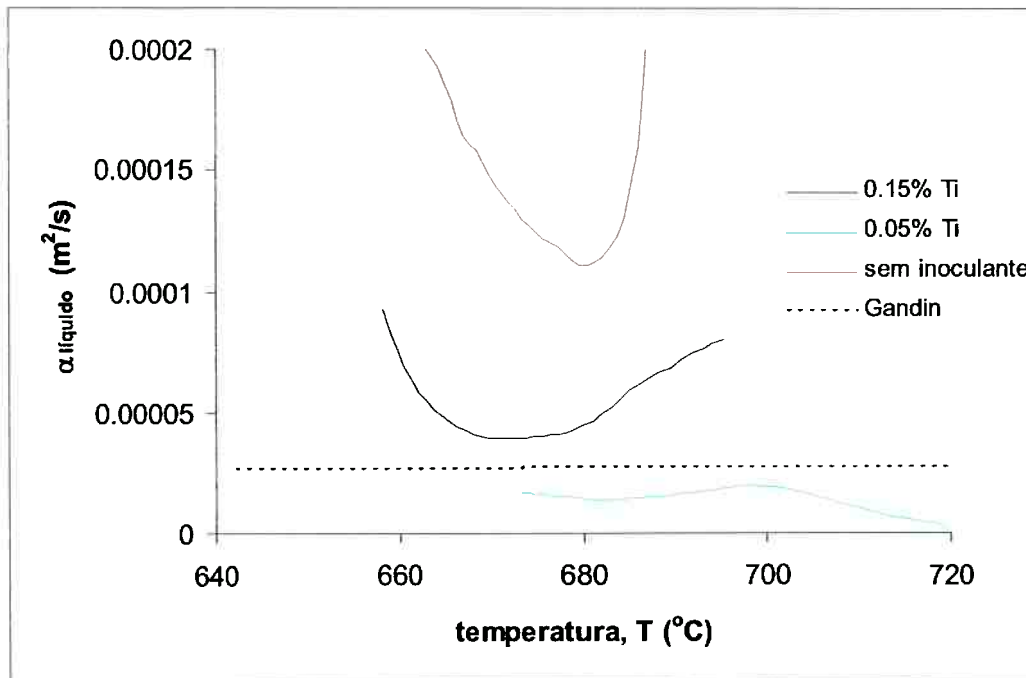


Figura 29 – Comparação entre as difusividades térmicas do líquido calculadas em cada experimento e o valor disponível na literatura

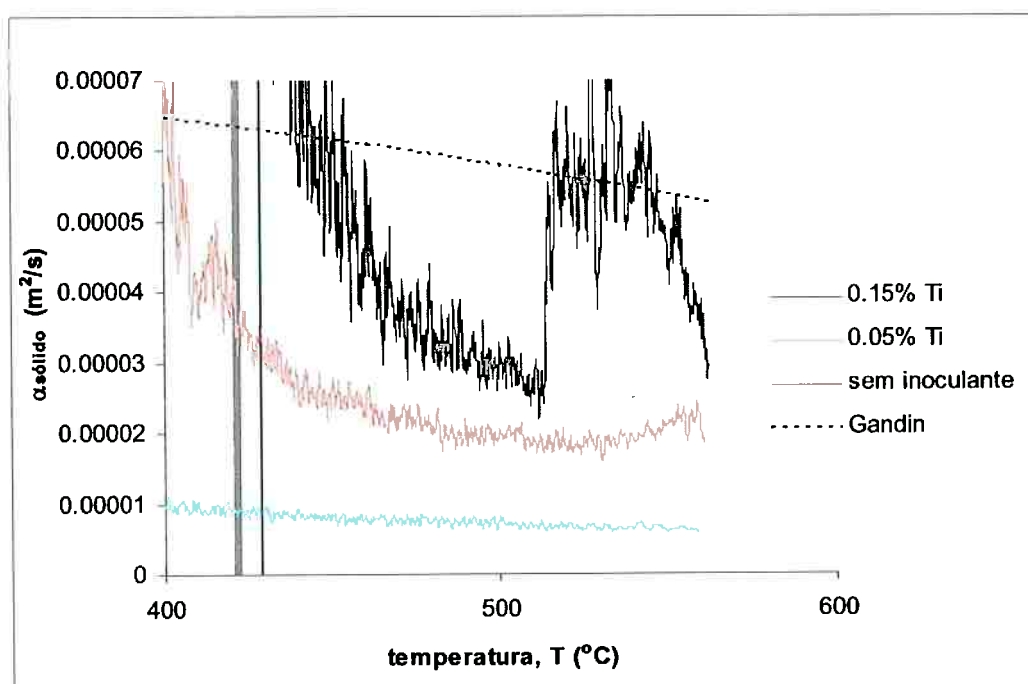


Figura 30 – Comparação entre as difusividades térmicas do sólido calculadas em cada experimento e o valor disponível na literatura

Observa-se que os valores calculados de difusividade térmica para o líquido estão relativamente próximos aos valores disponíveis na literatura. Ainda assim existem discrepâncias, principalmente na curva referente ao experimento sem adição de inoculantes. Tais discrepâncias provêm do fato de que no líquido ocorre transporte por convecção além da condução, o que causa um aumento da condutividade térmica aparente, e consequentemente da difusividade térmica aparente. Outra fonte de erro é que a metodologia utilizada para o cálculo da difusividade térmica considera que a difusividade é constante com a temperatura, o que não é verdade. Também existem as incertezas nas medidas da temperatura por parte dos termopares.

Os valores da difusividade térmica do sólido estão mais discrepantes, mas ainda assim são justificáveis pela metodologia utilizada e pela incerteza nas medidas dos termopares.

A partir dos valores da taxa de resfriamento e da curva base, é possível calcular a fração de sólido ( $f_s$ ) em função do tempo utilizando a Eq.(10). Os resultados para cada uma das amostras são apresentados abaixo.

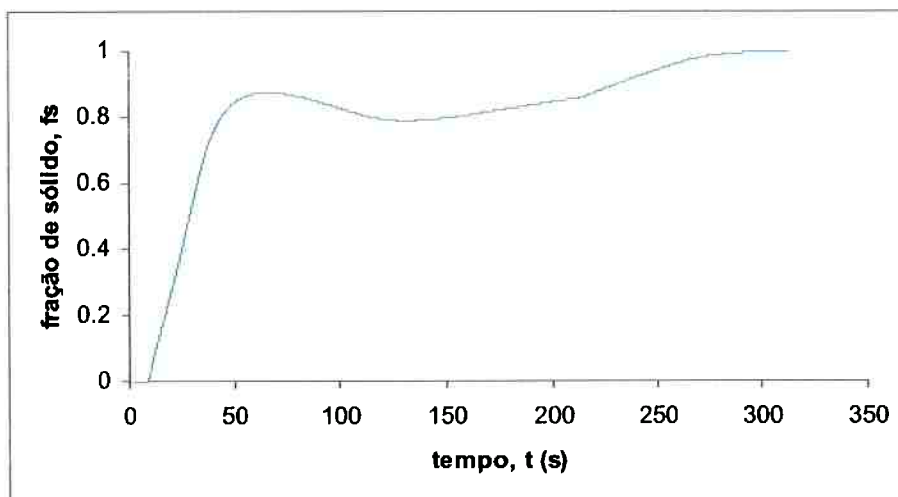


Figura 31 – Fração de sólido em função do tempo para a amostra sem inoculante

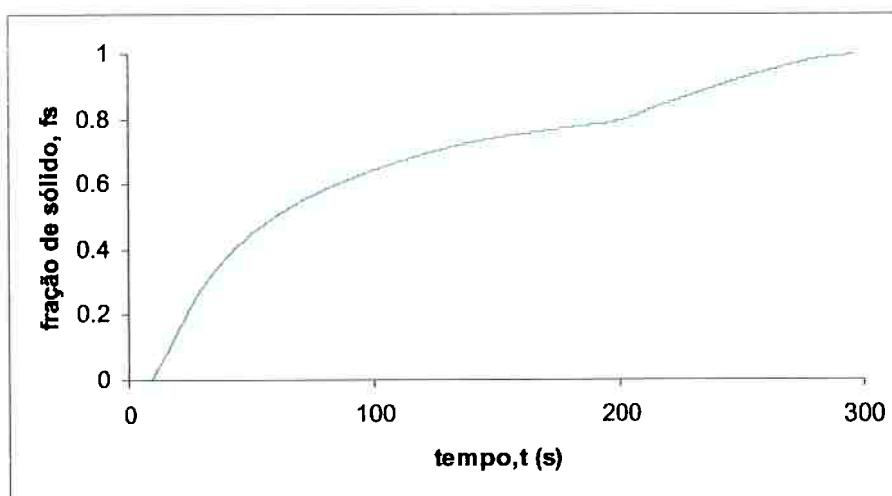


Figura 32 – Fração de sólido em função do tempo para a amostra contendo 0.05% Ti

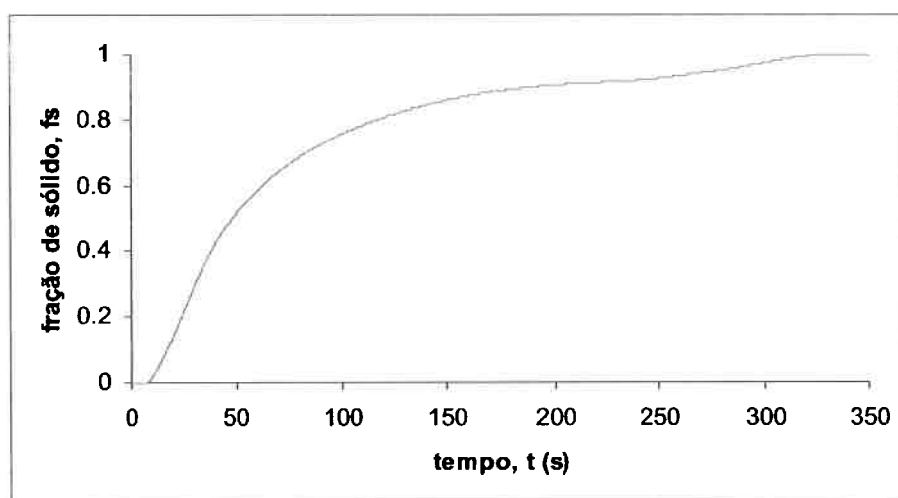


Figura 33 – Fração de sólido em função do tempo para a amostra contendo 0.15% Ti

Como foi dito anteriormente, a curva da Figura 31, que corresponde à amostra sem adição de inoculante, não apresenta o comportamento característico de curvas de fração solidificada em função do tempo. Ela apresenta uma queda na fração de sólido, ou refusão. Isso ocorreu porque em determinado momento, no qual a curva base ultrapassou a taxa de resfriamento (ver Figura 26), o termopar localizado próximo a parede passou a registrar temperaturas maiores do que o termopar do copinho (localizado no centro da amostra). Não se sabe se isso foi um erro nas medições dos termopares ou se foi um fenômeno físico. Uma possível explicação, descartando a hipótese de erro nos termopares, é de que formou-se um “gap” entre o metal e o copinho de análise térmica, o que causou uma súbita diminuição na extração de calor. O calor que estava sendo transportado do centro da amostra em direção à parede acabou elevando a temperatura da região adjacente a parede.

As curvas das Figuras 32 e 33 apresentam o comportamento esperado de uma curva de fração solidificada em função do tempo. Nota-se uma mudança de comportamento da curva, caracterizada por uma súbita mudança de inclinação, na região em que começa a solidificação eutética. Essa mudança de comportamento define o início da solidificação eutética.

A Figura 34 mostra a comparação da evolução da fração de sólido com o tempo. Como é esperado, não existe grande diferença entre os tempos totais de solidificação, pois o fenômeno é controlado pela extração de calor, e como as condições de extração de calor são praticamente as mesmas para os 3 experimentos (exceto pela temperatura ambiente), a evolução da fração de sólido deveria ser semelhante para todos os casos.

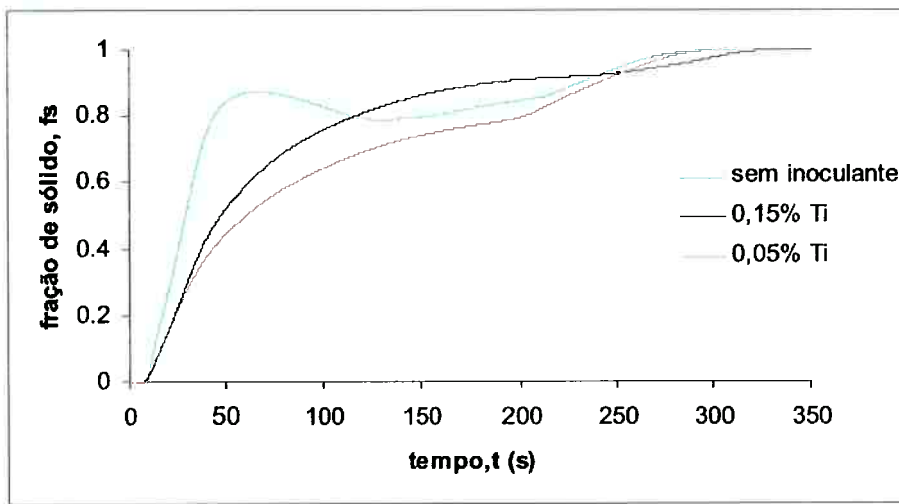


Figura 34 – Comparação entre as curvas de fração de sólido com o tempo para os 3 experimentos

A seguir, foi calculado o calor latente da liga Al-3%Si, para as 3 amostras com o objetivo de confrontar os resultados com os resultados disponíveis na literatura.

O calor latente (L) pode ser calculado pela seguinte equação:

$$L = c_p \int_0^{ts} \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right) - CZ \right] dt \quad (21)$$

Nesta equação foi assumido que o calor específico é constante durante toda a solidificação. Por isso foi adotado um valor médio tirado do artigo publicado por GANDIN (1999). O valor adotado foi:

$$c_p = 2.6 \times 10^6 \quad (\text{J/m}^3\text{K})$$

Assim, os valores obtidos do calor latente estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Calor latente de solidificação calculado para cada experimento

Experimento	L (J/m <sup>3</sup> )
2	$1.1 \times 10^9$
3	$1.3 \times 10^9$
4	$5.5 \times 10^8$

O valor disponível na literatura é de  $9.5 \times 10^8$  (Gandin, 1999). Nota-se que os valores calculados estão muito próximos deste valor, levando em consideração as incertezas características de trabalhos experimentais e a simplificação de que o calor específico é constante. Isso confirma que a análise de Fourier foi realizada corretamente.

### Determinação do tempo de início da solidificação

Existe muita controvérsia sobre o instante de tempo que se deve tomar como sendo o início da solidificação quando se trata com dados experimentais, principalmente por causa do ruído que existe nas curvas de resfriamento e que são propagados e amplificados para todas as derivadas com relação ao tempo.

Durante os testes da análise de Fourier, foi observado que a curva base ultrapassa a curva da taxa de resfriamento e instantes depois cruza a curva da taxa de resfriamento, como ilustrado na Figura 35.

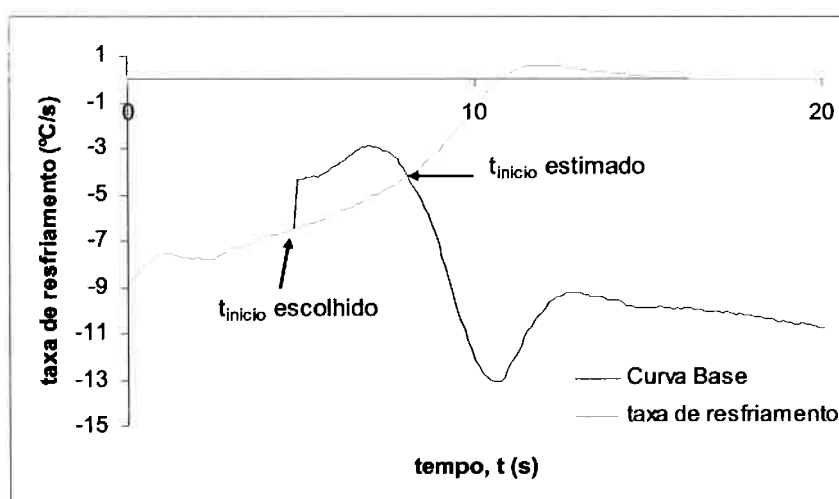


Figura 35 – Curva base e taxa de resfriamento em função do tempo para a amostra contendo 0,05% Ti

Foi observado que o ponto de cruzamento ( $t_{\text{início estimado}}$ ) das curvas corresponde a uma temperatura mais condizente com o início da solidificação do que se comparado com os pontos escolhidos inicialmente como sendo o instante de início da solidificação. Estes pontos foram escolhidos inicialmente observando um ponto de inflexão na curva da taxa de resfriamento. O ideal seria utilizar a curva da derivada segunda em relação ao tempo, mas o nível de ruído presente nos resultados impossibilitou essa análise.

Outro ponto que apóia a teoria de que a solidificação se inicia no ponto de cruzamento das curvas, é o fato de que escolhendo tempos iniciais mais próximos deste ponto de cruzamento a área entre as curvas até o ponto de cruzamento torna-se cada vez menor, até que ao alcançar o ponto de cruzamento, a curva base não mais ultrapassa a curva da taxa de resfriamento.

Existe um método bastante utilizado para estimar o tempo de início da solidificação, que consiste em traçar uma tangente ao ponto de máximo da temperatura durante a recalescência, e extendê-la até cruzar com a curva de resfriamento. Estima-se que o ponto de início da solidificação corresponde ao ponto de cruzamento. Abaixo está uma comparação entre os tempos estimados de início da solidificação para a amostra que não sofreu adição de inoculante.

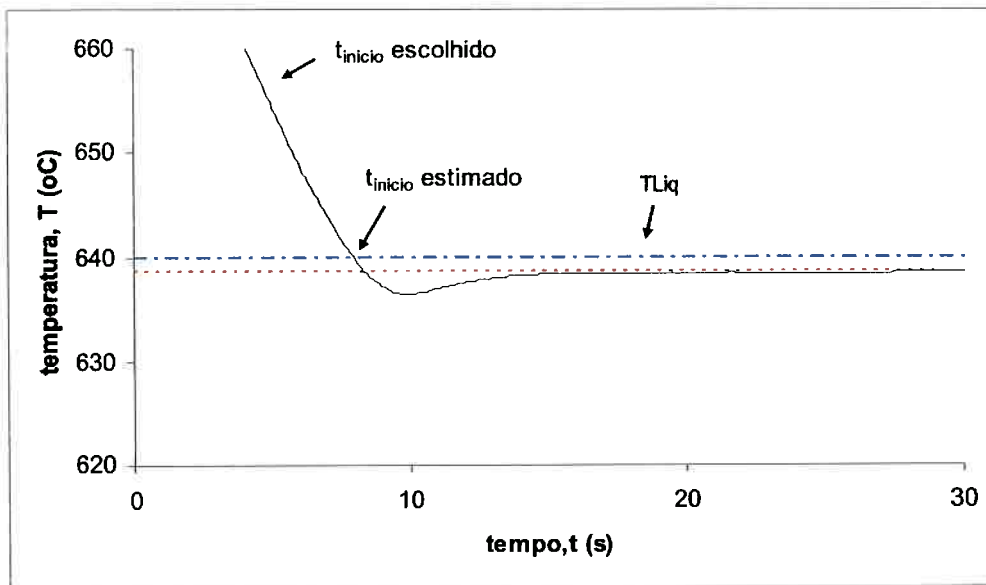


Figura 36 – Curva de resfriamento da amostra sem adição de inoculante, mostrando a comparação entre os métodos de determinação do tempo de início da solidificação

A linha pontilhada vermelha corresponde à tangente ao ponto de máximo da recalescência. Verifica-se que ela cruza a curva de resfriamento em uma temperatura pouco abaixo da temperatura *liquidus* nominal da liga. O tempo estimado pelo método de cruzamento da curva base praticamente coincide com a temperatura *liquidus* nominal da liga. Certamente o início da solidificação ocorre a uma temperatura menor do que a *liquidus*, pois existe a necessidade de super-resfriamento para nucleação dos cristais, porém como a temperatura está sendo registrada pelo termopar do copinho, o metal mais próximo da parede já está a uma temperatura mais baixa, suficiente para começar a solidificação, por isso não é uma estimativa ruim o tempo estimado pelo método de cruzamento da curva base com a curva da taxa de resfriamento.

#### 6.4. Aplicação de um modelo matemático

Um modelo matemático desenvolvido por AGUIAR (2007) foi utilizado para comparar os resultados simulados com os resultados experimentais.

Como dados de entradas do programa, são necessárias propriedades térmicas do material, que foram tiradas do artigo publicado por GANDIN (1999). Também são necessárias informações obtidas dos dados experimentais, a saber:

- Tamanho de grão médio
- Taxa de resfriamento antes da solidificação começar,  $\dot{R}$
- Super-resfriamento para nucleação,  $\Delta T_n$

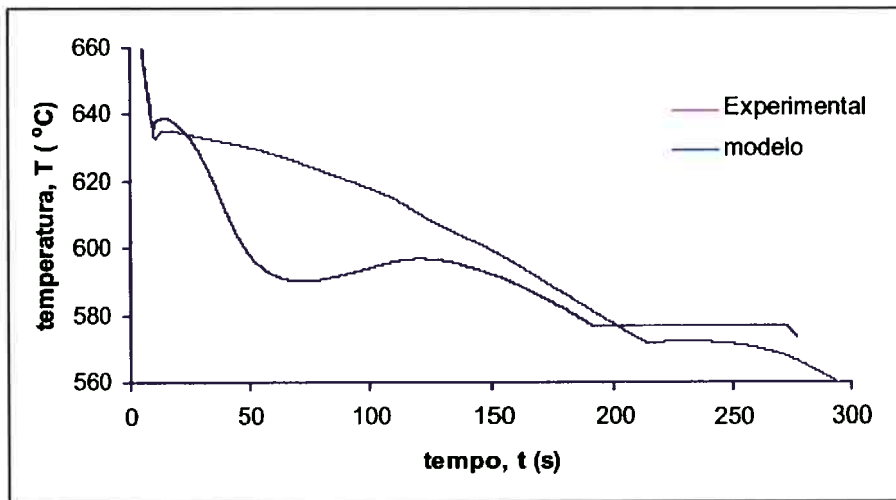
Ao invés de utilizar o calor latente disponível na literatura, foi utilizado o calor latente calculado utilizando a análise de Fourier, pois como será utilizada a curva base como sendo igual ao termo  $\dot{R}$  da Eq.(17), e a curva base é calculada com base nas temperaturas e taxas de resfriamento registradas em cada experimento, decidiu-se utilizar mais este dado extraído dos resultados experimentais.

O super-resfriamento para nucleação foi ajustado para cada simulação, verificando qual valor conferia melhor aderência entre os resultados das simulações e os resultados experimentais. Foram determinados os seguintes valores de super-resfriamentos:

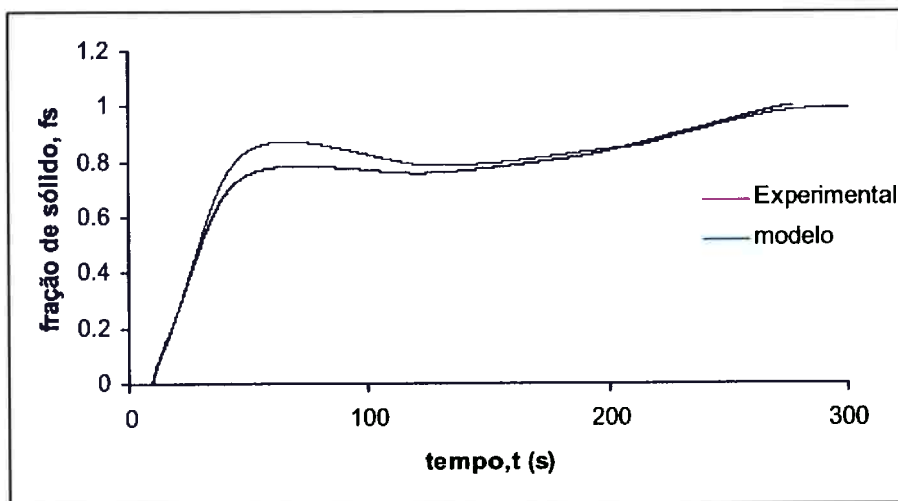
Tabela 4 – Super-resfriamentos para nucleação determinados utilizando o modelo matemático

<b>Experimento</b>	<b><math>\Delta T_n</math> (oC)</b>
2	6,0
3	0,2
4	0,2

Com isso, foram comparadas as curvas de resfriamento e de fração de sólido em função do tempo para todas as amostras. Os resultados estão apresentados nas (Figuras 37 a 39).



a)

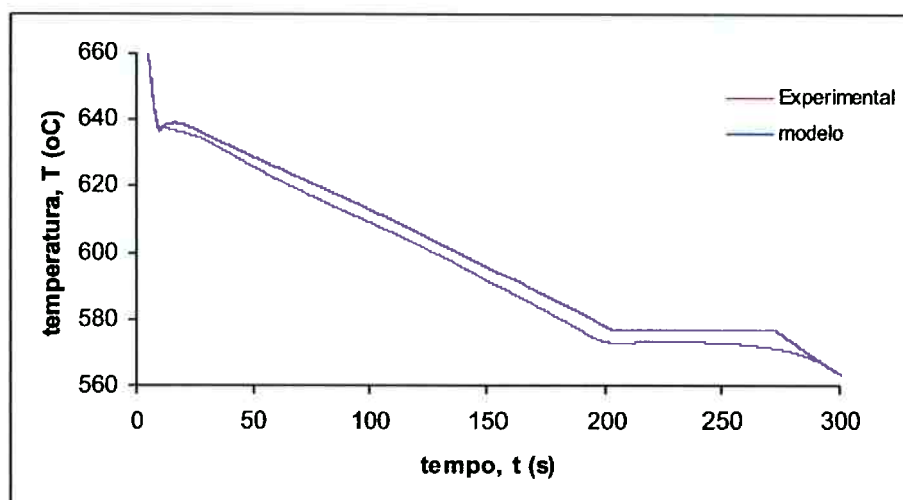


b)

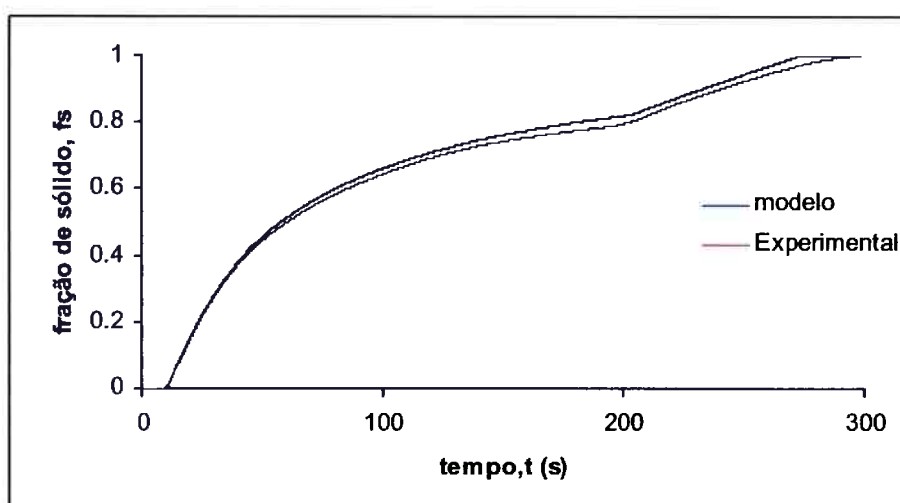
Figura 37 – Comparação entre os resultados experimentais e do modelo para a amostra sem adição de inoculante; a) Curvas de resfriamento; b) fração de sólido em função do tempo

Os resultados da simulação com a liga sem adição de inoculantes não foi satisfatório, pois a curva de resfriamento gerada pelo modelo mostrou-se muito

discrepante com relação à curva experimental e com o formato esperado de uma curva de resfriamento. Este resultado é devido principalmente à anomalia na curva base que ocorreu neste experimento ( ver Figura 26). Também deve-se levar em conta as incertezas do cálculo da curva base, por exemplo, no cálculo da difusividade térmica, que já foi mostrado neste texto. A curva de fração de sólido em função do tempo apresentou comportamento bastante semelhante ao da curva experimental, apresentando também um decréscimo da fração de sólido em certo instante.

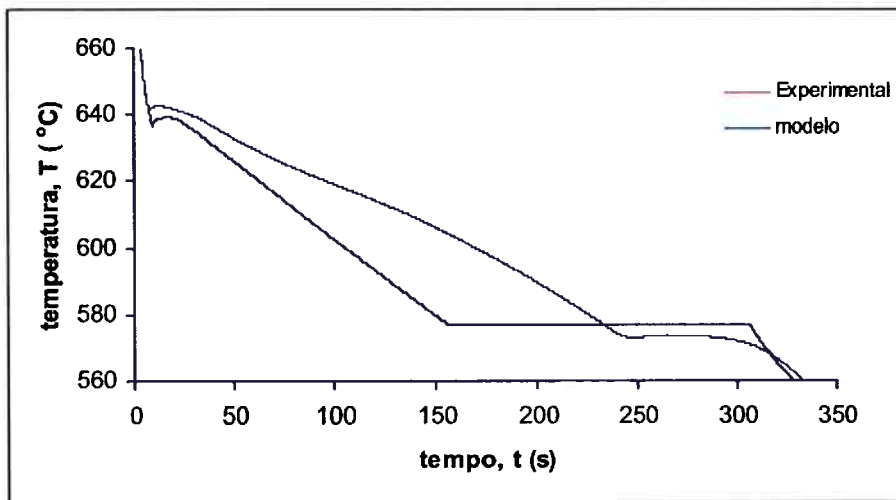


a)

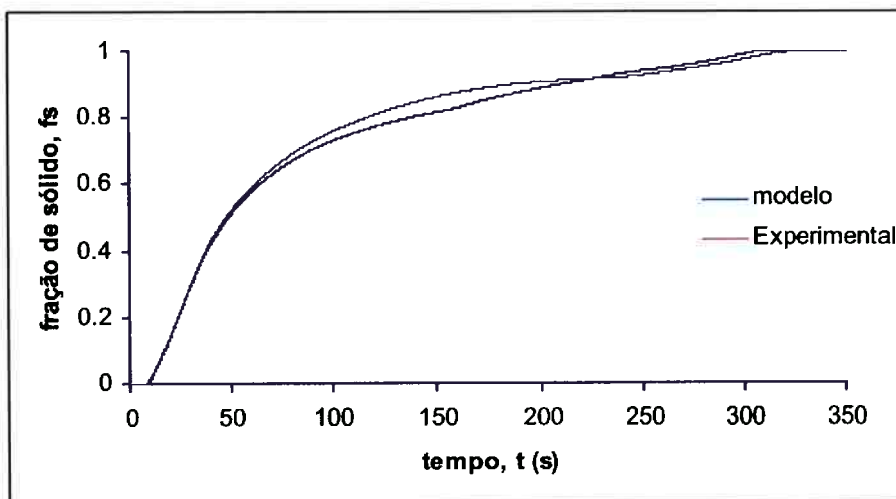


b)

Figura 38 – Comparação entre os resultados experimentais e do modelo para a amostra contendo 0,05% de Ti; a) Curvas de resfriamento; b) fração de sólido em função do tempo



a)



b)

Figura 39 – Comparação entre os resultados experimentais e do modelo para a amostra contendo 0,15% de Ti; a) Curvas de resfriamento; b) fração de sólido em função do tempo

Pela Figura 38 observa-se que os resultados gerados pelo modelo se aproximam bastante dos resultados experimentais, tanto na curva de resfriamento quanto na curva da fração de sólido em função do tempo. Já nas curvas da Figura 39, os resultados da curva de resfriamento não tiveram boa aderência, enquanto que os resultados da curva de fração de sólido em função do tempo apresentaram boa concordância. Essas discrepâncias nos resultados

podem ter diversas causas, mas acredita-se que uma das principais é a incerteza no tamanho de grão médio da amostra, que é um parâmetro que exerce grande influência no formato da curva de resfriamento calculada pelo modelo.

Disso é possível concluir que o modelo analisado é capaz de simular com relativa precisão, dependendo da qualidade dos dados e propriedades do material obtidos experimentalmente, a solidificação de ligas Al-Si com ou sem adição de inoculantes.

### **6.5. Estimativa do tamanho médio de partículas do inoculante**

A partir do valor de super-resfriamento para nucleação ajustado utilizando o modelo matemático, é possível estimar o tamanho médio de partículas do inoculante utilizando a seguinte equação tirada do artigo publicado por GREER (2000).

$$\Delta T_n = \frac{4\sigma}{\Delta S_v d} \quad (22)$$

Onde  $\sigma$  é a energia de interface entre o sólido e o líquido,  $\Delta S_v$  é a entropia de fusão por unidade de volume e  $d$  é o tamanho da partícula de inoculante.

Os valores destas propriedades foram tirados do próprio artigo e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros utilizados na Eq.(22)

Parâmetro	Valor	Unidade
s	158	mJ/m <sup>2</sup>
$\Delta S_v$	$1.112 \times 10^6$	J/K.m <sup>3</sup>

Utilizando o valor de  $\Delta T_n$  determinado para a amostra contendo 0,05% de Ti, pois foi esta que apresentou melhor aderência entre os resultados obtidos experimentalmente e os obtidos pelo modelo.

Para  $\Delta T_n = 0,2$  K, tenho:

$$d = 2,8 \text{ } \mu\text{m}$$

Este valor está dentro do intervalo de valores de tamanho de partículas inoculantes apresentado no artigo, (0,1 – 10  $\mu\text{m}$ ) o que de certa forma fornece um suporte para a validade do modelo matemático.

## 7. Conclusões

As seguintes conclusões podem ser extraídas dos resultados apresentados:

- A eficiência do inoculante Al-5%Ti-1%B cai a partir de teores próximos a 0,05% de Ti para a liga Al-3%Si. Isso está de acordo com outros resultados disponíveis na literatura.
- A adição do inoculante provocou mudanças marcantes tanto nas curvas de resfriamento quanto nas curvas de taxa de resfriamento, mostrando a correlação que existe entre as características micro e macroestruturais do material e sua curva de resfriamento e suas derivadas.
- A análise de Fourier resultou em curvas de fração de sólido em função do tempo com comportamento esperado teoricamente, o que pôde ser comprovado pela semelhança entre as curvas obtidas pela análise de Fourier e as curvas obtidas por simulação utilizando um modelo matemático.
- O método de determinação do tempo de início da solidificação apresenta resultados bastante satisfatórios e pode ser utilizado em casos onde o nível de ruído impossibilite a análise das derivadas de ordem superior a 1.
- A comparação dos resultados obtidos pelo modelo matemático com os obtidos experimentalmente mostraram que o modelo é capaz de simular a solidificação de ligas binárias com boa precisão, dependendo da qualidade dos dados de entrada do modelo.

## Referências

- [1] AGUIAR, D.T., **Modelo Matemático Determinístico para Previsão da Estrutura de Grãos Bruta de Solidificação**. 2007. 80p. Trabalho de Formatura – Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [2] American Foundrymen Society. **Solidification Characteristics of Aluminum Alloys**. v. 3, p. 18-19, 1996.
- [3] American Society for Testing Materials E 112-88. Standard test methods for determining average grain size. Philadelphia, 1988. p. 26.
- [4] AXEL, F. W.; EIGENFELD, G. ; EIGENFELD, K. Die Thermische Analyse als Kontrollverfahren zur Bestimmung der Kornfeinung von Al-Gusslegierungen=Aplicação da Análise Térmica na Determinação do Refinamento de Grão de Ligas de Al. Tradução de Themistocles Rodrigues Júnior. **Fundição e Serviços**, p. 48-60, Nov. 2006.
- [5] BACKERUD, S.L.; SIGWORTH, G.K. Recent Developments in Thermal Analysis of Aluminum Casting Alloys. **AFS Transactions**. v. 64, p. 459–464, 1989.
- [6] BÄCKERUD, L.; KRÓL, E.; TAMMINEM, J. **Solidification Characteristics of Aluminum Alloys**. Universitetsforlaget AS, Oslo, Norway: Skanaluminium, v. 1, p. 63-81, 1986.
- [7] BÄCKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEM, J. **Solidification Characteristics of Aluminum Alloys**. Stockholm, Sweden: University of Stockholm, v. 2, p. 12-24, 1986.
- [8] BARLOW, J. O.; STEFANESCU, D. M. Computer-Aided Cooling Curve Analysis Revisited. **AFS Transactions**. v. 105, p. 349-354, 1997.
- [9] CHARBONNIER, J. Microprocessor Assisted Thermal Analysis Testing of Aluminum Alloy Structures. **AFS Transactions**. v. 133, p.907-922, 1984.

[10] CLOSSET, B.; PIRIE, K.; GRUZLESKI, J. E. Comparison of Thermal Analysis and Electrical Resistivity in Microstruture Evaluation of Al-Si Foundry Alloys. **AFS Transactions**. v. 27, p. 123-133, 1984.

[11] COOPER, P.; HARDMAN, A.; BOOT, D.; BURHOP, E. Characterization of a New Generation of Grain Refiners for the Foundry Industry. In: *Light Metals 2003*, San Diego, 2003. Warrendale, TMS, 2003. p. 923-928.

[12] FRAS, E.; KAPTURKIEWICZ, W.; BURBIELKO, A.; LOPEZ, H.F. A New Concept in Thermal Analysis of Castings. **AFS Transactions**. v. 131, p. 505-511, 1993.

[13] FREDRIKSSON, H.; ROGBERG, B. Thermal Analysis for Interpretation of Solidification Cycle. **Metal Science**. p. 685-690, Dec.1979.

[14] GANDIN, Ch.-A. From Constrained to Unconstrained Growth During Directional Solidification. **Acta Materialia**. v. 48, p. 2483-2501, 2000.

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

[16] HAN, Y.; SHU, D.; WANG, J.; SUN, B. Microstructure and Grain Refinig Performance of Al-5Ti-1B Master Alloy Prepared under High-intensity Ultrasound. **Materials Science & Engineering A**. v. 430, p. 326-331, 2006.

[17] KIERKUS, W. T.; SOKOLOWSKI, J. H. Recent Advances in CCA: A New Method of Determining Baseline Equation. **AFS Transactions**. v. 66, p. 161-167, 1999.

[18] KORI, S. A.; MURTY, B. S.; CHAKRABORTY, M. Development of an Efficient Grain Refiner for Al-7Si Alloy and its Modification with Strontium. **Materials Science & Engineering A**. v. 283, p. 94-104, 2000.

[19] LEE, Y. C.; DAHLE, A. K; StJOHN, D. H.; HUTT, J. E. C. The effect of Grain Refinement and Silicon Content on Grain Growth in Hypoeutectic Al-Si Alloys. **Materials Science & Engineering A**. v. 259, p. 43-52, 1998.

[20] MARINO, F.; MEDANA, R.; BALBI, M.; SILVA, G. Thermal Analysis in the Light Alloys Foundry. **Metallurgical Science and Technology**. p. 32-38, Jun.1983.

[21] 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. 3-28, 2002.

[22] PATANKAR, S. V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Taylor & Francis, 1980.

[23] PIASENTINI, F.; BONOLLO, F.; TIZIANI, A. Fourier Thermal Analysis Applied to Sodium Eutectic Modification of an AlSi7 Alloy. **Metallurgical Science and Technology**. v. 23, n.2, p. 11-20, Dec.2005.

[24] SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**. v.36, n.8, p. 1627-1639, Jul.1964.

[25] SHEWMON, P. G. **Transformation in Metals**. New York, McGraw-Hill, 1969, cap. 5, p.156-208.

[26] SIGWORTH, G.K.; GUZOWSKI, M. M. Grain Refining of Hypoeutectic Al-Si Alloys. **AFS Transactions**. v. 172, p. 907-912, 1985.

[27] SPARKMAN, D.; KEARNEY, A. Breakthrough in Aluminum Alloy Thermal Analysis Technology for Process. **AFS Transactions**. v. 13, p. 445-460, 1994.

[28] SPITTLE, J. A. Grain Refinement in Shape Casting of Aluminium Alloys. **International Journal of Cast Metals Research**. v. 19, n. 4, p. 210-222, Sep.2006.

[29] STEFANESCU, D. M.; UPADHYA, G.; BANDYOPADHYAY, D. Heat Transfer-Solidification Kinetics Modeling of Solidification of Casting. **Metallurgical Transactions A**. v. 21A, p. 997-1005, Apr.1990.

[30] TRONCHE, A.; GLORIA, D.; GRUZLESKI, J. E. A General Grain Size Determination Technique for Al-Si Casting Alloys. **Int. J. Cast Metals Res.** v. 11, p. 211-218, 1999.

[31] 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, p. 61-66, 1989.

[32] WANG, Q.; LI, Y. X.; LI, X. C. Grain Refinement of Al-si Alloys and the Efficiency Assessment by Recognition of Cooling Curves. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 34A, p. 1175-1181, may 2003.

[33] YEN, C. M.; EVANS, W. J.; NOWICKI, R. M.; COLE, G. S. Measuring the Quality of Aluminum Casting Alloys with Microprocessor-Aided Thermal Analysis. **AFS Transactions**. v. 26, p. 199-204, 1985.

[34] YOUSSEF, Y. M. **Influence of TiB<sub>2</sub> Particles on the Solidification Behaviour of Aluminium Alloys**. 2003. 210p. Exame de Qualificação (Doutorado) – University of London e para o Diploma of Imperial College, London, UK, 2003.

[35] YOUSSEF, Y. M.; HAMILTON, R. W.; DASHWOOD, R. J.; LEE, P.D. Latent Heat Evolution from TiB<sub>2</sub> Particulate Reinforced Aluminium Alloys. **Materials Science Forum**. v. 396, p. 259-264, 2002.