

# ESTUDO DE REFINO DE GRÃO DAS LIGAS Al-Si ATRAVÉS DE INOCULANTES DO SISTEMA Al-Ti-B<sup>1</sup>

Juan Marcelo Rojas Arango<sup>2</sup>  
Marcelo Aquino Martorano<sup>3</sup>

## Resumo

O refino de grão da estrutura bruta de solidificação com a adição de um inoculante do sistema Al-Ti-B foi estudado nas ligas Al-3%Si, Al-7%Si e Al-11%Si usando as metodologias de análise térmica, metalografia quantitativa e da análise de Fourier. 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 são analisados. Os resultados mostram que as curvas de resfriamento se alteram significativamente apenas na região de início da solidificação devido à adição de inoculante. Porém, a evolução da fração de sólido calculada a partir da análise de Fourier parece ser lenta com a adição de inoculante. Este comportamento indica uma diminuição da velocidade de formação do sólido primário do início da solidificação para liga Al-3%Si até praticamente a metade da fração total de sólido primário. O tamanho de grão mostra um decréscimo notável com a adição de inoculante, confirmando 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 an inoculant from the Al-Ti-B system was examined for Al-3%Si, Al-7%Si and Al-11%Si alloys. The thermal and Fourier analysis were used to study the cooling curves measured during solidification. The effects of inoculant addition on the cooling curves, on the grain size, on the solid fraction evolution, and on the latent heat of transformation were investigated. The results show that the cooling curves are not changed significantly with the inoculant addition. However, the time evolution of the solid fraction calculated with the Fourier analysis shows a remarkable change, indicating that the time rate formation of solid increases with inoculant addition. The measured grain size in the sample with inoculant was smaller than that in the sample without inoculation, confirming the larger number of grains during solidification.

**Keywords:** Grain refinement; Aluminum inoculation; Fourier analysis; Thermal analysis.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Mestre do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-900.

<sup>3</sup> Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-900

## 1 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 deliberada adição de diferentes tipos de inoculantes. Os sistemas de inoculantes mais usados em ligas de alumínio são: Ti-Al, Al-Ti-C, Al-B e Al-Ti-B. Os benefícios associados à prática de refinamento de grão são: o aumento de resistência mecânica; um acabamento superficial uniforme e reprodutível; a redução de tensões residuais internas, entre outras.<sup>(1)</sup>

O sistema Al-Ti-B utilizado neste trabalho contém dois tipos diferentes de partículas. Um primeiro tipo é o diboreto de titânio ( $TiB_2$ ), que é um material cerâmico muito estável e inerte<sup>(2)</sup> presente na forma de partículas com tamanhos na faixa de 1  $\mu m$  a 2  $\mu m$  e uma estrutura cristalina hexagonal que não se dissolve no alumínio líquido.<sup>(3)</sup> O segundo tipo de partícula é o alumineto de titânio ( $TiAl_3$ ), com tamanhos na faixa de 30  $\mu m$  a 50  $\mu m$ , que se dissolve significativamente em poucos segundos no alumínio fundido.<sup>(4)</sup> Deste modo, um grande número de partículas de  $TiB_2$  está disperso no metal fundido para funcionarem como centros ativos de nucleação durante a solidificação. Este mecanismo é conhecido como nucleação heterogênea.<sup>(5)</sup>

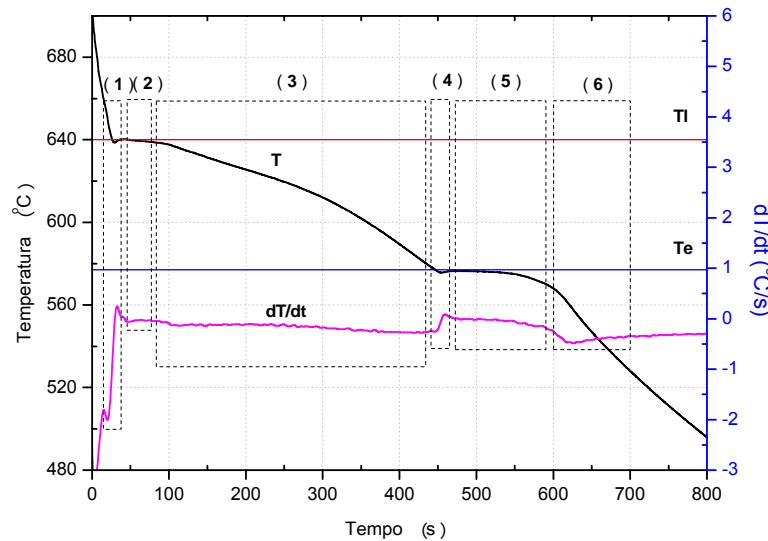
Durante a nucleação e crescimento dos primeiros núcleos de sólido, um calor latente da transformação líquido-sólido é liberado. A quantidade de energia liberada depende do tipo e da quantidade de cristais em formação em função do tempo. A quantidade de energia emitida pode ser suficiente para deter o resfriamento do metal, diminuindo a sua taxa de resfriamento.<sup>(6)</sup>

Estes eventos energéticos associados à solidificação podem ser analisados a partir das curvas de resfriamento obtidas experimentalmente a partir da medição de campos de temperatura no metal líquido. Esta 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.<sup>(7)</sup> Para ilustrar melhor estes fenômenos, a Figura 1 apresenta uma curva de resfriamento típica de um sistema Al-Si e a sua primeira derivada com as diferentes regiões onde acontecem os eventos. Assim:

- Região (1) Nucleação e livre crescimento dos grãos de alumínio. No máximo valor da derivada (região da recalescência), tem-se uma rápida liberação de calor latente;
- Região (2) Desenvolvimento e crescimento da rede dendrítica da parede em direção ao centro;
- Região (3) Espessamento das dendritas de alumínio;
- Região (4) Nucleação do silício indicando o início da solidificação do eutético. Há um rápido aumento na derivada devido à repentina liberação de calor associada à formação dos cristais de Si;
- Região (5) Continuação do crescimento do silício e também do alumínio contido no eutético; E
- Região (6) Término da solidificação, o calor produzido pela solidificação cessa rapidamente e há uma rápida normalização dos gradientes de temperatura do centro para a as paredes da amostra.

Charbonnier<sup>(8)</sup> 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 e

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



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

Como descrito anteriormente, a análise térmica é uma ferramenta essencial para a interpretação das principais reações que ocorrem durante o processo de solidificação, mais existem outros tipos de informações que podem ser obtidas, como é o caso da fração de sólido ( $f_s$ ) em função do tempo. Para obter esta fração, Fras et al.<sup>(9)</sup> propõe uma metodologia de análise térmica conhecida como Análise de Fourier na qual se assume que a transferência de calor no metal ocorre apenas por condução e de forma unidirecional. Neste caso, a equação que rege a transferência de calor no interior do metal é dada abaixo

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

onde  $t$  é o tempo,  $T$  é a temperatura,  $k$  é a condutividade térmica,  $\overline{\rho C_p}$  é o calor específico volumétrico,  $\rho$  é a densidade e  $L_f$  é o calor latente de fusão. Rearranjando esta equação, 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  $Z_f = \alpha \nabla^2 T$  representa a chamada linha base ou curva zero da análise de Fourier, que representa o valor da taxa de resfriamento, definida como  $\frac{\partial T}{\partial t}$  caso a solidificação não ocorresse, ou seja, sem liberação de calor durante o processo de transformação.

Considerando a solidificação em uma geometria cilíndrica, este termo pode ser estimado a partir da equação

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

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  $t$  a partir da seguinte integral

$$f_s = \int_0^t \overline{\rho C}_p \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right) - Z_f \right] dt \Bigg/ \int_{t_i}^{t_f} \overline{\rho C}_p \left[ \left( \frac{dT}{dt} \right) - Z_f \right] dt \quad (4)$$

O calor latente pode ser calculado com a seguinte equação

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

Os tempos de início ( $t_s$ ) e final ( $t_f$ ) de solidificação podem ser obtidos visualmente na curva da taxa de resfriamento, sendo que  $t_s$  é a inflexão na curva, causada pela liberação de calor latente. O tempo  $t_f$  é determinado por um ponto mínimo na curva da taxa de resfriamento.<sup>(10)</sup> A análise de Fourier considera os parâmetros termofísicos do líquido e do sólido em função da temperatura, portanto, é preciso empregar um método iterativo para realizar os cálculos.

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, calculadas a partir das curvas de resfriamento.

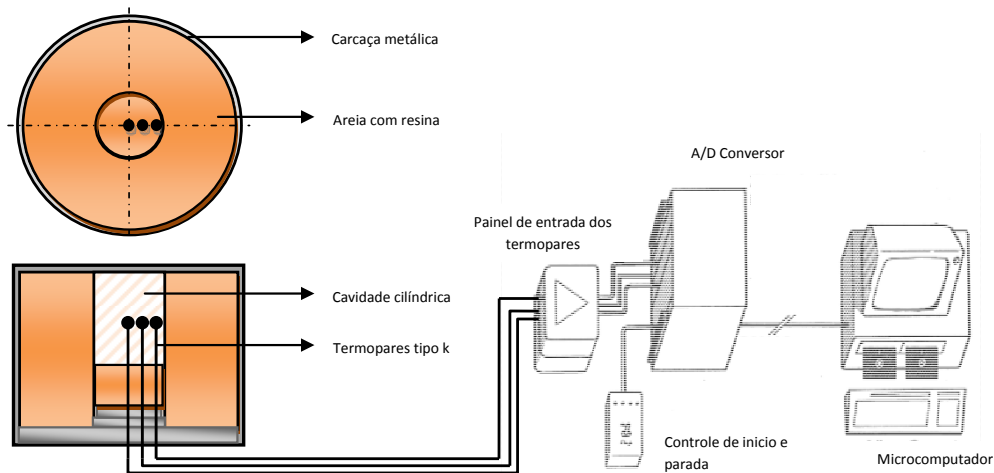
## 2 METODOLOGIA

Lingotes de composição nominal Al-3%, Al-7%, Al-11% (peso) Si foram produzidos através da fusão e solidificação de cargas de alumínio comercialmente puro (99,97%Al) com silício grau metalúrgico (99,6%). Os lingotes produzidos foram refundidos em um cadinho de grafita posicionado no interior de um forno 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. 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 tipo K com isolamento mineral e protegidos com bainha metálica de 1,5 mm de diâmetro foram inseridos como mostrado na Figura 2.

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, apresentando uma totalidade de 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.<sup>(11)</sup> A partir destes dados, a curva de taxa de resfriamento  $dT/dt$  foi gerada e as suas características analisadas. Posteriormente, procedeu-se com a análise das curvas de resfriamento, determinando-se os tempos de início e final da solidificação e o super-resfriamento aparente como descritos no item anterior.



**Figura 2.** Sistema de solidificação composto pelo molde de areia com cavidade cilíndrica e por um sistema de aquisição de dados computadorizado.

A análise de Fourier proposta por Frás et al.<sup>(9)</sup> foi empregada no presente trabalho para se calcular a evolução da fração de sólido com o tempo a partir da Eq. (4) e o calor latente de fusão utilizando-se a Eq. (5). O cálculo de  $Z_f$ , definido pela Eq. (3), envolve o cálculo de  $\nabla^2 T$ , que foi determinado a partir da equação abaixo

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

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 dos termopares, considerando-se um referencial fixo no eixo da cavidade cilíndrica.

As propriedades  $\overline{\rho C_p}$  e  $\alpha$  dependem da fração de sólido e líquido e foram calculadas como

$$\overline{\rho C_p} = \rho_s C_{p_s} f_s + \rho_l C_{p_l} (1 - f_s) \quad (7)$$

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

onde  $\rho_s$  e  $\rho_l$  são as densidades;  $\alpha_s$  e  $\alpha_l$  as difusividades térmicas;  $C_{p_s}$  e  $C_{p_l}$  os calores específicos, sendo que os sub-índices s e l refere-se às fases sólida e líquida. Como o cálculo destas propriedades depende da fração de sólido,  $f_s$ , e esta fração ainda terá que ser calculada, assume-se uma primeira aproximação e realizam-se diversas iterações até os valores não serem mais alterados.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises químicas dos lingotes obtidos em cada experimento. As análises indicam que durante a fabricação das ligas de composição nominal Al-3%Si, houve uma perda de Si, enquanto nas outras ligas ocorreu um aumento neste teor. Nas ligas de composição nominal 3%Si e 11%Si, a diferença entre os teores de Si para as duas ligas (sem e com adição de inoculante) foi de aproximadamente 0,3%, mas na liga com 7%Si, esta diferença chegou a 0,6%Si.

As curvas de resfriamento obtidas através da metodologia descrita no item anterior foram analisadas. A Figura 3 apresenta as curvas de resfriamento obtidas

para todos os ensaios sem e com adição de inoculante mostrando um comportamento típico esperado para o sistema binário Al-Si, na região hipoeutética.

Para a liga Al3%Si (Figura 3a) observam-se duas recalescências: a primeira na temperatura *liquidus* (640 °C), resultante da nucleação e crescimento da fase de Al- $\alpha$ , e a segunda, na temperatura do eutético (577°C), resultante da reação eutética. De maneira similar para esta liga com inoculante (Figura 3b) pode-se também notar duas recalescências, a primeira em 642°C e a segunda na temperatura de 577°C. A diferença de 2°C entre a primeira recalescência das duas curvas indica uma possível variação na composição nominal da liga. Se esta variação fosse resultante apenas de variações no teor de Si, ela corresponderia a uma variação de composição de 3% para 2,8% de Si de acordo com o diagrama de fases.

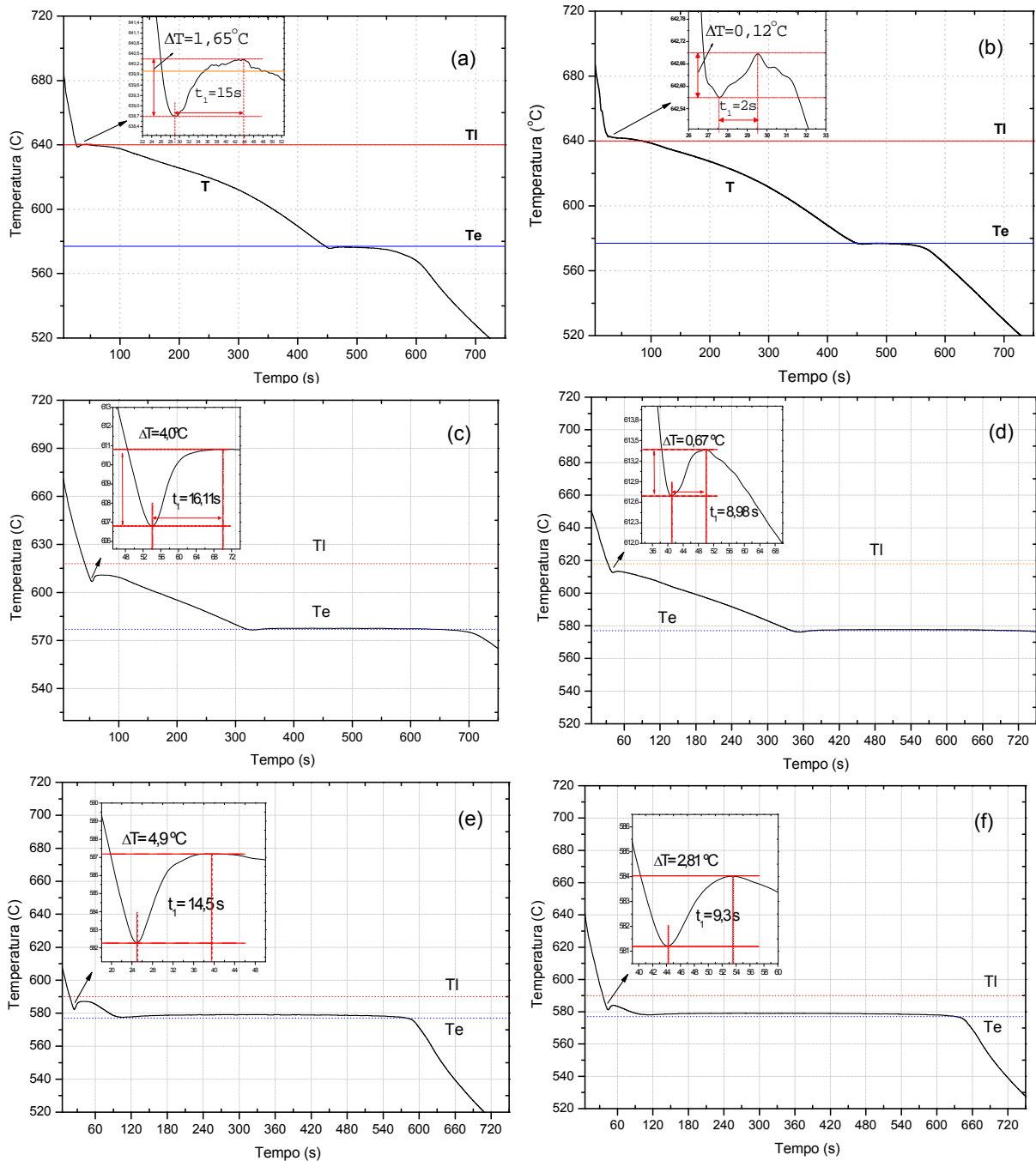
Para a liga Al-7%Si sem inoculante (Figura 3c), observa-se a primeira recalescência na temperatura *liquidus* (610°C), resultante da formação da fase de Al- $\alpha$ , e a segunda, na temperatura do eutético (577,5°C), resultante da reação eutética. De maneira similar, para a liga inoculada (Figura 3d),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

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

O super-resfriamento aparente ( $\Delta T$ ) e o período deste super-resfriamento ( $t_1$ ) estão apresentados nos insertos das Figuras 3 para todos os casos sem e com a adição de inoculantes. Observa-se que o inoculante reduziu o  $\Delta T$  para os três teores de Si examinados, ou seja, reduziu: de 1,7 °C para 0,1 °C para a liga Al3%Si, de 4°C para 0,7°C para a liga Al7%Si e de 4,9°C para 2,81°C para a liga Al11%Si. Observando apenas as ligas sem adição de inoculante, nota-se um aumento no valor de  $\Delta T$  conforme o teor de Si aumenta. Este comportamento também foi observado por Emadi e Whiting<sup>(12)</sup> 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,<sup>(7)</sup> como mostra a Figura 4(b). 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 uma mesmo fluxo de calor de extração. Entretanto, aplicando este método para a liga Al-3%Si, a temperatura de início foi de aproximadamente 650°C para os casos sem e com a adição de inoculante. Parece existir uma inconsistência nesta determinação, pois a temperatura *liquidus* da liga é 640°C, onde ocorre aproximadamente a recalescência. Desta forma, nas condições experimentais dos ensaios realizados o critério proposto por Barlow e Stefanescu<sup>(7)</sup> parece não funcionar corretamente. Para todos os ensaios foi adotada como temperatura de início da solidificação a curva de taxa de resfriamento registrada pelo termopar da

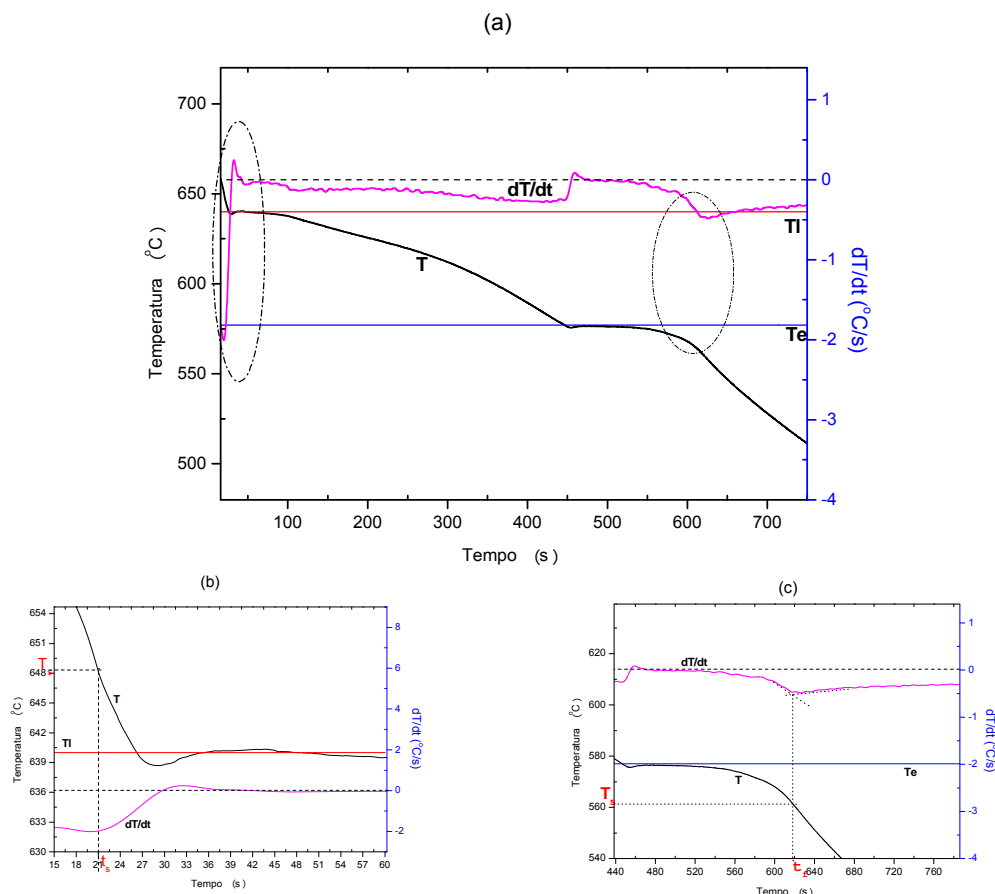
parede já que em todos os casos a temperatura de início obtida no termopar central foi maior que a temperatura de *liquidus*.



**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, (f) Al-11%Si com inoculante. Os insertos mostram o super-resfriamento aparente o período de super-resfriamento referente a cada caso.

O final da solidificação também pode ser identificado através de um vale na curva de  $dT/dt$ , como mostra a Figura 4(c). Este vale ocorre a uma temperatura de aproximadamente  $561^\circ\text{C}$ , abaixo da temperatura do eutético indicada no diagrama de fases ( $577^\circ\text{C}$ ). Esta diferença poderia ser explicada pela necessidade da existência de um super-resfriamento para o crescimento da estrutura eutética. Este

super-resfriamento de  $\sim 16^{\circ}\text{C}$  é maior do que os super-resfriamentos necessários para o crescimento da fase primária, que são da ordem de  $5^{\circ}\text{C}$ .



**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 ( $t_s=21\text{s}$  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  $T_f=561,46^{\circ}\text{C}$ ).

A fração de sólido em função do tempo foi calculada a partir das Eqs. (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, onde esta começa a aumentar mais rapidamente novamente. 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 transformar-se 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 de acordo com o procedimento para medir a fração



volumétrica do Si utilizando-se um reticulado bidimensional de 100 pontos sobreposto à microestrutura, seguindo as recomendações da norma ASTM E562-08.<sup>(13)</sup> Nota-se também que esta fração está muito próxima daquela calculada através do modelo de Scheil (17%), onde se considera desprezível a difusão de soluto no sólido. Como esperado, a fração fornecida pela regra das alavancas, por sua vez, é muito menor do que a fração de Scheil. Um comportamento semelhante foi observado nas curvas de fração de sólido em função do tempo e da temperatura para os ensaios da liga nominal Al-7%Si com e sem inoculante (Figura 5c e Figura 5d). Neste caso, a fração de líquido no momento da reação eutética foi maior do que nos casos Al-3%Si, como era esperado. Note que a quantidade de eutético prevista pela análise de Fourier foi aproximadamente 50%, sendo maior do que a medida experimentalmente, porém menor do que a fração de Scheil (Tabela 2). Observa-se que a curva de evolução de fração de sólido em função da temperatura obtida a partir da análise de Fourier é cerca de apenas 5% maior para o caso sem inoculante.

**Tabela 1** - Propriedade 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 Gandin<sup>(14)</sup>

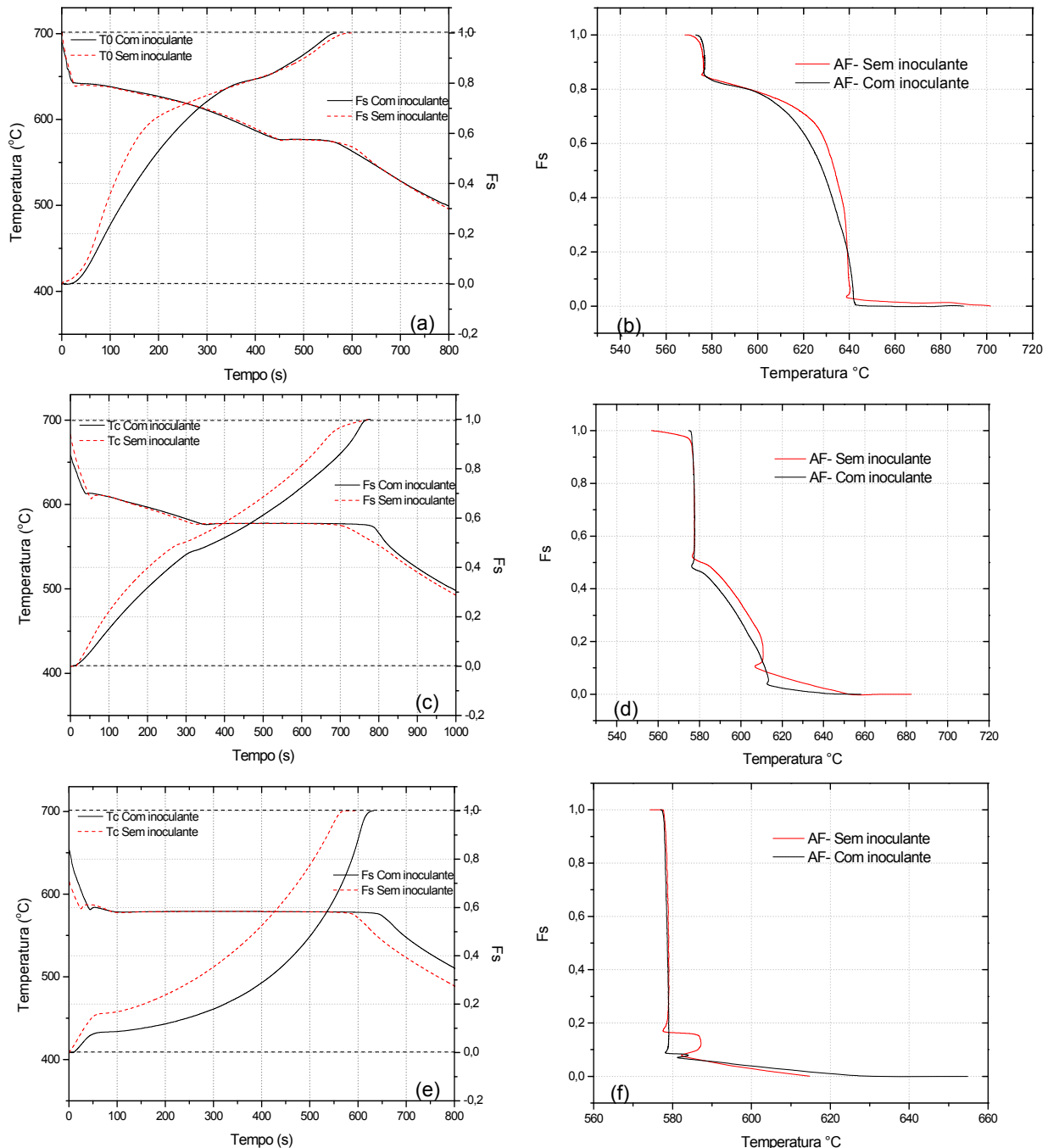
Propriedade	Valor		
$k_l$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	0,031T + 50		
$k_s$ ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	-0,000T <sup>2</sup> +0,228T+155,8		
$L_f$ ( $J.m^{-3}$ )	9,5x10 <sup>8</sup>		
$C_{pl}$ ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )	-0,128T + 1170		
$C_{ps}$ ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ )	0,378T + 955,5		
	Al3%Si	Al7%Si	Al11%Si
$T_l$ (°C)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

**Tabela 2** - Fração volumétrica de eutético medida (Vv), indicando o intervalo para 95% de confiança, comparada às frações calculadas pela análise térmica de Fourier (Vv Fourier), pelo modelo de Scheil (Vv Scheil) e da regra das alavancas (Vv RA). Os teores de Si medidos por espectroscopia de emissão óptica também estão indicados.

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

A evolução da fração de sólido obtida para os ensaios da liga nominal Al-11%Si mostra que praticamente todo o sólido é formado durante a reação eutética (Figura 5e e Figura 5f). A fração de líquido no momento da reação eutética indica a

quantidade de eutético que pode formar-se. Neste caso, obteve-se uma fração de eutético de 85% para o caso sem inoculante e 90% para o caso com inoculante. Estas frações estão abaixo do valor fornecido pelo modelo de Scheil (Tabela 2), porém abaixo do valor medido para o ensaio sem inoculante e acima do valor medido para o ensaio com inoculante.

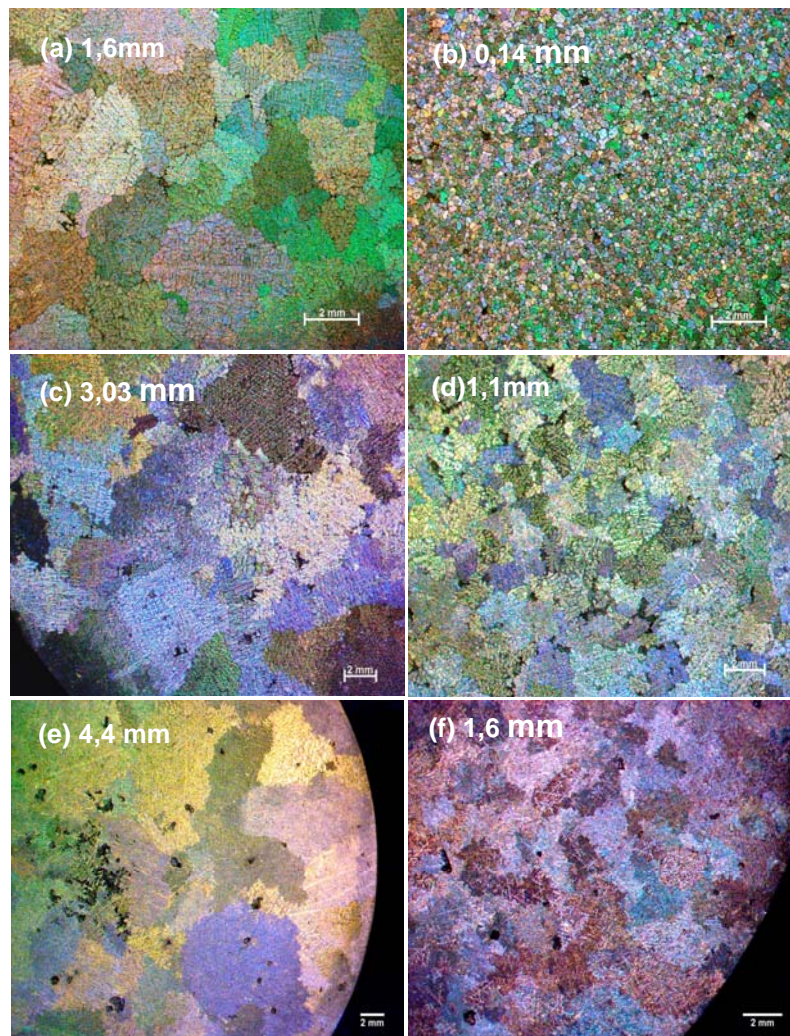


**Figura 5.** Curvas de resfriamento e fração de sólido sem e com inoculante, 0,05%Ti (esquerda) e fração de sólido em função da temperatura (direita). (a) e (b) Al-3%Si, (c) e (d) Al-7%Si, (e) e (f) Al-11%Si.

A macroestrutura de grãos das amostras está apresentada na Figura 6 e mostra que realmente ocorreu 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.<sup>(15)</sup> Observa-se claramente uma

redução no tamanho de grão para os três diferentes teores de Si após adição do inoculante. A redução é de 90% para o caso do Al-3%Si e de aproximadamente 60% para os casos Al-7%Si e Al-11%Si.

Estes resultados mostram uma perda de eficiência de inoculação com o aumento do teor de Si. Esta diferença é mencionada na literatura para teores de Si acima de 3% como um “envenenamento” do inoculante pelo Si.<sup>(16)</sup> Apesar de existirem algumas teorias que tentam explicar o envenenamento, parece haver um consenso de que se forma sobre as partículas inoculantes uma camada de uma fase que não é um substrato eficiente para nucleação.



**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.<sup>(17)</sup>

#### 4 CONCLUSÕES

- 1) A adição de 0,05% Ti na forma da liga-mãe Al-3%Ti-1%B resultou em uma redução significativa da recalescência e no seu tempo, observados nas curvas de resfriamento.
- 2) Os métodos de determinação dos tempos e temperaturas de início e final de solidificação indicam valores que não são compatíveis com o diagrama de fases para a liga Al-3%Si.



- 3) 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 de Fourier.
- 4) 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.
- 5) A evolução da fração de sólido calculada através da análise térmica de Fourier mostra, para todas as ligas examinadas, um maior aumento de fração de sólido no início da solidificação primária e na solidificação do eutético.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES (bolsa de mestrado), à FAPESP (proc. 03/08567-7) e ao CNPq (proc. 475451/04-0).

### REFERÊNCIAS

- 1 MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. Simple Model for Grain Refinement During Solidification. *Acta Metallurgica*, v. 23, p. 229-237, 1975.
- 2 YANG, B.; WANG, Y. Q.; ZHOU, B. L. The mechanism of formation of TiB<sub>2</sub> particulates prepared by in situ reaction in molten aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, v. 29, p. 635-640, 1998.
- 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, p. 4643-4653, 2005.
- 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-Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 18, p. 603-619, 1987.
- 5 PEREPEZKO, J. H. '(Ed.)'(Eds.)', *ASM Handbook - Casting*, ASM Handbook - Casting, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1998, p. p. 101.
- 6 SPARKMAN, D.; KEARNEY, A. Breakthrough in aluminium alloy thermal analysis technology for process control. *AFS Transactions.*, v. 102, p. 455-460, 1994.
- 7 BARLOW, J. O.; STEFANESCU, D. M. Computer-Aided Cooling Curve Analysis Revised. *AFS Transactions.*, v. 105, p. 349-354, 1997.
- 8 CHARBONNIER, J. Microprocessor assisted thermal analysis of aluminum alloy structures. *AFS Transactions.*, v. 92, p. 907-922, 1984.
- 9 FRAS, E.; KAPTURKIEWICZ, W.; BURBIELKO, A.; LOPEZ, H. F. A new concept in thermal analysis of casting. *AFS Transactions.*, v. 101, p. 505-511, 1993.
- 10 BACKERUD, L.; KRÓL, E.; TAMMINEN, J. *Solidification Characteristics of Aluminum Alloys Vol. 1* Oslo, Norway.: 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. 285-296, 2004.
- 13 ASTM E562-08, Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count, 2004.
- 14 GANDIN, C. A. From constrained to unconstrained growth during directional solidification. *Acta Materialia*, v. 48, p. 2483-2501, 2000.
- 15 ASTM E112-96, Standard test methods for determining average grain size, 2004.



- 16 SPITTLE, J. A. Grain refinement in shape casting of aluminium alloys. International Journal of Cast Metals Research, v. 19, p. 210-222, 2006.
- 17 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, p. 211-218, 1999.