



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Efeito da Taxa de Resfriamento e do Teor de Sóluto no Tamanho de Grão Final de Ligas Al-Si Fundidas

Aluno: Bruno Menezes Campos de Araújo

Orientador: Marcelo de Aquino Martorano

São Paulo 2006



**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Escola Politécnica
Universidade de São Paulo**

Av. Prof. Mello Moraes n. 2463
05508-900 Cidade Universitária São Paulo - SP

Efeito da Taxa de Resfriamento e do Teor de Solute no Tamanho de Grão Final de Ligas Al-Si Fundidas

Bruno Menezes Campos de Araújo

**Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
Título de Engenheiro Metalúrgico**

Área de atuação: Solidificação de metais

**Orientador:
Marcelo de Aquino Martorano**

São Paulo 2006

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é a determinação do efeito da taxa de resfriamento e do teor de soluto no tamanho de grão das ligas binárias de alumínio e silício. Foi realizada uma revisão de literatura sobre diversos aspectos envolvendo a nucleação e crescimento de grão durante o processo de solidificação.

Inicialmente foi desenvolvido um sistema de fundição, ou seja, um modelo consistindo de quatro plaquetas, a fim de variar o máximo possível a taxa de resfriamento, através da variação da espessura, do uso de coquilha ou de placa exotérmica. Escolhemos as espessuras de 5, 10, 20 e 30mm para ser utilizado na nossa análise. A fim de verificar o efeito da adição de soluto escolheremos um teor de silício que varia de 3 a 7%.

Iremos realizar duas experiências, uma com 3% de Si e outra com 7% de Si, oito plaquetas no total. Posteriormente, as amostras serão analisadas por metalografia quantitativa, através do método dos interceptos lineares, segundo a Norma ASTM.

Finalmente, serão apresentados os resultados e as discussões, que poderão ser utilizados como fonte de dados para técnica de modelagem matemática destes fenômenos, em ligas binárias de Al-Si. O diagrama de fases é mostrado abaixo.

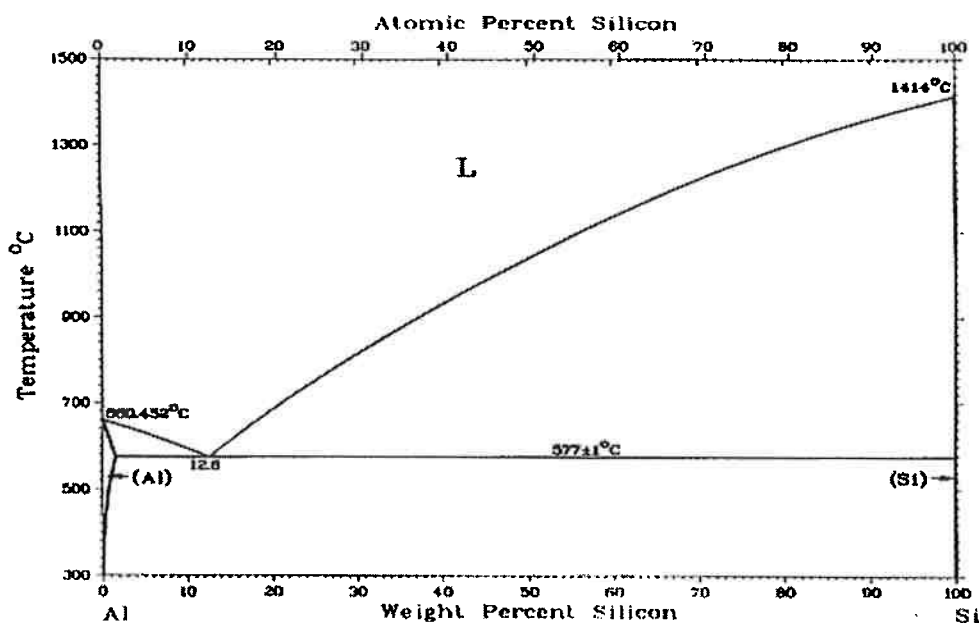


Diagrama de fases Al-Si

Sumário

1) Introdução.....	5
2) Objetivos.....	5
3) Revisão da Literatura.....	6
3.1) Introdução.....	6
3.1.1) Curvas de resfriamento.....	6
3.1.2) Recalescência.....	7
3.1.3) Nucleação.....	8
3.1.4) Molde.....	10
3.1.5) A redução do superesfriamento.....	10
3.1.6) Dendritas e espaçamento de braços de dendrita.....	13
3.1.7) Crescimento colunar.....	15
3.1.8) Mecanismos para formação de grão equiaxiais.....	15
3.2) Importância do controle do tamanho de grão.....	16
3.3) Efeito da taxa de resfriamento no tamanho do grão.....	18
3.4) Efeito do teor de soluto no tamanho de grão.....	20
3.5) Efeito da adição de inoculante no tamanho de grão.....	22
4) Metodologia.....	22
4.1) Preparação da carga.....	22
4.2) Sistemas de solidificação.....	23
4.3) Preparação das amostras.....	24
4.4) Medida do tamanho de grão.....	25
5) Resultados e discussão.....	25
5.1) Análise Térmica.....	25
5.2) Análise Macro e Microstructural.....	30
6) Conclusão.....	48
7) Referências Bibliográficas.....	48

1) INTRODUÇÃO

A fundição de peças consiste em dar forma adequada ao metal, vertendo-o dentro da cavidade de um molde que retira calor do metal líquido provocando solidificação e fixando a forma, ou seja, transformando a fase líquida em fase sólida, de forma controlada com definições específicas de composição química, distribuições de microconstituintes, microestrutura, segregação e porosidades. Fatores que se não forem controlados podem comprometer o desempenho da peça e dar origem a heterogeneidades, pequenas falhas ou trincas que nucleiam e interferem na qualidade do produto.

Os produtos fundidos apresentam uma boa qualidade metalúrgica e possuem maior liberdade na produção de peças em diferentes formatos, quando comparado a outros métodos de conformação, sendo empregado tecnologia de vanguarda para produção de peças em diversas áreas como nuclear, aeroespacial, automobilística, prospecção de petróleo, etc. Deste modo, este método é empregado para produção de peças de alta confiabilidade feitas para trabalhar sob pressão, com movimento relativo das partes, transmissão de força e torque. Como as propriedades das peças fundidas estão diretamente relacionadas ao tipo de solidificação do metal líquido no interior do molde, as condições empregadas durante o processo determinam o tipo de microestrutura e a macroestrutura final dos grãos.

2) OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da taxa de resfriamento e do teor de silício no tamanho de grão final da estrutura bruta de solidificação de ligas do sistema Al-Si. Nesse estudo, plaquetas de diferentes espessuras na faixa de 5 a 30 mm das ligas binárias com 3% (massa) e 7% de Si foram fundidas em um molde de areia. Curvas de resfriamento foram medidas através de termopares posicionados no interior das plaquetas e conectados a um sistema de aquisição de dados. O tamanho de grão final das amostras foi medido em uma seção das plaquetas e correlacionado com as taxas de resfriamento obtidas a partir das curvas de resfriamento.

3) REVISÃO DE LITERATURA

3.1) Introdução

Descobrir as técnicas que controlam o tamanho e a forma dos grãos e, a partir delas, produzir o material fundido com estrutura homogeneamente composta por grãos finos e equiaxiais, tem sido, por um longo tempo, um grande sonho dos metalurgistas. Com este propósito, deve-se lançar uma luz sobre o mecanismo de solidificação dos metais. Com o objetivo de produzir fundidos com estrutura de grãos finos e equiaxiais a revisão da literatura vai concentrar-se na determinação dos mecanismos de formação dos cristais no molde.

Os cristais equiaxiais se formam sobre a parede do molde, ou na superfície líquida resfriada adjacente, no estágio inicial da solidificação, e então se separam e se precipitam antes da formação de uma casa sólida estável. Vamos introduzir o conceito de “redução composicional de superesfriamento” na interface sólido/líquido, para explicar os mecanismos de solidificação do alumínio puro e ligado com Si e, assim, o controle da estrutura do fundido. A estrutura de solidificação equiaxial é a mais desejada, porque os cristais equiaxiais são orientados ao acaso para produzir um material que é relativamente mais homogêneo na composição química e nas propriedades físicas, e macroscopicamente isotrópico. Os lingotes que possuem estrutura completamente equiaxiais são os mais adequados para os subseqüentes trabalhos de fabricação, tais como a estampagem, forjamento, ou para uso final na estrutura bruta de fundição.

3.1.1) Curvas de resfriamento

Se a temperatura do alumínio puro for medida em vários intervalos de tempo durante um processo lento de resfriamento e de solidificação, obtém-se uma curva similar à da figura 1. Os aspectos mais interessantes da curva de resfriamento contínuo são: a indicação de temperatura de solidificação, a evidência de que a solidificação de um metal puro ocorre a uma única temperatura, que é característica do metal, e o fato de que o calor latente de solidificação, liberado durante a evolução

do processo, é suficiente para realizar a recalescência e manter o líquido à temperatura constante, enquanto a solidificação acontece.

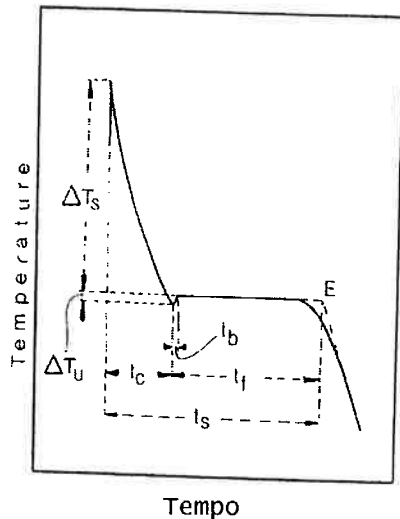


Figura 1: Curva de resfriamento típica. ΔT_s = superaquecimento. ΔT_u = superesfriamento. t_c = tempo de resfriamento do líquido. t_b = tempo de balanceamento. t_f = tempo de evolução do calor latente (do início ao fim da cristalização). t_s = tempo total de solidificação. E = fim da solidificação, intersecção da tangente da curva de resfriamento do sólido com a continuação horizontal do patamar eutético. (Mondolfo and Barlock, 1974)

O superesfriamento ocorre porque a temperatura do líquido cai continuamente e a mudança de estado não começa à temperatura de solidificação. Quando um metal puro é resfriado desde o estado líquido, a curva de resfriamento nem sempre se comporta como a curva mostrada na figura 1, mas variam com as condições de resfriamento e é também grandemente influenciada pelas temperaturas, pelos calores específicos, pelas condutividades térmicas do líquido e do material do molde, e pelo calor latente de solidificação do metal.

3.1.2) Recalescência

Se houver uma quantidade suficiente de metal no sistema e o pico atingido pelo termopar for acima da temperatura de solidificação, a temperatura do líquido resfriado se eleva rapidamente até a temperatura normal de solidificação. Este fenômeno é conhecido como recalescência e ocorre devido à liberação do calor latente, conforme a figura 2a.

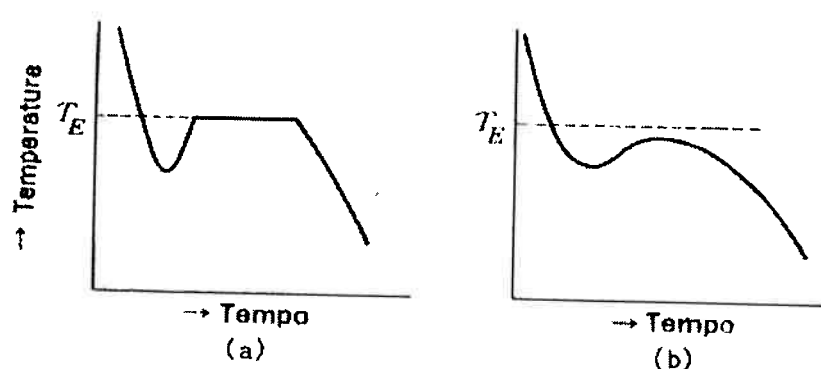


Figura 2: Curvas de resfriamento para: (a) um metal puro que apresenta superesfriamento, (b) um metal puro, que apresenta superesfriamento, mas em que a temperatura não se eleva até a temperatura de solidificação em equilíbrio.

O calor latente disponível pode não ser suficiente para elevar a temperatura do líquido superesfriado até a temperatura de solidificação. Nesse caso, seria observada uma curva de resfriamento como a da figura 2b.

3.1.3) Nucleação

A solidificação dos metais ocorre por um processo de nucleação e crescimento, em que primeiramente se forma o núcleo do cristal que, então, pela adição de mais átomos, cresce formando os grãos. Os núcleos formam-se preferencialmente nas superfícies mais exteriores do banho de metal, que estão juntas à parede do molde, assim como sobre substâncias não metálicas, tais como os filmes de óxidos na superfície do banho.

A figura 3 indica, esquematicamente, que quanto maior o grau de superesfriamento, maior será o decréscimo na energia livre, e portanto, maior será a força motriz para a transformação do líquido em sólido.

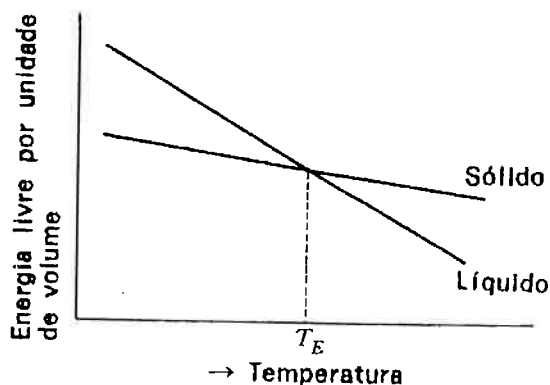


Figura 3: Diagrama de energia livre versus temperatura para um metal puro

A razão pela qual o líquido não se transforma em sólido imediatamente abaixo da temperatura de solidificação, apesar do fato de que a variação da energia livre, ΔG , se tornar negativa, é que esta energia livre se aplica ao volume do material. Quando um grupo de átomos forma um núcleo, uma superfície é formada. A formação desta superfície produz uma energia livre positiva, consome-se energia para criação de superfície, que tende a um aumento da energia livre do núcleo, e não a uma diminuição. O núcleo pode sobreviver somente quando a energia total decresce.

Por esta razão, o núcleo deve crescer até um certo tamanho crítico, porque para uma partícula pequena, a razão entre superfície e volume é muito alta para que se atinja a condição de formação de núcleo estável. O núcleo, posteriormente, pode crescer rapidamente por um decréscimo da energia livre.

A variação local da energia livre, resultante da formação de uma partícula sólida, é composta pela diferença na energia química livre entre o líquido e o sólido, e pela energia interfacial livre entre as duas fases. Portanto, se a variação total na energia livre, ΔG total, é *plotada* contra o comprimento da aresta, a uma dada temperatura de superesfriamento, observa-se um máximo para o comprimento de aresta crítico, como está mostrado na figura 4. Até esse comprimento, o núcleo é instável e, acima deste comprimento, o núcleo pode ser refundido no banho se encontrar uma condição de temperatura maior que a de solidificação.

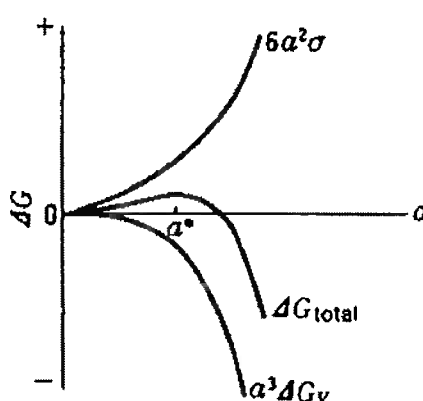


Figura 4: Variação de energia livre devido à formação de um cristal cúbico.

3.1.4) Nucleação e Crescimento na Superfície do Molde

Um contato uniforme do banho com a parede do molde dificilmente pode ser esperado. Geralmente, um molde tem uma superfície rugosa que absorve umidade antes do vazamento. Por outro lado, a superfície do metal fundido é, na maioria dos casos, coberta com uma camada de óxido e freqüentemente possui impurezas não metálicas. Portanto, como mostra a figura 5, somente aqueles núcleos que fazem um bom contato com a parede do molde podem crescer preferencialmente.

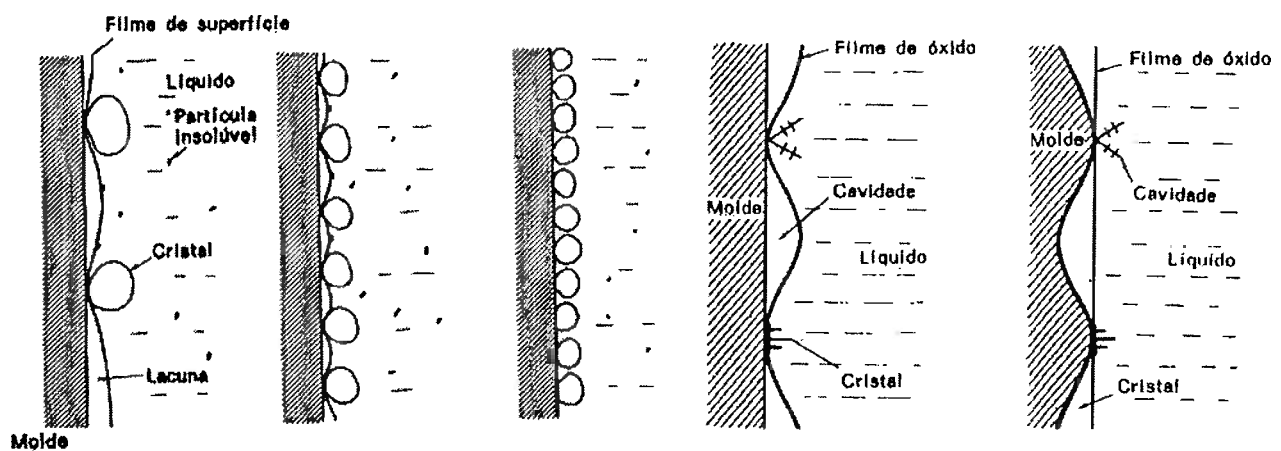


Figura 5: O contato imperfeito do líquido com a parede do molde e o efeito sobre os sítios de nucleação de cristais.

3.1.5) Redução do superesfriamento

Devido à rejeição de soluto, o líquido em contato com a interface sólido/líquido em avanço terá uma composição que difere da massa líquida, que tem um teor de soluto menor. Quando o superesfriamento é, posteriormente, reduzido pela segregação de soluto na interface, dá-se o nome de “redução constitucional de superesfriamento”. Esta redução ocorre na região enriquecida de soluto e diminui a possibilidade de nucleação na interface.

Considerando a solidificação da liga binária Al-Si, com um diagrama de fase tal como o apresentado simplifiadamente na figura 6 e 7, onde k_0 , o coeficiente de partição de soluto, sendo que $k_0 < 1$.

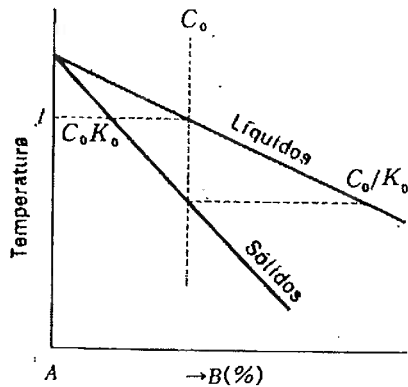


Figura 6: Porção de um diagrama de fase em que $k_0 < 1$. (ref.6 – Ohno)

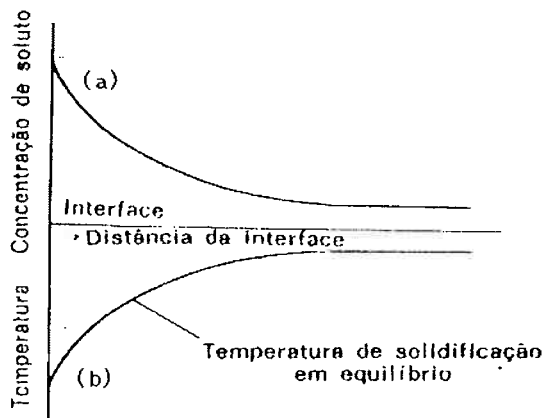


Figura 7: (a) Concentração de soluto no líquido à frente da interface sólido/líquido e (b) distribuição da temperatura de solidificação em equilíbrio. (ref.6 – Ohno)

Quando um líquido com concentração de soluto C_0 é resfriado até a temperatura t , o primeiro sólido a se solidificar terá concentração de soluto $k_0 C_0$. Uma vez que o sólido contém menos soluto que a massa líquida, o excesso de soluto é rejeitado na interface sólido/líquido em avanço. Se não houver tempo suficiente para este soluto se difundir no líquido, a concentração de soluto será mais alta no líquido adjacente à interface sólido/líquido do que na massa líquida, como mostra a figura 7 (a). A temperatura *liquidus* diminui na medida em que a concentração de soluto no líquido aumenta, a temperatura *liquidus* da liga se modifica e cai, como mostra esquematicamente a figura 8 (b).

A figura 8 apresenta a “temperatura liquidus” e a temperatura real em um metal líquido. O maior superesfriamento existirá no líquido junto à interface sólido/líquido, imediatamente após o vazamento do metal. Entretanto, este superesfriamento térmico será reduzido pela segregação de soluto, na medida em que o cristal cresce. Então, o crescimento da interface sólido-líquido é impedido e, finalmente, as áreas locais na interface sólido/líquido, onde a concentração de soluto é menor, começarão a se projetar preferencialmente. Como está, esquematicamente, mostrado na figura 9 (a) e

(b) se mais soluto é segregado na área local B que em A, a interface local A se projeta preferencialmente, porque o superesfriamento é mais reduzido em B do que A, como mostra as figuras 9 (c) e (d). Em outras palavras, o crescimento do cristal é muito mais lento na área B.

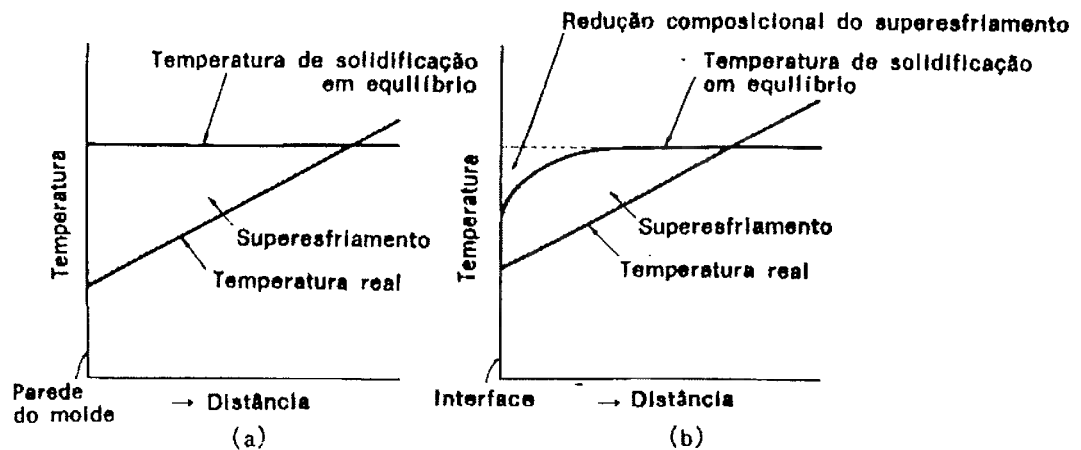


Figura 8: Redução composicional de superesfriamento (redução do superesfriamento pela composição).

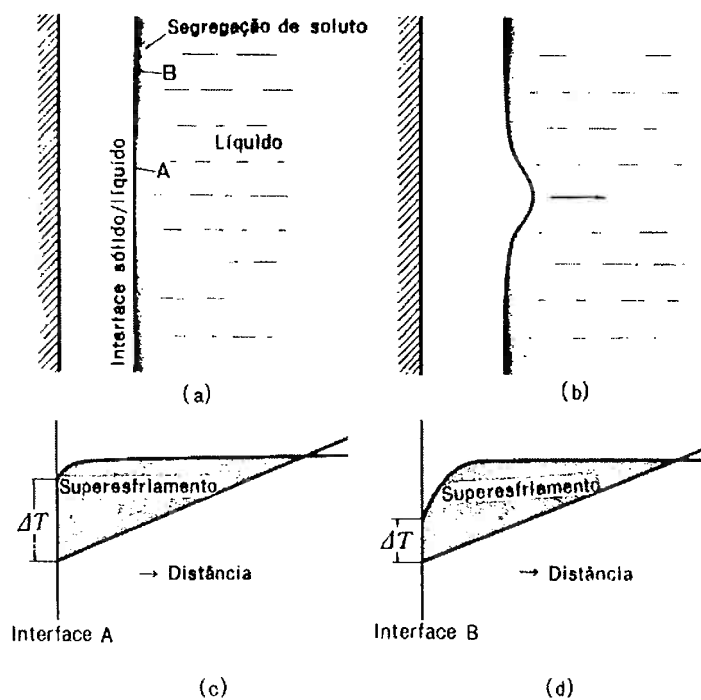


Figura 9: Segregação de soluto junto à interface sólido/líquido e a resultante redução de superesfriamento. (ref.6 – Ohno)

Se uma posição local A na interface, na figura 10, projeta-se preferencialmente no líquido, o superesfriamento do líquido junto à interface local adjacente à projeção, B-A-B', é reduzido pela segregação de soluto. Enquanto o crescimento da interface está sendo evitado nessas áreas locais, outras pequenas projeções podem crescer na interface C e C', como se pode verificar na figura.

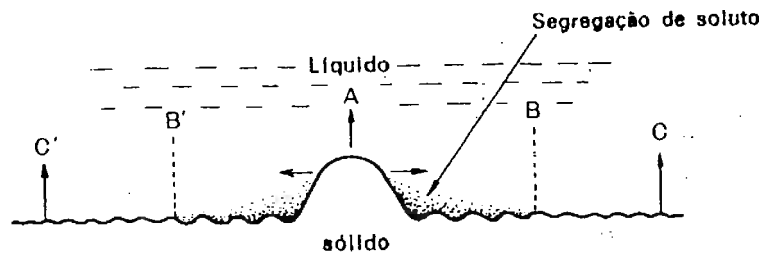


Figura 10: Formação de projeções numa interface em avanço de uma liga de solução sólida.

3.1.6) Dendritas e espaçamento entre braços de dendritas

As dendritas que nuclearam na parede do molde deverão primeiramente crescer ao longo da superfície, como mostra a figura 11 (a). Uma dendrita entrará em contato com dendritas adjacentes, formando então uma fina camada sólida sobre a parede do molde. Como os eixos e ramos dendríticos que têm orientações mais próximas à direção do fluxo de calor crescem mais rapidamente, o crescimento da dendrita cujo eixo principal não é perpendicular à parede do molde é impedido pelos cristais vizinhos.

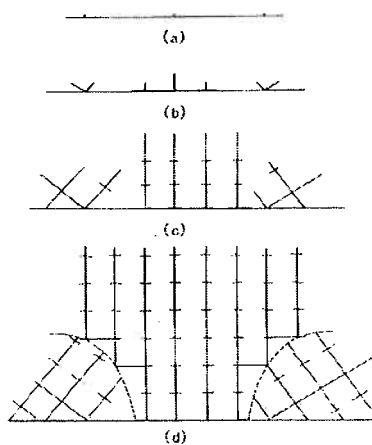


Figura 11: Ilustração esquemática do crescimento de cristais numa parede de molde.
(ref.6 – Ohno)

Os ramos dendríticos primários formam ramos dendríticos secundários. A formação dos ramos ou braços de dendrita pode ser explicada como foi previamente descrito na figura 10. Se não houver convecção térmica ou turbulência no líquido junto aos eixos de dendrita, os braços se formarão uniformemente nos eixos principais. Os braços secundários e terciários formam-se de maneira similar nos braços primários e secundários, respectivamente.

Geralmente, é desejável que o espaçamento entre ramos seja o mais estreito possível, uma vez que a segregação microscópica existe entre braços dendríticos que estejam muito separados, o que reduz as propriedades mecânicas do componente.

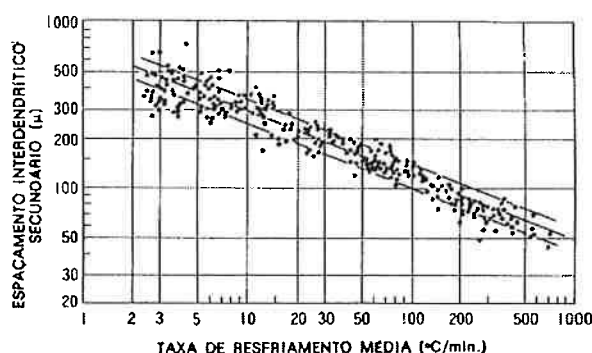


Figura 12: Alguns dados experimentais de espaçamento interdendrítico em aços comerciais contendo de 0,1 a 0,9%C.

(Fonte Ohno and Suzuki)

Se o teor de soluto for constante, quanto maior for a taxa de resfriamento menor será o espaçamento interdendrítico, como mostra a figura 12. Por outro lado, se a condição de resfriamento for constante, o espaçamento interdendrítico é também influenciado pelo teor de soluto da liga. Na medida em que o teor de soluto se eleva, o espaçamento dos braços de dendrita secundário torna-se estreito e a estrutura torna-se mais complexa.

3.1.7) Crescimento colunar

Os cristais que são nucleados na parede do molde começam crescendo no volume líquido em competição uns com outros. Uma orientação preferencial se desenvolve como um resultado da supressão daqueles cristais que são menos favoravelmente orientados para o crescimento a partir da parede do molde. A estrutura consistindo de cristais que crescem para dentro como resultado do fluxo de calor para fora do molde é chamada “zona colunar”.

Durante o crescimento da zona colunar, diminui o número de cristais e desenvolve-se orientação que estão favoravelmente orientados. Esta orientação favorável de crescimento é sempre a que tem a direção de crescimento de dendrita perpendicular à parede do molde.

3.1.8) Mecanismos para formação de grãos equiaxiais

Analizando os mecanismos que dão origem aos cristais da forma equiaxial, várias teorias foram propostas para explicar os motivos que levam a formação de núcleos equiaxiais. Em uma das teorias, os cristais equiaxiais são nucleados no líquido em frente a interface sólido/líquido em crescimento. Para isso é necessário assumir que uma zona super-resfriada é produzida nessa região. Winegard e Chalmers (1962) deram uma explicação usando o conceito de “super-resfriamento constitucional”. Eles sugeriram que a região líquida poderia ser constitucionalmente super-resfriada por causa da segregação de soluto na interface em crescimento e que a nucleação de partículas poderia ocorrer na região superesfriada, dando origem aos cristais equiaxiais.

Em uma outra teoria os cristais equiaxiais são formados por “grãos coquilhados livres”. Cristais livres podem ser nucleados na região superesfriada que existe no líquido, na parede do molde, durante o vazamento. Alguns cristais livres sobrevivem ao superaquecimento e podem ser transportados pela convecção térmica, onde crescem até o tamanho final dos grãos. Esta idéia foi originalmente proposta por Genders (1926) e, mais tarde, por Chalmers.

A terceira teoria é de que os cristais surgem a partir da refusão parcial das dendritas como um resultado de flutuações de temperatura no banho. Esta teoria foi originalmente proposta por Papapetrou (1935). Contudo, pouca atenção foi dada a ela até que Jackson, Hunt (1966) e seus colaboradores mostrassem o fenômeno de refusão das dendritas. A refusão das dendritas tem aparecido como sendo um dos principais mecanismos para formação de cristais equiaxiais.

A quarta teoria foi proposta por Southin (1967), segundo a qual, os núcleos para os cristais equiaxiais são formados na superfície da peça e se precipitam no líquido à frente, crescendo posteriormente.

A quinta teoria foi proposta por Ohno e Motegi (1971) e seus colaboradores: os cristais são nucleados na parede do molde ou na superfície resfriada, e crescem em formato dotado de pescoço. Os cristais separam-se então do local de origem antes da formação de uma camada sólida e, finalmente, se precipitam e se acumulam para gerar a forma equiaxial dos grãos.

A sexta teoria foi proposta por Flood and Hunt (1998): os pesquisadores observaram que as correntes de convecção térmica e do líquido produziam um grande número de núcleos. Com isto, foi postulado que correntes de convecção no banho geram flutuações na taxa de crescimento e fazem com que os braços ou ramos de dendritas se destaquem do tronco dendrítico, migrando para o interior do líquido. A recalescência era tida como o principal mecanismo de destacamento dos braços de dendritas. A refusão era promovida pelo aumento local da quantidade de soluto, causando uma diminuição na temperatura de solidificação.

3.2) Importância do controle do tamanho de grão em peças de fundição

A experiência prática mostra que o desempenho de uma peça fundida é tanto maior quanto menor for o tamanho médio dos grãos cristalinos que a constituem, particularmente no que se refere às suas propriedades mecânicas. Daí a existência de um esforço tecnológico no sentido de que a fundição resulte de um processo de solidificação no qual a frequência de nucleação seja a mais alta possível para minimizar o tamanho médio dos cristais sólidos, ou seja, para refinar o tamanho de grão.

Em quase todas as aplicações, é necessário obter estruturas com grãos pequenos e equiaxiais. Para o desenvolvimento dessas estruturas torna-se necessário suprimir o crescimento do grão associado a condições favoráveis a formação de núcleos equiaxiais. Através de procedimentos como o controle da nucleação pelas condições de fundição, ou pelo uso de inoculantes ou, ainda, através da utilização de métodos físicos como, por exemplo, agitação, aplicação de campo magnético alternado e vibração ultrassônica, para induzir o refino dinâmico de grão. O procedimento mais simples para o controle da nucleação é a fundição a partir de uma temperatura próxima a temperatura líquida com o objetivo de promover uma nucleação heterogênea intensa no líquido inicialmente resfriado. Este procedimento possui

desvantagens no caso de fundidos **complexos**, quando existem condições térmicas variando amplamente, e onde os requisitos de fluidez tornam necessária a fundição com um grau de superaquecimento relativamente elevado. O processo de nucleação depende da probabilidade de existirem nucleantes heterogêneos ou substratos adequados. Por essa razão adicionam-se normalmente os inoculantes ao metal líquido antes da fundição. Pelos fatores mencionados acima será muito importante o controle do tamanho do grão em todas as partes da peça fundida.

Os principais fatores que governam a estrutura metalográfica e tamanho de grão final de peças fundidas segundo Beeley (ref. 1) são:

- Propriedades térmicas e constitucionais das ligas;
- Dimensões da peça e eficiência do projeto;
- Propriedades térmicas do molde, de extração de calor;
- Superaquecimento e temperatura de vazamento;
- Condições para nucleação heterogênea;
- Condições de agitação durante a solidificação;
- Tratamento térmico subsequente.

A microestrutura de peças fundidas é, primeiramente, função da composição da liga, das taxas de resfriamento, determinada pela geometria da peça, e posteriormente, é função também propriedade de extração de calor do molde, do tratamento preliminar do metal líquido, e das condições de resfriamento imposta pelo superaquecimento ou pela temperatura de vazamento.

A manipulação do processo de solidificação de peças fundidas tem sido estudada, a fim de explicar os motivos que levam ao aprimoramento da microestrutura final, e melhoramento do desempenho das peças fundidas. O tamanho de grão é um dos parâmetros que mais influenciam o desempenho da peça, a sua diminuição aumenta o limite de escoamento do material, aumentando também o seu alongamento. Medidas práticas para o controle do tamanho do grão podem ser agrupadas como segue:

1. Variação da taxa de resfriamento;
2. Tratamento químico do metal líquido;
3. Manipulação da temperatura de vazamento

4. Agitação durante a solidificação

A associação da alta taxa de resfriamento com uma estrutura fina de grão vem da influência do superesfriamento constitucional, comparativamente, com o aumento da nucleação e posterior crescimento. O superesfriamento cria condição para aumentar o número de núcleos efetivos. As baixas taxas de resfriamento favorecem o aparecimento de uma estrutura de grãos grandes e coalescidos. A influência das altas taxas de resfriamento na produção de uma estrutura mais refinada oferece possibilidade para o desenvolvimento futuro de novas ligas fundidas com alto limite de escoamento, e de fácil fabricação.

3.3) Efeito da taxa de resfriamento no tamanho do grão.

A taxa de resfriamento do sistema em cada instante depende de vários fatores, mas parece ser fácil compreender que o aumento da transferência de calor na solidificação acarretará na redução do tamanho do grão, pois fornecerá melhores condições termodinâmicas para transformação de líquido para sólido.

O modo como ocorre a transferência de calor na solidificação da peça, que está diretamente ligado ao tipo de material que compõe o molde, controla variáveis fundamentais à formação da estrutura final equiaxial. Os principais fatores que caracterizam o modo que ocorre o resfriamento são: o gradiente de temperatura, velocidade de crescimento da interface e a taxa de resfriamento. É conhecido que esses fatores são fortemente influenciados pelas condições de processamento, portanto, passíveis de serem manipulados para atuar na melhoria das propriedades.

A eficiência com que o molde consegue extrair calor da peça esta ligado com as etapas que o calor passa para sair para o meio ambiente, que são convecção e radiação de calor na superfície do molde ou interfase ar/ molde, condução de calor no molde, transferência newtoniana de calor no vão formado pela contração da casca metálica na interface molde/metal, condução de calor na casca sólida e posteriormente condução e convecção de calor no líquido, que na experiência é visivelmente maior que a condução do calor no sólido.

Dependendo da condutividade térmica do molde e do seu volume, o metal líquido superaquecido pode elevar a temperatura do sistema afetando a taxa de resfriamento ideal da peça, aumento o tamanho o tamanho do grão.

Portanto, o aumento da taxa de resfriamento, que depende da difusividade ($\alpha = K/\rho \cdot c_p$) de calor no molde, da temperatura de vazamento e da temperatura de solidificação do metal no equilíbrio, vai acarretar o aumento da inclinação do gradiente de temperatura. Isto possibilita um superesfriamento maior do metal líquido aumento o número de núcleos ativos, pois a energia extra será gasta na criação na criação de superfície, o que acarretará no crescimento de um número maior de grão, diminuindo o tamanho do grão.

Como a difusividade de calor no molde de areia usado, que é a capacidade do molde em absorver valor, pode ser aproximada para $\alpha =$ constante. Poderemos variar a taxa de resfriamento mexendo no módulo da peça que é o volume da peça dividido pela área efetiva de troca de calor. Na temperatura de solidificação, que varia com o teor de soluto. E na temperatura de vazamento, pois um maior superaquecimento retarda a formação de núcleos estáveis sobre parede do molde, mesmo que se formem cristais sobre a parede do molde durante o vazamento, eles podem ser facilmente refundidos. Mesmo quando a temperatura cai abaixo da temperatura liquidus, não se espera a nucleação de um grande número de cristais sobre a parede do molde, pois o efeito de resfriamento da superfície do molde é reduzido pela

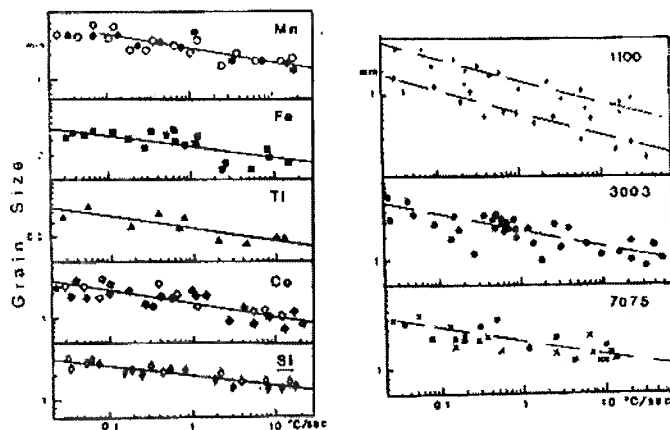


Figura 13: Comportamento do tamanho de grão em função da taxa de resfriamento para diversos elementos. (ref. 3 - Mondolfo)

3.4) Efeito do teor de soluto no tamanho de grão

O papel da concentração de solutos intersticiais nos mecanismos de crescimento equiaxial e no tamanho de grão vem sendo investigado. Foi observado que a adição de elementos de liga ou de soluto causam uma estrutura fina de tamanho de grão em baixas concentrações de adição. O efeito de restrição do crescimento de grãos do elemento pode ser retirado do respectivo diagrama binário de fase Al – Si. O tamanho de grão é proporcional a taxa de crescimento das dendritas e é inversamente proporcional a adição de solutos, por causa dos fatores de restrição de crescimento. Incrementando o conteúdo de Si em ligas hipoeutéticas resulta em uma contínua redução do tamanho de grão até uma dada porcentagem, atingindo uma relativa constância para mais Si contido. O refinamento é causado principalmente pelo efeito de restrição de crescimento, resfriamento condicional durante a solidificação, e também pelo efeito de partículas nucleantes e de partículas de 2ª. fase que trazem benefícios ao refinamento.

Em concentrações acima de 3% em massa de Si ocorre uma deterioração da eficiência do refinamento do tamanho de grão. Parece ser devido ao efeito de diminuição do raio de curvatura das extremidades das dendritas, aumentando a taxa de crescimento dos grãos. O estudo feito (Johnson and Bäckerud) em ligas de alumínio com concentrações hipoeutéticas em sistemas Al – Si – Ti mostra que a estrutura equiaxial é assegurada pela nucleação heterogênea de partículas de Ti B₂, em excesso do que precisaria para máximo refinamento de grão. Cristais do tipo celular nas regiões de baixa liga desenvolvem uma forma de folha trevo e o perfil de difusão é incrementado a frente da interface celular. Os elementos de liga aumentam as restrições de crescimento, e promovem uma estrutura fina de grãos. No material de alta liga, no entanto, braços ortogonais de dendritas desenvolvem extremidades tipo lança fazendo com que a maior parte da difusão aconteça na lateral, em vez de na frente da extremidade de crescimento das dendritas. Incrementando a concentração de soluto nesse regime vamos aumentar a taxa de crescimento e conseqüentemente, o tamanho do grão.

Com um teor de soluto relativamente pequeno, como no caso da figura 14, quanto menor o coeficiente de distribuição ou de segregação (quando K_0 é menor que 1), menor será o espaçamento entre os braços. Em outras palavras, o espaçamento entre braços dendríticos decresce na medida em que o valor de $(1-k_0)$ aumenta.

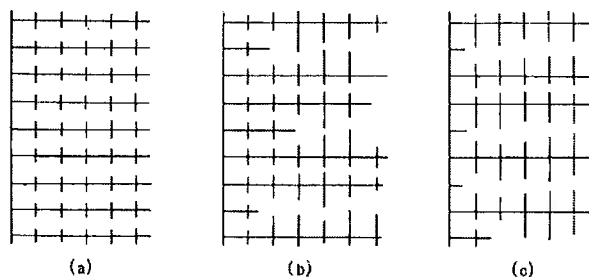


Figura 14: Ilustração esquemática do crescimento de braços primários de dendrita (ref.6 - Ohno)

Se existir convecção térmica e composicional, as dendritas cresceram irregularmente, pois os braços crescem evitando regiões com segregação de soluto maior, isto ocorre, como foi previamente discutido, uma vez que a segregação de soluto reduz o superesfriamento na interface em avanço que determina a taxa de crescimento dos ramos dendríticos.

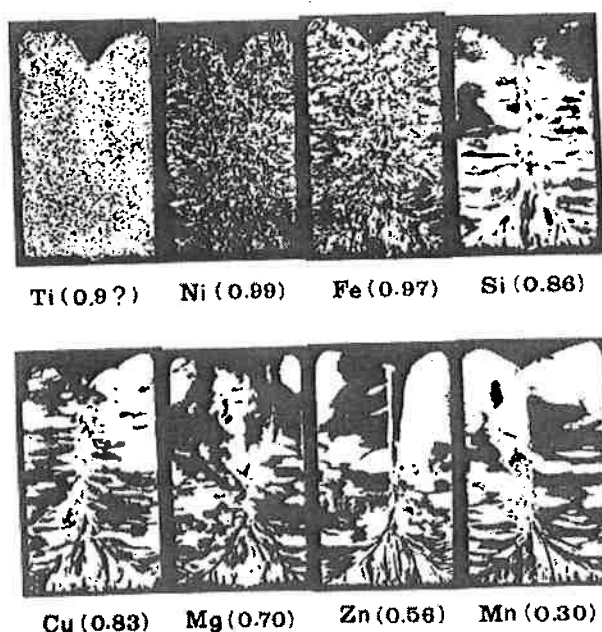


Figura 15: O efeito do coeficiente de segregação na macroestrutura de lingotes de alumínio, com adição de 0,1% de soluto, vazado a 700°C. (ref.6 - Ohno)

3.5) Efeito da adição de inoculante no tamanho de grão

A diminuição do tamanho do grão através do incremento do conteúdo de elementos de liga é comparativamente menor do que o alto refinamento dos grãos obtidos através do uso de inoculantes, ou seja, a adição no banho de elementos ativos, que servem de sítio de nucleação, aumenta o número de núcleos efetivos, formando uma estrutura fina de grãos. A adição de um inoculante será efetiva somente se ele permanecer uniformemente distribuído por todo o metal líquido, e não seja contaminado (envenenamento do inoculante) ou liquefeito. A diminuição da eficiência do inoculante, durante o tempo que o metal é conservado no estado líquido, antes do vazamento, é conhecida como desbotamento (fading) do inoculante. O crescimento dos núcleos também requer a existência de algum superesfriamento no líquido. Este será, normalmente, um superesfriamento constitucional, embora no início da solidificação possa ocorrer superesfriamento térmico. Para assegurar a eficiência no uso de inoculantes, o processo de solidificação deve ser controlado de modo que se consigam as condições adequadas.

4) METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados através da solidificação de amostras no formato de plaquetas em um molde de areia de sílica ligada com resina furânica e adotaram-se espessuras para as amostras comparáveis à mínima espessura de parede para este tipo de molde. Cada amostra apresentou uma taxa de resfriamento média diferente, pois possuíam espessuras diferentes.

4.1) Preparação da carga

Duas cargas de aproximadamente 1200kg das ligas Al-3%Si e Al-7%Si formadas a partir de lingotes de Al 99,9% e Si grau metalúrgico foram fundidas em um cadinho de grafita, inserido em um forno elétrico a resistência do tipo mufla. Após fusão, a temperatura da carga da primeira experiência foi estabilizada em cerca de 740°C, que representa 100°C acima da temperatura *liquidus* da composição nominal da liga (Gandin ref.8). A carga da segunda experiência foi estabilizada em cerca de

750°C, que representa 130°C acima da linha *liquidus* na composição com 7% de silício (Gandin), um superaquecimento maior para que o pico atingido pelo termopar fique acima da linha *liquidus*.

Finalmente, a carga foi vazada em um molde de areia de sílica ligada com resina furânica contendo quatro cavidades na forma de plaquetas. Na figura 16, a cavidade do molde está apresentada de forma esquemática, ilustrando as quatro plaquetas com espessuras $E = 5, 10, 20$ e 30mm , da primeira experiência. A segunda experiência resultou em quatro plaquetas: a) uma plaqueta de 30mm; b) outra plaqueta de mesma espessura, porém em contato com uma placa exotérmica; c) uma plaqueta de 5mm e d) outra plaqueta de 5mm em contato com um bloco resfriador de aço.

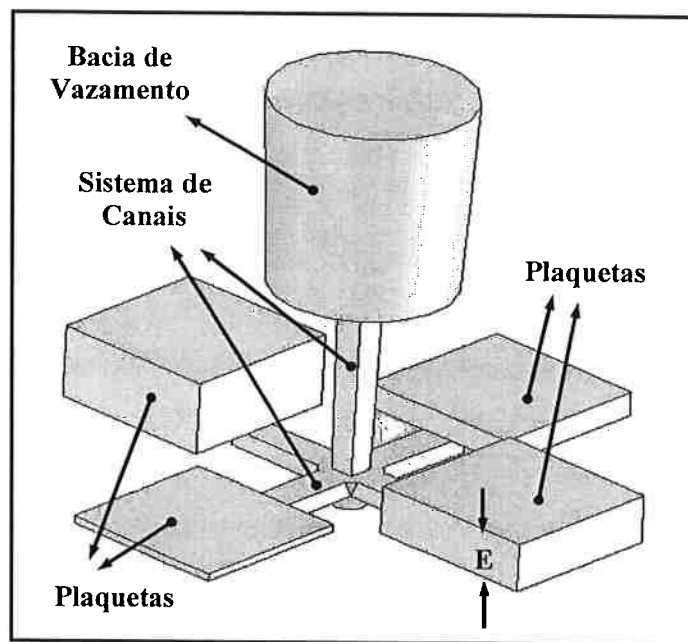


Figura 16: Sistema de fundição

4.2) Sistemas de solidificação

Um termopar tipo K (Chromel – Alumel) envolvido em uma proteção metálica de 1,5 mm de diâmetro foi inserido no interior de cada uma das quatro cavidades no formato de plaquetas (Figura 16) para medida da temperatura durante a solidificação.

Os quatro termopares foram conectados através de cabos de compensação a um sistema de aquisição de dados de temperatura composto de: (a) uma placa condicionadora de sinais, (b) uma placa conversora de sinal analógico-digital e (c) um microcomputador. Através de um software de aquisição de dados, os sinais de tensão emitidos pelos termopares foram convertidos em valores de temperatura, gerando curvas de resfriamento que foram convertidas em valores de temperatura, armazenadas na memória permanente do computador para posterior análise.

4.3) Preparação e Caracterização das amostras

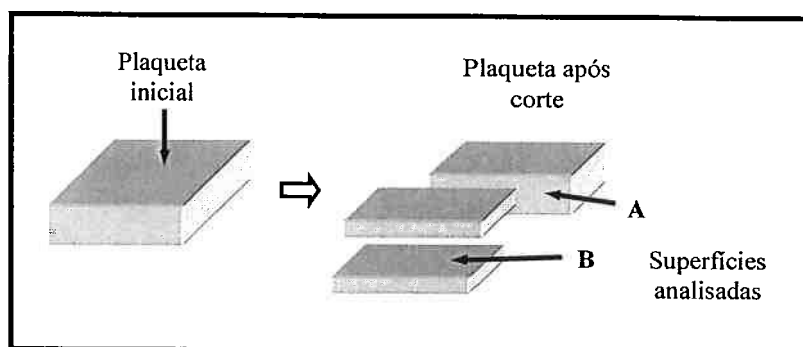


Figura 17: O corte paralelo a superfície será o melhor para fazer a análise

As plaquetas obtidas através do procedimento descrito no subitem anterior foram seccionadas em um plano perpendicular (superfície vertical ou A) à sua maior superfície, como mostra a figura acima. Uma das duas partes da amostra foi novamente seccionada, agora em um plano paralelo (superfície horizontal ou B) a esta superfície. Após o corte, as superfícies indicadas como A e B na Figura 17 foram lixadas utilizando procedimento convencionais e posteriormente tratadas com um reagente químico com a seguinte composição:

- 50ml de HNO_3
- 50ml de HCl
- 5ml de HF
- 50ml de H_2O

4.4) Medida do tamanho de grão

O ataque químico realizado revelou a macroestrutura de grãos das superfícies A e B. O tamanho de grão foi medido através do método do intercepto linear descrito na norma ASTM E112-88. Segundo este método, uma linha teste de comprimento $L=3\text{cm}$ foi posicionada aleatoriamente sobre pelo menos quinze campos diferentes na superfície B. Contou-se o número de grãos interceptados pela linha N_L e calculou-se o tamanho médio de grão por:

$$TG = L/N_L$$

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este item contém os resultados obtidos nos experimentos de solidificação isotérmica. Inicialmente serão apresentados as curvas de resfriamento e alguns parâmetros extraídos destas curvas. Posteriormente a análise macro e microestrutural será mostrada.

5.1) Análise Térmica

A figura 18 e a figura 19 apresentam as curvas de resfriamento medidas através dos quatro termopares inseridos no centro de cada uma das quatro cavidades de diferentes espessuras E. Algum problema de interferência ocorreu no termopar inserido na plaqueta de 20mm de espessura, causando a captação de grande quantidade de ruído de fundo. Porém, as curvas relativas aos outros termopares parecem ter sido obtidas corretamente.

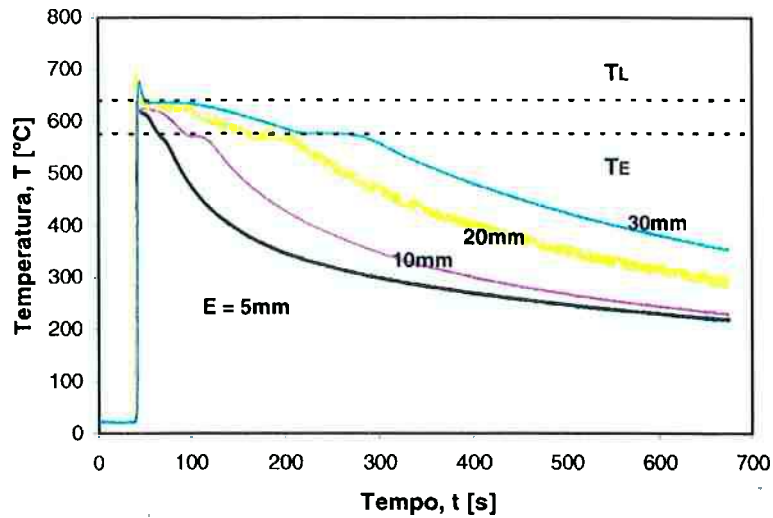


Figura 18: Curvas de resfriamento medidas por termopares inseridos no interior das quatro plaquetas com espessuras E .

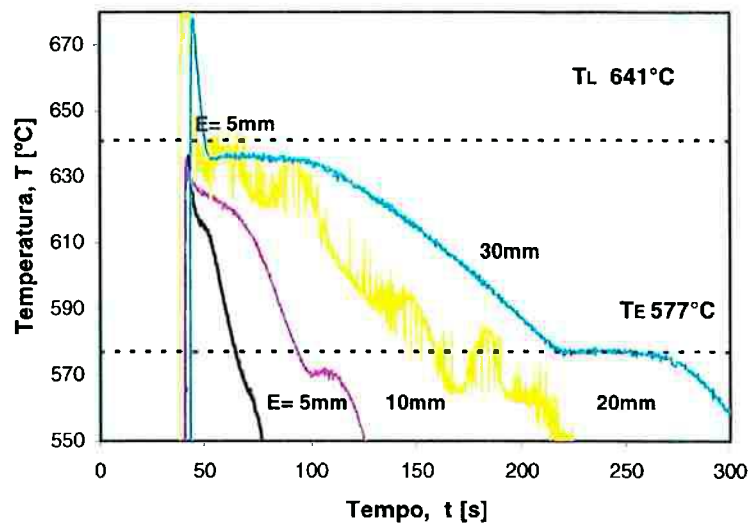


Figura 19: Ampliação das curvas de resfriamento medidas por termopares inseridos no interior das quatro plaquetas com espessuras E .

Em todas as curvas observa-se um decréscimo de inclinação logo abaixo da temperatura da reação eutética (T_E), indicando a ocorrência desta reação. Na curva relativa a plaqueta de 30mm de espessura, observada na Figura 19, nota-se a

presença de uma pequena recalescência abaixo de T_L , que deve ser causada pelo início da solidificação primária. Observa-se que o ruído e a resolução do sistema de aquisição de dados não permitiram uma determinação precisa de recalescência, que é definida como a diferença entre a máxima e a mínima temperatura nesta região. Nas curvas relativas às plaquetas de espessuras 5 e 10mm, nota-se que o pico de temperatura do aquecimento inicial do termopar não ocorreu acima da temperatura liquidus (T_L) impedindo o exame de recalescência durante a solidificação primária.

A partir das curvas de resfriamento, uma taxa de resfriamento foi definida e calculada. Geralmente esta taxa é definida como o valor absoluto da inclinação da curva, que pode ser uma inclinação média no intervalo entre as temperaturas *liquidus* (T_L) e *solidus* (T_s), ou a inclinação imediatamente antes de T_L . Os problemas mencionados anteriormente sobre as curvas impossibilitam o cálculo destes dois tipos de taxas em algumas das curvas obtidas. Desta forma, adotou-se, como uma taxa representativa, o valor absoluto da maior inclinação entre T_L e T_s . A figura 20 mostra que esta taxa diminui com o aumento da espessura da plaqueta, como esperado.

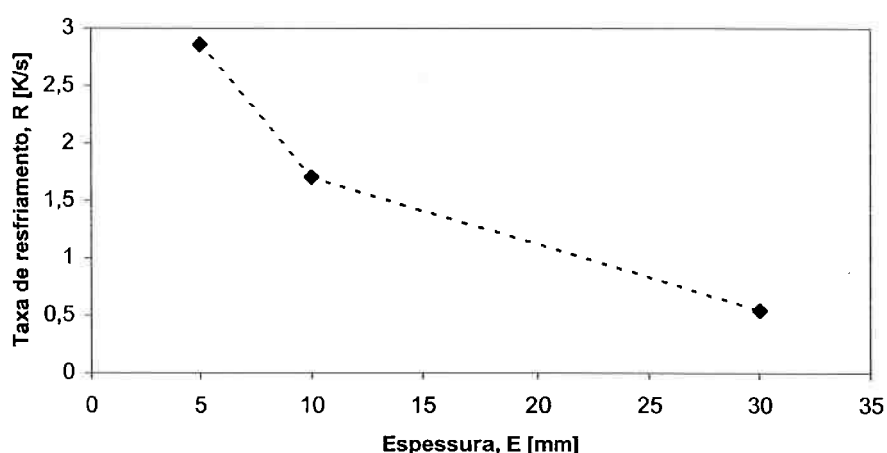


Figura 20: Taxa de resfriamento em função da espessura das plaquetas.

As figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam as curvas de resfriamento medidas através dos quatro termopares inseridos no centro de cada uma das quatro cavidades durante a segunda experiência. Em todas as curvas observa-se a ocorrência da reação eutética, a presença de uma recalescência abaixo da linha T_L , que deve ser

causada pelo início da solidificação primária. O sistema de aquisição de dados permitiu uma determinação precisa da recalescência.

A determinação das taxas de resfriamento foi definida a partir das curvas de resfriamento, como sendo o valor absoluto da inclinação da curva no intervalo entre a temperatura *liquidus* e a temperatura da reação eutética. Pois, este método, apresentou melhor representatividade com os dados da literatura em relação ao método que usa a inclinação da curva de resfriamento imediatamente antes da temperatura *liquidus*. A taxa de resfriamento aumentou com a diminuição da espessura das plaquetas. Verificou-se, também, o efeito de resfriador no aumento da taxa de resfriamento e diminuição do tamanho de grão. A placa exotérmica, no entanto, não apresentou o efeito esperado de diminuição na taxa de resfriamento. Porém, as placas exotérmicas resultaram em um ligeiro aumento no tamanho de grão.

Foi possível, com a utilização de coquilha ou resfriador, aumentar a taxa de resfriamento para um máximo de 10,4K/s em uma placa de 5mm de espessura. A mesma espessura sem o resfriador atingiu uma taxa de apenas 2,5K/s.

Curva de Resfriamento

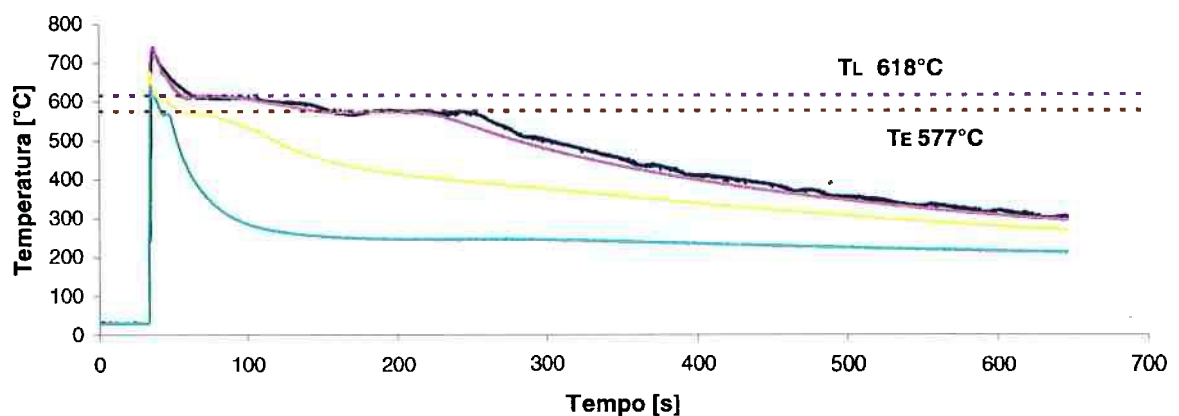


Figura 21: Curva de resfriamento das quatro placas da segunda experiência. Na seqüência estão as placas: 5mm com coquilha; 5mm sem coquilha; 30mm sem placa exotérmica; 30mm com placa exotérmica.

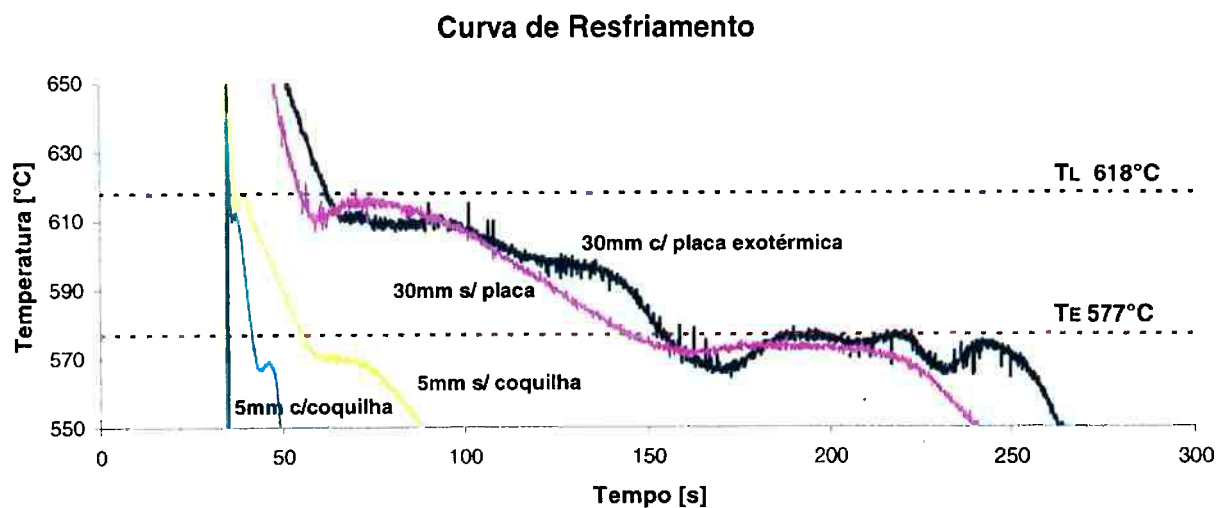


Figura 22: Curva de resfriamento da segunda experiência mostrando o comportamento da temperatura no decorrer do tempo entre a linha *líquidus* e *solidus*. As taxas de resfriamento foram retiradas

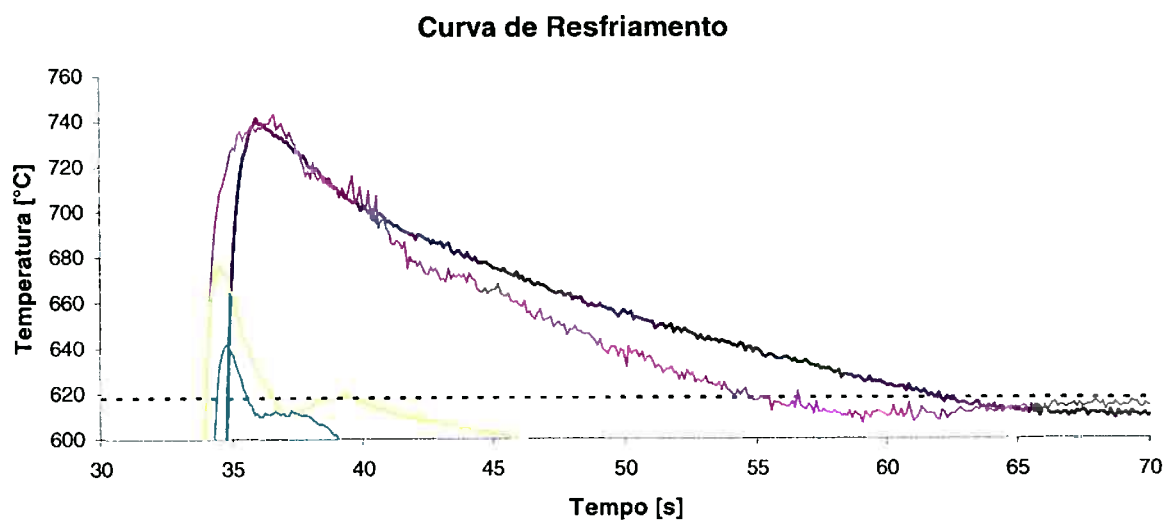


Figura 23: Curvas de resfriamento da experiência 2, mostrando o pico de temperatura atingido por cada termopar e a taxa de resfriamento do líquido no centro de cada placa.

Curva de resfriamento

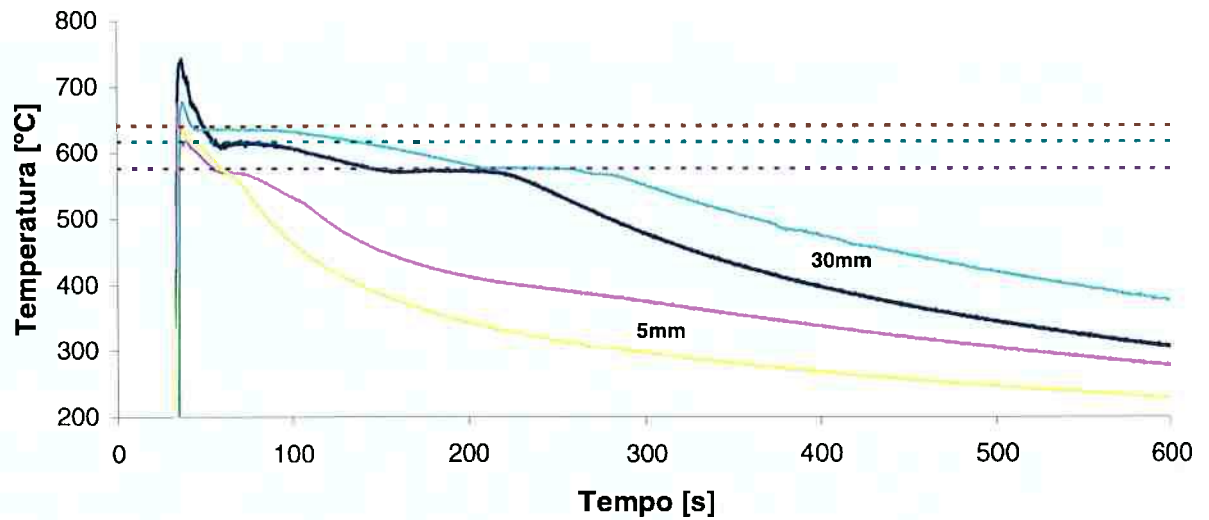


Figura 24: Curva de resfriamento, que mostra a comparação dos dados de resfriamento entre as placas de mesma espessura, 5 e 30mm, nas duas experiências.

5.2) Análise Macro e Microestrutural

As macrografias das superfícies A e B, indicadas na Figura 17, estão mostradas na Figura 25 e Figura 26 para as amostras de maior e menor espessura, ou seja, 5 e 30mm, respectivamente.

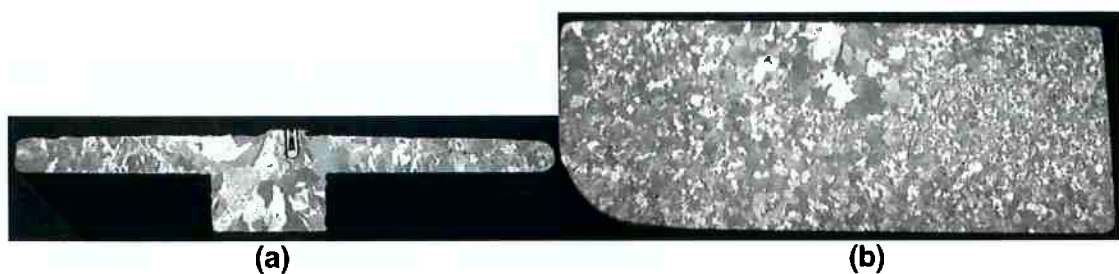


Figura 25: Macrografias da superfície (a) A (vertical) e (b) B (Horizontal) da plaqueta com E= 5mm.



Figura 26: Macrografias da superfície (a) A (vertical) e (b) B (horizontal) da plaqueta com $E=30\text{mm}$

O tamanho do grão médio (TG) foi medido nas superfícies horizontais (B) das quatro amostras utilizando-se o procedimento descrito. O tamanho de grão em função da espessura e da taxa de resfriamento da amostra está indicado na Figura 27 e Figura 28, respectivamente. A taxa de resfriamento utilizada foi aquela apresentada na Figura 19, ou seja, taxa de resfriamento linear logo acima da temperatura da transformação eutética. A densidade do número final de grãos foi calculada assumindo que o tamanho de grão médio (TG) representava o diâmetro médio final dos grãos.

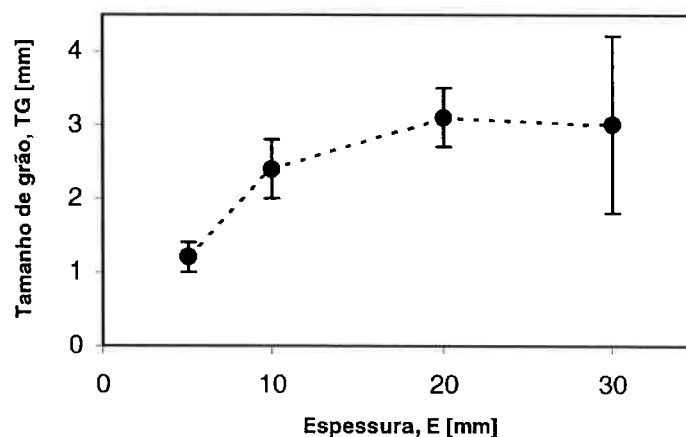


Figura 27: Tamanho de grão médio em função da espessura da amostra.

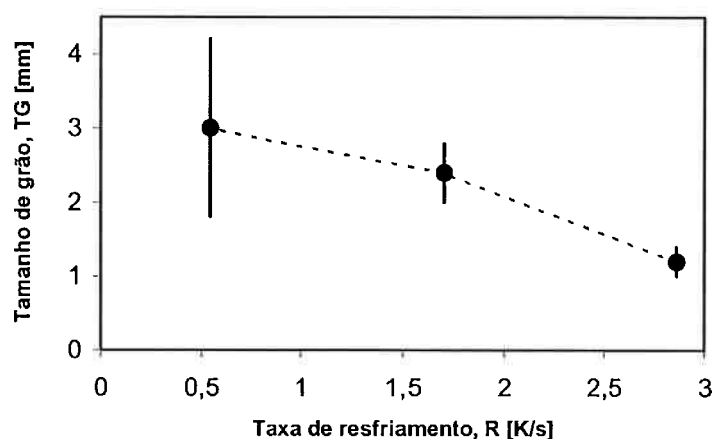


Figura 28: Tamanho de grão médio em função da taxa de resfriamento da amostra

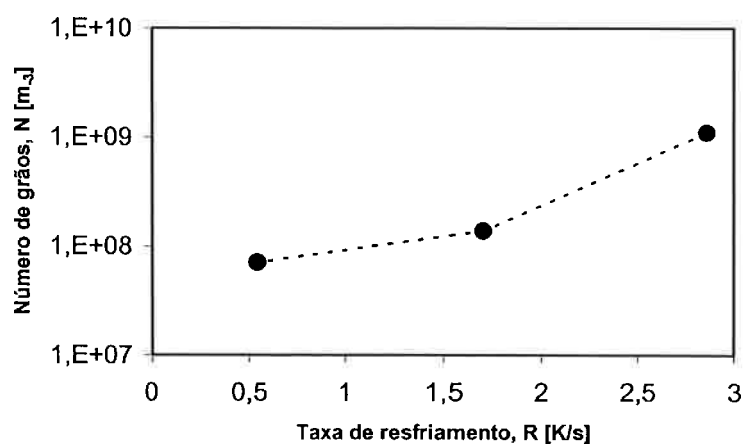


Figura 29: Densidade de números de grãos final em função da taxa de resfriamento da amostra.

As figuras anteriores mostram uma diminuição do tamanho de grão e um aumento da densidade do número de grãos final com o aumento da taxa de resfriamento. Na experiência 2 aumentou-se o teor de silício de 3 para 7%, duas placas, uma de 5 e uma 30mm idênticas as da experiência 1 foram usadas para verificar o efeito do aumento de silício no tamanho médio de grãos, como mostra a figura 30.

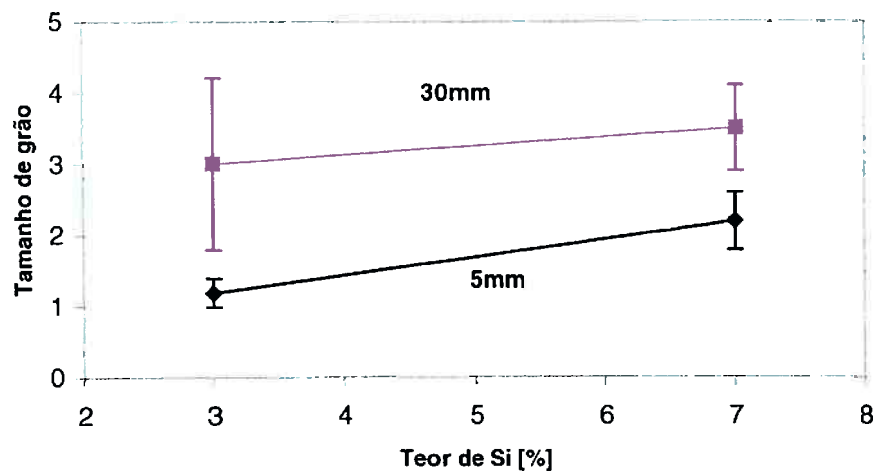


Figura 30: Aumento do tamanho de grão causado pelo aumento do teor de silício.

Os valores do tamanho de grão obtidos na experiência 2 quando comparados com os da experiência 1 para uma mesma taxa de resfriamento, ou mesma espessura, mostram que ao aumentar o teor de Si de 3 para 7%, o tamanho de grão também se eleva. Este efeito contraria a máxima de que o tamanho de grão diminuiu com o aumento do teor de soluto. Este fenômeno ainda não é bem entendido na literatura, mas sabe-se que um teor de silício acima 3% (em massa) causa um deterioramento das partículas nucleantes naturalmente presentes ou adicionadas. A este fenômeno se dá o nome de "envenenamento" por silício e foi explicado por McKay e seus colaboradores (ref. 2).

A figura 31 mostra o efeito da taxa de resfriamento no tamanho de grãos médio. Observa-se que conseguimos um bom refinamento de grão para uma taxa de resfriamento de 0,5 até 3 K/s. Após isto, o refinamento de grão é menos eficiente para taxa de resfriamento de 5 até 10K/s, e posteriormente, a linha tende a ficar plana como mostra a figura. A densidade do número final de grãos foi calculada assumindo que o tamanho de grão médio (TG) representava o diâmetro médio final dos grãos. A figura 32 mostra o comportamento da densidade do número final de grãos versus a taxa de resfriamento.

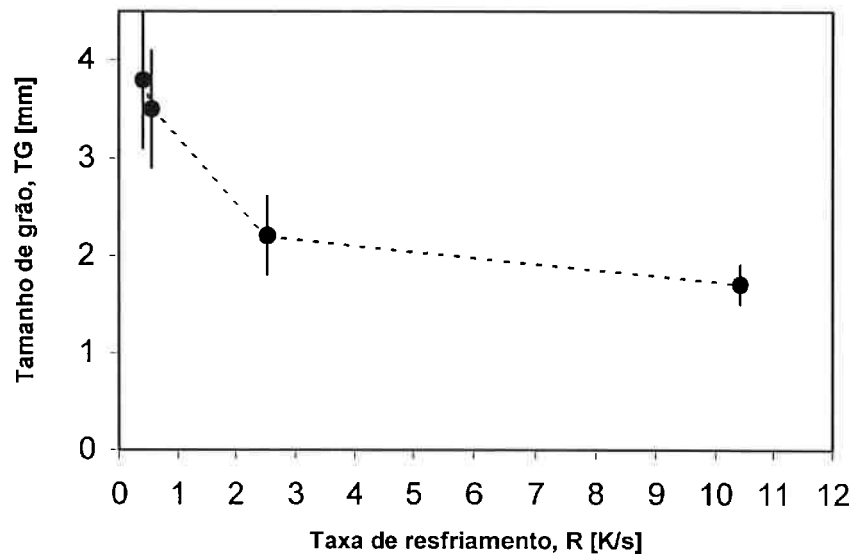


Figura 31: Mostra o comportamento normal da curva , diminuição do tamanho médio de grão com o aumento da taxa de resfriamento.

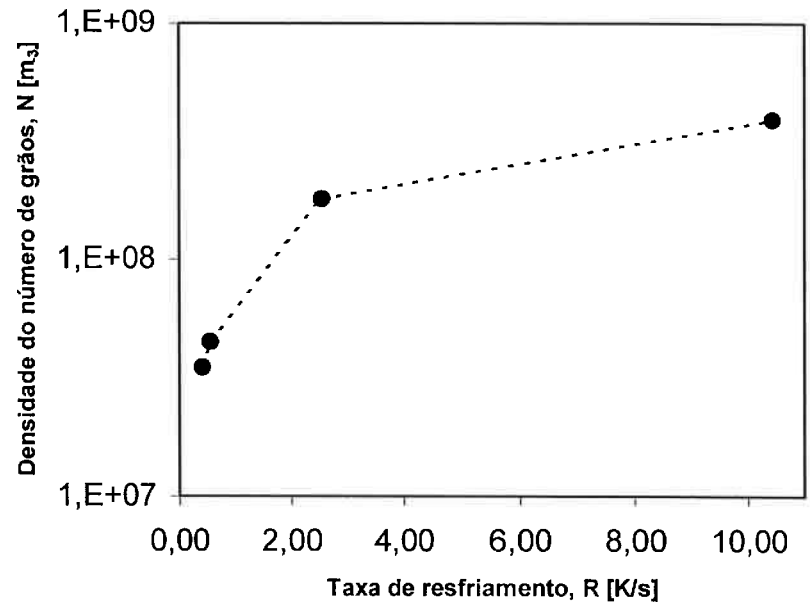


Figura 32: Densidade de números de grãos final em função da taxa de resfriamento da amostra.

As figuras 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 e 41 a seguir estão mostrando as superfícies das plaquetas da experiência 1, que foram analisadas através de metalografia quantitativa. Vai ser observado que o tamanho de grão varia para as diversas espessuras e condições de resfriamento.

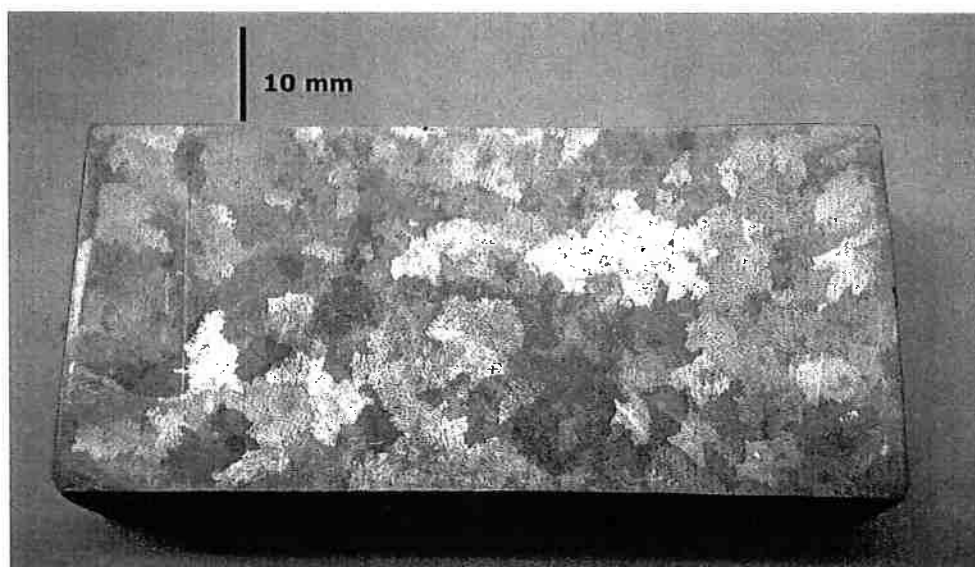


Figura 33: Amostra 1, 30mm de espessura, vista do plano horizontal em fundo branco

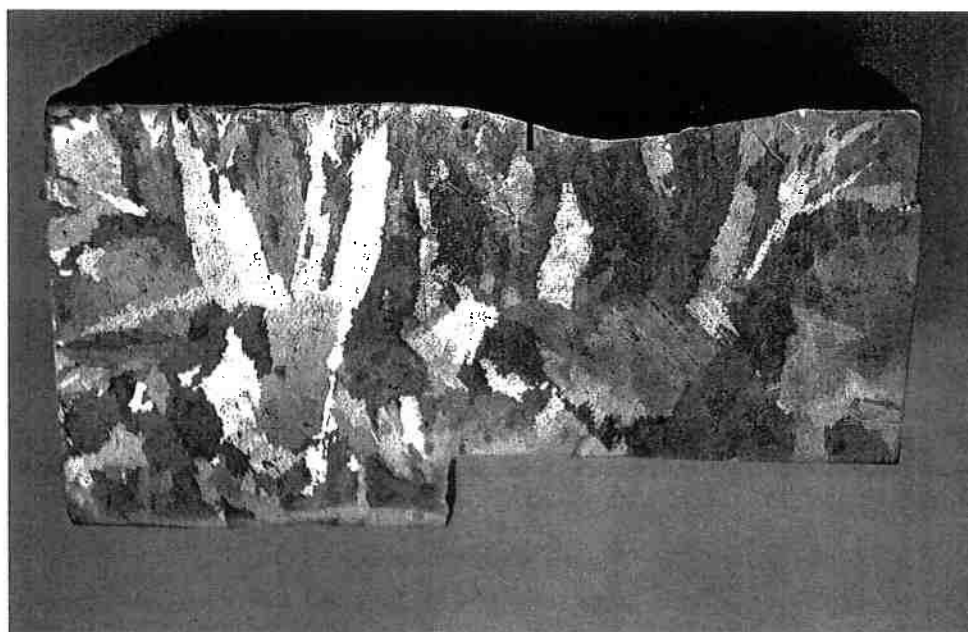


Figura 34: Amostra 1, 30mm de espessura, vista do plano vertical em fundo branco

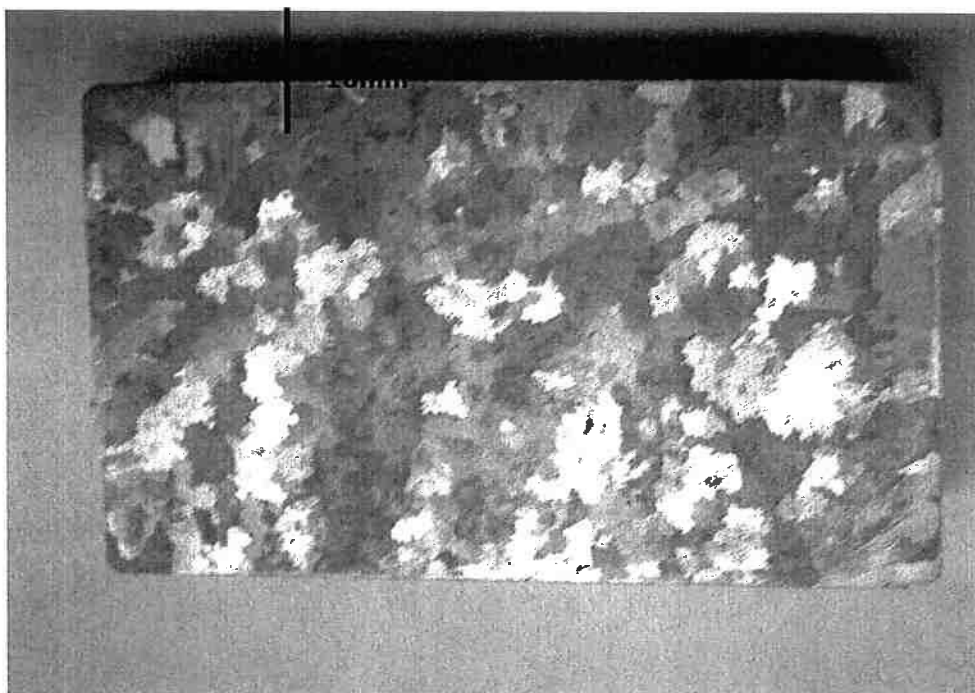


Figura 35: Amostra 2, 20mm de espessura, vista do plano horizontal em fundo branco

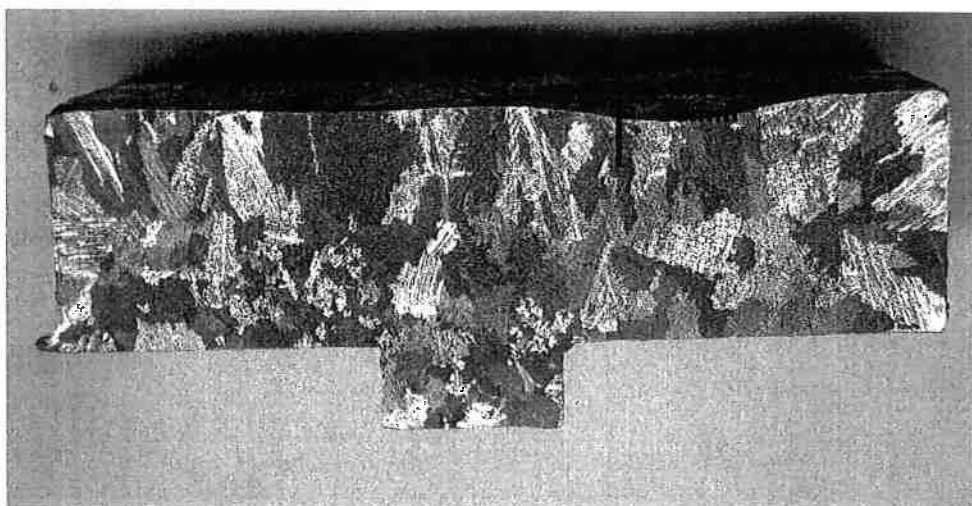


Figura 36: Amostra 2, 20mm de espessura, vista do plano vertical em fundo branco

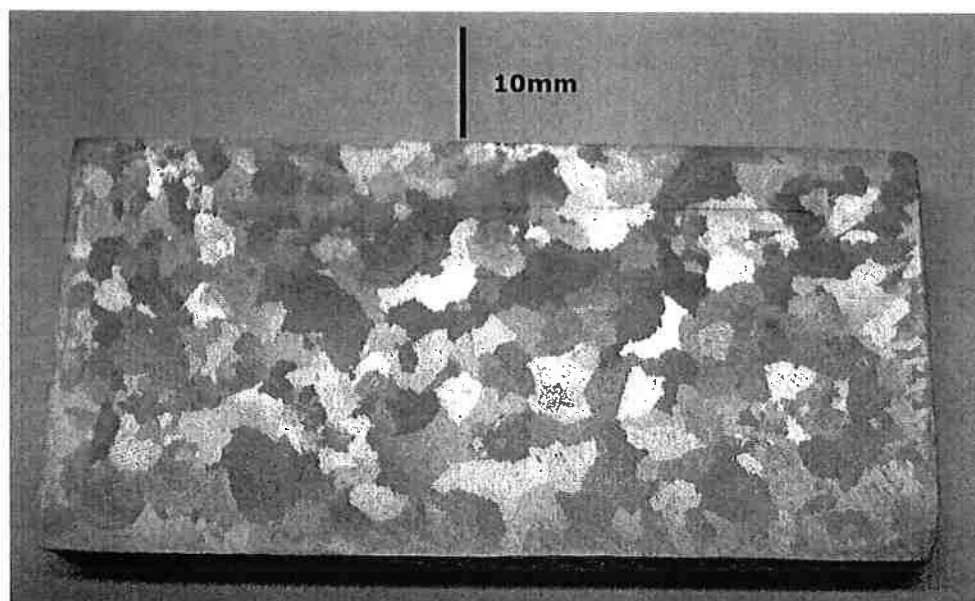


Figura 37: Amostra 3, 10mm de espessura, vista do plano horizontal em fundo branco

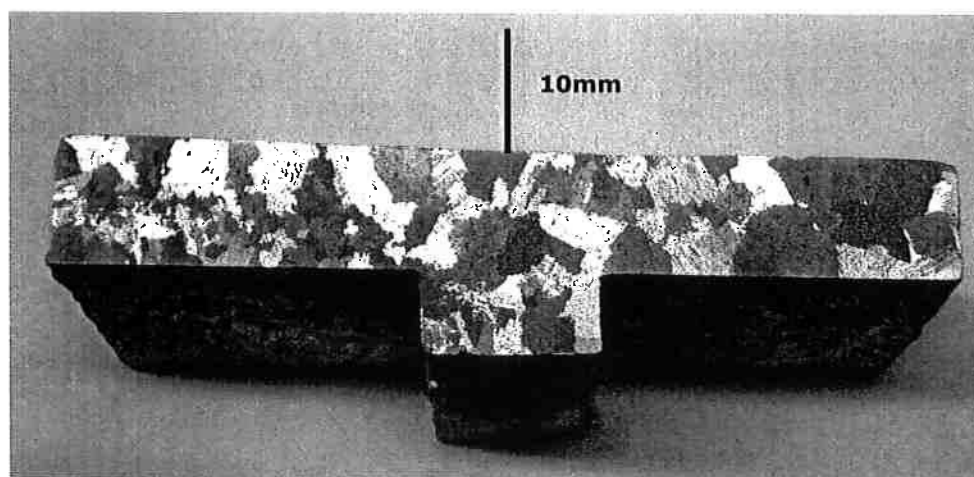


Figura 38: Amostra 3, 10mm de espessura, vista do plano vertical em fundo branco

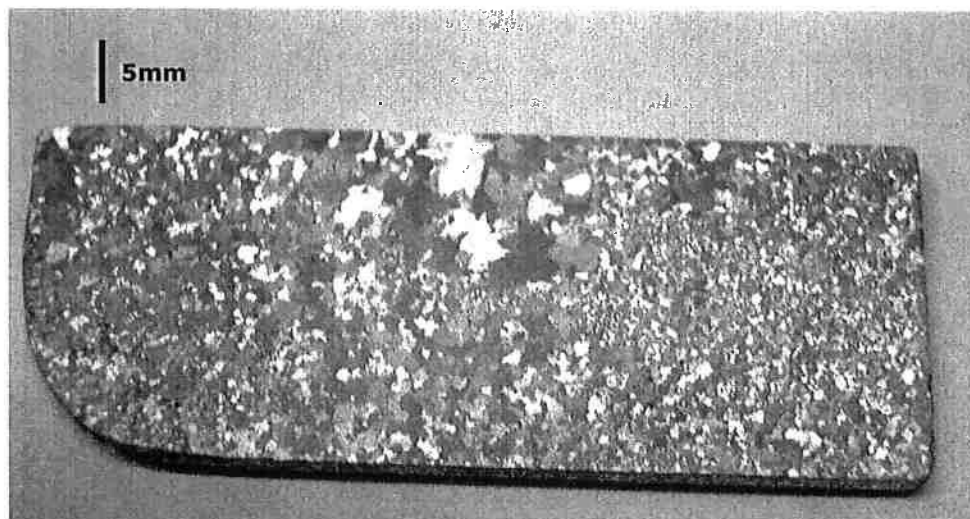


Figura 39: Amostra 4; 4mm de espessura, vista do plano horizontal em fundo branco

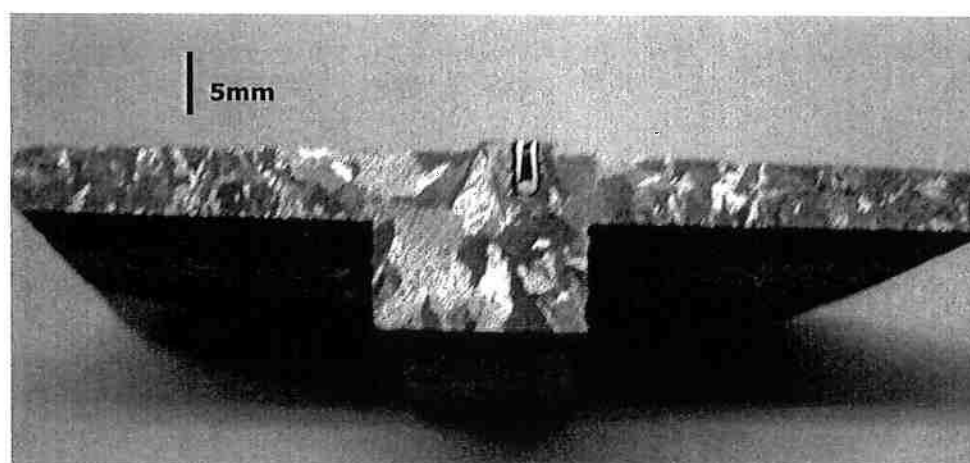


Figura 40: Amostra 4; 4mm de espessura, vista do plano vertical em fundo branco, detalhe da ponta do termopar

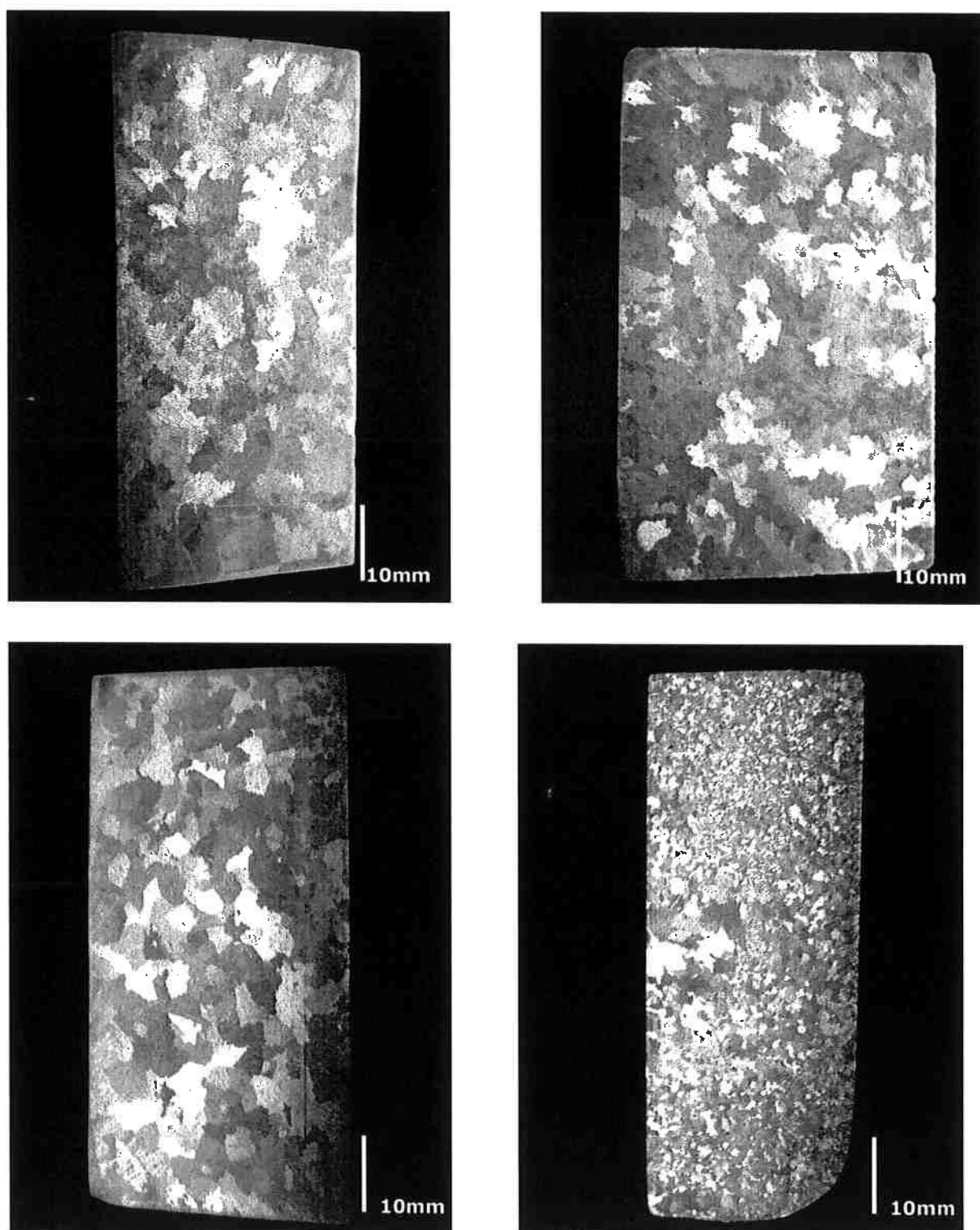


Figura 41: Comparação do Tamanho de Grão das amostras 1, 2, 3, 4

As figuras 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 e 50 a seguir estão mostrando as superfícies das plaquetas da experiência 2, que foram analisadas através de metalografia quantitativa. Vamos observar que o tamanho de grão varia para as diversas espessuras e condições de resfriamento. Com placa exotérmica ou coquilha.

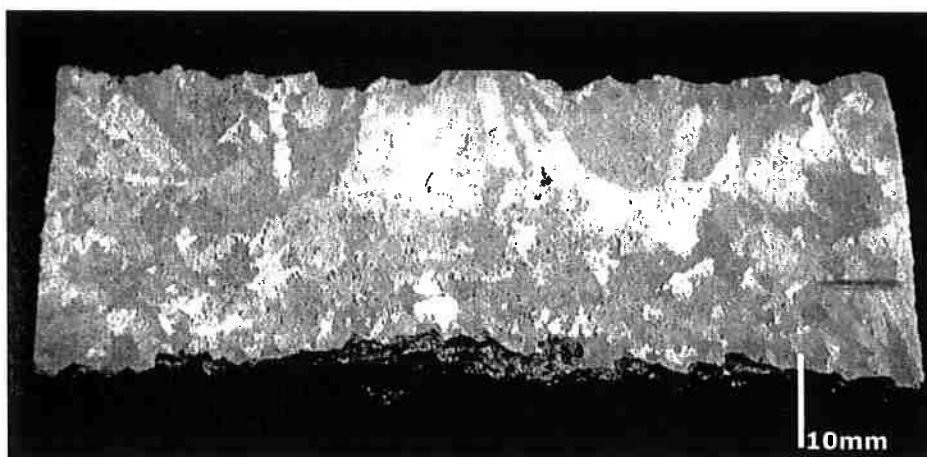


Figura 42: Amostra 1, 30mm de espessura com placa exotérmica, vista do plano horizontal em fundo preto

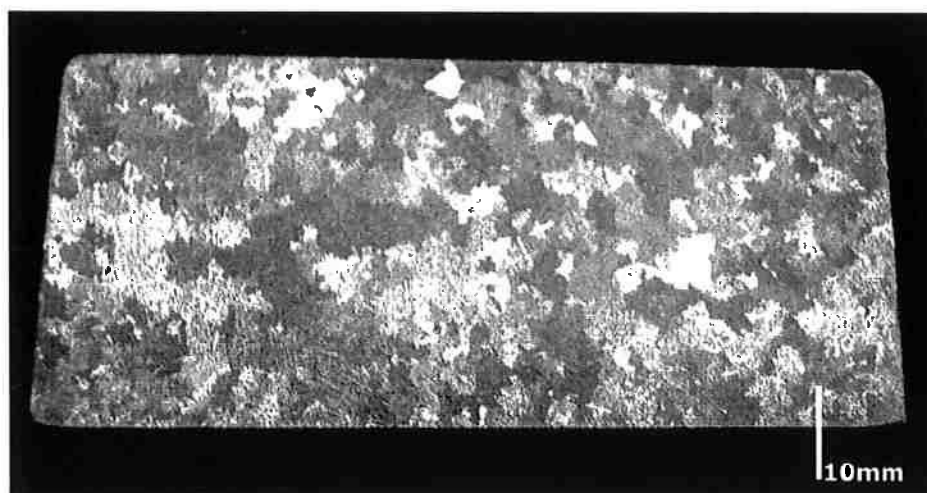


Figura 43: Amostra 1, 30mm de espessura com placa exotérmica, vista do plano horizontal em fundo branco

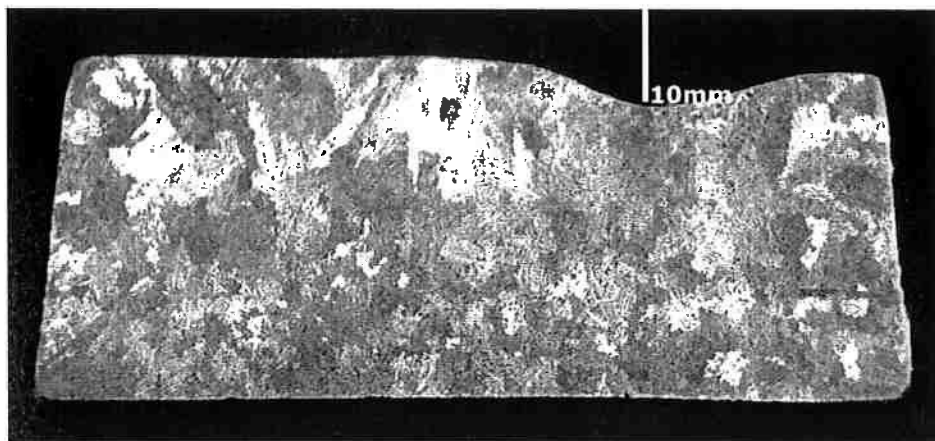


Figura 44: Amostra 2, 30mm de espessura, vista do plano horizontal em fundo branco

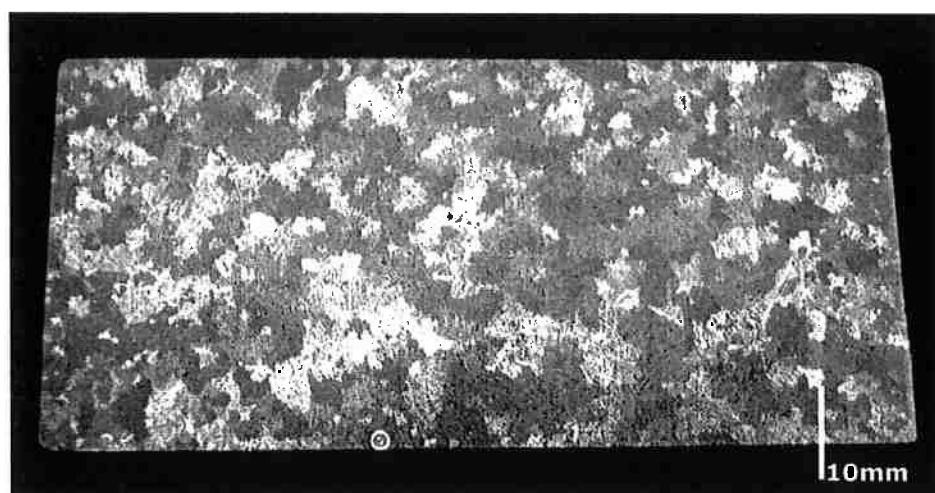


Figura 45: Amostra 2, 30mm de espessura sem placa exotérmica, vista do plano horizontal em fundo branco



Figura 46: Amostra 3, 5mm de espessura sem coquilha, vista do plano vertical em fundo preto

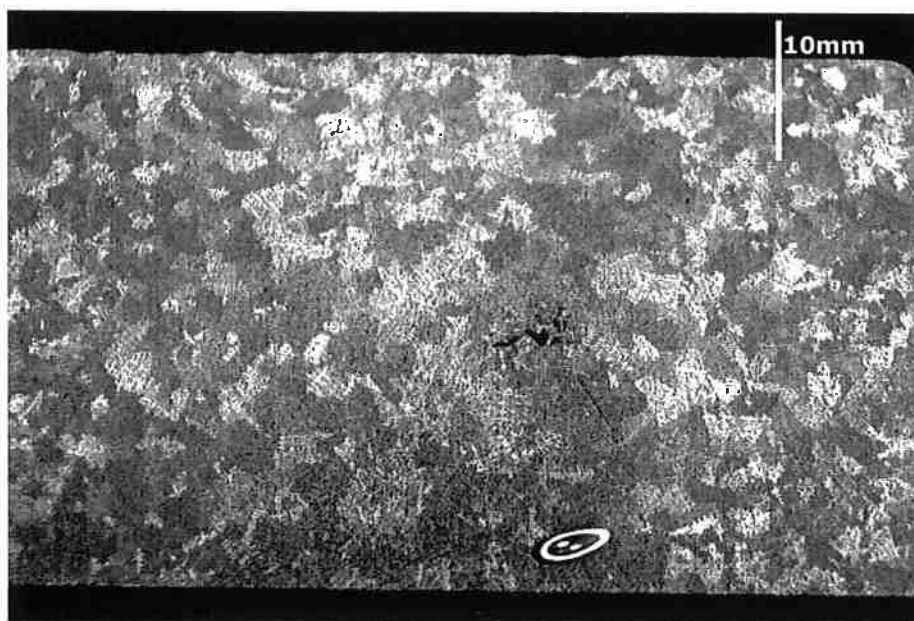


Figura 47: Amostra 3, 5mm de espessura sem coquilha, vista do plano horizontal em fundo preto

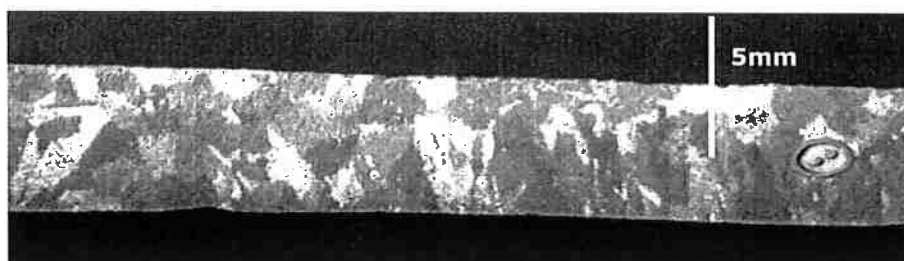


Figura 48: Amostra 4, 5mm de espessura com coquilha, vista do plano vertical em fundo preto

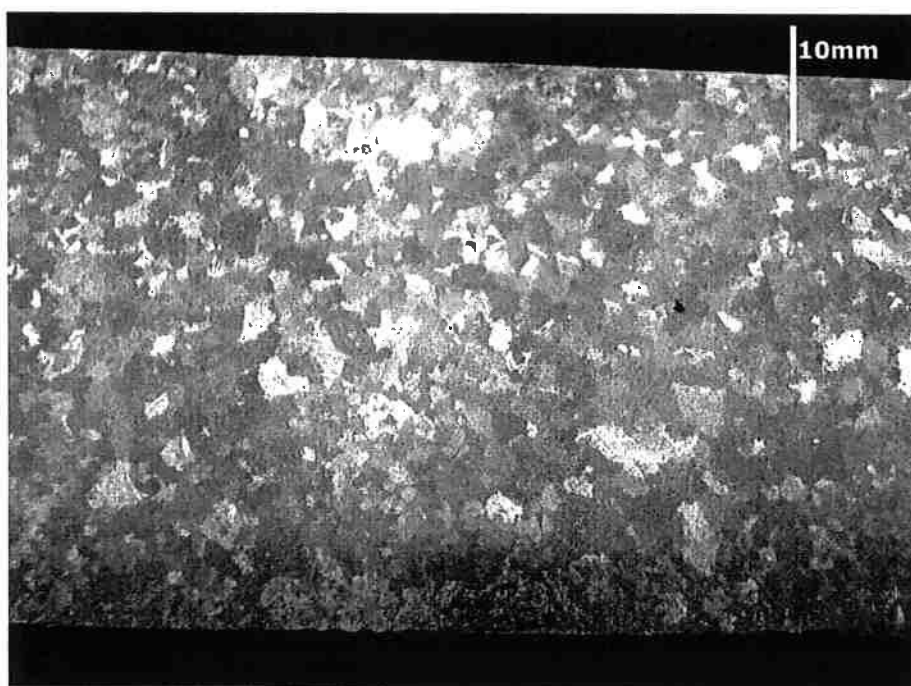


Figura 49: Amostra 4, 5mm de espessura com coquilha, vista do plano horizontal em fundo preto

64

Experiência 2

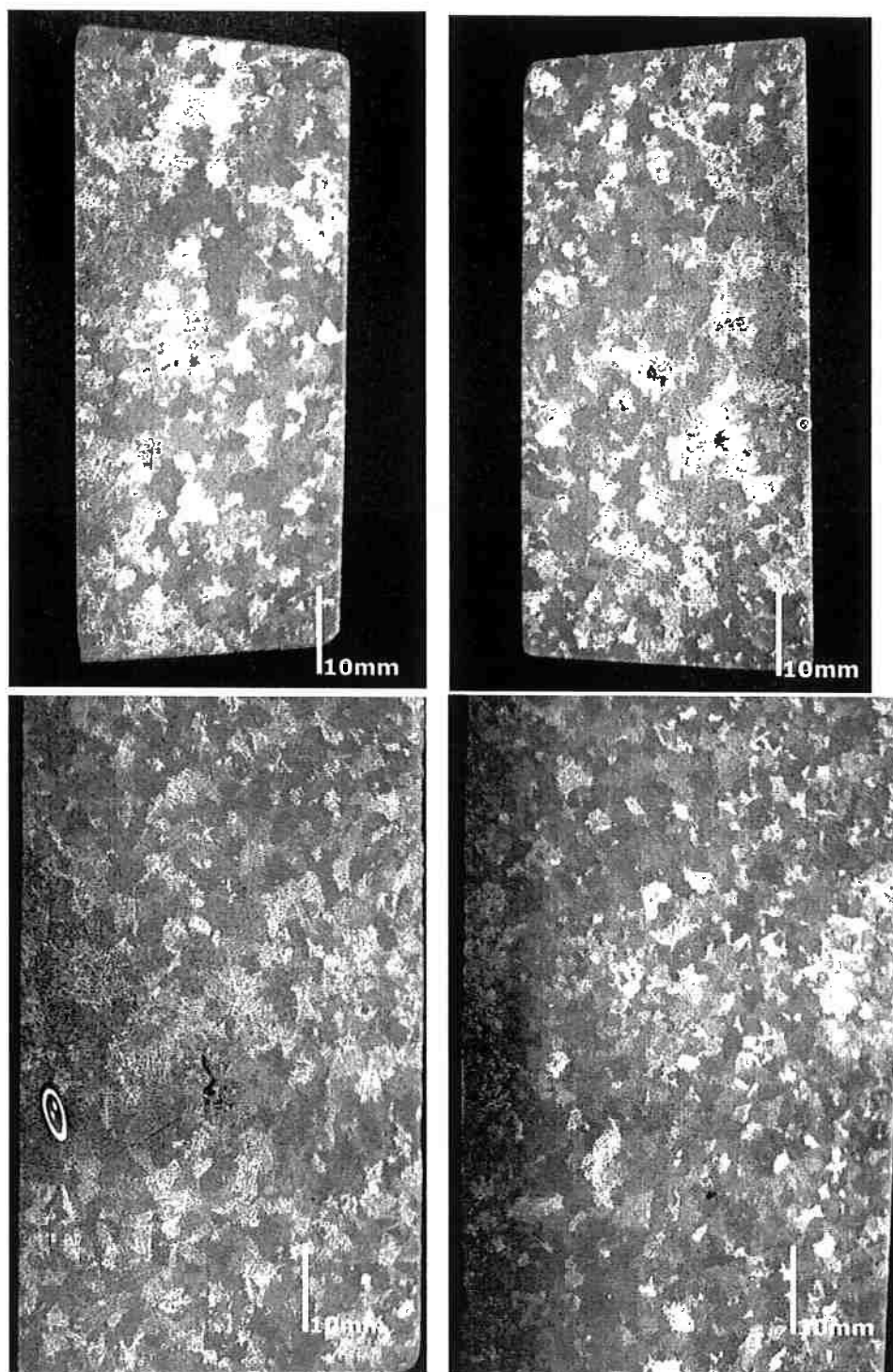


Figura 50: Comparação do Tamanho de Grão das amostras 0, 1, 2 e 3

As figuras 51 e 52 mostram o projeto do sistema de fundição para confecção das plaquetas.

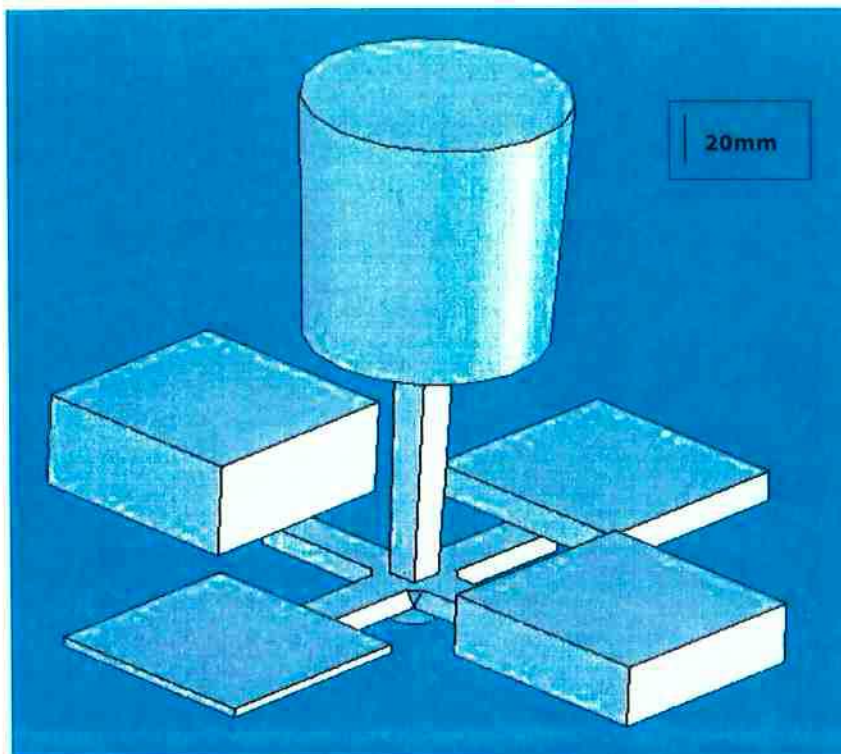


Figura 51: Vista de cima do sistema de fundição

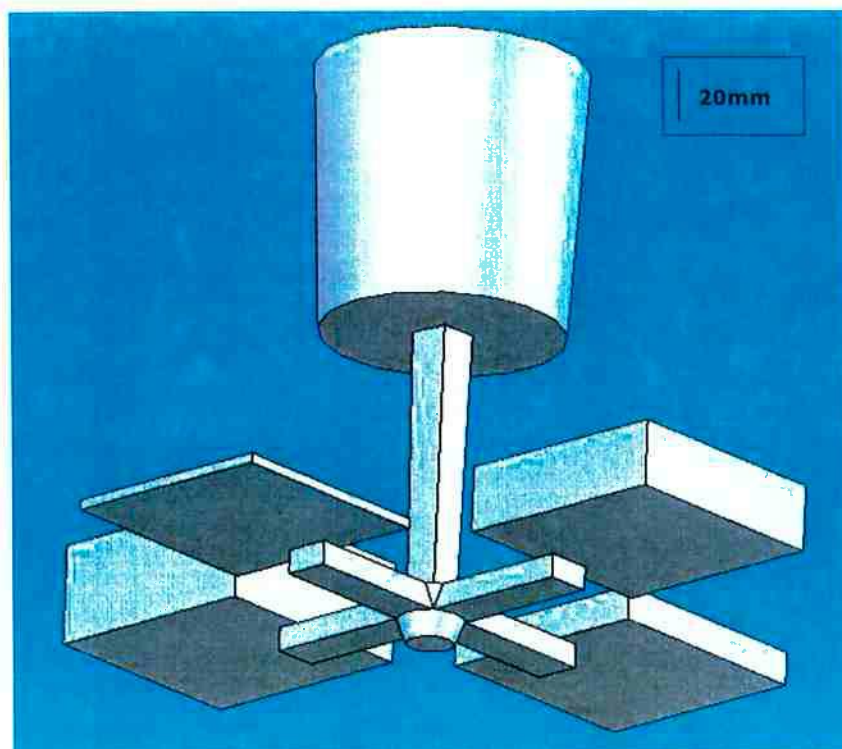


Figura 52: Vista de baixo do sistema de fundição

As Figuras 53, 54 e 55 mostram as fotos da placa usada como modelo.

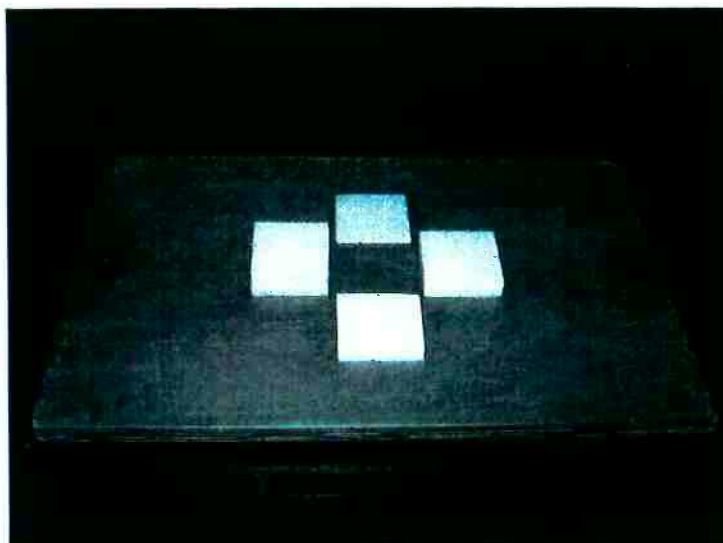


Figura 53: Vista do modelo de isopor



Figura 54: Vista do modelo de isopor e canal de descida

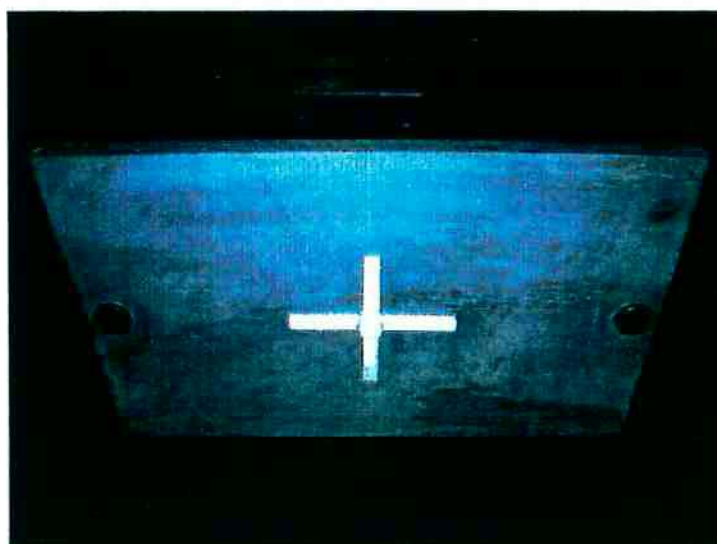


Figura 55: Vista da bacia e do canal de alimentação de isopor

As Figuras 56 e 57 mostram as fotos das plaquetas e do sistema de fundição.

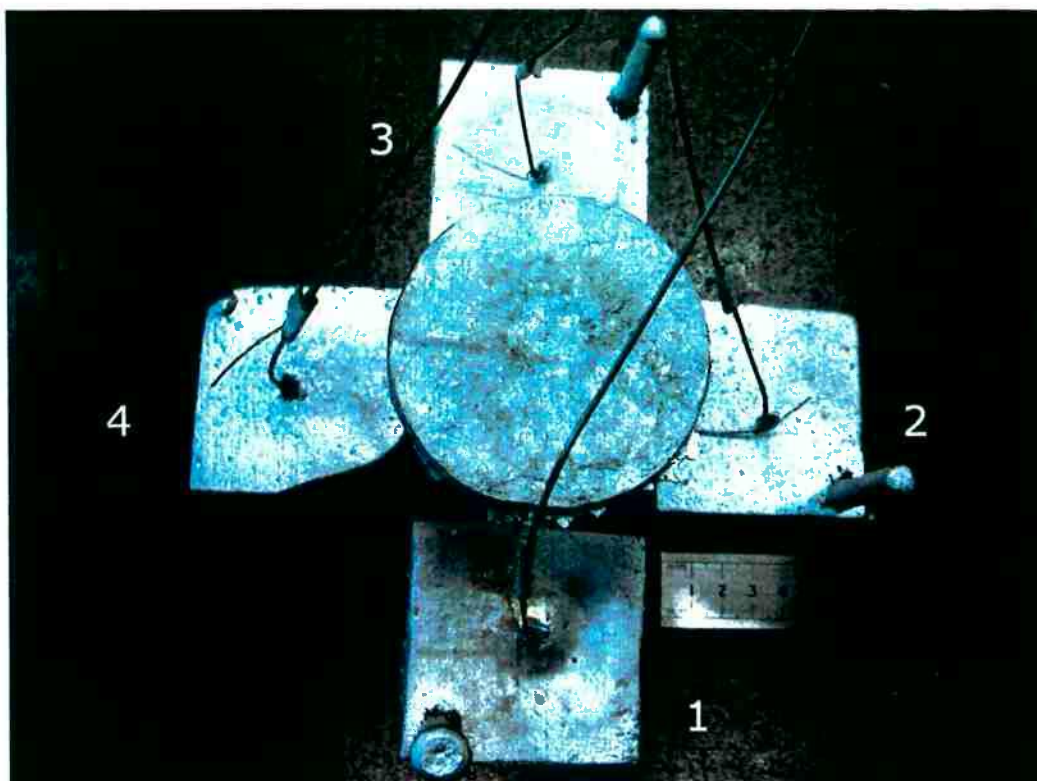


Figura 56: Amostras 1, 2, 3 e 4 termopares conectados

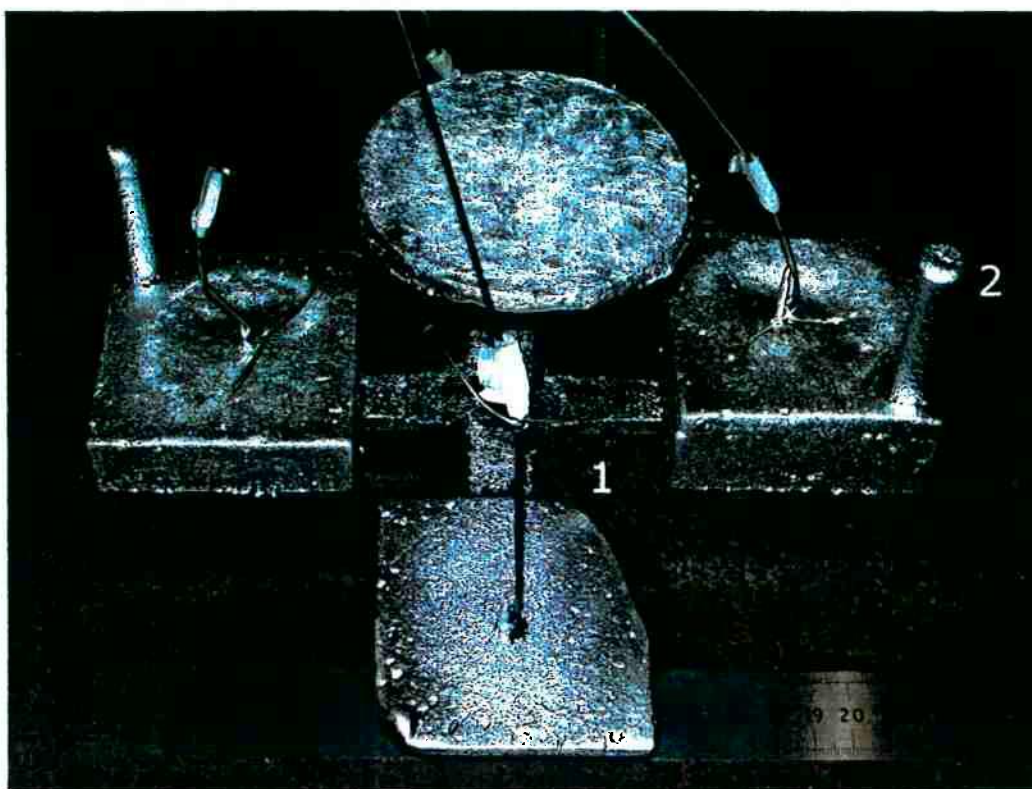


Figura 57: (1) canal de ataque e alimentação, (2) canal p/ saída de ar. Observamos os termopares conectados

6) CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser obtidas a partir dos resultados do presente trabalho:

1. Foi observado que o tamanho de grão diminui com o aumento da taxa de resfriamento nas ligas Al-3%Si e Al-7%Si fundidas em molde de areia;
2. Foi visto que um aumento do teor de silício de 3% (em massa) para 7% causa um aumento no tamanho do grão, negando a máxima de que o tamanho de grão sempre diminui com o aumento do teor de soluto e confirmando alguns resultados da literatura;
3. A utilização de um resfriador de aço resultou em um aumento na taxa de resfriamento de 2,5K/s para 10,4K/s placas de 5mm de espessura;
4. A utilização de placas exotérmicas não alterou significativamente a taxa de resfriamento de placas com 30 mm de espessura.

7) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEELEY, P. R.; Foundry Technology, London Butterworths, p.40-137, 1972
2. CAMPOS Fº, M. P; Solidificação e Fundição de metais e suas ligas, Universidade de São Paulo, v.3, p.31,1972.
3. CHALMERS, B. J. AUST. INST. MET., v.8, p.225,1962.
4. FLINN, A. R.; Fundamentals of Metal Casting, Addison-Wesley Publishing Company, p.11,1963.
5. Stefanescu D. M.; Metals Handbook, v.15 Casting, p.101, 1978.
6. Ohno, Atsumi; Solidificação dos Metais, CBMM, p.25-120,1974.
7. Kondic, V.; Princípios Metalúrgicos de Fundição, Editora Polígono, p.92-115,1973.
8. Winegard, W. C.; Chalmers, B. Supercooling and Dendritic Freezing in Alloys, Transactions of the ASM, v.46, p.1214-1223,1954.
9. Genders, R. J. Inst Metals, v.35, p.256, 1926.
10. Papapetrou, A. Z. Krist., v.A92, p.89, 1935.

11. Jackson, K. A.; Hunt, J. D.; Uhlmann, D. R. and Seward III, T. P. Trans Met. Soc. AIME, v.236, p.149, 1966.
12. Southin, R. T. Trans Met. Soc. AIME, v.239, p.220, 1967.
13. Ohno, A.; Motegi, T. and Doda, H. Trans. ISIJ. P.18, 1971.
14. Flood, S. C.; Hunt, J. D. Columnar and Equiaxed Growth I. Journal of Crystal Growth, v.82, p.543-551, 1987.
15. Gandin, Ch.-A. From Constrained to Unconstrained Growth during directional Solidification, Acta Materialia, v.48, p.2483-2501, 2000.
16. Garcia, A. Solidificação – Fundamentos e Aplicações, Campinas; editora da Unicamp, 2001.
17. Rappaz, M., Int. Mat. Rev.34, p.93-123, 1989.
18. Ohno, A.; and Motegi, T., Principles of Grain Refining of Cast Structures, AFS Cast Metals Research Journal, p.45, 1974.
19. McKay, B. J.; Cizek, P.; Schunacher, P.; and O'Reilly, K. A. Q.; Heterogeneous Nucleation of α -Al in Al-Si Alloys, Light Metals 2000, p.833, 2000.
20. Mondolfo, L. F.; and Barlock, J. G.; Metallurgical Transactions B, volume 6B, p.565, 1975.
21. Spittle, J. A.; and Sadli, S.; Effect of alloy variables on grain refinement of binary aluminum alloys with Al-Ti-B, Materials Science and Technology, vol.11, p.533, 1995.
22. Tarshis, L. A.; Walker, J. L. and Rutter, J. W.; Experiments on the Solidification Structure of alloy Castings, Metallurgical Transactions, vol.2, p.2589, 1971.
23. Johnson, Mats; Influence of Si and Fe on the Grain Refinement of Aluminum, Z. Metallkd. 85, p.781, 1994.
24. Johnson, Mats; and Bäckerud, Lenaart; The Influence of Composition on Equiaxed Crystal Growth Mechanisms and Grain Size in Al Alloys, Z. Metallkd. 87, p.216, 1996.
25. Spittle, J. A.; Delamore, G. W.; Smith, R. W.; The Solidification of Metals, Iron and Steel Institute, p.318, 1968.