unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CÁSSIA CAVALCANTI DA SILVA

EFEITO DE INOCULANTES PARA REFINO DE GRÃO E MODIFICADOR DE EUTÉTICO NA CURVA DE RESFRIAMENTO DA LIGA A356 E DA LIGA A356 RECICLADA

GUARATINGUETÁ
2016

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CÁSSIA CAVALCANTI DA SILVA

EFEITO DE INOCULANTES PARA REFINO DE GRÃO E MODIFICADOR DE EUTÉTICO NA CURVA DE RESFRIAMENTO DA LIGA A356 E DA LIGA A356 RECICLADA

Tese apresentada a Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kiyan

Coorientador: Alexandre Zirpoli Simões

2016

S586e

Silva, Cássia Cavalcanti da
Efeito de Inoculantes para Refino de Grão e Modificador de Eutético na Curva de Resfriamento da Liga A356 e da Liga A356 Reciclada / Cássia Cavalcanti da Silva. – Guaratinguetá, 2016
147f .: il.

Bibliografia: f. 127-133

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kiyan
Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

1. Ligas de Alumínio. 2. Fundição. 3. Resfriamento. Título

CDU 621.74(043)

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

CASSIA CAVALCANTI DA SILVA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. CARLOS KYAN
Orientador / UNESP/FEG

Profa. Dra. ANA PAULA ROSIFINI ALVES CLARO
UNESP/FEG

Prof. Dr. LUIS ROGÉRIO DE OLIVEIRA HEIN
UNESP/FEG

Profa. Dra. MIRIAN DE LOURDES NORONHA MOTTA MELO
UNIFEI/IEM

Prof. Dr. OLIVÉRIO MOREIRA MACEDO SILVA
CTA/IAE

Julho de 2016

DADOS CURRICULARES

CÁSSIA CAVALCANTI DA SILVA

NASCIMENTO	11/06/1976 – CAMPINA GRANDE /PB
FILIAÇÃO	Severino Tomaz da Silva Sobrinho Maria Dalva Cavalcanti da Silva
1992/1994	Ensino Médio E. E. “Padre Carlos Leôncio da Silva” Lorena – SP
1999/2007	Curso de Engenharia Industrial Química Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo (EEL/USP) – Lorena – SP
2002/ 2014	Funcionária Pública Municipal Professora com dedicação exclusiva no Ensino Fundamental I (Em afastamento sem remuneração desde 08/2014)
2010/2012	Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Júlio de Mesquita Filho (FEG/UNESP) – Guaratinguetá – SP
2010/2013	Curso de Licenciatura em Pedagogia Faculdade de Educação Universidade do Estado do Rio de Janeiro UERJ
2014/2015	Professor Bolsista da disciplina Álgebra Linear e Cálculo Vetorial- ALCV Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá Universidade Júlio de Mesquita Filho (FEG/UNESP) – Guaratinguetá – SP

Àqueles que estiveram e permanecerão sempre comigo:
Minha família

AGRADECIMENTOS

Para que esse trabalho fosse realizado muitas pessoas e instituições foram de fundamental importância:

Meu Orientador, o Prof. Dr. Carlos Kiyan, que com paciência e consideração orientou essa caminhada transmitindo mais que conhecimentos acadêmicos, ajudando em tudo.

Meu Co-orientador, Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões, pelos ensinamentos e apoio.

A Profa. Dra Ana Paula R. A. Claro pelo incentivo e apoio. A Dra Maria Gabriela A. Ranieri pelo auxílio com a revisão do inglês. O Eng. Dr. Kratus Ranieri por sugestões úteis.

A Profa Dra. Mírian de Lourdes N. M. Melo por facilitar o uso de equipamentos.

Todos os professores do Departamento de Materiais e Tecnologia, os companheiros da pós-graduação e os alunos de graduação: Natália Cunha, João Vitor Kuriki e Giulio Lozzi.

A equipe de técnicos do Departamento de Materiais e Tecnologia, em especial o senhor Odir, o senhor Manuel e o senhor Domingos Neto que com paciência e profissionalismo me deram o apoio necessário à realização das tarefas laboratoriais.

O LAIMat, na pessoa do Prof. Dr. Luis Rogério de Oliveira Hein, que proporcionou a realização das imagens de microscopia.

A equipe da Biblioteca que sempre se mostrou solícita.

A equipe da Secretaria de Pós-graduação.

A secretária do Departamento de Materiais e Tecnologia, a Sra. Maria A. R. Vasconcelos.

A técnica do Laboratório de Química: Engenheira Dra. Conceição A. Matsumoto Dutra.

Minha família: irmãos, cunhadas e cunhados, sobrinhos e pais.

A LSM Brasil S.A. que nas pessoas do Sr. Sérgio Gattás Hallak e do Sr. Lucas Ferreira Caldas, fez a doação de materiais indispensáveis ao desenvolvimento do trabalho.

A Foseco Industrial e Comercial Ltda.que nas pessoas dos Sr. Roberto doou insumos necessários à fundição.

A Ecil que na pessoa do Sr. Jorge Ayrton da Silva, pela doação de cadinhos.

A ABAL pela obtenção do alumínio para a pesquisa por meio de doação.

Em tudo agradeço a Deus que colocou todas essas pessoas e instituições no meu caminho e me deu forças para realizar esse trabalho.

“FILHO meu, se aceitares as minhas palavras, e esconderes contigo os meus mandamento,

Para fazeres atento à sabedoria o teu ouvido, e para inclinares o teu coração ao entendimento,

E se clamares por entendimento, e por inteligência alçares a tua voz,

Se como a prata a buscares e como a tesouros escondidos a procurares,

Então entenderás o temor do Senhor, e acharás o conhecimento de Deus.

Porque o Senhor dá a sabedoria; da sua boca vem o conhecimento e o entendimento.

Ele reserva a verdadeira sabedoria aos retos; escudo é para os que caminham na sinceridade.

Para que guarde as veredas do juízo, e conserve o caminho dos seus santos.

Então entenderás justiça, e juízo, e equidade, e todas as boas veredas,

Porquanto a sabedoria entrará no teu coração, e o conhecimento será suave à tua alma.

O bom siso te guardará e a inteligência te conservará;”

(Provérbios 2, 1:11)

SILVA, C. C. **Efeito de inoculantes para refino de grão e modificador de eutético na curva de resfriamento da liga AA356 e da liga AA356 reciclada**. 2016. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

RESUMO

A liga AA 356 é uma liga Al-Si amplamente utilizada tanto na indústria automobilística como na aeronáutica. Para melhorar suas propriedades mecânicas, são usados inoculantes para o refino de grão e para modificação eutética. Os componentes solidificados em moldes metálicos, que são mais eficientes na extração de calor, em geral, têm propriedades mecânicas superiores àqueles solidificados em moldes de areia que apresentam uma menor taxa de extração de calor. A curva de resfriamento que é uma curva da temperatura em função do tempo obtida da extremidade de um termopar localizado no centro do molde e conectado a um sistema de aquisição de dados é uma ferramenta que permite avaliar tanto o refino de grão quanto a modificação eutética. Essa ferramenta permite observar também a formação de fases intermetálicas, e é influenciada por fatores como a taxa de resfriamento. A primeira derivada da curva de resfriamento que representa a taxa de resfriamento é parte da ferramenta, pois melhora a precisão dos dados obtidos com a curva de resfriamento. Para o desenvolvimento desse trabalho foram preparados lingotes variando-se o material do molde (areia e aço), o teor de modificador de eutético e a adição de refinador de grão, ambos na forma de ligas-mãe (ante-liga) Al-10Sr e Al-5Ti-1B, respectivamente. Os valores para traçar as curvas de resfriamento foram obtidos monitorando a temperatura do metal desde o vazamento até sua completa solidificação e posterior resfriamento. Amostras do material foram preparadas para metalografia e obtidas imagens de macroestrutura e microestrutura. Da microestrutura foram obtidas as imagens com o ataque químico convencional e o ataque químico profundo; foram realizadas medidas de fração de porosidade por área, por técnica de microscopia, além de medidas de dureza Vickers e Brinell. Os resultados confirmam que a técnica da análise térmica da curva de resfriamento é uma excelente ferramenta, pois além de fornecer as temperaturas *solidus* e *liquidus*, as temperaturas de transformações de fases e informações sobre a eficácia do refino de grão e modificação eutética, pode ser utilizada na avaliação da presença de impurezas e na identificação de fases presentes nas ligas, tanto da liga primária quanto da liga reciclada.

PALAVRAS-CHAVE: Fundição de ligas de alumínio. Modificação eutética. Refino de grão. Análise da curva de resfriamento.

SILVA, C. C. **Effect of inoculants for grain refiniment and eutectic modifier in the cooling curve of A356 alloy and recycled A356 alloy**. 2016. 130f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering) - Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2016.

ABSTRACT

The alloy AA 356 is an Al-Si alloy widely used in the automotive and aeronautics industry. To improve the mechanical properties of this alloy inoculants are used to grain refine and eutectic modification. The solidified components in metal mold, with a higher heat extraction rate, generally have mechanical properties superior to those solidified in sand mold with a lower heat extraction rate. The cooling curve is a curve of temperature versus time obtained in the end of a thermocouple located in the center of the mold and connected to a data acquisition system. It is a tool to evaluate both the grain refinement as the eutectic modification. This tool also can also be used to observe the formation of intermetallic phases, and is influenced by factors such as the cooling rate. The first derivative of the curve representing the cooling rate is part of the tool because it improves the accuracy of the data obtained from the curve. For the development of this work ingots were prepared varying the mold material (sand and steel), the content of eutectic modifier and the grain refiner addition , both in the form of master alloys Al-10Sr and Al-5Ti-1B, respectively.The data for plotting the cooling curves were obtained experimentally during solidification; Samples of the material were prepared for metallography and macrostructure and microstructure images were obtained. Through microstructure images obtained with conventional etching and deep etching. Porosity fraction area was measured by microscopy technique and hardness measurements were performed by Vickers and Brinell metdhod. The results confirm that the thermal analysis of the cooling curve is an excellent tool because provides the *solidus* and *liquidus* temperatures and the phase transformations on the effectiveness of the grain refining and eutectic modification and it can be used to assess the presence of impurities in the phase identification, for both the primary alloy and the recycled alloy.

KEYWORDS: Aluminum alloy casting. Eutectic modification. Grain refiniment. Cooling Curve Thermal Analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de corte longitudinal de lingotes: (a) zona coquilhada na parede do molde seguida por solidificação completamente colunar, (b) zona coquilhada na parede do molde seguida por região de zona colunar com a região central equiaxial, (c) microestrutura completamente equiaxial. 29

Figura 2 - Esquema de corte transversal de lingotes apresentando as três zonas de solidificação. 29

Figura 3 - Gráfico da energia livre em função da temperatura das fases líquida e sólida. 31

Figura 4 – Curva de resfriamento apresentando o superresfriamento. Onde Ta é a temperatura de vazamento; Te é a temperatura de equilíbrio sólido/líquido; do ponto a' até o ponto b ocorre o superresfriamento e do ponto b ao ponto c ocorre a recalescência. 32

Figura 5 – Ilustração da nucleação heterogênea sobre um substrato plano que no caso dessa figura o substrato é a parede do molde. 34

Figura 6 – Esquemas de molhamento entre o embrião e o substrato 35

Figura 7 – (a) Região rica em Al do diagrama de fases Al-Ti e (b) esquema da reação peritética do sistema Al-Ti. 38

Figura 8 – Imagens representativas das classes de modificação: (a) e (b) classe 1, (c) e (d) classe 2, (e) e (f) classe 3, (g) e (h) classe 4, (i) e (j) classe 5 e (k) e (l) classe 6. 43

Figura 9 – Micrografias de amostras de liga Al-Si (a) não-modificada e (b) modificada, em três dimensões devido ao ataque profundo, (c) não modificada apresentando as agulhas de Si eutético e (d) modificada apresentando o Si na forma de fibras. 43

Figura 10 – Possíveis formas de nucleação da fase eutética no sistema Al-Si: (a) crescimento oposto ao gradiente térmico, (b) nucleação e crescimento nas dendritas do alumínio primário e (c) nucleação heterogênea independente dos grãos eutéticos nos espaços interdendríticos. A fase eutética é ilustrada em preto. 45

Figura 11 – Proposta de sequência de eventos durante a nucleação da fase eutética: (a) crescimento das dendritas de alumínio, (b) nucleação da fase β-(Al, Si, Fe), (c) nucleação da fase Si eutético na fase β-(Al, Si, Fe) no soluto do alumínio primário, nucleação do Al eutético no Si eutético e crescimento do Al eutético; (d) encontro das dendritas com o Al eutético resultando no fim do crescimento das dendritas e nucleação e crescimento da fase eutética. 46

Figura 12 – Curva de resfriamento e sua primeira derivada 50

Figura 13 – Parte da curva de resfriamento referente a nucleação do α-Al: (a) sem a presença de partícula nucleante e (b) com a presença de partícula nucleante. Onde: TE é a temperatura de equilíbrio líquido, TG é a temperatura de crescimento, TN é a temperatura de nucleação e Tmin é a temperatura mínima alcançada durante a recalescência e trec é o tempo de recalescência. 52

Figura 14 – Região da curva de resfriamento apresentando a variação da curva devido a adição de Sr 53

Figura 15 – Fluxograma da metodologia empregada no desenvolvimento dessa pesquisa. 59

Figura 16 – Fluxograma da elaboração das ligas da primeira etapa de experimentos de definição de parâmetros de trabalho. 62

Figura 17 – Fluxograma da elaboração das ligas da segunda etapa de experimentos de definição de parâmetros de trabalho. 63

Figura 18– Fluxograma dos experimentos com a liga reciclada. 63

Figura 19 – Esquema do molde de areia, todas as medidas foram feitas em milímetros. 65

Figura 20 – Vista superior do molde de areia apresentado a localização dos dois termopares durante a solidificação. 65

Figura 21 – Vista superior do molde permanente (aço 1045) apresentado a localização dos três termopares durante a solidificação. 66

Figura 22 - (a) Limpeza da escória e (b) vazamento do metal líquido. 67

Figura 23 – Equipamento de lixamento manual (a) equipamento com a configuração própria (b) Equipamento com adaptação para o tamanho das amostras. 68

Figura 24 – Esquema da malha para as medidas de (a) microdureza Vickers e (b) dureza Brinell das amostras produzidas a partir da liga reciclada. 70

Figura 25 - Macroestruturas de solidificação dos lingotes da liga A356 primária refundidos com (a) refundida sem adições em molde de areia (b) 0,02 % de Sr em molde de areia, (c) refundida com 0,2% de Sr em molde de areia e (d) adição de 0,02% de Sr em molde de aço. 74

Figura 26- Micrografias de amostras da liga A356 primária solidificada (a) sem adições de inoculantes em molde de areia, (b) com adição de 0,02 % de Sr em molde de areia, (c) com adição de 0,2% de Sr em molde de areia e (d) com adição de 0,02% de Sr em molde de aço. 75

Figura 27 – Microestrutura da liga A356 primária refundida em molde de areia e modificada com adição de 0,2% de Sr. 76

Figura 28 - Curva de resfriamento de amostra da liga A356 primária refundida sem adição de inoculantes. 78

Figura 29 - Curva de resfriamento de amostra da liga A356 primária solidificada em molde de areia, com adição de 0,05% de Ti e 0,02% de Sr. 79

Figura 30 – (a) Detalhe da região de solidificação das dendritas do α-Al da curva de resfriamento de amostra da liga A356 sem adição de refinador de grão e modificador de eutético. (b) Detalhe do início de solidificação da fase eutética. 80

Figura 31 – (a) Detalhe da região de solidificação do α-Al da curva de resfriamento da liga A356 primária com adição de 0,05% de Ti como refinador de grão e 0,02 % de Sr como modificador de eutético e (b) Detalhe do início de solidificação da fase eutética. 81

Figura 32 - Curva de resfriamento de amostra da liga A356 solidificada com adição de 0,05% de Ti como refinador de grão, sem adição de modificador de eutético (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 83

Figura 33 - Macroestruturas de solidificação dos lingotes da liga A356 primária refundidos em molde de areia (a) sem adições, (b) adição de 0,02 % de Sr, (c) adição de 0,04% de Sr, (d), adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti e (e) adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti. 85

Figura 34 - Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 com adição de 0,02% de Sr sem adição de Ti, com tempo de inoculação de 10 minutos em duas ampliações diferentes. 86

Figura 35 - Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 com adição de 0,04% de Sr sem adição de Ti, com tempo de inoculação de 10 minutos em duas ampliações diferentes. 86

Figura 36 – Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 com adição de 0,05% de Ti e 0,02% de Sr com tempo de inoculação de 20 minutos em duas ampliações diferentes. 87

Figura 37 - Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da da liga A356 amostra com adição de 0,05% de Ti e 0,04% de Sr com tempo de inoculação de 10 minutos em duas ampliações diferentes: (a) cinquenta vezes e (b) cem vezes. 87

Figura 38 – Mapa de MEV/ EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 primária com adição de 0,05% de Ti e 0,04% de Sr: (a) microestrutura da amostras, (b) região referente a presença de ferro (Fe), (c) região onde o magnésio (Mg) está presente, (d) região correspondente ao Al, (e) localização do Si na microestrutura e (f) localização do Ti. 89

Figura 39 – Análise de MEV/EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 primária com adição de 0,05% de Ti e 0,04% de Sr. 90

Figura 40 – Análise de MEV/EDS apresentando a fase $Al8Mg3FeSi_6$ de amostra da liga A356 primária solidificada em molde de areia com adição de 0,02% de Sr sem adição de Ti 91

Figura 41 – Gráficos apresentando (a) a interpretação geométrica da interação do tempo de inoculação com o teor de Sr sobre a modificação e (b) a interpretação geométrica da interação do do teor de Sr com o teor de Ti sobre a modificação. 93

Figura 42 – Curvas de resfriamento da liga A356 secundária solidificadas em molde de areia. 95

Figura 43 – Detalhe da curva de resfriamento apresentando a região de início de solidificação. 96

Figura 44 – Detalhe da curva de resfriamento apresentando a região de nucleação da fase eutética. 96

Figura 45 – Curvas de resfriamento da liga A356 secundária solidificadas em molde de aço. 99

Figura 46 – Detalhe da curva de resfriamento apresentando a região de início de solidificação. 100

Figura 47 – Detalhe da curva de resfriamento apresentando a região de nucleação da fase eutética. 100

Figura 48- Macroestruturas de solidificação dos lingotes produzidos a partir da liga A356 secundária solidificados em molde de areia (a) sem adições, (b) adição de 0,02 % de Sr, (c) adição de 0,04% de Sr (d), adição de 0,02% de Sr e 0,05%Ti (e) adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti. 102

Figura 49 - Macroestruturas de solidificação dos lingotes produzidos a partir da liga A356 secundária solidificados em molde de aço (a) sem adições, (b) adição de 0,02 % de Sr, (c) adição de 0,04% de Sr (d), adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti (e) adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti. 103

Figura 50 – Microestrutura da liga A356 secundária conforme fornecida (a) atacada com HF diluído e observada em microscópio ótico, (b) atacada com HCl concentrado observada em MEV. 104

Figura 51 – Mapa de MEV/ EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 secundária conforme fornecida (a) microestrutura da amostra, (b) em amarelo observa-se o magnésio, (c) em azul o alumínio, (d) em vermelho o silício (e) em verde o ferro e em (f) magenta o estanho (Sn) 105

Figura 52 – Mapa de MEV/ EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 secundária solidificada em molde de areia com adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti (a) microestrutura da amostra, (b) em amarelo observa-se o magnésio, (c) em azul o alumínio, (d) em vermelho o silício (e) em verde o ferro e em (f) magenta o estanho (Sn). 106

Figura 53- Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia sem adição de inoculantes, em duas regiões diferentes. 107

Figura 54- Amostra da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,02% de Sr em ataque profundo. 108

Figura 55 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,04% de Sr (a) atacada com HF diluído e (b) com ataque profundo de HCl concentrado. 108

Figura 56- Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,02% de Sr e 0,05 % de Ti. (a) atacada com HF diluído e (b) com ataque profundo de HCl concentrado. 109

Figura 57 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,04% de Sr e 0,05 % de Ti (a) ampliação de 100 vezes atacada com HF diluído e (b) ampliação de 500 vezes com ataque profundo de HCl concentrado. 109

Figura 58 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,02% de Sr, ambas atacadas com HF diluído. 110

Figura 59 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,04% de Sr, ambas atacadas com HF diluído. 110

Figura 60 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti, ambas atacadas com HF diluído. 111

Figura 61 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,04% de Sr e 0,05% e Ti,ambas atacadas com HF diluído. 111

Figura 62 - Micrografia de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 secundária sem adições de refinadores de grão ou modificador de eutético. 115

Figura 63 – Micrografia de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 secundária com adição de 0,05 % de Ti e 0,04% de Sr. 116

Figura 64 – Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado (a) em molde de areia e (b) em molde de aço, ambas a partir da liga A356 secundáriacom adição de 0,02% de Sr. 116

Figura 65 – Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado em (a) molde de areia e (b) em molde de aço, ambas a partir da da liga A356 secundária com adição de 0,04% de Sr. 117

Figura 66– Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado a partir da da liga A356 secundária com adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti (a) em molde de areia e (b) em molde de aço 117

Figura 67 – Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado a partir da da liga A356 secundária com adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti (a) em molde de areia e (b) em molde de aço. 118

Figura 68 – Curvas de superfícies da variação de microdureza de amostras dos lingotes solidificados em molde de areia (a) amostra sem adições de inoculantes, (b) amostra com 0,02% de Sr, (c) amostra com 0,04% de Sr, (d) amostra com 0,02% de Sr e 0,05% de Ti e (e) amostra com 0,04% de Sr e 0,05% de Ti. 122

Figura 69 – Curvas de superfícies da variação de microdureza de amostras dos lingotes solidificados em molde de aço (a) amostra com 0,02% de Sr, (b) amostra com 0,04% de Sr, (c) amostra com 0,02% de Sr e 0,05% de Ti e (d) amostra com 0,04% de Sr e 0,05% de Ti. 123

Figura 70 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia sem adição de inoculantes para refino de grão e modificação eutética: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 134

Figura 71 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 135

Figura 72 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 136

Figura 73 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de inoculantes para modificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 137

Figura 74 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 138

Figura 75– Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço sem adição de inoculantes para refino de grão e modificação eutética: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 139

Figura 76– Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para modificação eutética, 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 140

Figura 77 -Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 141

Figura 78 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para modificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 142

Figura 79 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética. 143

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Ligas fundidas e seus principais elementos de liga 25

Quadro 2 – Ligas trabalhadas e seus principais elementos de liga. 25

Quadro 3 – Composição nominal da liga A356 27

Quadro 4 – Resumo das teorias de mecanismo de refino de grão das ligas de alumínio 39

Quadro 5– Classificação das microestruturas modificadas 42

Quadro 6- Resumo dos mecanismos de modificação eutética. 47

Quadro 7– Prováveis temperaturas formação das fases presentes na liga A356 51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das ligas utilizadas nesse trabalho. 60

Tabela 2 – Composição da liga usada para refino de grão (fornecida pela LSM Brasil) 61

Tabela 3 – Composição da liga usada para modificar o eutético (fornecida pela LSM Brasil) 61

Tabela 4 – Variáveis dos ensaios da segunda etapa dos ensaios de definição dos parâmetros. 71

Tabela 5 – Matriz fatorial para os experimentos com a liga A356 (segunda etapa de definição dos parâmetros) 71

Tabela 6 - Parâmetros definidos para os experimentos com a liga reciclada 72

Tabela 7 - Planejamento fatorial para a solidificação da liga reciclada. 72

Tabela 8 – Classe de modificação apresentada pelas amostras da primeira etapa de ensaios preliminares 77

Tabela 9 – Resumo dos dados térmicos de amostras processadas a partir da liga A356 primária. 84

Tabela 10 - Modificação apresentada pelas amostras da segunda etapa de experimentos com a liga A356 primária. 92

Tabela 11 – Resumo dos dados de análise térmica das solidificações em molde de areia 97

Tabela 12 – Resumo dos dados de análise térmica das solidificações em molde de aço 101

Tabela 13 - Matriz fatorial com os resultados das medidas de porosidade. 112

Tabela 14 - Matriz fatorial para o cálculo dos efeitos das variáveis sobre as medidas de porosidade da liga A356 secundária processadas conforme a Figura 18. 113

Tabela 15 – Resultados das medidas de dureza 118

Tabela 16 - Matriz fatorial para o cálculo dos efeitos das variáveis sobre as medidas de dureza da liga A356 secundária processadas conforme a Figura 16. 119

Tabela 17 – Resumo dos resultados dos efeitos das variáveis sobre a resposta 120

Tabela 18 – Resultados estatísticos das medidas de microdureza 121

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	22
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**	24
2.1	O ALUMÍNIO E SUAS LIGAS	24
2.2	PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO – FUNDIÇÃO	27
2.2.1	**Nucleação**	30
2.2.1.1	Nucleação Homogênea	32
2.2.1.2	Nucleação Heterogênea	33
2.2.1.3	Princípio de Refino de Grão	35
2,1,1,4	Inoculação	35
2.2.1.5	Refino de Grão	36
2.2.1.6	Mecanismo de Refino de Grão para o Alumínio e suas Ligas	38
2.2.1.7	Modificação Eutética	40
2.2.1.8	Nucleação da Fase Eutética	44
2.2.1.9	Mecanismos de Nucleação da Fase Eutética	46
2.2.1.10	Efeito do Estrôncio na Modificação Eutética	47
2.2.1.11	Modificação Eutetica e Refino de Grão Simultâneos	48
2.3	ANÁLISE DA CURVA DE RESFRIAMENTO	49
2.4	DEFEITOS DE SOLIDIFICAÇÃO	53
2.4.1	**Porosidade**	54
2.5	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS (DESIGN OF EXPERIMENTS- DOE)	56
2.6	Efeito da curva de resfriamento na modificação e refino de grão de liga Al-Si reciclada	57
3	**MATERIAIS E MÉTODOS**	59

3.1	PREPARO DAS LIGAS	61
3.2	PREPARO DOS MOLDES	64
3.2.1	**Aquisição de dados de temperatura em função do tempo**	66
3.3	PROCESSAMENTO DAS LIGAS	66
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	67
3.4.1	**Caracterização Macroestrutural e Microestrutural**	67
3.4.2	**Caracterização Mecânica**	69
3.5	ANÁLISE TÉRMICA DA CURVA DE RESFRIAMENTO	70
3.6	PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS	70
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	73
4.1	LIGA A356 PRIMÁRIA – PRIMEIRA ETAPA	73
4.1.1	**Macroestruturas de solidificação**	73
4.1.2	**Caracterização Microestrutural**	74
4.2	LIGA A356 PRIMÁRIA – SEGUNDA ETAPA	77
4.2.1	**Curvas de resfriamento**	77
4.2.2	**Macroestruturas de solidificação**	84
4.2.3	**Caracterização Microestrural**	85
4.2.4	**Planejamento Fatorial de Experimentos**	91
4.3	LIGA A356 SECUNDÁRIA	94
4.3.1	**Curvas de resfriamento**	94
4.3.2	**Macroestruturas de solidificação**	101
4.3.3	**Caracterização Microestrural**	103
4.3.4	Respostas do Planejamento de Experimentos	112
4.3.4.1	Nível de Porosidade	112
4.3.4.2	Medidas de dureza	118
4.3.4.3	Medidas de microdureza	120

5 **CONSIDERAÇÕES FINAIS** 123

6 **CONCLUSÃO** 125

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 127

ANEXO A 134

ANEXO B 139

ANEXO C 144

ANEXO D 145

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio são amplamente utilizadas em diversas áreas, tais como na construção civil, nas indústrias aeronáutica e automobilística e em utensílios domésticos. Entre suas inúmeras vantagens, está a sua leveza aliada a relativa resistência mecânica e o fato de ser infinitamente reciclável (ABAL, 2007).

Na reciclagem do alumínio se economiza cerca de 90 % da energia utilizada na produção do material a partir do minério com redução de 95 % da emissão de CO_2 (ABAL, 2007; TIMELLI, CAMICIA E FERRARO, 2013). A demanda por materiais produzidos de alumínio aumentou significantemente o uso da reciclagem para a reprodução de ligas. (MAHFOUD, PRASADA RAO, EMADI, 2010).

Entre as séries de ligas de alumínio, as ligas do sistema Al-Si têm grande aplicação, pois cerca de 80 a 90 % de todas as peças fundidas de alumínio são produzidas por ligas desse sistema (ZOLOTOREVSKY, BELOV, GLAZOFF, 2007; HEGDE, PRABHU, 2008).

A liga A356 é uma liga comercial de ampla aplicação na produção de peças fundidas na indústria automotiva. Dentre suas aplicações estão a fabricação de peças como cilindros, válvulas, cabeçotes, blocos de motores, ferramentas pneumáticas e componentes para anodizados na cor cinza de uso na arquitetura (ABAL, 2010).

Por ser uma liga de fundição, as propriedades da liga A356 são fortemente dependentes do tamanho de grão, da morfologia eutética e do teor de porosidade apresentado pelo material, portanto um bom controle do processo de solidificação é requerido para a obtenção de materiais com a especificação desejada pelos usuários (HEGDE; PRABHU, 2008).

O refino de grão é realizado para melhorar as propriedades mecânicas da liga A 356, esse processo em muitas fundições ocorre sem controle, pois há desde a adição de refinador em todo e qualquer lote do material, até a total ausência de inoculantes devido a não se ter claro do teor adequado de inoculantes para a obtenção de melhores propriedades (CHEN; FORTIER, 2010). A modificação eutética é utilizada para melhorar a ductilidade do material (MALEKAN, SHABESTARI, LU, DAHLE, 2006), pois à temperatura ambiente, ligas Al-Si hipotéticas, consistem de uma fase primária de alumínio macio e maleável e uma fase eutética de silício duro e quebradiço (YE, 2003).

Para avaliar a qualidade do refino de grão o método da Análise Térmica da Curva de Resfriamento é uma técnica de baixo custo que pode fornecer dados confiáveis sobre o refino de grão e a modificação eutética, além da temperatura em que as fases se formam. Essa

técnica substitui o uso de equipamentos de Calorimetria Diferencial de Varredura, (DSC) e de Análise Térmica Diferencial (DTA) (FRAS, KAPTURKIEWICZ, BURBIELKO, LOPEZ, 1993; HAQ, SHIN, LEE, 2004) reduzindo custos.

A escolha adequada do material do molde, o controle da taxa de resfriamento, a adição de refinadores de grão são aspectos que devem ser considerados nas fundições para um melhor controle das propriedades do material obtido, pois essas variáveis têm influência nas propriedades dos componentes resultantes dos processos de solidificação das ligas de alumínio.

Os objetivos desse trabalho são verificar a influência de inoculantes para refino de grão e modificação de eutético na curva de resfriamento e da liga A356 primária e de liga A356 reciclada e, portanto, em suas macro e microestruturas, por meio da caracterização da morfologia por microscopia ótica e eletrônica de varredura e da aplicação da análise térmica da curva de resfriamento. Além de verificar por meio de método de planejamento estatístico quais variáveis (adição de titânio, adição de estrôncio, taxa de resfriamento e tempo de inoculação) têm maior influência sobre o teor de porosidade e de dureza do material. Verificar possíveis interações entre as variáveis do processo.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio primário é de metal produzido a partir do minério, e alumínio secundário é o metal produzido a partir da reciclagem. (DAS, YIN, 2007; GELLES, 2007) A produção de peças de alumínio primário pode ser dividida em cinco etapas: extração da matéria-prima, a produção de alumina (Al_2O_3), a produção de alumínio primário, fabricação da liga de alumínio, e a produção de produtos acabados de alumínio. (GELLES, 2007).

O alumínio é infinitamente reciclável (ABAL, 2007), e essa reciclagem tem vantagens econômicas e ecológicas, pois além de economizar energia reduz a emissão de gás carbônico. De acordo com Das e Yin (2007) e com Timelli, Camicia e Ferraro (2013) e a ABAL (2007) a economia de energia é da ordem de 90% e a redução de emissão de CO_2 é de 95% em comparação com a produção de alumínio a partir da fonte primária. O que torna a reciclagem economicamente atraente.

O alumínio, assim como todo metal puro, tem baixa resistência mecânica, então, elementos de liga são adicionados ao alumínio primário para aumentar sua resistência mecânica. (ABAL, 2007; TIRYAKIOĞLU, STALEY, 2003)

Mais de trezentas composições de ligas de alumínio são reconhecidas, e muitas variações adicionais estão sendo desenvolvidas. As propriedades do alumínio que permitem que esse metal seja uma escolha acessível, atraente e viável para uma ampla variedade de usos são: aparência, leveza, propriedades físicas, propriedades mecânicas e resistência à corrosão (SRIVATSAN, VASUDEVAN, 2006).

Ligas de alumínio podem ser trefiladas, laminadas, forjadas e extrudadas em quase qualquer forma (ABAL, 2007). Os produtos de alumínio atualmente possuem uma ampla gama de aplicações em diversos setores industriais: aeroespacial, automotivo, construção civil, elétrica, marinho, embalagens e transporte. (ABAL, 2007; HOLROYD, 2001; ZANGRANDI, 2008).

As propriedades das ligas de alumínio dependem de uma complexa interação da composição química e dos aspectos microestruturais desenvolvidos durante a solidificação, tratamentos térmicos, e no caso de ligas trabalhadas, dos processos aos quais são submetidas. (TIRYAKIOĞLU, STALEY, 2003).

Conforme a ABNT (2011), as ligas de alumínio fundido são agrupadas em séries e identificadas por um sistema de quatro dígitos dos quais o último é separado por um ponto, o número que aparece após o ponto (zero, um ou dois) indica a forma do produto: zero indica um produto fundido, um ou dois indica que se trata de um lingote.

No Quadro 1 são apresentadas as séries das ligas fundidas e seus principais elementos de liga. E no Quadro 2 são apresentadas as séries das ligas trabalhadas e seus principais elementos de liga.

Quadro 1 – Ligas fundidas e seus principais elementos de liga

Série	Principais constituintes e elementos de liga
1xx.x	Alumínio puro, composição controlada (% Al ≥99,0)
2xx.x	Al-Cu
3xx.x	Al-Si-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Cu-Mg
4xx.x	Al-Si
5xx.x	Al-Mg
6xx.x	Série não usada
7xx.x	Al-Zn
8xx.x	Al-Sn

Fonte: ABNT NBR 15975: 2011.

Quadro 2 – Ligas trabalhadas e seus principais elementos de liga.

Série	Principais constituintes e elementos de liga
1xxx	Alumínio puro, composição controlada (% Al ≥99,0)
2xxx	Al-Cu
3xxx	Al-Mn
4xxx	Al-Si
5xxx	Al-Mg
6xxx	Al-Mg-Si
7xxx	Al-Zn
8xxx	Al-Li, Al-Sn, Al-Fe, etc.
9xxx	Série não utilizada

Fonte: ABNT NBR ISO 209: 2010; The Aluminum Association, 2015.

Os elementos formadores de liga são adicionados ao alumínio com finalidades específicas, o silício melhora a resistência à corrosão e a trinca à quente, a usinabilidade e a molhabilidade. (JIGAJINNI, VENKATESWARLU, KORI, 2013).

Cerca de 80 a 90 % de todas as peças fundidas de alumínio são produzidas a partir de ligas Al-Si, o que está relacionado com excelente fluidez e boa resistência obtidas em praticamente todos os métodos de fundição existentes. (ZOLOTOREVSKY, BELOV, GLAZOFF, 2007; HEGDE, PRABHU, 2008). Essas ligas têm elevada resistência à corrosão, boa molhabilidade, reduzida contração e baixo coeficiente de contração térmica (HEGDE, PRABHU, 2008), que como já foi dito essas características estão relacionadas com a adição de Si.

As ligas Al-Si apresentam grande importância tecnológica, pois apresentam uma larga aplicabilidade. De acordo com Hedge e Prabhu (2008), as ligas eutéticas, que possuem de 11 % a 13 % de Si, têm alto grau de fluidez e baixa contração na solidificação, são muito utilizadas em aplicações nas quais a resistência não é um fator importante, tais como utensílios domésticos, bombas fundidas, coletores de admissão de automóveis e outros produtos.

Segundo Hedge e Prabhu (2008), as ligas Al-Si hipoeutéticas são usadas para aplicações gerais, as que possuem de 3 a 5 % de Si são usadas em rotores, embarcações, corpo de válvulas, palhetas grandes e outros produtos. As ligas Al-Si tratadas termicamente podem ser usadas para produzir acessórios de uso naval, pistões, blocos e blocos de motores de automóveis e na indústria aeronáutica. As ligas hipereutéticas, com teor de Si maior que 13 %, tem entre suas aplicações os pistões de motores a diesel. (HEGDE, PRABHU, 2008).

A composição nominal da liga A356, de acordo com a Norma ASTM B179 (2014), é apresentada no Quadro 3.

Quadro 3 – Composição nominal da liga A356

Elementos	Composição (%)
Silício (Si)	6,5 – 7,5
Ferro (Fe)	0,15
Cobre (Cu)	0,20
Manganês (Mn)	0,10
Magnésio (Mg)	0,3-0,45
Cromo (Cr)	***
Níquel (Ni)	***
Zinco (Zn)	0,10
Titânio (Ti)	0,2
Estanho (Sn)	***
Outros cada	0,05
Outros total	0,15
Alumínio (Al)	Restante

Fonte: ASTM B179 (2014)

2.2 - PROCESSO DE SOLIDIFICAÇÃO - FUNDIÇÃO

A fundição de metais ocorre desde os tempos pré-históricos, o que é comprovado por registros arqueológicos, presume-se que as primeiras fundições tenham sido realizadas há cerca de dez mil anos atrás. Dentre os primeiros metais fundidos pela humanidade encontram-se o cobre, o ouro, o estanho, o chumbo e a prata; sendo o alumínio um dos mais recentes (COLÁS, VELASCO, VALTIERRA, S.; 2003).

Solidificação é a transformação de qualquer material do estado líquido para o estado sólido cristalino por meio da nucleação da fase sólida e seu subsequente crescimento com o consumo do líquido (FERRY, M.; 2006). Com exceção de alguns produtos conformados por

sinterização, todos os produtos metálicos passam necessariamente pelo processo de solidificação em algum estágio de sua fabricação (CAMPOS FILHO, DAVIES, 1978).

Garcia (2007) afirma que as características e propriedades do produto final são dependentes do processo de solidificação, pois as propriedades dependem do tamanho de grão, espaçamentos dendríticos, espaçamentos lamelares ou fibrosos, distribuição de inclusões e porosidade, características essas que são determinadas durante a solidificação. A qualidade e propriedades das peças e lingotes fundidos são determinadas pelo método de solidificação e que a taxa de solidificação ou o processo de resfriamento (FREDRIKSSON, ÅKELIND, 2006; TRIVEDI, KURZ, 2007).

Diversos tipos de moldes, confeccionados por diferentes materiais, tais como areia verde, areia resinada, aço, grafite e outros podem ser utilizados para a solidificação de metais.

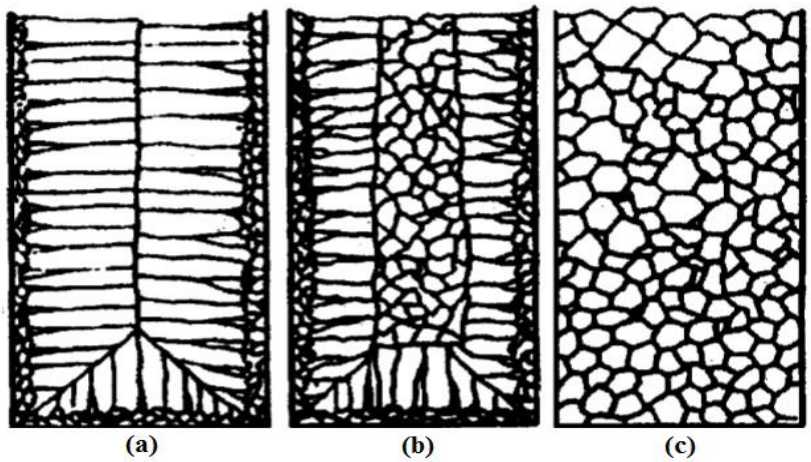
Além de utilizar a solidificação como processo para a obtenção de peças e componentes, também é por meio da solidificação, como processamento primário, que se produzem placas e lingotes que serão processados para a obtenção de componentes e peças de metais e ligas (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

Quando um componente fundido ou lingote é solidificado pode haver até três zonas distintas na macroestrutura: a zona coquilhada, a zona colunar e a zona equiaxial central (ASKELAND, PHULÉ, 2008; FLEMINGS, 1974; KELTON, GREER, 2010), na realidade, uma ou outra zona de solidificação pode estar ausente no material. (FLEMINGS, 1974).

Quando o metal líquido entra em contato com as paredes frias do molde, é formada a zona coquilhada que tem grãos finos, equiaxiais e de orientação cristalográfica em grande parte aleatória (BÄCKERUD *et al*., 1990; KELTON, GREER, 2010). Essa zona de resfriamento pode ser eliminada pelo aquecimento do molde antes do vazamento. (KELTON, GREER, 2010).

A solidificação continua em direção ao centro do molde, solidificando a zona colunar, cujos grãos são alongados e crescem das áreas mais frias para as mais quentes, perpendicularmente à parede do molde, (ASKELAND, PHULÉ, 2008) com orientação cristalográfica preferencial (KELTON, GREER, 2010). Para metais puros a zona colunar continua até o centro, conforme ilustrado na Figura 1(a), porém para metais que contém impurezas e para ligas há a formação da zona equiaxial no centro do material, com orientação cristalográfica em grande parte aleatória. (KELTON, GREER, 2010), o que pode ser observado no esquema apresentado na Figura 1(b). A Figura 1(c) apresenta uma microestrutura completamente equiaxial, que pode ser obtida com a adição de partículas que atuam como nucleantes (ASKELAND, PHULÉ, 2008; KELTON, GREER, 2010).

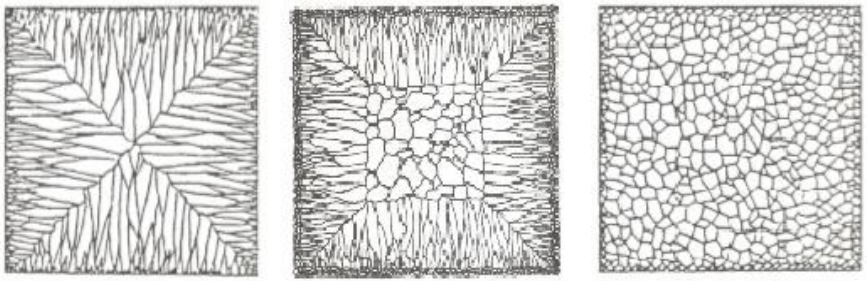
Figura 1 - Esquemas de corte longitudinal de lingotes: (a) zona coquilhada na parede do molde seguida por solidificação completamente colunar, (b) zona coquilhada na parede do molde seguida por região de zona colunar com a região central equiaxial, (c) microestrutura completamente equiaxial.



Fonte: HEINE, LOPER, ROSENTHAL[1], 1967 *apud* KELTON, GREER, 2010.

A Figura 2 apresenta esquemas de corte transversal de lingotes apresentando as três zonas de solidificação.

Figura 2 - Esquemas de corte transversal de lingotes apresentando as três zonas de solidificação.



Fonte: FLEMINGS, 1974; FREDRIKSSON, ÅKELIND, 2006.

1 HEINE, R. W.; LOPER Jr, C. R.; ROSENTHAL, P. C. Principles of Metal Casting. McGraw Hill, New York p. 694, 1967 *apud* KELTON, K. F.; GREER, A. L. **Nucleation in condensed matter**: applications in Materials and Biology. Amsterdam: Elservier Science Ltd., 2010.

Como observado, a microestrutura do material tem fundamental importância nas propriedades do material, defeitos são formados durante a solidificação e o controle dessa etapa é de relevância para a qualidade do componente ou peça produzida.

2.2.1 **Nucleação**

Quando um líquido é resfriado abaixo da sua temperatura de equilíbrio de fusão ocorre a solidificação (FERRY, M., 2006), ou seja, o surgimento da fase sólida de maneira estável dentro da fase líquida que recebe a denominação de nucleação, pois a fase sólida surge na forma de pequenos núcleos que crescem formando os cristais a partir da fase líquida (BALDAM, VIEIRA, 2014).

Quando a fase líquida é superresfriada, a fase sólida terá maior estabilidade termodinâmica, pois terá menor energia livre que a fase líquida. (BALDAM, VIEIRA, 2014). A energia livre da fase sólida ou da fase líquida em uma determinada temperatura T é dada pela equação (1) (FERRY, 2006).

$$G = H - TS \quad (1)$$

Onde:

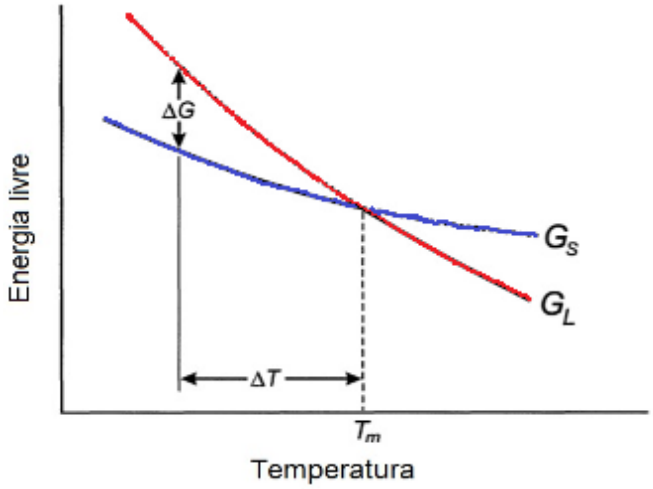
G é a energia livre de Gibbs,

H é a entalpia,

S é a entropia

A Figura 3 mostra um gráfico onde a energia livre é função das temperaturas das fases sólida e líquida e indica como a mudança de energia varia em relação a temperatura de equilíbrio de fusão, Tm (FERRY, 2006).

Figura 3 - Gráfico da energia livre em função da temperatura das fases líquida e sólida.



Fonte: FERRY, 2006.

Assim, a formação de um sólido a partir do estado líquido resulta na variação de energia livre dada pela equação (2) (FERRY, 2006; FLEMINGS, 1974).

$$\Delta G = \Delta H - T_M \Delta S \quad (2)$$

Onde:

T_M é a temperatura de equilíbrio de transformação,

ΔG é a variação molar de energia livre,

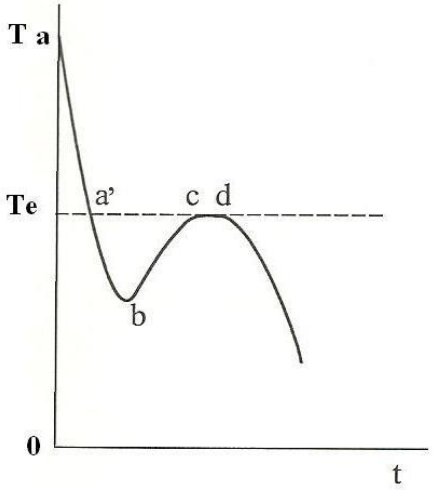
ΔH é a variação molar de entalpia,

ΔS é a variação molar de entropia.

Para que a transformação de fase seja possível termodinamicamente é necessário que a variação de energia livre, ΔG, possua um valor negativo (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

Durante o resfriamento, o metal líquido não se transforma em sólido imediatamente ao atingir a temperatura de equilíbrio, é necessário um determinado grau de superresfriamento para que a nucleação seja iniciada e após isso a nucleação dos cristais retorna a temperatura de equilíbrio, esse retorno à temperatura de equilíbrio é chamado de recalescência, e então o resfriamento continua até o metal ser totalmente solidificado. O fenômeno de superresfriamento e recalescência pode ser observado na Figura 4. (ASKELAND, PHULÉ, 2008; BÄCKERUD, CHAI, TAMMINEN, 1990; MÜLLER, 2002).

Figura 4– Curva de resfriamento apresentando o superresfriamento. Onde Ta é a temperatura de vazamento; Te é a temperatura de equilíbrio sólido/líquido; do ponto a' até o ponto b ocorre o superresfriamento e do ponto b ao ponto c ocorre a recalescência.



Fonte: ASKELAND, 2008; MÜLLER, 2002.

Dependendo da presença ou não de partículas nucleantes há duas formas de nucleação: a nucleação homogênea e a nucleação heterogênea (BÄCKERUD, CHAI, TAMMINEN, 1990; FREDRIKSSON, ÅKELIND, 2006).

2.2.1.1. Nucleação Homogênea

Quando um sólido se forma dentro do próprio líquido sem a interferência de qualquer agente externo, a nucleação é definida como sendo uma nucleação homogênea (FLEMINGS, 1974; FERRY, 2006; GARCIA, 2007).

O movimento cinético num metal líquido produz colisões constantes entre os seus átomos. As partículas, chamadas de embriões e que são vários átomos ordenados de uma forma cristalina, surgem espontaneamente. Entre os embriões e o metal líquido há uma troca contínua de átomos, pois os embriões são dissolvidos, desaparecem e voltam a ser formados (FLEMINGS, 1974; FREDRIKSSON, ÅKELIND, 2006).

Se o movimento cinético é violento e a temperatura do metal fundido é mais baixa do que o ponto de fusão, a atração entre os átomos pode ser tão forte o suficiente para permitir que alguns embriões sobrevivam no metal fundido. Um embrião que atinge um determinado tamanho crítico mínimo continua a crescer como um cristal. Os embriões que são maiores do que o tamanho crítico necessário para o crescimento contínuo são chamados núcleos. (FREDRIKSSON, ÅKELIND, 2006).

Os embriões apresentam morfologia aproximadamente esférica, pois a esfera apresenta um mínimo de superfície em um máximo de volume (BALDAM, VIEIRA, 2014; CAMPOS FILHO, DAVIES, 1978). A partícula de raio r* é chamada de núcleo crítico, partículas maiores que essa são estáveis e crescem (FLEMINGS, 1974)

A nucleação homogênea ocorre quando o superresfriamento é suficiente para que núcleos estáveis sejam formados na fase líquida (ASKELAND, PHULÉ, 2008). Flemings (1974) e Askeland e Phulé (2008) explicam que para que esse tipo de nucleação possa ocorrer é necessária uma grande força motriz, pois essa forma de nucleação requer grande contribuição da energia superficial para a energia livre total de partículas muito pequenas. O raio crítico r* da partícula esférica que é mais estável a um superresfriamento ΔT é dado pela equação 3 (ASKELAND, PHULÉ, 2008; FLEMINGS, 1974).

$$r^* = \frac{-2\sigma T_M V_S}{\Delta H \Delta T} \tag{3}$$

Onde:

σ é a energia interfacial sólido-líquido,

T_M é a temperatura de solidificação de equilíbrio,

Vs é o volume molar,

ΔH é o calor latente de fusão,

$\Delta T = T_M - T$ é o superresfriamento quando T é a temperatura do líquido.

O calor latente de fusão representa o calor gerado durante a transformação líquido-sólido. À medida que o superresfriamento aumenta, o raio crítico diminui (ASKELAND, PHULÉ, 2008).

2.2.1.2. Nucleação Heterogênea

De modo geral, nucleação, em situações reais, ocorre sobre partículas de impurezas, que podem ser agentes nucleantes ou a própria parede do molde, (BALDAM, VIEIRA, 2014; FLEMINGS, 1974). Esse agente estranho ao sistema recebe o nome de substrato (BALDAM, VIEIRA, 2014). Como os agentes nucleantes atuam como facilitadores energéticos da nucleação, o superresfriamento raramente ultrapassa poucos graus da temperatura de fusão (GARCIA, 2007).

Na nucleação heterogênea o embrião tem a morfologia de uma calota esférica sobre uma parede do molde perfeitamente plana, conforme pode ser observado na Figura 5. A energia interfacial total do embrião em contato tanto com o metal líquido quanto com a parede do molde é dada como um balanço de tensão interfacial, conforme equação (4) (FERRY, 2006; MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002).

$$\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos\theta \tag{4}$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{ML} - \gamma_{SM}}{\gamma_{SL}} \tag{5}$$

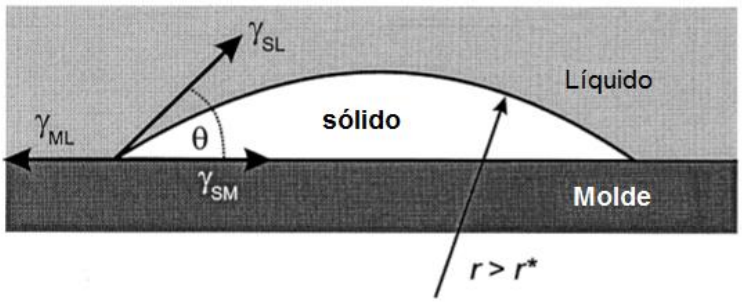
Onde:

γ_{SL} é a tensão superficial sólido/líquido,

γ_{SM} e a tensão superficial sólido/substrato e

γ_{ML} é a tensão superficial líquido/substrato.

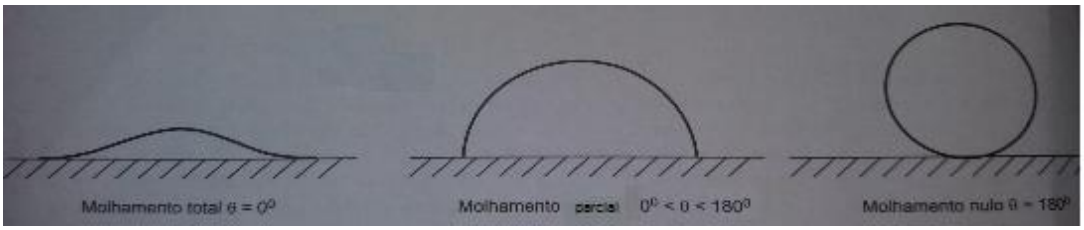
Figura 5 – Ilustração da nucleação heterogênea sobre um substrato plano que no caso dessa figura o substrato é a parede do molde.



Fonte: FERRY, 2006.

O ângulo de molhamento indica o nível de afinidade físico química ente o metal e o substrato, quanto menor esse ângulo maior será a contribuição da energia superficial do substrato na nucleação (BALDAM, VIEIRA, 2014). A Figura 76 apresenta um esquema com os tipos de molhamento (BALDAM, VIEIRA, 2014).

Figura 6 – Esquemas de molhamento entre o embrião e o substrato.



Fonte: BALDAM, R. de L.; VIEIRA, S. A., 2014.

O raio crítico é o mesmo para ambas as formas de nucleação: homogênea e heterogênea, mas a barreira de ativação para a nucleação heterogênea é sempre menor do que para a nucleação homogênea. (FERRY, 2006)

As partículas de refinador de grão, ao serem inoculadas no metal líquido, atuam como substrato para a nucleação heterogênea da fase sólida. (CAMPOS FILHO, DAVIES, 1978).

2.2.1.3 – Princípios do refino de grão

Cada grão de uma estrutura cristalina cresce a partir de um único núcleo, logo o tamanho de grão final é determinado pelo número de núcleos estáveis presentes no líquido durante a solidificação, portanto um maior número de núcleos permitirá que mais grãos se formem, resultando em um menor tamanho de grão, ou seja, refino de grão (GRUZLESKI, CLOSSET, 1990).

Para o refino de grão pode-se utilizar solidificação rápida ou adição de inoculantes para o refino de grão. (HOSSEINI, SHABESTARI, GHOLIZADEH, 2013). Inoculante é uma substância adicionada intencionalmente ao metal líquido para agir como catalizador da nucleação. Os agentes catalisadores de nucleação que podem ser: partículas sólidas em suspensão no líquido, paredes do molde, película de óxido na superfície do líquido (GARCIA, 2008; MÜLLER, 2002).

2.2.1.4 - Inoculação

Inoculação é a adição de elementos para garantir que o material seja solidificado com microestrutura fina e equiaxial. A maioria das ligas de alumínio são fundidas com a adição de inoculantes, os refinadores de grão (KELTON, GREER, 2010) e modificadores de eutético.

Para a obtenção de grãos refinados na microestrutura de fundidos, a inoculação química é uma prática comum na indústria, uma vez que o refino de grão das ligas de alumínio é desejável porque facilita o processo de fundição, reduz os defeitos de fundição (FAN *et al*., 2015; MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002) e desse modo melhora a qualidade de peças ou lingotes fundidos, pois garante propriedades mecânicas uniformes, reduzindo a possibilidade de ocorrer trinca à quente, melhorando a alimentação que atua eliminando a porosidade de contração, a distribuição de segundas fases e a usinabilidade das peças fundidas. (MOHANTY, GRUZLESKI, 1996).

As ligas-mãe dos sistemas Al-Ti-B, Al-B, Al-Ti-C são os inoculantes para refino de grão mais utilizados na fundição de alumínio. (FAN et al., 2015; MOHANTY, GRUZLESKI, 1996; MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002). De acordo com a liga-mãe que é adicionada ao metal líquido, diferentes partículas intermetálicas são formadas dentro do metal líquido e atuam como nucleantes, $TiAl_3$ e TiB_2 ou $(Al,Ti)B_2$ ou TiC ou apenas AlB_2 (MOHANTY, GRUZLESKI, 1996).

De acordo com B. S. Murty, S. A. Kori e M. Chakraborty (2002) outros elementos já foram estudados por pesquisadores para serem utilizados como inoculantes para o refino de grão, tais como Zr, V, Nb, W, Ta e Cr, no entanto, Ti e B têm apresentado o melhor desempenho. (FAN *et al*., 2015; FREDRIKSSON, ÅKELIND, 2006; MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002).

2.2.1.5 - Refino de Grão

A adição de refinadores de grão, como já foi dito, tem a função de melhorar as propriedades mecânicas da liga A356. A adição de refinadores é uma prática comum em muitas fundições havendo casos de fundições que realizam a adição em todo e qualquer lote do material indistintamente, até fundições que realizam suas operações com total ausência de refinadores de grão (CHEN; FORTIER, 2010); isso devido ao fato de não haver um conhecimento definitivo sobre qual é a concentração necessária de refinador de grão para produzir o refino de grão adequado (CHEN; FORTIER, 2010; CHEN, WANG, GAO, FU, LI, 2012; EASTON, St JOHN, 1999).

Nesse sentido Gruzleski e Closset (1990) explicam que as propriedades mecânicas em ligas fundidas que contém uma grande fração de eutético, como as ligas Al-Si, são menos dependentes do tamanho de grão que da morfologia eutética e do espaçamento dendritico. Esses pesquisadores também afirmam que o tamanho e a morfologia do Si eutético, assim

como o espaçamento dendrítico determinados pela taxa de resfriamento na zona pastosa são os aspectos mais relevantes a serem considerados quando se pretende melhorar as propriedades mecânicas.

Ainda, de acordo com Gruzleski e Closset (1990), Soares (2000) e Fuoco, Corrêa e Moreira (2009) o resfriamento rápido, obtido em geral pelo material do molde, produz grãos mais finos. Embora o tamanho de grão não esteja diretamente relacionado com o espaçamento dendrítico, a taxa de resfriamento mais rápida também diminui esse espaçamento. (GRUZLESKI E CLOSSET, 1990).

Segundo D. G. McCartney (1989), a fim de se obter um refinamento de grão bem-sucedido, é necessário suprimir o crescimento colunar e para tanto duas condições devem ser atendidas. Em primeiro lugar, devem-se introduzir no metal líquido numerosos substratos em que a nucleação heterogênea possa ocorrer. Em segundo lugar as condições de fluxo de calor devem ser de tal modo que muitos destes substratos possam ser ativos para nuclear o sólido que posteriormente cresce para formar uma rede de grãos equiaxiais suprimindo outras possíveis formas de crescimento.

De acordo com Gruzleski e Closset (1990) o refino de grão por meio de inoculação química não tem efeito sobre o espaçamento dendrítico e consequentemente não exerce o mesmo benefício que o resfriamento rápido sobre as propriedades mecânicas, mesmo assim pode ser vantajoso, pois reduz a tendência à formação de trinca de contração e dispersa melhor a porosidade.

Desse modo, não se deve considerar apenas a inoculação química para a obtenção de um refino adequado com melhorias das propriedades mecânicas, mas também o fluxo de calor no resfriamento.

Para compreender o refinamento de grão é necessário considerar a cinética: nucleação e crescimento (McCARTNEY, 1989).

Além disso, também é preciso entender o mecanismo que é desenvolvido para que ocorra o refino de grão, como também o mecanismo de “envenenamento” e de “*fading*”. “*Fading”* que é a perda da eficiência do inoculante de refinar o grão, causado pelo tempo de inoculação inadequado. (MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002; SCHUMACHER, 2003). E “envenenamento” ou “*poisoning*” e a perda da efetividade do refino de grão pela interação do inoculante com outros elementos presentes no metal líquido.

Segundo Schumacher (2003), o “*fading*” do refinador ocorre acima de 45 minutos. Portanto, o vazamento do metal inoculado deve ocorrer antes desse tempo. A temperatura de inoculação tem relação com o “*fading”*, quanto mais alta essa temperatura, mais rapidamente

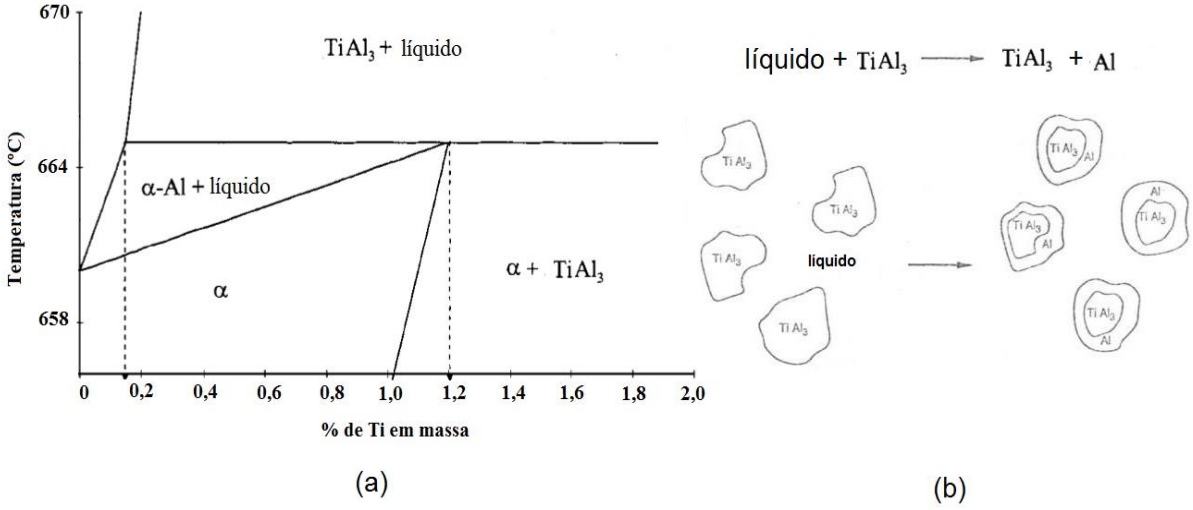
ocorre o "*fading*" e temperaturas mais baixas podem aumentar o tempo de eficiência do refinador no metal líquido. (MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002)

Alguns elementos, tais como Cr, Zr, Li e alto nível de Si diminuem a efetividade dos refinadores de grão do sistema Al-Ti-B, pelo fenômeno denominado "*poisoning*" (MURTY, KORI, CHAKRABORTY, 2002; McCARTNEY, 1989). E há evidências, segundo Schumacher *et al*. (1998) de que o Ta (Tântalo) age de modo análogo a um antídoto na presença de elementos que atuam no "*poisoning*", reduzindo esse efeito.

2.2.1.6 - Mecanismos de Refino de Grão para o Alumínio e Suas Ligas

De acordo com Gruzleski e Closset (1990) as ligas mãe usadas no refino de grão consistem na fase intermetálica $TiAl_3$ na matriz aproximadamente pura de alumínio. O $TiAl_3$ reage com a fase líquida a temperatura peritética (665ºC) formando alumínio quase puro (fase α) que envolve o $TiAl_3$ e atua como sítios de nucleação. (Figura 7).

Figura 7 – (a) Região rica em Al do diagrama de fases Al-Ti e (b) esquema da reação peritética do sistema Al-Ti.



Fonte: EASTON; StJOHN, (1999a); Gruzleski e Closset (1990).

O Quadro 4 apresenta um resumo das teorias de refino de grão por meio de ligas-mãe dos sistemas Al-Ti-B, Al-B ou Al-Ti-C.

Quadro 4 – Resumo das teorias de mecanismo de refino de grão das ligas de alumínio

Teoria	Mecanismo
Teoria da partícula nucleante.	Propõe que a nucleação ocorre no boreto ou no carbeto, os boretos são adicionados por meio das ligas-mãe enquanto que os carbetos são formados pela reação com o carbono residual presente no metal líquido. (CIBULA[2], 1950 *apud* EASTON, St JOHN, 1999a). Porém, foi observado experimentalmente que os boretos são empurrados para o contorno de grão e que sem a presença de Ti não houve refino, portanto os boretos são nucleantes fracos. (EASTON, St JOHN, 1999a, FAN *et al*., 2015; MOHANTY, GRUZLESKI, 1995)
Teoria do diagrama de fases ou teoria do peritético.	Sugere que Al_3Ti nucleia o α-Al pela reação peritética e dados experimentais sustentaram essa teoria devido a observação de Al_3Ti no centro de grãos. Contudo, a quantidade de Ti livre no metal líquido é menor que o nível requerido para a reação peritética e um refino eficiente de grão é observado a concentrações menores. (EASTON, St JOHN, 1999a, FAN *et al*., 2015)
Teoria do envoltório peritético ou teoria da casca.	Reconhece o Al_3Ti como nucleante mais potente que o TiB_2 e propõe que o boreto retarda a taxa de dissolução do Al_3Ti. E sugere que os boretos formam uma casca em volta do alumineto que se dissolve no líquido com aproximadamente a composição peritética e a reação peritética permite a formação do α-Al. (BÄCKERUD *et al*.[3], 1991 FAN *et al*., 2015 e MOHANTY, GRUZLESKI, 1995)
Teoria da hipernucleação.	Essa teoria propõe que os átomos de Ti no metal líquido segregam TiB_2 para a interface do metal líquido e promovem a formação de um pseudocristal com a estrutura similar ao α-Al. (JONES, G. P.[4] 1987 *apud* FAN et al., 2015).
Teoria da nucleação duplex.	Segundo essa teoria, proposta por P. S. Mohanty e E. Gruzleski (1995), no refino de grãos, TiB_2 desempenha um papel indireto na nucleação de grãos. Na presença de Ti dissolvido, mesmo abaixo da composição peritética, TiB_2, os átomos de são segregados pra a interface TiB_2 / metal líquido então uma camada fina de $TiAl_3$ ocorre no boreto que por reação peritética nucleia o sólido (MOHANTY, GRUZLESKI, 1995)
Teoria do soluto.	Segundo Easton e St John (1999b) o Ti age como catalizador do refino de grão e o AlB_2 é o nucleante e que as presenças de ambos são necessárias para um refino efetivo de grão.

Fonte: As fontes foram indicadas no interior do quadro.

2 CIBULA, A. The Mechanism of Grain Refinement of Sand Castings in Aluminium Alloy. Journal of Institute of Metals. v. 76, p.321-368, 1950. *apud* EASTON, Mark, St JOHN, David. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms – A review of the Literature. **Metallurgical and Materials Trasactions A**. v. 30, p. 1613-1623, 1999.

3 BÄCKERUD, L. *et al.* Grain refining mechanisms in aluminium as a result of additions of titanium and boron[J]. **Aluminium**. v. 67, p. 910-915, 1991. *apud* FAN, Z. *et al.* Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system. **Acta Materialia**. v. 84, p. 292-304, 2015.

4 JONES, G. P. **Solidification Processing**, Sheffield: University of Sheffield, p. 496, 1987 *apud* FAN, Z. et al. Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system. **Acta Materialia**. v. 84, p. 292-304, 2015.

Há poucos trabalhos na literatura que citam o refino de grão de ligas recicladas. Binney et al. (2003) afirmam que é possível reduzir o efeito deletério de impurezas pelo refinamento de grão reduzindo o tamanho das fases quebradiças, embora essas fases possam complicar o processo de refino de grão. E segundo esses pesquisadores, o ferro e o cromo são elementos que aumentam o tamanho de grão.

2.2.1.7 - Modificação Eutética

A modificação eutética tem sido objeto de intensa investigação científica desde a década de 1920 até os dias atuais devido a sua importância comercial (HEGDE, S.; PRABHU, N. K., 2008), uma vez que na solidificação de ligas Al-Si em moldes de areia e moldes permanentes é necessário modificar a estrutura eutética para melhorar a resistência, a ductilidade, a estanqueidade e a usinabilidade do material (HEGDE, S.; PRABHU, N. K., 2008), embora a modificação esteja comumente associada a efeitos positivos, também está associada a efeitos negativos tais como porosidade, má qualidade do acabamento superficial e trinca a quente; isso porque a mudança na morfologia do silício não ocorre isoladamente, mas acompanhada de uma série de outras alterações significativas da solidificação e do desenvolvimento da microestrutura. (DAHLE *et al*. 2005)

O tratamento incorreto do metal líquido pode resultar em estrutura muito diferente da desejada. (HEGDE, S.; PRABHU, N. K., 2008), por esse motivo é necessário realizar adequada adição de modificador para que os efeitos desejados sejam alcançados e os adversos controlados.

A modificação eutética pode ocorrer por *"quench"* que é a modificação por taxa de resfriamento rápido ou por meio da modificação química (HEGDE, S.; PRABHU, N. K., 2008).

A modificação química ocorre pela adição de elementos tais como sódio (Na), potássio (K), rubídio (Rb), cério (Ce), cálcio (Ca), estrôncio (Sr), bário (Ba), lantânio (La), itérbio (Yb), a lista completa inclui elementos do grupo IA, IIA e terras raras. Sendo a adição de Na ou Sr as mais utilizadas atualmente (HEGDE, S.; PRABHU, N. K., 2008).

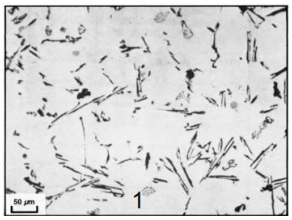
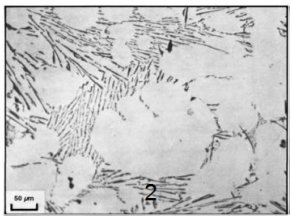
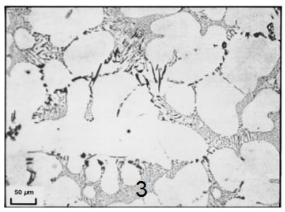
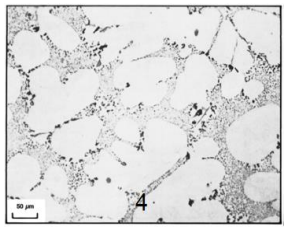
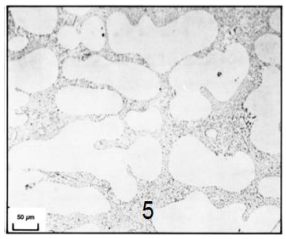
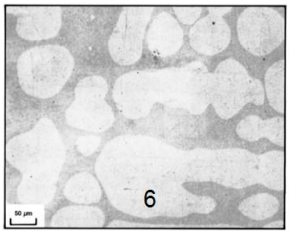
Segundo Gruzleski e Closset (1990) e Hegde e Prabhu (2008), a classificação dos níveis de modificação é a somatória da fração da classe multiplicada pelo número da classe, como apresentado na equação 5:

$$\text{Classificação da modificação} = \Sigma\left(\textit{fração da classe } X \textit{ número da classe}\right) \quad (5)$$

Sendo que o número da classe varia numa escala de 1 a 6 para a variedade de microestruturas observadas nas ligas Al-Si modificadas, as seis classes e a descrição de cada uma são apresentadas no Quadro 5. E para melhor visualização a Figura 8 reapresenta as imagens correspondentes a cada nível de modificação em duas ampliações melhorando entendimento das classes de modificação e sua correspondente microestrutura.

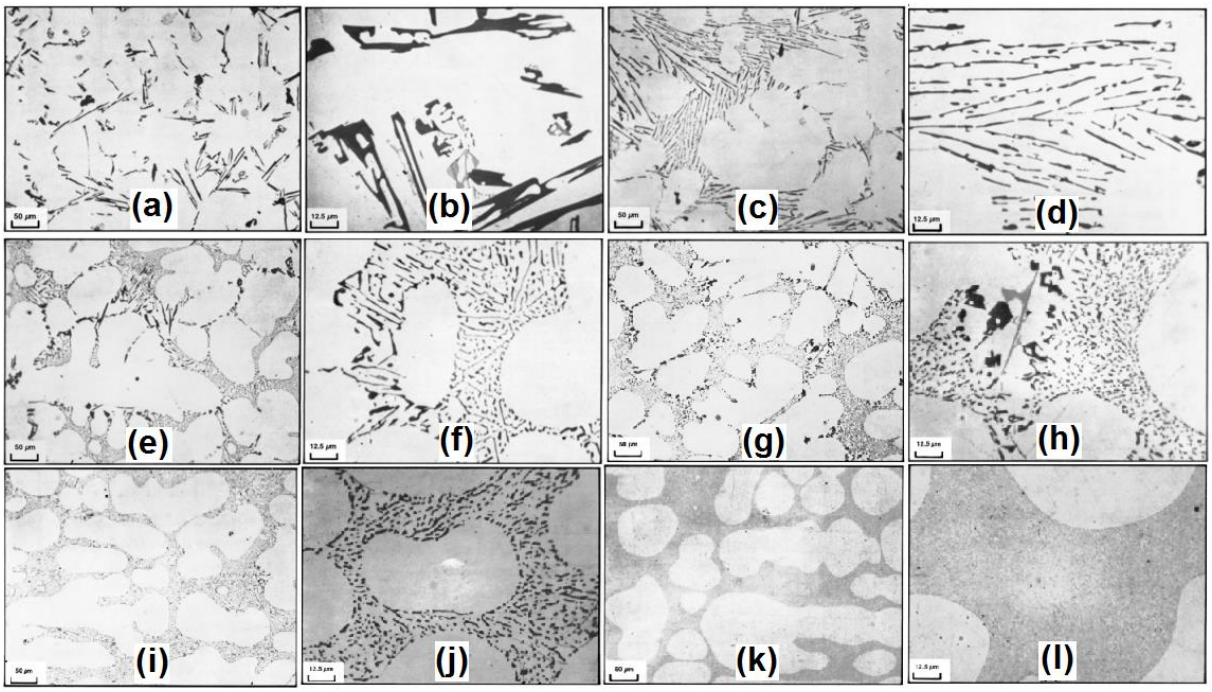
As micrografias apresentadas na Figura 9 mostram o silício eutético no formato de agulhas (acicular) nas amostras das ligas sem adição de modificador. Já nas amostras das ligas com adição de modificador o silício se apresenta na forma globular fibrosa.

Quadro 5– Classificação das microestruturas modificadas

Número da classe	Microestrutura	Descrição	Imagem representativa
1	Completamente não modificada	O Si está presente na forma de placas bem como na forma acicular.	
2	Lamelar	A microestrutura é lamelar mais fina, embora Si acicular pode estar presente (mas sem placa grandes)	
3	Parcialmente modificada	A microestrutura lamelar começa a se quebrar em pequenas partes	
4	Ausência de lamelas	A fase lamelar desaparece totalmente, alguma fase acicular ainda está presente.	
5	Completamente modificada	A fase acicular está completamente ausente.	
6	Super modificada	O Si fibrosa se torna tão pequena que as partículas individuais não podem ser observadas.	

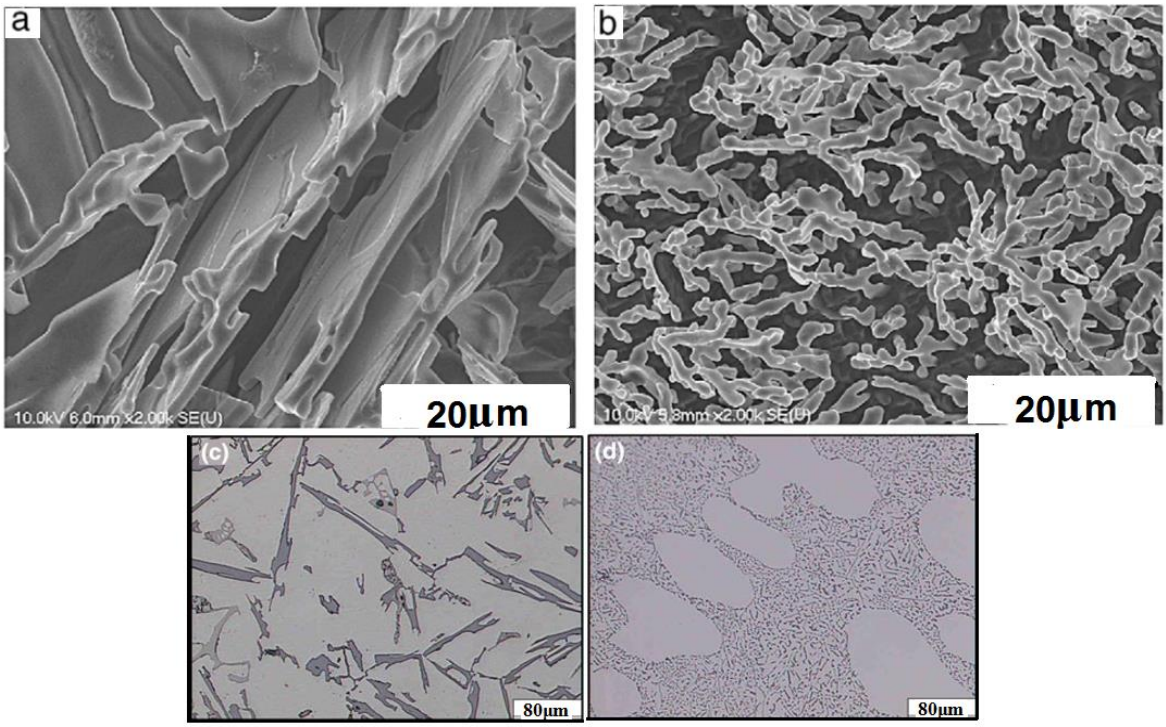
Fonte: Adaptado de Hegde e Prabhu (2008); Gruzleski e Closset (1990); Kaufman e Rooy, 2005.

Figura 8 – Imagens representativas das classes de modificação: (a) e (b) classe 1, (c) e (d) classe 2, (e) e (f) classe 3, (g) e (h) classe 4, (i) e (j) classe 5 e (k) e (l) classe 6.



Fonte: Gruzleski e Closset (1990); Kaufman e Rooy, 2005.

Figura 9 – Micrografias de amostras de liga Al-Si (a) não-modificada e (b) modificada, em três dimensões devido ao ataque profundo; (c) não modificada apresentando as agulhas de Si eutético e (d) modificada apresentando o Si na forma de fibras.



Fonte: Adaptado de Farahany, Ourdjini, Idris, 2012 e Nafisi, Ghomashchi e Vali, 2008.

O fenômeno que permite que ocorra a modificação está relacionado com o fato da liga Al-Si ser formada por um metal, o Al, e um não metal, o Si. De acordo com Bian *et al.* (2001) *e* Makhlouf e Guthy (2001), a adição de estrôncio diminui o número de núcleos de agregados de átomos de Si de ligação covalente que atuam como nucleantes da fase eutética.

Uma importante mudança que ocorre com a adição de modificador é a incidência de planos de macla que com a ausência de modificador é pequena ou inexistente, mas a adição de modificador aumenta (HEGDE, S.; PRABHU, N. K., 2008).

2.2.1.8-Nucleação da Fase Eutética

O modo de nucleação e crescimento da fase eutética dentro da rede dendrítica influencia fortemente a alimentação através da rede de sólidos, que por sua vez afeta a formação de porosidade durante as últimas fases da solidificação (HEIBERG, ARNBERG, 2001), devido ao fato de que a nucleação da fase eutética ocorre no fim da solidificação. (DAHLE *et al*., 2001).

De acordo com Hegde e Prabhu (2008), o entendimento do mecanismo pelo qual a fase eutética se forma e cresce é muito importante, pois durante a solidificação das ligas de Al-Si, primeiro as dendritas primárias crescem e após as dendritas colidirem umas sobre as outras, têm a mobilidade restrita, e o transporte de massa para compensar a contração ocorre principalmente pela alimentação interdendrítica, o que envolve o fluxo de líquido eutético.

A Figura 10 apresenta uma ilustração das possíveis formas de nucleação e crescimento da fase eutética, de acordo com Dahle *et al*. (2001).

Figura 10 – Possíveis formas de nucleação da fase eutética no sistema Al-Si: (a) crescimento oposto ao gradiente térmico, (b) nucleação e crescimento nas dendritas do alumínio primário e (c) nucleação heterogênea independente dos grãos eutéticos nos espaços interdendríticos. A fase eutética é ilustrada em preto.



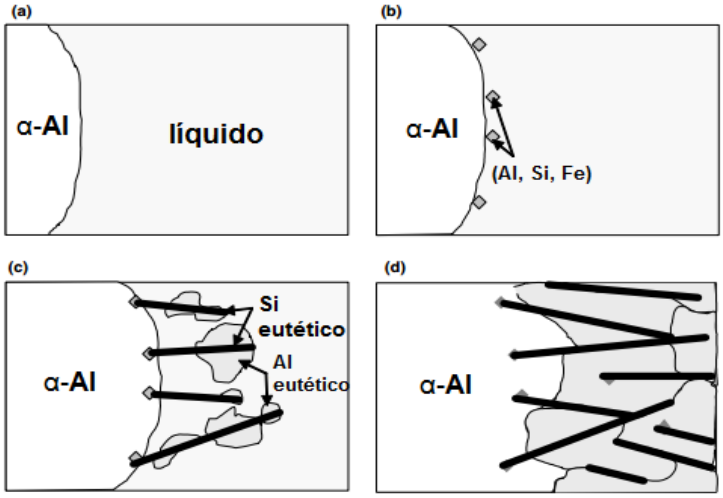
Fonte: DAHLE et al., 2001.

De acordo com Shankar, Riddlee e Makhlouf (2004), durante a solidificação a fase alumínio primário é formada com morfologia dendrítica a partir da temperatura *liquidus*, seguida de uma fase secundária, β-(Al, Si, Fe) entre a temperatura *liquidus* e a temperatura eutética da liga, dependendo da concentração de ferro.

Na temperatura eutética da liga e com um superresfriamento em torno de 0,4 a 0,8ºC a fase de sílicio eutético nucleia na fase secundária, uma vez nucleada essa fase cresce como flocos dentro do líquido eutético, o líquido em volta dos flocos de silício começa a se enriquecer de alumínio e consequentemente empobrecer de silício, até consumir todo o silício, então o alumínio eutético nucleia e cresce nas bordas e pontas dos flocos de silício eutético. Finalmente, as dendritas de alumínio param de crescer ao se chocar com os grãos de alumínio eutético.

A Figura 11 ilustra sequencialmente a proposta de Shankar, Riddle e Makhlouf (2004) do modo de nucleação da fase eutética das ligas Al-Si hipoeutéticas.

Figura 11 – Proposta de sequência de eventos durante a nucleação da fase eutética: (a) crescimento das dendritas de alumínio, (b) nucleação da fase β-(Al, Si, Fe), (c) nucleação da fase Si eutético na fase β-(Al, Si, Fe) no soluto do alumínio primário, nucleação do Al eutético no Si eutético e crescimento do Al eutético; (d) encontro das dendritas com o Al eutético resultando no fim do crescimento das dendritas e nucleação e crescimento da fase eutética.



Fonte: Shankar, Riddle, Makhlouf, 2004.

A compreensão do mecanismo de formação do eutético ajuda a analisar a resistência do fluxo de fusão e a eficiência de alimentação, que afetam a contração, a formação de porosidade e a segregação (GUTHY, 2002).

2.2.1.9 - Mecanismos de Modificação da Fase Eutética

Segundo S. Hegde e N. K. Prabhu (2008) há várias teorias propostas para o mecanismo de modificação do silício eutético da microestrutura acicular para a fibrosa, porém o exato mecanismo ainda é tema para debate, sendo que a teoria mais aceita no momento é de que a mudança na morfologia do silício eutético se dá pela indução do crescimento paralelo.

Hegde e Prabhu (2008) e Guthy (2002) apresentaram o histórico dos mecanismos propostos para a modificação eutética, cujo resumo é apresentado no Quadro 6.

Quadro 6- Resumo dos mecanismos de modificação eutética.

Teoria de modificação	Mecanismo
Teoria de "*poisoning*" da nucleação	A mudança na estrutura eutética com a adição de fluoreto de sódio e de fluoreto de potássio deve-se à remoção de óxidos e impurezas, tais como alumina e sílica, pelo efeito do fluxo destes compostos.
Teoria do eutético ternário	A modificação deve-se a formação de uma liga ternária.
Teoria do crescimento restringido	De acordo com essa teoria o processo de modificação ocorre porque o crescimento do silício é restringido pelos átomos de impurezas presentes no metal líquido.
Teoria da energia superficial	Sugere que a taxa de avanço da interface depende de um equilíbrio entre o fluxo de calor do líquido para o sólido através da interface e o calor latente de fusão liberado durante a solidificação. Para a modificação química, uma diminuição na energia superficial da interface sólido do alumínio-silício pela a adição do modificador químico aumenta o ângulo de interface o que suprime o crescimento dos cristais de silício causando a modificação e o superresfriamento eutético.
Teoria do controle de difusão	Essa teoria baseia-se no fato de que a solubilidade do sódio é baixa no alumínio e no silício, então o sódio segrega o crescimento na interface e restringiria a difusão do silício no metal líquido.
Teoria de "poisoning" Interfacial	Esta teoria afirma que os átomos de modificador envenenam os sítios de crescimento do silício na interface, reduzindo sua taxa de crescimento.

Fonte: Hegde, Prabhu, 2008; Guthy, 2002.

2.2.1.10 - Efeito do Estrôncio na Modificação Eutética

Em ligas Al-Si, modificadas com adição de estrôncio, o modo de nucleação eutética e o modo de crescimento eutético são fortemente dependentes do nível de adição de estrôncio. (DAHLE, NOGITA, ZINDEL, McDONALD, HOGAN, 2001).

De acordo com Jigajinni, Venkatesuarlu e Kori (2013) a presença de estrôncio (Sr) para a modificação do eutético não influencia no refinamento de grão do mesmo modo que a presença de refinador de grão não influencia na modificação do silício (Si) eutético. Udupa, Mallapur e Kori (2011) afirmam que o Sr melhora as propriedades mecânicas e dispersa a porosidade do material ao mesmo tempo que modifica a microestrutura eutética.

Dahle *et al*. (2005) observaram que a modificação eutética realizada tanto com a adição de antimônio ou com a adição de estrôncio provocaram diminuição das temperaturas de nucleação e de crescimento eutético, além de aumento na quantidade de recalescência prévia

ao crescimento do eutético. O mesmo efeito foi observado por McDonald *et al.* (2004) tanto na modificação com o estrôncio (Sr) quanto para a modificação com antimônio.

2.2.1.11- Modificação Eutética e Refino de Grão Simultâneos

Refino de grão e modificação da microestrutura eutética de ligas Al-Si oferecem benefícios substanciais em processos de fundição. É considerado que grãos mais finos garantem melhores propriedades mecânicas, melhor usinabilidade, e acredita-se que a modificação da morfologia do eutético resulta em melhoria da ductilidade (MALEKAN, SHABESTARI, 2011; LU, DAHLE, 2006) e embora a modificação da estrutura eutética e refino de grão sejam processos independentes, a adição combinada de refinador e modificador reproduz ambos os efeitos. (MALEKAN, SHABESTARI, 2011)

Lu e Dahle (2006) estudaram o efeito combinado da adição de estrôncio, por meio da liga-mãe Al10Sr, e de titânio e boro, por meio de duas ligas-mãe Al5Ti1B e Al5Ti1,5B, na liga Al-10Si-0,35Mg, e observaram que não houve interação entre o estrôncio e o refinador de grão Al5Ti1B em baixos níveis de adição, mas que há interação entre o Sr e o refinador de grão Al5Ti1,5B e que nessa interação a modificação eutética foi prejudicada enquanto que o refino de grão foi eficiente, concluindo que o excesso de B forma AlB_2 que reage com o estrôncio formando SrB_6, segundo a reação:

$$[Sr] + 3AlB_2(S) \rightarrow SrB_6(S) + 3\,[Al] \qquad (1)$$

Faraji e Katgerman (2009) desenvolveram a modificação eutética e o refino simultâneos da liga A356 utilizando a liga-mãe Al-3Ti-B como refinador e liga-mãe Al-10Sr como modificador e relataram que a modificação do eutético e o refino de grão simultaneamente podem limitar o refinamento.

Liao e Sun (2003) estudaram o efeito da modificação e refino de grão simultâneos em uma liga Al-Si de composição nominal de Al-11,6%Si fundido em um forno de resistência elétrica usando um cadinho de grafite com a adição da liga-mãe Al-10% Sr como modificador e da liga-mãe Al-1B como refinador, com um tempo de inoculação de 30 minutos, esses pesquisadores chegaram a conclusão de que a formação de um composto de B e Sr de razão

atômica 3: 4 consome uma grande quantidade de Sr e B e isso consequentemente resulta numa diminuição, tanto no efeito do refino quanto no efeito de modificação.

Jigajinni, Venkateswarlu e Kori (2013) desenvolveram o refino de grão e a modificação eutética simultaneamente da liga Al-7Si com o uso de ligas-mães dos sistemas Al-Ti-Sr, Al-B-Sr e Al-Ti-B-Sr concluíram que ligas rica em B e contendo Ti (Al-1Ti-3B-3,6Sr) é mais eficiente que as ligas contendo B e rica em Ti (Al-5Ti-1B-4,2Sr) e ainda segundo esses pesquisadores a presença de refinador de grão não influenciou na modificação de grão, assim como a presença de modificador não teve qualquer influência no refino de grão.

Samuel *et al*. (2014) observaram que não há interação entre o Ti e o Sr na presença de B, em níveis de Ti acima de 0,5 e de B menores que 0,1%, no entanto há redução considerável da modificação quando o teor de B excede 0,1%.

2.3.ANÁLISE DA CURVA DE RESFRIAMENTO

A análise térmica da curva de resfriamento é uma ferramenta usada na investigação dos eventos térmicos que ocorrem durante o resfriamento ou aquecimento.

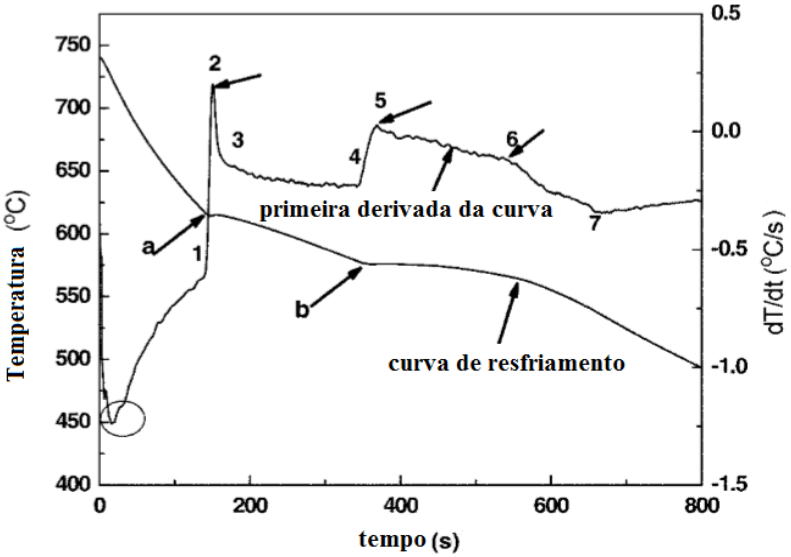
De acordo com Haq, Shin e Lee (2004) e Fredriksson (1988) essa técnica pode ser usada na solidificação de metais para prever as temperaturas nas quais as fases são formadas, a quantidades de fases que se formam durante a solidificação, informações muito importantes no controle do processo.

Segundo Stefanescu (2015) a análise da curva de resfriamento é a interpretação da variação da temperatura pelo tempo durante o resfriamento ou o aquecimento do material. No caso de transformações líquido-sólido, o processo de solidificação pode ser analisado pela curva de resfriamento. A técnica consiste em traçar uma curva de temperatura por tempo a qual contém a história da solidificação que mede modificações na composição da liga e apresenta as temperaturas de transição de fase (FRAS, KAPTURKIEWICZ, BURBIELKO, LOPEZ, 1993).

A utilização da primeira derivada da curva de resfriamento melhora a precisão da determinação dos dados na curva de resfriamento, como é claro a partir da Figura 10. A derivada em cada ponto da curva de resfriamento é numericamente igual à inclinação da curva e, por conseguinte, representa a taxa de resfriamento do metal da amostra em solidificação (HAQ, SHIN e LEE, 2004).

Um aumento na derivada da curva de resfriamento indica que algo aconteceu para retardar a velocidade de resfriamento, tais como o aparecimento de uma nova fase que libera calor latente, a diminuição, por outro lado, indica o final da transformação de fase (BÄCKERUD, CHAI, TAMMINEN, 1990; HAQ, SHIN, LEE, 2004). A Figura 12 apresenta uma curva de resfriamento e sua primeira derivada para a liga A 356.

Figura 12 – Curva de resfriamento e sua primeira derivada



Fonte: Haq, Shin e Lee 2004.

De acordo com Haq, Shin e Lee (2004) e Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) cada ponto identificado nas duas curvas indica um evento durante a solidificação. Na curva de resfriamento o ponto “a” indica o início do processo de solidificação com a nucleação do α-Al e o ponto “b” o início da solidificação da fase eutética. Na primeira derivada da curva, o ponto “1”, que é onde a curva muda de côncava para baixo para côncava para cima, também se refere ao início da nucleação do α-Al. Os pontos “2” e “3” indicam o crescimento e espessamento das dendritas de alumínio. A súbita elevação da derivada no ponto “4” indica a nucleação dos cristais de silício, e o crescimento da fase eutética ocorre na região “5”, no ponto “6” ocorre a nucleação e o crescimento da fase Mg_2Si e o ponto “7” que corresponde ao último ponto de mínimo na curva indica o fim da solidificação.

Essa técnica, análise térmica da curva de resfriamento, substitui o uso de equipamentos de Calorimetria Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) de modo economicamente viável, pois é de baixo custo e pode fornecer dados de temperatura de formação de fases, calor latente de solidificação, além de fração sólida e informações sobre o

tratamento de modificação eutética e refino de grão. (EMADI et al., 2005; FRAS et al., 1993; HAQ; SHIN; LEE, 2004; UPADHYA; STEFANESCU; LIEU; YEAGER, 1989).

O Quadro 7 apresenta as temperaturas prováveis da formação de cada uma das fases da liga A356, de acordo com Bäckerud, Chai e Tamminen (1990)

Quadro 7– Prováveis temperaturas formação das fases presentes na liga A356

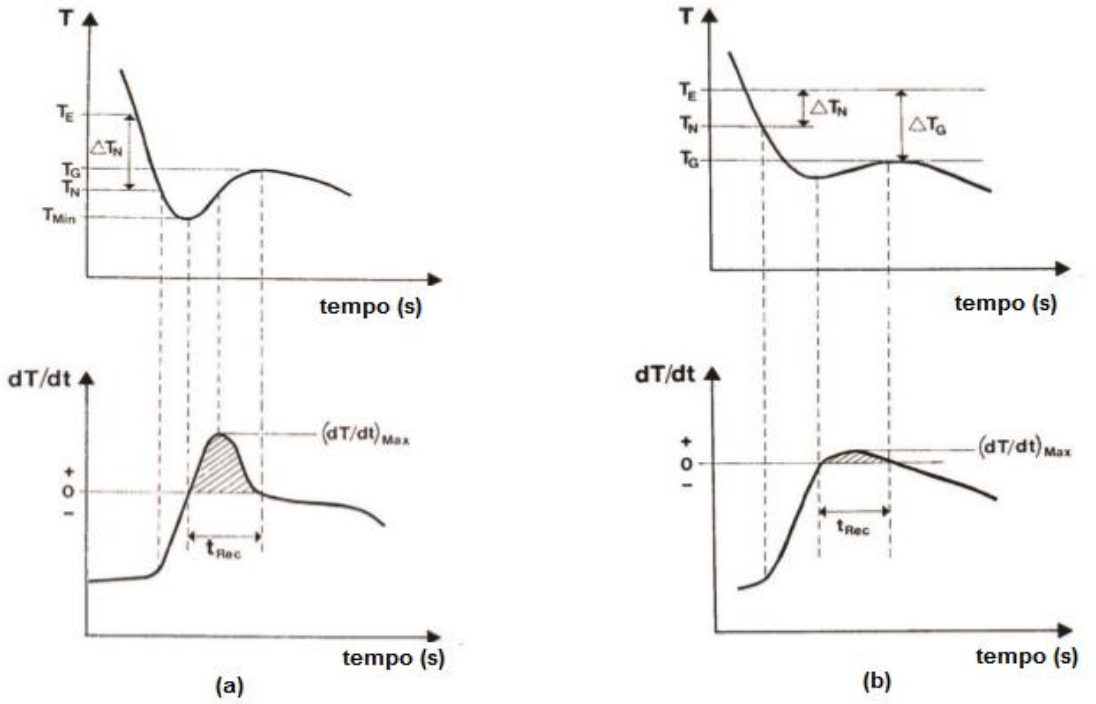
Reação	Temperatura provável (ºC)
Desenvolvimento das dendritas	614
Liq. → Al + $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$	594
Liq.→ Al + Al_5FeSi + $Al_{15}(Mn,Fe)_3Si_2$	594
Liq.→ Al + Si + Al_5FeSi	575
Liq.→ Al + Si + Mg_2Si	555
Liq.→ Al + Si + Mg_2Si + $Al_8Mg_3FeSi_6$	554

Fonte: Bäckerud, Chai e Tamminen (1990)

De acorco com Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) as ligas de Al-Si apresentam um superresfriamento da ordem de 1 a 2 ºC na nucleação do α-Al se nenhuma partícula nucleante é adicionada ao metal líquido, porém esse valor é reduzido para cerca de 0,1 ou 0,2ºC quando há a presença dessas partículas.

A Figura 13 apresenta parte da curva de resfriamento e sua derivada nos dois casos, com a presença e sem a presença de partícula nucleante.

Figura 13 – Parte da curva de resfriamento referente a nucleação do α-Al: (a) sem a presença de partícula nucleante e (b) com a presença de partícula nucleante. Onde: T_E é a temperatura de equilíbrio líquido, T_G é a temperatura de crescimento, T_N é a temperatura de nucleação e T_{min} é a temperatura mínima alcançada durante a recalescência e t_{rec} é o tempo de recalescência.

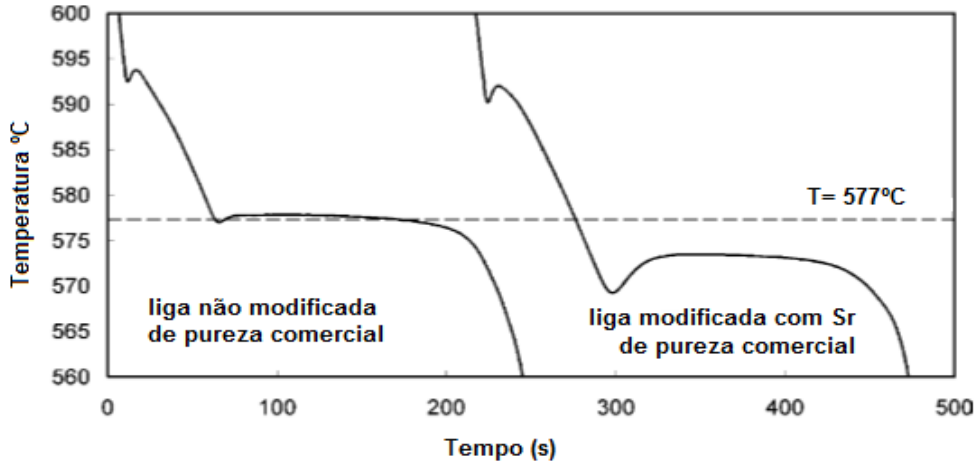


Fonte: Bäckerud, Chai, e Tamminen (1990); Stefanescu (2015).

Emadi *et al*. (2005) também observou que a variação dos níveis de nucleantes refinadores de grão, Ti e B, deslocou a curva de resfriamento para cima e reduziu o superresfriamento.

Argyropoulos *et al*. (1983) observou que a adição de modificador de microestrutura eutética, Sr, causa variação na temperatura de nucleação da fase, reduzindo essa temperatura, também foi observado um maior superresfriamento na solidificação da fase eutética modificada em relação a não modificada. O mesmo fenômeno foi observado por Farahany, Ourdjini e Idris (2011), Aparicio *et al*. (2013), e McDonald *et al*. (2004) e Emadi *et al*. (2005), esse último afirmou que o Sr não só reduz a temperatura eutética, mas também estende o comprimento da região de crescimento da fase eutética e muda a forma da curva de resfriamento, conforme pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Região da curva de resfriamento apresentando a variação da curva devido a adição de Sr



Fonte: McDonald *et al.* (2004).

A análise da curva de resfriamento também é uma alternativa ao uso de DSC, Calorimetria Diferencial de Varredura, e DTA, Análise Térmica Diferencial, para a obtenção de propriedades termofísicas da liga, tais como fração sólida e calor latente de solidificação. (FRAS, KAPTURKIEWICZ, BURBIELKO, LOPEZ, 1993, HAQ, SHIN, LEE, 2004)

Portanto, a curva de resfriamento é emprega para avaliar o nível de refino de grão e de modificação eutética ou de ambas, mas é preciso ter atenção sobre a taxa de resfriamento, pois, conforme os estudos de Gowri e Samuel (1992) e Hosseini, Shabestari e Gholizadeh (2013) a taxa de resfriamento durante a solidificação afeta os parâmetros de superresfriamento no início de solidificação e na reação eutética, altas taxas de resfriamento eliminam esses fenômenos das curvas.

Hosseini, Shabestari e Gholizadeh (2013) completam afirmando que o nível de porosidade interdendrítica do material também é reduzido com o aumento da taxa de resfriamento, o que é importante de ser observado e considerado durante o processo de solidificação, pois a redução desse tipo de defeitos melhora as propriedades mecânicas do material.

2.4-DEFEITOS DE SOLIDIFICAÇÃO

A maioria das falhas dos materiais são atribuídas aos defeitos relacionados ao processamento, ou seja, a manufatura desse material.

Em fundição, de acordo com Ferry (2006), os defeitos típicos são: segregação dos elementos de ligas, porosidade e inclusões. Baldam e Vieira (2014), complementam essa informação separando os defeitos em três gêneros: defeitos de ordem metalúrgica, defeitos devido a areia de moldagem e defeitos relacionados com a moldabilidade.

Dentre os defeitos de ordem metalúrgica apresentados por Baldam e Vieira (2014) estão aqueles citados por Ferry (2006) e ainda, defeitos devido a fluidez tais como enchimento incompleto, junta fria e gota fria. Os defeitos devido a areia de moldação e relacionados com a moldabilidade em geral são apresentados na superfície do material, como por exemplo, rugosidades na superfície da peça fundida.

Na solidificação do alumínio, conforme já mencionado pode haver poros de gás e poros de contração interdendrítica. Também pode haver poros causados pela combinação desses dois tipos de poros, além disso, por reação com o molde, oxidação de alta temperatura e aprisionamento de gás.

A de porosidade é um defeito da solidificação do metal que causa a falha da peça prematuramente durante o uso. (FREDRIKSSON; ÅKELIND, 2006; ASKELAND; PHULÉ, 2008; KAUFMAN; ROOY, 2006).

Dentre outros defeitos a porosidade é um importante defeito microestrutural nas peças fundidas e sua presença pode ter um impacto negativo sobre as propriedades mecânicas dessas peças, sendo a porosidade um dos defeitos mais comuns que exercem influência nas propriedades mecânicas, das ligas de alumínio (YAO, COCKCROFT, ZHU, REILLY, 2011).

De acordo com Fredriksson e Åkelind (2006), Askeland e Phulé (2008) e Kaufman e Rooy (2006) na solidificação de metais há os poros de contração interdendrítica e a porosidades de gás.

Os gases podem se dissolver no metal líquido e resultar em poros. Há dois tipos de poros causados pela absorção de gases: os poros alongados e os poros esféricos. Os poros esféricos são formados quando a concentração do gás excede a solubilidade do gás no metal na temperatura em curso. Os poros alongados ocorrem quando a concentração original do gás é menor que a solubilidade do gás, ou seja, a concentração do gás é menor que a concentração eutética dos átomos do gás dissolvido (FREDRIKSSON, ÅKELIND, 2006).

2.4.1 Porosidade

De acordo com Kelton e Greer (2010), na maioria dos casos a solidificação envolve contração e, portanto, se faz necessário alimentar líquido em direção a região de solidificação

se a alimentação for inadequada, a tensão hidrostática no líquido restante leva ao encolhimento, ou seja, a contração.

É bem conhecido que o hidrogênio é um gás que tem uma grande solubilidade no alumínio líquido e baixa solubilidade nesse metal sólido e, portanto, na solidificação, o hidrogênio é rejeitado pelo sólido em crescimento em direção ao líquido remanescente na zona pastosa, quando a concentração de hidrogênio no líquido excede a sua solubilidade os poros tendem a formar (HAN; VISWANATHAN, 2002).

De acordo com Fredriksson e Akerlind (2006), Gruzleski e Closset (1990) o principal responsável pela formação de poros de gás no alumínio é o hidrogênio proveniente do vapor de água presente na atmosfera, por meio da reação (2):

$$3H_2O_{(g)} + 2\mathrm{Al}_{(l)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3H_{2(g)} \quad (2)$$

Segundo Gupta *et al.* (1992) e McDonald *et al.* (2004), a nucleação e o crescimento de porosidade na solidificação ocorrem devido ao desequilíbrio de pressão, apresentado na equação (23), ou seja, quando a pressão gerada pela contração durante a solidificação é menor que a pressão dos gases dissolvidos no metal líquido.

$$P_G + P_S > P_{atm} + P_H + P_{s\text{-}t} \quad (23)$$

Onde:

P_G é a pressão de equilíbrio dos gases dissolvidos no metal líquido,

P_S é a queda de pressão devida ao fluxo induzido pela contração,

P_{atm} é a pressão atmosférica,

P_H é a pressão metalostática,

$P_{s\text{-}t}$ é a pressão devido à tensão superficial de poro-líquido.

Gupta et al. (1992) explica que a presença de impurezas no metal líquido, como os óxidos e vários tipos de inclusões estão podem atuar como sítios de nucleação de poros.

2.5-PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS (DESIGN OF EXPERIMENTS – DOE)

Projeto de experimentos, conhecido como DOE (Design of Experiments) refere-se ao processo de planejamento estatístico do experimento para que os dados experimentais possam ser analisados por métodos estatísticos resultando em informações que identificará os fatores críticos e as interações entre as variáveis do processo que determinam a direção de ajustamento dos fatores às condições nas quais a resposta do sistema se refere a um ponto ótimo (MONTGOMERY, D. C, 2001).

Segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) no planejamento de qualquer experimento se deve decidir inicialmente quais são os fatores e as respostas de interesse, sendo que os fatores são as variáveis que se têm condições de controlar e as respostas são os resultados que podem ou não ser afetados por modificações provocadas nos fatores. A execução de um planejamento fatorial inicia-se especificando os níveis em que cada fator deve ser estudado.

Para um planejamento fatorial completo é necessário realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, essas combinações são organizadas em uma matriz de planejamento, na qual os fatores variam em dois ou mais níveis (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Ainda de acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) e Rodrigues e Iemma (2005), os efeitos das variáveis podem ser calculados por meio da equação (24). Quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, há interação entre as variáveis e nesse caso pode-se calcular também o efeito de interação. E por meio dos resultados obtidos nesses cálculos pode-se concluir qual variável estudada tem maior relevância no processo.

$$\text{Efeito} = \dot{y}_{+} - \dot{y}_{-} \tag{24}$$

Onde:

$\dot{y}_{+}$ é a média das respostas obtidas quando o fator cujo efeito está sendo avaliado é fixado no nível alto.

$\dot{y}_{-}$ é a média das respostas obtidas quando o fator cujo efeito está avaliado é fixado no nível baixo.

O efeito de uma variável é considerado significativo quando o módulo de seu valor, dividido pelo erro padrão calculado pelas médias das respostas obtidas, $t_{calculado}$ é maior que o $t_{crítico}$ tabelado, da tabela de distribuição t. Quando o efeito de uma interação é maior que o $t_{crítico}$ essa interação também é significativa (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Pode-se dar uma interpretação geométrica aos efeitos, representando o planejamento fatorial num sistema cartesiano com um eixo para cada fator, com apenas dois fatores o espaço definido entre eles é um plano, quando não há interação entre esses fatores, as retas formadas pelos efeitos são paralelas e quando há interação essas retas tendem a se cruzar em diagonal (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) quando os experimentos não são realizados em réplicas autênticas, é possível e estimar o erro experimental por meio de efeito de interações a partir de três fatores. Fazendo-se a somatória dos efeitos das interações a partir das interações de três variáveis, com cada valor elevado ao quadrado e extraindo-se a raiz do valor obtido, tem-se o erro-padrão estimado.

Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001) justificam o cálculo do erro-padrão por meio da interação de fatores explicando que as interações de três ou mais fatores na verdade não existem e que os valores determinados por essas interações são flutuações aleatórias inerentes ao processo.

Por meio do DOE pode-se ajustar os fatores na direção dos resultados que se pretende ter, de modo a predizer os resultados (MONTGOMERY, D. C, 2001; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; RODRIGUES; IEMMA, 2005).

2.6- EFEITO DA CURVA DE RESFRIAMENTO NA MODIFICAÇÃO E REFINO DE GRÃO DE LIGA AL-SI RECICLADA

A literatura apresenta poucos trabalhos nos quais a curva de resfriamento é empregada como ferramenta para avaliar as ligas Al-Si recicladas, e em se tratando de refino e modificação, o número de trabalhos encontrados utilizando a curva de resfriamento como ferramenta de avaliação é menor.

Há o trabalho de Binney et al. (2003) que desenvolveram refino de grão de uma liga 319 reciclada que foi preparada a partir da liga A356 e nesse trabalho os autores adicionaram impurezas para que se obtivesse a liga reciclada e concluíram que o processo de refino de

grão reduz os efeitos deletérios das impurezas.

Utilizando a curva de resfriamento como ferramenta, há o trabalho de Mahfoud, Prasada Rao e Emadi (2010) que adicionaram Fe, que é uma impureza comum em ligas recicladas, numa liga A319 e observaram o efeito dessa adição na derivada da curva de resfriamento.

E por fim, também há o trabalho de Timelli, Camicia e Ferraro (2013) que realizaram o refino de grão e a modificação eutética simultâneos de liga Al-Si reciclada, do tipo Al-Si-Cu, fazendo uso do planejamento estatístico de experimentos e da curva de resfriamento como ferramentas para avaliar a qualidade do material obtido.

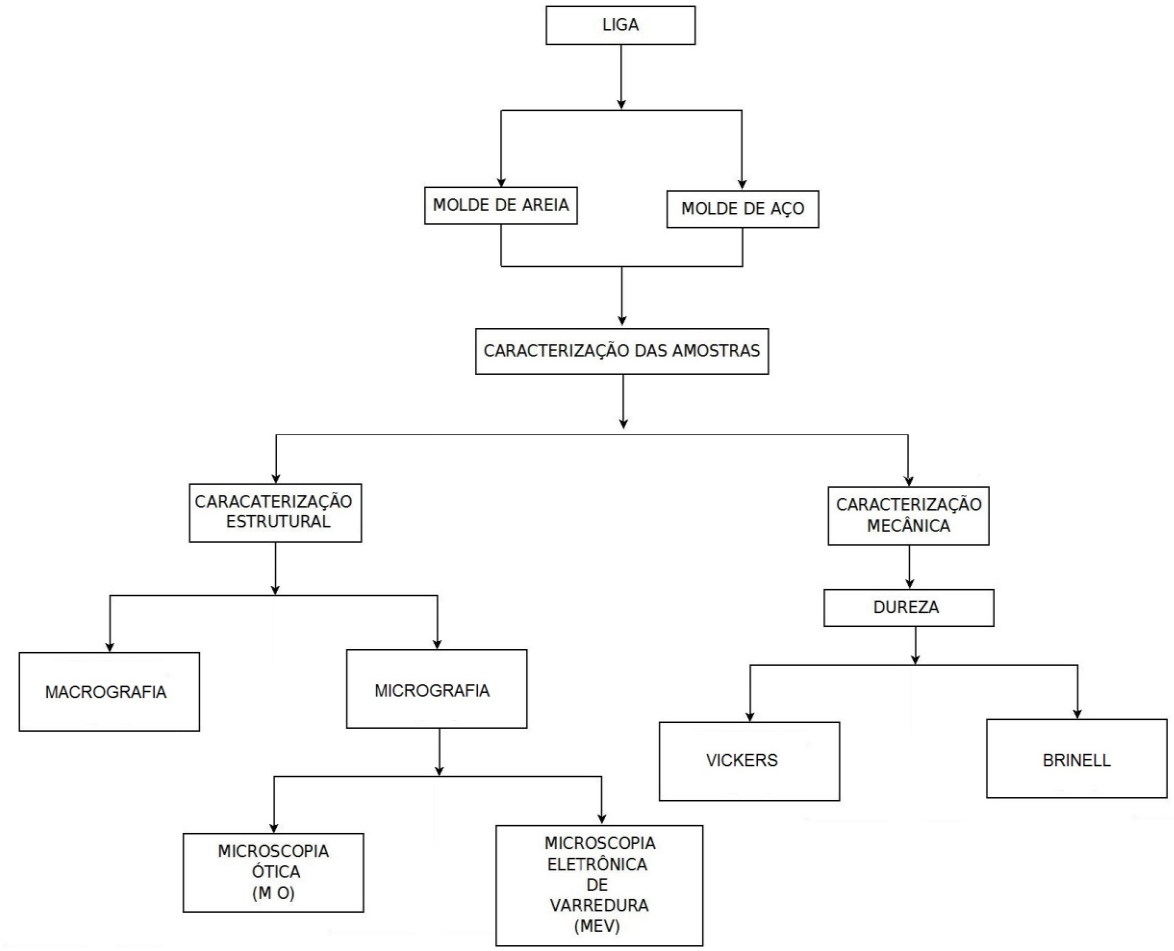
Como observado, o refino e a modificação simultâneos com o uso da curva de resfriamento das ligas da série 3XX.0 obtidas por reciclagem ainda tem muito a ser explorado, pois é sabido que traços de determinados elementos diminuem a efetividade dos refinadores de grão (BINNEY *et al*, 2003) e também dos modificadores (GRUZLESKI, J. E.; CLOSSET, B. M., 1990), pois as ligas em recicladas podem apresentar inúmeras impurezas, uma vez que material de diferentes procedências podem ser reciclados juntos.

Sendo a curva de resfriamento uma técnica útil e de baixo custo ela deve ter seus potenciais explorados para por meio da derivada da curva ser utilizada na detecção de impurezas durante a solidificação (MAKHLOUF, M.; PRASADA RAO, A. K., EMADI, D, 2010).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 15 se observa o fluxograma da metodologia empregada para a realização dessa pesquisa. No presente trabalho foram preparados lingotes usando moldes de areia e moldes de aço que posteriormente foram caracterizados, conforme ilustrado no mesmo fluxograma.

Figura 15 – Fluxograma da metodologia empregada no desenvolvimento dessa pesquisa.



Fonte: Produção do próprio autor.

Duas ligas comerciais Al-Si (alumínio-silício) foram empregadas: a liga A356 primária e uma liga reciclada com composição semelhante a liga A356 provenientes de dois diferentes fornecedores, Alcoa e Latasa Reciclagem S/A, respectivamente.

As composições das ligas, A356 primária e da liga A356 reciclada, são apresentadas nas Tabelas 1.

Tabela 1 - Composição das ligas utilizadas nesse trabalho

Elementos	Porcentagem em massa da liga A356 primária (%)	Porcentagem em massa da liga A356 reciclada (%)
Silício (Si)	6,52000	7,15000
Magnésio (Mg)	0,20300	0,42000
Ferro (Fe)	0,08900	0,15750
Titânio (Ti)	0,05598	0,00980
Estrôncio (Sr)	0,00001	0,00000
Manganês (Mn)	0,00100	0,01020
Níquel (Ni)	0,00200	0,00000
Cobre (Cu)	0,00034	0,04440
Boro (B)	0,00029	----------
Zinco	----------	0,03070
Alumínio (Al)	Balanço	

Fonte: dados fornecidos pela ALCOA e Latasa Reciclagem S/A

Para o refino de grão e a modificação da microestrutura eutética foram realizadas adições de Ti (titânio), B (boro) e Sr (estrôncio) por meio de adição de ligas-mãe, também conhecidas como anteligas.

A liga Al-5Ti-1B foi empregada para o refino de grão enquanto que a liga Al-10Sr foi empregada para a modificação eutética, ambas as ligas-mãe foram fornecidas pela LSM Brasil.

As composições das ligas-mãe são apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2– Composição da liga usada para refino de grão (fornecida pela LSM Brasil)

Elementos	Porcentagem em massa (%)
Ti	5,23
B	0,79
V	0,07
Fe	0,24
Si	0,14
Outros (total)	0,10 máx.
Al	Balanço

Fonte: LSM Brasil

Tabela 3 – Composição da liga usada para modificar a microestrutura eutética (fornecida pela LSM Brasil)

Elementos	Porcentagem em massa (%)
Sr	10,13
Fe	0,14
Si	0,11
Ba	0,10 máx.
Ca	0,03 máx.
P	0,01 máx.
Outros (cada)	0,05 máx.
Outros (total)	0,15 máx.
Al	Balanço

Fonte: LSM Brasil

3.1 PREPARO DAS LIGAS

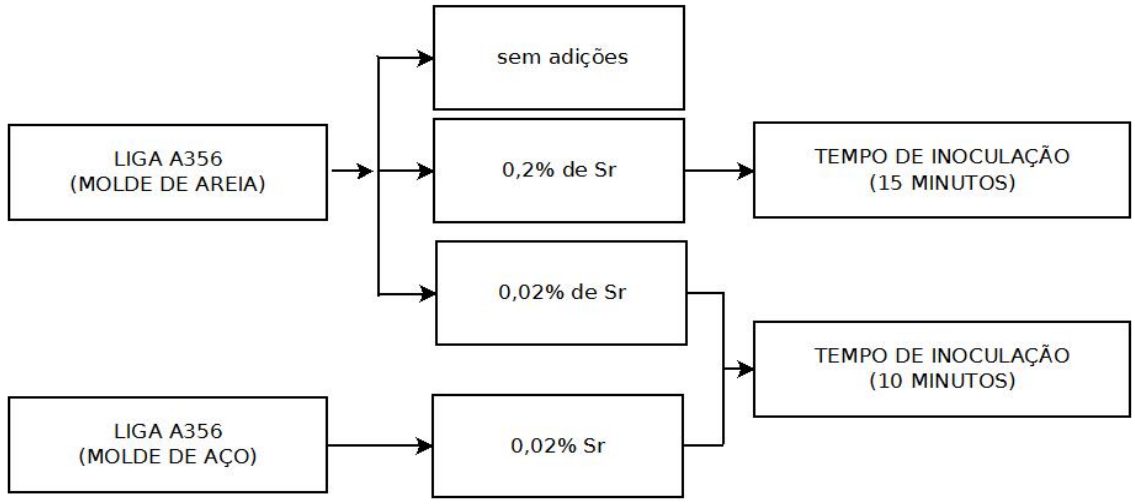
A primeira etapa da pesquisa consistiu na definição dos parâmetros do processo: teor de refinador de grão, teor de modificador de microestrutura eutética e tempo de inoculação,

conforme fluxogramas apresentados nas Figuras 16 e 17. Nesses dois casos o tempo de inoculação foi variado para que fosse observada a influência dessa variável nos resultados de modificação e refino de grão.

Inicialmente, para a liga A356 primária foi avaliada a influência dos teores de 0,2 % de Sr utilizando o molde de areia e 0,02% de Sr nos dois tipos de molde, pois desejava-se verificar o nível de modificação obtido em molde de areia com diferentes adições de modificador e sabia-se que a modificação é dependente da taxa de resfriamento.

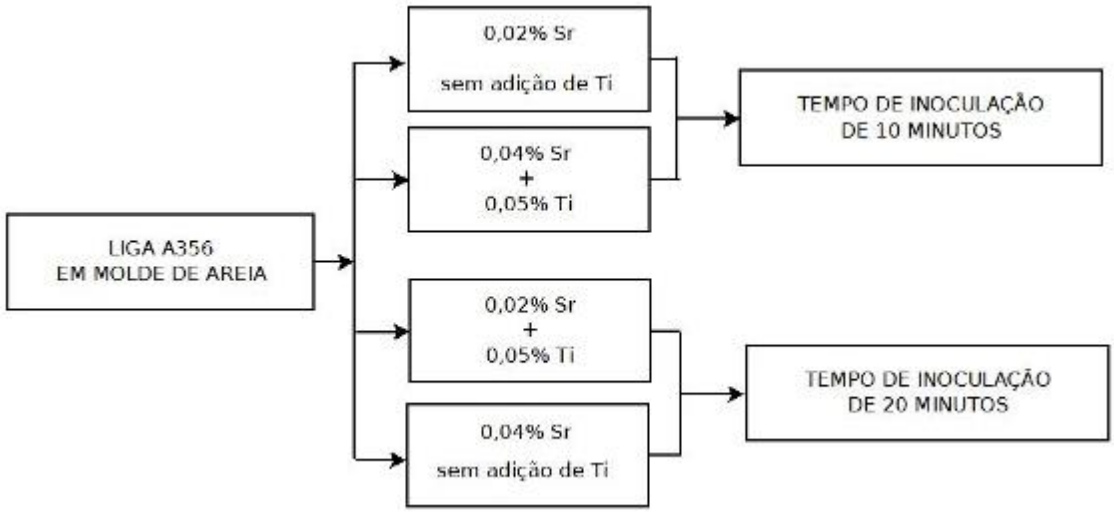
Em seguida foi avaliada a influência da adição simultânea de Ti e de Sr e do tempo de inoculação na liga A356 primária utilizando apenas o molde de areia.

Figura 16 – Fluxograma da elaboração das ligas da primeira etapa de experimentos de definição de parâmetros de trabalho.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 17 – Fluxograma da elaboração das ligas da segunda etapa de experimentos de definição de parâmetros de trabalho.

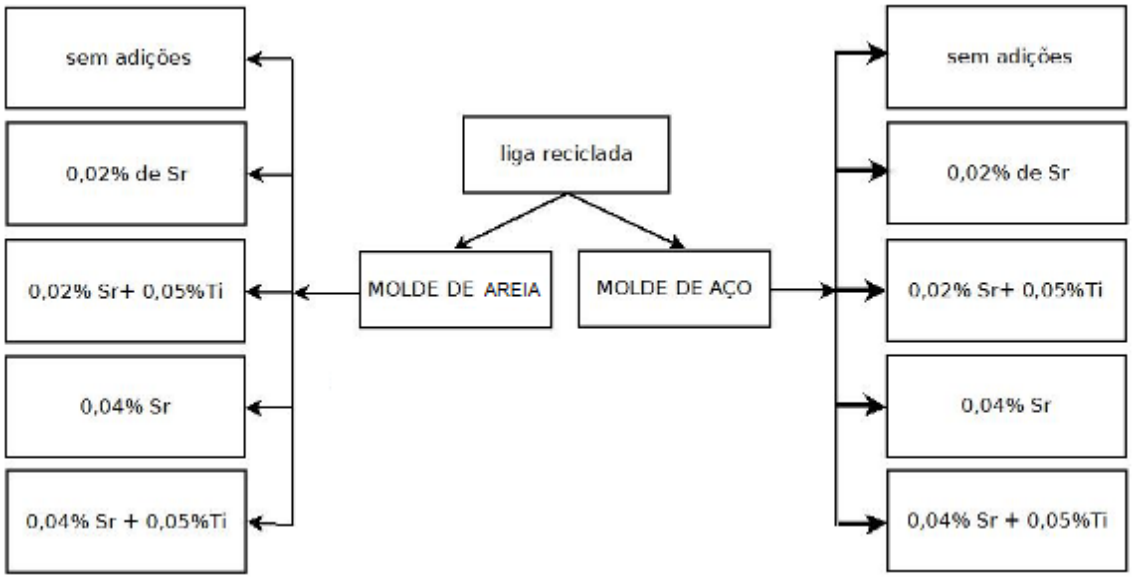


Fonte: Produção do próprio autor.

Os experimentos com a liga reciclada seguiram os parâmetros definidos nas etapas iniciais e apresentados no fluxograma da Figura 18.

Para a liga A356 reciclada o tempo de inoculação foi mantido constante (30 minutos), sendo avaliadas as mesmas concentrações de refinador e modificador empregadas para a liga A356 primária e nesse caso os dois tipos de moldes foram empregados.

Figura 18 – Fluxograma dos experimentos com a liga reciclada.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.2 PREPARO DOS MOLDES

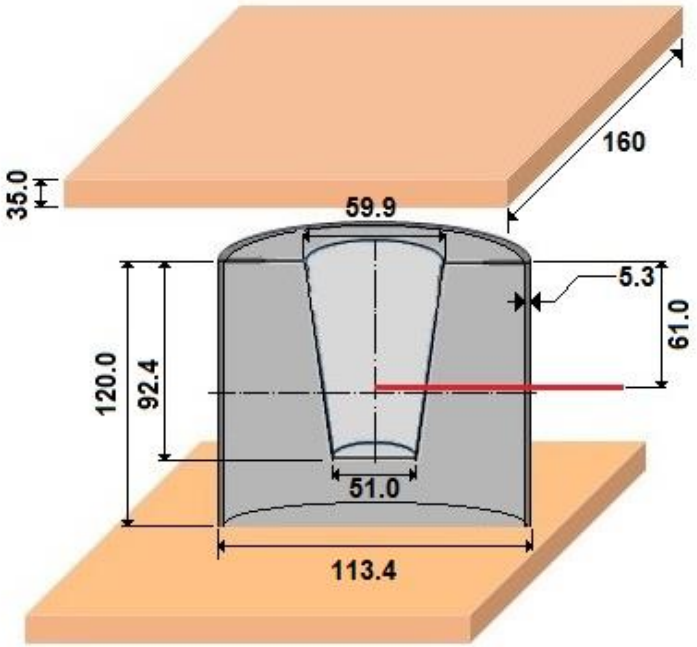
O metal líquido foi vazado em dois tipos de moldes: areia (sílica) e permanente (aço 1045), ambos de seção circular, sendo a medida da cavidade do molde de aço as mesmas do modelo para a confecção do molde de areia. Dessa forma os lingotes produzidos em ambos os moldes puderam ter as mesmas dimensões.

Os moldes de areia foram preparados com areia de fundição (sílica), previamente aquecida em estufa (80 ºC) por cerca de 8 horas para retirada do excesso de umidade após o que teve resfriamento ao ar. A areia foi aglomerada com resina fenólica e catalisador de cura a frio, ambos doados pela FOSECO S/A. A massa da resina foi 2 % da massa de areia e a massa do catalisador foi 40 % da massa da resina. Outras proporções foram testadas, mas essa foi a que forneceu melhor resultado na consistência necessária para a moldagem da areia. Esses teores de catalisador e refinador estão de acordo com Soares (2000) que expõe que nos processos denominados cura à frio a proporção ideal de resina varia de 1 % a 2 % em massa da medida de areia e que em relação a proporção do catalisador essa variação é de 20 % a 40 % em massa da resina.

Para cada molde de areia foram usados 1,5 Kg de areia. Tanto os moldes de areia quanto o molde de aço foram isolados termicamente com uma tampa e uma base preparadas com o mesmo material dos moldes de areia e nas mesmas proporções, sendo preparados com 0,5 Kg de areia em caixa.

A Figura 19 apresenta um esquema do molde de areia, no qual pode se observar as medidas das bases e “tampas” de areia utilizadas para garantir isolamento térmico, Se observa a espessura do molde (obtida com o uso de uma “camisa” de aço inoxidável) e o modelo de formato cônico, que facilitou a desmoldagem.

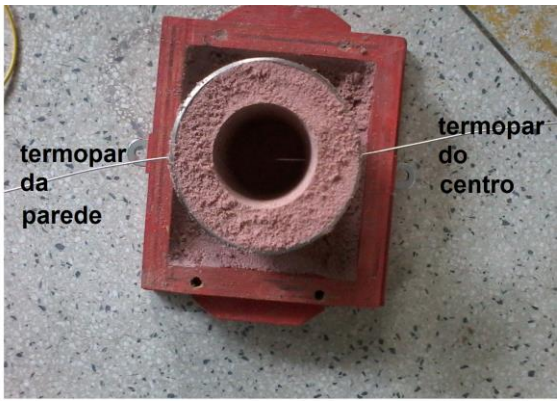
Figura 19 – Esquema do molde de areia.



Fonte: Produção do próprio autor.

Nos ensaios com a liga A356 primária foram inseridos dois termopares do tipo K (*cromel/alumel*): um no centro do molde e outro na parede interna do molde. (Figura 20). Dessa forma foi possível obter os dados de Temperatura em função do tempo durante a solidificação para a realização da análise térmica da curva de resfriamento. A mesma configuração foi adotada para os dois tipos de molde: molde de areia e molde permanente.

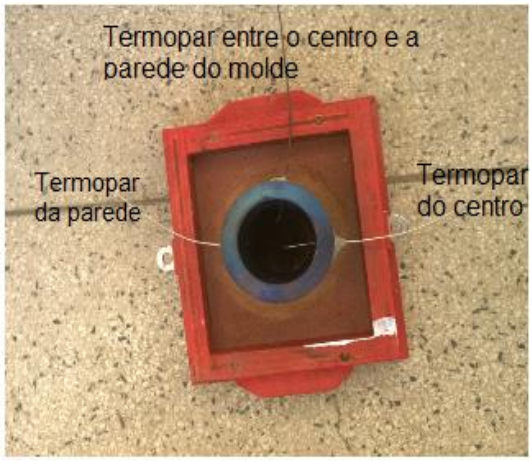
Figura 20 – Vista superior do molde de areia apresentado a localização dos dois termopares durante a solidificação.



Fonte: Produção do próprio autor.

Para a liga A356 reciclada foram utilizados três termopares, do mesmo tipo e especificações dos ensaios anteriores, sendo um no centro, outro na parede e um a meia distância entre o centro e a parede do molde, conforme mostrado na Figura 21. Novamente, a mesma configuração foi adotada para os dois tipos de moldes.

Figura 21 – Vista superior do molde permanente (aço 1045) apresentado a localização dos três termopares durante a solidificação.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.2.1 Aquisição de dados de temperatura em função do tempo

Para a aquisição dos valores da Temperatura em função do tempo nos ensaios com a liga A356 primária, foi utilizado um termômetro, (*Minipa* modelo MT-600) com capacidade de armazenar uma temperatura por segundo, pois nessa etapa do trabalho era o equipamento que havia disponível para o uso.

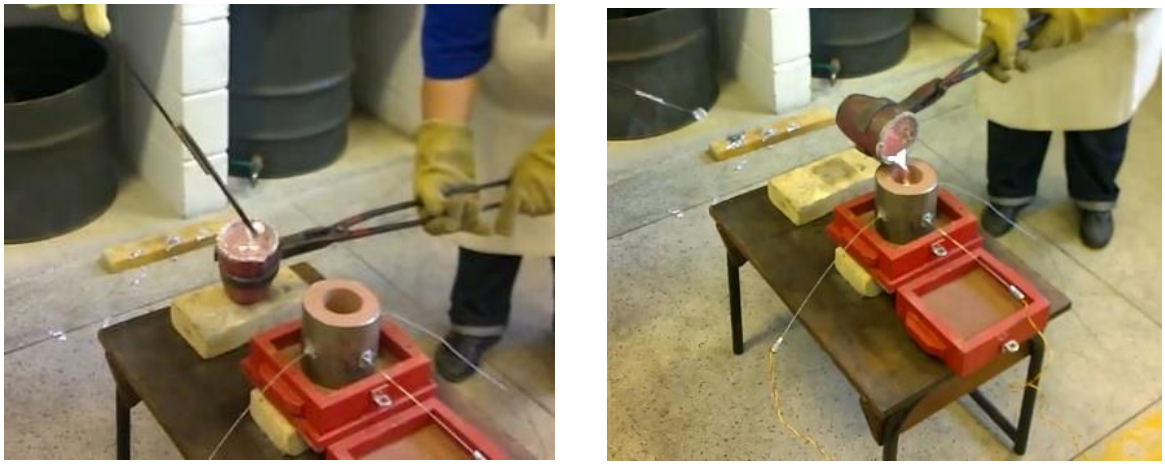
Para a aquisição dos dados térmicos da liga A356 reciclada foi utilizado um sistema de aquisição de dados de fabricação da "*National Instruments*" com capacidade de ler 15 termopares e de gravar até 75 medidas por segundo. Optou-se por registrar 5 temperaturas por segundo para cada um dos três termopares. O equipamento foi conectado a um computador com o software "*labtrix – para aquisição de dados térmicos*" instalado.

3.3 PROCESSAMENTO DAS LIGAS

Os lingotes fornecidos (liga A356 primária e liga A356) foram cortados com serra de

fita. Foi calculado e medido o teor de inoculantes e de liga para que cada lingote preparado pesasse 0,5 Kg. A fundição foi realizada em forno do tipo mufla à temperatura de 800 ºC. O metal líquido foi retirado do forno para inoculação de titânio e estrôncio retornando em seguinda e mantido pelo tempo de inoculação. Após essa etapa, o cadinho foi retirado do forno para a limpeza da escória e vazamento do metal no molde. A Figura 22(a) e a Figura 22(b) ilustram a limpeza da escória e o vazamento do metal, respectivamente.

Figura 22 - (a) Limpeza da escória e (b) vazamento do metal líquido.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.4.1 Caracterização Macroestrutural e Microestrutural

As amostras foram preparadas para microscopia e macroscopia de acordo com as normas ASTM E3-01, ASTM E340-00 e ASTM E407-07.

Para a análise macroscópica foi realizado o lixamento com sequência de lixas de granulações 100, 220, 320, 400 e 600. Enquanto que para o preparo da microscopia foi empregada a sequência de lixas de granulações 100, 220, 320, 400, 600, 1000, 1200, 1500 e 2000. Todo o processo foi feito em lixadeira manual, da marca *Struers*, que devido o tamanho das amostras foi modificado com uso de uma peça usinada em acrílico, conforme ilustra a Figura 23. O polimento que foi realizado em apenas uma etapa com pasta de diamante de 1

μm e álcool como lubrificante.

Figura 23 – Equipamento de lixamento manual (a) equipamento com a configuração própria (b) Equipamento com adaptação para o tamanho das amostras.



Fonte: Produção do próprio autor.

Seguindo as normas, já citadas, o ataque químico para a obtenção das micrografias foi feito com solução aquosa de 0,5% de HF, por esfregamento por cerca de 15 segundos.

Para as macrografias foi preparada uma solução de 75 mL de HCl, 25 mL de HNO_3 (concentrado) e 5mL de HF (concentrado), tomando o cuidado de preparar a solução sempre no momento de uso devido à reação resultante da mistura dessas substâncias ser fortemente exotérmica. Esse ataque também ocorreu por esfregamento até a macroestrutura ser revelada.

O ataque profundo foi realizado de acordo com Hurtalová, Tillová e Chalupová (2014) com solução 36% de HCl concentrado por imersão e agitação suave da amostra manualmente na solução, agitação que foi realizada com a pinça em cuja extremidade a amostra estava presa, a face a ser analisada foi colocada na solução voltada para baixo, sempre segurando a mostra com a pinça agitando-a suavemente na solução. Esse ataque teve a duração de aproximadamente 30 segundos, algumas vezes um pouco mais, o tempo do ataque foi observado visualmente, pois a amostra escurecia até ficar quase preta e a solução em torno da amostra “fervia”. Houve formação de gases, possivelmente gás cloro. Após ser retirada da solução de ataque a amostra foi lavada diversas vezes com álcool e seca com ar quente e depois disso foi lavada em água corrente. Em seguida permaneceu em água corrente por cerca de 30 minutos. Esse ataque dissolveu a matriz de alumínio e permitiu observar a microestrutura eutética tridimensionalmente. Boa parte dessas informações para a realização desse ataque foram obtidas por informação pessoal da Professora Eva Tillová, por e-mail, tais como o preparo das amostras, que seguiu o mesmo preparo para a microscopia ótica (já

descritos), como observar o fim do ataque e a forma de agitação.

Todos os ataques químicos foram realizados em capela e com os EPIs (Equipamentos de Proteção Individual) adequados.

Após o lixamento, polimento e o ataque químico as amostras foram analisadas em microscópio ótico EPIPHOT 200 da marca Nikon e microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Evo LS-15 da marca ZEISS com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

As medidas do nível de porosidade foram realizadas por técnica de microscopia ótica, com utilização do microscópio ótico, modelo Axio Imager Z2m, marca ZEISS e de uma macro desenvolvida com o *software ImageJ*, disponível no site <https://imagej.nih.gov/ij/>.

Para revelar a macroestrutura de solidificação os lingotes solidificados segundo as condições apresentadas nas Figuras 14 e 16 foram cortados ao meio no sentido transversal. Por outro lado, os lingotes preparados segundo as condições apresentadas na Figura 15 foram cortados no sentido longitudinal.

3.4.2 Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica foi realizada por medidas de dureza. Os equipamentos utilizados foram respectivamente o microdurômetro Wolpert Wilson Instruments modelo 401 MVD, e o durômetro Wolpert.

3.4.2.1- Preparação das amostras para caracterização mecânica.

As medidas de microdureza e dureza foram tomadas apenas das amostras dos lingotes produzidos a partir da liga reciclada em 25 e 16 pontos, respectivamente, conforme ilustra o esquema apresentado na Figura 24.

As medidas de microdureza foram realizadas nas mesmas amostras avaliadas em microscópio óptico. Enquanto que as medidas de dureza foram as mesmas submetidas à avaliação de macroestrutura.

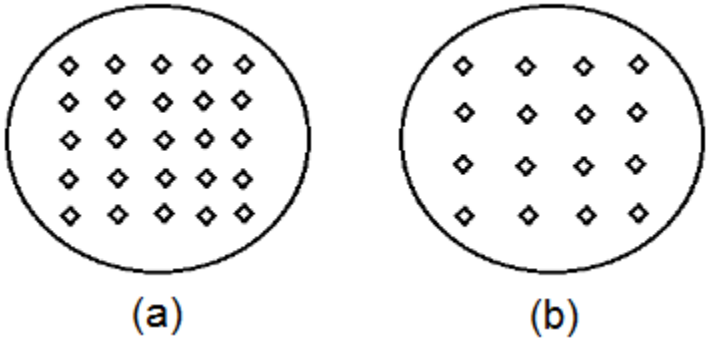
Tomou-se o cuidado de avaliar a maior área da seção transversal dos lingotes. Para tanto o diâmetro dos lingotes foram medidos e divididos como uma malha. Na microdureza a distância entre cada ponto variou de 6,35 mm, com exceção da primeira amostra que foi de 2,54 mm. Na medida de dureza a distância entre os pontos foi de 10 mm.

As medidas de microdureza foram realizadas com indentador de diamante Vickers, piramidal de base quadrada com ângulo de 136º entre os planos e carga de 100 gf com tempo

de 10 segundos, os resultados foram fornecidos pelo próprio aparelho após medição das mossas produzidas nas amostras. Com os dados obtidos de microdureza foram traçados gráficos apresentando a variação da propriedade na superfície do material.

As medidas de dureza Brinell foram realizadas com uso do durômetro da marca Wolpert. Para os ensaios de dureza foi utilizado um indentador esférico de aço temperado de diâmetro 2,5 mm e a carga de 15,625 kgf, com tempo de aplicação da carga de 15 segundos.

Figura 24 – Esquema da malha para as medidas de (a) microdureza Vickers e (b) dureza Brinell das amostras produzidas a partir da liga reciclada.



Fonte: Produção do próprio autor.

3.5 ANÁLISE TÉRMICA DA CURVA DE RESFRIAMENTO

Conforme já exposto no item 3.2.1 foi realizada a aquisição de dados térmicos das amostras, essa aquisição teve por objetivo a construção das curvas Temperatura em função tempo e a primeira derivada da curva.

3.6 PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

Essa etapa foi estabelecida de acordo com a literatura (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2001 e Rodrigues e Iemma, 2005). O planejamento fatorial dos experimentos foi realizado inicialmente para a liga A356 em molde de areia conforme o fluxograma apresentado na Figura 15 e a partir desses resultados foi desenvolvido o planejamento fatorial dos experimentos para todos os lingotes preparados com a liga reciclada.

O objetivo dessa etapa do trabalho foi verificar os principais fatores de influência nos resultados dentre as variáveis definidas, variando-as em dois níveis para que seus efeitos fossem avaliados sobre a resposta observada (resultado). A Tabela 4 apresenta os fatores avaliados e os níveis para a liga A356 da segunda etapa de definição dos parâmetros e a Tabela 5 apresenta a matriz fatorial desses experimentos e a resposta esperada.

Tabela 4 – Variáveis da segunda etapa dos experimentos de definição dos parâmetros.

Tempo de inoculação (tempo de permanência no forno após inoculação) Fator A		Adição de estrôncio (% em massa) Fator B		Adição de refinador (% em massa de Ti) Fator C	
Nível alto	Nível baixo	Nível alto	Nível baixo	Nível Alto	Nível baixo
20 minutos	10 minutos	0,04	0,02	0.05	0

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 5 – Matriz fatorial para os experimentos com a liga A356 (segunda etapa de definição dos parâmetros)

Experimentos	Fatores			Resposta
	A	B	C	Classe de modificação
1	-	-	-	
2	+	-	+	
3	-	+	+	
4	+	+	-	

Fonte: Produção do próprio autor.

Para a liga reciclada foram avaliados os parâmetros da Tabela 6, baseados no fluxograma da Figura 17. A Tabela 7 apresenta a matriz fatorial desses experimentos e delimita as respostas esperadas.

Tabela 6 - Parâmetros definidos para os experimentos com a liga reciclada

Taxa de resfriamento (material do molde) Fator A		Adição de estrôncio (% em massa) Fator B		Adição de refinador (% em massa) Fator C	
Nível alto	Nível baixo	Nível alto	Nível baixo	Nível Alto	Nível baixo
aço	areia	0,04	0,02	0.05	0

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 7 - Planejamento fatorial para a solidificação da liga reciclada.

Experimentos	Fatores			Respostas	
	A	B	C	Nível de Porosidade	Dureza
1	-	-	-		
2	+	-	-		
3	-	+	-		
4	+	+	-		
5	-	-	+		
6	+	-	+		
7	-	+	+		
8	+	+	+		

Fonte: Produção do próprio autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando que ambas as ligas utilizadas no trabalho têm a composição da liga A356, a partir dessa etapa serão denominadas liga A356 primária e liga A356 secundária (ou reciclada).

Os lingotes obtidos por refusão de ambas as ligas tiveram aproximadamente as mesmas medidas e massas, havendo pequena variação de massa de cerca de 1g.

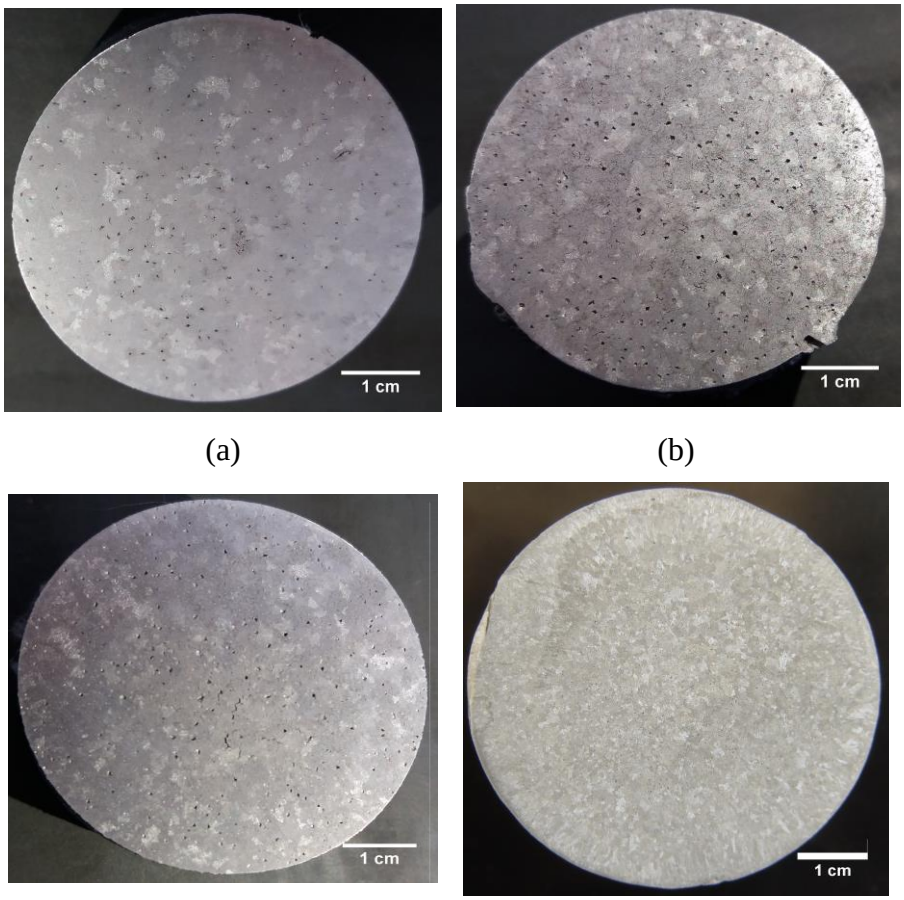
4.1 LIGA A356 PRIMÁRIA - PRIMEIRA ETAPA

Com o objetivo de se verificar a modificação da microestrutura eutética por meio da adição de Sr, foram preparados lingotes seguindo o fluxograma apresentado na Figura 14. Para esses ensaios não foram obtidas as curvas de resfriamento, apenas as macroestruturas de solidificação e as microestruturas apresentando as morfologias obtidas.

4.1.1 Macroestruturas de solidificação

A Figura 25 apresenta as macroestruturas de solidificação em corte transversal. Na Figura 25 (d) observa-se que para o lingote obtido de molde de aço há a presença de uma pequena região de zona colunar de resfriamento de pequena extensão, também se observa que ela apresenta grãos mais finos, esses resultados são causados pela alta taxa de resfriamento imposta pelo molde. Enquanto que para os demais lingotes (Figuras 25 (a), (b) e (c)), solidificados em molde de areia, todos os grãos apresentam a morfologia equiaxial, embora os grãos sejam grosseiros. Os resultados estão de acordo com a literatura, pois os grãos colunares apresentam crescimento em direção ao fluxo de calor e uma taxa maior de resfriamento favorece a formação de grãos colunares, no entanto os grãos equiaxiais são favorecidos pela presença de elementos de liga (FREDRIKSSON, AKERLIND, 2006).

Figura 25 - Macroestruturas de solidificação dos lingotes da liga A356 primária refundidos com (a) refundida sem adições de inoculantes em molde de areia, (b) 0,02 % de Sr em molde de areia, (c) refundida com 0,2% de Sr em molde de areia e (d) adição de 0,02% de Sr em molde de aço.



(a) (b)

(c) (d)

Fonte: Produção do próprio autor.

4.1.2 Caracterização Microestrutural

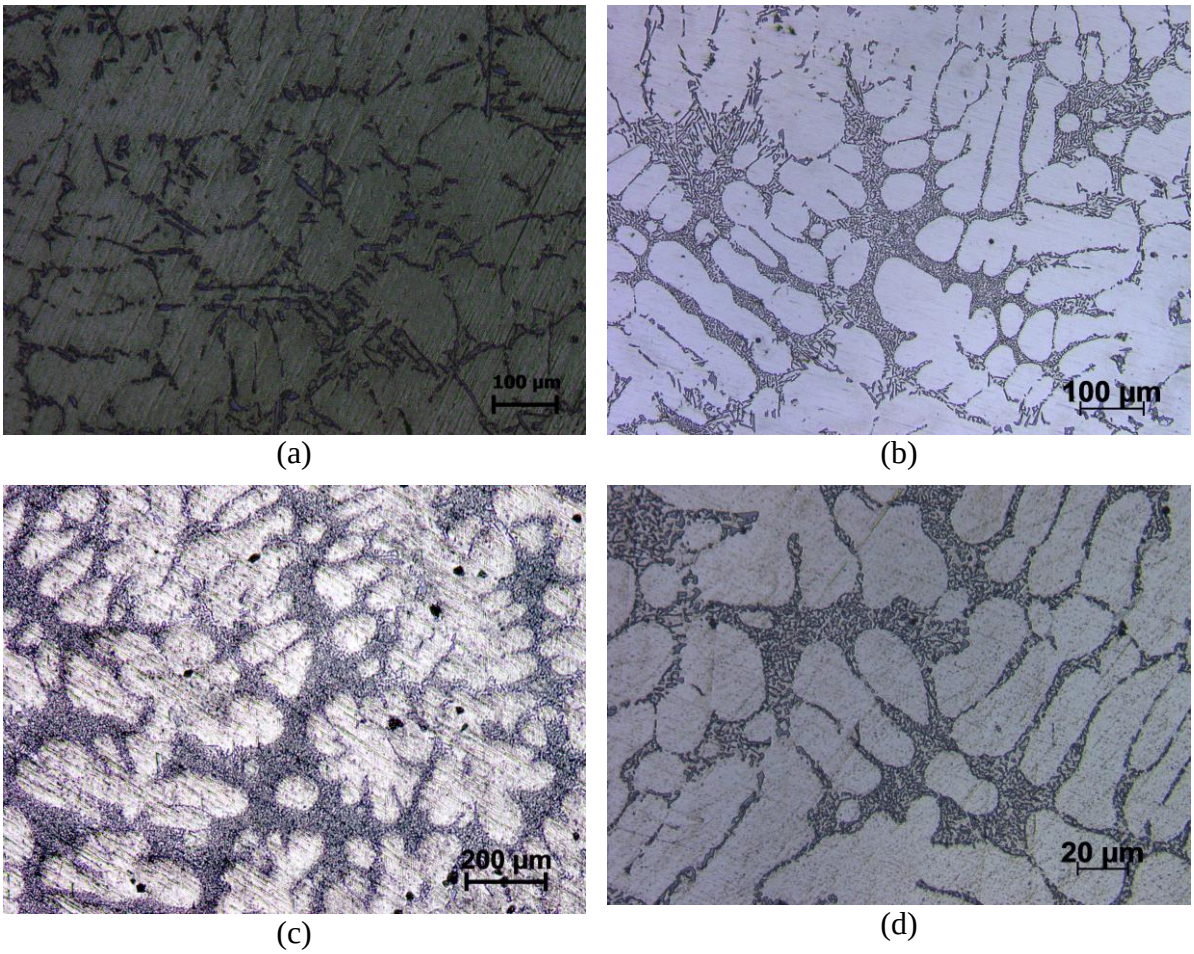
A Figura 26 apresenta as micrografias da liga A356 primária refundida conforme o fluxograma da Figura 16.

Comparando a Figura 26 (a), com as Figuras 26 (b), 26 (c) e 26 (d), verificou-se que a adição de Sr modifica a microestrutura significativamente. A Figura 26 (b) mostra que a microestrutura com a adição de 0,02% de estrôncio para uma liga solidificada em molde de areia ficou modificada de modo não homogêneo, ou seja, apresentou a presença de regiões completamente modificadas e outras não modificadas. No entanto, conforme observado na

Figura 26 (d) para o mesmo teor de adição de modificador de grão, houve uma modificação completa da microestrutura eutética da liga quando solidificada em molde de aço.

A variação microestrutural apresentada entre as Figuras 26 (b) e 26 (d) deu-se pela ação da taxa de extração de calor, pois as demais condições de processamento foram as mesmas, o que confirma que as propriedades das ligas de alumínio dependem não só da composição química, mas também dos aspectos térmicos dos processos aos quais são submetidas. Nesse caso específico, a taxa de extração de calor imposta ao metal pelos diferentes materiais dos moldes utilizados foram responsáveis pela diferença microestrutural.

Figura 26- Micrografias de amostras da liga A356 primária solidificada (a) sem adições de inoculantes em molde de areia, (b) com adição de 0,02 % de Sr em molde de areia, (c) com adição de 0,2% de Sr em molde de areia e (d) com adição de 0,02% de Sr em molde de aço.



(a) (b)

(c) (d)

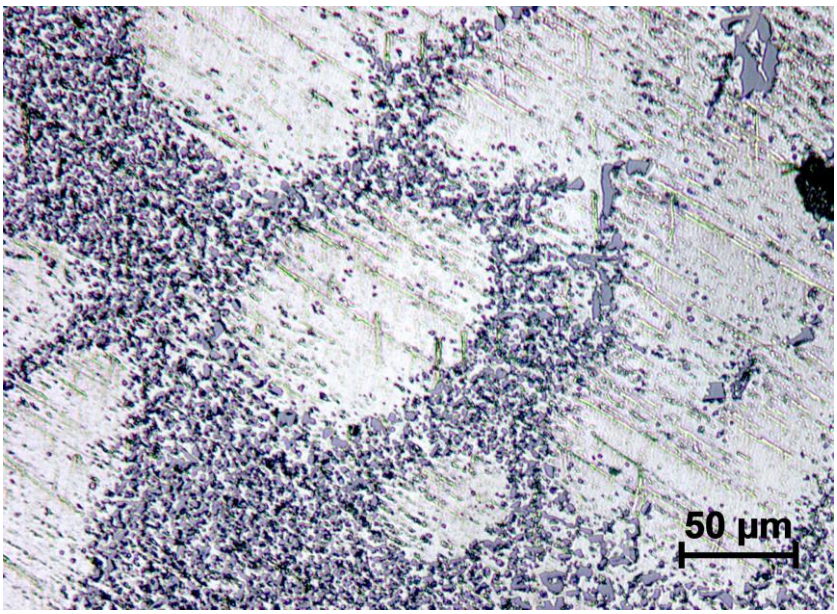
Fonte: Produção do próprio autor

Foi confirmado com esses resultados que quanto maior a taxa de extração de calor mais eficiente é a modificação, o que de acordo com Hegde e Prabhu (2008) que afirma que as

condições de resfriamento e de transferência de calor durante a solidificação tem influência na morfologia eutética. O resfriamento rápido resulta numa morfologia eutética mais fina.

A amostra a qual foi adicionada 0,2 % de Sr (Figura 26 (d)) apresentou modificação completa, mas não sofreu a supermodificação esperada devido ao alto teor de adição, acima do aceito pela norma que é de 0,08 %, pois ainda é possível observar as partículas individuais da fase eutética conforme micrografia com maior ampliação apresentada na Figura 27. Esse resultado deve-se a baixa taxa de resfriamento, pois a modificação depende de ambos: adição de modificador químico e taxa de resfriamento.

Figura 27 – Microestrutura da liga A356 primária refundida em molde de areia e modificada com adição de 0,2% de Sr.



Fonte: Produção do próprio autor

A Tabela 8 sumariza os resultados qualitativos da modificação das amostras da Figura 26, de acordo com os dados do Quadro 5, do item 2.2.1.7.

Tabela 8 – Classe de modificação apresentada pelas amostras da primeira etapa de ensaios preliminares

Molde	Condições experimentais			Resposta
	Teor de adição de Ti	Teor de adição de Sr	Tempo de inoculação	Classe de modificação
areia	0,00%	0,2%	15 min	5
areia	0,00%	0,02%	10 min	3
aço	0,00%	0,02%	10 min	5
areia	0,00%	0,00%	10 min	1

Fonte: Produção do próprio autor

O melhor resultado de modificação foi obtido com o uso do molde de aço, resfriamento rápido, pois a adição de 0,2% de Sr não pode ser considerada, uma vez que excede o limite imposto pela norma B179 − 14, que fixa o teor de Sr para modificação de microestrutura eutética na faixa de 0,05 a 0,08%.

4.2 LIGA A356 PRIMÁRIA – SEGUNDA ETAPA.

Foi realizado um estudo em molde de areia para observar a modificação e o refino de grão simultaneamente, a escolha de fazê-lo em molde de areia foi devido ao fato de que nos experimentos da primeira etapa foi observado que a modificação é mais difícil nesse tipo de molde que em molde de aço. As adições de inoculantes ocorreram conforme mencionado e apresentado no fluxograma da Figura 17. Para esses experimentos foram traçadas curvas de resfriamento, obtidas as macroestruturas de solidificação e realizada a caracterização microestrutural.

4.2.1 Curvas de resfriamento

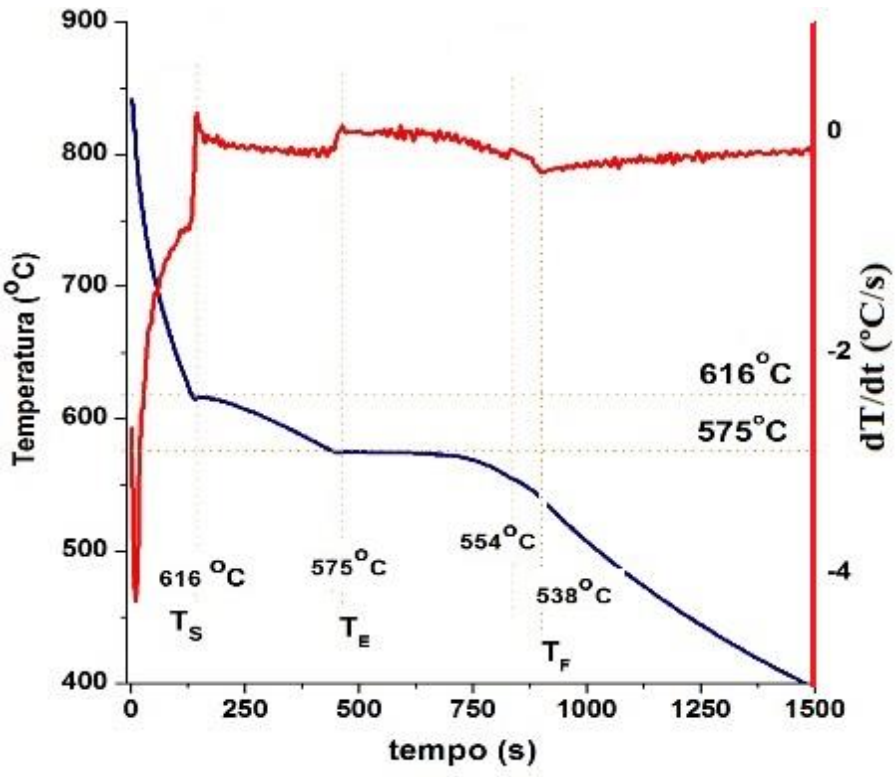
As Figuras 28 e 29 apresentam curvas de resfriamento de lingotes a partir da liga A356 primária em molde de areia.

As curvas de resfriamento, temperatura em função do tempo, apresentam informações sobre a composição do material, pois ao se obter a derivada dessa curva, os picos indicam o início da transformação de uma fase, também, pode-se verificar por meio de variações na

própria curva a presença da adição de elementos para refino de grão e modificação da microestrutura eutética, pois essas adições modificam as temperaturas de formação de fases, como também o nível de superresfriamento apresentados na nucleção do α-Al e na nucleação da fase eutética. A análise da curva de resfriamento aliada a microscopia ótica e eletrônica de varredura pode permitir avaliar o refino de grão e a modificação da microestrutura eutética do material bem como sua composição. Essa técnica de análise térmica também pode ser utilizada no controle e avaliação do refino de grão e modificação eutética, pois ainda durante o processo de fundição amostras podem ser retiradas e solidificadas para essa análise, obtendo-se resultados rápidos e confiáveis de refino e modificação que definirão o melhor momento de vazamento e a ocorrência ou não de "*fading*" ou "*poisoning"* do refino e/ou modificação.

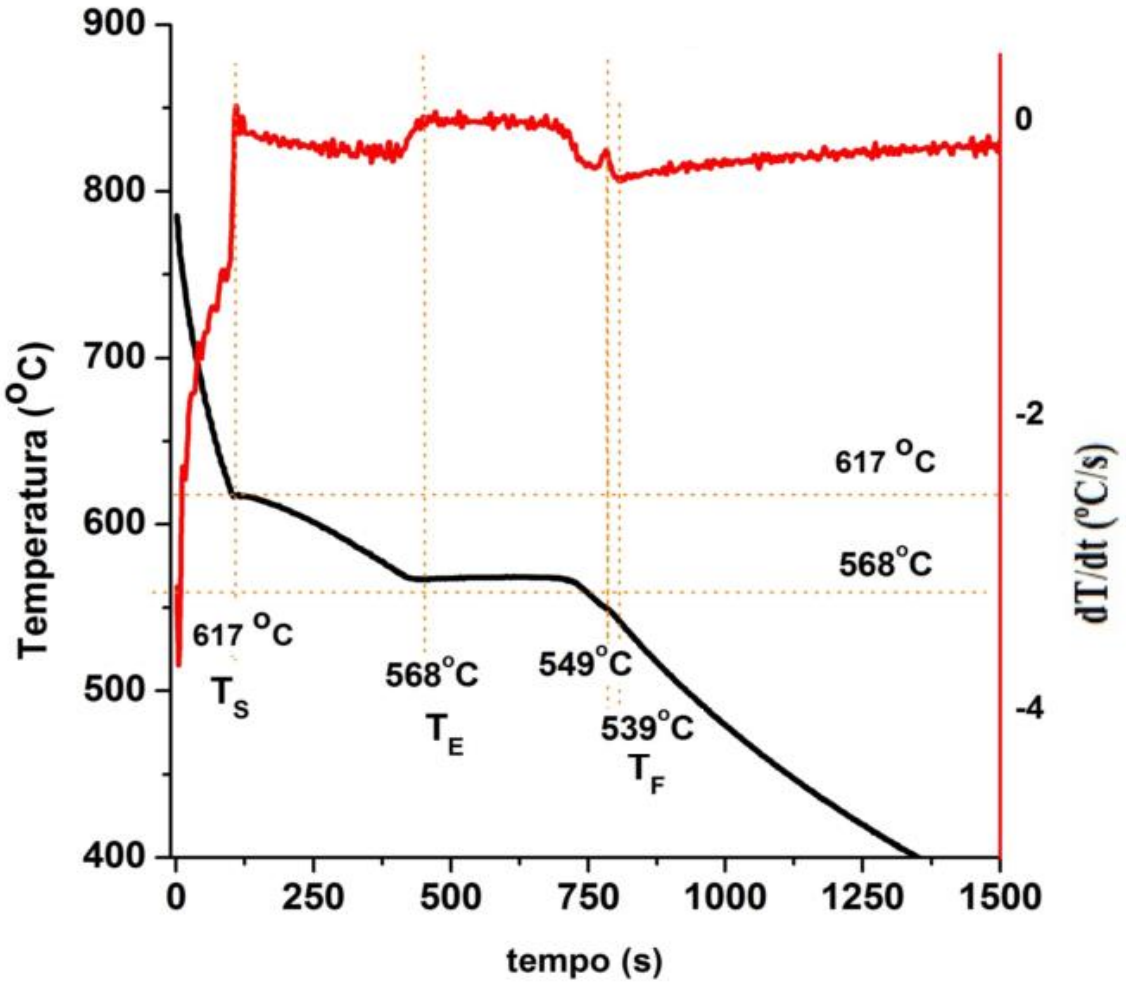
O "*poisoning"* conforme já foi citado ocorre quando no banho líquido há elementos que diminuem a eficiência dos inoculantes (MURTY, B. S.; KORI, S. A.; CHAKRABORTY, M, 2002; McDONALD, S. D.; NOGITA, K.; DAHLE, A. K., 2004).

Figura 28 - Curva de resfriamento de amostra da liga A356 primária refundida sem adição de inoculantes.



Fonte: Produção do Próprio autor.

Figura 29 - Curva de resfriamento de amostra da liga A356 primária solidificada em molde de areia, com adição de 0,05% de Ti e 0,02% de Sr.



Fonte: Produção do próprio autor.

Na Figura 28 observam-se picos em 616ºC, 575ºC e 554ºC que indicam transformações de fase, respectivamente, o início do crescimento das dendritas (T_S), a solidificação da fase eutética (T_E) e a solidificação da fase $Al_8Mg_3FeSi_6$ que se forma em 554ºC, conforme Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) e Haq, Shin e Lee (2004). O ponto de mínimo em 538ºC (T_F) indica o fim de solidificação.

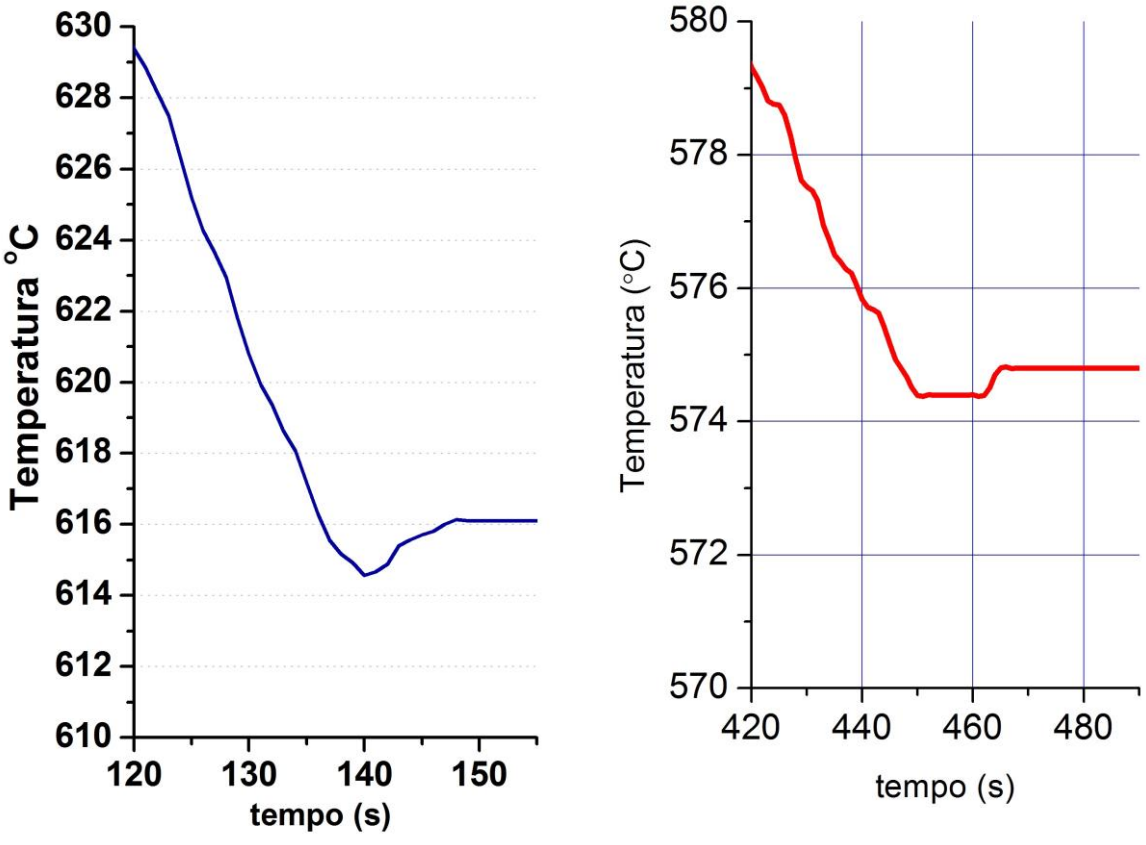
Comparando a Figura 28 com a Figura 29 observa-se que as temperaturas de transformações de fases a partir da fase eutética foram deslocadas devido a adição de estrôncio como modificador de eutético.

Lu e Hellawell (1995) e Dahle *et al*. (2005) observaram que além da diminuição da

temperatura de crescimento da fase eutética que há um aumento do superresfriamento no início da nucleação dessa fase com a adição de modificadores de eutético.

Foi observado entre essas Figuras (28 e 29) que há um superresfriamento no início da nucleação da fase α-Al na liga sem adição de refinador de grão na curva de resfriamento apresentada da Figura 28, o que não ocorre quando da adição de Ti. A Figura 30 apresenta detalhe da região de solidificação do α-Al e da fase eutética referente a curva apresentada na Figura 28.

Figura 30 – (a) Detalhe da região de solidificação das dendritas do α-Al da curva de resfriamento de amostra da liga A356 sem adição de refinador de grão e modificador de eutético. (b) Detalhe do início de solidificação da fase eutética.



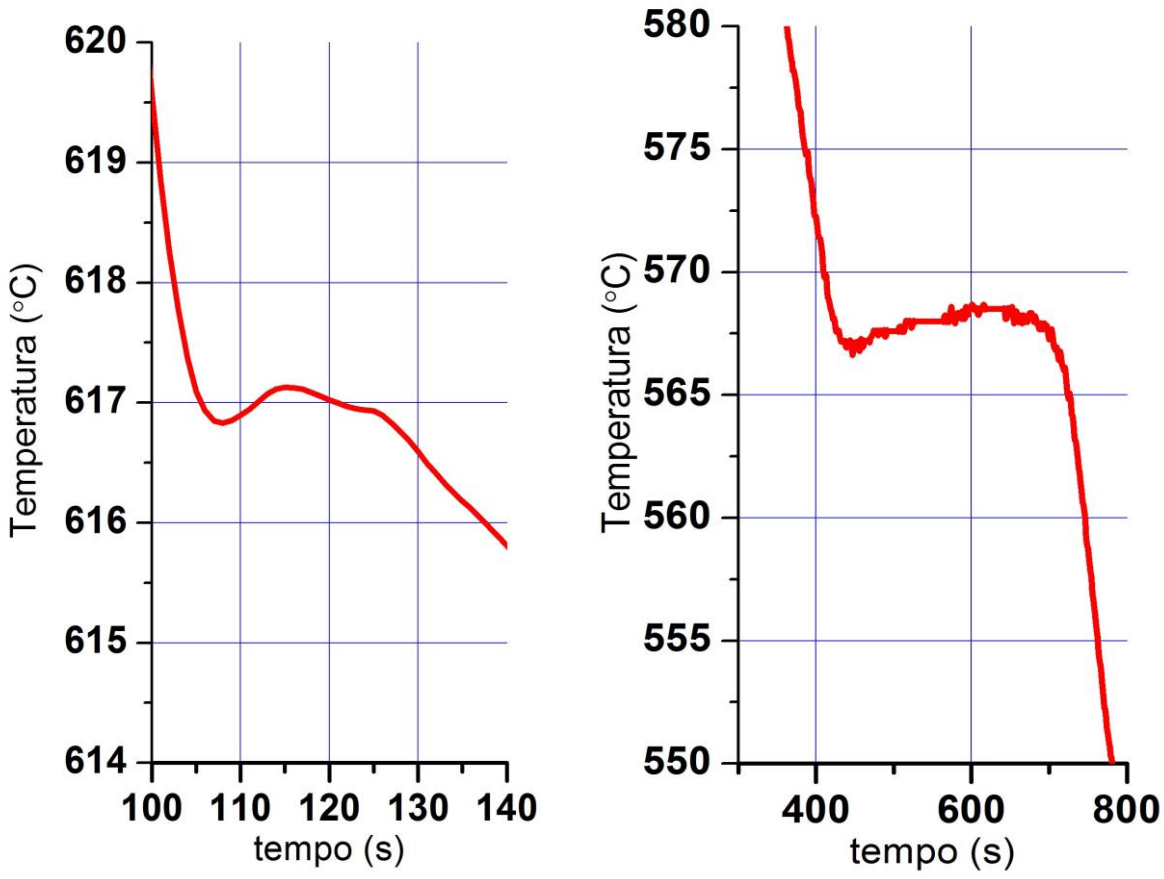
(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Nota-se, na Figura 30, um superresfriamento de 1,8 ºC na solidificação da fase α-Al, confirmando o que Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) afirmam de que sem adição de partícula nucleante o superresfriamento apresentado na solidificação de liga Al-Si é da ordem

de 1 a 2 ºC. Embora já houvesse cerca de 0,05 % de Ti na liga, conforme Tabela 3, a refusão foi suficiente para o *"fading"* do Ti, concordando com de Kumar, Murty e Chakraborty (2009): que longos períodos de permanência no forno após a inoculação causam "*fading"* do Ti presente no metal líquido, que é a perda da eficiência do Ti como refinador de grão, pois se não houvesse o "*fading"* não haveria esse superresfriamento. Gruzleski e Closset (1990) e Schumacher (2003) concordam que o tempo para o "*fading*" é de cerca de 40 a 45 minutos, após o que o Ti perde seu efeito e o tamanho de grão volta ao de uma liga não tratada, Gruzleski e Closset (1990) completam que quando o Ti é usado em conjunto com o B, o tempo de inoculação no qual o Ti permanece ativo como refinador de grão aumenta significativamente.

Figura 31 – (a) Detalhe da região de solidificação do α-Al da curva de resfriamento da liga A356 primária com adição de 0,05% de Ti como refinador de grão e 0,02 % de Sr como modificador de eutético e (b) Detalhe do início de solidificação da fase eutética.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Como pode ser observado, na Figura 31, que apresenta detalhe da nucleação da fase eutética e da fase α-Al da liga A356 solidificada com adição de 0,05% de Ti como refinador de grão e 0,02 % de Sr como modificador de eutético, o superresfriamento referente ao início da solidificação foi reduzido de 1,8 ºC (Figura 31) para 0,4 ºC, indicando que houve refinamento de grão, pois segundo Bäckerud, Chai e Tamminen (1990), para um refino efetivo de grão o superresfriamento da liga A356 deve ser da ordem de 0,1 ou 0,2 ºC.

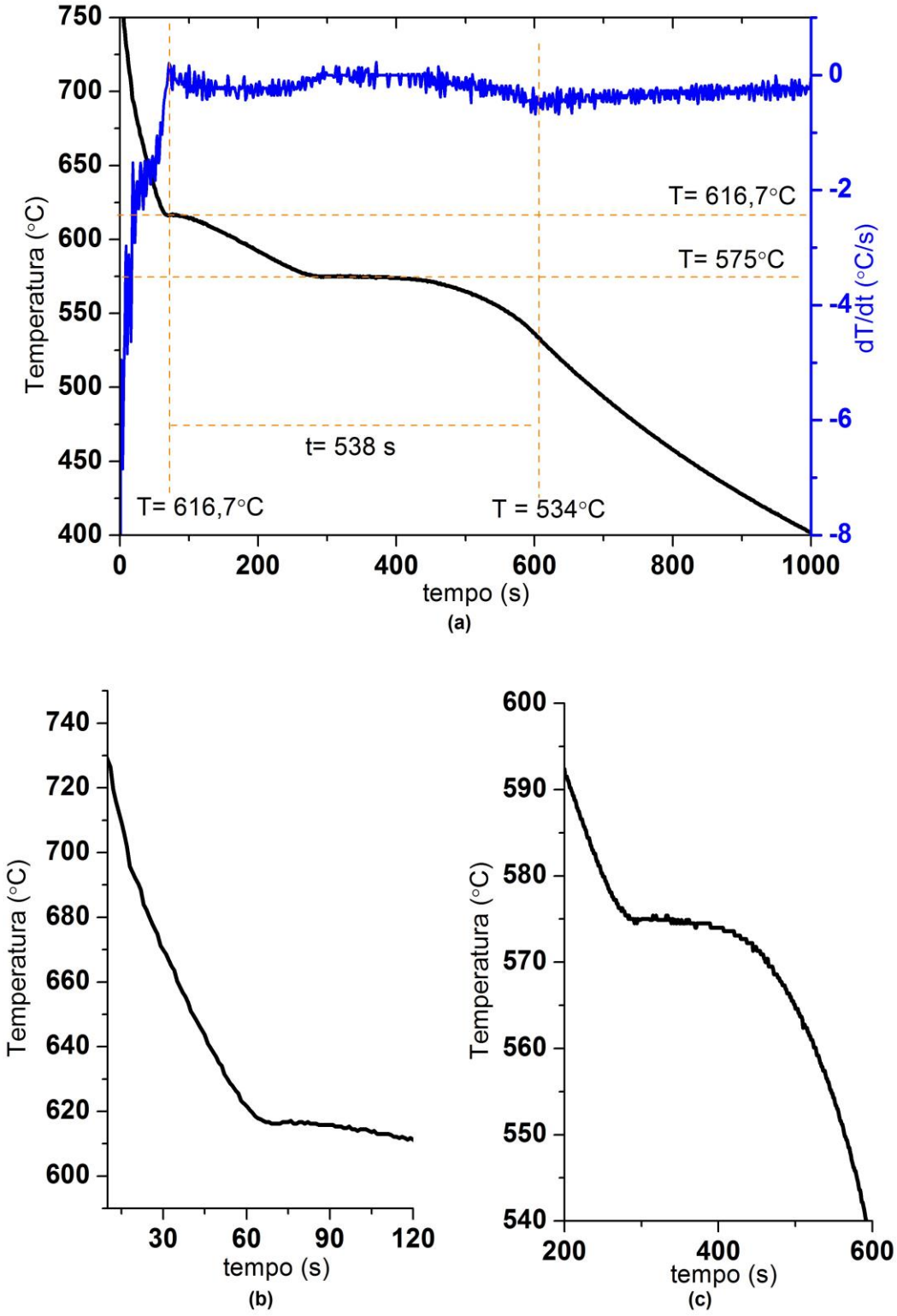
Em relação à reação eutética, percebe-se, comparando se os resultados apresentados pelas curvas ilustradas nas Figuras 30 e 31 que a adição de modificador causa um fenômeno inverso, ou seja, há o aumento do superresfriamento na nucleação da fase. Na liga sem adição de modificador, esse superresfriamento referente a reação eutética foi de 0,4 ºC (Figura 31 (b)) e com a adição de 0,02 % de Sr (Figura 32 (b) foi de 1,8 ºC. Confirmando o que afirmam Argyropoulos et al. (1983), Farahany, Ourdjini e Idris (2011), Aparicio et al. (2013), e McDonald et al. (2004), Emadi el al. (2005) de que a presença de modificador de eutético aumenta o superresfriamento na solidificação da fase eutética e que segundo Makhlouf e Guthy (2001) e Bian et al. (2001) deve-se a mudanças na cinética de nucleação eutética.

O aumento do superresfriamento obtido com a adição de estrôncio confirma que a adição de modificador dificulta a nucleação da fase eutética conforme a teoria apresentada no item 2.2.1.2.

Os resultados obtidos concordam os trabalhos de Makhlouf e Guthy (2001) que desenvolveram experimentos de solidificação com a liga Al-1% Si, no quais observaram que o ângulo de molhamento da liga modificada por estrôncio é maior que das ligas não modificadas indicando que a adição de modificadores de grão altera a energia da interface sólido/líquido durante a solidificação afetanto a cinética de nucleação da fase eutética. Bian *et al.* (2001) *e* Makhlouf e Guthy (2001), afirmam que a adição de estrôncio diminui o número de núcleos de agregados de átomos de Si de ligação covalente que atuam como nucleantes da fase eutética, o que consequentemente causa o aumento do superresfriamento na nucleação dessa fase, pois desse modo a nucleação da fase eutética é dificultada.

A Figura 32 apresenta uma curva de resfriamento de um lingote com adição de 0,05 % de Ti, solidificado em molde de areia, do mesmo material dos lingotes produzidos para o presente trabalho. Os dados térmicos tanto dessa curva (Figura 32) quanto das curvas das Figuras 28 e 29, detalhadas nas Figuras 30 e 31, são apresentados na Tabela 9.

Figura 32 - Curva de resfriamento de amostra da liga A356 solidificada com adição de 0,05% de Ti como refinador de grão, sem adição de modificador de eutético (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



Fonte: Silva (2010)

Tabela 9 – Resumo dos dados térmicos de amostras processadas a partir da liga A356 primária.

Condição experimental	Sem adições	0,05% de Ti	0,02% de Sr e 0,05% de Ti
Temperatura *liquidus* (ºC)	616	616,7	617
Superresfriamento *liquidus* (ºC)	1,8	Não houve	0,4
Temperatura eutética (ºC)	575	575	568
Superresfriamento eutético (ºC)	0,4	Não houve	1,8
Temperatura de fim de solidificação (ºC)	538	534	539
Temperatura de formação da fase $Al_8Mg_3FeSi_6$ (ºC)	554	Não foi observado na curva	549
Tempo total de solidificação (s)	776	538	719

Fonte: Produção do próprio autor.

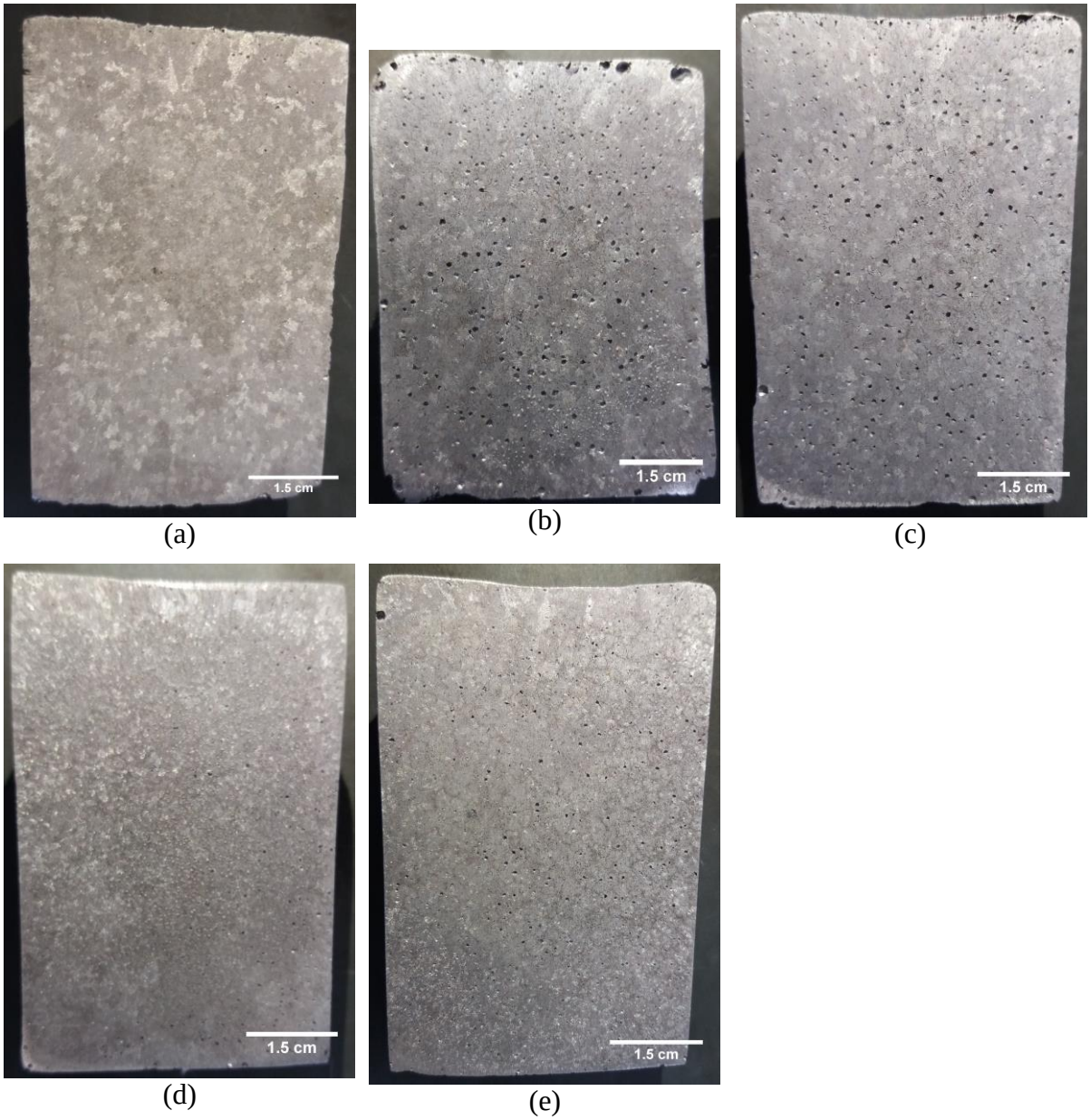
Como pode ser observado, o tempo de solidificação diminuiu significativamente com a adição de Ti. Pois, a adição de refinador de grão atua aumentando os sítios de nucleação e desse modo facilita a solidificação.

4.2.2 **Macroestruturas de Solidificação**

A Figura 33 apresenta macrografias que confirmam as observações sobre o refino de grão, apresentadas no item 4.2.1, por meio do emprego da curva de resfriamento como técnica para avaliar de acordo com o superresfriamento apresentado na nucleação da fase α-Al.

Visualmente observa-se que a presença de grãos mais grosseiros na macroestrutura da do lingote refundidas sem adições e dos lingotes com adições apenas de Sr, enquanto que para as ligas com adição de Ti simultaneamente ao Sr percebem-se claramente grãos menores.

Figura 33- Macroestruturas de solidificação dos lingotes da liga A356 primária refundidos em molde de areia (a) sem adições, (b) adição de 0,02 % de Sr, (c) adição de 0,04% de Sr, (d) 0,02 de Sr e 0,05 % de Ti e (e) adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti.



(a) (b) (c)

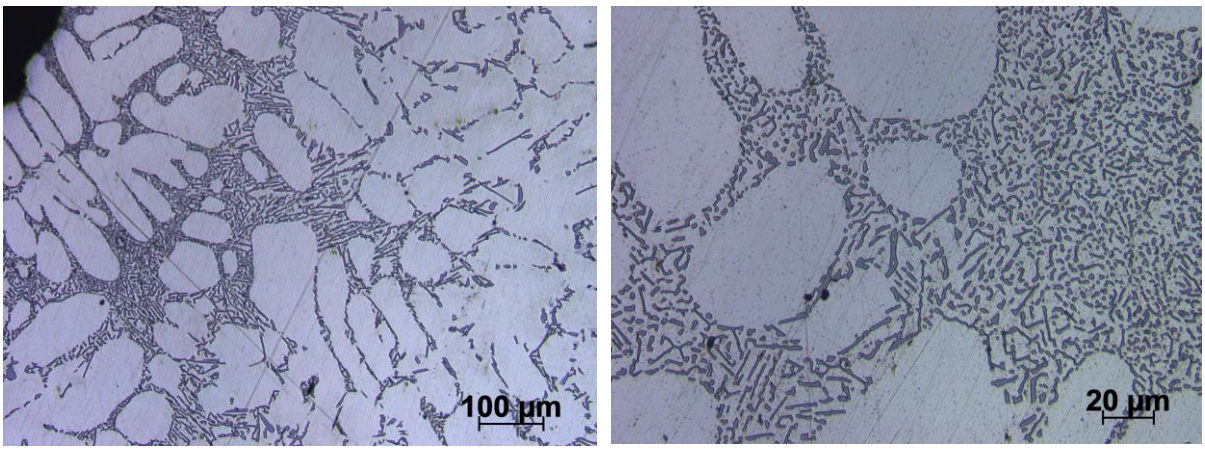
(d) (e)

Fonte: Produção do próprio autor.

4.2.3 **Caracterização Microestrutural**

As Figuras 34, 35, 36 e 37 apresentam as micrografias dos experimentos com a liga A356 primária quando as variáveis foram a adição de refinador de grão, de modificador de eutético e o tempo de inoculação, todos com a mesma taxa de resfriamento devido ao tipo de molde, que foi o molde de areia.

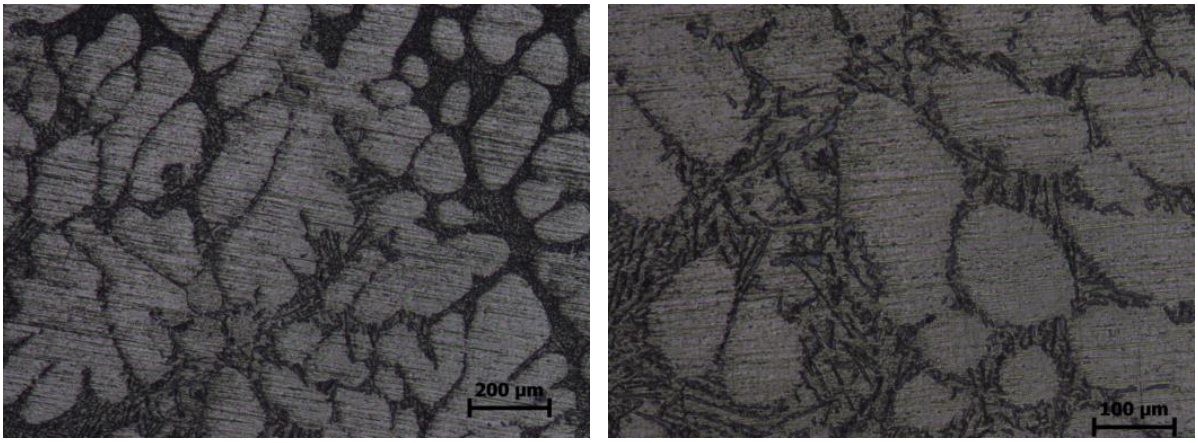
Figura 34 - Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 com adição de 0,02% de Sr sem adição de Ti, com tempo de inoculação de 10 minutos em duas ampliações diferentes.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

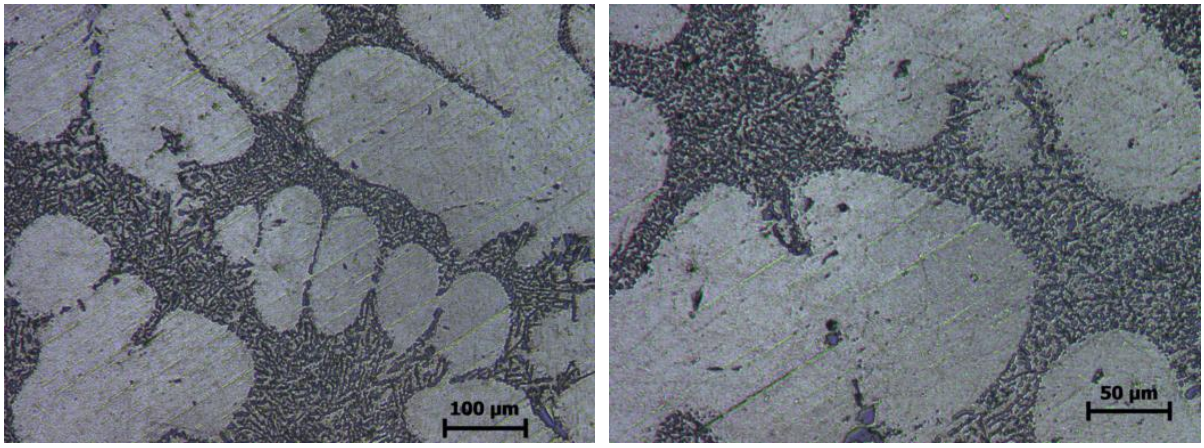
Figura 35- Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 com adição de 0,04% de Sr sem adição de Ti, com tempo de inoculação de 10 minutos em duas ampliações diferentes.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

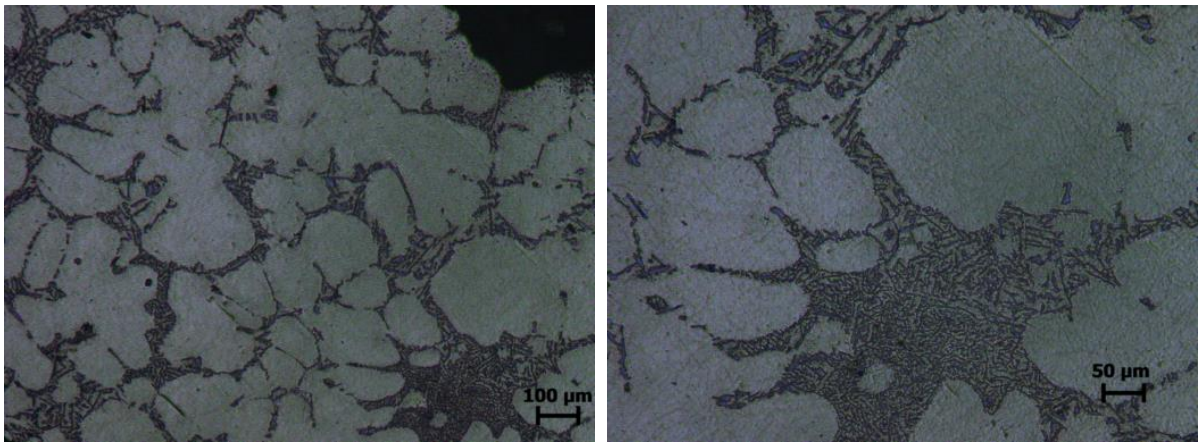
Figura 36 – Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 com adição de 0,05% de Ti e 0,02% de Sr com tempo de inoculação de 20 minutos em duas ampliações diferentes.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 37 - Amostras de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 com adição de 0,05% de Ti e 0,04% de Sr com tempo de inoculação de 10 minutos em duas ampliações diferentes.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Nota se claramente que a amostra da liga A356 primária solidificada com adição de 0,05% de Ti e 0,02% de Sr com tempo de inoculação de 20 minutos (Figura 36) apresentou melhor modificação, além de homogeneidade de modificação, compatível com a classe de modificação 5, que configura a modificação completa conforme apresentado na revisão da literatura; enquanto que a amostra solidificada com os maiores teores de adição de Sr, 0,04% (Figura 35) e com menor tempo de inoculação, 10 minutos, apresentou uma modificação não

uniforme, com a presença de microestrutura lamelar com algumas fases aciculares, compatível com a classe de modificação 3, de acordo níveis de classificação da modificação apresentados por Kaufman e Rooy (2005), Gruzleski e Closset (1990) e Hegde e Prabhu (2008). A amostra solidificada com adição de 0,02% de Sr e tempo de inoculação de 10 minutos (Figura 34) apresentou o mesmo nível de modificação da amostra solidificada com adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti em 20 minutos de inoculação (Figura 37), desse modo o tempo de inoculação mostrou-se uma variável significativa no processo de modificação eutética, ou seja, é uma variável que tem influência significativa sobre os resultados.

Evidentemente que ao se adicionar as ligas-mãe não são alterados apenas os teores de Sr, Ti e B, mas de Si, Fe e outros elementos. Também é importante ressaltar que o B, adicionado em conjunto com o Ti, para melhorar a efetividade do Ti, reage com o Sr, conforme já citado no item 2.2.1.11, para formar SrB_6. Segundo Liao e Sun (2003) o "*poisoning*" da modificação e do refino de grão simultâneos ocorre quando se excede um limite do conteúdo de Sr e B, pois a formação de um composto com razão atômica de 3:4 de Sr e B consome boa parte desses elementos no banho líquido simultaneamente e resulta na diminuição do efeito de ambos.

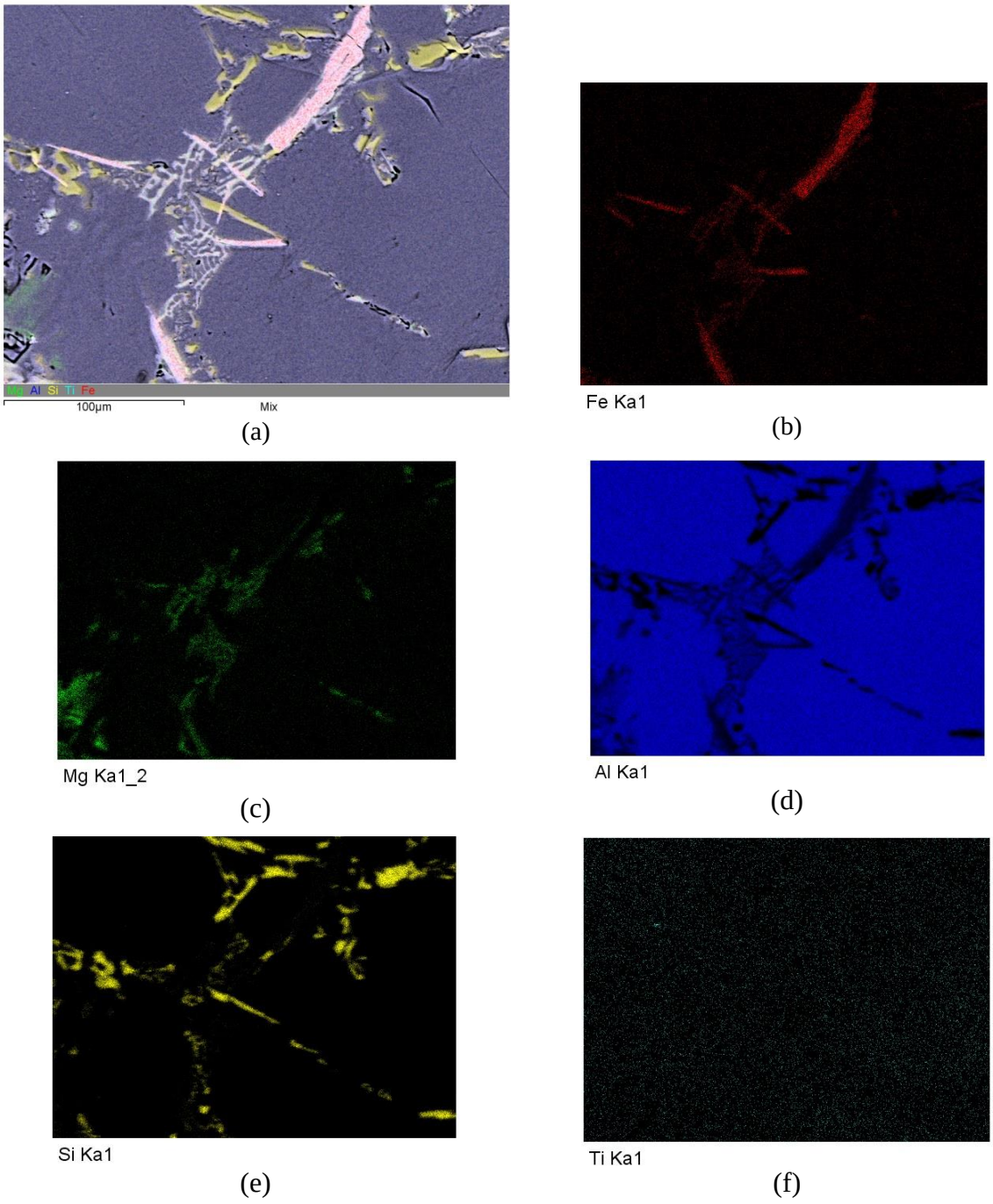
A Figura 38 apresenta um mapa de MEV/EDS de uma amostra de um lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 primária, com adição de 0,05% de Ti e 0,04% de Sr. Nessa amostra foi possível observar o Ti dissolvido uniformemente na matriz.

Na Figura 38 (a) se observa a microestrutura de uma região de uma amostra e a composição do composto intermétálicos e da matriz. Em vermelho, Figura 38 (b), observa-se onde o ferro (Fe) está presente na microestrutura. Em verde, Figura 38 (c), observa-se a região onde o magnésio (Mg) está presente, na Figura 38 (d) observa-se o alumínio que é a matriz do material e as Figuras 38 (e) e 38 (f) apresentam, respectivamente, em amarelo e ciano as regiões da microestrutura onde os elementos Si e Ti se localizam.

Ficou evidente que o Ti se apresenta distribuído quase que uniformemente na matriz. Segundo a Gruzleski e Closset (1990), para entender como o Ti atua no refino de grão é necessário observar a região rica em Al do diagrama de fases da liga Al-Ti (Figura 7, item 2.2.16). De acordo com esse autor, as partículas nucleantes, consistem no intermétálico $TiAl_3$ envolto na matriz de alumínio, essas partículas se formam por meio da reação peritética, sendo que a fase α (sólido) formada é uma fase quase que de alumínio puro que envolvem as partículas de $TiAl_3$, e por isso esse intermetálico um bom refinador de grão.

A Figura 39 apresenta uma análise de MEV/EDS e a tabela com os teores de Ti, Si e Al da região analisada que é apresentada em destaque na figura (retângulo rosa). A amostra é a mesma apresentada na Figura 38, considerando que essa análise é semi-quantitativa.

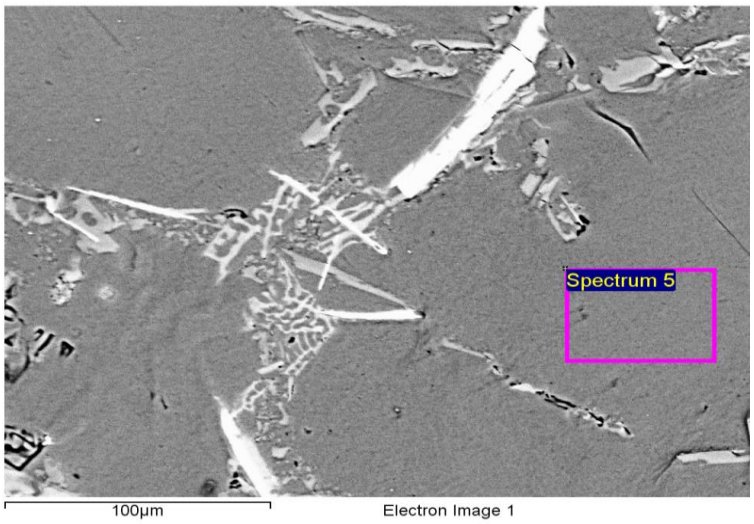
Figura 38 – Mapa de MEV/ EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 primária com adição de 0,05% de Ti e 0,04% de Sr: (a) microestrutura da amostra, (b) região referente a presença de ferro (Fe), (c) região onde o magnésio (Mg) está presente, (d) região correspondente ao Al, (e) localização do Si na microestrutura e (f) localização do Ti.

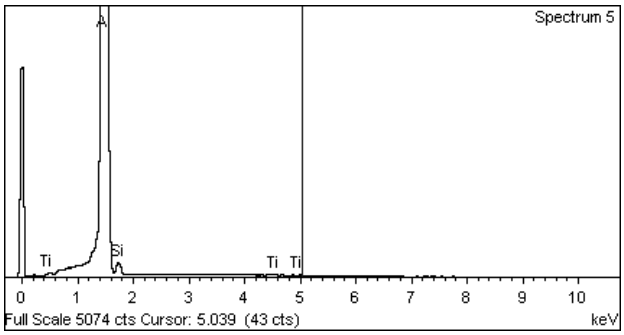


(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Fonte: Produção do próprio autor

Figura 39 - Análise de MEV/EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 primária com adição de 0,05% de Ti e 0,04% de Sr.



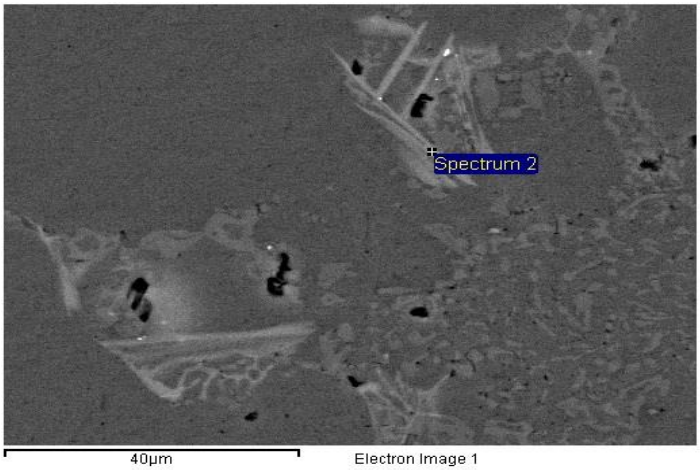


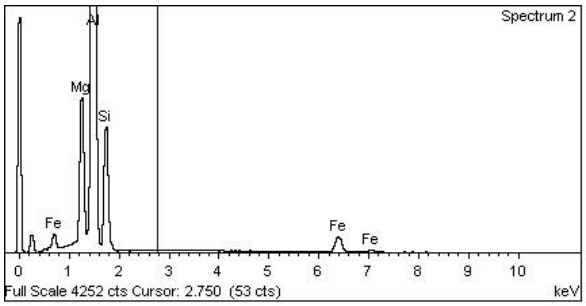
Elemento	% em massa	% atômica
Al K	98.18	98.33
Si K	1.62	1.56
Ti K	0.20	0.11
Total	100.00	

Fonte: Produção do próprio autor

A formação de um pico na sua primeira derivada da curva de resfriamento, após a nucleação da fase eutética e antes do fim de solidificação indica a presença da fase $Al_8Mg_3FeSi_6$, o que foi confirmado com os resultados obtidos de MEV/EDS. A Figura 40 apresenta os resultados de uma análise de MEV/EDS de amostra de um lingote obtido da liga A356 primária solidificada em molde de areia com adição de 0,02% de Sr sem adição de Ti, onde se observa a morfologia da fase $Al_8Mg_3FeSi_6$, a composição química pontual foi identificada pelo teor dos elementos por meio de cálculo da fórmula mínima e cujo excesso de alumínio foi desconsiderado pelo fato de o material tê-lo como matriz.

Figura 40 – Análise de MEV/EDS apresentando a fase $Al_8Mg_3FeSi_6$ de amostra da liga A356 primária solidificada em molde de areia com adição de 0,02% de Sr sem adição de Ti.





Elemento	% em massa	% Atomica
Mg K	9.50	10.88
Al K	64.00	66.05
Si K	20.01	19.83
Fe K	6.49	3.24
Totals	100.00	

Fonte: produção do próprio autor.

4.2.4 Resposta do Planejamento de experimentos

Para essa etapa do estudo o planejamento de experimentos foi delineado para avaliar o nível (teor) de modificação da liga segundo as adições de inoculantes realizadas durante a refusão do material. A Tabela 10 sumariza esses resultados.

Tabela 10 - Modificação apresentada pelas amostras da segunda etapa de experimentos com a liga A356 primária.

Experimentos	Condições experimentais			Resposta
	Teor de adição de Ti	Teor de adição de Sr	Tempo de inoculação	Classe de modificação
1	0,00%	0,02%	10 min	3
2	0,05%	0,02%	20 min	5
3	0,00%	0,04%	20 min	4
4	0,05%	0,04%	10 min	3

Os resultados de modificação mostram que houve uma significante modificação da microestrutura eutética em baixa taxa de extração de calor, compatível com o obtido em alta taxa de resfriamento sem que houvesse um teor maior de adição de Sr (comparando com a amostra da Figura 26 (b), que foi solidificada também com a adição de 0,02% de Sr em 10 minutos de inoculação), a diferença foi a adição combinada de Ti, e o tempo de inoculação, 20 minutos. Esse resultado isolado pode sugerir duas situações diferentes, ou que a adição de Ti atuou em sinergia com o Sr, ou que o tempo de inoculação foi o responsável pela modificação completa do material. Para elucidar esse tipo de situação foi realizado o cálculo dos efeitos e traçados os gráficos que representam a interpretação geométrica dos efeitos.

Por meio do cálculo dos efeitos das variáveis do Planejamento estatístico de experimentos, DOE, o efeito que se apresentou mais significativo foi o do tempo de inoculação, devido seu valor ser maior, e não o efeito das adições dos inoculantes, comprovando que o tempo de inoculação é a variável mais importantes desse processo.

As equações 25, 26 e 27 apresentam os resultados do cálculo dos efeitos da adição de titânio (E_A) e estrôncio (E_B), como também do tempo de inoculação (E_C).

$$E_A = 0{,}5 \tag{25}$$

$$E_B = -0{,}5 \tag{26}$$

$$E_C = 1{,}5 \tag{27}$$

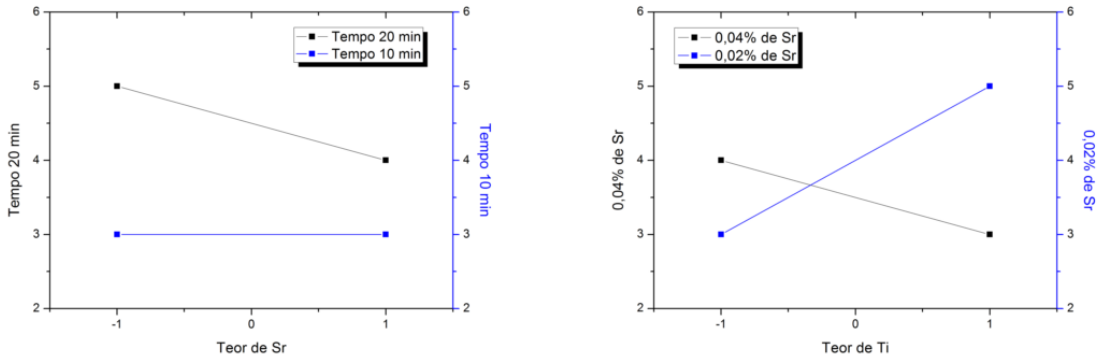
De acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns, o valor negativo para o efeito da variável B (Teor de estrôncio), indica que os resultados com essa variável no nível alto

(0,04% de Sr) diminui a efetividade da resposta, que os resultados são melhores no nível baixo. E isso confirma que o excesso de inoculantes, na adição simultânea de refinador de grão e modificador de eutético, dificulta o efeito de ambos os inoculantes, conforme apresentado pode ser observado na Figura 35 (adição 0,04%Sr e 0,05%Ti) cuja modificação ocorreu, mas não foi tão completa como da amostra da Figura 34 (adição de 0,02% Sr e 0,05% Ti).

Como o número de amostras foi pequeno não pode ser verificado se os valores obtidos pelo cálculo dos efeitos são significativos, mas foi possível verificar a presença de interação entre as variáveis, embora os resultados apresentados pelas micrografias deixem claro que há interação do teor de Sr com o tempo de inoculação. Foram traçados os gráficos dos efeitos, de acordo com a metodologia apresentada por Montgomery (2001) e por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) e que são apresentados nas Figuras 41 (a) e 41 (b) nos quais se verificaram a interação tanto do teor de Ti com o tempo de inoculação sobre a resposta de modificação, quanto do teor de Sr e Ti sobre a modificação, sendo mais evidente a interação entre os teores de Ti e Sr.

No caso estudado, as retas se mostram coincidentes, logo é indicação de interação entre as variáveis expressas em cada gráfico, pois de acordo com Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) se não há interação as retas são paralelas.

Figura 41 – Gráficos apresentando (a) a interpretação geométrica da interação do tempo de inoculação com o teor de Sr sobre a modificação e (b) a interpretação geométrica da interação do teor de Sr com o teor de Ti sobre a modificação.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Esses resultados concordam com os resultados apresentados por Liao e Sun (2003) de que na inoculação simultânea de refinador de grão e modificador de eutético há interação entre os elementos adicionados de forma que uma adição prejudica a outra; mas discordam de Malekan e Shabestari (2011) e a Jigajinni, Venkatesuarlu e Kori (2013) que acreditam que não há interação entre o modificador de microestrura eutética e refinador de grão.

É importante observar que no estudo realizado, o Ti não foi adicionado isoladamente, mas combinado com boro, por meio da liga-mãe Al-5Ti-1B e que de acordo com Lu e Dahle (2006) e Liao e Sun (2003) o excesso de Sr e B reagem para formar SrB_6, conforme já foi citado no item 2.2.1.11.

4.3 LIGA A356 SECUNDÁRIA

Foi realizado um estudo usando tanto o molde de areia quanto o de aço para observar a modificação e o refino de grão simultaneamente conforme já mencionado e apresentado no fluxograma da Figura 16 de liga A356 secundária. Para esses experimentos foram traçadas curvas de resfriamento, obtidas as macroestruturas de solidificação, realizada a caracterização microestrutural e medidas de dureza Vickers e Brinell. De acordo com Timelli, Camicia e Ferraro (2013), há poucos trabalhos na literatura sobre o refino de grão de ligas Al-Si secundárias. Timelli, Camicia e Ferraro (2013) e Binney *et al*. (2003) afirmam que é possível reduzir o efeito deletério de impurezas pelo refinamento de grão.

4.3.1 Curvas de Resfriamento

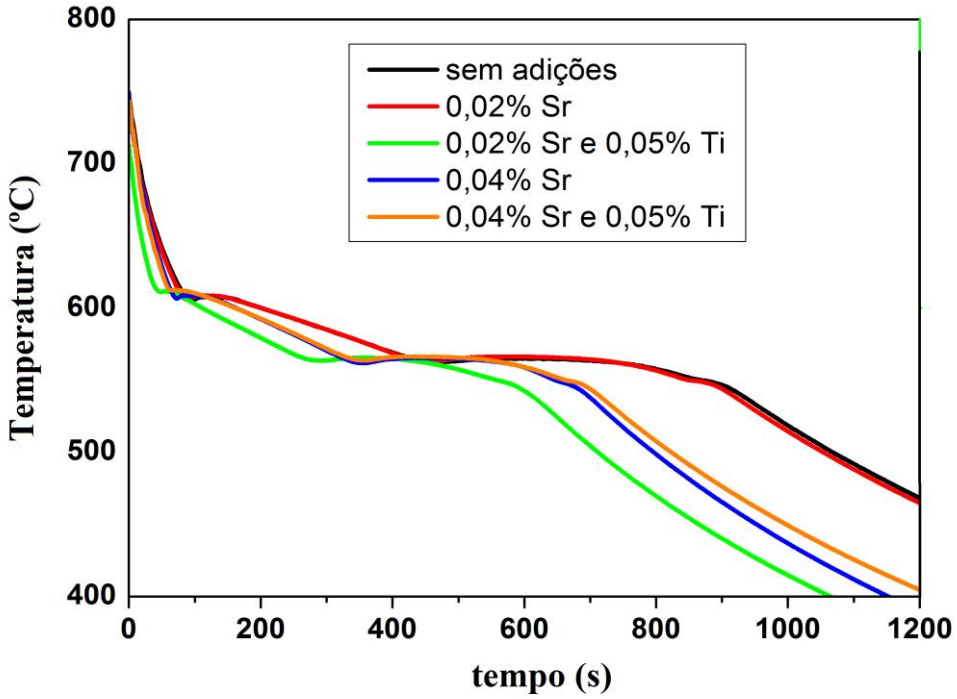
A Figura 42 apresenta as curvas de resfriamentos dos lingotes solidificados em molde de areia produzidos a partir da liga A356 secundária. E os detalhes da região de início de solidificação e de nucleação da fase eutética são apresentados nas Figuras 43 e 44 respectivamente.

Observa-se nas Figuras 42 e 44 que a temperatura de crescimento da fase eutética, em todas as condições apresentadas no fluxograma da Figura 16, inclusive na condição de ausência de inoculantes, ocorre em torno de 565ºC, 12 ºC distante da temperatura teórica para as ligas Al-Si que é 577ºC que o grupo do qual a liga A356 faz parte, essa variação é típica de liga modificada, o que sugere que na composição da liga pode haver impurezas que não foram

detectadas e, portanto não constam na composição informada pelo fabricante (Tabela 1). No anexo D é apresentada uma tabela de composição que mostra a ausência de inúmeros elementos na liga, conforme análise química cedida pelo fabricante. Essa diferença de temperatura de solidificação da fase eutética é típica da presença de elementos modificadores, conforme apresentado no item 2.2.1.7, elementos tais como sódio, potássio, cálcio e estrôncio, todos os elementos do grupo IA e do grupo IIA, e os terras raras. É importante ressaltar que a modificação é obtida pela adição de traços desses elementos e que nem sempre traços de elementos são detectados nas análises.

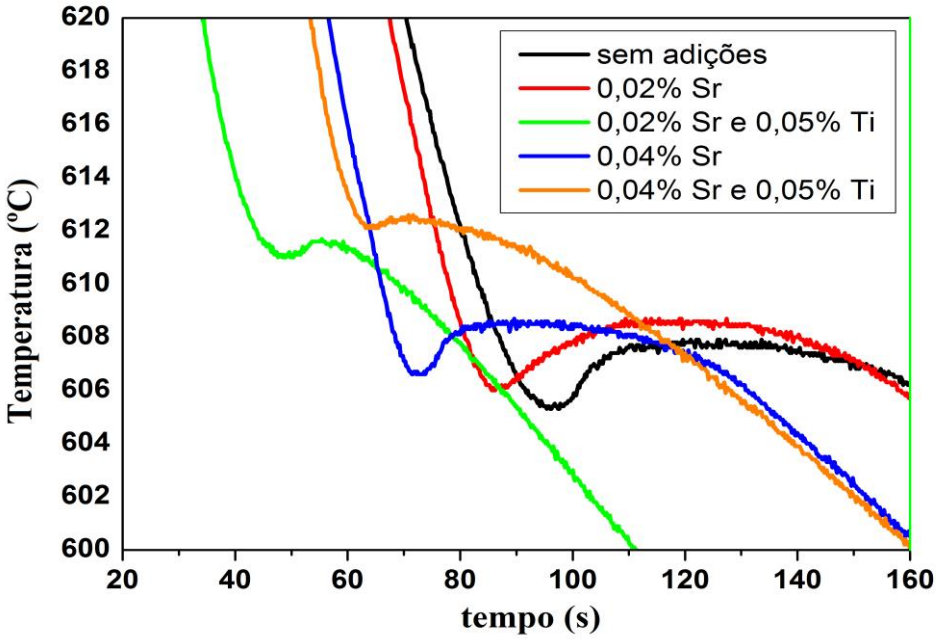
Dentre esses elementos, o estrôncio é considerado um modificador semi-permantente, pois segundo Hegde e Prabhu (2008) ele tem baixa pressão de vapor (10^{-3} atm a 730ºC) e demora de 15 a 26 horas para o desaparecimento de metade de sua concentração inicial.

Figura 42 – Curvas de resfriamento da liga A356 secundária solidificadas em molde de areia.



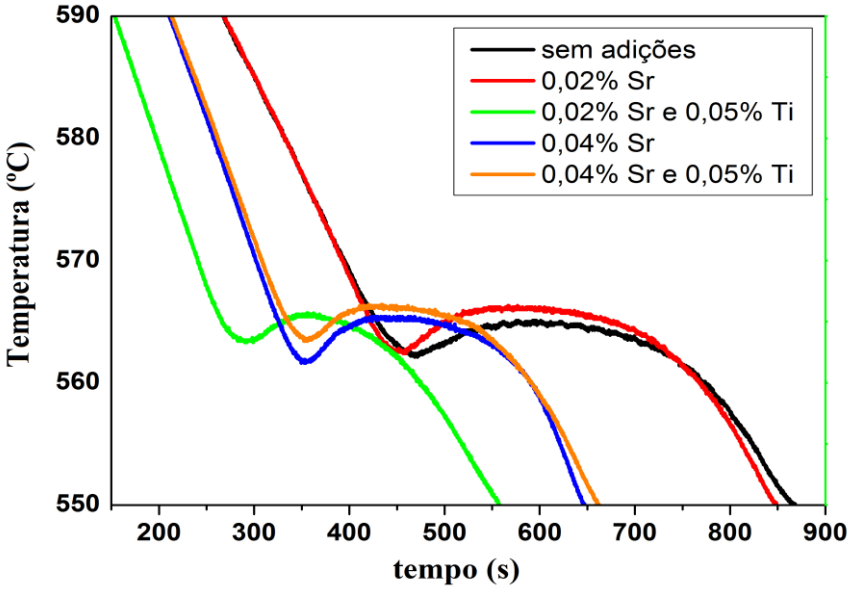
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 43 – Detalhe da curva de resfriamento apresentando a região de início de solidificação.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 44 – Detalhe da curva de resfriamento apresentando a região de nucleação da fase eutética.



Fonte: Produção do próprio autor.

Como foi observado nos gráficos presentes nas Figuras 43 e 44 o superresfriamento na nucleação da fase α-Al, no início da solidificação da liga, diminuiu consideravelmente com a adição de Ti, o que não ocorreu com a adição de Sr. Também observou-se que a temperatura

de nucleação dessa fase foi deslocada para cima aproximadamente 3ºC, esses resultados concordam com Emadi (2005), Bäckerud, Chai e Tamminen (1990), Gruzleski e Closset (1990) e Timelli, Camicia e Ferraro (2013), pois a curva de resfriamento pode ser usada com sucesso para avaliar o de refino de grão, a redução no superresfriamento indica a presença de refinador de grão, e quanto menor o superresfriamento, mais refinada está a liga.

No entanto, para uma melhor avaliação do tamanho de grão por meio da curva de resfriamento, particularmente em tamanhos mais grosseiros, o período de superresfriamento, ou seja, o tempo necessário para a recalescência deve ser considerado, pois em grãos maiores, o superresfriamento pode não ser grande, mas tende a durar por um longo período de tempo devido ao tempo necessário para a nucleação. (GRUZLESKI e CLOSSET, 1990). O tempo para a recalescência da liga A356 secundária foi sensivelmente maior para os casos no qual não houve a adição de Ti. Isto é, não se deve levar em conta apenas o grau de superresfriamento, mas também o tempo de recalescência, pois tempo longos de recalescência indicam grãos maiores.

A Tabela 11 sumariza as observações realizadas na curva de resfriamento, por facilidade de leitura do texto, as curvas com as derivadas são apresentadas nos anexos. Em todas as derivadas das curvas há a presença do pico referente a fase $Al_8Mg_3FeSi_6$, conforme pode ser observado nas Figuras 70, 71, 72, 73 e 74 do ANEXO A.

Tabela 11 – Resumo dos dados de análise térmica das solidificações em molde de areia

Condição experimental	Sem adições	0,02% de Sr	0,02% de Sr e 0,05% de Ti	0,04% de Sr	0,04% de Sr e 0,05% de Ti
Temperatura *liquidus* (ºC)	607,9	608,6	611,5	608,5	612,4
Superresfriamento *liquidus* (ºC)	2,0	2,6	0,6	2,0	0,3
Tempo até o superresfriamento máximo (s)	9,0	6,0	4,8	5,0	2,0
Tempo de Recalescência *liquidus* (s)	14,8	23,6	3,8	11,8	4,0
Temperatura eutética (ºC)	56,0	566,0	565,0	565,4	566,2
Superresfriamento eutético (ºC)	3,1	3,5	2,2	3,7	2,8
Tempo até o superresfriamento eutético (s)	40,0	36,2	27,4	29,2	28,8
Tempo de recalescência eutética (s)	105,4	80,2	52,8	71,2	35,2
Taxa de resfriamento líquido (ºC/s)	1,7	1,5	1,8	1,1	1,4
Taxa de resfriamento sólido (ºC/s)	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
Temperatura de fim de solidificação (ºC)	534,9	538,1	531,7	531,7	532,6
Tempo de solidificação (s)	857,8	840,0	586,6	645,4	669,0

Fonte: autoria própria

A Figura 45 apresenta as curvas de resfriamentos dos lingotes solidificados em molde de aço a partir da liga A356 secundária. E as figuras 46 e 47 mostram os detalhes da região de início de solidificação e de nucleação da fase eutética respectivamente.

Pode ser notado nitidamente nas Figuras 75, 77, 78 e 79 do ANEXO B, a presença de um pico mais baixo entre a nucleação da fase α-Al e da fase eutética na derivada da curva de resfriamento. Esse pico pode indicar a formação de uma fase intermetálica. Timelli, Camicia e Ferraro (2014), que desenvolveram pesquisa com liga secundária de Al-Si-Cu, relataram a presença de pico na curva de resfriamento condizente com a temperatura de formação das fases β-Al_5FeSi e α-$Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ nas curvas, esse pico que diminuiu e continuou presente na curva com adição de Sr e desapareceu totalmente nas curvas com adição simultânea de Sr e Ti, no trabalho desses pesquisadores. Resultado semelhante também foi encontrado nesse trabalho, pois esse pico apareceu nas curvas de quatro condições de processamento com solidificação em molde de aço desse trabalho, mas não na curva com maior teor de adição de Ti e Sr.

Nesse trabalho, picos entre a nucleação da fase α-Al e da fase eutética não foi observado nas curvas de resfriamento das ligas solidificadas em molde de areia que de modo geral costuma produzir curvas mais nítidas e com maior facilidade de análise.

Para a liga Al-Si-Mg, Bäckerud, Chai e Tamminen (1990) observaram a formação da fase Al_5FeSi e $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, na liga A 356, a temperatura de 594ºC, conforme citado no item 2.3. De acordo com esses pesquisadores a fase $Al_{15}(Fe, Mn)_3Si_2$ tem a aparência de escrita marrom claro e a fase Al_5FeSi tem a forma de agulhas.

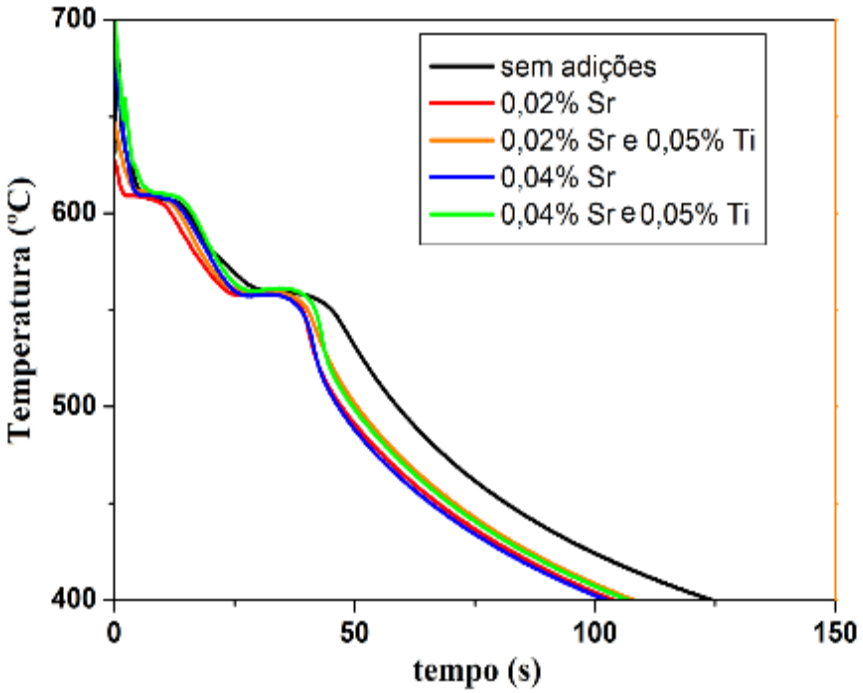
Como pode ser observado nos gráficos (tanto das Figuras 45, 46 e 47 quanto das Figuras 75, 76, 77, 78 e 79 do ANEXO B) não ocorreu o superresfriamento na nucleação da fase α-Al em nenhuma das condições de processamento das ligas devido ao resfriamento rápido, mas houve suave superresfriamento na nucleação da fase eutética nas ligas em que houve a adição de Sr.

Esses resultados estão em concordância com o que Gowri e Samuel (1992) e Hosseini, Shabestari e Gholizadeh (2013) afirmam sobre a taxa de resfriamento, segundo esses pesquisadores a taxa de resfriamento durante a solidificação afeta os parâmetros de superresfriamento no início de solidificação e na reação eutética. Hosseini, Shabestari e Gholizadeh (2013) completam afirmando que o nível de porosidade interdendrítica do material também é reduzido com o aumento da taxa de resfriamento.

Desse modo, se conclui que para que a curva de resfriamento seja utilizada como método de avaliação do tamanho de grão e modificação de eutético é preciso que sejam

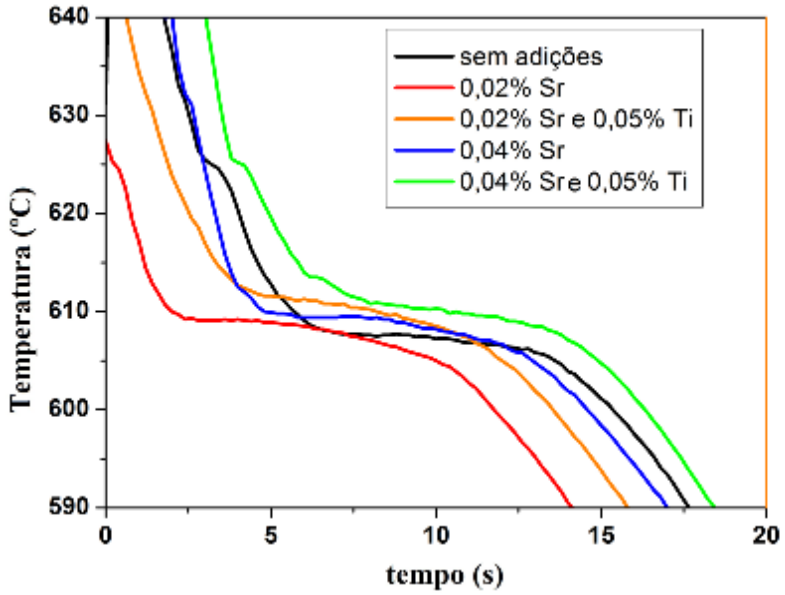
mantidas as mesmas características de fluxo de calor, tais como o mesmo material do molde, com as mesmas condições de compactação, no caso de molde de areia. Mas para que a curva de resfriamento seja utilizada como auxiliar na identificação das fases presentes no material, é preciso que se utilize mais de uma taxa de resfriamento.

Figura 45 – Curvas de resfriamento da liga A356 secundária solidificadas em molde de aço



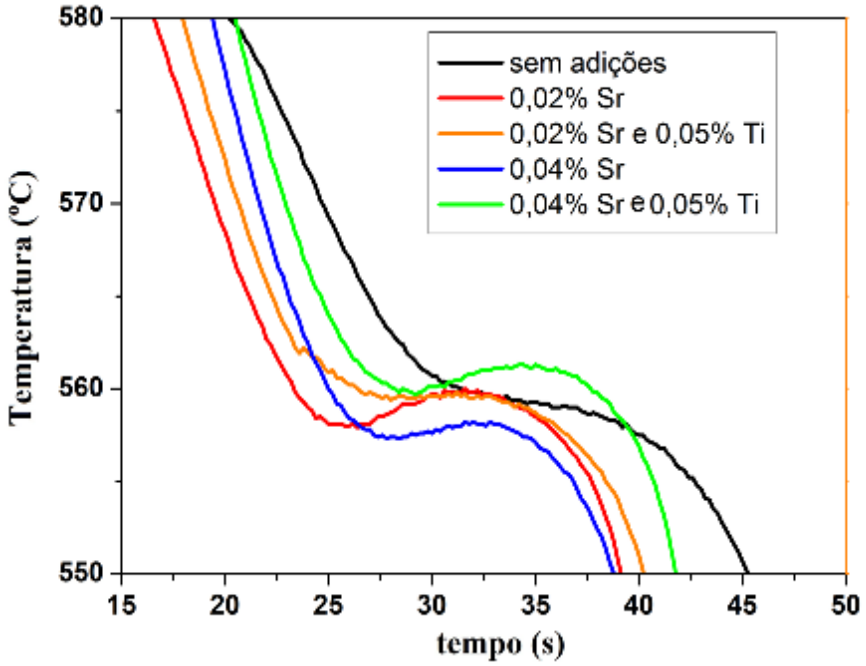
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 46 – Detalhe das curvas de resfriamento apresentando a região de início de solidificação.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 47 – Detalhe das curvas de resfriamento apresentando a região de nucleação da fase eutética.



Fonte: Produção do próprio autor.

A Tabela 12 apresenta um resumo das observações da análise térmica dos lingotes solidificados em molde de aço.

Tabela 12 – Resumo dos dados de análise térmica das solidificações em molde de aço

Condição experimental	Sem adições	0,02% de Sr	0,02% de Sr e 0,05% de Ti	0,04% de Sr	0,04% de Sr e 0,05% de Ti
Temperatura *liquidus* (ºC)	607,6	609,1	611,3	609,4	610,9
Superresfriamento *liquidus* (ºC)	Não há	Não há	Não há	Não há	Não há
Temperatura eutética (ºC)	559,0	559,9	559,5	557,7	561,0
Superresfriamento eutético (ºC)	Não há	1,9	Não há	0,8	1,6
Tempo até o superresfriamento eutético (s)	Não há	2,4	Não há	2,2	2,8
Tempo de recalescência eutética (s)	Não há	4,8	Não há	3,2	5,0
Taxa de resfriamento líquido (ºC/s)	6,13	8,83	7,97	14,30	6,07
Taxa de resfriamento sólido (ºC/s)	1,94	2,20	2,17	2,18	2,12
Temperatura de fim de solidificação (ºC)	538,2	539,2	540,7	533,8	535,9
Tempo de solidificação (s)	39,8	37,0	36,2	36,0	35,0

Fonte: Produção do próprio autor.

Como pode ser observado na Tabela 12 a altas taxas de resfriamento (devido ao molde de aço) não houve superresfriamento no início da solidificação em nenhum dos casos. Pois a altas taxas de resfriamento há maior quantidade de sítios de nucleação e devido a isso a energia de ativação necessária para o crescimento é menor. A recalescência do superresfriamento ocorre quando o núcleo precisa de energia para crescer (HOSSEINI, V. A., SHABESTARI, S. G., GHOLIZADEH, R., 2013).

4.3.2 Macroestruturas de solidificação

As Figura 48 e 49 apresentam dos lingotes preparados a partir da liga A356 secundária, com as adições segundo o fluxograma da Figura 18.

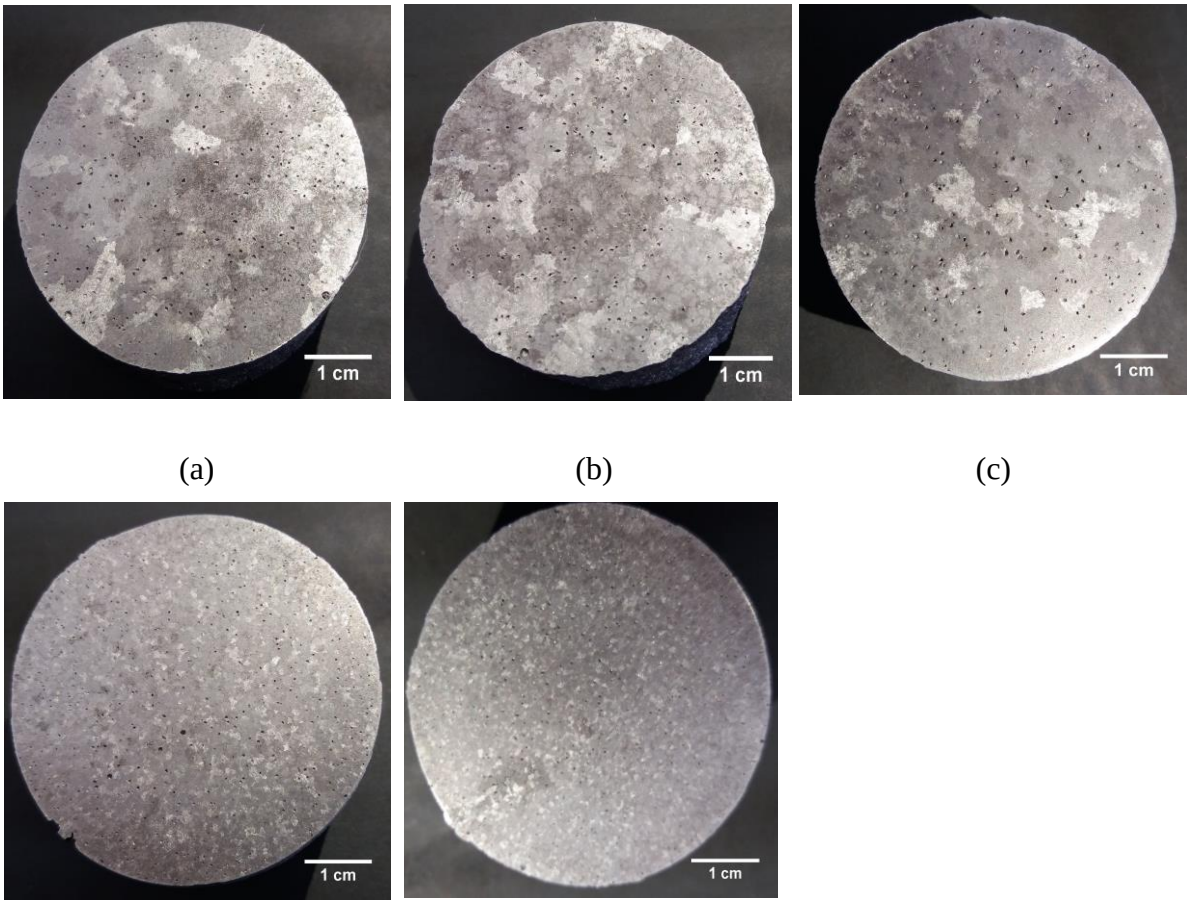
Para as ligas preparadas com o uso do molde de areia (Figura 48), observa-se a presença de grãos mais grosseiros, principalmente no caso da liga apenas refundida (Figura 48 (a)), e da liga com 0,02% de Sr (Figura 48 (b)), enquanto que para as ligas com adição de Ti simultaneamente ao Sr percebem-se claramente grãos menores, nos dois casos analisados, molde de areia e molde de aço (|Figuras 48 e 49).

Para as ligas solidificadas em molde de aço (Figura 49) observam-se claramente grãos mais finos quando comparados com a mesma condição em molde de areia (Figura 48).

Nota-se também a presença de uma região de grãos colunares na ausência de refinador de grão (Figuras 49(a) e 49(b)), que conforme já foi citado são devidos apresentarem crescimento em direção ao fluxo de calor e terem sido resfriados a altas taxas de resfriamento (imposta pelo molde de aço). Grãos colunares podem ser eliminados por duas formas: aquecimento do molde ou inoculação para refino de grão.

Pode ser notado nas Figuras 49 (c) e 49 (d) a ausência de grãos colunares após inoculados com 0,05% de Ti. É importante ressaltar, conforme se observa na Figura 49, que a adição de modificador sem refinador foi capaz de refinar o grão, mas não eliminou a presença de grãos colunares, esses só foram eliminados com a adição de refinador de grão.

Figura 48- Macroestruturas de solidificação dos lingotes produzidos a partir da liga A356 secundária solidificados em molde de areia (a) sem adições, (b) adição de 0,02 % de Sr, (c) adição de 0,04% de Sr (d), adição de 0,02% de Sr e 0,05%Ti (e) adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti.

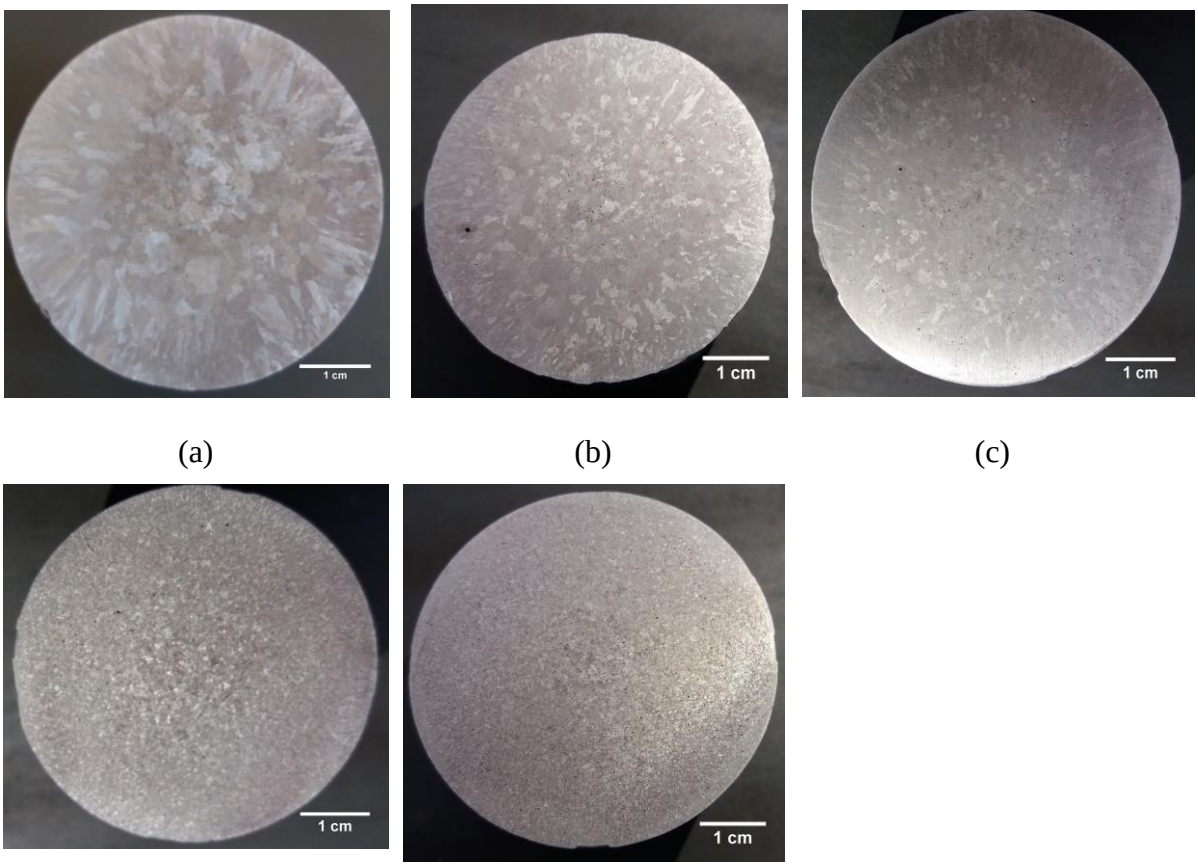


(a) (b) (c)

(d) (e)

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 49 - Macroestruturas de solidificação dos lingotes produzidos a partir da liga A356 secundária solidificados em molde de aço (a) sem adições, (b) adição de 0,02 % de Sr, (c) adição de 0,04% de Sr (d), adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti (e) adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti.



(a) (b) (c)

(d) (e)

Fonte: Produção do próprio autor.

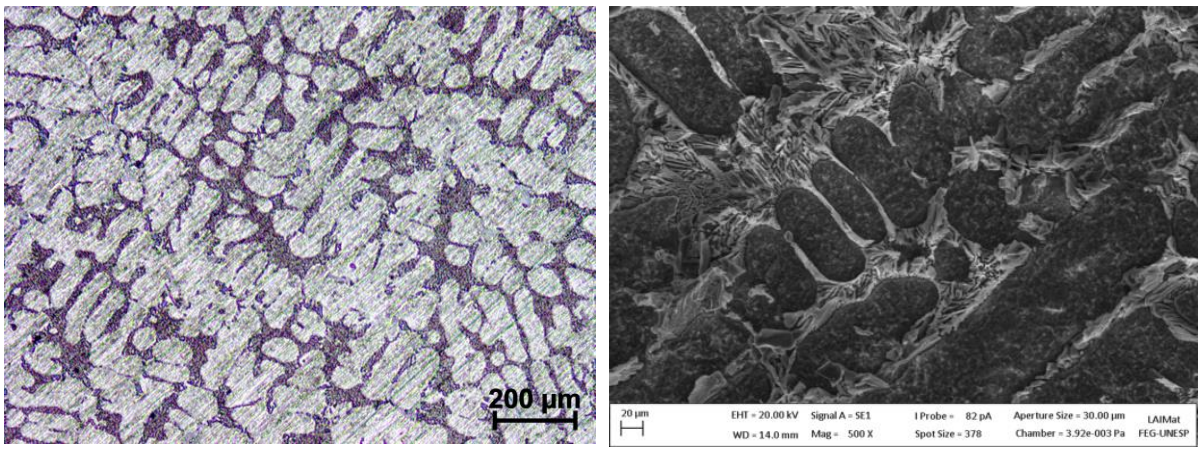
4.3.3 Caracterização Microestrutural

Para as condições de processamento apresentadas no fluxograma da Figura 18 e para a amostra conforme fornecida foi realizado dois tipos de ataque para a observação da microestrutura. O ataque típico para microscopia de ligas de alumínio (HF diluído) e o ataque profundo, conforme descrito no item 3.4.1. A diferença entre os ataques químicos realizados é que com o ataque profundo a microestrutura eutética é observada tridimensionalmente. De acordo com Vogel (1981) o ácido clorídrico (HCl) dissolve o alumínio facilmente por meio da reação:

$$2\,Al_{(s)} + 6\,HCl_{(l)} \rightarrow 2\,Al^{3+}_{(s)} + 3H_2\uparrow_{(g)} + 6Cl^-_{(s)} \quad (4)$$

Com a dissolução de parte da matriz a microestrutura da fase eutética pode ser observada em três dimensões. A Figura 50 apresenta a microestrutura da liga A356 conforme fornecida após ataque químico profundo e com ataque químico convencional

Figura 50 – Microestrutura da liga A356 secundária conforme fornecida (a) atacada com HF diluído e observada em microscópio ótico, (b) atacada com HCl concentrado observada em MEV.

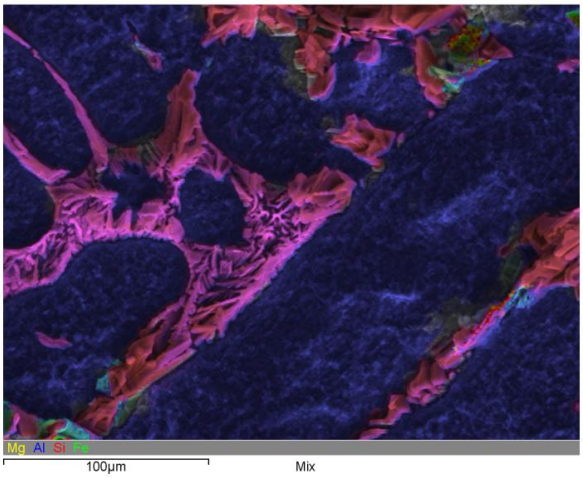


(a) (b)

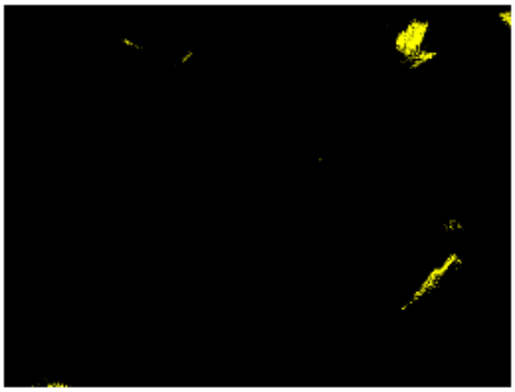
Fonte: Produção do próprio autor.

A obtenção dessas imagens (Figura 50a e 50b) esclareceu o fato da temperatura de reação eutética ser compatível com a presença de modificador, pois se observa uma microestrutura completamente modificada, logo a presença de algum modificador não foi detectada na análise da composição da liga (ANEXO D). Porém, no mapa de MEV/EDS, conforme pode ser observado na Figura 51, para a liga conforme recebida e Figura 52 para a liga processada com adição de 0,05% de Ti e 0,02% de Sr foi notado a presença de estanho (Sn) na liga.

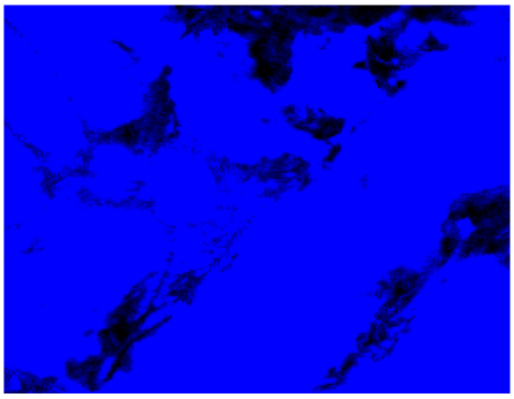
Figura 51 – Mapa de MEV/ EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 secundária conforme fornecida (a) microestrutura da amostra, (b) em amarelo observa-se o magnésio, (c) em azul o alumínio, (d) em vermelho o silício (e) em verde o ferro e em (f) magenta o estanho (Sn)



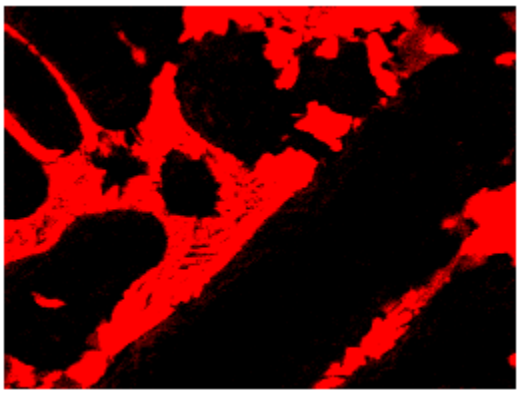
(a)



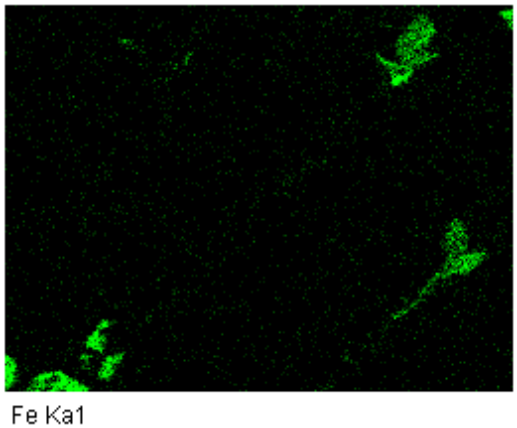
(b)



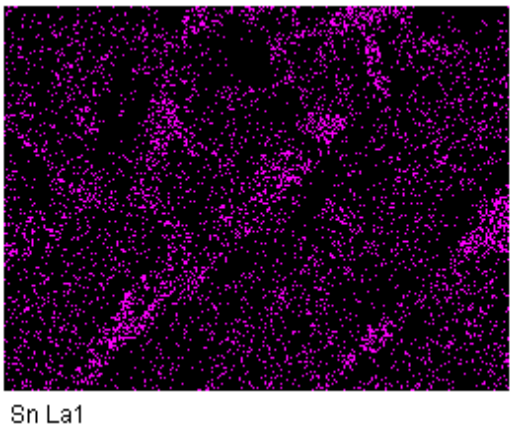
(c)



(d)



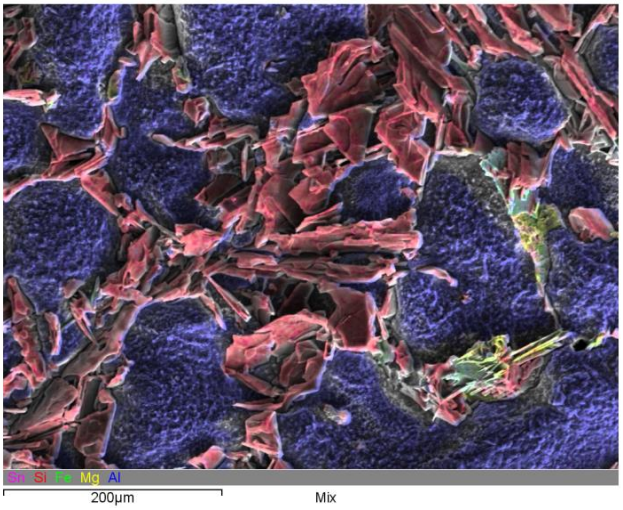
(e)



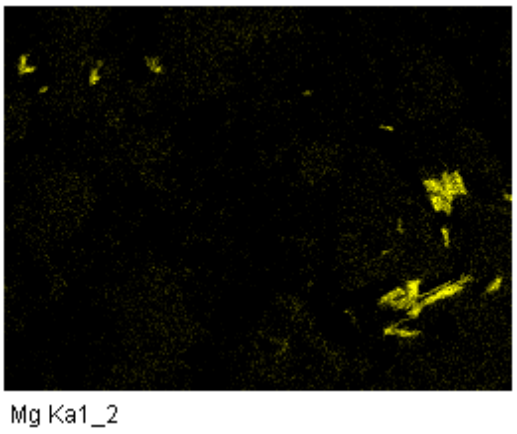
(f)

Fonte: Produção do próprio autor.

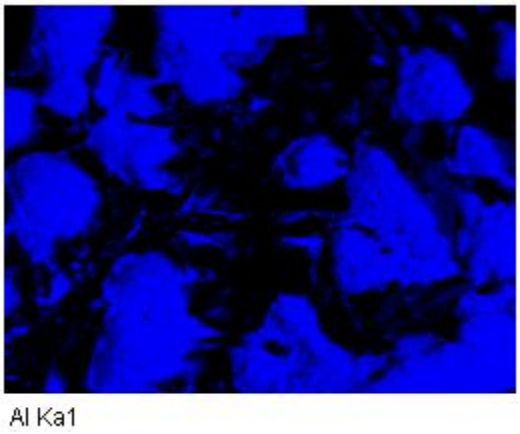
Figura 52 – Mapa de MEV/ EDS de amostra do lingote preparado a partir da liga A356 secundária solidificada em molde de areia com adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti (a) microestrutura da amostra, (b) em amarelo observa-se o magnésio, (c) em azul o alumínio, (d) em vermelho o silício (e) em verde o ferro e em (f) magenta o estanho (Sn).



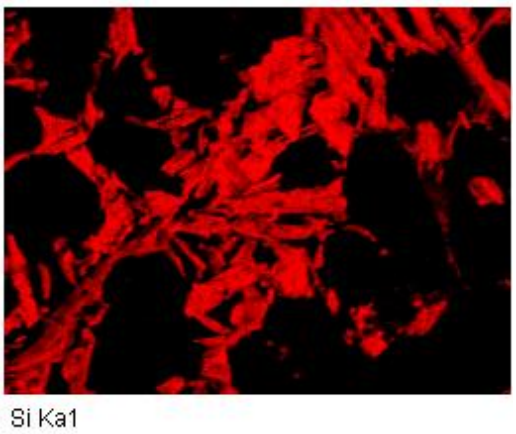
(a)



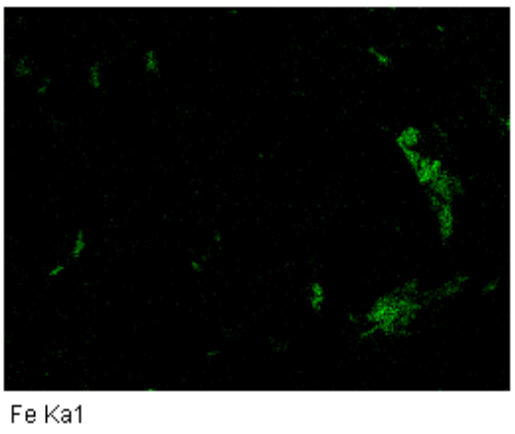
(b)



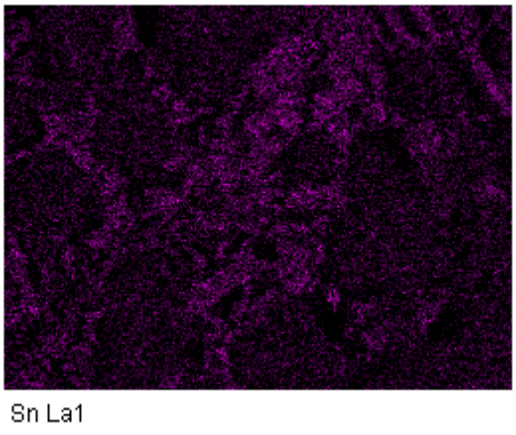
(c)



(d)



(e)



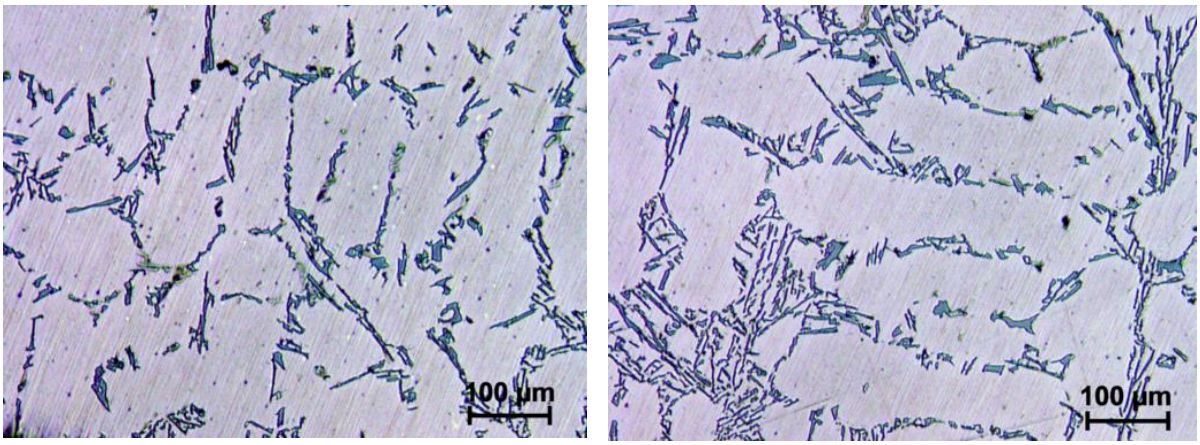
(f)

Fonte: Produção do próprio autor.

A presença de Sn detectado no EDS, após ataque profundo, da liga A356 reciclada sugere que outras impurezas não detectadas na análise de composição podem estar presentes nessa liga, dentre elas alguma que tenha a função de modificar a microestrutura eutética. O estanho (Sn) é uma impureza comum nas ligas de alumínio reciclada segundo Mahfoud, Prasada Rao e Emadi (2010), esses pesquisadores sugerem, em seu trabalho, que outros pesquisadores busquem desenvolver meios de observar na análise da curva de resfriamento a presença desse elemento. De acordo com Sharma, Shin e Jung (2015) o Sn é adicionado ao alumínio com o objetivo de reduzir o atrito em aplicações em buchas e rolamentos. Observa-se que o Sn detectado pelo EDS se apresenta dissolvido na matriz, do mesmo modo que o Ti adicionado que foi detectado para a liga A356 primária (Figura 38).

As Figuras 53, 54, 55, 56 e 57 apresentam as microestruturas das amostras da liga A356 secundária, processadas conforme fluxograma da Figura 18, para os moldes de areia. Em algumas das Figuras são apresentadas duas imagens da mesma amostra ou uma imagem sendo com ataque de HF diluído e outra com ataque profundo. Nota-se claramente o *"poisoning"* do efeito de modificação da adição de Sr para essas ligas, pois em nenhuma das condições de adição de Sr houve modificação adequada da microestrutura eutética, conforme esperado. Esse resultado deve-se a presença de traços de impurezas não detectadas que afetam a eficiência do Sr. As Figuras 58, 59, 60 e 61 apresentam as microestruturas da liga A356 secundária processada em molde de aço, em todos os casos houve a modificação completa da microestrutura eutética devido a ação da taxa de extração de calor (taxa de resfriamento alta) que facilita a modificação.

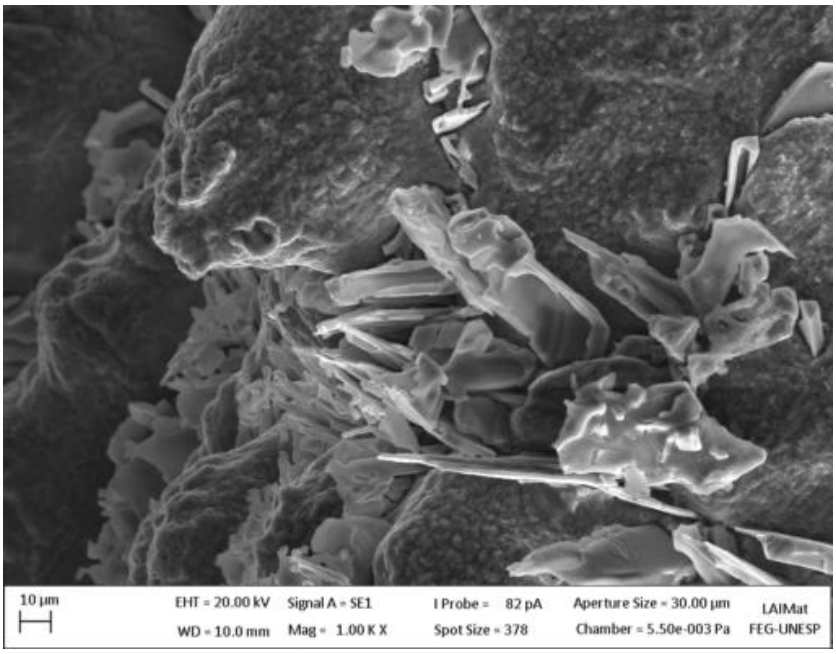
Figura 53- Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia sem adição de inoculantes, em duas regiões diferentes da amostra.



(a) (b)

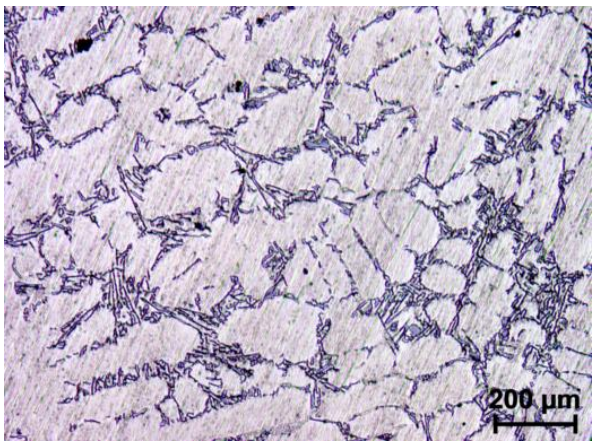
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 54- Amostra da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,02% de Sr em ataque profundo.

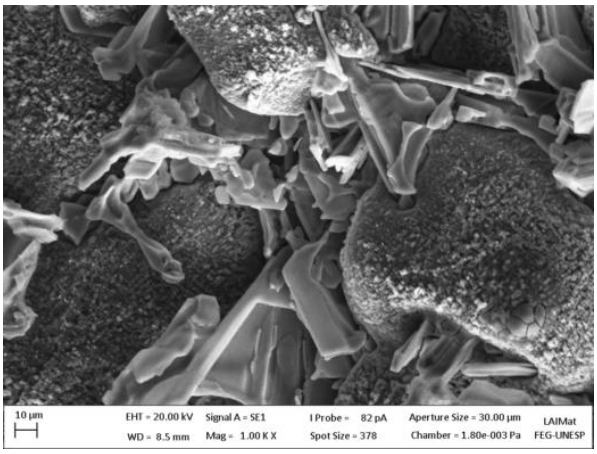


Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 55 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,04% de Sr (a) atacada com HF diluído e (b) com ataque profundo de HCl concentrado.



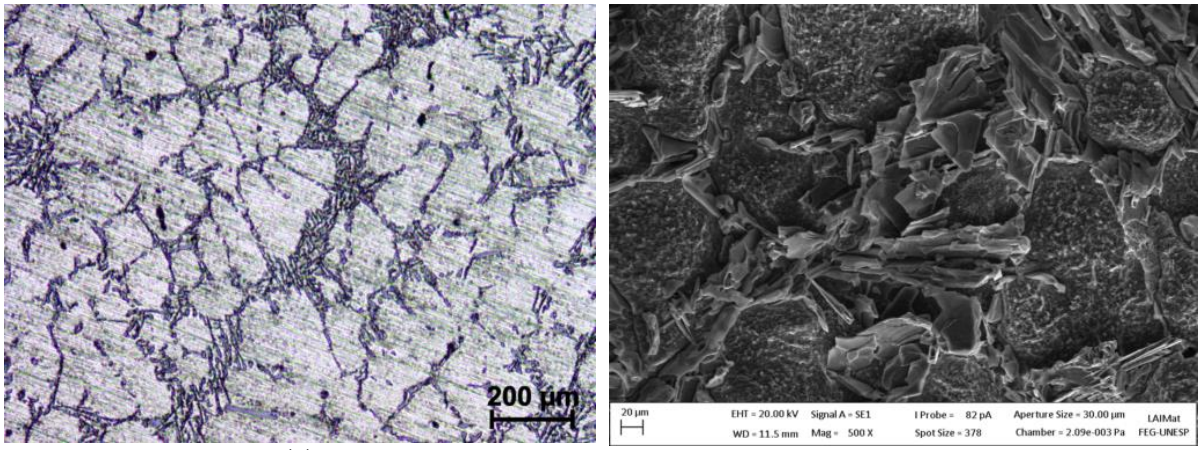
(a)



(b)

Fonte: Produção do próprio autor.

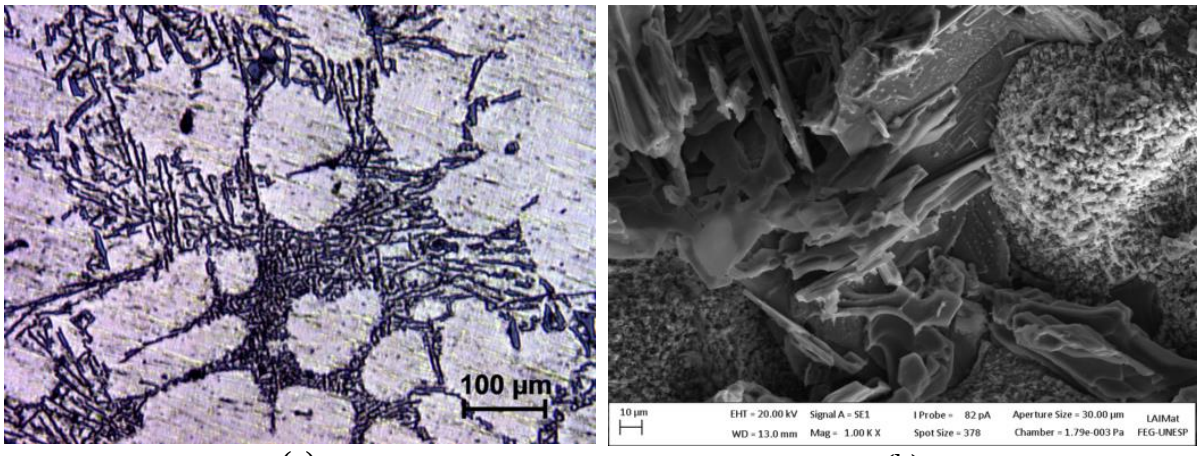
Figura 56- Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,02 % de Sr e 0,05 % de Ti. (a) atacada com HF diluído e (b) com ataque profundo de HCl concentrado.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 57 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de areia com adição de 0,04 % de Sr e 0,05 % de Ti (a) atacada com HF diluído e (b) com ataque profundo de HCl concentrado.

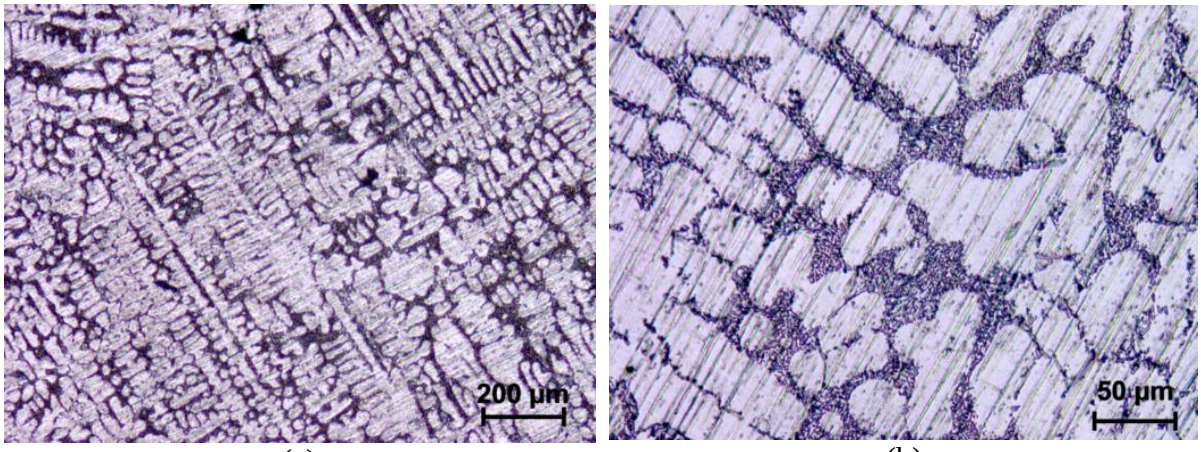


(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Como não se tem certeza quais impurezas há nessa liga, além do Sn, não há como justificar quem causou ou não o efeito de "*poisoning*" da modificação eutética. Todas as amostras de molde de areia apresentaram modificação incompleta, não coerente com o que foi observado com a liga A356 primária.

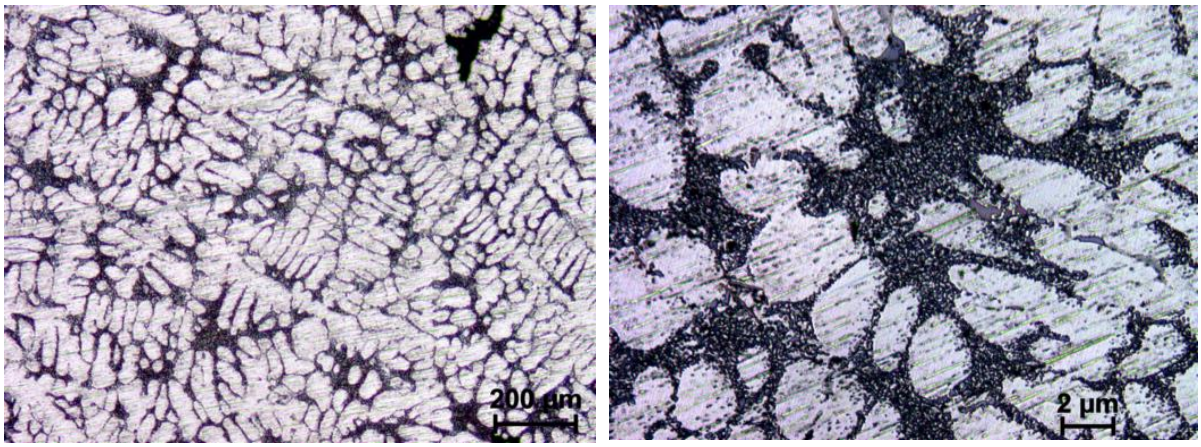
Figura 58 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,02 % de Sr, ambas atacadas com HF diluído.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 59 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,04 % de Sr, ambas atacadas com HF diluído.

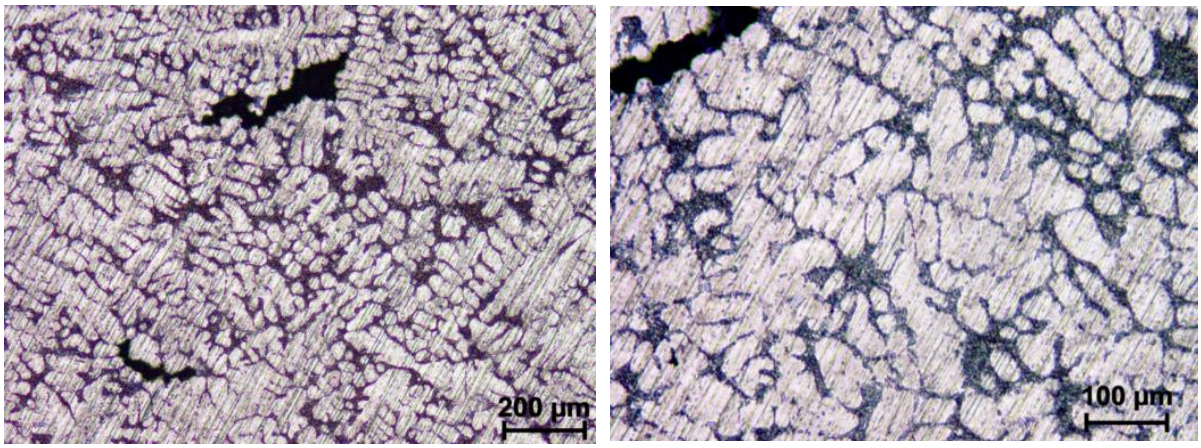


(a)

(b)

Fonte: Produção do próprio autor.

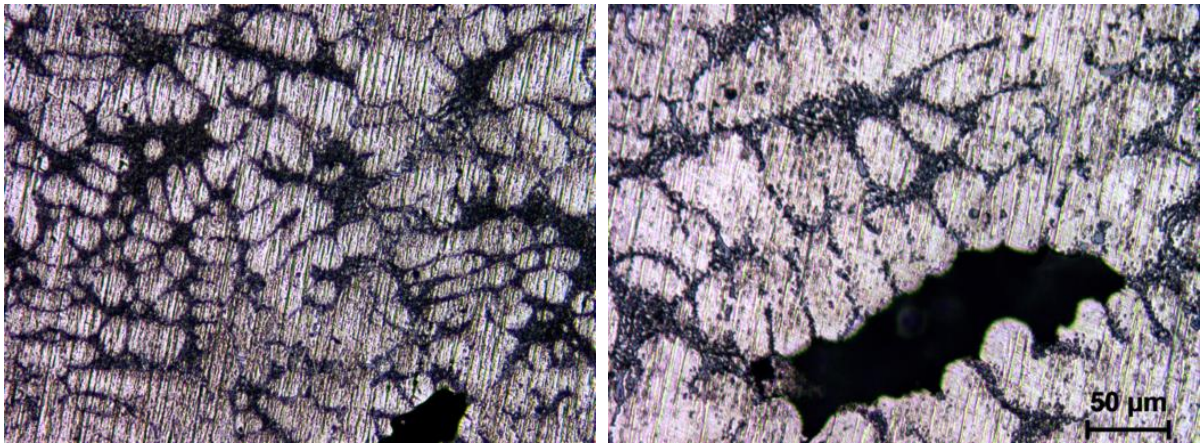
Figura 60 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,02 % de Sr e 0,05 % de Ti, ambas atacadas com HF diluído.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 61 - Amostras da liga A356 secundária refundida em molde de aço com adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti ambas atacadas com HF diluído.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Em todas as amostras solidificadas em molde de aço foi observada a modificação eutética, o que confirma que altas taxas de calor facilita a modificação, conforme afirmado pela literatura (GRUZLESKI, J. E., CLOSSET, B. M. 1990; HEGDE, S, PRABHU, N. K.; 2008).

4.3.4 Respostas do Planejamento de experimentos

Para essa etapa do estudo um planejamento de experimentos foi delineado para avaliar além do nível de modificação da liga pelas adições de inoculantes realizadas durante a refusão do material, quanto o teor de porosidade e medidas de dureza e microdureza, pois de acordo com Malekan, a modificação eutética é responsável por aumentar a ductilidade do material.

4.3.4.1 Nível de Porosidade

Conforme mencionado no item 3.4.1, foram realizadas medidas de porosidade por microscopia ótica, obtendo-se 360 imagens da região central das amostras e com auxílio do software livre *imageJ* foram obtidos os percentuais de porosidade por área, a Tabela 13 é uma matriz fatorial que apresenta esses resultados para todas as condições de processamento da liga A356 secundária e auxília nos cálculos de efeito dos fatores sobre a resposta. De acordo com McDonald *et al*. (2004) A modificação com estrôncio resulta em significativo aumento do volume percentual de porosidade.

Tabela 13- Matriz fatorial com os resultados das medidas de porosidade.

Experimentos	Fatores			Resposta
	A	B	C	Nível de Porosidade (% da área da superfície)
1	-	-	-	3, 32
2	+	-	-	1, 70
3	-	+	-	3, 17
4	+	+	-	1, 42
5	-	-	+	3, 83
6	+	-	+	2, 03
7	-	+	+	3, 84
8	+	+	+	1, 59

Fonte: Produção do próprio autor.

Observando os resultados, é evidente que a taxa de resfriamento é o fator mais significativo, pois os menores percentuais de porosidade foram alcançados com a alta taxa de resfriamento.

A matriz fatorial com os efeitos dos fatores principais e das interações é apresentada na Tabela 14, onde o efeito da interação entre o fator A e B (taxa de resfriamento e teor de estrôncio) é denominado de AB e o efeito da interação entra os fatores A e C (taxa de resfriamento e teor de titânio) é denominado de AC e o efeito de interação entre os fatores B e C (teor de estrôncio e teor de titânio) é denominado BC. E o efeito da interação conjunta de todas as variáveis é denominado efeito ABC, esse último efeito foi utilizado para o cálculo do erro-padrão e possibilitar a determinação de quais fatores (variáveis) são mais significativos sobre a resposta em estudo (teor de porosidade).

Tabela 14 - Matriz fatorial para o cálculo dos efeitos das variáveis sobre as medidas de porosidade da liga A356 secundária processada conforme a Figura 18

.

Experimentos	Fatores							Resposta (% de porosidade)
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	
1	-	-	-	-	+	+	-	3,32
2	+	-	-	-	-	+	+	1,70
3	-	+	-	-	+	-	+	3,83
4	+	+	-	+	-	-	-	2,03
5	-	-	+	+	-	-	+	3,17
6	+	-	+	-	+	-	-	1,42
7	-	+	+	+	-	+	-	3,84
8	+	+	+	+	+	+	+	1,59
Ffeitos	-1,855	0,42	-0,215	0,09	-0,145	2,6125	-0,08	

Fonte: Produção do próprio autor.

Foram realizados os cálculos dos efeitos, de acordo com o descrito no item 2.5, e os resultados constam na Tabela 14.

Os resultados dos cálculos dos efeitos indicam que não há nenhuma interação entre o Ti e Sr para a liga A356 reciclada no que se refere ao nível de porosidade, ou seja, a interação entre o teor de Ti e o de Sr não atuam sobre o nível de porosidade do material obtido com as composições estudadas.

Como não foram realizadas repetições autênticas de todas as condições experimentais, utilizou-se do efeito “fantasma”, ou seja, o efeito calculado da interação entre três fatores para estimar o erro-padrão.

Para esse caso, só há um efeito da interação de três ou mais fatores, logo esse é o erro padrão com um grau de liberdade. Pois, segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) a estimativa da variância pode ser feita extraindo-se raiz quadrada da razão entre a soma dos quadrados dos efeitos de interações de três fatores em diante, pois a interação de três ou mais fatores na verdade não existe e são atribuídos às flutuações aleatórias do processo. Os graus de liberdade para o teste t são a quantidade de efeitos de três variáveis em diante somados.

Nesse estudo, o grau de liberdade foi um, pois só há uma interação de três efeitos, que é o efeito E_{ABC}= - 0,08, elevando se esse valor ao quadrado e extraído a raiz, dividindo por um, tem-se Sp = 0,08.

Consultando a Tabela (ANEXO C) do teste t, para 80% de confiança com um grau de liberdade, o valor de $t_{crítico}$ é 3,078. Só podem ser considerados significativos os efeitos cujos $t_{calculados}$ sejam maiores que esse valor. As equações apresentam esses cálculos.

$T_{calculado} = |E_A|/Sp = 23,1875$

$T_{calculado} = |E_B|/Sp = 5,25$

$T_{calculado} = |E_C|/Sp = 2,68$

$T_{calculado} = |E_{AB}|/Sp = 1,125$

$T_{calculado} = |E_{AC}|/Sp = 1,81$

$T_{calculado} = |E_{BC}|/Sp = 0$

Apenas os efeitos dos fatores A e B se mostraram significativos sobre a resposta estudada, ou seja, dentre os fatores estudados, apenas o efeito da taxa de resfriamento (A) da adição de estrôncio (B) influenciam de fato no teor de porosidade sendo que a interação entre eles não é significativa. É importante acrescentar que se houvesse quadruplicatas e se esperasse 95% de confiança o resultado seria o mesmo, conforme se observa na Tabela do teste t (ANEXO C).

Como já citado a adição de estrôncio aumenta o percentual de porosidade do material. Nesse trabalho o teor de Sr mostrou-se uma variável significativa sobre o percentual de porosidade, mas vale ressaltar que como o efeito da taxa de resfriamento foi muito maior, logo para concluir se o estrôncio tem ou não de fato efeito sobre o teor de porosidade, seria

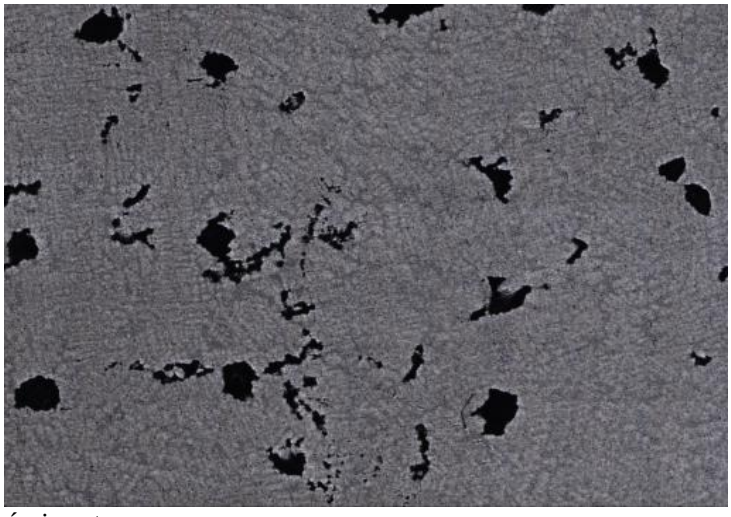
necessário fixar a taxa de resfriamento e variar apenas o teor de estrôncio e de titânio em dois níveis.

Os mapas de micrografias usados para as medidas de porosidade estão apresentados nas Figuras 64, 65, 66, 67 e 68. Outro problema observado, é que o lingote solidificado sem adição de inoculantes (Figura 62) apresentou a maior fração de porosidade por área, 5,7%. Na amostra da Figura 63 observa-se além da porosidade do material a microestrutura dendrítica.

De acordo com os resultados apresentados pelo cálculo dos efeitos, o teor elevado de Sr (efeito com valor positivo) favorece o aumento da porosidade, e a taxa de resfriamento (efeito com valor negativo) o aumento da taxa reduz a porosidade.

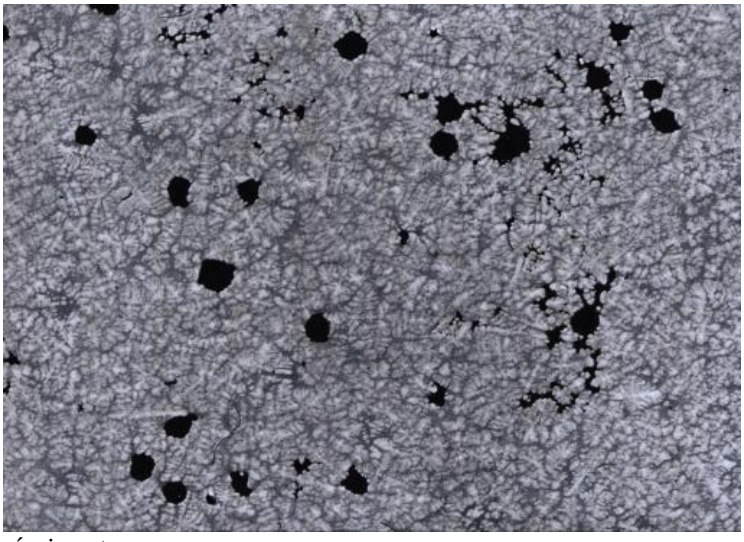
O melhor ajuste para a obtenção de menor teor de poros é: baixa adição de Sr e taxa de resfriamento alta. Para essa resposta, percentual de porosidade, o teor de Ti não interfere.

Figura 62 - Micrografia de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 secundária sem adições de refinadores de grão ou modificador de eutético.



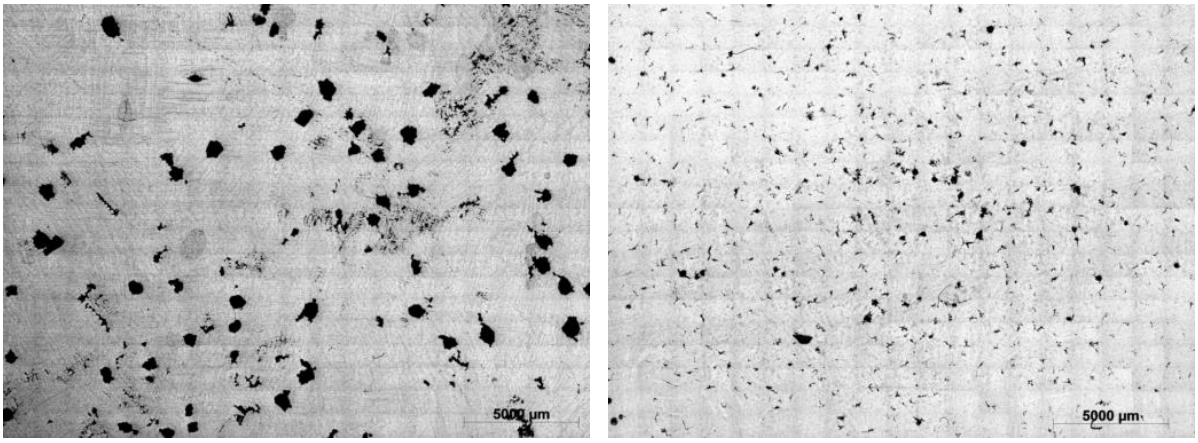
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 63 – Micrografia de lingote solidificado em molde de areia a partir da liga A356 secundária com adição de 0,05 % de Ti e 0,04% de Sr.



Fonte: Produção do próprio autor.

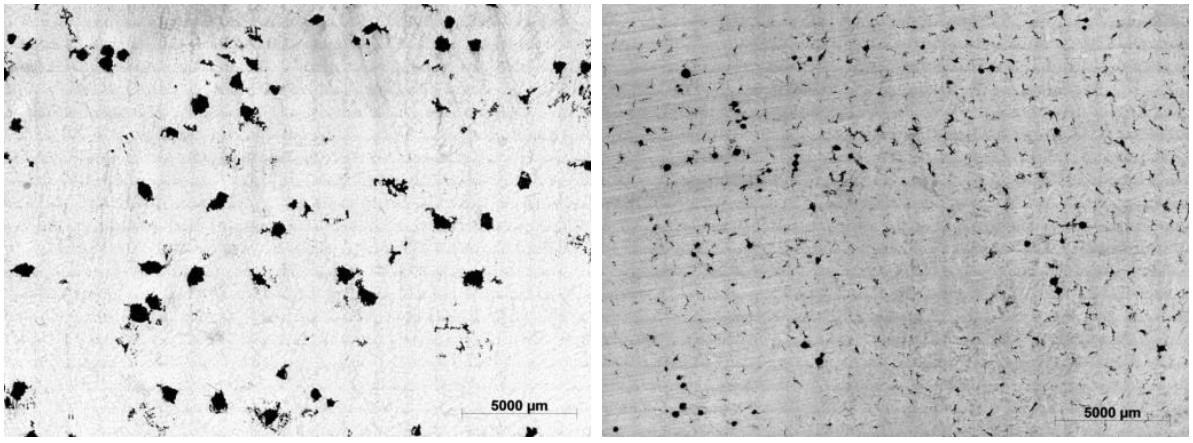
Figura 64 – Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado (a) em molde de areia e (b) em molde de aço, ambas a partir da liga A356 secundária com adição de 0,02% de Sr.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

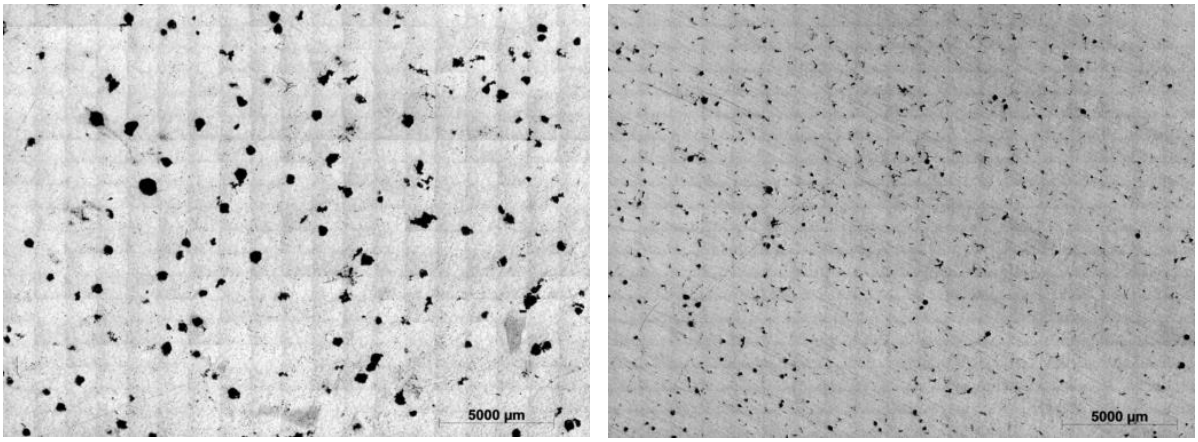
Figura 65 – Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado em (a) molde de areia e (b) em molde de aço, ambas a partir da liga A356 secundária com adição de 0,04% de Sr.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

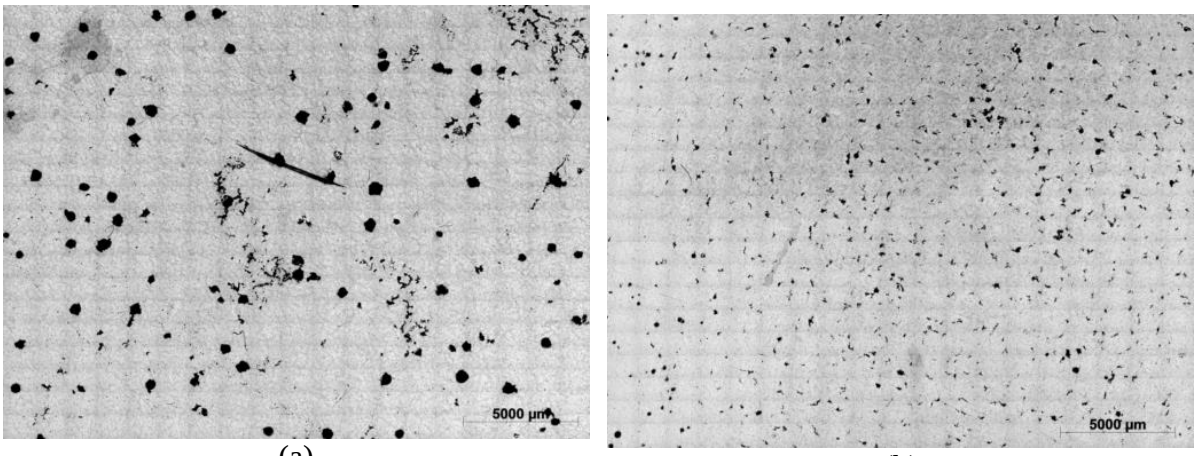
Figura 66 – Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado a partir da liga A356 secundária com adição de 0,02% de Sr e 0,05% de Ti (a) em molde de areia e (b) em molde de aço.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 67 – Mapa composto de 360 imagens de micrografia de lingote solidificado a partir da liga A356 secundária com adição de 0,04% de Sr e 0,05% de Ti (a) em molde de areia e (b) em molde de aço.



(a) (b)

Fonte: Produção do próprio autor.

4.3.4.2 Medidas de Dureza

Foram realizadas medidas de dureza, a Tabela 15 apresenta os resultados dessa análise.

Tabela 15 – Resultados das medidas de dureza

Tipo de molde	Condição experimental	Dureza Brinell (HB)
Molde de areia	Sem adições	50,60 ± 3,49
	0,02% de Sr	48,97 ± 3,14
	0,04% de Sr	48,88 ± 3,84
	0,02% de Sr + 0,05% de Ti	50,64 ± 2,59
	0,04% de Sr + 0,05% de Ti	48,18 ± 2,87
Molde de aço	0,02% de Sr	52,23 ± 3,82
	0,04% de Sr	51,70 ± 3,08
	0,02% de Sr + 0,05% de Ti	51,11 ± 3,23
	0,04% de Sr + 0,05% de Ti	51,23 ± 3,40

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados apresentados na Tabela 15 mostram que não houve diferença significativa nas medidas de dureza do material, mesmo quando se compara os moldes. No entanto a dureza das amostras dos lingotes solidificado em molde de aço mostrou menor variação entre uma condição experimental e outra que as amostras dos lingotes solidificados em molde de areia, devido ao material solidificado em molde de aço ter menor teor de porosidade.

Os valores obtidos para as amostras de solidificação em molde de areia são semelhantes aos valores obtidos por Silva (2010) para a liga A356 primária refinada e sem adição de inoculantes, mas diferem muito dos valores que Silva (2010) obteve para amostras solidificadas em molde de aço sem inoculantes.

Esses resultados não são coerentes também com os resultados obtidos por Zhang *et al*. (2008), que observou experimentando diferentes taxas de resfriamento para material não inoculado, que a medida que aumenta-se a taxa de resfriamento aumenta-se também a dureza do material.

A Tabela 16 apresenta a matriz fatorial para os cálculos dos efeitos das variáveis controladas no processo desenvolvido sobre a resposta, dureza Brinell.

Tabela 16 - Matriz fatorial para o cálculo dos efeitos das variáveis sobre as medidas de dureza da liga A356 secundária processada conforme a Figura 18.

Experimentos	Fatores							Resposta dureza (HB)
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	
1	-	-	-	-	+	+	-	48,97
2	+	-	-	-	-	+	+	52,23
3	-	+	-	-	+	-	+	48,88
4	+	+	-	+	-	-	-	51,70
5	-	-	+	+	-	-	+	50,64
6	+	-	+	-	+	-	-	51,11
7	-	+	+	+	-	+	-	48,18
8	+	+	+	+	+	+	+	51,23

Fonte: Produção do próprio autor.

Depois de realizados os cálculos dos efeitos dos fatores A, B, e C e das interações AB, AC, BC e ABC, e encontrado o erro experimental pelo “fantasma” (Interação ABC), e calculados os t para os efeitos (Tabela 17), permaneceu a conclusão de que não houve

diferença significativa, pois considerando 90% de confiabilidade, nenhum efeito foi significativo, logo as diferenças de resultados seriam inerentes ao processo, pois o valor de calculado de t para todos os efeitos foi menor que o valor de $t_{crítico}$ tabelado.

Tabela 17 – Resumo dos resultados dos efeitos das variáveis sobre a resposta

Valores obtidos para os efeitos calculados	$t_{calculado}$ para os efeitos
E_A= 2,4	$t_{calculado}$=3,17
E_B= -0,74	$t_{calculado}$=0,98
E_C= -0,155	$t_{calculado}$=0,2
E_{AB}=0,14	$t_{calculado}$=0,18
E_{AC}= -0,64	$t_{calculado}$=0,847
E_{BC}= - 0,43	$t_{calculado}$=0,0,569
E_{ABC} = 0,755	****
$t_{crítico}$ ($t_{tabelado}$) para 90% de confiança =6,314	

Fonte: Produção do próprio autor.

Os resultados de dureza mostram que as impurezas presentes no material estão causando efeito sobre o resultado, uma vez que as variáveis estudadas e controladas do processo não se mostraram significativas sobre a resposta.

4.3.4.3 Medidas de Dureza Vickers

Foram realizadas medidas de microdureza, para observar a homogeneidade do material quanto a essa propriedade, pois com esse tipo de medida de dureza é possível tomar medidas tanto na matriz, como nas fases e interfaces matriz/fase. As Figuras 68 e 69 apresentam curvas de superfícies com esses resultados, como se nota nas figuras, houve maior variabilidade no material solidificado em molde de areia que no solidificado em molde de aço, de acordo com Hosseini, Shabestari e Gholizadeh (2013) a altas taxas de resfriamento há um maior nível de sítios ativos de nucleação e consequentemente um refino da microestrutura eutética, logo devido a esse refino da microestrutura eutética obtido com a taxa de resfriamento ocorreu essa melhor homogeneidade da microdureza desse material, porém era esperado um valor mais alto de microdureza com maior taxa de resfriamento, mas não foi o

que ocorreu. Porém verificou-se maior homogeneidade do material, pois se observa desvios padrões menores para o material solidificado em molde de aço, devido os grãos serem menores e o material ter menor percentual de porosidade.

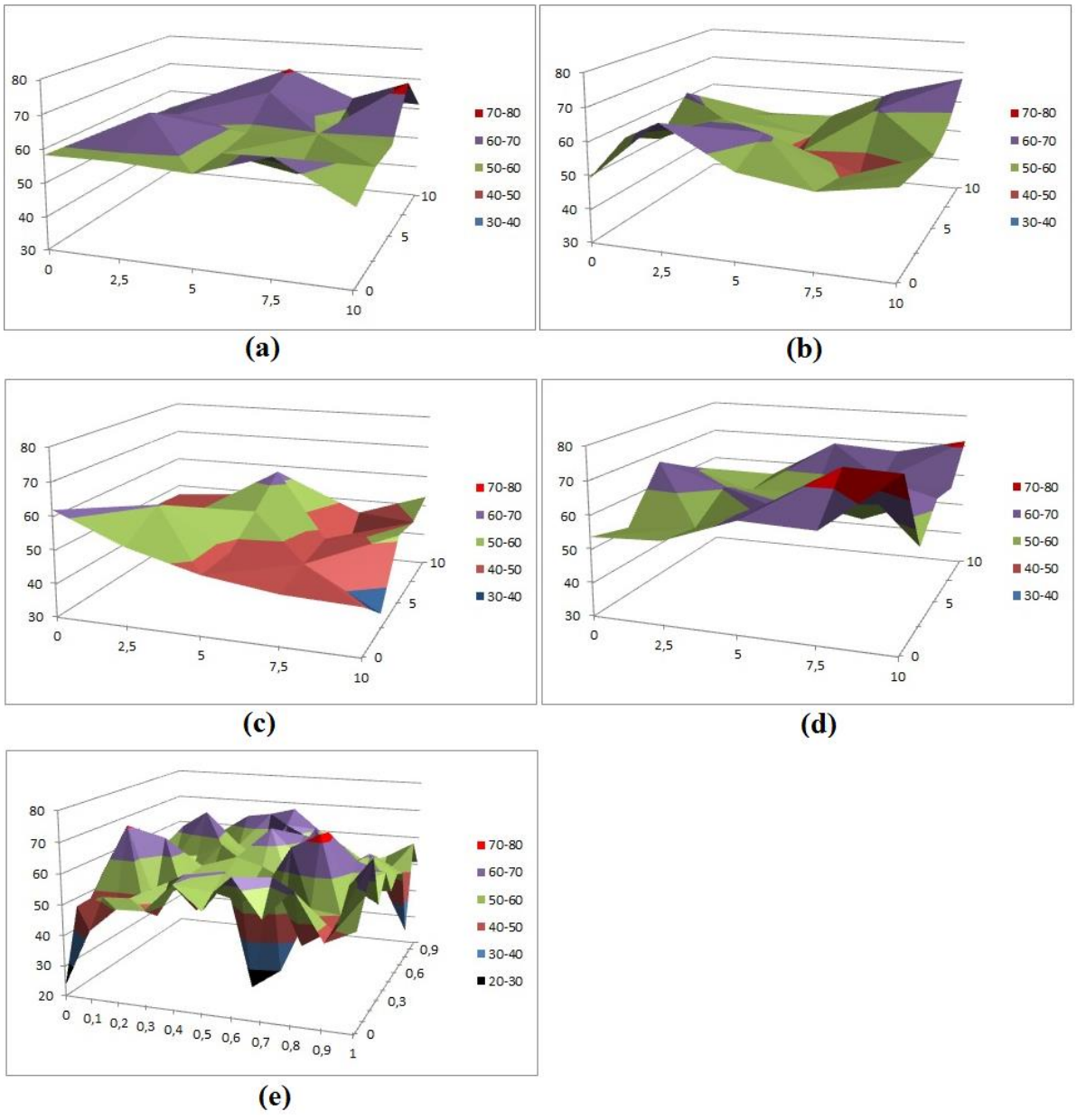
Com 90 % de confiança, por meio do teste t de Student, quando se comparando as amostras com as mesmas condições de adição de inoculante e diferentes taxas de resfriamento devido ao molde, as microdurezas obtidas foram consideradas estatisticamente semelhantes para as amostras com adição de Sr e Ti, em ambas as taxas de resfriamentos, conforme apresentado Tabela 18. E as amostras com adição de Sr, 0,02 % em ambas as taxas de resfriamento foram consideradas diferentes, do mesmo modo as amostras com adição de 0,04 %, foram consideradas diferentes.

Tabela 18 – Resultados estatísticos das medidas de microdureza.

	Molde Aço		**Molde Areia**			
	Média	**S^2**	**Média**	**S^2**	**Tcalc**	**Tcrit**
0,02% Sr	60,70± 3,45	11,86	55,45 ± 6,03	36,33	3,77	1,71
0,04% Sr	58,28 ± 5,84	34,15	48,80 ± 9,35	87,52	4,32	
0,02% Sr + 0,05%Ti	61,12 ± 4,47	19,99	60,63 ± 7,24	52,44	0,29	
0,04% Sr + 0,05%Ti	56,85 ± 2,94	8,67	56,76 ± 6,01	36,11	0,07	
Sem adição			59,45 ± 5,44			

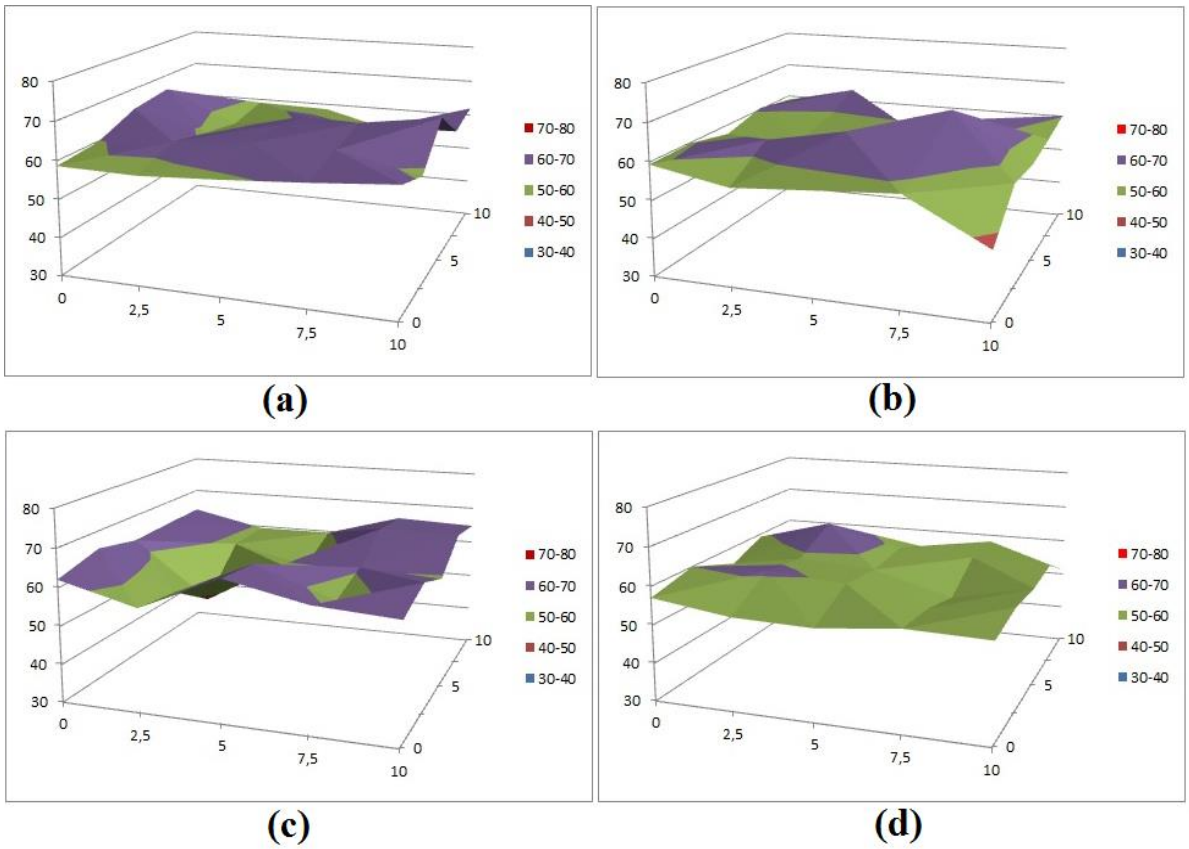
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 68 – Curvas de superfícies da variação de microdureza de amostras dos lingotes solidificados em molde de areia (a) amostra sem adições de inoculantes, (b) amostra com 0,02% de Sr, (c) amostra com 0,04% de Sr, (d) amostra com 0,02% de Sr e 0,05% de Ti e (e) amostra com 0,04% de Sr e 0,05% de Ti.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 69 – Curvas de superfícies da variação de microdureza de amostras dos lingotes solidificados em molde de aço (a) amostra com 0,02% de Sr, (b) amostra com 0,04% de Sr, (c) amostra com 0,02% de Sr e 0,05% de Ti e (d) amostra com 0,04% de Sr e 0,05% de Ti.



Fonte: Produção do próprio autor.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A técnica de curva de resfriamento enquanto ferramenta é uma técnica simples, de baixo custo e confiável. Como observado na literatura, e confirmado por esse trabalho, a temperatura de nucleação da fase α-Al é alterada para valores mais altos quando há a adição de elementos refinadores de grão, essas mudanças podem ser observadas facilmente na curva de resfriamento, sem a necessidade de que a primeira derivada da curva seja traçada.

A análise térmica da curva de resfriamento é muito útil também na avaliação da modificação eutética, pois embora a análise química da liga A356 reciclada (Tabela 1e ANEXO D) não revelasse a presença de modificadores de eutético, foi observada na curva de resfriamento alteração na temperatura de nucleação da fase eutética compatível com a

presença de elementos para esse fim, o que foi confirmado pela microscopia ótica (Figura 51 (a)). Nas imagens do material conforme recebido apresentou microestrutura completamente modificada, mas que teve redução da modificação nas refusões (sem adição de inoculantes e com a adição de inoculantes para modificação eutética). Após ataque químico profundo com HCl, foi observado na análise de EDS a presença de Sn na matriz da liga A356 reciclada, o que pode indicar que outras impurezas também pudessem estar presentes. Como a adição de modificadores não promoveu modificação da microestrutura, sugere-se que havia presença de impurezas causadoras do efeito de *"poisoning*" da adição de Sr. Esses resultados com a liga A356 reciclada, contrastam com os resultados obtidos com a liga A356 primária, que apresentou modificação quando houve adição de Sr e curvas de resfriamento esperadas para cada composição química.

Em relação as medidas de dureza Vickers, o material solidificado em molde de aço apresentou-se mais homogêneo que o material solidificado em molde de areia (Figuras 68 e 69), devido a presença de menor teor de poros e também devido ao fato de os grãos serem menores, desse modo, quando uma região desse material era indentada, a mossa era produzida sempre na interface matriz/fase, e no caso do material solidificado em molde de areia, ora eram produzidas mossas na matriz, ora nas fases, ora nas interface matriz/fase. Assim, cada mossa produzida no material solidificado em molde de aço, de certa forma já era um média. Esse argumento pode ser melhor entendido quando se observa o desvio padrão dessas medidas (Tabela 19).

5. CONCLUSÃO

A análise térmica da curva de resfriamento possibilita avaliar o teor de refinador de grão presente no metal líquido, bem como de modificador. Essa técnica de baixo custo, em comparação com outras técnicas, pode avaliar tanto o metal primário quanto o reciclado. Em situações industriais a análise térmica pode ser feita pelo monitoramento da temperatura em função do tempo, o que permite prever o nível de refino de grão e/ou modificação eutética, para a tomadas das decisões. Além de fornecer as temperaturas *solidus*, *liquidus* e de nucleação da fase eutética, a análise térmica da curva de resfriamento pode ser útil no auxílio da detecção de impurezas na liga como ocorreu nesse trabalho.

No caso de avaliação de refino de grão e modificação eutética, a análise térmica da curva de resfriamento deve ser utilizada em resfriamento lento, pois a altas taxas de resfriamento não há a formação do superresfriamento que permite avaliar o refino de grão, mas para verificar a modificação eutética as taxas de resfriamento não interferem.

Na modificação eutética com Sr as variáveis mais importantes são a taxa de resfriamento e o tempo de inoculação, que é o tempo entre a introdução dos inoculantes no metal líquido e o vazamento de metal no molde.

Na modificação e refino simultâneos é muito importante considerar os teores adequados de cada inoculante, modificador ou refinador, para evitar que sejam formados intermetálicos e consequentemente a degradação do efeito de um ou de ambos os inoculantes.

Para a identificação de fases, com auxílio da curva de resfriamento enquanto técnica, é preciso ser utilizada mais de uma taxa de resfriamento, pois dependendo da taxa de resfriamento a formação de uma fase é observada na curva e outra não. Nesse trabalho não foi possível verificar a fase que se forma entre a solidificação do α-Al e da fase eutética usando baixas taxas de resfriamento, verificou-se apenas a reação do eutético ternário, formado após a solidificação da fase eutética. No entanto, a altas taxas de resfriamento, molde de aço, essa fase foi detectada.

Em relação às medidas de dureza, os valores baixos eram esperados devido a ausência de desgaseificação do material. Os resultados foram inesperados em relação ao material solidificado em molde de aço, pois é consenso que a altas taxas de resfriamento o metal solidificado apresenta maiores valores de dureza. Nesse caso o resultado foi o mesmo, o que pode estar relacionado com as impurezas contida na liga reciclada.

O uso da metodologia de planejamento de experimentos permitiu concluir que nas condições estudadas de modificação e refino simultâneos, a taxa de resfriamento e o teor de

estrôncio são as variáveis mais significativas e que devem ser controladas para se diminuir a porosidade do material.

Por fim, observa-se que a modificação eutética, em ligas recicladas depende da presença de impurezas, que podem ser benéficas, auxiliando a modificação, ou podem causar o "*poisoning*" da modificação eutética.

REFERÊNCIAS

ARGYROPOULOS, S. et al. The quantitative control of modification in al-si foundry alloys using a thermal analysis technique. AFS Transactions, p. 351-358, 1983.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT **NBR 15975:2011**: Alumínio primário e de fundição - Composição química. São Paulo, Brasil, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT **NBR ISO 209:2010**: Alumínio e suas ligas - Composição química. São Paulo, Brasil, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM B179-14:** Standard Specification for Aluminum Alloys in Ingot and Molten Forms for Castings from All Casting Processes. West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E112 – 10:** Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E3 – 01:** Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**.** West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E407 – 07:** Standard Practice for Microetching Metals and Alloys**.** West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E340 – 00:** Standard Test Method for Macroetching Metals and Alloys**.** West Conshohocken, Pennsylvania, United States, 2006.

APARICIO, R.; BARRERA, G.; TRAPAGA, G.; RAMIREZ-ARGAEZ, M.; GONZALEZ-RIVERA, C. Solidification Kinetics of a Near Eutectic Al-Si Alloy, Unmodified and Modified with Sr. **Metals and Materials International**. v. 19, n. 4, pp. 707-715, 2013.

ASKELAND, D.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage learning, 2008, 594p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). Fundamentos e Aplicações do Alumínio. Maio 2007. Disponível em: <http://abal.org.br/biblioteca/publicacoes/fundamentos-e-aplicacoes-do-aluminio/ > Acesso em: 07/ 01/2016.

BÄCKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEN, J. **Solidification characteristics of aluminum alloys**. Foundry alloys. Stockholm: AFS/Skanaluminum, 1990. v. 2.

BALDAN, R. de L.; VIEIRA, E. A. **Fundição: processos e tecnologias correlatas.** 2ª ed. São Paulo: Érica, 2014.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Porto Alegre: Bookman, 2010, 414p.

BIAN, X.; WANG, W.; Qin, J. Structure of liquid Al-Sialloy modified by Sr. **Materials Science Forum.** v. 331-337, p. 349-354, 2000.

CAMPOS FILHO, M. P., DAVIES, G. J. **Solidificação e Fundição de Metais e suas Ligas**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos Editora S.A. 1978.

CHEN, X.-G; FORTIER, M. TiAlSi intermetallic formation and its impact on the casting processing in Al–Si alloys. **Journal of Materials Processing Technology**. v.210, p. 1780-1786, 2010.

CHEN, Z; WANG, T; GAO, L; FU, H; LI, T. Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with Al-B master alloy. **Materials Science and Engineering A**, p. 32-36, 2012.

COLÁS, R.; VELASCO, E.; VALTIERRA, S. Chapter 12 – Casting in: **Handbook of Aluminum**, vol.1, 2003.

DAHLE, A.K.; NOGITA K.; ZINDEL, J.W.; McDONALD, S.D.; HOGAN, L.M. Eutectic Nucleation and Growth in Hypoeutectic Al-Si Alloys at Different Strontium Levels. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 32, p. 949-960, 2001.

DAHLE, A.K.; NOGITA, K.; McDONALD, S.D.; DINNIS, C.; LU, L. Eutectic modification and microstructure development in Al–Si Alloys. **Materials Science and Engineering A**. p. 413–414, 2005.

DAS, S. K.; YIN, W. The Worldwide Aluminum Economy: The Current State of the Industry. **JOM**, p. 57-63, 2007.

EASTON, Mark, St JOHN, David. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms – A review of the Literature. **Metallurgical and Materials Trasactions A**. v. 30, p. 1613-1623, 1999 a.

EASTON, Mark, St JOHN, David. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part II. Confirmation of, and a Mechanism for, the solute paradigms. **Metallurgical and Materials Trasactions A**. v. 30, p. 1625-1633, 1999 b.

EMADI, D. et al. Applications of thermal analysis in quality control of solidification processes. **Journal of Themal Analysis and Calorimetry**. v. 81, p. 235-242, 2005.

FAN, Z. et al. Grain refining mechanism in the Al/Al-Ti-B system. **Acta Materialia**. v. 84, p. 292-304, 2015.

FARAHANY, S.; OURDJINI, A.; IDRIS, M. H. The usage of computer-aided cooling curve thermal analysis to optimise eutectic refiner and modifier in Al–Si alloys**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, n. 1, pp 105-111, 2012.

FARAJI, M.; KATGERMAN, L. Microstructural analysis of modification and grain refinement in a hypoeutectic Al -Si alloy. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 22, p. 108-110, 2009.

FERRY, M. **Direct strip casting of metals and alloys: processing, microstructure and properties.** Editora Woodhead Pub. and Maney Pub., 2006, 275 p.

FLEMINGS, M. C. **Solidification Processing**. McGraw-Hill,Inc., 1974, 364p.

FRAS, E.; KAPTURKIEWICZ, W.; BURBIELKO, A.; LOPEZ, H. F. A new concept in Thermal Analysis of castings. **AFS Transactions**, v.131, p.505-511, 1993

FREDRIKSSON, H. Interpretation and use of Cooling Curve (Thermal Analysis). In: **Metals Handbook**, ASM Interntional, v. 15, p. 182-185, 1988

FREDRIKSSON, H.; ÅKERLIND, U. **Materials processing during casting**. England: Wiley, 2006, 434p.

FUOCO, R.; CORRÊA, E. R; MOREIRA, M. F. Segregação de eutético em rodas automotivas fundidas por baixa pressão em liga Al-11%Si. **Revista da ABIFA**. n. 104, p. 93-101, 2009.

GARCIA, Amauri. **Solidificação**: fundamentos e aplicações. 2. ed. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2007, 399p.

GELLES, G. M. **Aluminum Recycling**, CRC Press, p. 41–54, 2007.

GOWRI, S.; SAMUEL, S. H. Effect of Cooling Rate on the Solidification Behavior of AI-7 pct Si-SiC Metal-Matrix Composites. **Metallurgical Transactions A**. v. 23A, p. p. 3369-3376, 1992.

GRUZLESKI, J. E.; CLOSSET, B. M. **The Treatment of Liquid Aluminum-Silicon Alloys**. Des Plaines, Illinois, USA: 1990, 256p.

GUPTA, A. K. et al. Pore formation in cast metals and alloys. **Journal of Materials Science.** v. 27, p. 853-852, 1992.

GUTHY, H. V. **Evolution of the eutectic microstructure in chemically modified and unmodifiel aluminum silicon alloys.** Tese de mestrado. Worcester Politechnic Institute, 2002.

HAN, Q.; VISWANATHAN, S. Hydrogen Evolution during Directional Solidification and Its Effect on Porosity Formation in Aluminum Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 33a, 2002.

HAQ, Ihsan ul; SHIN, Je-Sik; LEE, Zin-Hyoung. Computer-Aided Cooling Curve Analysis of A356 Aluminum Alloy. **Metals and Materials International**. v. **10**, n. 1, p. 89-96, 2004.

HEGDE, S.; PRABHU, N. K. Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys. **Journal of Materials Science,** v.42, p. 3009-3027, 2008.

HEIBERG, G.; ARNBERG, L. Investigation of the microstructure of the Al-Si eutectic in binary aluminium -7 wt% silicon alloys by electron backscatter diffraction (EBSD). **Journal of Light Metals,** v.1, p.43-49, 2001

HOLROYD, N. J. H. **Environmental Effects on Engineered Materials.** Edited by Russel H. Jones. CRC Press, 2001.

HOSSEINI, V. A.; SHABESTARI, S. G.; GHOLIZADEH, R. Study on the effect of cooling rate on the solidification parameters, microstructure, and mechanical properties of LM13 alloy using cooling curve thermal analysis techinique. **Materials Design**, v. 50, p.p. 7-14, 2013.

HURTALOVÁ, L.; TILLOVÁ, E.; CHALUPOVÁ, M. The Study of Iron Intermetallic Phases Morphology with Applying Deep Etching in Secondary Al-Si Alloys. **Materials Science Forum,** v. 782, p.359-364, 2014.

JIGAJINNI, S. M.; VENKATESWARLU, K.; KORI, A. Effect of a grain refiner cum modifier on mechanical properties of Al-7Si and Al-11Si alloys. **Metal and Materials International,** v. 19, p. 171-181, 2013.

KAUFMAN, J. G.; ROOY, E. L. A**luminum Alloy Casting** – Properties, Process, and Applications. USA: ASM International, 2005.

KELTON, K. F.; GREER, A. L. **Nucleation in condensed matter**: applications in Materials and Biology. Amsterdam: Elservier Science Ltd., 2010, 726p.

KUMAR, G. S. V.; MURTY, B. S.; CHAKRABORTY, M. Grain refinement response of LM25 alloy toward Al-Ti-C and Al-Ti-B grain refiners. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 472, pp. 112-120, 2009.

LIAO, H; SUN, G. Mutual poisoning effect between Sr and B in Al–Si casting alloys **Scripta Materialia** v. 48, p.1035-1039, 2003.

LU, L.; DAHLE, A. K. Effect of combined additions of Sr and AlTiB grain refiners in hypoeutectic Al-Si foundry alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 435-436. p. 288-296, 2006.

Lu, S.-Z.; Hellawell, A. Modification of Al-Si alloys: Microstructure, thermal analysis, and mechanisms. Solidification Overview. JOM, v. 47, n. 2, p. 38-40, 1995.

MAKHLOUF, M. M.; GUTHY, H. V. The aluminum -silicon eutecti reaction: mechanisms and crystallography. **Journal of Light Metals**. v. 1, p. 199-218, 2001.

MALLAPUR, D. G.; S. A. KORI,S. A.; UDUPA, K. R. Influence of Ti, B and Sr on the microstructure and mechanical properties of A356 alloy. Journal of Materials Science. v. 46, n. 6, pp 1622-1627, 2011.

MALEKAN M.; S. G. SHABESTARI, S. G. Computer-aided cooling curve thermal analysis used to predict the quality of aluminum alloys. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 103, p.453-458, 2011.

McCARTNEY, D. G. Grain refining of aluminium and its alloys using inoculants. **International Materials Reviews**. v. 34, n. 5, p. 247-260, 1989.

McDONALD, S. D.; NOGITA, K.; DAHLE, A. K. Eutectic nucleation in Al–Si alloys. **Acta Materialia,** v.52, p. 4273–4280, 2004.

McDONALD, S. D. *et al*. Modification-Related Porosity Formation in Hypoeutectic Aluminum-Silicon Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 35B, p.1097-1106, 2004.

MOHANTY, P. S.; GRUZLESKI, J. E. Mechanism of Grain Refinement in Aluminium. **Acta Metallurgica et Materialia**. Vol. 43, n. 5, p. 2001-2012, 1995.

MOHANTY, P. S.; GRUZLESKI, J. E. Grain Refinement Mechanism of hypoeutectic Al-Si alloys. **Acta Materialia**. Vol. 44, n. 9, p. 3749-3760, 1996.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5th ed. John Wiley & Sons, 2001.

MÜLLER, A. **Solidificação e análise térmica dos metais**. Porto Alegre, RS: UFRGS editora, 2002, 278p.

MURTY, B. S.; KORI, S. A.; CHAKRABORTY, M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. **International Materials Reviews**. vol. 47, n. 1, p. 3-29, 2002.

NAFISI, S.; GHOMASHCHI, R.; VALI, H. Eutectic nucleation in hypoeutectic Al-Si alloys. Materials Characterization. v. 59, p. 1466-1473, 2008

MAHFOUD M,; PRASADA RAO, A.K.; EMADI, D. The role of thermal analysis in detecting impurity levels during aluminum recycling. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v.100, n. 3, p. 847–51, 2010.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos.** Campinas: Casa do Pão Editora, 2005, 326p.

SCHUMACHER, P. **Solidification and Casting**. Keyna O'Reilly and Brian Cantor Taylor & Francis, CRCPRESS, 428p. 2002.

SCHUMACHER, P. *et al*. New studies of nucleation mechanisms in aluminium alloys: implications for grain refinement practice. **Materials Science and Technology**. v. 14, p. 394-404, 1998.

SAMUEL, A. M.; DOTY, H. W.; VALTIERRA, S.; SAMUEL, F. H. Effect of grain refining and Sr-modification interactions on the impact toughness of Al-Si-Mg cast alloys. **Materials and Design,** v. 56, pp 264-273, 2014.

SHANKAR, S.; RIDDLE, Y. W; MAKHLOUF, M. M. Nucleation mechanism of the eutectic phases in aluminum–silicon hypoeutectic alloys. **Acta Materialia**, v. 52, p. 4447–4460, 2004.

SILVA. C. C. **Utilização da curva de resfriamento na análise do refino de grão da liga AA 356.** 2012. 87f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012.

SHARMA, A.; SHIN, Y. S.; JUNG, J. -P. Influence of Various Additional Elements in Al Based Filler Alloys for Automotive and Brazing Industry. **Journal of Welding and Joining**, v. 33, n. 5, p.1-8, 2015.

SOARES, G. A. **Fundição:** mercado, processos e metalurgia. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 116p. 2000.

SRIVATSAN, T. S.; VASUDEVAN, S.; T**he Science, Technology, and Applications of Aluminum and Aluminum Alloys.** Advanced Structural Materials: Properties, Design Optimization, and Applications. CRC Press, 2006

STEFANESCU, D. M. Thermal analysis - theory and applications in metalcasting. **International Journal of Metalcasting**. v. 9, 1, p. 7-22, 2015.

THE ALUMINUM ASSOCIATION. **International alloy designation and chemical composition limits for wrought aluminum and wrought aluminum alloys**. Arlington, VA, United State of America, 2015.

TIMELLI, G.; CAMICIA, G.; FERRARO, S. Effect of Grain Refinement and Cooling Rate on the Microstructure and Mechanical Properties of Secondary Al-Si-Cu Alloys. **Journal of Materials Engineering and Performance**. v. 23, n. 2, p. 611-621, 2014.

TIRYAKIOĞLU, J. STALEY, M. **Handbook of Aluminum**. v. 1: Physical Metallurgy and Processes. Edited by George E. Totten and D. Scott Mackenzie. CRC Press, 2003.

TRIVEDI, R.; KURZ, W. **Materials Processing Handbook** Edited por Michael T. Powers, Enrique J. Lavernia, Joanna R. Groza, and James F. Shackelford CRC Press, 2007

UPADHYA, K. G.; STEFANESCU, D. M.; LIEU, K.; YEAGER, D. P. Computer-aided cooling curve analysis: principles and applications in metal casting. **AFS Transaction**. v. 97, p. 61-66, 1989.

YAO, L.; COCKCROFT, S.; ZHU, J.; REILLY, C.; Modeling of Microporosity Size Distribution in Aluminum Alloy A356. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42a, p. 4137-4148, 2011.

YE, H. An overview of the development of al-si-alloy based material for engine applications. **Journal of Materials Engineering and Performance.** v. 12, p. 288-297, 2003.

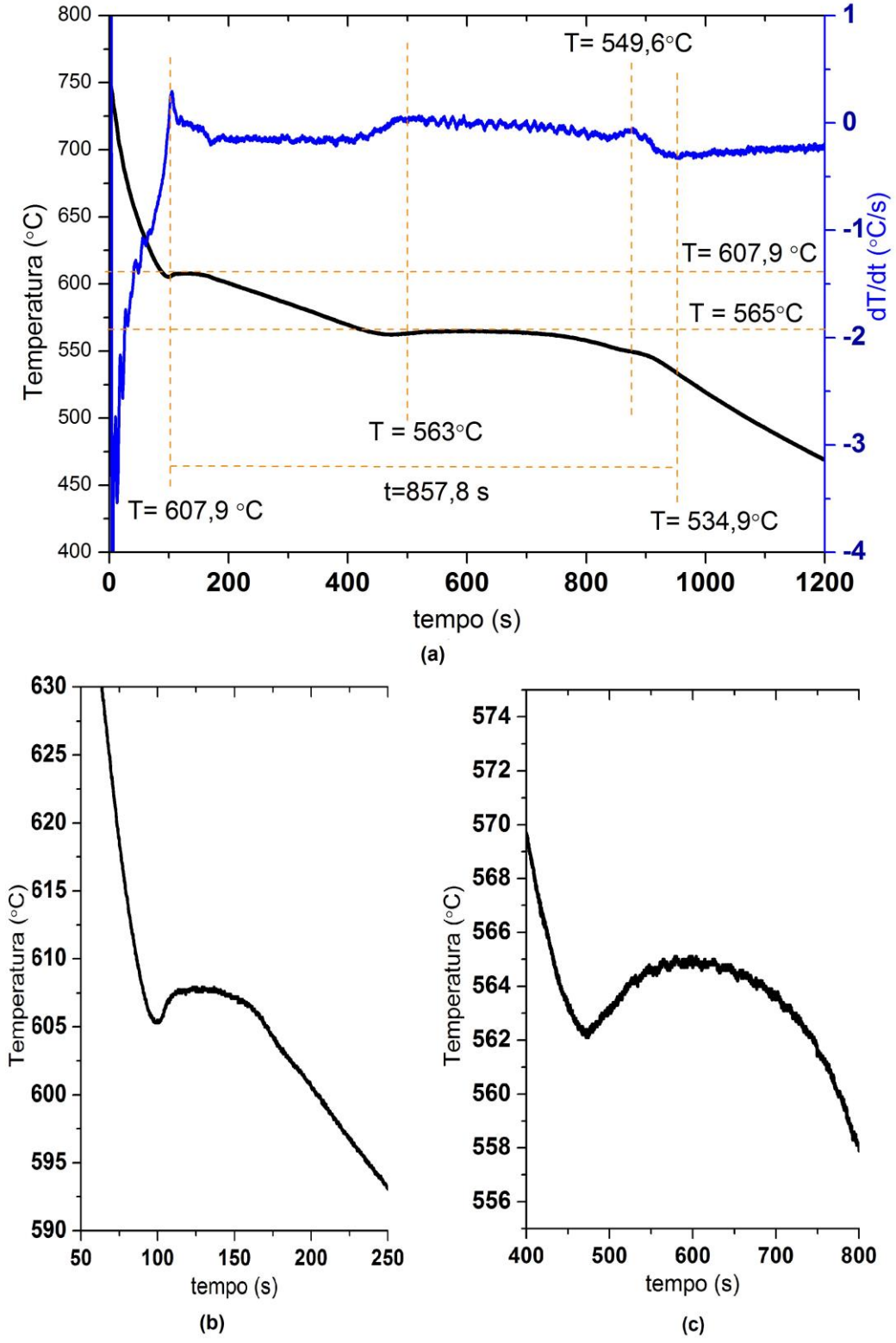
ZANGRANDI, A. **Alumínio e suas ligas:** fundamentos metalúrgicos e tecnológicos. Lorena: Instituto Santa Teresa, 2008, 104p.

ZHANG, L. Y. *et al*. Effect of cooling rate on solidified microstructure and mechanical properties of aluminium-A356 alloy. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 207 p. 107–111, 2008.

ZOLOTOREVSKY, V. S.; BELOV, N. A.; GLAZOFF, M. V. **Casting Aluminum Alloys**. Dubai: Elsevier Ltd., 2007 ISBN: 978-0-08-045370-5

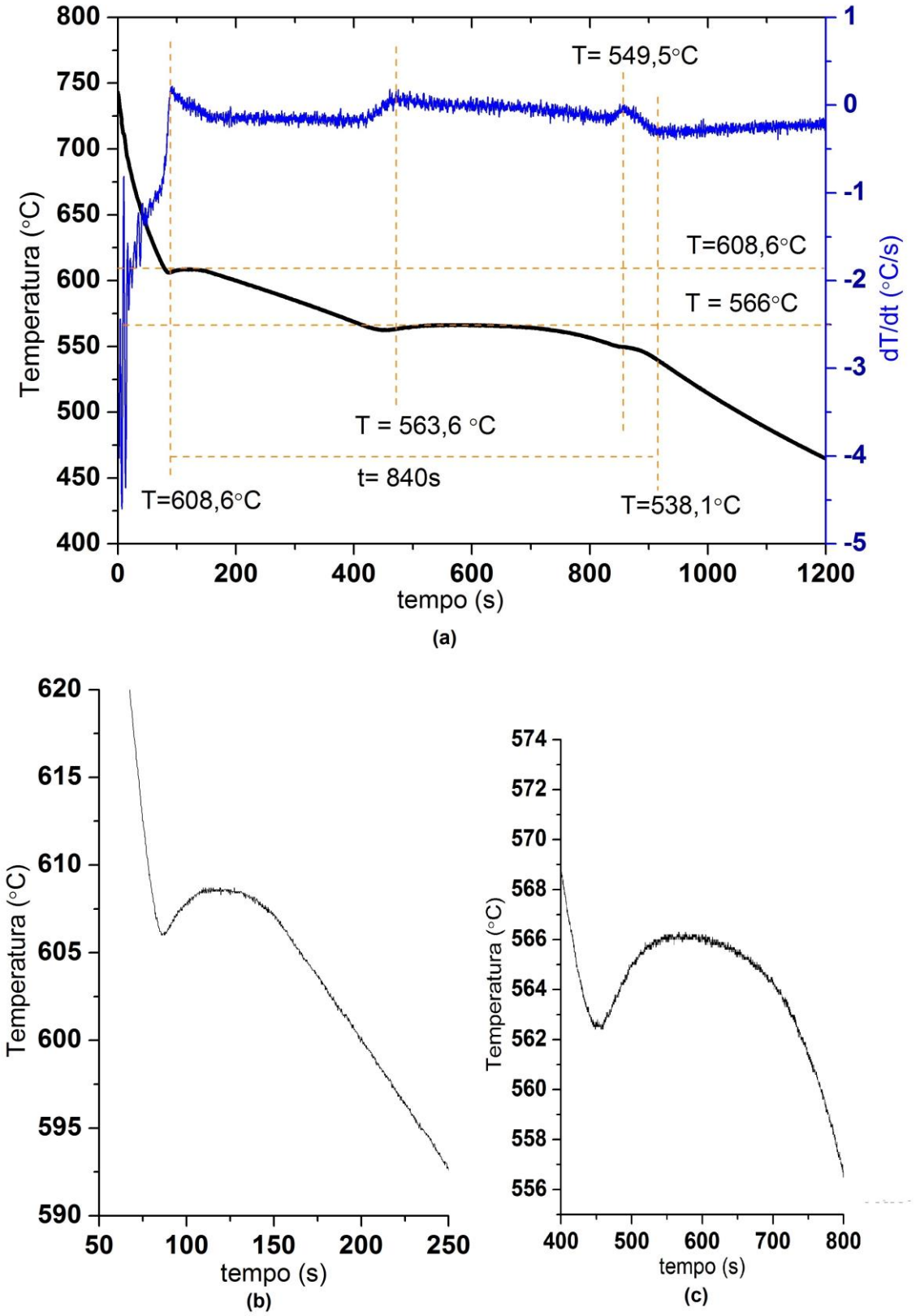
ANEXO A- Curvas de resfriamento da liga reciclada em molde de areia

Figura 70 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia sem adição de inoculantes para refino de grão e modificação eutética: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



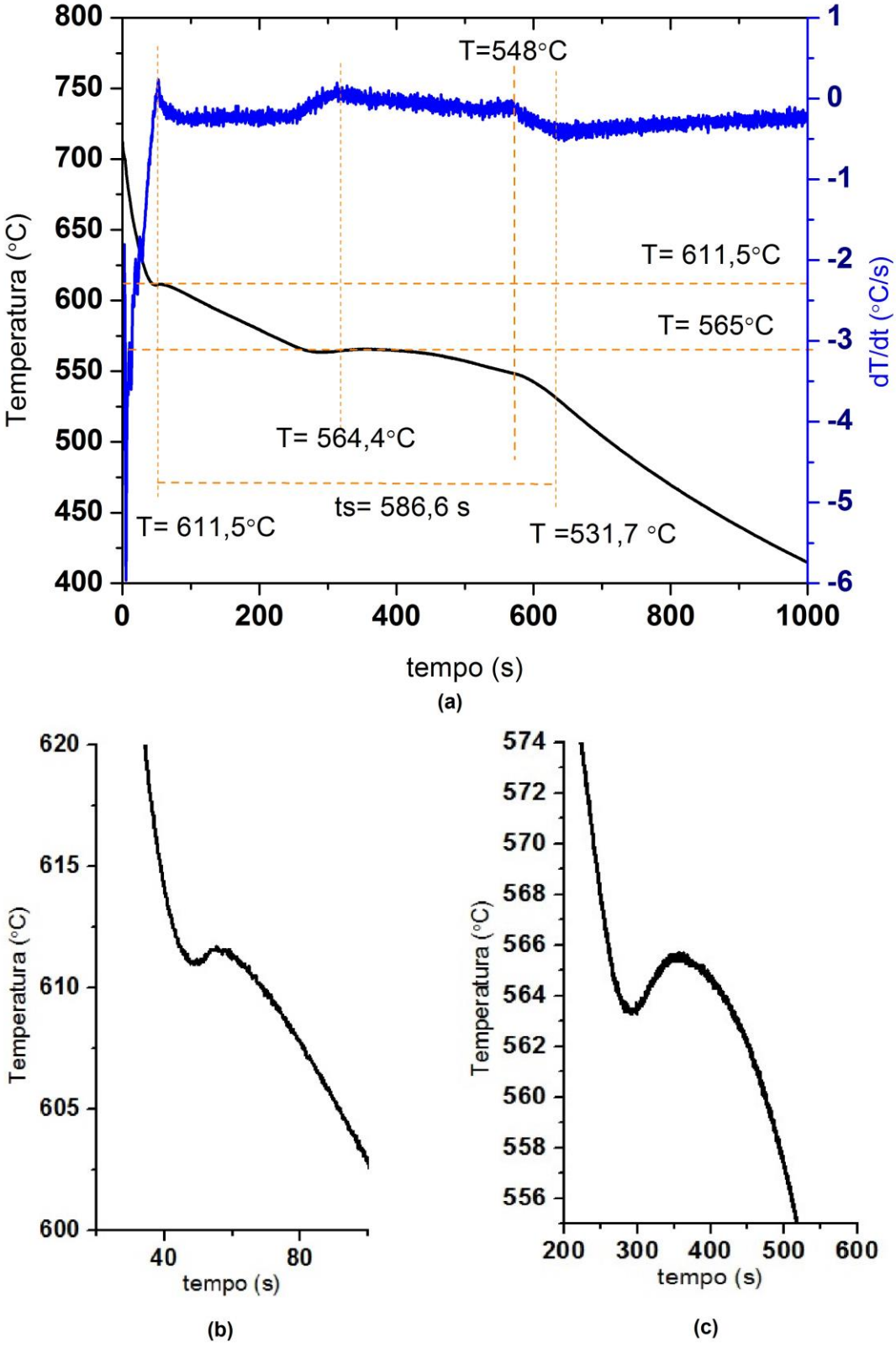
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 71 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



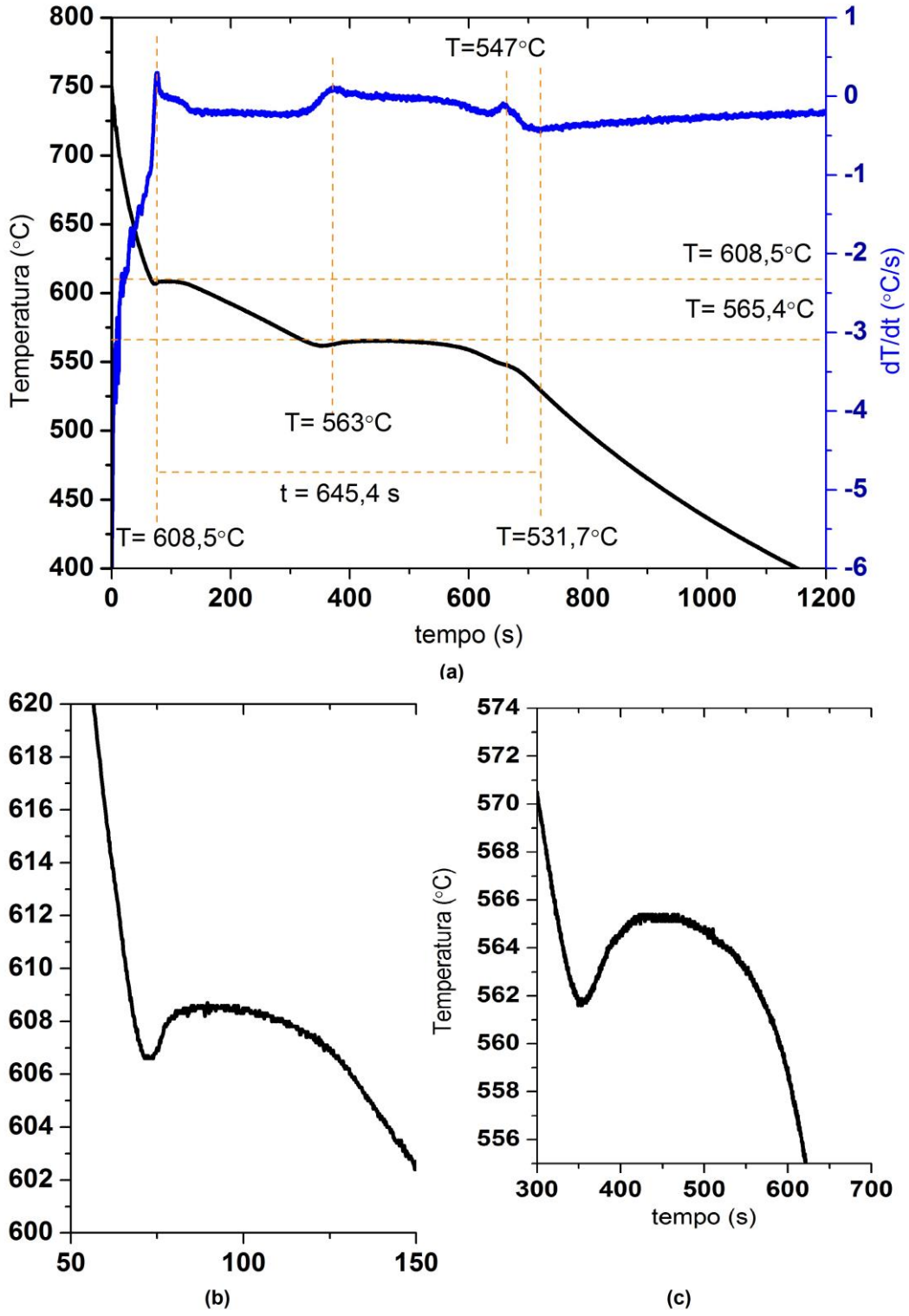
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 72 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



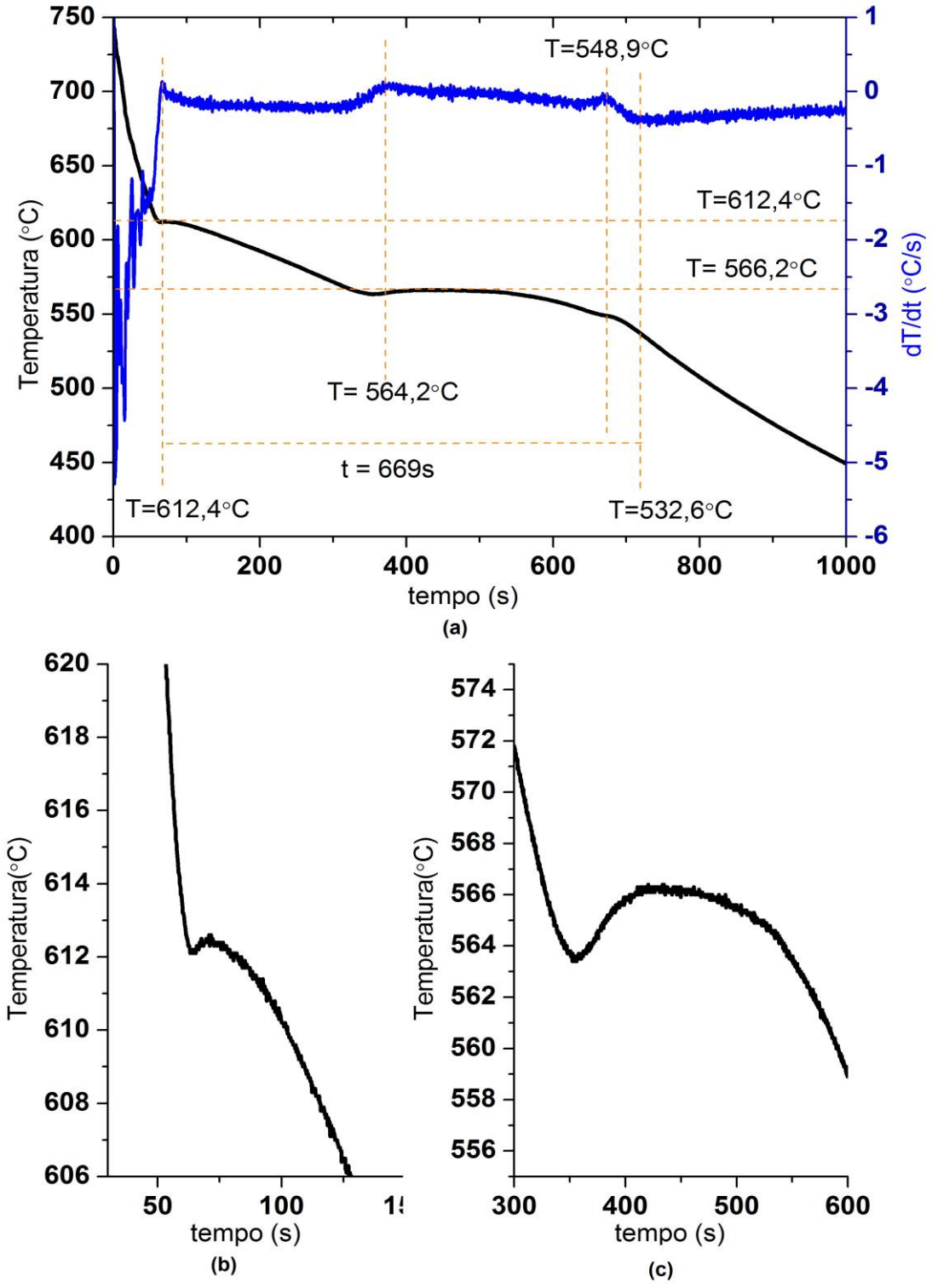
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 73 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de inoculantes paramodificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



Fonte: Produção do próprio autor.

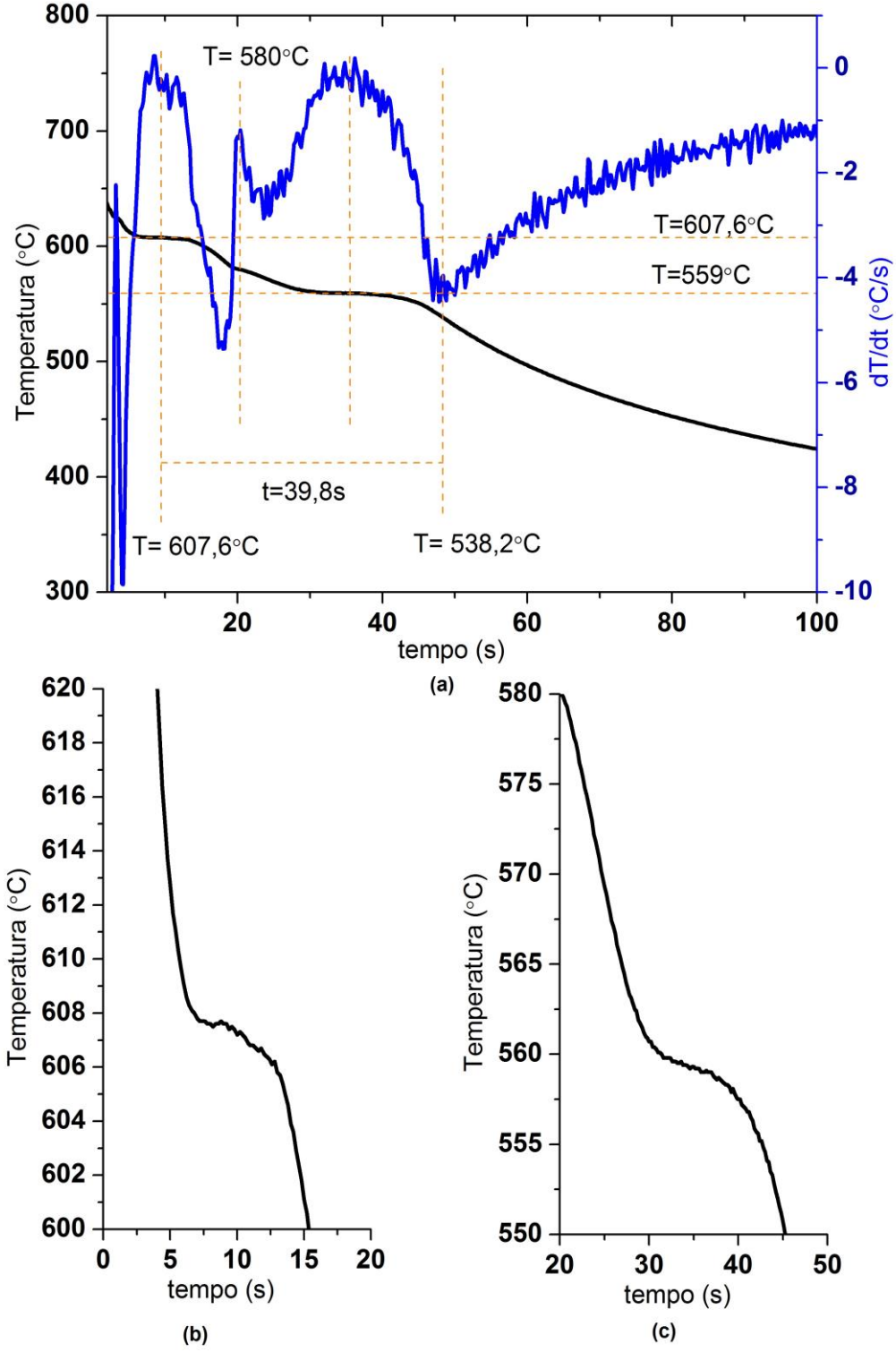
Figura 74 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de areia com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



Fonte: Produção do próprio autor

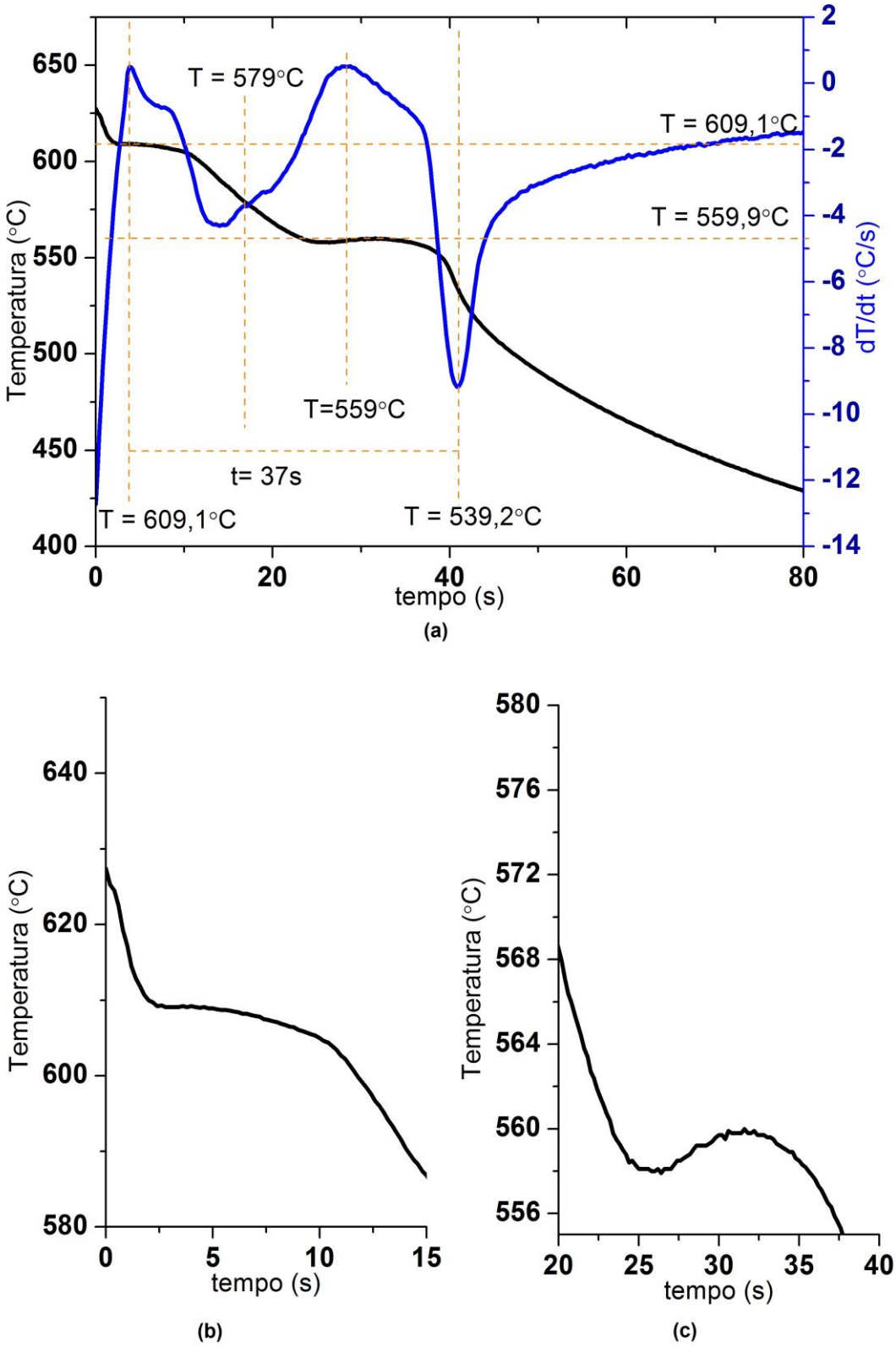
ANEXO B - Curva de resfriamento dos lingotes solidificados em molde de aço

Figura 75– Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço sem adição de inoculantes para refino de grão e modificação eutética: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



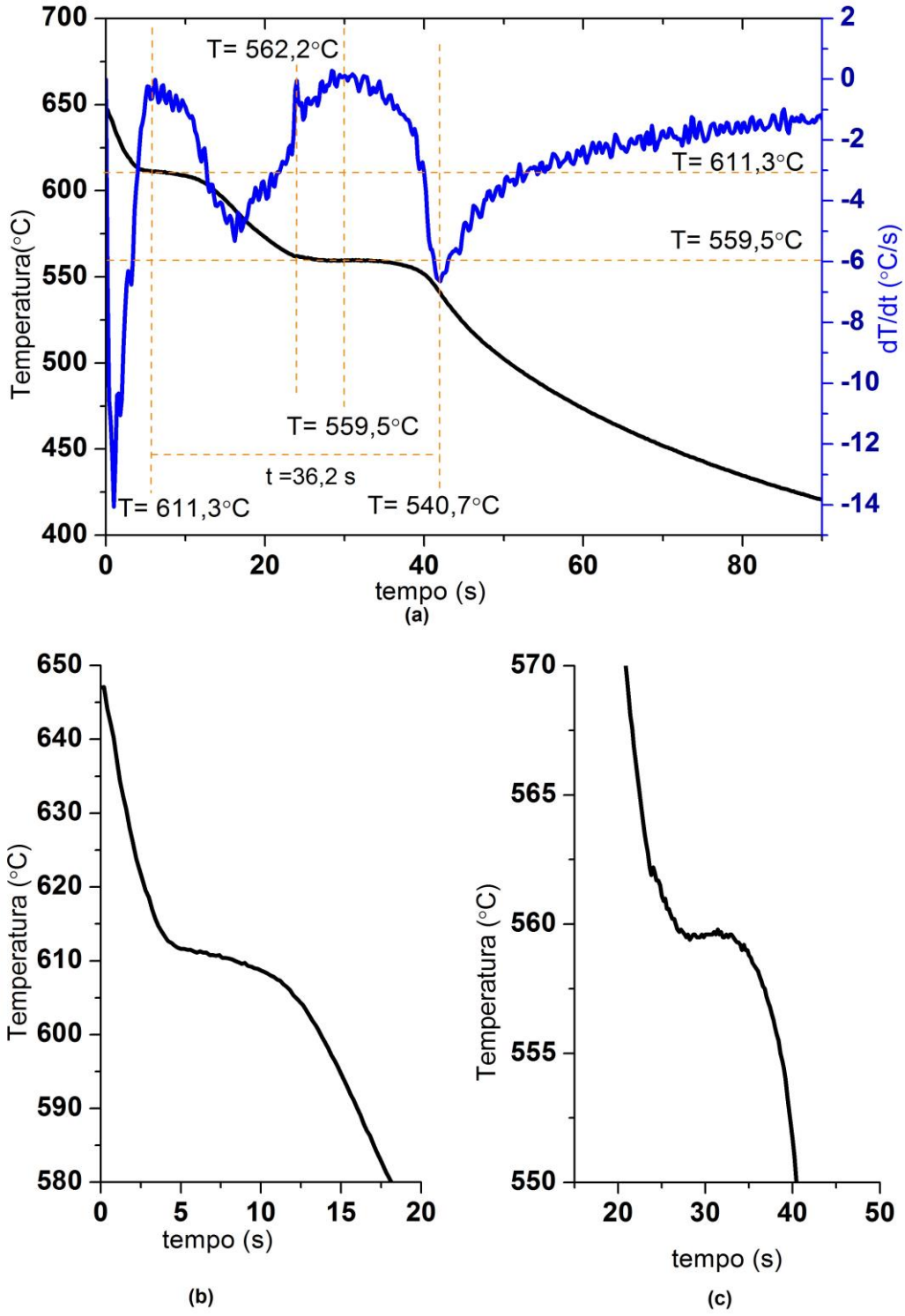
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 76– Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para modificação eutética, 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



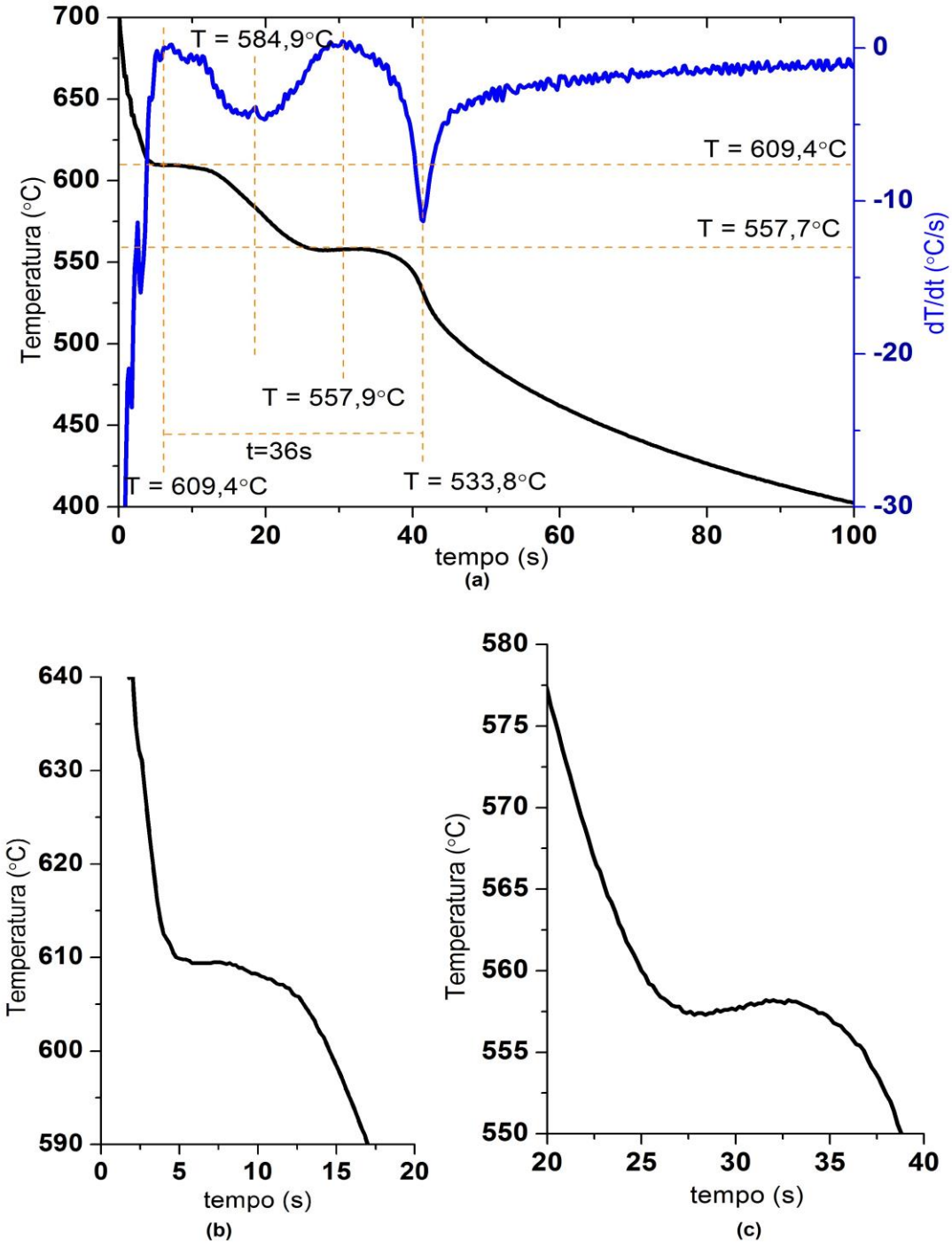
Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 77 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,02% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



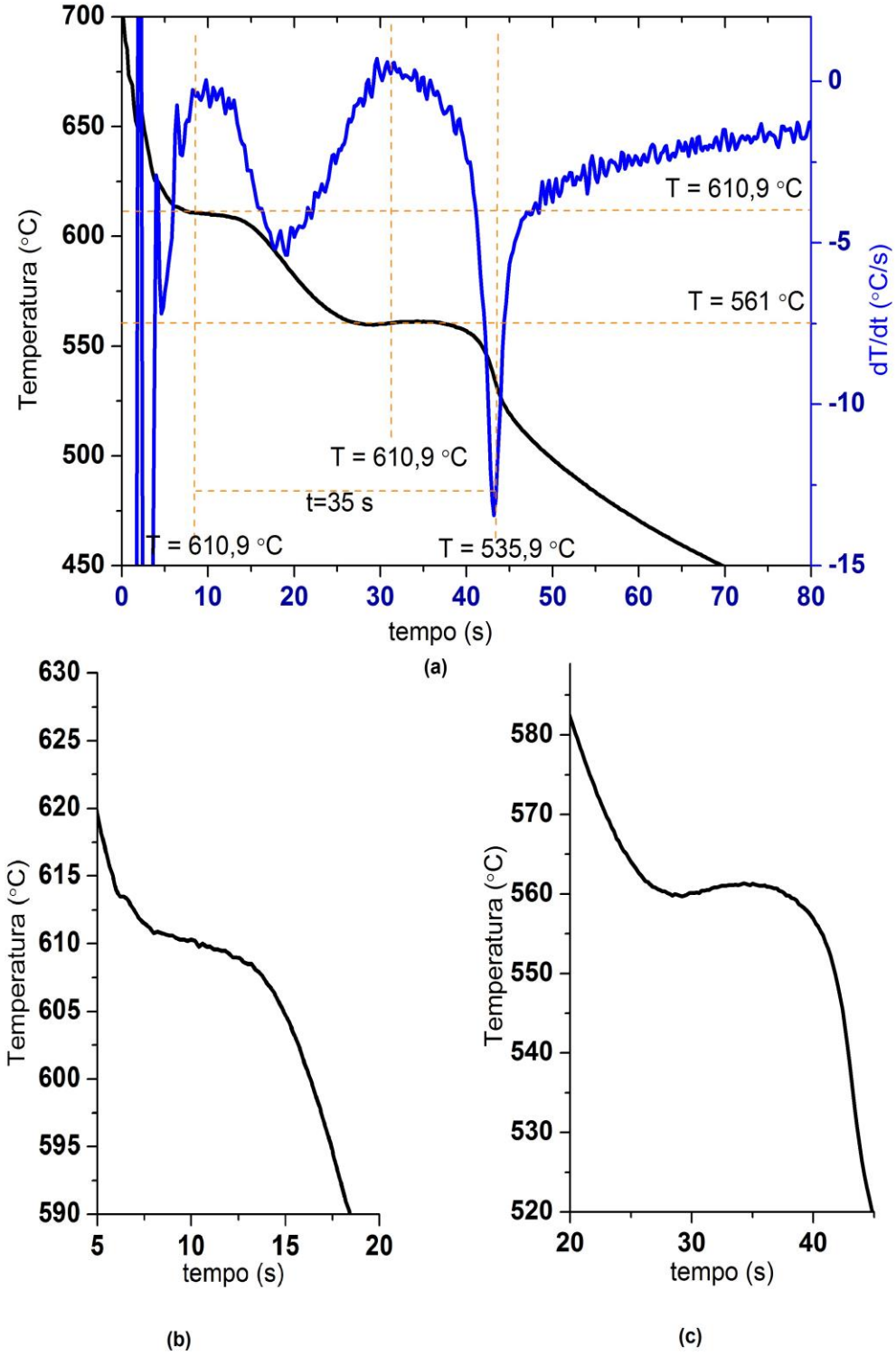
Produção do próprio autor

Figura 78 – Curva de resfriamento da liga A356 reciclada solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para modificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



Fonte: Produção do próprio autor.

Figura 79 – Curva de resfriamento da liga A356 solidificada em molde de aço com adição de inoculantes para refino de grão, 0,05% Ti e modificação eutética, 0,04% de Sr: (a) curva e derivada primeira da curva, (b) detalhe da solidificação da fase α-Al, (c) detalhe da solidificação da fase eutética.



Fonte: produção do próprio autor.

ANEXO C

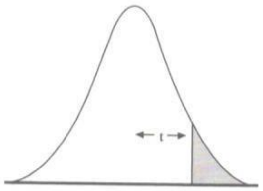


Tabela A.2 Pontos de probabilidade da distribuição *t* com ν graus de liberdade

	Área de probabilidade									
ν	0,4	0,25	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	127,32	318,31	636,62
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,089	22,326	31,598
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,213	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
60	0,254	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Fonte: Box, Hunter e Hunter (1978); Fisher e Yates (1974); Pearson e Hartley (1958).

ANEXO D - – Composição da liga A356 reciclada

Elementos	Composição nominal	Composição da liga
Silício (Si)	6,5 – 7,2	7,15000
Ferro (Fe)	0,00 – 0,25	0,15750
Cobre (Cu)	0,00 – 0,25	0,04440
Manganês (Mn)	0,00 – 0,10	0,01020
Magnésio (Mg)	0,30 – 0,45	0,04200
Cromo (Cr)	0,00 – 0,00	0,00000
Níquel (Ni)	0,00 – 0,00	0,00000
Zinco (Zn)	0,00 – 0,10	0,03070
Titânio (Ti)	0,00 – 0,10	0,00980
Berílio (Be)	0,00 – 0,00	0,00000
Bismuto (Bi)	0,00 – 0,00	0,00000
Cálcio (Ca)	0,00 – 0,00	0,00000
Cadmio (Cd)	0,00 – 0,00	0,00000
Cobalto (Co)	0,00 – 0,00	0,00000
Gálio (Ga)	0,00 – 0,00	0,00000
Lítio (Li)	0,00 – 0,00	0,00000
Sódio (Na)	0,00 – 0,00	0,00000
Fósforo (P)	0,00 – 0,00	0,00000
Chumbo (Pb)	0,00 – 0,00	0,00000
Antimônio (Sb)	0,00 – 0,00	0,00000
Estanho (Sn)	0,00 – 0,00	0,00000
Estrôncio (Sr)	0,00 – 0,00	0,00000
Vanádio (V)	0,00 – 0,00	0,00000
Zircônio (Zr)	0,00 – 0,00	0,00000
Alumínio (Al)	92,0 – 100,0	92,12430
Outros	0,00 – 0,150	0,05310

Fonte: Latasa