

EFEITOS DA ADIÇÃO DO INOCULANTE Al-3%Ti-1%B ÀS LIGAS DO SISTEMA Al-Si

Juan Marcelo Rojas Arango ¹
Marcelo Aquino Martorano ²

Resumo

O refino de grão da estrutura bruta de solidificação, através da adição do inoculante Al-3%Ti-1%B, é estudado nas ligas Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si utilizando as metodologias de análise térmica, metalografia quantitativa e da análise de Fourier. São analisados os efeitos da adição de inoculante nas curvas de resfriamento, no tamanho de grão, na evolução da fração de sólido com o tempo e no calor latente liberado durante a solidificação. Os resultados mostram que, devido à adição do inoculante, as curvas de resfriamento alteram-se significativamente apenas na região de início da solidificação e a evolução da fração de sólido calculada a partir da análise de Fourier parece ocorrer mais lentamente. Para a liga Al-3%Si, nota-se uma diminuição da velocidade de formação do sólido primário do início da solidificação até praticamente a metade da sua fração. O tamanho de grão médio sofre um decréscimo notável com a adição de inoculante, indicando a maior quantidade de grãos presentes durante a solidificação.

Palavras-chave: Refino de grão; Inoculação de alumínio; Análise de Fourier; Análise térmica.

STUDY OF GRAIN REFINING OF Al-Si ALLOYS BY INOCULANTS OF THE Al-Ti-B SYSTEM

Abstract

Grain refinement of the as-cast macrostructure by the addition of the inoculant Al-3%Ti-1%B is examined for Al-3%Si, Al-7%Si, and Al-11%Si alloys using thermal and Fourier analyses as well as quantitative metallography. The effects of inoculant addition on the cooling curves, on the grain size, on the solid fraction evolution with time, and on the latent heat of transformation are investigated. The results show that the cooling curves are changed significantly with the inoculant addition only at the beginning of primary solidification. The evolution of solid fraction with time, however, occurs more slowly with the addition of inoculant. For the Al-3%Si alloy, the time rate of solid formation decreases from the beginning of solidification to a solid fraction of 50%. The average grain size decreases substantially with the addition of the inoculant, suggesting the presence of a larger number of grains during solidification.

Key words: Grain refinement; Aluminum inoculation; Fourier analysis; Thermal analysis.

I INTRODUÇÃO

O refino de grão em ligas de alumínio é um método antigo e comumente usado para se obter estruturas de grãos equiaxiais relativamente refinadas e de tamanhos de grão uniformes por meio da adição deliberada de diferentes tipos de inoculantes. Os sistemas de inoculantes mais usados para essas ligas são: Ti-Al, Al-Ti-C, Al-B e Al-Ti-B. Alguns benefícios associados à prática de refinamento de grão são: aumento de resistência mecânica; acabamento superficial uniforme e reprodutível e redução de tensões residuais internas.⁽¹⁾

As ligas-mãe do sistema Al-Ti-B contêm dois tipos diferentes de partículas. Um primeiro tipo é o diboreto de titânio (TiB₂), que é um material cerâmico muito estável e inerte,⁽²⁾ presente na forma de partículas com tamanhos na faixa de 1 a 2 μm e uma estrutura cristalina hexagonal que não se dissolve no alumínio líquido.⁽³⁾ O segundo tipo de partícula é o alumineto de titânio (TiAl₃), com tamanhos na faixa de 30 μm a 50 μm, que se dissolve significativamente em poucos segundos no alumínio fundido.⁽⁴⁾ Deste modo, um grande número de partículas de TiB₂ está disperso no metal fundido para funcionarem como centros ativos

¹Mestre em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: marcelor28@gmail.com

²Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-900, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: martoran@usp.br

de nucleação durante a solidificação. Este mecanismo é conhecido como nucleação heterogênea.⁽⁵⁾

Durante a nucleação e crescimento dos primeiros núcleos de sólido, é liberado o calor latente da transformação líquido-sólido. A taxa de liberação com o tempo depende do tipo e da quantidade de cristais em formação. A taxa de calor liberado pode ser suficientemente alta para deter o resfriamento do metal, diminuindo a sua taxa de resfriamento e causando a recalescência.⁽⁶⁾

Esses eventos energéticos associados à solidificação podem ser analisados a partir de curvas de resfriamento medidas no interior do metal. Essa técnica, conhecida como *análise térmica*, utiliza conceitos matemáticos como as derivadas ou inflexões nas curvas de resfriamento para interpretar os diferentes fenômenos que ocorrem durante a solidificação.⁽⁷⁾ A Figura 1 apresenta uma curva de resfriamento para uma liga Al-3%Si e a sua primeira derivada com as diferentes regiões onde acontecem os eventos:

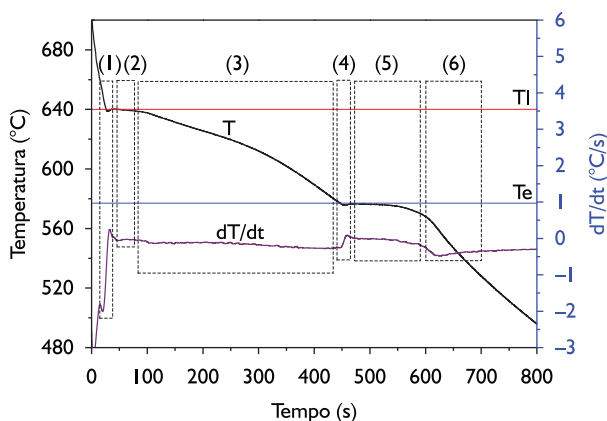


Figura 1. Curva de resfriamento típica e sua derivada (dT/dt) para uma liga Al-3%Si medida no centro de um lingote cilíndrico de 50 mm de diâmetro. A temperatura *liquidus* (T_l) e a da reação eutética (T_e) estão indicadas.

- Região (1) - Nucleação e livre crescimento dos grãos de alumínio;
- Região (2) - Desenvolvimento e crescimento da rede dendrítica da parede do lingote em direção ao seu centro;
- Região (3) - Espessamento dos braços das dendritas primárias;
- Região (4) - Nucleação do silício indicando o início da solidificação do eutético;
- Região (5) - Continuação do crescimento do silício e também do alumínio contido no eutético;
- Região (6) - Término da solidificação.

Charbonnier⁽⁸⁾ propõe a utilização de dois parâmetros extraídos das curvas de resfriamento para estimar o tamanho de grão. O primeiro parâmetro é um super-resfriamento aparente, definido como a diferença entre as temperaturas mínima e máxima durante a recalescência.

O segundo parâmetro é o período de super-resfriamento, ou seja, o tempo que separa as temperaturas mínima e máxima.

Uma metodologia para o cálculo da evolução da fração de sólido (f_s) com o tempo é sugerida por Fras et al.⁽⁹⁾ Nesta metodologia, conhecida como análise térmica de Fourier, considera-se que a transferência de calor no metal ocorre apenas por condução. Neste caso, a Equação 1, que rege a transferência de calor no interior do metal é dada por:

$$\overline{\rho C_p} \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T + \rho L_f \frac{\partial f_s}{\partial t} \quad (1)$$

onde t é o tempo, T é a temperatura, k é a condutividade térmica, $\overline{\rho C_p}$ é o calor específico volumétrico, ρ é a massa específica e L_f é o calor latente de fusão.

Rearranjando a Equação 2, tem-se:

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

onde $\alpha = \frac{k}{\overline{\rho C_p}}$ é a difusividade térmica e $Z_f = \alpha \nabla^2 T$

indica a chamada linha base ou curva zero da análise de Fourier, que representa o valor de uma taxa de resfriamento hipotética, $\frac{\partial T}{\partial t}$, caso a solidificação não ocorresse,

ou seja, sem liberação de calor latente durante o processo de transformação.

Para uma geometria cilíndrica e considerando transferência de calor apenas na direção radial, este termo pode ser estimado pela Equação 3:

$$Z_f = \alpha (\nabla^2 T) = \alpha \frac{4(T_2 - T_1)}{(R_2^2 - R_1^2)} \quad (3)$$

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

A partir da diferença entre a curva da taxa de resfriamento real e a curva zero, é possível determinar a fração de sólido em cada instante de tempo t pela Equação 4 e o calor latente pode ser calculado pela Equação 5:

$$f_s = \frac{\int_0^t \overline{\rho C_p} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right) - Z_f \right] dt}{\int_{t_s}^{t_f} \overline{\rho C_p} \left[\left(\frac{dT}{dt} \right) - Z_f \right] dt} \quad (4)$$

$$L_f = \int_{t_s}^{t_f} \frac{\overline{\rho C_p}}{\rho} \left(\frac{\partial T}{\partial t} - Z_f \right) dt \quad (5)$$

Os tempos de início (t_s) e final (t_f) de solidificação podem ser obtidos visualmente na curva da taxa de resfriamento. O tempo t_s ocorre em um ponto de inflexão na

curva, causada pela liberação de calor latente, e t_f coincide com um ponto de mínimo nesta mesma curva.⁽¹⁰⁾ O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da adição do inoculante Al-3%Ti-1%B na solidificação das ligas Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si. Pretende-se determinar o efeito nas curvas de resfriamento e na evolução da fração de sólido com o tempo, calculados a partir destas curvas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Lingotes de composição nominal Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si (todas em %massa) foram produzidos através da fusão e solidificação de cargas compostas de alumínio comercialmente puro (99,97%Al) e silício grau metalúrgico (99,6%Si). Os lingotes produzidos foram refundidos em um cadinho de grafita posicionado no interior de um forno elétrico a resistências do tipo mufla. O metal líquido foi mantido a uma temperatura de aproximadamente 740°C antes do vazamento.

O vazamento foi realizado em um sistema de solidificação composto basicamente por um molde de cavidade cilíndrica e por um sistema de aquisição de dados utilizado para o registro das curvas de resfriamento (Figura 2) a uma taxa de 10 Hz. O molde foi confeccionado em areia aglomerada com resina fenólica-éster apresentando uma cavidade cilíndrica de 250 mm de comprimento e 50 mm de diâmetro. Três termopares do tipo K com isolamento mineral e protegidos com bainha metálica de 1,5 mm de diâmetro foram inseridos na cavidade do molde para diferentes distâncias radiais em relação ao eixo da cavidade.

Foram realizados dois experimentos para cada liga: um sem adição e outro com adição de Al-3%Ti-1%B, resultando em um teor total de 0,051%Ti, totalizando seis ensaios. Os termopares foram calibrados na faixa

de solidificação para melhorar a precisão de medida e as curvas de resfriamento foram suavizadas para eliminar o ruído.⁽¹¹⁾ A partir destes dados foi gerada, a curva de taxa de resfriamento dT/dt e analisadas as suas características. Posteriormente, procedeu-se à análise das curvas de resfriamento, determinando-se os tempos de início e final da solidificação e o super-resfriamento aparente como já descrito no item anterior.

A análise de Fourier proposta por Fras et al.⁽⁹⁾ foi empregada no presente trabalho para se calcular a evolução da fração de sólido com o tempo a partir da Equação 4 e o calor latente de fusão utilizando-se a Equação 5. Para o cálculo de Z_p definido pela Equação 3, utiliza-se a seguinte aproximação, conforme demonstra a Equação 6:

$$\nabla^2 T = \frac{4(T_p - T_c)}{(R_p^2 - R_c^2)} \quad (6)$$

onde o sub-índice p refere-se ao termopar localizado mais próximo à parede e o sub-índice c refere-se ao termopar mais próximo do centro do lingote; R corresponde à coordenada radial de cada um desses termopares, considerando-se o referencial fixo no eixo da cavidade cilíndrica.

As propriedades $\bar{\rho}C_p$ e α dependem da fração de sólido e líquido e são calculadas com o auxílio das Equações 7 e 8:

$$\bar{\rho}C_p = \rho_s C_{ps} f_s + \rho_l C_{pl} (1 - f_s) \quad (7)$$

$$\alpha = \alpha_s f_s + \alpha_l (1 - f_s) \quad (8)$$

onde ρ_s e ρ_l são as massas específicas; α_s e α_l as difusividades térmicas; C_{ps} e C_{pl} os calores específicos, sendo que os sub-índices s e l referem-se às fases sólida e líquida, respectivamente. As propriedades utilizadas são apresentadas na Tabela I. O cálculo da fração de sólido, f_s , em um

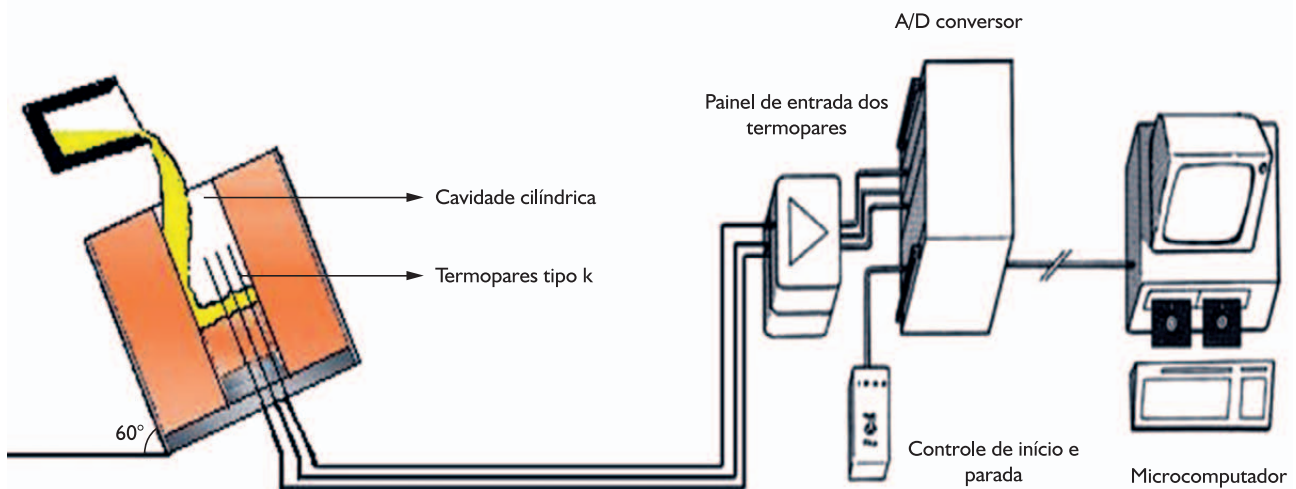


Figura 2. Desenho esquemático do arranjo experimental mostrando o molde com cavidade cilíndrica, apresentando no seu interior termopares conectados a um sistema de aquisição de dados computadorizado.

Tabela 1. Propriedades termofísicas adotadas para as ligas Al-3%Si, Al-7%Si, Al-11%Si: T_l é a temperatura *liquidus* e T_e é a temperatura do eutético⁽¹⁴⁾

Propriedade	Valor		
k_l (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0,0313T + 50		
k_s (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	-0,0004T ² +0,228T+155,8		
L_f (J.m ⁻³)	9,5 × 10 ⁸		
C_{pl} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	-0,128T + 1170		
C_{ps} (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	0,378T + 955,5		
	Al3%Si	Al7%Si	Al11%Si
T_l (°C)	640	618	590
T_e (°C)	577	577	577
	Alumínio CP		
ρ_l (kg.m ⁻³)	2370		
ρ_s (kg.m ⁻³)	2535		

dado instante t é realizado por meio de uma integração numérica (método de Simpson) da Equação 4. Para essa integração numérica, deve-se conhecer o valor de $\overline{\rho C_p}$ em todo o intervalo de integração. Os valores de ρC_p em todo intervalo de 0 a t são calculados pela Equação 7 utilizando os valores de f_s neste mesmo intervalo, ou seja, a evolução de f_s entre 0 e t . Entretanto, esta evolução é exatamente o que se deseja calcular pela Equação 4. Desta forma, realizaram-se diversas iterações, onde o perfil $f_s = f_s(t)$, calculado pela Equação 4 era utilizado para calcular $\overline{\rho C_p}$ por meio da Equação 7, obtendo-se novamente $f_s = f_s(t)$, até que as alterações neste perfil fossem desprezíveis. Normalmente eram necessárias não mais do que quatro iterações.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os teores de silício obtidos nas análises químicas por espectroscopia de emissão óptica de uma fatia retirada na posição da metade do comprimento de cada lingote, cada um obtido em um experimento diferente. As análises indicam que, durante a fabricação das ligas de composição nominal Al-3%Si,

Tabela 2. Fração volumétrica de eutético medida (Vv) com intervalo de confiança de 95% comparada às frações calculadas pela análise térmica de Fourier (Vv-F), pelo modelo de Scheil (Vv-S) e pela regra da alavanca (Vv-RA). Também estão indicados os teores de silício medidos por espectroscopia de emissão óptica (EEO)

Ensaio	3%Si	3%Si (Inoc)	7%Si	7%Si (Inoc)	11%Si	11%Si (Inoc)
Vv (%)	16 ± 2	13 ± 2	42 ± 6	41 ± 5	94 ± 5	82 ± 4
Vv-F (%)	15	15	50	52	85	90
Vv-S (%)	17	15	54	59	94	95
Vv-RA (%)	10	7	53	58	94	95
%Si (EEO)	2,7	2,4	7,4	8,0	11,9	12,1

houve uma perda de silício, enquanto nos outros ensaios ocorreu um aumento nesse teor. Nas ligas de composição nominal 3%Si e 11%Si, a diferença entre os teores de silício para as duas ligas (sem e com adição de inoculante) foi de aproximadamente 0,3%, mas na liga com 7%Si, esta diferença chegou a 0,6%Si.

A Figura 3 apresenta as curvas de resfriamento obtidas para todos os ensaios, mostrando um comportamento típico esperado para o sistema binário Al-Si, na região hipoeutética. Para a liga Al-3%Si (Figura 3a), observam-se duas recalaescências: a primeira na temperatura *liquidus* (640°C), resultante da nucleação e crescimento da fase de Al- α , e a segunda, na temperatura do eutético (577°C), resultante da reação eutética. De maneira similar para a liga com inoculante (Figura 3b), pode-se também notar duas recalaescências: a primeira em 642°C e a segunda na temperatura de 577°C. A diferença de 2°C entre a primeira recalaescência das duas curvas pode indicar uma possível variação da composição da liga ou simplesmente um erro experimental inerente ao termopar tipo K. Se esta variação fosse resultante apenas de alterações no teor de silício, ela corresponderia a uma variação de composição de 3% para 2,8% de Si de acordo com o diagrama de fases.

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

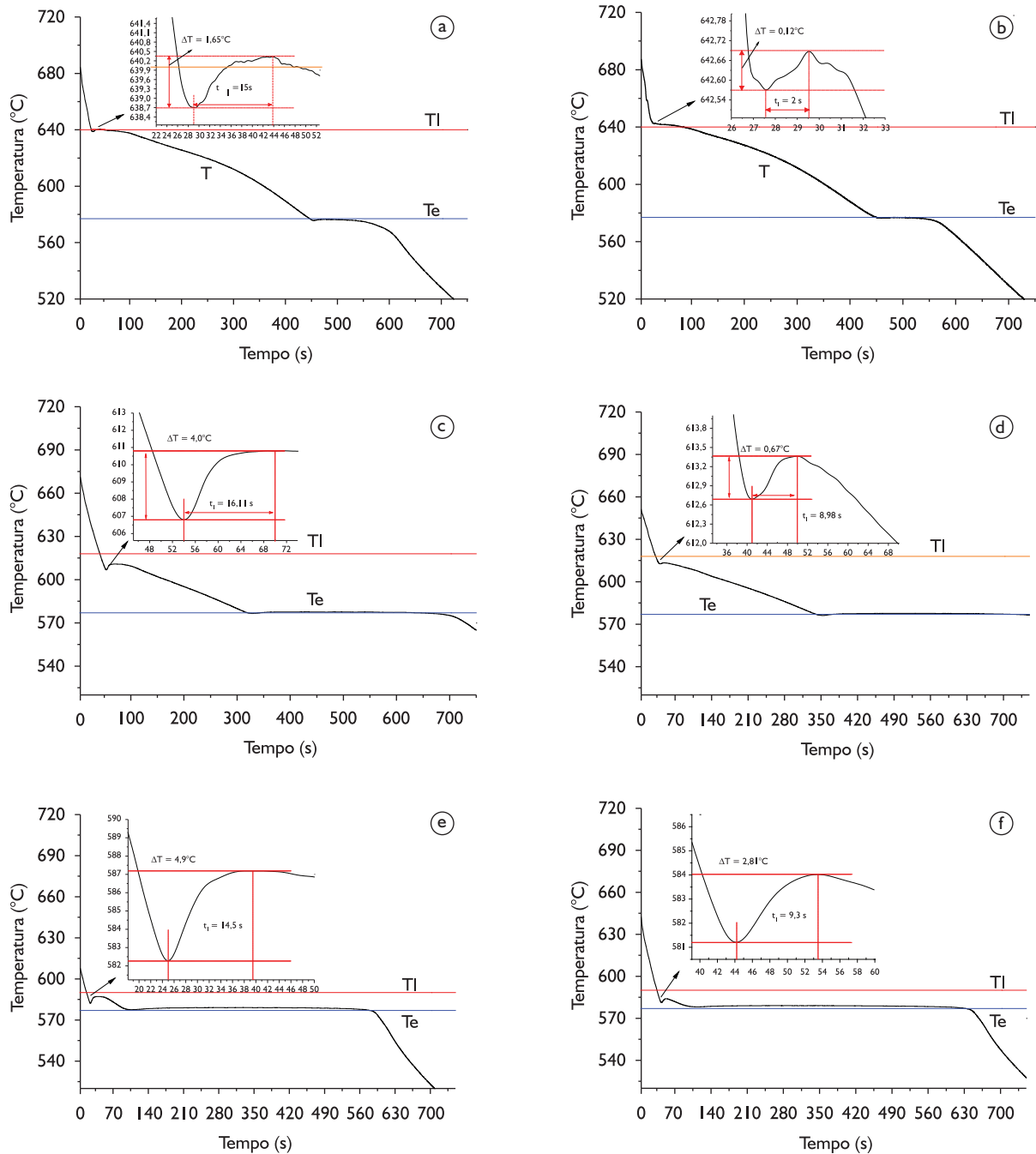


Figura 3. Curvas de resfriamento da liga: a) Al-3%Si sem inoculante; b) Al-3%Si com inoculante; c) Al-7%Si sem inoculante; d) Al-7%Si com inoculante; e) Al-11%Si sem inoculante; e f) Al-11%Si com inoculante. Os inserts mostram o super-resfriamento aparente e o período de super-resfriamento referente a cada caso.

Para a liga Al-11%Si sem inoculante (Figura 3e), observa-se a primeira recaescência na temperatura *liquidus* (587°C), resultante da nucleação e crescimento da fase Al- α , e a segunda, na temperatura do eutético (579°C), resultante da reação eutética. A temperatura da primeira recaescência diminui para 584°C, o que pode ser explicado pela variação no teor de silício de 11,9% para 12,1%.

O super-resfriamento aparente (ΔT) e o período deste super-resfriamento (t_1) estão apresentados nos

insertos das Figuras 3 para todos os casos. Observa-se que o inoculante reduz o ΔT para os três teores de silício examinados, ou seja, reduziu: de 1,7°C para 0,1°C na liga Al-3%Si, de 4°C para 0,7°C na liga Al-7%Si e de 4,9°C para 2,81°C na liga Al-11%Si. Observando apenas as ligas sem adição de inoculante, nota-se um aumento no valor de ΔT conforme o teor de silício aumenta. Este comportamento também é observado por Emadi e Whiting⁽¹²⁾ em ligas Al-Si binárias. Estas alterações estão diretamente

relacionadas às modificações na quantidade de grãos que nuclearam e cresceram, liberando calor latente diferentemente.

Os tempos de início de solidificação podem ser determinados a partir do momento em que a curva de dT/dt apresenta um aumento abrupto,⁽⁷⁾ como mostra a Figura 4b. Quando dT/dt aumentou, a taxa de resfriamento decresceu, ou seja, há surgimento de uma nova fase que libera calor latente, diminuindo o decréscimo de temperatura para um mesmo fluxo de calor de extração. Entretanto, aplicando este método à curva de resfriamento obtida pelo termopar no centro do lingote para a liga Al-3%Si, a temperatura de início foi de aproximadamente 648°C para os casos sem e com a adição de inoculante. Parece existir uma inconsistência, pois a temperatura *liquidus* da liga é de 640°C. Desta forma, nas condições experimentais dos ensaios realizados, o critério proposto por Barlow e Stefanescu⁽⁷⁾ parece não funcionar corretamente. Quando esse método é aplicado à curva obtida pelo termopar mais próximo à parede do lingote, este valor diminui para 645°C, tornando-se mais próximo do valor teórico. Desta forma, para todos os ensaios foi utilizada a curva de taxa de resfriamento registrada pelo termopar próximo à parede, para determinar a temperatura de início da solidificação

O final da solidificação também pode ser identificado através de um vale na curva de dT/dt , como mostra a Figura 4c. Este vale ocorre a uma temperatura de aproximadamente 561°C, abaixo da temperatura do eutético indicada no diagrama de fases (577°C). Esta diferença pode ser explicada pela necessidade da existência de um super-resfriamento para o crescimento da estrutura eutética. Este super-resfriamento de ~16°C é maior do que os super-resfriamentos necessários para o crescimento da fase primária, que são da ordem de 5°C.

A fração de sólido em função do tempo é calculada a partir das Equações 3 e 4, utilizando as propriedades apresentadas na Tabela 1. A evolução da fração de sólido

para cada amostra está representada em função do tempo (sobreposta às curvas de resfriamento) e em função da temperatura na Figura 5. Nota-se que, na escala de temperatura examinada, as curvas de resfriamento são praticamente idênticas para os ensaios com e sem a adição de inoculantes, indicando que as condições de extração de calor foram bem controladas e mantidas aproximadamente constantes nos dois casos. Entretanto, as curvas de evolução de fração de sólido apresentam diferenças significativas. Estas diferenças estão relacionadas com pequenas diferenças entre as curvas de resfriamento, que afetam a curva dT/dt , de onde a fração de sólido foi calculada.

No ensaio onde não se adicionou inoculante para a liga Al-3%Si (Figura 5a), a fração de sólido aumenta rapidamente no início da solidificação e decresce posteriormente, até o início da solidificação eutética. Nota-se que, na temperatura da reação eutética (Figura 5b), a fração de sólido aumenta abruptamente e, nesta temperatura, a fração de líquido, que deve se transformar em eutético, é aproximadamente 15% para os casos com e sem inoculante. Como apresentado na Tabela 2, esta fração está muito próxima de 16%, que é a fração medida utilizando-se o método da rede de pontos. Este método foi utilizado para medir a fração volumétrica de cristais de silício, que posteriormente foi convertida em fração volumétrica de eutético utilizando a regra da alavanca e o diagrama de fases Al-Si. A medida da fração volumétrica de cristais de silício foi conduzida através de um reticulado bidimensional de 100 pontos sobreposto à microestrutura, seguindo as recomendações da norma ASTM E562-08.⁽¹³⁾ Nota-se também que esta fração está muito próxima daquela calculada pelo modelo de Scheil (17%), onde se considera desprezível a difusão de soluto no sólido. Como esperado, a fração fornecida pela regra da alavanca, por sua vez, é muito menor do que a fração de Scheil. Um comportamento semelhante é observado para os ensaios da liga nominal Al-7%Si com e sem adição de inoculante (Figura 5c,d). Neste caso, a fração de líquido no momento da reação eutética é maior do que nos casos Al-3%Si, como era esperado. Note que

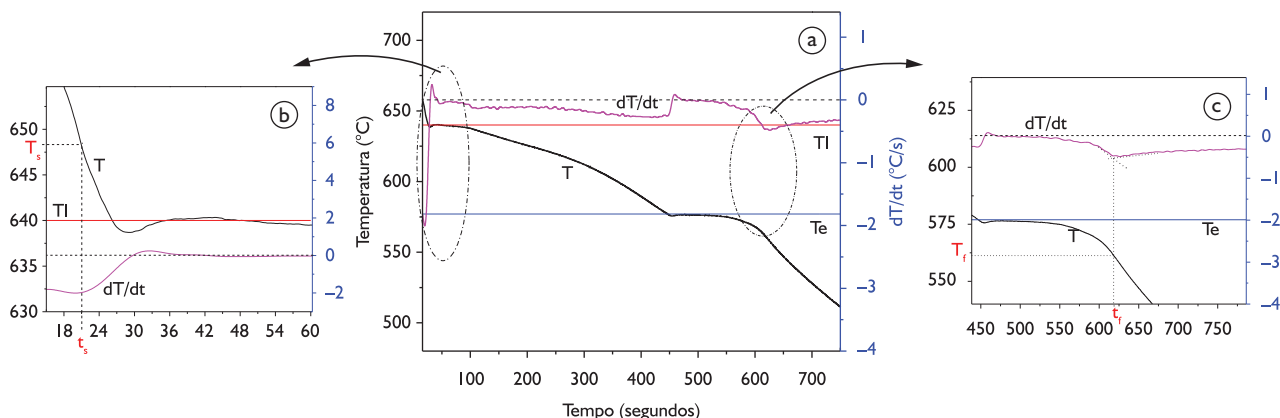


Figura 4. a) Curvas de resfriamento (T) e de taxa de resfriamento (dT/dt) da liga Al-3%Si sem inoculante; b) Aumento do trecho inicial das curvas mostrando a determinação do tempo do início da solidificação ($t_s=21$ s e $T_s=648,44^\circ\text{C}$); c) Aumento do trecho final das curvas mostrando a determinação do tempo final da solidificação ($t_f=618$ e $T_f=561,46^\circ\text{C}$).

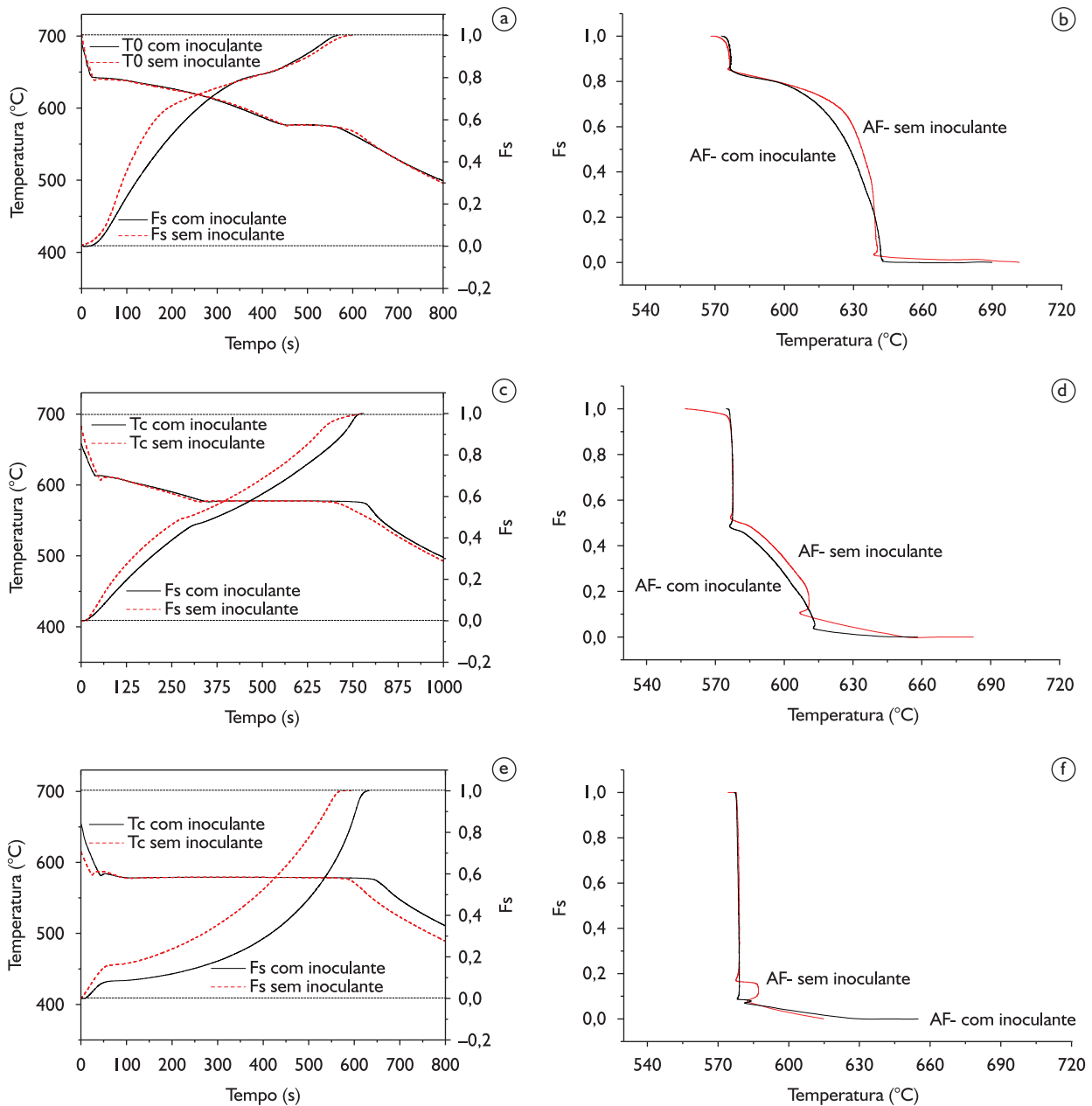


Figura 5. À esquerda estão as curvas de resfriamento e fração de sólido sem e com a adição de inoculante (0,05%Ti) e à direita estão a fração de sólido em função da temperatura: a, b) Al-3%Si; c, d) Al-7%Si; e, f) Al-11%Si.

a quantidade de eutético prevista pela análise de Fourier é aproximadamente 50%, sendo maior do que a medida experimentalmente, porém menor do que a fração de Scheil (Tabela 2).

A evolução da fração de sólido para os ensaios da liga nominal Al-11%Si mostra que praticamente todo o sólido forma-se durante a reação eutética (Figura 5e,f). A fração de líquido no momento da reação eutética indica a quantidade de eutético que pode se formar. Neste caso, obteve-se uma fração de eutético de 85% para o caso sem inoculante e 90% para o caso com inoculante. Estas frações estão abaixo do valor fornecido pelo modelo de

Scheil (Tabela 2), porém abaixo do valor medido para o ensaio sem inoculante e acima do valor medido para o ensaio com inoculante.

As macroestruturas de grãos das amostras estão apresentadas na Figura 6 e mostra que realmente ocorre uma significativa redução do tamanho de grão médio com a adição do inoculante. O tamanho de grão médio foi medido utilizando o método do intercepto circular a partir da norma ASTM E112-73.⁽¹⁵⁾ A redução do tamanho de grão é de 90%, para o caso do Al-3%Si, e de aproximadamente 60%, para os casos Al-7%Si e Al-11%Si.

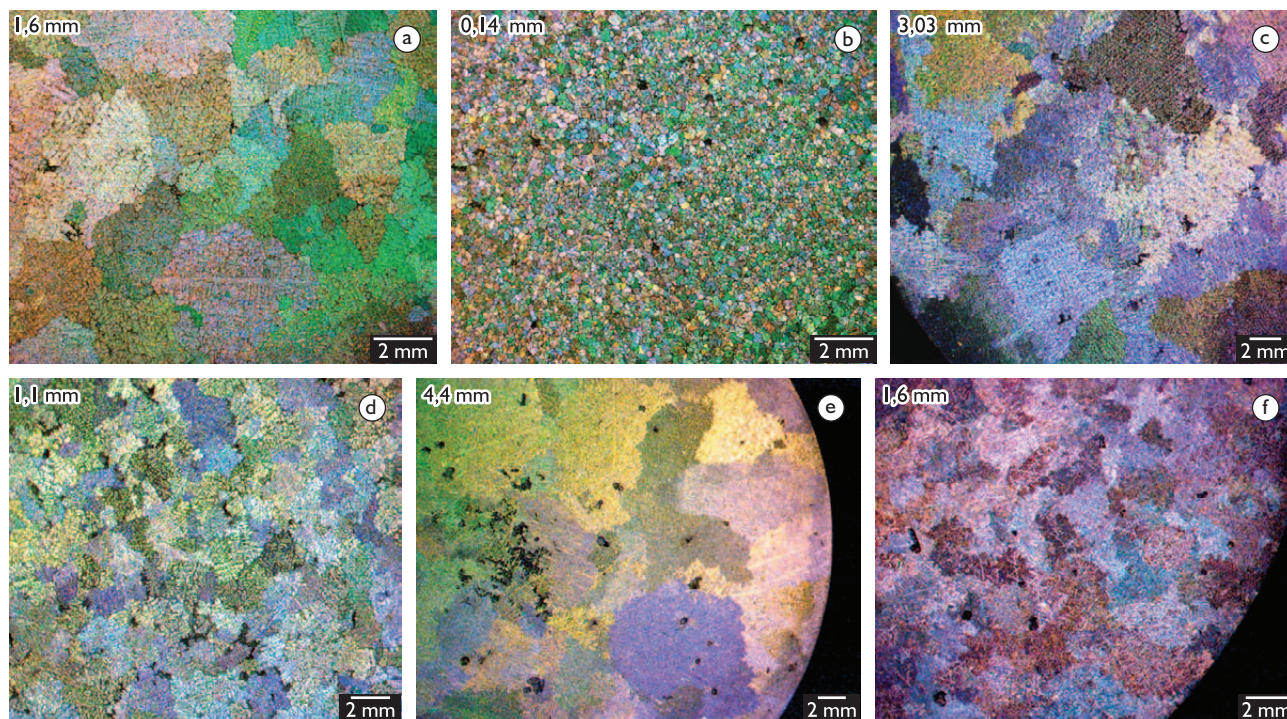


Figura 6. Imagens da seção transversal das amostras da liga Al-3%Si: a) sem inoculante; e b) com inoculante, da liga Al-7%Si; c) sem inoculante; e d) com inoculante e da liga Al-11%Si; e) sem inoculante; e f) com inoculante. 0,05%Ti. Ataque Keller concentrado.⁽¹⁶⁾

A diminuição de tamanho de grão em ligas de alumínio após adição de ligas do sistema Al-Ti-B já foi observado em outros trabalhos⁽³⁾ e resulta de um aumento da taxa de nucleação heterogênea, que ocorre sobre partículas de TiB_2 presentes originalmente nessas ligas. Estes resultados mostram ainda uma perda de eficiência de inoculação com o aumento do teor de silício, pois a diminuição de tamanho de grão com a adição de inoculante é menos eficiente para as ligas com maior teor de silício. Este efeito é reportado na literatura para ligas Al-Si com teores acima de 3%Si como um “envenenamento” do inoculante pelo silício.⁽¹⁷⁾ Apesar de existirem diferentes teorias que tentam explicar o envenenamento, parece haver um consenso de que ocorre a formação, sobre as partículas inoculantes de TiB_2 , uma camada de uma fase que não é um substrato eficiente para nucleação de Al- α , por exemplo, Ti_5Si_3 .⁽¹⁸⁾ Este efeito, portanto, reduz a taxa de nucleação heterogênea sobre estas partículas, resultando em uma menor quantidade de grãos e um conseqüente menor tamanho de grão.

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados podem ser formuladas as seguintes conclusões:

O critério proposto por Barlow e Stefanescu⁽⁷⁾ aplicado ao termopar localizado no centro do lingote para identificar a temperatura de início de solidificação indica

valores não compatíveis com a temperatura *liquidus* do diagrama de equilíbrio de fases;

A menos na região de início de solidificação, onde ocorre a recalescência, a adição de inoculante não altera significativamente as curvas de resfriamento, mas resulta em uma mudança notável na evolução da fração de sólido em função do tempo, calculada a partir da análise térmica de Fourier;

A evolução da fração de sólido, calculada pela técnica de análise térmica de Fourier mostra, para todas as ligas examinadas, um maior aumento de fração de sólido com o tempo no início da solidificação primária e na solidificação do eutético;

A adição de 0,05% Ti na forma da liga-mãe Al-3%Ti-1%B resulta em uma redução significativa na diferença entre as temperaturas máxima e mínima da recalescência e no seu tempo de duração, ambos observados nas curvas de resfriamento;

A adição de 0,05% Ti na forma da liga-mãe Al-3%Ti-1%B resulta em uma diminuição de tamanho de grão de aproximadamente 90%, para a liga Al-3%Si, e de 63%, para as ligas Al-7%Si e Al-11%Si.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, à Fapesp (03/08567-7) e ao CNPq (475451/04-0).

REFERÊNCIAS

- 1 MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. Simple model for grain refinement during solidification. *Acta Metallurgica*, v. 23, n. 2, p. 229-237, Feb. 1975. [http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90188-1](http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(75)90188-1)
- 2 YANG, B.; WANG, Y. Q.; ZHOU, B. L. The mechanism of formation of TiB₂ particulates prepared by in situ reaction in molten aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 29, n. 3, p. 635-40, 1998. <http://dx.doi.org/10.1007/s11663-998-0098-7>
- 3 QUESTED, T. E.; GREER, A. L. Grain refinement of Al alloys: Mechanisms determining as-cast grain size in directional solidification. *Acta Materialia*, v. 53, n. 17, p. 4643-53, Oct. 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.06.018>
- 4 GUZOWSKI, M. M.; SIGWORTH, G. K.; SENTNER, D. A. The role of boron in the grain-refinement of aluminum with titanium. *Metallurgical Transactions A*, v. 18, p. 603-19, Apr. 1987. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02649476>
- 5 PEREPEZKO, J. H. Nucleation kinetics. In: ASM Handbook. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1998. V. 15: Casting, p. 101.
- 6 SPARKMAN, D.; KEARNEY, A. Breakthrough in aluminium alloy thermal analysis technology for process control. *AFS Transactions*, v. 102, p. 455-60, 1994.
- 7 BARLOW, J. O.; STEFANESCU, D. M. Computer-aided cooling curve analysis revised. *AFS Transactions*, v. 105, p. 349-54, 1997.
- 8 CHARBONNIER, J. Microprocessor assisted thermal analysis of aluminum alloy structures. *AFS Transactions*, v. 92, p. 907-22, 1984.
- 9 FRAS, E. et al. A new concept in thermal analysis of casting. *AFS Transactions*, v. 101, p. 505-11, 1993.
- 10 BACKERUD, L.; KRÓL, E.; TAMMINEN, J. *Solidification characteristics of aluminum alloys*. Oslo: SkanAluminium, 1986.
- 11 JOAQUIM, M. B.; SARTORI, J. C. *Análise de Fourier*. São Carlos: EDUSP, 2003.
- 12 EMADI, D.; WHITING, L., A. Determination of solidification characteristic of Al-Si alloys by thermal analysis. *AFS Transactions*, v. 110, p. 285-96, 2004.
- 13 ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E562-08*. Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count. Metals Park, OH, 2004.
- 14 GANDIN, C. A. From constrained to unconstrained growth during directional solidification. *Acta Materialia*, v. 48, n. 10, p. 2483-501, June 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00070-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00070-7)
- 15 ASTM INTERNATIONAL. *ASTM E112-96* - Standard test methods for determining average grain size. Metals Park, OH, 2004.
- 16 TRONCHE, A.; GLORIA, D.; GRUZLESKI, J. E. A general grain size determination technique for Al-Si casting alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, v. 11, n. 4, p. 211-8, 1999.
- 17 SPITTLE, J. A. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, v. 19, n. 4, p. 210-2, Sep. 2006. <http://dx.doi.org/10.1179/136404606225023444>
- 18 QIU, D. et al. A mechanism for the poisoning effect of silicon on the grain refinement of Al-Si alloys. *Acta Materialia*, v. 55, n. 4, p. 1447-56, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.09.046>

Recebido em: 14/10/2011

Aceito em: 13/02/2012