



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO (CTC)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS
NÍVEL DOUTORADO

JOÉVERTON IURK PEREIRA

**ESTUDO DO REFINO MICROESTRUTURAL DE ALUMÍNIO PURO E LIGAS
Al-Cu UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS INCORPORADAS VIA
PORTADORES PROCESSADOS POR COLAGEM DE BARBOTINA**

Florianópolis

2020

JOÉVERTON IURK PEREIRA

**ESTUDO DO REFINO MICROESTRUTURAL DE ALUMÍNIO PURO E LIGAS
Al-Cu UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS INCORPORADAS VIA
PORTADORES PROCESSADOS POR COLAGEM DE BARBOTINA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

Florianópolis
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pereira, Joévertton Iurk

ESTUDO DO REFINO MICROESTRUTURAL DE ALUMÍNIO PURO E
LIGAS Al-Cu UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS
INCORPORADAS VIA PORTADORES PROCESSADOS POR COLAGEM DE
BARBOTINA / Joévertton Iurk Pereira ; orientador, João
Batista Rodrigues Neto, coorientador, Osvaldo Mitsuyuki
Cincho, 2020.

108 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Metalurgia. 3.
Refinamento de grão. 4. Alumínio. 5. Colagem de barbotina.
I. Batista Rodrigues Neto, João . II. Mitsuyuki Cincho,
Osvaldo. III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais. IV. Título.

Joéverton Iurk Pereira

**ESTUDO DO REFINO MICROESTRUTURAL DE ALUMÍNIO PURO E LIGAS Al-Cu
UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS CERÂMICAS INCORPORADAS VIA
PORTADORES PROCESSADOS POR COLAGEM DE BARBOTINA**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Marcio Ferreira Hupalo, Dr.

Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof. Dachamir Hotza, Dr.

Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Tatiana Bendo, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Guilherme de Oliveira Barra, Dr.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof. João Batista Rodrigues Neto, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2020.

À mulher que me deu a vida, e que sempre está ao meu lado, minha mãe, Aglair Iurk.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, por sempre me incentivar a crescer, e que sempre está ao meu lado, mesmo nas horas mais difíceis.

À minha tia e madrinha (*in memoriam*) por sempre ter acreditado no meu crescimento e ter me apoiado até o fim de sua vida para que eu pudesse realizar este trabalho.

Ao professor e orientador Dr. João Batista Rodrigues Neto, pela confiança, amizade, orientação e paciência durante os anos deste trabalho, bem como pela oportunidade de realizá-lo.

Ao professor e coorientador Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho pelos anos de amizade, confiança, ensinamentos e apoio, que tornaram possíveis à realização deste trabalho, bem como por ceder espaço nos laboratórios da UEPG.

Ao professor Dr. Marcio Ferreira Hupalo pela amizade, pelas dicas e dedicação de várias horas de microscopia eletrônica que enriqueceram a tese.

Ao professor Dr. Dachamir Hotza pela oportunidade de participar deste projeto e deste programa de pós-graduação.

Ao professor Dr. Aloísio Nelmo Klein por ceder espaço no Labmat.

À Luana P. F. Mello, por possibilitar uma nova perspectiva perante a vida, essencial para a realização deste trabalho.

Ao amigo Dr. Luiz Eloi Viera Jr pela ajuda experimental e dicas valiosas.

A todos os amigos que de maneira direta ou indireta tiveram seu papel, me apoiando e incentivando.

*“O sucesso não é final, e o fracasso não é fatal:
é a coragem para continuar que conta.”
(SIR WINSTON LEONARD SPENCER-CHURCHILL)*

RESUMO

O presente trabalho objetiva a análise do efeito de refino microestrutural de nanopartículas cerâmicas (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2) introduzidas via portadores com matriz metálica (no caso o cobre) obtidos por processamento coloidal e adicionados em alumínio puro. Também é analisada a efetividade desta técnica na adição de cobre como elemento de liga no alumínio, formando ligas Al-Cu hipoeutéticas. Para tanto foram preparados portadores destas nanopartículas com matriz metálica (liga alumínio-cobre), os quais foram introduzidos diretamente no metal fundido. Os portadores são constituídos de partículas micrométricas de alumínio e cobre e as nanopartículas foram incorporadas nos portadores via colagem de barbotina. Esta técnica de processamento, é inovadora no que concerne à aplicação em metais e consiste na preparação de uma suspensão aquosa de partículas metálicas onde é feita a dispersão das nanopartículas cerâmicas. Tal técnica visa facilitar a desaglomeração do pó cerâmico. Posteriormente o componente colado foi submetido a moagem de alta energia, para homogeneização da mistura e fragmentação de partículas), seguida de compactação e sinterização, para posterior adição ao banho de alumínio fundido. A utilização das nanopartículas como agentes nucleantes visa o aumento do número de sítios de nucleação por unidade de volume, e possivelmente do número de núcleos de solidificação, além de servirem como elementos segregantes que restringem o crescimento da frente de solidificação, o que leva a um refino mais eficaz da estrutura de grãos do material. As amostras Al-22,1Cu inoculadas com 0,1% em peso de TiO_2 apresentaram refino de grão significativo, que é melhorado com o aumento do tempo de permanência no banho de 10 para 20 minutos. Os tamanhos de grão em média diminuíram de 0,66mm para 0,40mm, respectivamente. Como as ligas Al-Cu hipoeutéticas formadas excedem o limite de solubilidade do cobre no alumínio (5,6%), o refino pode ser atribuído à adição de TiO_2 . Os espaçamentos interdendríticos secundários obtidos, de $56,63 \pm 8,74\mu\text{m}$ e $56,26 \pm 5,47\mu\text{m}$ para as ligas Al-13,88Cu inoculada com SiO_2 e Al-22,1Cu respectivamente, se mostraram levemente menores que o de uma liga Al-Cu hipoeutética presente na literatura. Adicionalmente, as microestruturas obtidas para as mesmas ligas se mostraram semelhantes a ligas Al-Cu também encontradas na

literatura, sugerindo que a introdução de cobre como elemento de liga via processo coloidal dos portadores de nanopartículas é eficaz.

Palavras-chave: Refinamento de grão; Ligas Al-Cu; Colagem de barbotina; nanopartículas cerâmicas.

ABSTRACT

The present work aims to analyze the microstructural refining effect of ceramic nanoparticles (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 and ZrO_2) introduced via metal matrix carriers (in this case copper) obtained by colloidal processing and added in pure aluminum. The effectiveness of this technique in the addition of copper as an alloying element in aluminum, forming hypoeutectic Al-Cu alloys, is also analyzed. For this purpose, carriers of these metal matrix nanoparticles (aluminum-copper alloy) were prepared and introduced directly into the molten metal. The carriers are made up of aluminum and copper micrometer particles and the nanoparticles were incorporated into the carriers via slip casting. This processing technique is innovative in its application to metals and consists in the preparation of an aqueous suspension of metallic particles where the ceramic nanoparticles are dispersed. Such technique aims to facilitate the deagglomeration of the ceramic powder. Subsequently, the bonded component was subjected to high-energy grinding, for homogenization of the mixture and fragmentation of particles), followed by compaction and sintering, for subsequent addition to the cast aluminum bath. The use of nanoparticles as nucleating agents aims at increasing the number of nucleation sites per unit volume, and possibly the number of solidification nuclei, as well as serving as segregating elements that restrict the growth of the solidification front, leading to a more effective refining of the grain structure of the material. The Al-22.1Cu samples inoculated with 0.1% by weight of TiO_2 showed significant grain refining, which is improved by increasing the holding time from 10 to 20 minutes. Grain sizes on average decreased from 0.66mm to 0.40mm, respectively. As the hypoeutectic Al-Cu alloys formed exceed the copper solubility limit in aluminum (5.6%), refining can be attributed to the addition of TiO_2 . The secondary interdendritic spacings obtained, of $56.63 \pm 8.74\mu\text{m}$ and $56.26 \pm 5.47\mu\text{m}$ for the Al-13,88Cu alloys inoculated with SiO_2 and Al-221Cu respectively, were slightly smaller than that of an Al-Cu Hypoeutectic alloy present in the literature. In addition, the microstructures obtained for the same alloys were found to be similar to the Al-Cu alloys also found in the literature, suggesting that the introduction of copper as an alloying element via the colloidal process of nanoparticle carriers is effective.

Keywords: Grain Refinement; Al-Cu alloys; Slip casting; Ceramic nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Associação da energia livre com a nucleação homogênea de uma esfera de raio R.....	24
Figura 2 - Energia livre ΔG versus raio R, para a nucleação homogênea de uma partícula esférica a partir do líquido para diferentes valores de superresfriamento. .	26
Figura 3 - Taxa de nucleação homogênea versus superresfriamento.....	27
Figura 4 - Calota esférica de sólido sobre um substrato plano durante a nucleação heterogênea.	28
Figura 5 - Variação do volume do núcleo com relação à curvatura do substrato.	29
Figura 6 – Modos de solidificação em materiais metálicos.	31
Figura 7 - Origem do superresfriamento constitucional na frente de solidificação. ...	33
Figura 8 - Representação esquemática das zonas estruturais do fundido.....	35
Figura 9 - Simulação do desenvolvimento da microestrutura ilustrando a nucleação e crescimento dos grãos na zona superresfriada próximo à frente de solidificação. ...	35
Figura 10 - Estrutura de grãos de uma liga Al-2,5Mg fundida. (a) Estrutura de grãos fina e equiaxial através de adição de inoculante; (b) Grãos colunares sem adição de inoculante e (c) Grãos colunares maclados sem adição de inoculante.....	37
Figura 11 - Macrografia da estrutura de grãos de alumínio comercialmente puro. (a) Sem adição de inoculante e (b) com adição de inoculante.	38
Figura 12 - Partículas de TiB ₂ em alumínio α na presença de titânio.....	40
Figura 13 - Curva obtida através da plotagem de tamanho de grão em função do FRC.	42
Figura 14 - Zona resfriada por efeitos constitucionais frente à uma dendrita em crescimento.....	43
Figura 15 - Comparação dos tamanhos de grãos para os sistemas Al-2Si e Al-0,05Ti e com adição de 0,01% de partículas de TiB ₂	44
Figura 16 - Comparativo entre curvas de potencial Zeta x pH para suspensões aquosas de Ni e NiO.	46
Figura 17 - Compactado obtido por colagem de barbotina. Material: Al-3%ZrO ₂	47
Figura 18 - Fluxograma do processo de produção dos portadores de nanopartículas cerâmicas.....	48
Figura 19 - Fluxograma do processo de inoculação e análises microestruturais.	49

Figura 20 - Pós elementares utilizados na confecção das pastilhas inoculantes. (a) alumínio e (b) cobre ¹⁴	51
Figura 21 - Diagrama de fases Alumínio-Cobre.	53
Figura 22 – Matriz utilizada para a compactação das pastilhas e o compactado final.	54
Figura 23 - Esquema de fundição.	57
Figura 24 - Esquemática do corpo de prova obtido por fusão.	57
Figura 25 – Representação esquemática do método de medição de SDAS.	59
Figura 26 – Exemplo de medidas de espaçamento interdendrítico secundário em amostra de Al-22,1%Cu.	59
Figura 27 – Comportamento reológico das suspensões de cobre e nanopartículas.	61
Figura 28 – Aspecto geral dos pós de cobre revestidos com nanopartículas cerâmicas. (a) Cobre puro; (b) Cobre revestido com Al ₂ O ₃ ; (c) Cobre revestido com ZrO ₂ ; (d) Cobre revestido com SiO ₂ ; (e) Cobre revestido com TiO ₂	63
Figura 29 – Detalhes do revestimento do cobre com nanopartículas cerâmicas. (a) Cobre puro; (b) Cobre revestido com Al ₂ O ₃ ; (c) Cobre revestido com ZrO ₂ ; (d) Cobre revestido com SiO ₂ ; (e) Cobre revestido com TiO ₂	64
Figura 30 – Aspecto geral do cobre moído por 8 horas em moinho Spex. (a) Cobre revestido com Al ₂ O ₃ ; (b) Cobre revestido com ZrO ₂ ; (c) Cobre revestido com SiO ₂ ; (d) Cobre revestido com TiO ₂	65
Figura 31 – Imagens de FEG das pastilhas sinterizadas das corridas preliminares. (a) Al-Cu-Al ₂ O ₃ ; (b) Al-Cu-ZrO ₂ ; (c) Al-Cu-SiO ₂ e (d) Al-Cu-TiO ₂	66
Figura 32 - Imagens de FEG ressaltando as fases presentes nas pastilhas sinterizadas das corridas finais. (a) Al-Cu-Al ₂ O ₃ ; (b) Al-Cu-ZrO ₂ ; (c) Al-Cu-SiO ₂ e (d) Al-Cu-TiO ₂	67
Figura 33 – Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-Cu-Al ₂ O ₃	68
Figura 34 - Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-Cu-TiO ₂	69
Figura 35 – Aspecto geral das pastilhas das corridas finais. (a) Al-Cu-SiO ₂ ; (b) Al-Cu-TiO ₂	70
Figura 36 – Micrografias das pastilhas utilizadas nas corridas finais. (a) Al-Cu-SiO ₂ ; (b) Al-Cu-TiO ₂	70

Figura 37 – Mapeamento por EDS em linha da pastilha Al-Cu-SiO ₂	72
Figura 38 - Mapeamento por EDS em linha da pastilha Al-Cu-TiO ₂	73
Figura 39 - Macrografias das amostras produzidas nas corridas preliminares.(a) Alumínio comercialmente puro sem adição de inoculantes; (b) 80%Al-20%Cu-Al ₂ O ₃ ; (c) 80%Al-20%Cu-ZrO ₂ ; (d) 80%Al-20%Cu-SiO ₂ e (d) 80%Al-20%Cu-TiO ₂	75
Figura 40 - Macrografias das amostras das corridas iniciais inoculadas com nanopartículas cerâmicas. (a) 80%Al-20%Cu-Al ₂ O ₃ ; (b) 80%Al-20%Cu-ZrO ₂ ; (c) 80%Al-20%Cu-SiO ₂ e (d) 80%Al-20%Cu-TiO ₂	76
Figura 41 - Tamanho médio de grão das amostras referentes às corridas iniciais. ..	77
Figura 42 - Macrografias das amostras confeccionadas nas corridas finais. (a) Alumínio puro sem inoculante; (b) Alumínio com 22,1% de cobre sem nanopartículas; (c) Alumínio + Cobre +nanopartículas de SiO ₂ ; (d) Alumínio +Cobre + nanopartículas de titânia com 10 minutos de tempo de permanência no banho; (e) Alumínio +Cobre + nanopartículas de titânia (22,1% em peso) com 20 minutos de tempo de permanência no banho; (f) Alumínio puro inoculado com pastilhas com Al-20% TiB ₂ pastilles (0.15% TiB ₂ no banho). TiB ₂ moído por 8h em moinho Spex, pastilhas sinterizadas com cobre.	78
Figura 43 – Valores de tamanho de grão obtidos por estereologia quantitativa automática.....	81
Figura 44 – Comparação entre as macrografias das amostras com e sem adição de inoculantes. (a) Al-22,1%Cu sem adição de inoculante; (b) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO ₂ e tempo de permanência no banho de 10 minutos e (c) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO ₂ e tempo de permanência no banho de 20 minutos.	82
Figura 45 - Comparação entre os tamanhos de grão das amostras com e sem adição de inoculantes. (a) Al-22,1%Cu sem adição de inoculante; (b) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO ₂ e tempo de permanência no banho de 10 minutos e (c) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO ₂ e tempo de permanência no banho de 20 minutos.	83
Figura 46 - Fotos de lupa da estrutura de grãos das amostras refinadas. (a) Al-Cu refinada com TiO ₂ , tempo de permanência no banho de 10 min. (b) Al-Cu refinada com TiO ₂ , tempo de permanência no banho de 20 min; (c) Alumínio puro inoculado com pastilhas com Al-20% TiB ₂ (0.15% TiB ₂ no banho). TiB ₂ moído por 8h em moinho Spex, pastilhas sinterizadas com cobre.	84

Figura 47 - Comparação entre os valores de tamanho de grão médio obtidos por estereologia quantitativa automática e pela Norma ASTM E112-96. A1 : Inoculação com TiO ₂ (0,1% em peso) com 10 min de tempo de permanência no banho; A2 : Inoculação com TiO ₂ (0,1% em peso) com 20 min de tempo de permanência no banho; A3 Inoculação com TiB ₂ (0,15% em peso) e tempo de permanência no banho de 10 min.	85
Figura 48 – Imagens de base para cálculo de SDAS das amostras das corridas finais. (a) Al-13,88Cu, inoculado com 0,1% SiO ₂ ; (b) Al-22,1Cu sem inoculante; (c) Al-22,1Cu inoculado com 0,1%TiO ₂ , 10 minutos de permanência no banho e (d) Al-22,1Cu inoculado com com 0,1%TiO ₂ , 20 minutos de permanência no banho.	87
Figura 49 – Valores de espaçamento interdendrítico secundário (SDAS) para as amostras das corridas finais.....	88
Figura 50 – Relação entre tamanho de grão e espaçamento interdendrítico secundário (SDAS) para as amostras das corridas finais.....	90
Figura 51 – Imagens de FEG das amostras das corridas finais. (a) Al-22,1%Cu sem adição de inoculante; (b) Al-22,1%Cu inoculado com 0,1% de TiO ₂ , 10 minutos de permanência no banho e (c) Al-22,1%Cu inoculado com 0,1% de TiO ₂ , 20 minutos de permanência no banho.....	92
Figura 52 – Imagens de FEG utilizadas como base para os cálculos das proporções de fases. (a) Al-13,88Cu inoculado com 0,1% de SiO ₂ ; (b) Al-22Cu sem inoculante; (c) Al-22,1Cu inoculado com 0,1% de TiO ₂ , com tempo de permanência no banho de 10 minutos.....	93
Figura 53 – Proporção de fases secundárias das amostras das corridas finais.	94
Figura 54 – Micrografias das amostras finais. (a) Al-13,88Cu inoculado com 0,1% de SiO ₂ ; (b) Al-22,1Cu sem inoculante; (c) Al-22,1Cu inoculado com 0,1% de TiO ₂ , 20 minutos de permanência no banho.	95
Figura 55- Imagens da amostra Al-22,1Cu inoculada com TiO ₂ e 10 minutos de permanência no banho. (a) Microscópio ótico sem ataque; (b) Microscópio ótico, ataque com Keller modificado; (c) Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG), ataque com Keller modificado.	96
Figura 56 – Comparação entre as amostras: (a) liga A206 (Al-4.5Cu-0.3Fe) solidificada na taxa 0,2k/s. (b) Al-22,1Cu inoculada com TiO ₂ e 10 minutos de permanência no banho.	98

Figura 57 – Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-13,88Cu inoculado com 0,1% de SiO ₂	98
Figura 58 - Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-22,1Cu inoculado com 0,1% de TiO ₂	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do pó de alumínio.	50
Tabela 2 – Teores de cobre e de nanopartículas no fundido para as corridas preliminares.....	55
Tabela 3 – Teores de cobre e de nanopartículas no banho para as corridas finais. .	56
Tabela 4 – Teores de cobre e de nanopartículas no fundido.	74

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	OBJETIVOS	21
2.1.	OBJETIVO GERAL.....	21
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3.	REVISÃO DA LITERATURA	22
3.1.	FUNDAMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO	22
3.1.1.	Nucleação	22
3.1.1.1.	Nucleação Homogênea	23
3.1.1.2.	Nucleação heterogênea	27
3.1.1.3.	Nucleação heterogênea atérmica.....	29
3.1.2.	Interface sólido-líquido	30
3.1.2.1.	<i>Superresfriamento constitucional</i>	32
3.2.	REFINAMENTO DE GRÃO	33
3.2.1.	Conceitos	33
3.2.2.	Transição colunar-equiaxial	34
3.2.3.	Inoculantes	36
3.2.4.	Inoculação de ligas de alumínio	37
3.2.4.1.	<i>Paradigma do nucleante</i>	39
3.2.4.2.	<i>Paradigma do soluto</i>	41
3.3.	COLAGEM DE BARBOTINA EM METAIS	45
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	48
4.1	MATERIAIS	50
4.2	CONFECÇÃO DOS PORTADORES DE NANOPARTÍCULAS	51
4.2.1.	Processo de conformação por colagem	51

4.2.2.	Moagem de alta energia	52
4.2.3.	Compactação	53
4.2.4.	Sinterização.....	54
4.3	FUSÃO E INOCULAÇÃO.....	54
4.3.1.	Fusão	54
4.3.2.	Processo de inoculação.....	55
4.4	PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA.....	57
4.5	MICROSCOPIA ÓTICA.....	58
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	60
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS PORTADORES DE NANOPARTÍCULAS.....	61
5.1.1.	Corridas preliminares.....	66
5.1.2.	Corridas finais.....	69
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS FUNDIDOS	73
5.2.1.	Corridas preliminares.....	74
5.2.2.	Corridas finais.....	77
<i>5.2.2.1.</i>	<i>Tamanho de grão</i>	<i>78</i>
<i>5.2.2.2.</i>	<i>Espaçamento interdendrítico secundário (SDAS).....</i>	<i>85</i>
<i>5.2.2.3.</i>	<i>Caracterização das fases</i>	<i>90</i>
6.	CONCLUSÕES.....	100
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
	REFERÊNCIAS.....	102

1. INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio fundidas utilizadas comercialmente demandam uma estrutura de grãos refinada e equiaxial^{1,2}, a qual é dependente de vários fatores, como composição química, taxa de solidificação e a adição de inoculantes, que fornecem sítios para nucleação heterogênea e restringem o crescimento dos grãos¹. A adição destes inoculantes é realizada, normalmente por meio da introdução de partículas sólidas micrométricas no alumínio fundido, as quais geram sítios nucleantes no banho de metal líquido, produzindo refino de grão pelos mecanismos de nucleação e supressão do crescimento de grãos (colunares e grosseiros)^{2,3}.

O interesse no refino da microestrutura do alumínio advém do fato de que dessa maneira melhoram-se algumas propriedades mecânicas do metal. Uma microestrutura de grãos fina e equiaxial possui alta tensão de escoamento, alta tenacidade e melhor trabalhabilidade. Além disso, tal microestrutura proporciona homogeneidade de fases e microporosidade em fina escala, o que melhora a usinabilidade, proporciona um bom acabamento de superfície, resistência à trinca de contração (fundição), além de outras propriedades. Devido a esta melhora nas características do material, a prática de refinamento de grão é utilizada em larga escala na indústria de fundição⁴.

Os inoculantes mais utilizados industrialmente em alumínio são os baseados no sistema Al-Ti-B^{2,5,6}, sendo a composição (Al – 5%Ti – 1%B em peso) a mais empregada^{5,7}. A inoculação consiste na introdução da liga mãe, geralmente na forma de vareta ao alumínio fundido, de modo que se tenham partículas de TiB₂ e Al₃Ti dentro de uma matriz de alumínio- α ⁵. Desse modo, o alumínio α funciona como um ‘carregador’ e as partículas de Al₃Ti dissolvem-se no banho devido à tendência de diluição do titânio, e as partículas de TiB₂ permanecem estáveis. O poder de refinamento de ligas mãe do sistema Al-Ti-B só é eficaz quando a quantidade de titânio é superior à necessária para a combinação com o boro na forma de TiB₂⁶. Assim sendo, o titânio em excesso serve como soluto junto à frente de solidificação⁸, o que restringe o crescimento dos grãos de alumínio- α ^{2,3,5}

pelo mecanismo de superresfriamento constitucional. Neste caso, o papel do TiB_2 é agir como nucleante ativo².

No presente trabalho, propõe-se a análise do efeito inoculante de nanopartículas cerâmicas incorporadas ao cobre por colagem de barbotina em alumínio comercialmente puro, e também analisar o efeito da adição do cobre por essa via de processamento como elemento de liga, formando ligas Al-Cu hipoeutéticas, bem como avaliar o efeito inoculante das nanopartículas cerâmicas nas mesmas. Em termos de refino, as amostras foram comparadas com uma amostra em que foi utilizado um inoculante pertencente ao sistema Al-Ti-B, produzido em condições comparáveis de processamento. Visto que geralmente os inoculantes utilizados tanto em pesquisas como em escala industrial são em sua maioria formados por partículas micrométricas, sugere-se que empregando-se o uso de partículas de tamanho nanométrico, o efeito inoculante possa ser mais efetivo, visto que aumenta-se o número de partículas por unidade de volume em relação às partículas micrométricas no banho. Isso pode acarretar em um número muito maior de núcleos de solidificação no metal líquido, gerando um melhor refinamento da microestrutura.

As nanopartículas escolhidas para servir como inoculantes foram de 4 tipos diferentes: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 . O zircônio mostrou-se um eficiente nucleante de alumínio na forma de partículas de Al_3Zr , como demonstrado no trabalho de Wang et al⁹. Os compostos TiO_2 e SiO_2 foram utilizados principalmente pelo poder segregante dos elementos titânio e silício, que desse modo podem restringir o crescimento de grão na frente de solidificação. No caso do TiO_2 , além do grande poder segregação do titânio, o carbono residual pode reagir com este elemento, formando TiC , que é um nucleante eficiente de alumínio α ⁴. O composto Al_2O_3 pode ser considerado como um potente nucleante de alumínio α , como observado no trabalho de CHOI, H. et al¹⁰, onde foram feitas adições de cobre e nanopartículas de Al_2O_3 na liga Al-7Si0.3Mg. Além disso, O Al_2O_3 neste caso mostrou-se eficiente em restringir o crescimento da fase eutética, através de mecanismo de arraste (*pinning*).

As nanopartículas foram incorporadas à uma matriz de cobre (matriz metálica) através de processo coloidal, no caso a colagem de barbotina. Este tipo de processamento geralmente é utilizado para confeccionar materiais

cerâmicos, sendo inovador na aplicação em metais. A idéia principal de se utilizar o processo coloidal para a produção do portador de nanopartículas reside na facilidade de desaglomeração destas partículas cerâmicas, que se tornam individualizadas e conseqüentemente mais reativas na formação de embriões, após a inserção no banho de alumínio fundido. Em uma tese de doutorado de Lussoli, R. J.¹¹, as nanopartículas cerâmicas foram devidamente incorporadas ao ferro por colagem de barbotina, formando Fe-ZrO₂ e FeBaTiO₃. Depois de coladas, moídas e compactadas, foram adicionadas como inoculantes em ferro fundido. Observou-se por microscopia óptica e eletrônica, grafitas lamelares em torno dessas partículas, indicando a ocorrência do efeito inoculante. Em trabalho da mesma autora¹², onde foi utilizado o processo coloidal para a confecção de colados de ferro com nanopartículas de sílica. Observou-se que estas foram adsorvidas na superfície do ferro durante a consolidação. A sílica recobriu as partículas de ferro, havendo pouca perda de sílica durante o processo.

Na tese de doutorado de Vieira Jr, L. E. et. al.¹³, bem como em um trabalho do mesmo autor¹⁴, possibilitou-se a obtenção de colados de cobre, a partir do processo de colagem de barbotina em molde de gesso. O procedimento de preparação das suspensões e colagem adotados no presente trabalho teve como base estes dois trabalhos supracitados.

Após o processo de colagem, as amostras foram moídas em moinho de alta energia para melhor dispersão das nanopartículas, além de promover a fragmentação dos aglomerados em forma de "cascas". Posteriormente ocorreu a mistura dos pós moídos de cobre com nanopartículas com pó de alumínio micrométrico, em duas composições próximas à do eutético Al-Cu, o que facilita sua dissolução no banho de alumínio fundido. Posteriormente esse material foi conformado em pastilhas e sinterizado, para minimizar a formação de óxidos durante a inserção no banho, facilitando a nucleação.

A proposta original deste trabalho consiste na utilização de portadores de nanopartículas inoculantes fabricados por colagem de barbotina (cobre + nanopartículas) para o refinamento de grão de alumínio puro e ligas Al-Cu hipoeutéticas, bem como para a introdução do cobre como elemento de liga em alumínio.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é introduzir nanopartículas cerâmicas como inoculantes, bem como cobre como elemento de liga em alumínio puro através de portadores fabricados por colagem de barbotina, e testar o efeito de refino microestrutural proporcionado pelas partículas manométricas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Efetivar a obtenção de suspensões estáveis de partículas micrométricas de cobre e de nanopartículas cerâmicas (Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2) em meio líquido.
- Avaliar a eficiência da técnica de colagem de barbotina em metais para produzir portadores de nanopartículas, bem como para introduzir o cobre como elemento de liga no alumínio.
- Estudar o efeito de refino das nanopartículas cerâmicas (ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2) introduzidas juntamente com o cobre em alumínio comercialmente puro e em ligas Al-Cu hipoeutéticas, e comparar os resultados com os de uma amostra retirada da literatura, produzida em condições semelhantes, refinada com inoculantes à base de Al-Ti-B também processados de maneira similar.
- Propor mecanismos atuantes no processo de refino de grão.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo objetiva-se apresentar os aspectos teóricos, considerações e dados retirados da literatura, que irão proporcionar um melhor embasamento e entendimento do presente trabalho. Nas próximas seções serão abordados os temas de fundamentos de solidificação, bem como teorias de inoculação e colagem de barbotina em metais.

3.1. FUNDAMENTOS DE SOLIDIFICAÇÃO

A maioria dos produtos metálicos comerciais é solidificada à partir de uma fase líquida, seja diretamente na forma final (peças fundidas) ou em lingotes, que passam por etapas adicionais de processamento até chegar na sua forma final¹⁵. Nos processos de solidificação, é de suma importância entender os mecanismos pelos quais ela ocorre, bem como os parâmetros que a afetam, tais como gradiente térmico, taxa de resfriamento, composição química, que influenciarão diretamente nas propriedades mecânicas do metal solidificado¹⁶. Para se entender melhor os mecanismos de solidificação, há de se explorar alguns tópicos essenciais que fundamentam o conhecimento a respeito desse tema, que serão apresentados a seguir.

3.1.1. Nucleação

Em termos de solidificação, entende-se por nucleação a formação de partículas sólidas (núcleos estáveis), de modo que se forme um pequeno cristal a partir do líquido, que seja capaz de crescer no meio líquido. Este processo é dependente dos aspectos termodinâmicos e cinéticos da transformação¹⁷. A nucleação pode ser classificada em nucleação homogênea e heterogênea.

3.1.1.1. Nucleação Homogênea

A nucleação homogênea pode ser definida como aquela que ocorre apenas por meio de flutuações termodinâmicas que ocorrem aleatoriamente no líquido, ou seja, esse tipo de nucleação não sofre influência de nenhum outro tipo de superfície extrínseca, como por exemplo de partículas que se encontrem em suspensão dentro do líquido, ou mesmo das paredes do molde utilizado na solidificação¹⁸.

Considerando o aspecto termodinâmico, existe uma barreira energética para a formação do sólido, visto que a mesma depende da criação de uma interface entre as duas fases, dependendo de um certo grau de energia livre disponível. A seguir procede-se a explicação de como sucede o balanço de energias para que ocorra a formação do sólido.

Considere-se que em um dado volume de líquido à uma dada temperatura abaixo da temperatura de fusão, alguns átomos do líquido se juntem para formar uma pequena esfera de sólido. A energia total do sistema terá duas contribuições: uma volumétrica devido à formação de um pequeno volume de sólido, que será uma contribuição negativa devido à menor energia do volume do sólido como um todo, e uma contribuição superficial, que será positiva devido à criação de uma interface sólido/líquido¹⁶. Sendo assim, a energia livre total pode ser dada por:

$$\Delta G_t = -\frac{4\pi}{3} R^3 \Delta G + 4\pi R^2 \gamma_L \quad \text{Equação (1)}$$

Ou

$$\Delta G_t = -\frac{4\pi}{3} R^3 \frac{L\Delta T}{T_m} + 4\pi R^2 \gamma_L \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

ΔG_t = variação da energia livre total;

ΔG = variação da energia livre relacionada ao volume
 R = raio da partícula sólida;

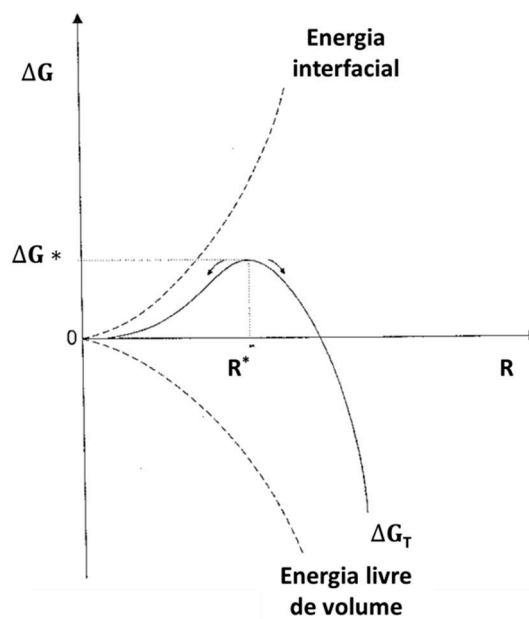
γ_L = energia livre da interface
 sólido/líquido;

L = calor latente de fusão;

T = temperatura de fusão.

Os termos das equações 1 e 2 podem ser representados pelo gráfico da Figura 1 em função do raio da partícula sólida.

Figura 1 - Associação da energia livre com a nucleação homogênea de uma esfera de raio R .



Fonte: GARCIA, A. (2001)¹⁷.

Pode-se observar que a energia livre de superfície é crescente, pois o termo γ_L é sempre positivo e a superfície cresce com o crescimento do embrião. Já a energia livre de volume é negativa para valores positivos de super-resfriamento ΔT . O gráfico também mostra a curva resultante das duas formas de energia, onde se pode observar um valor máximo de energia ΔG^* , que é a energia de ativação que deve ser alcançada para que se forme um núcleo estável de raio R^* ,

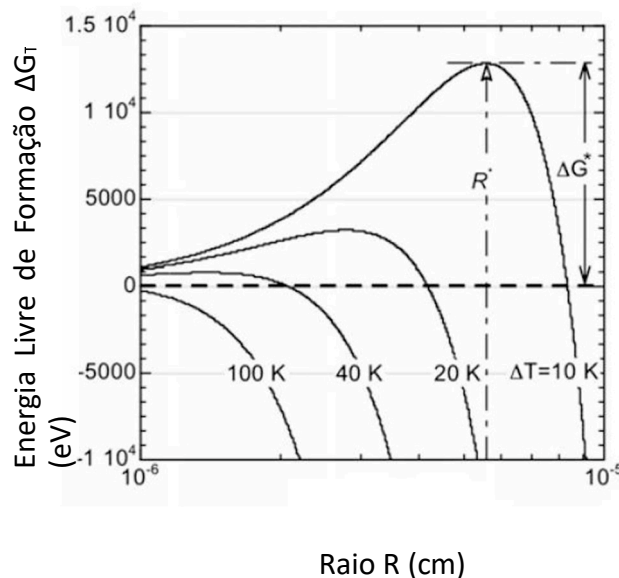
designado como raio crítico. Dessa maneira, entende-se que aglomerados de partículas que alcancem $R > R^*$, formam núcleos estáveis com tendência a crescerem dentro do líquido, ao passo que os que possuam $R < R^*$, tendem a dissolver no líquido [17]. O raio crítico (R^*), bem como a barreira de energia livre crítica (ΔG^*) podem ser calculados através da derivação da energia total (ΔG_t) dada pela equação 1 em função do raio do embrião, o que resulta nas equações 3 e 4, de onde se extraem o ΔG^* e o R^* respectivamente.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T^2}{3(L\Delta T)^2} \quad \text{Equação 3}$$

$$R^* = \frac{2\gamma_{SL} T}{L\Delta T} \quad \text{Equação 4}$$

É importante ressaltar a dependência do R^* e do ΔG^* em relação ao super-resfriamento ΔT . Se considerarmos temperaturas muito próximas ao ponto de fusão, o raio crítico tenderá ao infinito com a diminuição do super-resfriamento para valores próximos de zero. Isso fará com que o decréscimo na energia livre de volume não seja suficiente para compensar o aumento de energia livre devido à superfície. No caso de um aumento do super-resfriamento, facilita-se a nucleação, e conseqüentemente diminui-se o R^* e o ΔG^* ¹⁷. A Figura 2 ilustra este comportamento. Pode-se notar que o ΔG^* tende a crescer rapidamente com a diminuição do ΔT , e da mesma forma o R^* é inversamente dependente do superresfriamento¹⁸.

Figura 2 - Energia livre ΔG versus raio R, para a nucleação homogênea de uma partícula esférica a partir do líquido para diferentes valores de superresfriamento.



Fonte: GLICKSMAN, M. E. (2010)¹⁸.

Elucidados os conceitos a respeito da nucleação homogênea, bem como a sua correlação com o superresfriamento, sabe-se da necessidade de um dado superresfriamento para que a nucleação ocorra. Adicionalmente, pode-se definir o quão rápido um núcleo se forma no líquido a um dado superresfriamento, ou seja, a taxa de nucleação homogênea (N_{hom}). Tal grandeza pode ser definida pela equação 5.

$$N_{hom} = f_0 C_0 \exp \left\{ -\frac{A}{(\Delta T)^2} \right\} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

f_0 = função complexa que depende da frequência de vibração dos átomos

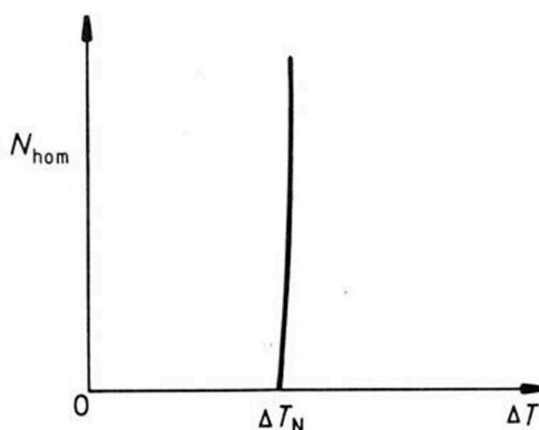
C_0 = concentração de átomos por unidade de volume

A = Termo relativamente insensível à temperatura

Na Figura 3 a taxa de nucleação homogênea é plotada em função do superresfriamento. Nota-se que a N_{hom} muda de praticamente zero para valores altos (da magnitude de várias ordens de grandeza), sobre uma faixa estreita de temperatura. Isto se deve ao termo $(\Delta T)^2$ dentro da exponencial na equação 5.

Sendo assim, existe um superresfriamento crítico (ΔT_N) para que a nucleação ocorra¹⁶. Os valores de ΔT_N variam para os metais, porém generaliza-se que a maioria deles possui um valor em torno de $0,2T_m$ ($\sim 200\text{k}$)^{16,17}.

Figura 3 - Taxa de nucleação homogênea versus superresfriamento.

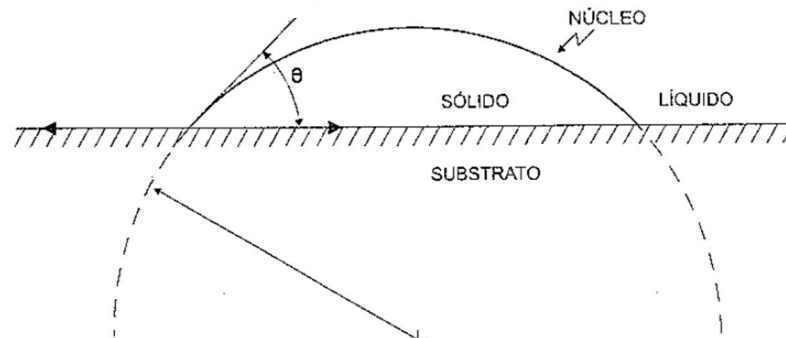


Fonte: PORTER, D. A; EASTERLING, K. E. (2009)¹⁶.

3.1.1.2. Nucleação heterogênea

Entende-se por nucleação heterogênea aquela que ocorre através de uma ação catalizadora proveniente de agentes externos (que não os átomos do próprio metal), como paredes do molde, partículas sólidas em suspensão no líquido, películas de óxido na superfície do líquido, bem como elementos ou compostos inseridos com o objetivo de facilitar a nucleação. Sendo assim, as partículas servem como facilitadores energéticos para a nucleação, visto que elas atuam como substrato para que a nucleação se inicie¹⁷. Como a nucleação ocorre mais facilmente a pequenos superresfriamentos, a energia interfacial deve ser reduzida, como sugere a equação 4. A maneira mais simples de se conseguir essa redução é assumindo que o núcleo surge como uma calota esférica sobre um substrato plano^{16,17}. Este modelo foi desenvolvido por Volmer e Flood e é chamado de modelo da calota esférica¹⁸. A Figura 4 ilustra como seria um embrião sólido se formando em contato com um substrato perfeitamente plano.

Figura 4 - Calota esférica de sólido sobre um substrato plano durante a nucleação heterogênea.



Fonte: GARCIA, A. (2001)¹⁷.

Considere-se as tensões interfaciais expostas na figura, sendo elas:

γ_L = Tensão interfacial sólido líquido;

γ_I = Tensão interfacial sólido substrato;

γ_{II} = Tensão interfacial líquido substrato.

Se o embrião possui a forma de uma calota esférica, com um ângulo de molhamento θ , a energia do sistema é diminuída. O ângulo de molhamento deve ser tal que as tensões interfaciais devem ser balanceadas no plano do substrato, como mostra a equação 6, sendo que o θ é dado pela equação 7.

$$\gamma_{II} = \gamma_I + \gamma_L \cos \theta \quad \text{Equação 6}$$

e

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{II} - \gamma_I)}{\gamma_L} \quad \text{Equação 7}$$

E de modo análogo à nucleação homogênea pode-se determinar a energia livre total para a nucleação heterogênea (ΔG_{het}), como mostram as equações 8 e 9¹⁶.

$$\Delta G_{het} = \left\{ -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta G_V + 4\pi R^2 \gamma_L \right\} S(\theta) \quad \text{Equação 8}$$

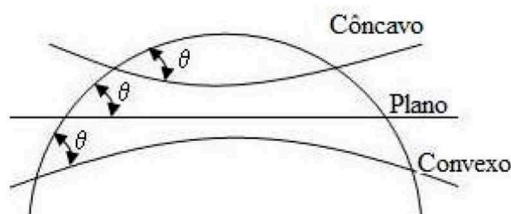
Onde

$$S(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad \text{Equação 9}$$

O ângulo de molhamento diminui com o aumento da molhabilidade, ou seja, para um ângulo de 180° , a variação de energia livre crítica é igual à para a nucleação homogênea. Porém, quando θ vai diminuindo, torna-se mais propensa em termos energéticos a nucleação heterogênea com auxílio do substrato, o que torna menor a barreira energética para a nucleação. Isto reflete em menores superresfriamentos para ângulos de molhamento pequenos. Sendo assim, quanto menor o θ , maior a molhabilidade, e melhor o efeito nucleante do substrato.

O substrato, no entanto, pode não ser plano e apresentar uma curvatura significativa em relação ao embrião, levando à uma mudança expressiva de volume do mesmo. Quando se compara três tipos de substrato: plano, côncavo e convexo, na nucleação de embriões com mesmo raio e ângulo de contato, o resultado é que o núcleo que possuirá menor volume será o com substrato côncavo. Isto reflete em uma diminuição do superresfriamento exigido para a nucleação¹⁷. A Figura 5 mostra estas três formas de substrato.

Figura 5 - Variação do volume do núcleo com relação à curvatura do substrato.



Fonte: GARCIA, A. (2001)¹⁷.

3.1.1.3. Nucleação heterogênea atérmica

Entende-se por nucleação atérmica aquela onde os embriões subcríticos podem ser ativados através de um superresfriamento adicional, sendo que essa ativação ocorre independentemente do tempo.

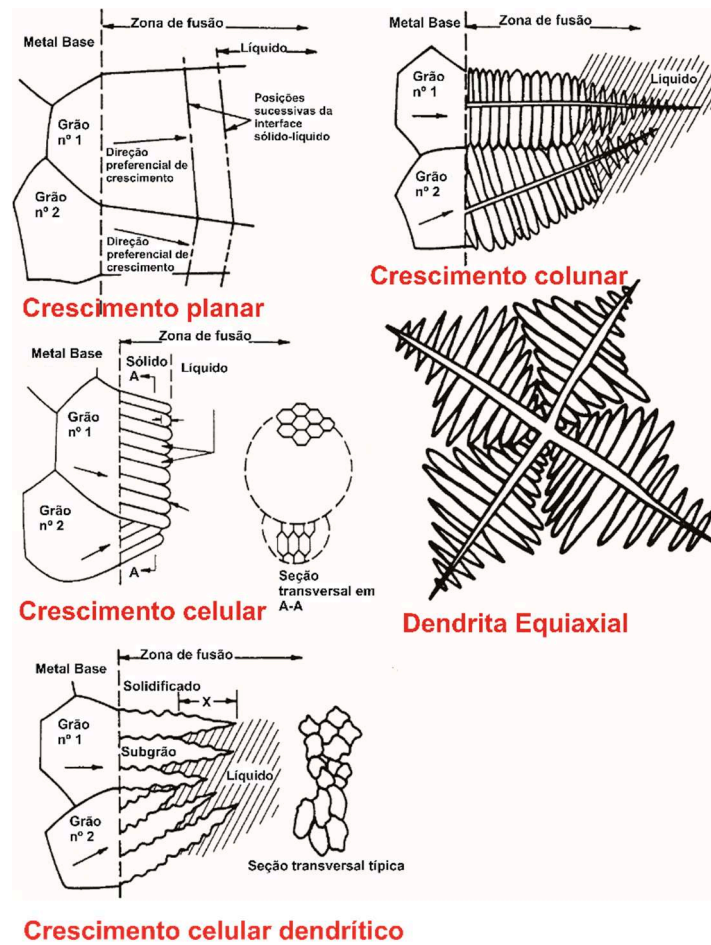
Existe uma relação entre o superresfriamento e o superaquecimento, onde quanto maior o superaquecimento, maior a tendência do líquido em superresfriar subsequentemente. A explicação para esta correlação reside no fato de que os núcleos atérmicos de sólido continuam existindo em superaquecimentos bem

acima da temperatura *liquidus*, devido à sua localização em poros microscópicos, fissuras e rachaduras, situadas dentro das paredes do cadinho, o que dificulta a sua fusão. Os núcleos atérmicos têm sua importância fundamentada na sua capacidade de servir como substratos efetivos para nucleação mesmo em ocasiões de superresfriamentos pequenos¹⁸.

3.1.2. Interface sólido-líquido

Em metais, a solidificação pode ocorrer de várias maneiras, e estas, por sua vez determinam a morfologia da interface sólido-líquido. Os parâmetros que influenciam a forma de crescimento da frente de solidificação são: composição, gradiente de temperatura e taxa de solidificação. Na Figura 6 são mostrados os tipos de interface sólido-líquido que ocorrem na solidificação dos metais. Dependendo das condições de solidificação (parâmetros supracitados), a frente planar irá se decompor em uma frente celular, e posteriormente em morfologias dendríticas mais complexas¹⁹.

Figura 6 – Modos de solidificação em materiais metálicos.



Fonte: Adaptado de LIPPOLD, J.C. (2015)¹⁹.

Outro parâmetro que influi diretamente no tipo de frente de solidificação, e conseqüentemente na morfologia final dos grãos é o superresfriamento constitucional (correlacionado à composição química do material) existente no líquido logo em frente à interface sólido-líquido. Quanto maior o grau de superresfriamento, mais dendrítica será a solidificação. O conceito de superresfriamento constitucional é descrito na seção 3.1.2.1.

As frentes de solidificação mais comuns são a dendrítica e a celular dendrítica, já que a frente planar não é estável em condições normais de processamento. Em tais situações, a frente planar tende a se decompor em dendrítica e celular dendrítica.

Um aumento do produto taxa de solidificação (R) x gradiente de temperatura (G), resulta em um aumento da taxa de resfriamento. Em decorrência disso, o

crescimento da interface sólido-líquido ocorrerá de forma celular ou dendrítica, com estrutura final mais refinada.

3.1.2.1. *Superresfriamento constitucional*

Entende-se por constitucional aquele superresfriamento ocorrido através dos efeitos de composição¹⁶. É resultante da redistribuição de soluto na interface sólido/líquido, sendo que o coeficiente de distribuição de soluto (k) (definido pela equação 10) deve ser menor que a unidade, para que o soluto seja rejeitado continuamente na interface sólido/líquido. Deste modo, se forma uma camada com alta concentração de soluto logo à frente da interface²⁰.

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad \text{Equação 10}$$

Onde:

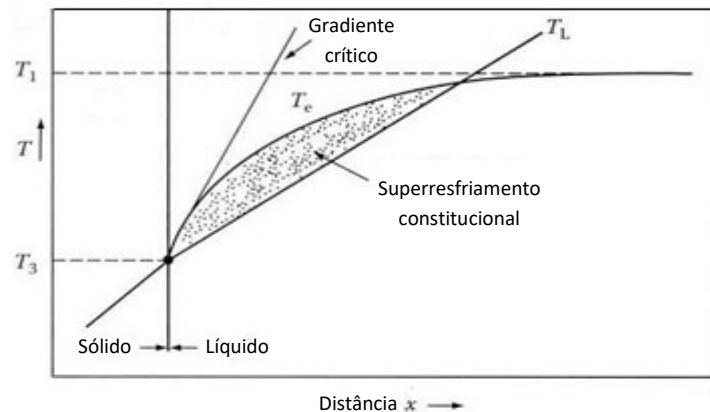
C_S = concentração do sólido

C_L = concentração do líquido,

ambos na interface de crescimento.

Esta variação de concentração de soluto na frente de solidificação provoca uma variação da temperatura de solidificação no equilíbrio (T_e). Como ilustra a Figura 7, a temperatura real do líquido pode seguir a linha T_L , o que não acontece com a temperatura da interface, que é dependente das condições locais de equilíbrio. Como mostrado, se o gradiente de temperatura for menor que o gradiente crítico, o líquido ao redor da frente de solidificação encontra-se superresfriado. Em outras palavras, existe uma diferença entre a temperatura liquidus e a temperatura local do líquido, que caracteriza o superresfriamento constitucional¹⁶.

Figura 7 - Origem do superresfriamento constitucional na frente de solidificação.



Fonte: Adaptado de PORTER, D. A; EASTERLING, K. E. (2009)¹⁶.

Convém lembrar ainda que a presença no líquido de um superresfriamento constitucional, além de proporcionar uma região superresfriada logo à frente da região de interface, o que pode permitir nucleação mais facilmente, também proporciona a restrição ao crescimento livre da frente de solidificação.

3.2. REFINAMENTO DE GRÃO

Neste item são elucidados os conceitos referentes às práticas de refinamento de grão que envolvem a inoculação, e posteriormente será tratado especificamente sobre a inoculação de ligas de alumínio.

3.2.1. Conceitos

A obtenção de uma estrutura de grãos fina e equiaxial é comumente desejada, de modo a proporcionar a melhora de algumas propriedades do material. Quanto menor é o tamanho de grão, maior a área de contornos, mudando a distribuição das impurezas nos mesmos, bem como melhor efeito de impedimento do movimento de discordâncias. Algumas possíveis vantagens da diminuição do tamanho de grão são listadas a seguir:

- Aumento da resistência mecânica, e em alguns casos ductilidade e tenacidade;
- Maior tensão de escoamento (Relação de Hall Petch);
- Melhora da aparência superficial;
- Minimização da contração, fissura à quente e distribuição mais homogênea porosidade causada pelo hidrogênio no caso de ligas de alumínio;
- Aumento da resistência à corrosão nos contornos de grão;
- Aumento da resistência à fadiga (inclusive fadiga térmica);
- Tamanho de poros menores^{1,21}.

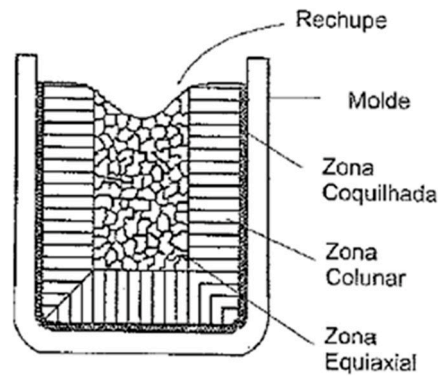
Em escala industrial, o modo de se refinar a microestrutura dos metais fabricados por fundição é através da mudança da composição química do fundido. Esta mudança é proporcionada pela adição de partículas inoculantes ao banho, onde geralmente se utiliza uma “liga mãe” que seja compatível com o metal fundido, dissolvendo no mesmo e liberando milhões de partículas que podem agir como substratos para a nucleação heterogênea. Como exemplo, algumas ligas mãe utilizadas para a inoculação de alumínio e suas ligas, possuem em sua composição átomos de titânio, que segregam para a frente de solidificação, promovendo superresfriamento constitucional. Sendo assim, a nucleação ao redor de partículas de TiB_2 é facilitada, refinando-se os grãos de maneira efetiva. Além disso, o líquido superresfriado limita o crescimento de estruturas colunares e dendríticas¹⁸.

3.2.2. Transição colunar-equiaxial

A maioria dos metais puros solidifica com estrutura de grãos colunar, e por esse motivo são adicionados inoculantes de modo a modificar a química do fundido, gerando superresfriamento constitucional, e conseqüentemente impedindo o crescimento livre dos grãos²².

A transição de uma estrutura de grãos colunares para grãos equiaxiais é o papel fundamental do refinamento de grão²³. Esta transição ocorre de grãos colunares em regiões mais externas para grãos equiaxiais na região central do fundido, a qual solidifica por último². A Figura 8 ilustra este tipo de estrutura.

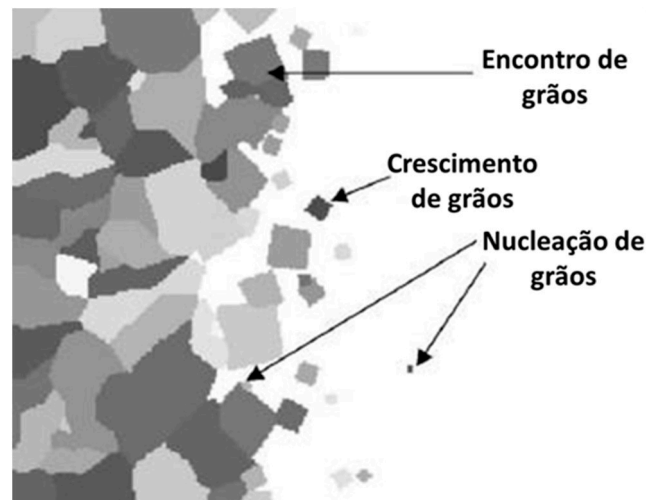
Figura 8 - Representação esquemática das zonas estruturais do fundido



Fonte: GARCIA, A. (2001)¹⁷.

O crescimento de grãos equiaxiais em detrimento dos grãos colunares é geralmente desejada, e ocorre por meio da nucleação dos mesmos perto da frente de solidificação, bloqueando o crescimento de grãos com estrutura colunar. A Figura 9 mostra uma simulação do desenvolvimento da microestrutura na solidificação, no que concerne à determinação da estrutura final de grãos.

Figura 9 - Simulação do desenvolvimento da microestrutura ilustrando a nucleação e crescimento dos grãos na zona superresfriada próximo à frente de solidificação.



Fonte: QUESTED, T. E. (2005)².

Os grãos são nucleados, crescem e se chocam, de modo a formar a estrutura de grãos final. Como a nucleação do grão ocorre em torno de apenas uma partícula inoculante, as outras partículas na vizinhança ou serão englobadas através

do crescimento do grão, ou empurradas pela frente de solidificação, de modo a não poder agir como nucleantes de novos grãos. Sendo assim, o “*impingement*” entre as frentes de crescimento dos grãos com partículas inoculantes, reduz a eficiência do refinamento de grão².

No trabalho de Hunt²², onde é apresentada uma análise do crescimento de grãos equiaxiais na frente de solidificação colunar, é demonstrado que o crescimento dos grãos equiaxiais na solidificação em baixas velocidades depende da eficiência do inoculante, ao passo que em velocidades mais altas o número de sítios de nucleação é o fator determinante.

3.2.3. Inoculantes

Para fins de refinamento de grão a partir da inoculação do metal fundido, os compostos inoculantes devem possuir determinadas características que lhes confere eficácia no processo. São elas:

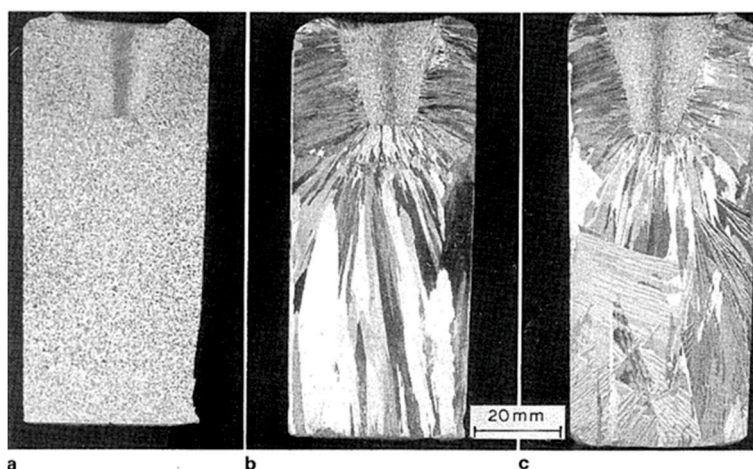
- Elevada molhabilidade na fase líquida: a afinidade, seja ela física ou química, entre o substrato e o fundido deve ser regida pela expressão: $\gamma_{lv} > \gamma_{l\alpha} + \gamma_{\alpha}$. Onde, γ_{α} é a energia interfacial entre o vapor e o substrato, $\gamma_{l\alpha}$ entre o líquido e o substrato e γ_{lv} entre o líquido e o vapor. Se esta condição não for atendida, ou seja, a reatividade entre o substrato e o líquido for muito alta, ocorre o efeito de envenenamento, onde partículas que possuem densidade diferente da do líquido, tendem a reagir com o mesmo, ou se concentrar através de sedimentação causada por ação gravitacional, ou ainda dissolver no líquido. Estes fenômenos fazem com que as partículas inoculantes possam perder parte de sua efetividade, ou proporcionar um refinamento de grão não-homogêneo na estrutura do fundido.
- Pequeno ângulo de contato θ : como mencionado anteriormente, para que o efeito inoculante seja significativo, a interação entre as energias interfaciais deve ser: $\gamma_{l\alpha} > \gamma_{\alpha}$. De modo que, a formação de um núcleo sólido diminui a energia interfacial total entre o núcleo e o substrato. Em outras palavras, um ângulo de contato pequeno proporciona uma molhabilidade melhor, e conseqüentemente se requer uma menor energia de ativação para a formação do núcleo sólido.
- Compatibilidade do reticulado: para que a inoculação seja efetiva, os parâmetros de rede dos planos interfaciais do substrato e da fase sólida não devem

diferir mais que 1%, pois dessa forma se aumentará a energia necessária para que ocorra a nucleação devido a tensões de acomodação desenvolvidas entre o sólido e o substrato¹⁸.

3.2.4. Inoculação de ligas de alumínio

As ligas de alumínio são largamente produzidas por vários processos de solidificação. Sendo assim, o refinamento de grão dessas ligas tem um papel importante na sua produção. Quando se trata de ligas de alumínio fundidas existem três estruturas de grãos típicas: colunar, “colunar maclada” (ocorre menos frequentemente), e equiaxial^{23,24}, como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Estrutura de grãos de uma liga Al-2,5Mg fundida. (a) Estrutura de grãos fina e equiaxial através de adição de inoculante; (b) Grãos colunares sem adição de inoculante e (c) Grãos colunares maclados sem adição de inoculante.



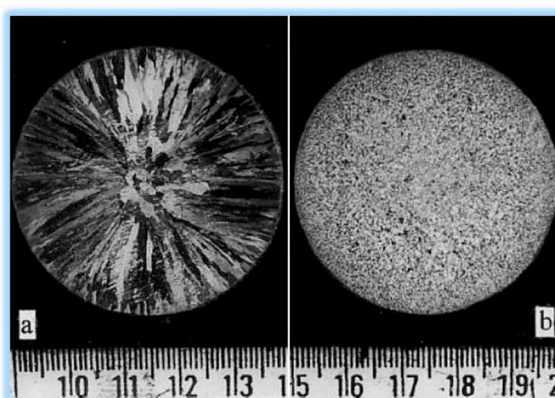
Fonte: MCCARTNEY, D. G. (1989)²³.

Como mencionado anteriormente, o refinamento de grão consiste na eliminação de grãos colunares, e formação de uma estrutura de grãos equiaxiais, e é realizado por meio da adição de inoculantes ao banho de alumínio fundido²³.

Os inoculantes utilizados industrialmente em alumínio e suas ligas consistem de ligas-mãe, principalmente do sistema Al-Ti e Al-Ti-B^{23,24}, sendo que predominam as do sistema Al-Ti-B²⁵. A principal composição empregada é

Al-5Ti-1B^{5,7,23,26,27}, por ser a mais eficiente entre as composições pesquisadas²⁶ sendo que a composição Al-5Ti-0,25C pertencente ao sistema Al-Ti-C também é bastante utilizada²⁸. A Figura 11 mostra a diferença de tamanho de grãos do alumínio comercialmente puro sem adição de inoculantes, e com adição de 0,01% de Ti através de uma liga-mãe Al-5Ti-B.

Figura 11 - Macrografia da estrutura de grãos de alumínio comercialmente puro. (a) Sem adição de inoculante e (b) com adição de inoculante.



Fonte: Murty, B. S. (2002)⁴.

No entanto, existem alguns problemas em relação ao uso do sistema Al-Ti-B como inoculante, tais como tendência à aglomeração e “envenenamento”. A segunda situação se apresenta quando determinados tipos de soluto (por exemplo o zircônio) estão presentes no banho, de modo a degradar o efeito de refinamento. Neste caso, uma alternativa utilizada é o uso de ligas-mãe do sistema Al-Ti-C, onde as partículas de TiC agem como nucleantes. Apesar de não apresentarem o problema de envenenamento, necessita-se de mais tempo para que se dissolvam no banho⁶.

Os mecanismos pelos quais os referidos compostos servem como refinadores de grão seriam, em princípio, bastante simples. Por meio da criação de grande número de sítios de nucleação pela introdução de agentes nucleantes efetivos, e pelas condições de superresfriamento térmico e constitucional, e fluxo de calor, necessárias para que nesses sítios se formem núcleos sólidos e estes se mantenham estáveis²³. Colocado de outra forma, a efetividade do refinamento de grão é função da quantidade de inoculante, da quantidade de soluto e da taxa de resfriamento do fundido²⁹. No entanto, é necessário o entendimento das possíveis reações que ocorrem entre os elementos depois de entrarem em contato com o

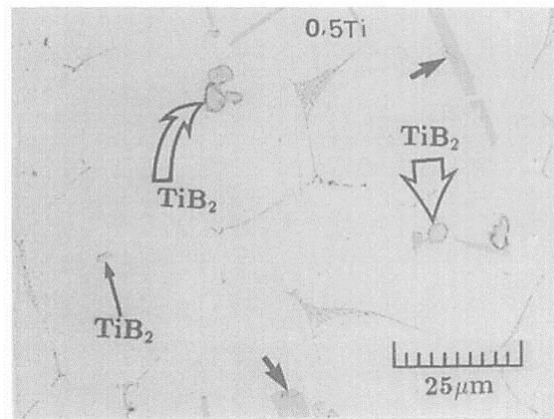
fundido, quais compostos são efetivamente nucleantes, e quais elementos que agem como segregantes, promovendo superresfriamento constitucional, e restringindo o crescimento de grão. Levando em conta o exposto acima, os próximos tópicos se propõem a explicar as principais teorias no que concerne primeiramente ao evento de nucleação, chamada “paradigma do nucleante”, e posteriormente ao efeito dos elementos de soluto, chamada de “paradigma do soluto”.

3.2.4.1. *Paradigma do nucleante*

Para o entendimento do paradigma do nucleante, há de se abordar as duas vertentes existentes para explicá-la. A teoria dos boretos e carbeto, proposta originalmente por Cibula³⁰, considera que a nucleação ocorre nos boretos contidos na liga mãe do sistema Al-Ti-B (TiB_2 , AlB_2 e $(Ti, Al)B_2$)³, e da mesma forma no carbeto de titânio TiC , em ligas mãe do sistema Al-Ti-C, como também do sistema Al-Ti, sem a adição de carbono⁴. Neste último caso, o titânio reage com o carbono residual presente no banho, formando TiC .

Os boretos costumam ser nucleantes mais efetivos que o TiC , de modo que esta discussão será em torno da potencialidade de nucleação das partículas de AlB_2 e TiB_2 . Estes dois compostos são isomorfos, e possuem estrutura hexagonal, com parâmetros de rede variando levemente, sendo $a = 0,30311nm$ e $c = 0,32291nm$ para o TiB_2 , e $a = 0,3009nm$ e $c = 0,3262nm$ para o AlB_2 . Quando os compostos são adicionados ao banho na forma de ligas Al-Ti-B, com quantidades de titânio menor que 15% em peso, a microestrutura apresenta grãos de alumínio α , com partículas ou aglomerados de partículas de boretos em seu centro. Estes grãos possuem à sua volta ainda, dendritas ricas em titânio. Considerando os fatos expostos acima, aparentemente as partículas de boretos nucleiam a fase alumínio α ³. Em contrapartida, o trabalho de Mohanty et al.²⁴ mostra que os boretos são empurrados para os contornos dos grãos, indicando que são nucleantes fracos, pois não há refinamento de grão sem a presença de titânio dissolvido. A Figura 12 ilustra este comportamento.

Figura 12 - Partículas de TiB_2 em alumínio α na presença de titânio.



Fonte: EASTON, M.; StJOHN, D. (1999)³.

Neste caso, o TiB_2 tem um papel secundário na nucleação. Na presença de titânio dissolvido este elemento segrega para interface TiB_2 /alumínio α , ocorrendo a precipitação de uma camada fina de Al_3Ti no boreto. Desse modo, o TiB_2 sofre uma reação peritética, e nucleia o alumínio α^3 . O Al_3Ti é conhecido como um nucleante mais potente que o TiB_2 , e na microestrutura do fundido, costuma permanecer no centro dos grãos em concentrações em que ele é estável. Desse modo, a outra vertente é utilizada para explicar como o Al_3Ti age como nucleante efetivo em composições hipoperitéticas, conhecida como teoria dos diagramas de fase. Esta abordagem sugere que o refinamento ocorre à partir de uma reação peritética nas partículas de Al_3Ti , que pode ser traduzida como: $TiAl_3 + L = \alpha - A1$ (solução sólida). Estas partículas, quando adicionadas na forma de Al-Ti-B, podem permanecer no líquido sem que ocorra sua dissolução até determinado tempo, sendo estas capazes de nuclear alumínio α . Como o Al_3Ti pode permanecer durante algum tempo em condições de fora do equilíbrio, podendo agir ainda como nucleante, é de extrema importância que se conheça a cinética de dissolução deste composto no banho, para composições hipoperitéticas (abaixo de 0,15% de titânio). Nessas composições, o refinamento de grão tende a perder sua efetividade para tempos longos de permanência no líquido, através da dissolução do Al_3Ti . Esse processo de perda de efetividade do nucleante é conhecida como "fadiga térmica", e depende da temperatura de permanência no líquido e do tamanho de partícula do Al_3Ti . Sendo assim, a teoria do diagrama de fases não é suficiente para explicar o refinamento de grão em concentrações de titânio hipoperitéticas,

visto que as partículas de Al_3Ti permanecem como sítios de nucleação apenas por períodos muito curtos³.

3.2.4.2. *Paradigma do soluto*

Como o paradigma do nucleante não é consistente o suficiente para explicar o refinamento de grão de ligas de alumínio, foi desenvolvida a teoria de que tanto a adição de nucleantes, como a quantidade de elementos segregantes (quantificada pelo fator de restrição ao crescimento) desempenham um papel importante no refinamento. Em outras palavras, no paradigma do soluto, não só a nucleação é importante, mas também o efeito das partículas de soluto situadas frente à interface sólido/líquido, responsáveis pelo superresfriamento constitucional e que afetam o crescimento das dendritas³.

Esta teoria foi proposta por Johnson, M. et al.³¹. Em seu trabalho, os pesquisadores concluíram que o TiB_2 é o nucleante mais habitual de alumínio - α . Porém, torna-se necessário que haja elementos de soluto, tais como titânio e silício para que o refinamento seja efetivo. Estes elementos tendem a segregar para a frente sólido-líquido, levando a uma região superresfriada, o que facilita a nucleação, e restringe o crescimento das dendritas. O TiB_2 e o alumínio- α possuem uma diferença de estrutura de apenas 4,3% para os planos e direções $(111)_{\text{Al}}|(001)_{\text{TiB}_2}$, $[110]_{\text{Al}}|[110]_{\text{TiB}_2}$. Isto indica que apesar de não ser tão bom nucleante quanto o Al_3Ti , ainda é um nucleante efetivo. Para tanto, é necessário que haja titânio em excesso na liga para que ocorra um bom refinamento³.

O poder de segregação dos elementos pode ser estimado através do fator de restrição ao crescimento (FRC). Este parâmetro é a medida do efeito de restrição ao crescimento da interface sólido líquido dos novos grãos nucleados, causado pelos elementos de soluto³². O FRC pode ser definido como:

$$Q = m(k - 1)C_0 \quad \text{equação 11}$$

Onde:

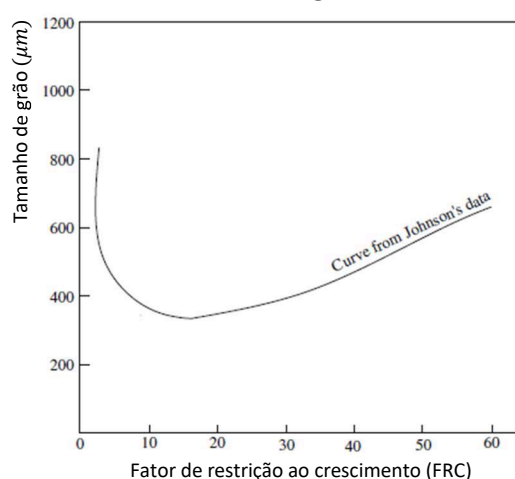
m = inclinação da linha *liquidus*;

C_0 = quantidade de soluto no líquido;

k = Coeficiente de partição entre o sólido e o líquido;

É importante ressaltar que o tamanho de grão diminui com o aumento do fator de restrição ao crescimento. Este comportamento é ilustrado na Figura 13. Nota-se que o tamanho de grão cai rapidamente, até um ponto onde a adição de mais soluto não faz efeito. Posteriormente, à partir de um valor de FRC 20 o tamanho de grão começa a aumentar.

Figura 13 - Curva obtida através da plotagem de tamanho de grão em função do FRC.



Fonte: Adaptado de CHANDRASHEKAR, T.; MURALIDHARA, M. K. (1999)³².

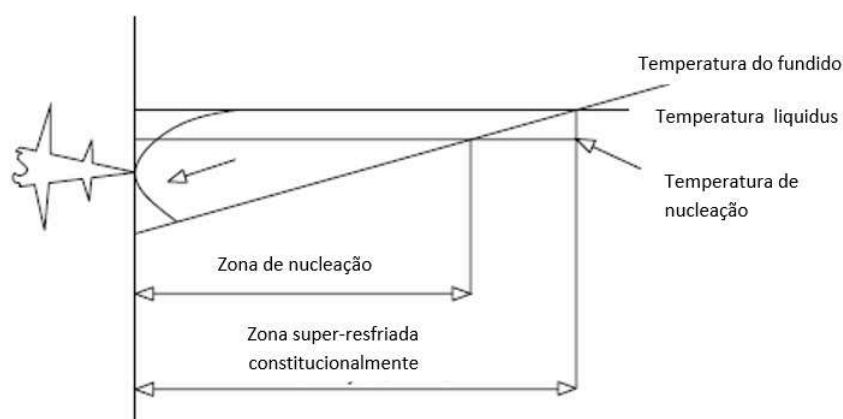
Os diferentes elementos segregantes devem ser adicionados ao banho de alumínio em quantidades específicas para que desempenhem um refinamento de grão eficiente. Como exemplo, a quantidade de silício que proporciona refinamento ótimo é em torno 3% em peso, ao passo que a concentração de titânio é em torno de 0,1%. Os GRFs calculados para estas quantidades são de 17,7 para o silício e 24,5 para o titânio^{3,32}.

O mecanismo pelo qual o superresfriamento constitucional restringe o crescimento dos grãos é descrito a seguir. Quando solutos são adicionados ao metal líquido, os cristais em crescimento rejeitam os mesmos, desenvolvendo uma camada rica em soluto sobre as superfícies destes cristais. Dentro da referida camada, quando é alcançado um determinado valor de superresfriamento, ocorre a nucleação de novos cristais nas partículas presentes. Estes novos grãos dentro da camada superresfriada começam a crescer, e promovem nucleação à

sua frente. Por conseguinte, este mecanismo cíclico produz uma onda de grãos equiaxiais avançando em direção ao centro do fundido³³.

A Figura 14 apresenta um diagrama mostrando a zona submetida ao superresfriamento constitucional em frente a uma dendrita em crescimento. Quando o fator de restrição ao crescimento de determinado soluto é alto, a zona superresfriada é larga. Se existe um número de partículas suficiente, elas nuclearão o alumínio α dentro da região superresfriada. Como mencionado acima, este processo se repete continuamente e leva a um refinamento de grão efetivo.

Figura 14 - Zona resfriada por efeitos constitucionais frente à uma dendrita em crescimento.



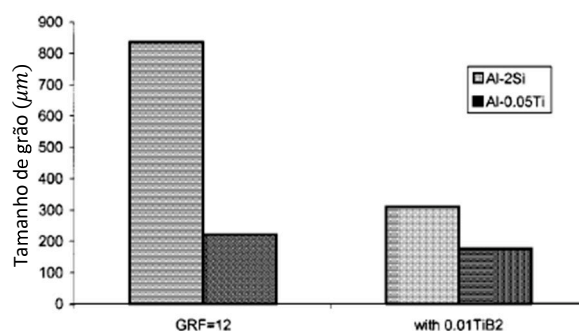
Fonte: CHANDRASHEKAR, T.; MURALIDHARA, M. K. (1999)³².

No paradigma do nucleante exposto anteriormente, o titânio em excesso promoveria a formação de uma camada de Al_3Ti na superfície das partículas de TiB_2 , de modo a melhorar o efeito nucleante das mesmas. Na segunda parte do trabalho de Easton e StJohn³³ o paradigma do soluto é confirmado, indicando que o TiB_2 é um bom nucleante para o alumínio α , sem a necessidade de uma camada de Al_3Ti formada nessas partículas para aumentar o efeito nucleante. Da mesma forma, confirma-se a necessidade de elementos de soluto no banho, que causem o superresfriamento constitucional indispensável para a restrição do crescimento dos grãos.

Para a dada confirmação comparou-se o sistema Al-Ti com o sistema Al-Si, com um mesmo fator de restrição ao crescimento no valor 12 (Al-0,05Ti com Al-2Si),

sem e com adição de 0,01% em peso de TiB_2 . Como ilustra a Figura 15, o tamanho de grão diminui com a adição de partículas de TiB_2 em ambos os casos, embora de maneira mais significativa no caso do Al-2Si, confirmando a teoria de que o TiB_2 é um nucleante efetivo. Adicionalmente, para o Al-2Si com partículas de TiB_2 , é maior a temperatura em que ocorre a nucleação, que é um fenômeno esperado quando se adicionam partículas inoculantes.

Figura 15 - Comparação dos tamanhos de grãos para os sistemas Al-2Si e Al-0,05Ti e com adição de 0,01% de partículas de TiB_2 .



Fonte: EASTON, M.; StJOHN, D. (1999)³³.

O fator de restrição ao crescimento (FRC) também pode prever o tamanho final de grão de uma determinada liga, de maneira que para um determinado valor de FRC o tamanho de grão será o mesmo, não importando o tipo de soluto adicionado. No entanto, a densidade de partículas nucleantes é um fator importante no refinamento. Considerando o caso mencionado acima, o tamanho de grão sem adição de inoculantes para o Al-0,05Ti é muito menor que para o Al-2Si, apesar de possuírem o mesmo GRF. Isto se deve à presença de pequena quantidade de TiC na liga-mãe Al-6Ti utilizada, uma vez que o TiC é conhecido como um nucleante efetivo de grãos de alumínio. Convém lembrar ainda que o carbono está sempre presente no fundido, corroborando com o fato de que a adição de titânio resulta em refinamento de grão.

A adição de 0,01% de partículas de TiB_2 nos dois sistemas, Al-0,05Ti e Al-2Si aumentam a densidade de grãos equiaxiais aproximadamente da mesma quantidade. Isto indica que não há necessidade de formação de uma camada de Al_3Ti na superfície das partículas de TiB_2 para que se aumente seu efeito nucleante de modo significativo. E finalmente, como a quantidade de novos grãos para os

dois sistemas Al-Ti e Al-Si é o mesmo quando da adição de quantidades iguais de TiB_2 , demonstra-se que o efeito constitucional é equivalente e influi de maneira consistente no refinamento³³.

3.3. COLAGEM DE BARBOTINA EM METAIS

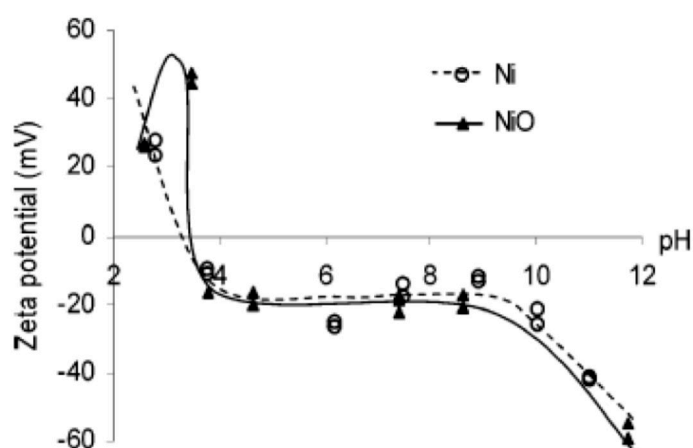
A colagem de barbotina é uma técnica de processamento coloidal largamente utilizada na produção de materiais cerâmicos, devido ao seu baixo custo e facilidade de manuseio. O processo consiste na obtenção de uma suspensão de partículas sólidas em meio aquoso, que posteriormente é vazada em um molde poroso (geralmente fabricado em gesso). A parte líquida é então absorvida pelo molde, formando a peça a verde por meio da aproximação das partículas sólidas que se encontravam em suspensão³⁴.

O processamento coloidal em meio aquoso consiste na obtenção de uma suspensão estável de partículas sólidas em água, para posterior consolidação através de processos como colagem de barbotina, colagem em fita, imersão, réplica, injeção em baixa pressão, extrusão e calandragem. A suspensão é considerada estável quando se encontra em um estado de ausência de eventos de aglomeração e sedimentação das partículas, que se mantém até o final do processamento. É importante ressaltar que são necessárias à suspensão características reológicas favoráveis, ou seja, que possuam fluidez adequada ao processamento a que será submetido³⁵⁻³⁷.

O processo coloidal é comumente utilizado em sua maioria na confecção de materiais cerâmicos, sendo considerada uma técnica de baixo custo e alta eficiência no que concerne à moldagem desta classe de materiais, além de proporcionar melhor homogeneização e dispersão entre as fases presentes no material. Entretanto, existe uma certa dificuldade em se obter suspensões metálicas estáveis devido ao fato de que os metais possuem alta densidade, o que torna propensa a sua sedimentação³⁸. Além disso, as partículas metálicas possuem uma facilidade muito grande em formar óxidos quando entram em contato com o meio aquoso³⁹. No entanto, a diferença de densidades possibilita a produção

de compósitos metal-cerâmica. A idéia conceitual em se processar pós metálicos em meio aquoso foi baseada no trabalho de Hernández, N. et. al.⁴⁰, onde se evidencia a semelhança do comportamento do pó metálico de Ni e do seu óxido NiO em meio aquoso, como mostrado na Figura 16. O potencial Zeta é medido em função do pH do meio aquoso para os dois materiais, e o que se pode notar é que as curvas apresentam resultados bem parecidos, evidenciando a viabilidade em se obter suspensões estáveis de pós metálicos em meio aquoso partindo do princípio de que na superfície ambos os materiais são óxidos.

Figura 16 - Comparativo entre curvas de potencial Zeta x pH para suspensões aquosas de Ni e NiO.

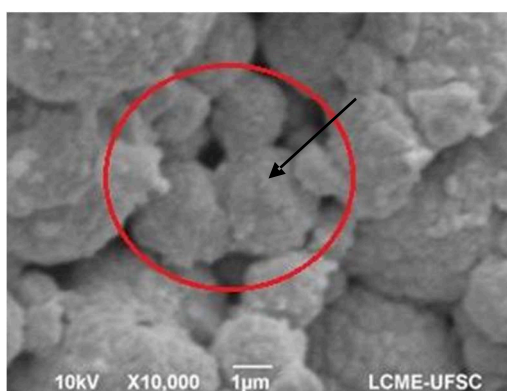


Fonte: Hernández, N. et. al.⁴⁰

No trabalho de Sanchez-Herencia et al³⁸, propôs-se pela primeira vez a utilização do processo coloidal em meio aquoso de partículas metálicas. Foram obtidos de maneira satisfatória compactados de níquel pelo processo “gel casting” à partir de suspensões aquosas com 77% em peso de níquel e apenas 0,5% em peso de agente gelificante. Posteriormente, muitos outros trabalhos foram realizados utilizando-se o processo coloidal como rota de processamento para materiais à base de níquel. Dentre eles, pode-se citar a produção de níquel sinterizado⁴¹, filmes de Ni/SiO₂⁴², revestimentos de nanocompósitos níquel-sílica⁴³, revestimentos de Ni-W-P com adição de nanopartículas de SiO₂ e CeO₂⁴⁴, filmes de Ni-YSZ⁴⁵, além de revestimentos de nano-compósitos de Ni-ZrO₂⁴⁶.

Em um trabalho de Vieira Jr. et al.¹³, realizou-se um estudo reológico no intuito de se estabilizar suspensões aquosas de cobre. Obteve-se uma suspensão estável com 58% em volume de partículas de cobre (92,3% em peso). Posteriormente, através do processo de colagem de barbotina, obteve-se um compactado denso. Em tese do mesmo autor¹⁴, foi possível a obtenção das mesmas suspensões estáveis de cobre em meio aquoso, com a adição de até 3% em volume de nanopartículas de ZrO₂, gerando compactados densos obtidos por posterior processamento por colagem de barbotina. A microestrutura do compactado é ilustrada na Figura 17, com ênfase para as nanopartículas de ZrO₂ encapando a superfície do pó de cobre.

Figura 17 - Compactado obtido por colagem de barbotina. Material: Al-3%ZrO₂.



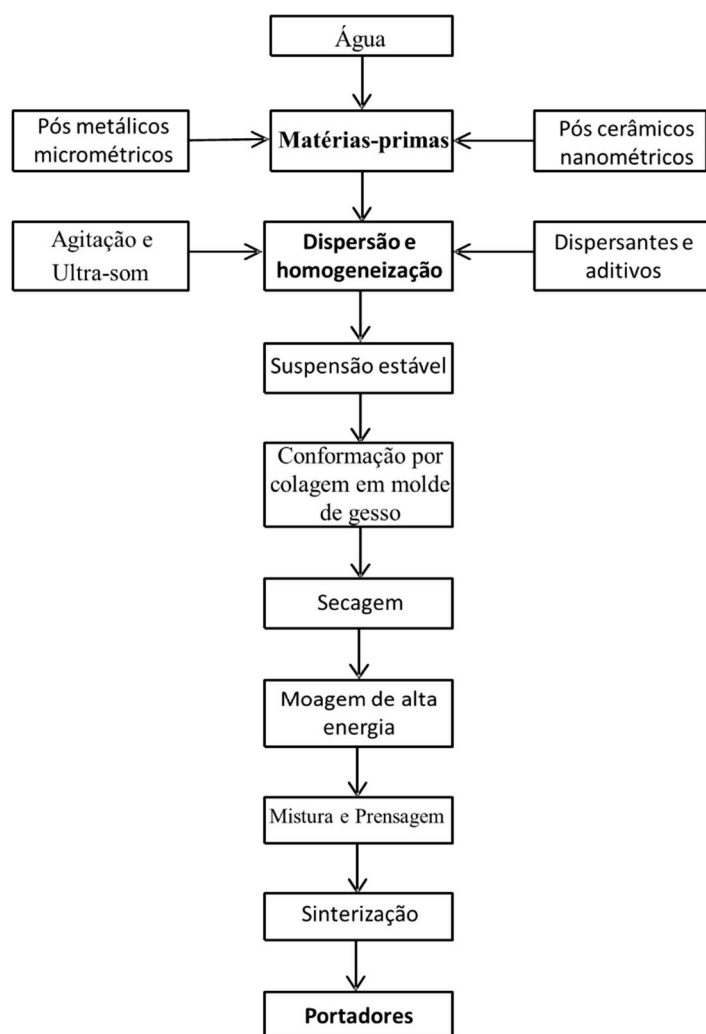
Fonte: VIEIRA JR, L. E. (2014)¹⁴.

No presente trabalho foi utilizado o mesmo procedimento para obtenção da suspensão estável de cobre com nanopartículas cerâmicas em meio aquoso, bem como dos compactados processados por colagem de barbotina. O objetivo é justamente o recobrimento das partículas de cobre pelas nanopartículas de ZrO₂, como observado na Figura 17. A finalidade deste processo é a fragmentação destes aglomerados de partículas que envolvem o cobre. Primeiramente com o auxílio da moagem de alta energia, e posteriormente após a introdução da pastilha final sinterizada no banho de alumínio fundido, como inoculante. Deste modo, visa-se a obtenção de um refinamento mais efetivo da microestrutura.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para a confecção dos produtos inoculantes, bem como os métodos de adição dos mesmos no fundido, e os métodos de caracterização utilizados tanto nos portadores de nanopartículas quanto no produto final. A Figura 18 mostra o fluxograma das principais etapas a serem desenvolvidas na confecção dos portadores de nanopartículas.

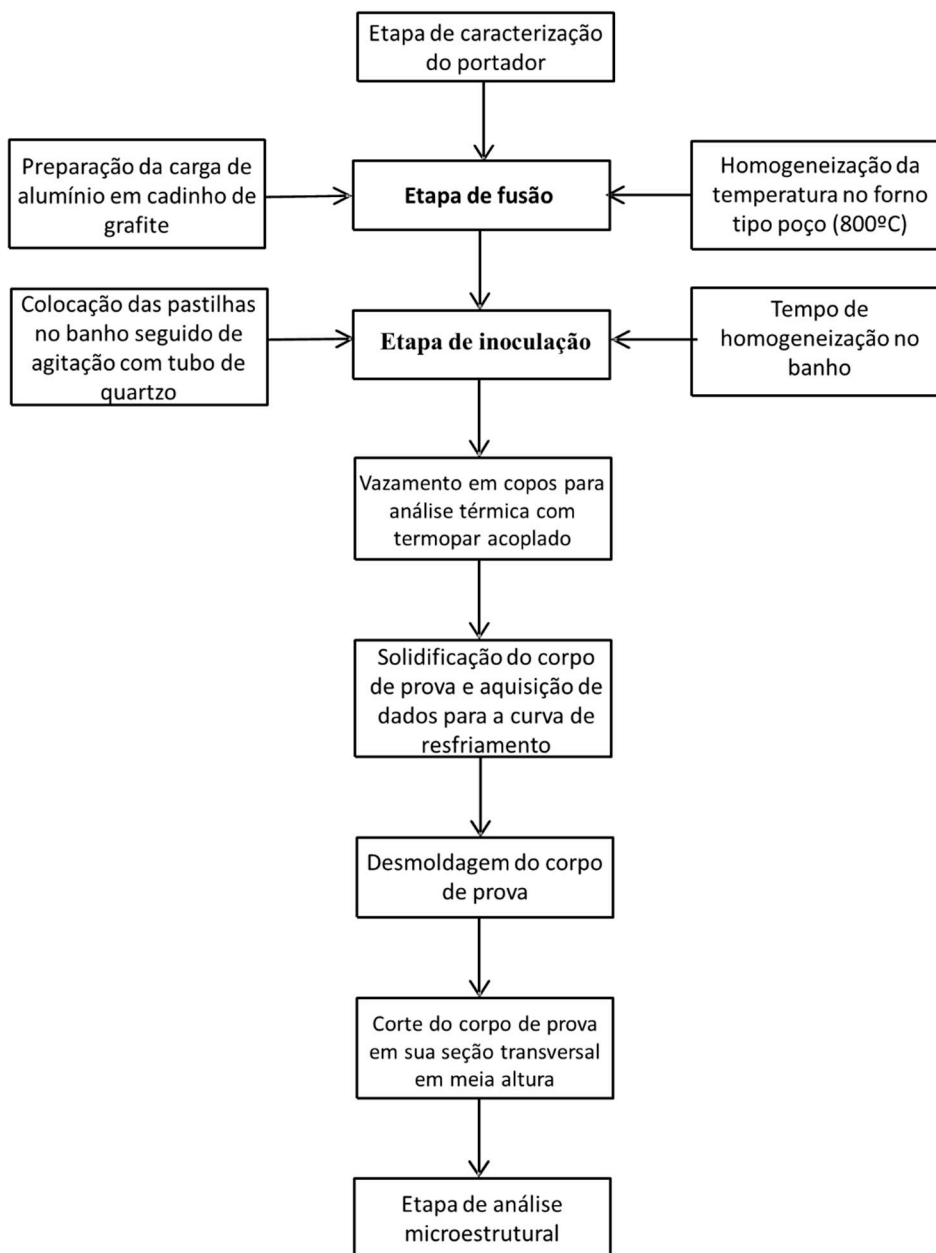
Figura 18 - Fluxograma do processo de produção dos portadores de nanopartículas cerâmicas.



Fonte: O autor

A Figura 19 mostra o fluxograma do processo de adição dos portadores de nanopartículas ao banho de alumínio fundido, para fins de inoculação, bem como as caracterizações que serão realizadas tanto nos portadores quanto no produto final.

Figura 19 - Fluxograma do processo de inoculação e análises microestruturais.



Fonte: O autor.

4.1 MATERIAIS

Os pós utilizados na produção dos portadores de nanopartículas são de alumínio 101 produzido pela Alcoa-Brasil e cobre (602 ACu powder USA), com tamanho médio de partícula de $4,5\mu\text{m}$, uma área de superfície específica de $0,3\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e uma densidade de $8,7\text{g}/\text{cm}^3$. As especificações do pó de alumínio fornecidas pelo fabricante, são apresentados na Tabela 1.

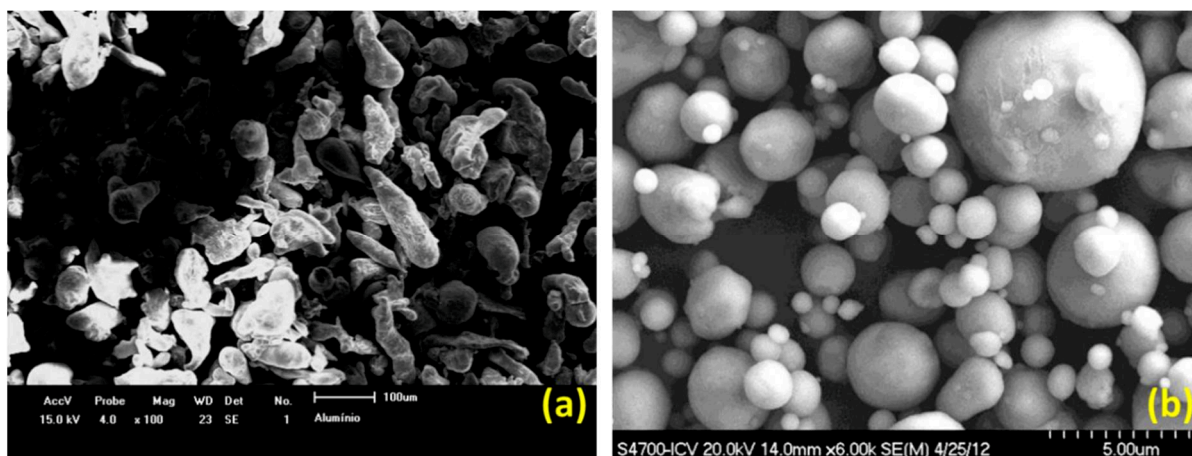
Tabela 1 – Especificações do pó de alumínio.

Análise Granulométrica			Análise Química		
			Elementos químicos	Típico	Máximo
+100mesh	+200 mesh	-325 mesh	Al	99,7	-
			Fe	0,15	0,25
Máx 0,2	10-25	75-90	Si	0,07	0,15
			Outros	-	0,15

Fonte: O autor.

Também foram utilizadas suspensões com partículas de SiO_2 Levasil (H.C. Starck, Alemanha), com área específica de $200\text{ m}^2/\text{g}$, 40% em massa de SiO_2 e tamanho médio de partículas de 15 nm; suspensão de Al_2O_3 (W 630X, Degussa-Evonik, Alemanha), com área específica de $100\text{ m}^2/\text{g}$, 10% em volume de Al_2O_3 e tamanho médio de partículas de 10-15 nm; suspensão de TiO_2 (DP-0001-HP IoLiTec Nanomaterials, Alemanha) com tamanho médio de partícula de 30-50 nm e 40% em volume de TiO_2 , e ZrO_2 não dopada com ítria com concentração de sólidos de 5.5%vol. ou 25% em massa e área específica de $90\text{m}^2/\text{g}$ e tamanho médio de partícula de 13nm (MELOx Nanosize, Mel Chemicals). A matéria prima utilizada para a fusão é o alumínio P1020 com 99,7% de alumínio, 0,1% de silício, 0,2% de ferro máx., produzido pela Companhia Brasileira de Alumínio (CBA). Os portadores de nanopartículas utilizados neste trabalho são classificados em quatro sistemas diferentes: 1: Al-Cu-ZrO₂, 2: Al-Cu-SiO₂, 3: Al-Cu-TiO₂ e 4: Al-Cu-Al₂O₃. Na Figura 19 é mostrada a imagem dos pós elementares de alumínio e cobre.

Figura 20 - Pós elementares utilizados na confecção das pastilhas inoculantes. (a) alumínio e (b) cobre¹⁴.



Fonte: O autor.

4.2 CONFECÇÃO DOS PORTADORES DE NANOPARTÍCULAS

Os portadores utilizados para fins de inoculação passaram por várias etapas de produção até chegarem à pastilha final. A seguir são apresentadas as fases deste processo.

4.2.1. Processo de conformação por colagem

O procedimento utilizado para a obtenção da suspensão, bem como o processo de colagem são análogos ao do trabalho de Vieira Jr¹⁴, onde encontram-se os métodos empregados em detalhes. Os pós de cobre recobertos com ZrO_2 foram cedidos pelo autor do trabalho supracitado. Aqui se faz uma breve descrição dos aspectos principais do procedimento de obtenção dos colados. Os pós micrométricos de cobre foram inseridos em meio líquido (água), de modo a formar uma suspensão estável com 50% em volume de sólidos. Para a estabilização foi utilizado o dispersante poliácido de amônio D-3005 (Rohm & Haas, EUA). O controle do pH das suspensões se deu utilizando solução com 25% em massa de tetrametil hidróxido de amônio (Sigma Aldrich, Alemanha). Subsequentemente a suspensão foi submetida a

cisalhamento por agitação mecânica e dispersão ultrasônica, o que confere aceleração da homogeneização, conforme trabalho publicado por Vieira Jr., L. E. et al.¹³. À suspensão estável de cobre se adicionaram as partículas nanométricas cerâmicas na quantidade de 3% em volume. Foram produzidos 3 tipos de suspensões: Cu-Al₂O₃, Cu-SiO₂ e Cu-TiO₂. Posteriormente as suspensões foram vazadas em um molde de gesso cilíndrico com diâmetro de 2 cm e altura inferior a 1 cm e esperado o tempo necessário para a secagem, e conseqüentemente a obtenção do compactado. A placa de gesso foi preparada com uma suspensão aquosa de gesso com concentração mássica de sólidos de 70%. A caracterização da suspensão foi realizada por um viscosímetro marca Thermo Fisher scientific

4.2.2. Moagem de alta energia

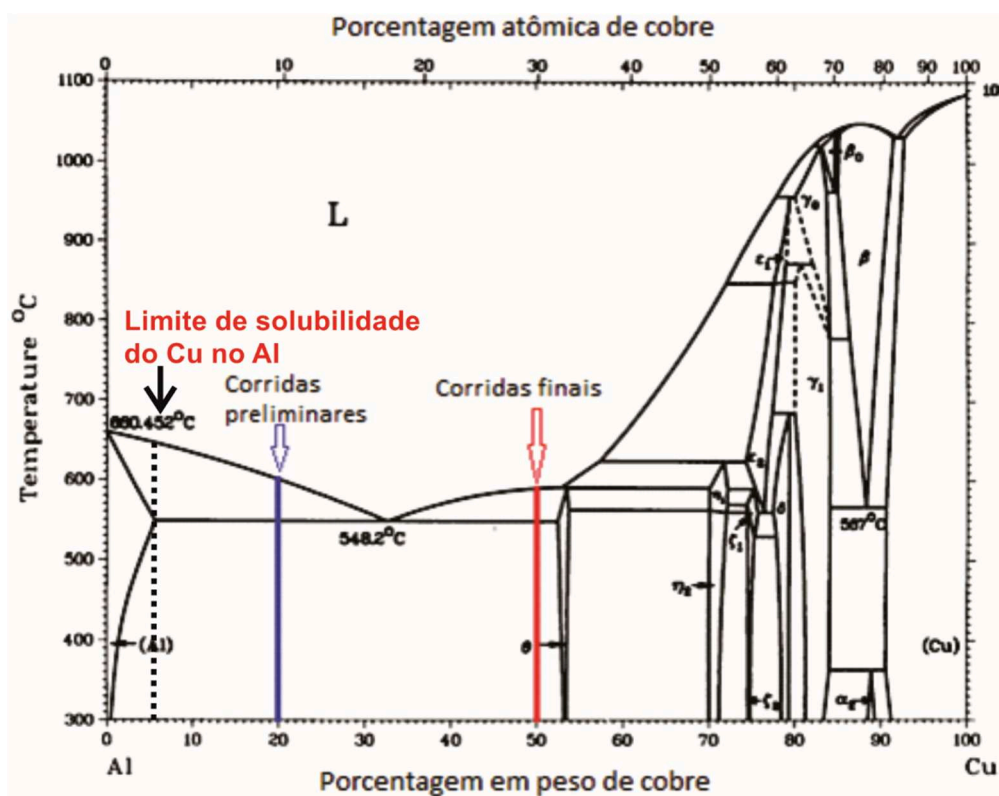
Os compactados conformados por colagem foram desaglomerados com a utilização de almofariz e pistilo, colocados na estufa por 24h à temperatura de 100°C e depois devidamente pesados, na quantidade de 5g. Posteriormente foram colocados dentro de um jarro de moagem confeccionado em aço, juntamente com as bolas de moagem. O jarro foi acoplado a um moinho de alta energia da marca SPEX, modelo 8000M Mixer Mill, deixando-se ocorrer a moagem por um período de 8h. O poder de moagem utilizado é de 7:1, sendo utilizadas 3 bolas de aço SAE 52100 de ½ polegada de diâmetro, e 9 bolas de ¼ de polegada. Ainda foi feita a adição de 1% de ácido esteárico como agente de controle de processo, evitando a soldagem das partículas de pós nos corpos de moagem e nas paredes do jarro.

A moagem de alta energia foi realizada no intuito de proporcionar uma melhor homogeneização dos componentes, além de fragmentar as “cascas” compostas pelas nanopartículas em pedaços menores, de modo a serem mais efetivos como substratos.

Em seguida, o produto da moagem foi devidamente misturado com pó de alumínio em duas proporções diferentes: para as corridas preliminares a proporção foi de 80% em peso de alumínio e 20% de cobre + nanopartículas, e para as corridas finais foram misturados 50% em peso de alumínio e 50% de cobre + nanopartículas.

Estas composições foram escolhidas por estarem dentro da faixa de composições que estão compreendidas na região do eutético Al-Cu, como é demonstrado na Figura 21. Sendo a temperatura de fusão do eutético menor que a do alumínio puro, é facilitada a dissolução da pastilha no banho. É importante ressaltar que a quantidade de cobre foi aumentada de 20 para 50% em peso devido à necessidade de se elevar a quantidade de nanopartículas no banho de alumínio, no intuito de se obter uma inoculação mais eficiente.

Figura 21 - Diagrama de fases Alumínio-Cobre.

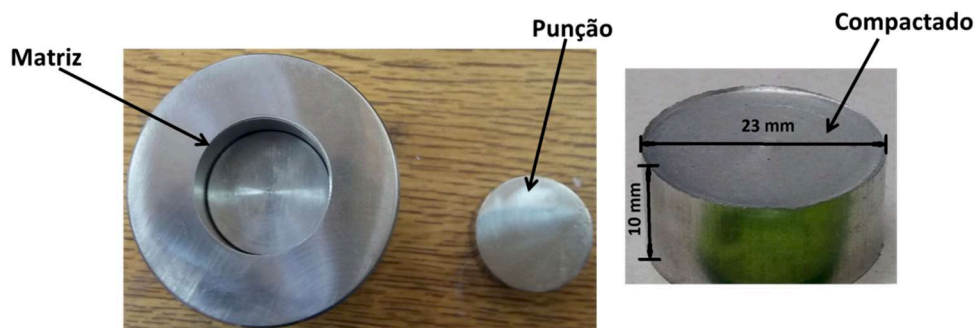


Fonte: ASM Metals Handbook. (2004)⁴⁸.

4.2.3. Compactação

Os pós moídos foram compactados na forma de pastilhas utilizando uma máquina de ensaios universal da marca SHIMADZU, modelo AUTOGRAPH AG-I 300KN, e uma matriz confeccionada em aço H13, com o punção fabricado em aço AISI D2. A tensão utilizada na compactação foi de 200 MPa, a uma taxa de compressão de 0,5°/min. Na Figura 22 são mostrados a matriz e o compactado.

Figura 22 – Matriz utilizada para a compactação das pastilhas e o compactado final.



Fonte: O autor.

4.2.4. Sinterização

A pastilhas compactadas foram sinterizadas em um forno tubular da marca Carbolite, modelo CTF 12/75/700 à uma temperatura de 580°C por um período de 30 minutos. A sinterização foi executada em uma atmosfera controlada composta de argônio grau 4,8⁴⁹, de modo a minimizar os efeitos de oxidação da pastilha, causada pelo contato com o oxigênio do ar em alta temperatura. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min.

4.3 FUSÃO E INOCULAÇÃO

4.3.1. Fusão

A carga de alumínio (proveniente do lingote) devidamente pesada foi colocada em um cadinho de grafite, com carga média em torno de 300g. O cadinho foi inserido em um forno do tipo poço, que foi aquecido à uma temperatura de 800°C em atmosfera ambiente, e esperado-se o tempo até que ocorresse a fusão completa da carga. Convém ressaltar que foram realizadas cerca de 80 fusões até que o refino fosse alcançado. O número elevado de fusões se deve à dificuldade em se fundir pequenas quantidades de alumínio, o que faz com que boa parte da carga oxide, dificultando a dissolução da pastilha (que contém os inoculantes) no banho.

4.3.2. Processo de inoculação

Após a homogeneização da temperatura as pastilhas foram adicionadas ao banho de alumínio fundido. Os teores de cobre e nanopartículas referentes as corridas preliminares são apresentadas na Tabela 2. Ressalta-se que nas corridas preliminares o intuito foi testar o efeito de refinamento em alumínio comercialmente puro. Dessa forma, como mostrado na Tabela 2, os teores de cobre são inferiores aos necessários para formar as ligas da série 2xxx (ligas Al-Cu).

Tabela 2 – Teores de cobre e de nanopartículas no fundido para as corridas preliminares.

Tipo de nanopartícula	Teor de cobre (% em peso)	Teor de nanopartículas no fundido (% em peso)
Al₂O₃	0,08	0,004
ZrO₂	0,61	0,004
SiO₂	0,38	0,004
TiO₂	0,27	0,004

Fonte: O autor.

Nas corridas finais os teores de cobre foram aumentados, de modo a formar ligas Al-Cu hipoeutéticas, porém acima do limite de solubilidade do cobre no alumínio (5,6% em peso, como mostrado na Figura 21). A idéia era aumentar o poder de refino devido ao aumento do teor de nanopartículas no banho de alumínio, além da formação de ligas Al-Cu. Os teores de cobre e nanopartículas para as corridas finais são mostrados na Tabela 3. Uma amostra de referência foi produzida, com o mesmo teor de cobre da amostra inoculada com TiO₂, para testar a possibilidade de o refino ter sido causado apenas pela presença do cobre na liga.

Convém ressaltar que nas corridas finais não foram utilizados os portadores de nanopartículas contendo Al₂O₃ e ZrO₂, devido à indisponibilidade da quantidade de material (cobre + nanopartículas) necessária para realizar o experimento. Deste modo, foram escolhidos os portadores que teoricamente possuíam um maior potencial

de refino, ou seja, o que continham SiO_2 e TiO_2 . Isto se deve ao maior fator de restrição ao crescimento (FRC) apresentados pelos elementos titânio e silício.

Tabela 3 – Teores de cobre e de nanopartículas no banho para as corridas finais.

Tipo de nanopartícula	Teor de cobre (% em peso)	Teor de nanopartículas no fundido (% em peso)
SiO_2	13,88	0,1
TiO_2	22,1	0,1
S/ inoculantes	22,1	0,0

Fonte: O autor.

O banho foi agitado com a utilização de um tubo de quartzo para facilitar a dissolução das pastilhas no mesmo, e na sequência deixou-se o alumínio fundido em repouso dentro do forno por um período de 10 min (tempo de holding) para que a inoculação ocorresse. Posteriormente, o líquido foi vazado em um copo para análise térmica da Ecil Met Tec, modelo Carbontip MKV K S/REVEST. Na Figura 23 é ilustrado o esquema explanado acima. Convém ressaltar que no caso das amostras refinadas com titânia, pertencentes ao grupo das amostras finais, foram utilizados dois tempos de permanência no banho: 10 e 20 minutos, no intuito de verificar a diminuição ou aumento do efeito de refino.

A amostra utilizada para comparação em termos de refino de grão provém de um trabalho de mestrado realizado por Silva, C.⁵⁰. A escolha da mesma se deu pela semelhança no processamento dos portadores de partículas inoculantes, bem como a adição dos mesmos ao banho de alumínio. O pó de TiB_2 neste caso foi moído por 8h em moinho Spex, e misturado ao pó de alumínio na proporção Al-20% TiB_2 , e sinterizado à 600°C por um período de meia hora. O procedimento de introdução das pastilhas no banho, bem como o tempo de permanência e o processo de vazamento foram semelhantes. A porcentagem em peso de Ti no banho foi de aproximadamente 0,15%, semelhante à quantidade de nanopartículas nas corridas finais, que foi de 0,1% em peso.

Figura 23 - Esquema de fundição.



Fonte: O autor.

4.4 PREPARAÇÃO METALOGRÁFICA

Os corpos de prova obtidos por fundição, depois de desmoldados, foram cortados por meio de uma máquina de corte Cut off na sua seção transversal praticamente na meia altura do corpo, que possui dimensões em torno de 50 mm de altura e 30mm de largura, como mostra a Figura 22. A meia altura corresponde à posição da ponta do termopar.

Figura 24 - Esquemática do corpo de prova obtido por fusão.



Fonte: SILVA, C. (2013)⁵⁰.

Posteriormente foi realizado o lixamento, onde utilizou-se as lixas 120, 240, 360, 400, 600 1200 e 2000 mesh. Nas corridas preliminares, os corpos de prova foram polidos utilizando-se alumina de $1\mu\text{m}$ e em seguida sílica coloidal $0,05\mu\text{m}$. No caso das corridas finais, utilizou-se pasta diamantada de $1\mu\text{m}$ e por último sílica coloidal $0,05\mu\text{m}$. Os ataques químicos realizados foram divididos em macro ataque e micro ataque como se segue:

Macro ataque: reagente de Keller [51], 66 ml HNO_3 , 33 ml HCl e 1 ml de HF.

Micro ataque: reagente de Keller modificado [51], 2 ml HF, 3 ml HCl, 20 ml HNO_3 , 175 ml de água destilada.

Os ataques foram procedidos de modo que se obtivesse o contraste desejado, variando-se o tempo de ataque entre as amostras. Subsequentemente, os corpos de prova foram enxaguados em água corrente e álcool para a total retirada do reagente e secados com um secador de cabelo comum.

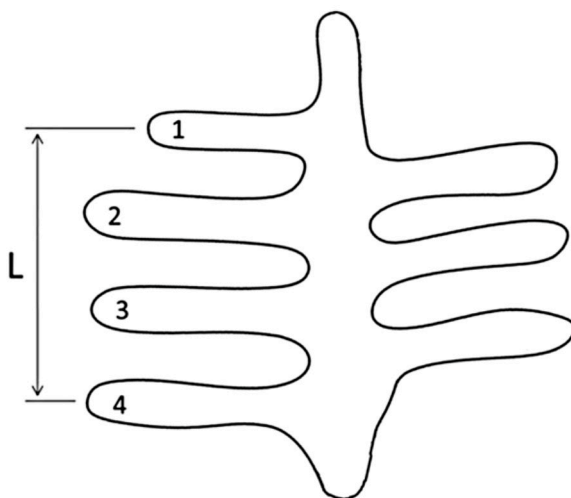
4.5 MICROSCOPIA ÓTICA

As amostras fundidas submetidas à ambos os ataques foram analisadas em microscópio ótico, marca Olympus, modelo BX51M, bem como com o auxílio de uma lupa marca Leyca Z56, visando a caracterização macro e microestrutural dos fundidos. A partir das imagens obtidas pela lupa, foi possível a realização do cálculo do tamanho de grão das amostras das corridas finais. As amostras atacadas com Keller modificado foram observadas na lupa, sendo capturadas em torno de 20 a 30 imagens de cada região, com diferentes ângulos de incidência da luz. Este procedimento foi realizado no intuito de identificar com mais acuracidade os contornos de grãos. A partir da combinação dessas imagens, os contornos de grão foram desenhados com a ajuda do programa Gimp 2. Dois métodos foram utilizados para calcular o tamanho de grão: a estereologia quantitativa automática através do programa Image Pro Plus 4.5, e o método dos interceptos de Heyn, de acordo com a norma ASTM E112-96⁵². Através das imagens obtidas pelo microscópio ótico, procederam-se os cálculos do

espaçamento interdendrítico entre braços secundários (SDAS). O método utilizado foi adaptado a partir do método dos interceptos⁵³⁻⁵⁹.

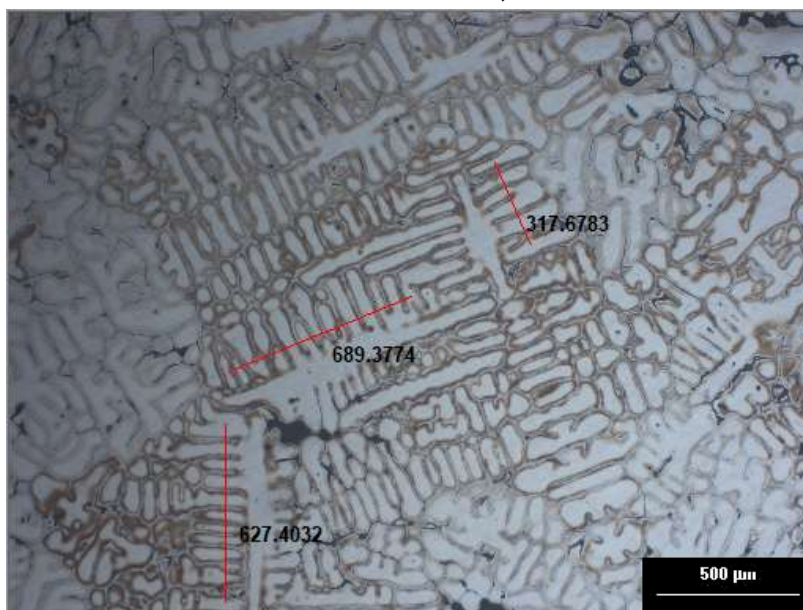
Os valores de espaçamento interdendrítico secundário foram obtidos através da medição do comprimento (L) de centro a centro do primeiro ao último braço dendrítico secundário contido no braço principal, bem como o número de braços dendríticos secundários (N) contidos em apenas um lado do braço principal. Este método é ilustrado na Figura 25 e demonstrado na Figura 26.

Figura 25 – Representação esquemática do método de medição de SDAS.



Fonte: Adaptado de VANDERSLUIJ, E. et al (2017)⁵⁴.

Figura 26 – Exemplo de medidas de espaçamento interdendrítico secundário em amostra de Al-22,1%Cu.



Fonte: O autor.

Os valores de N e L medidos são inseridos na equação 12, e o SDAS médio é calculado.

$$SDAS = \frac{L}{N-1} \quad \text{Equação (12)}$$

Foram feitas 3 medições em cada figura, sendo utilizadas 10 figuras para cada amostra, totalizando 30 medições por amostra.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

As amostras fundidas submetidas ao micro ataque foram analisadas em um microscópio eletrônico de emissão de campo (FEG) marca Tescan, modelo Mira 3, de modo a examinar a microestrutura, principalmente no que concerne à análise das fases formadas durante a solidificação. Os pós obtidos por colagem, bem como após a moagem no Spex também foram analisados por microscopia de emissão de campo, no intuito de verificar a morfologia das partículas micrométricas encobertas por partículas nanométricas. O mesmo foi realizado com as pastilhas sinterizadas.

Nas amostras das corridas finais, foi calculada a proporção de fases secundárias através de estereologia quantitativa automática, com o auxílio do programa Image Pro Plus versão 4.5.

Nos portadores de nanopartículas sinterizados, bem como nas amostras fundidas pertencentes às corridas finais, também foi realizado mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia, em equipamento acoplado ao FEG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

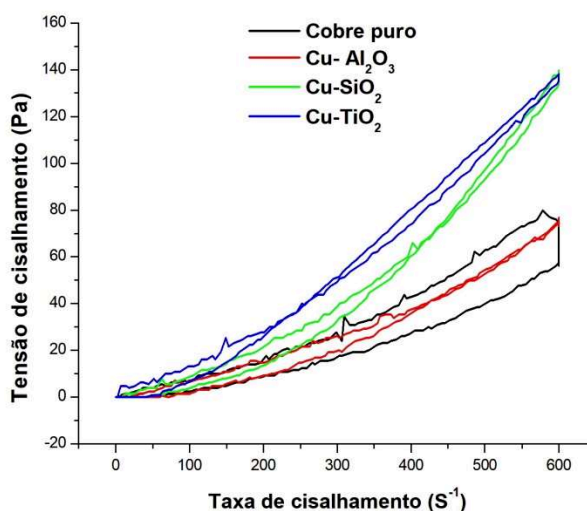
Neste capítulo estão compilados os principais dados obtidos dos experimentos realizados, começando pela caracterização dos portadores de nanopartículas, bem como a matéria prima utilizada no processo de fundição. Posteriormente são abordadas as características dos portadores de nanopartículas, bem como dos fundidos, principalmente no que concerne à caracterização macro e microestrutural.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PORTADORES DE NANOPARTÍCULAS

Nesta seção, os portadores de nanopartículas são caracterizados a partir dos pós de cobre puro, do comportamento reológico das suspensões e também dos pós de cobre revestidos com nanopartículas (já desaglomerados após a colagem), bem como os pós moídos e também as pastilhas já sinterizadas, prontas para serem inseridas no banho.

O comportamento reológico das suspensões de cobre com nanopartículas são apresentadas através das curvas de fluxo da Figura 27.

Figura 27 – Comportamento reológico das suspensões de cobre e nanopartículas.

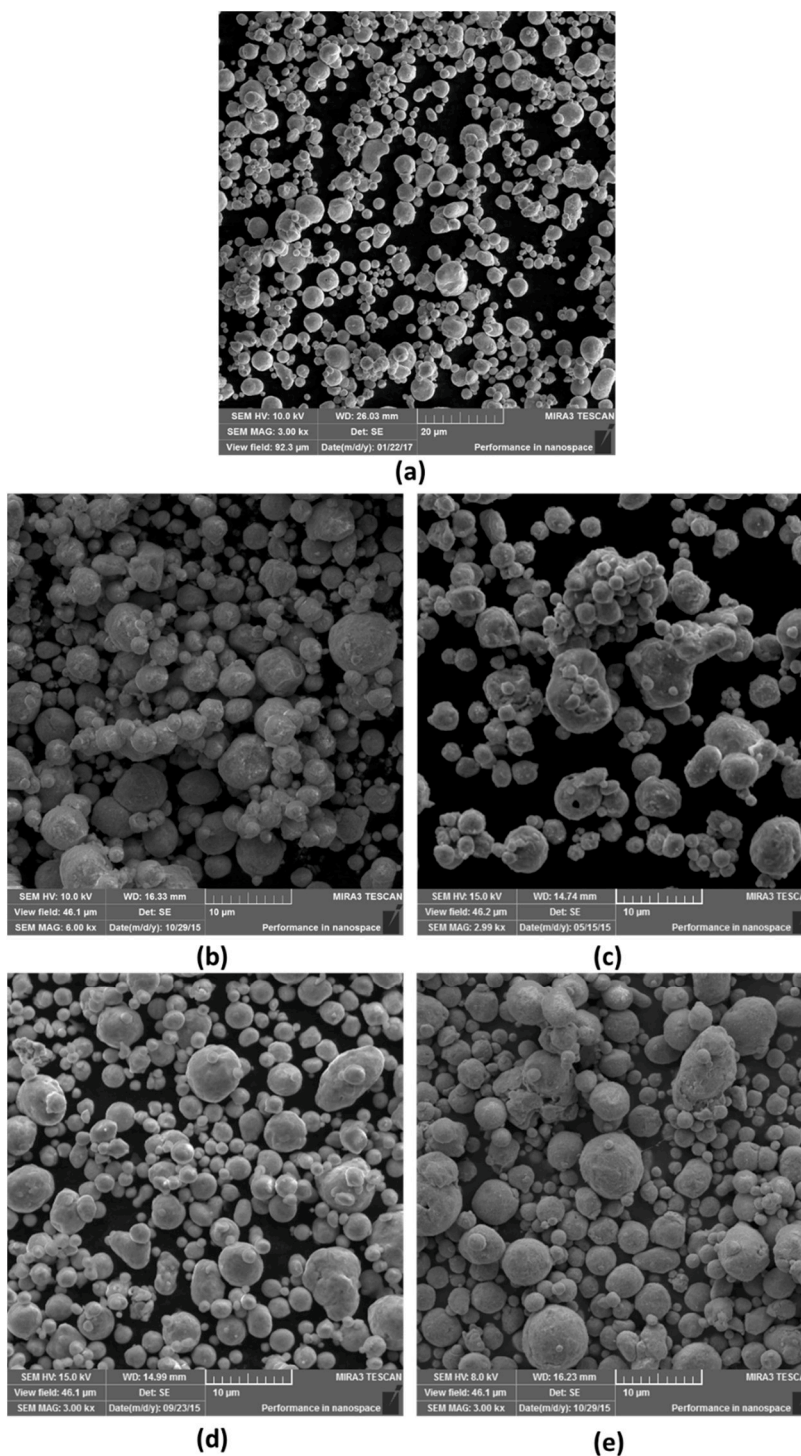


Fonte: O autor.

Observando as curvas de fluxo, nota-se primeiramente que todas possuem um comportamento reopéxico, que é mais acentuado para a suspensão de cobre sem a presença de nanopartículas. Nesse tipo de comportamento, à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento, a suspensão apresenta uma característica espessante, que se distingue por um aumento da viscosidade. Porém, se a suspensão for mantida a uma taxa de cisalhamento máxima por algum período de tempo, a viscosidade começa a diminuir, e o comportamento da suspensão se torna tixotrópico⁴⁷. Tal fenômeno aparentemente está relacionado com a alta concentração de sólidos na suspensão. Adicionalmente, este comportamento de histerese mais acentuado pode estar ligado à uma defloculação pouco eficiente. Sugere-se que o aumento da viscosidade com a adição de nanopartículas pode ser explicado pela elevada área superficial característico das mesmas, e um aumento do número de partículas por unidade de volume. Deste modo, o dispersante não é suficiente para recobrir todas as partículas, o que eleva a viscosidade. É importante ressaltar que o volume de nanopartículas se mantém inalterado em todas as suspensões. Sendo assim, a densidade dos compostos parece exercer um papel importante na variação da viscosidade. A alumina possui a maior densidade, seguida da sílica, e a menor pertencendo à titânia. Deste modo, quanto menor a densidade, maior a fração mássica necessária de nanopartículas para atingir 3% em volume. Portanto, a suspensão se torna mais concentrada, o que tende a aumentar a viscosidade.

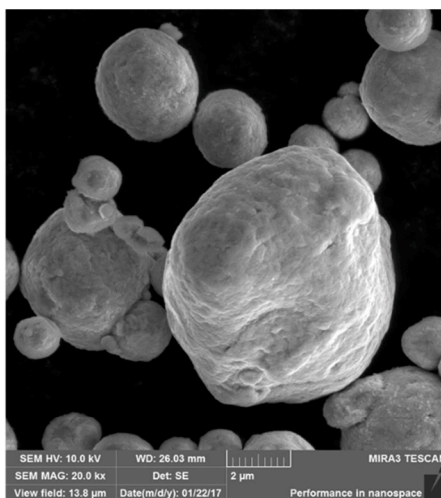
Na Figura 28 é mostrado o aspecto geral do pó de cobre puro e dos pós recobertos com nanopartículas. Nota-se que mesmo após o processo de colagem, os pós foram desaglomerados de maneira efetiva, possuindo a mesma aparência do pó de cobre puro. Já na Figura 29, com um aumento maior, pode-se observar que as partículas micrométricas de cobre estão uniformemente recobertas com as partículas cerâmicas nanométricas, resultado semelhante ao alcançado no trabalho de Vieira Jr¹⁴. Este era o aspecto esperado, já que quanto mais nanopartículas aderidas à superfície do cobre, mais potenciais substratos para nucleação de alumínio α no banho de alumínio.

Figura 28 – Aspecto geral dos pós de cobre revestidos com nanopartículas cerâmicas. (a) Cobre puro; (b) Cobre revestido com Al_2O_3 ; (c) Cobre revestido com ZrO_2 ; (d) Cobre revestido com SiO_2 ; (e) Cobre revestido com TiO_2 .

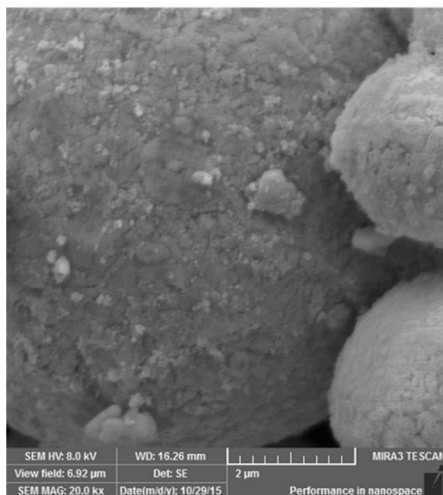


Fonte: O autor.

Figura 29 – Detalhes do revestimento do cobre com nanopartículas cerâmicas. (a) Cobre puro; (b) Cobre revestido com Al_2O_3 ; (c) Cobre revestido com ZrO_2 ; (d) Cobre revestido com SiO_2 ; (e) Cobre revestido com TiO_2 .



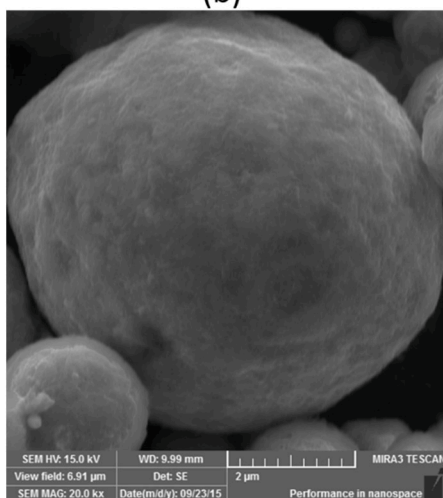
(a)



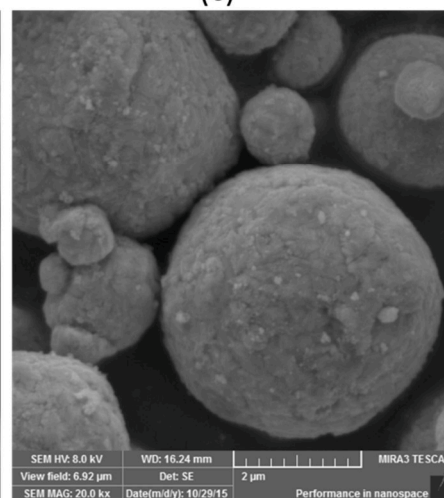
(b)



(c)



(d)

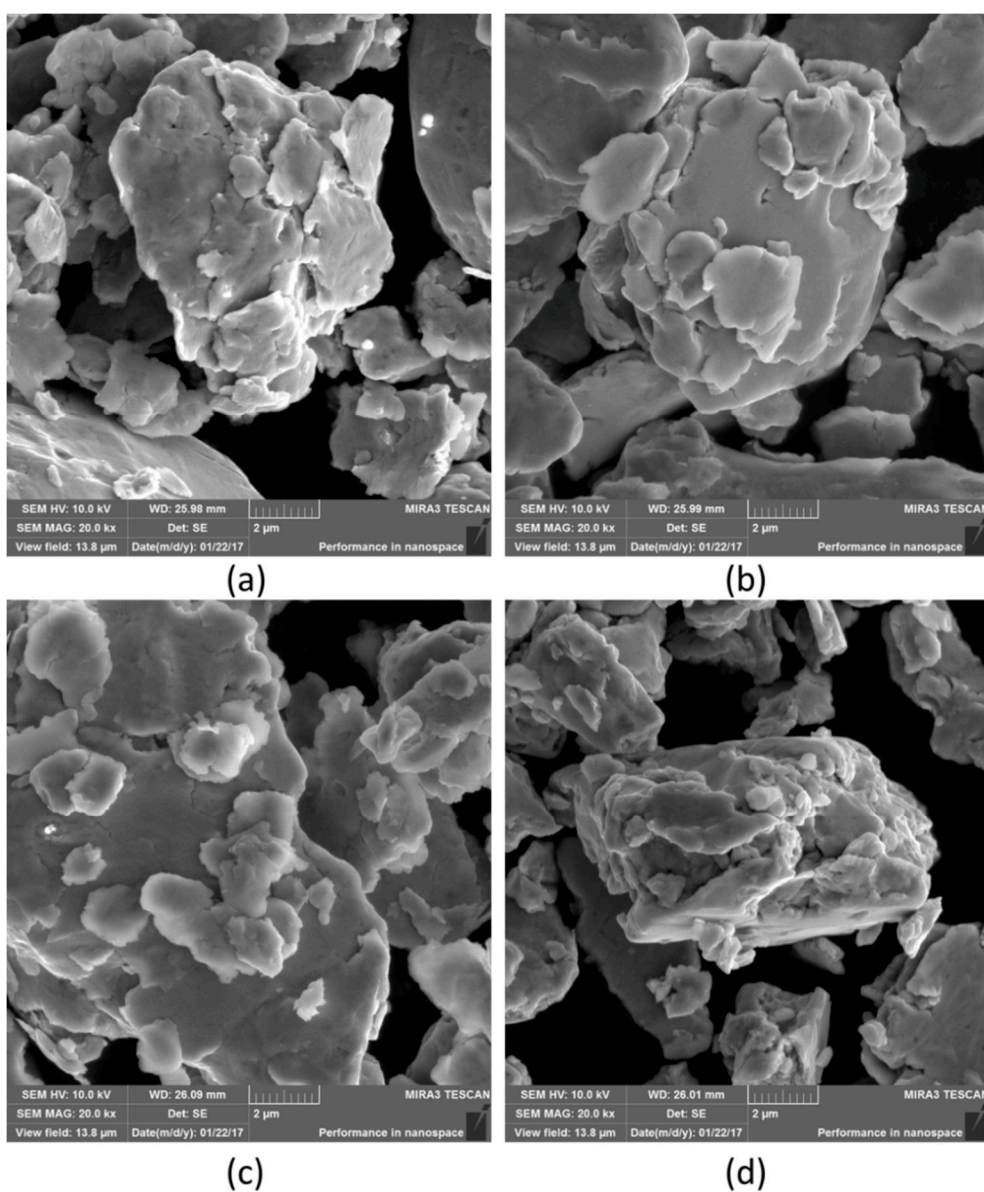


(e)

Fonte: O autor.

Os pós recobertos com nanopartículas foram processados por moagem de alta energia, visando a quebra das “cascas” de nanopartículas que envolvem o cobre, bem como sua distribuição homogênea. Na Figura 30 são mostradas as imagens dos pós moídos por 8 horas. Superficialmente não se nota a presença das nanopartículas, já que estas possivelmente diminuíram de tamanho devido à sua fragilidade (o que facilita sua quebra) e foram incorporadas ao cobre, que é mais “dúctil”.

Figura 30 – Aspecto geral do cobre moído por 8 horas em moinho Spex. (a) Cobre revestido com Al_2O_3 ; (b) Cobre revestido com ZrO_2 ; (c) Cobre revestido com SiO_2 ; (d) Cobre revestido com TiO_2 .



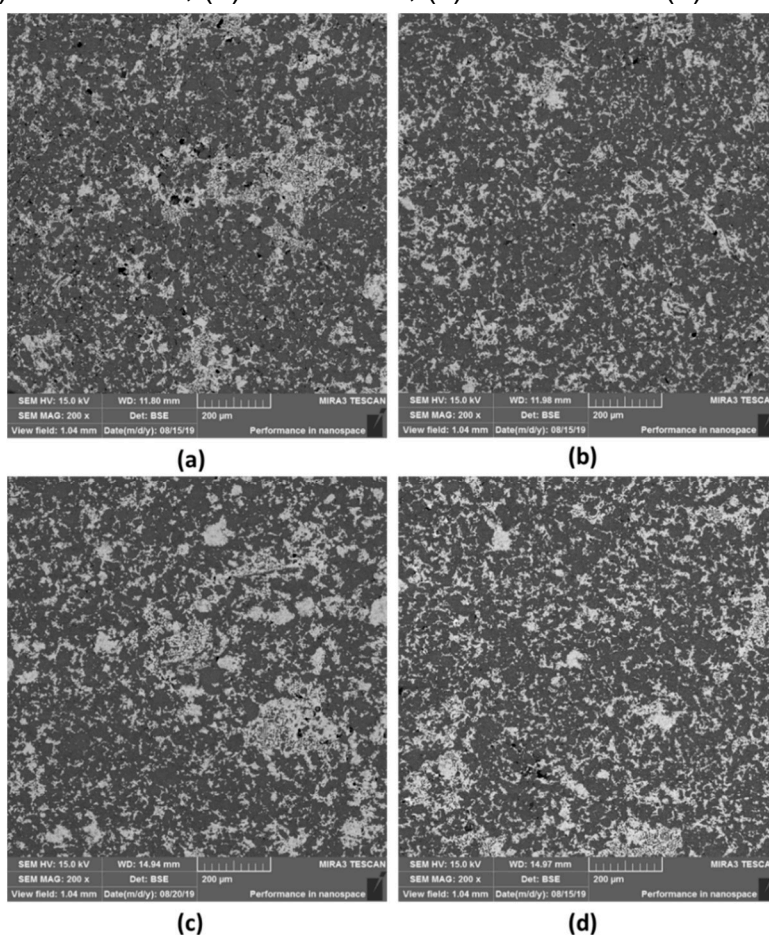
Fonte: O autor.

A preparação dos portadores de nanopartículas consiste na moagem do pó de cobre revestido com nanopartículas ao de pó de alumínio comercialmente puro, compactação e sinterização via fase líquida. Na próxima seção serão tratados os aspectos dos sinterizados, tanto das corridas preliminares quanto das corridas finais.

5.1.1. Corridas preliminares

Os sinterizados pertencentes às corridas preliminares possuem a composição Al-80%, Cu + nanopartículas – 20% em peso. Na Figura 31 têm-se imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo que ilustram o aspecto geral dos sinterizados.

Figura 31 – Imagens de FEG das pastilhas sinterizadas das corridas preliminares. (a) Al-Cu-Al₂O₃; (b) Al-Cu-ZrO₂; (c) Al-Cu-SiO₂ e (d) Al-Cu-TiO₂.

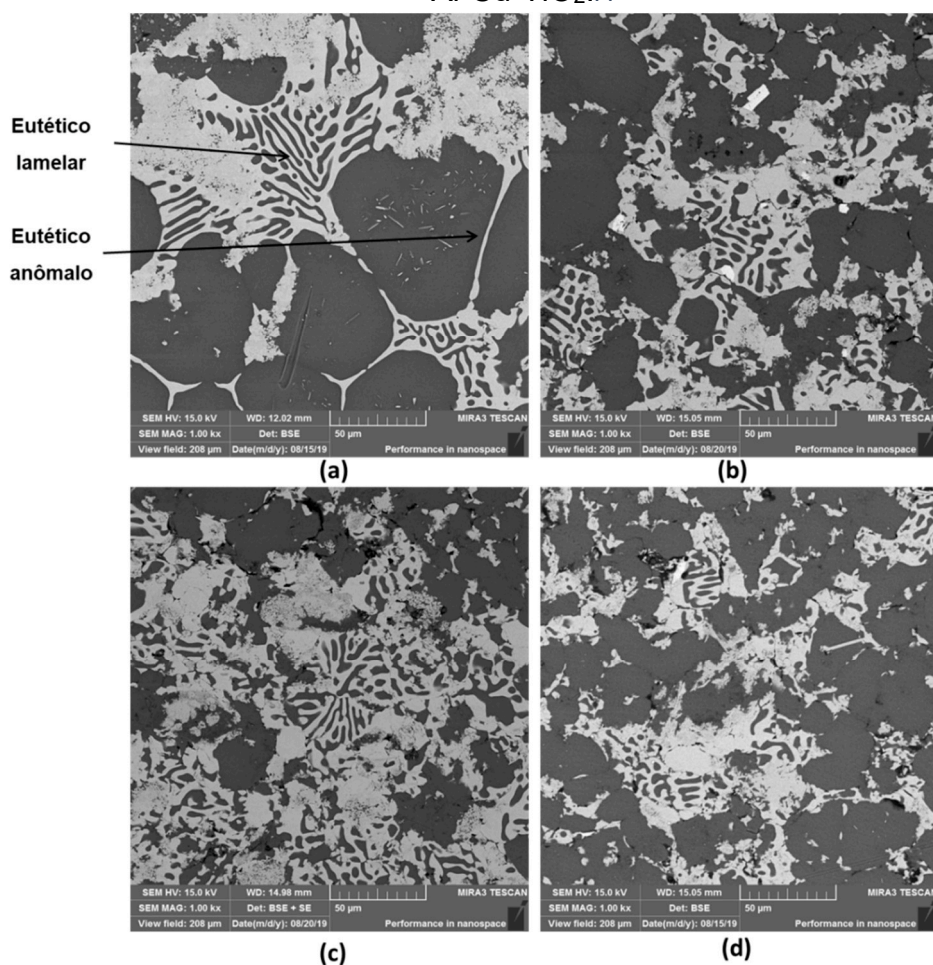


Fonte: O autor.

Nota-se pelas imagens que a aparência das amostras é bastante semelhante, com a matriz alumínio- α (região escura) e fases secundárias (região clara) finamente distribuídas na matriz. Durante a sinterização de pós de alumínio e cobre, em geral, possibilita-se a formação da fase Al(Cu), que consiste em alumínio- α com cobre em solução sólida, bem como a formação do eutético $\text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}(\text{Cu})$ e a fase AlCu (geralmente em ligas hipereutéticas)⁶⁰.

Na Figura 32 é mostrada a estrutura das fases secundárias. Observa-se primeiramente a matriz Al(Cu), que no caso é a fase mais escura. Ocorre também a formação de uma estrutura eutética lamelar, bem como uma estrutura eutética anômala (Figura 32 (a)). Também é observada uma fase contínua, possivelmente o CuAl_2 . Considerações sobre a formação das estruturas eutéticas lamelar e anômala são feitas na seção 4.3.2.3.

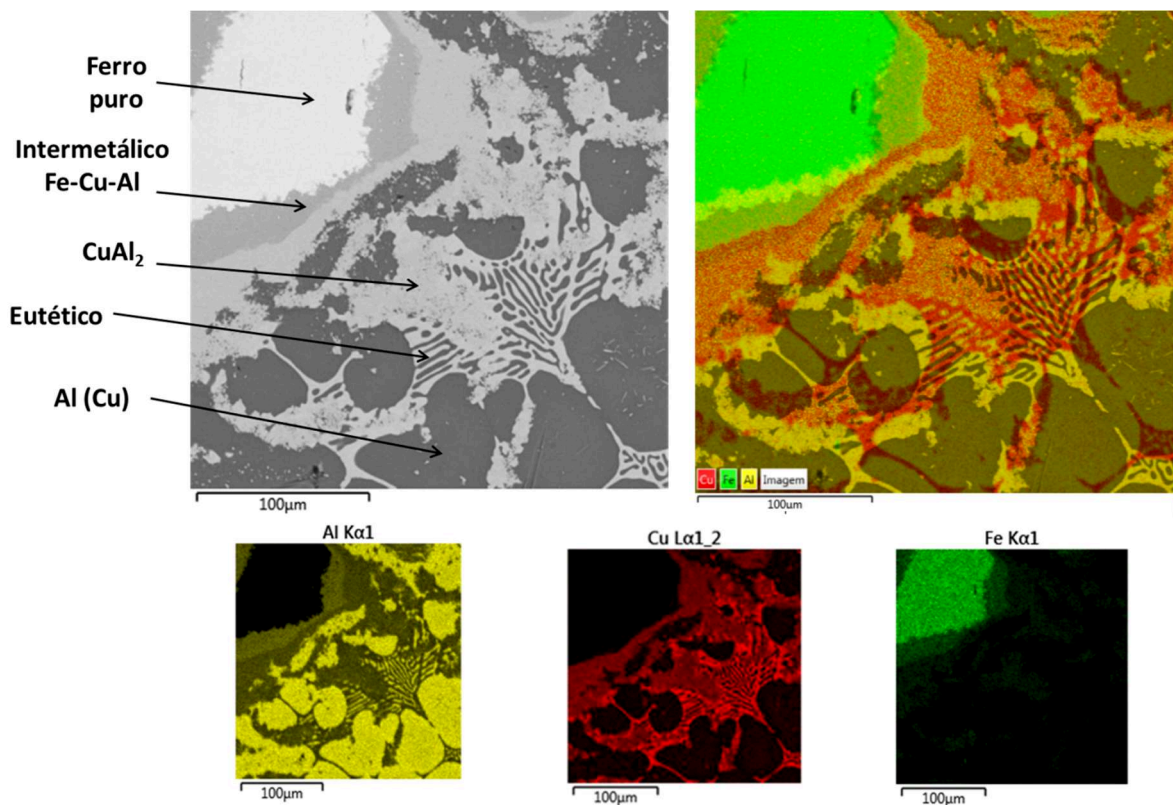
Figura 32 - Imagens de FEG ressaltando as fases presentes nas pastilhas sinterizadas das corridas finais. (a) Al-Cu- Al_2O_3 ; (b) Al-Cu- ZrO_2 ; (c) Al-Cu- SiO_2 e (d) Al-Cu- TiO_2 .



Fonte: O autor.

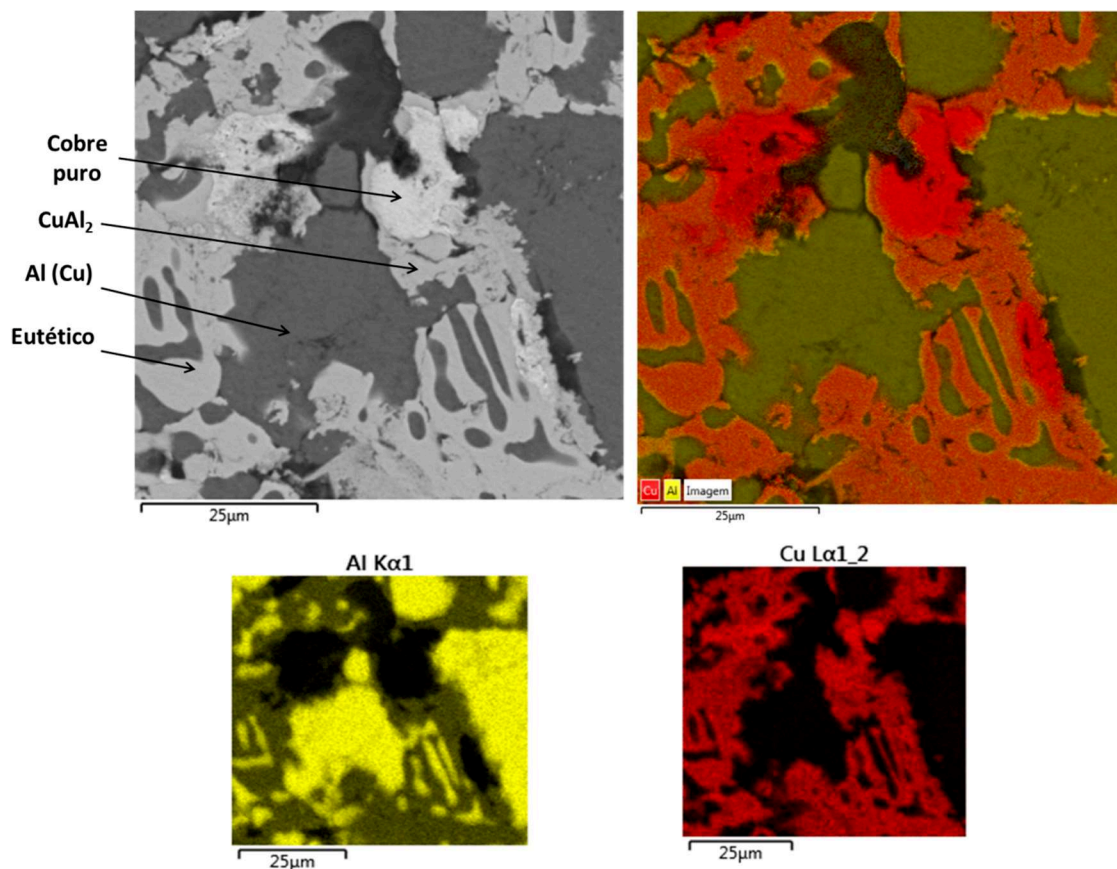
Na Figura 33 e na Figura 34 são apresentados os mapeamentos de espectroscopia por dispersão de energia das amostras de Al-Cu-Al₂O₃ e Al-Cu-TiO₂, respectivamente. Observa-se maior quantidade de cobre no eutético CuAl₂ + Al(Cu) na Figura 33, como esperado. A fase que possui uma quantidade um pouco menor de cobre possivelmente é a fase CuAl₂ contínua. Coexiste também uma fase rica em ferro e cobre, com pouca quantidade de alumínio, que possivelmente seja um intermetálico Fe-Cu-Al. E por fim, uma fase que possui apenas ferro, tratando-se possivelmente de ferro segregado durante o processo de sinterização. O ferro neste caso é proveniente da moagem de alta energia, devido ao impacto das bolas de aço com as paredes do jarro, e com o material sendo moído. Na Figura 34 observa-se também as fases Al (Cu), no caso, a matriz, a fase eutética CuAl₂ + Al (Cu), e uma fase que possui apenas cobre que pode se tratar de um aglomerado de cobre não misturado, pré existente após a compactação.

Figura 33 – Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-Cu-Al₂O₃.



Fonte: O autor.

Figura 34 - Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-Cu-TiO₂.



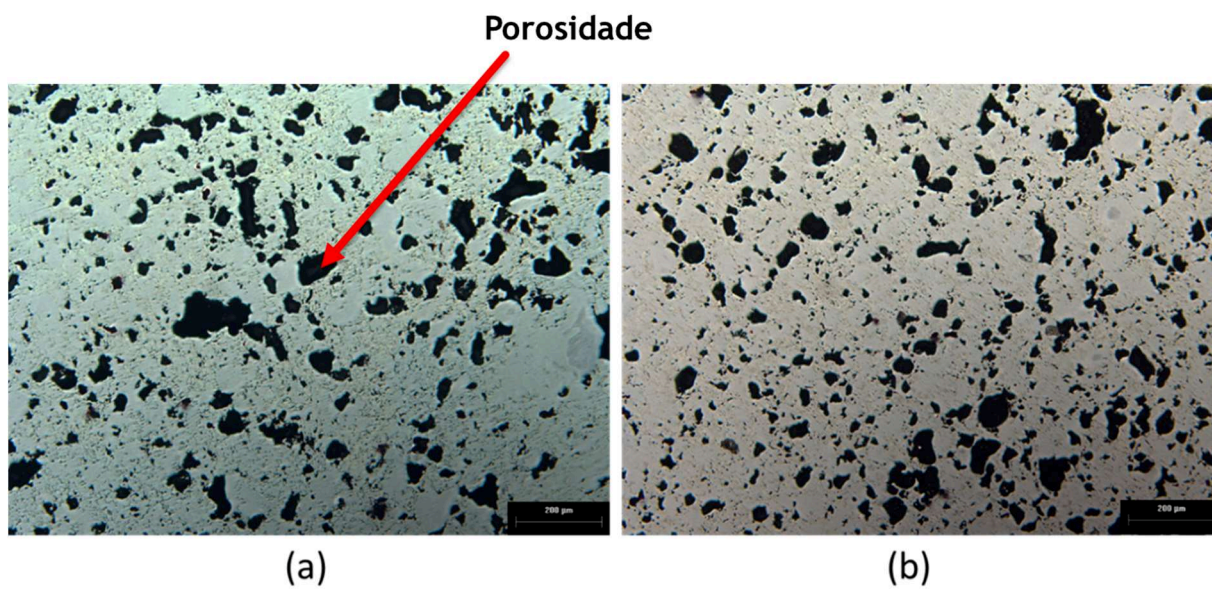
Fonte: O autor.

5.1.2. Corridas finais

Nesta etapa, os teores de cobre e nanopartículas foram aumentados de 20 para 50% por dois motivos principais: introduzir o cobre como elemento de liga e inserir uma maior quantidade de nanopartículas no banho, no intuito de aumentar o potencial de formação de núcleos estáveis no banho e possivelmente maior quantidade de titânio em solução sólida para restringir o crescimento da frente de solidificação. Também existe a possibilidade de as nanopartículas barrarem o crescimento do grão por meio de arraste (pinning). Apenas foram feitas amostras de Al- 50Cu + SiO₂, Al- 50Cu+TiO₂, e uma amostra de controle Al-50Cu sem adição de nanopartículas. Com

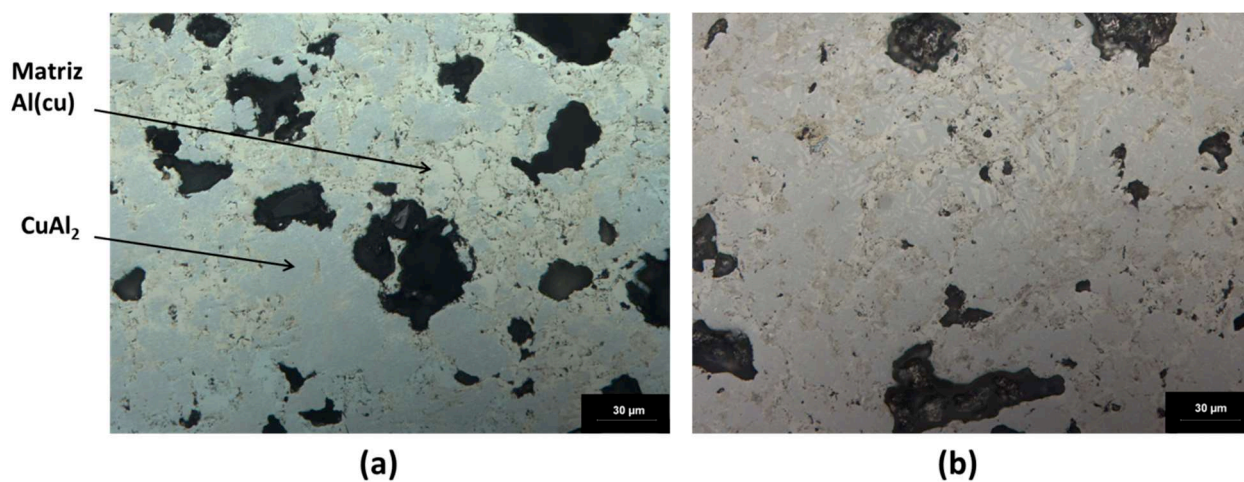
o acréscimo do teor de cobre, aumentou-se consideravelmente a porosidade do sinterizado, como pode ser visto na Figura 35.

Figura 35 – Aspecto geral das pastilhas das corridas finais. (a) Al-Cu-SiO₂; (b) Al-Cu-TiO₂.



Fonte: O autor.

Figura 36 – Micrografias das pastilhas utilizadas nas corridas finais. (a) Al-Cu-SiO₂; (b) Al-Cu-TiO₂.



Fonte: O autor.

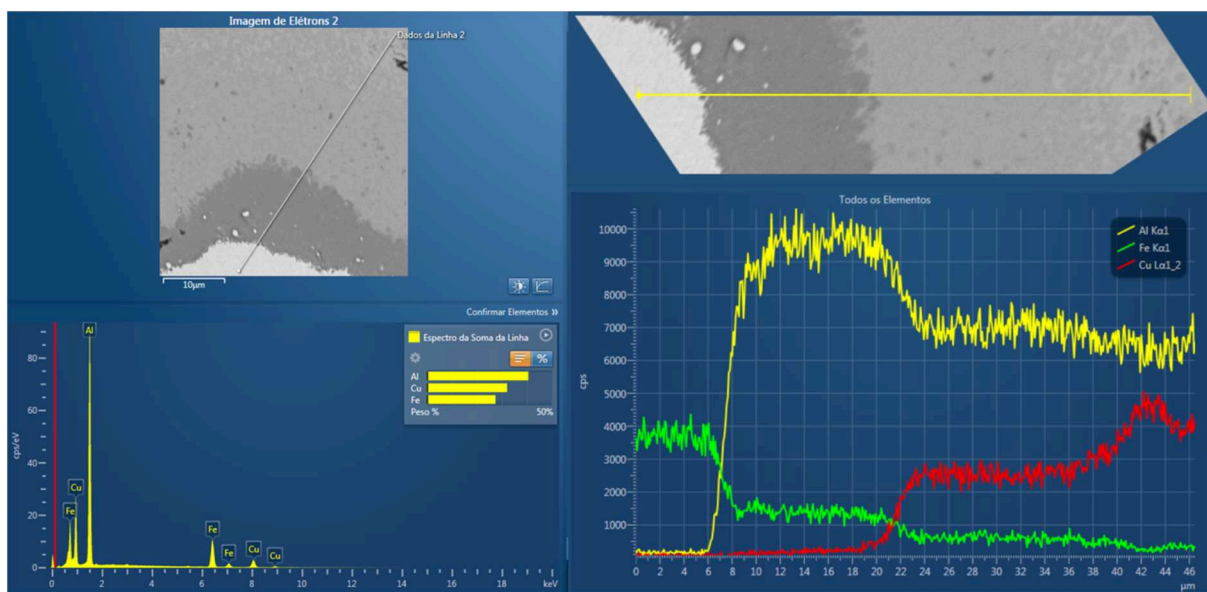
A porosidade é inerente ao processo de moagem de alta energia, devido à grande introdução de defeitos e redução do tamanho de partícula durante a moagem, que leva a uma alta reatividade do pó produzido. Isto implica em um aumento da área de superfície e conseqüentemente a energia superficial, o que leva à reação do pó com o oxigênio presente na atmosfera, fazendo com que este fique aprisionado dentro da estrutura após a compactação. Considerando o fato de que o alumínio forma óxido facilmente, e como mencionado anteriormente, os óxidos tendem a ficar aprisionados no compactado, as ligas com alto teor de alumínio tendem a apresentar uma elevada porosidade.

Uma possibilidade para explicar a grande discrepância entre a porosidade das amostras das corridas iniciais para as finais é a utilização de cobre moído em moinho de alta energia. Após a moagem, as partículas de cobre possuem grande quantidade de defeitos (encruamento). Assim sendo, essas partículas se tornam mais duras, e mais difíceis de serem compactadas. Além disso, como pode ser observado na Figura 30, as partículas de cobre adquiriram aspecto irregular. Dessa forma, o alumínio (que é mais dúctil), tende a envolver as partículas de cobre e preenchendo alguns de seus defeitos. Porém, como a fração volumétrica de cobre aumentou de 20 para 50% em peso, menos alumínio se encontra disponível para envolver as partículas irregulares de cobre. Considerando que nas amostras finais os poros se apresentaram maiores e com aspecto irregular, sugere-se que devido aos gradientes de densidade no compactado existam aglomerados que por sua vez formam células de pequenas partículas que sinterizam juntas dentro de regiões densas, criando poros maiores entre as células. Tais poros tendem a crescer, enquanto os poros dentro dos aglomerados diminuem de tamanho, sendo que os poros maiores são mais difíceis de eliminar⁶¹.

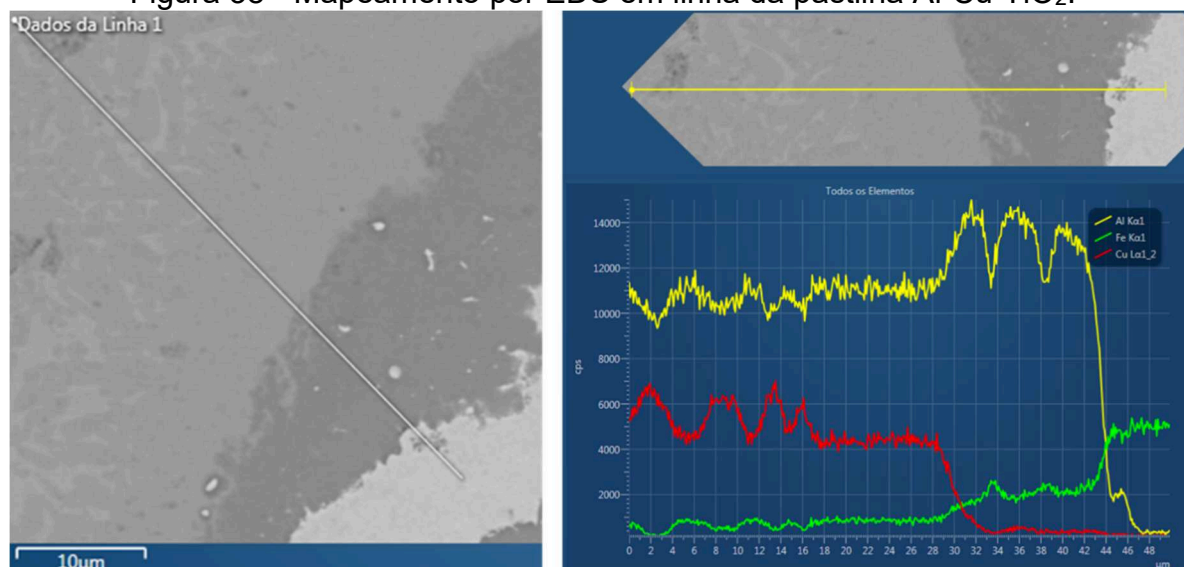
Por outro lado, o sistema Al-Cu é de baixa solubilidade, o que resulta numa limitação da densificação. Em sistemas de alta solubilidade ocorre uma melhor densificação antes da formação do primeiro líquido⁶¹. Considerando que existe uma dependência da densificação final em relação à densificação ocorrida antes da formação do primeiro líquido, a solubilidade no estado sólido exerce um papel importante em termos de porosidade final⁶².

Foi mencionada a questão da solubilidade neste caso, por causa da diferença de quantidade de cobre, pois os outros fatores foram similares. Porém, como o processo de sinterização é bastante complexo, e considerando a ocorrência de gradientes de densidade e de composição no compactado, podem existir vários motivos para as diferenças na quantidade, tamanho e formato dos poros. Na Figura 36 são apresentadas as imagens de microscopia ótica das pastilhas Al-Cu-SiO₂ e Al-Cu-TiO₂. Observa-se uma maior quantidade de fase contínua (possivelmente CuAl₂) em comparação com as amostras das corridas iniciais, devido à maior quantidade de cobre na liga. Não foram observadas estruturas eutéticas lamelares. Os mapeamentos de espectroscopia por dispersão de energia em linha são apresentados na Figura 37 e na Figura 38 têm-se as concentrações dos elementos em diferentes regiões da amostra.

Figura 37 – Mapeamento por EDS em linha da pastilha Al-Cu-SiO₂.



Fonte: O autor.

Figura 38 - Mapeamento por EDS em linha da pastilha Al-Cu-TiO₂.

Fonte: O autor.

Nota-se claramente as diferentes fases formadas. Na Figura 37, seguindo a linha da direita para a esquerda, têm-se aumento na intensidade dos picos de cobre nas regiões de maior concentração da fase CuAl₂. Posteriormente há uma queda de intensidade de cobre e mantêm-se a intensidade do alumínio, caracterizando a fase alumínio α (matriz). Segue-se a fase que possui apenas Al-Fe (intermetálico), chegando na fase onde só o ferro é está presente, o que pode ser uma partícula de ferro advinda do processo de moagem ou ferro segregado a partir do líquido. O mesmo ocorre da esquerda para a direita na Figura 38.

Convém destacar que no caso deste trabalho, não é a intenção formar sinterizados para utilização estrutural. Considerando o fato de que as pastilhas são dissolvidas no banho de alumínio, sugere-se que a porosidade e distribuição das fases não são fatores determinantes no efeito de inoculação e de introdução do cobre como elemento de liga.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS FUNDIDOS

As amostras obtidas por fundição foram caracterizadas com o auxílio de técnicas metalográficas, e utilização de microscopia ótica e eletrônica de varredura,

incluindo mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Nos itens subsequentes são mostrados os resultados obtidos para as diferentes corridas e composições.

5.2.1. Corridas preliminares

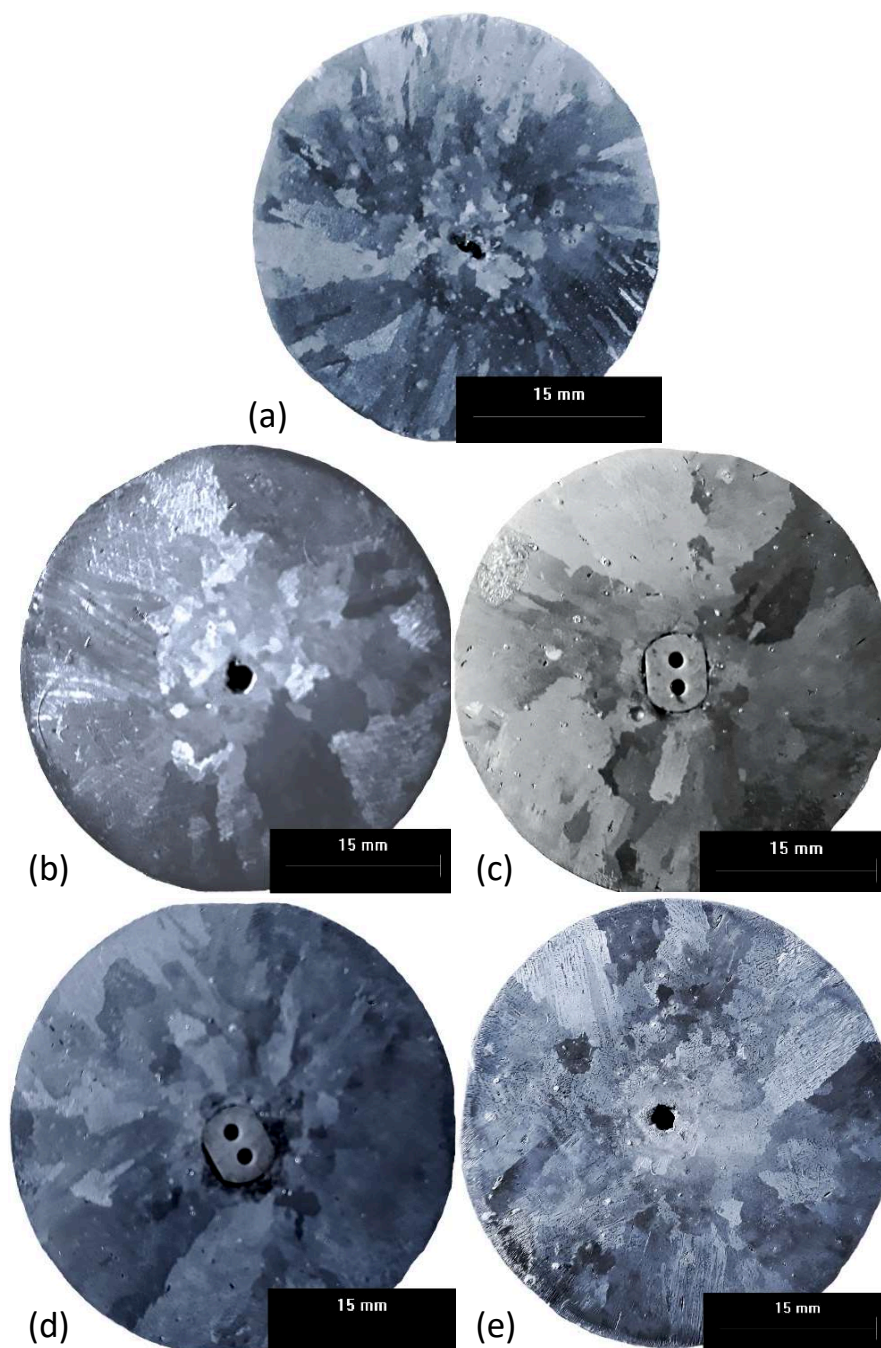
Nos testes preliminares, os portadores foram confeccionados em pastilhas contendo 80% de alumínio e 20% de cobre + nanopartículas. Os teores finais de cobre e de nanopartículas no fundido são listados na Tabela 4 para cada espécie de inoculante. As quantidades de cobre foram mantidas abaixo de 1%, fora da faixa de composição das ligas da série 2x.xx, onde o cobre é o principal elemento de liga¹. O objetivo foi minimizar qualquer efeito de refino que potencialmente poderia ser causado pela presença deste elemento. Na Figura 38 são mostradas as macrografias referentes às amostras obtidas nas corridas preliminares.

Tabela 4 – Teores de cobre e de nanopartículas no fundido.

Tipo de nanopartícula	Teor de cobre (% em peso)	Teor de nanopartículas no fundido (% em peso)
Al₂O₃	0,08	0,004
ZrO₂	0,61	0,004
SiO₂	0,38	0,004
TiO₂	0,27	0,004

Fonte: O autor.

Figura 39 - Macrografias das amostras produzidas nas corridas preliminares. (a) Alumínio comercialmente puro sem adição de inoculantes; (b) 80%Al-20%Cu-Al₂O₃; (c) 80%Al-20%Cu-ZrO₂; (d) 80%Al-20%Cu-SiO₂ e (e) 80%Al-20%Cu-TiO₂.

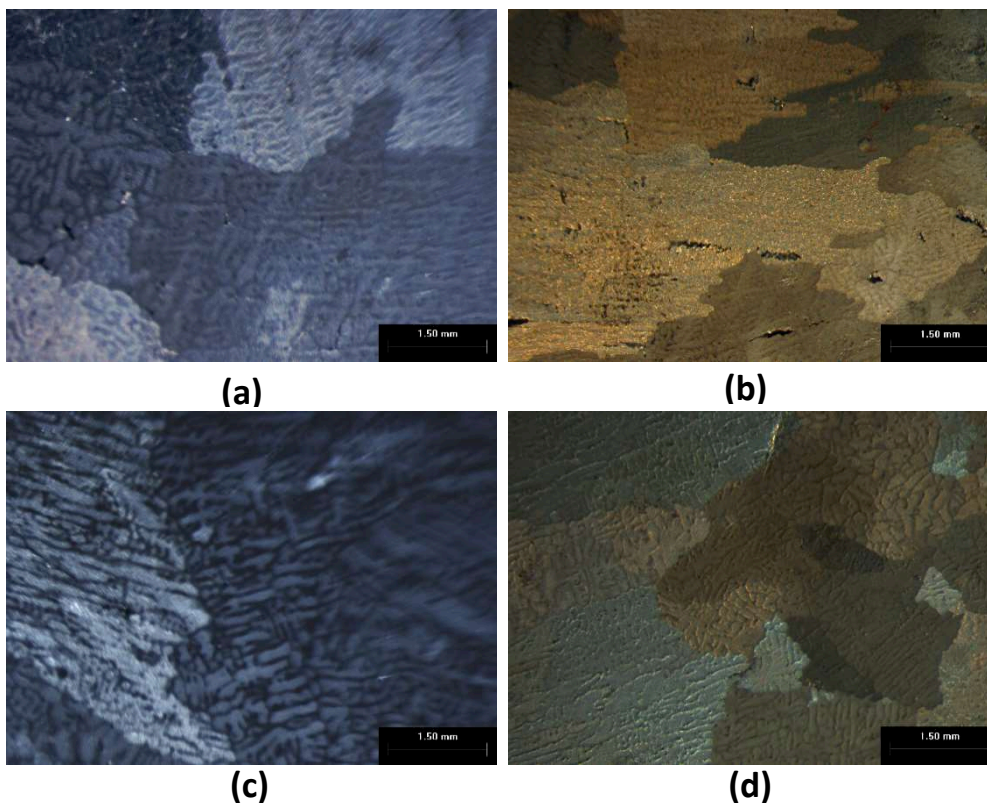


Fonte: O autor

Comparando-se as macrografias das amostras em que foram utilizados inoculantes (b), (c) e (d) e a amostra de alumínio puro, sem adição de inoculantes

(a), percebe-se nitidamente a predominância do caráter grosseiro dos grãos, com boa parte deles em formato colunar, indicando que não houve efeito de refino em nenhuma das amostras. Na Figura 40, com o auxílio de uma lupa, é mostrada essa estrutura de grãos para as mesmas amostras, com leves detalhes da estrutura dendrítica.

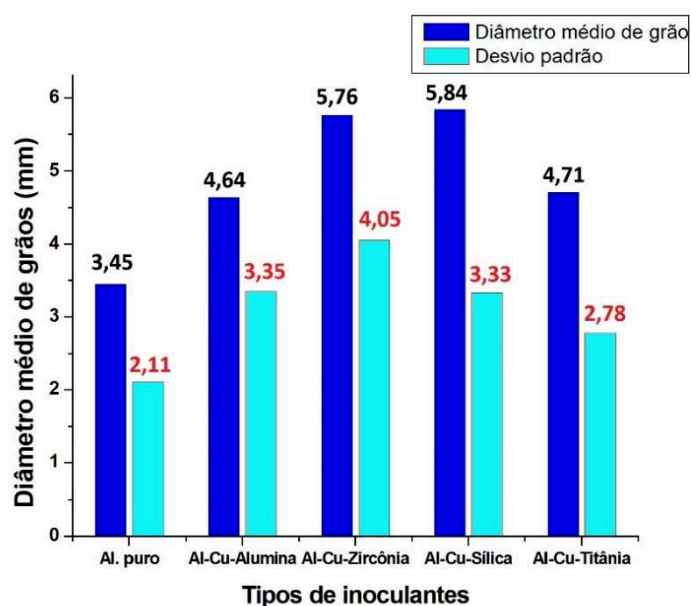
Figura 40 - Macrografias das amostras das corridas iniciais inoculadas com nanopartículas cerâmicas. (a) 80%Al-20%Cu-Al₂O₃; (b) 80%Al-20%Cu-ZrO₂; (c) 80%Al-20%Cu-SiO₂ e (d) 80%Al-20%Cu-TiO₂.



Fonte: O autor.

O tamanho de grão das referidas amostras foi determinado por estereologia quantitativa automática. Como foi utilizado apenas um quadro (que corresponde à seção transversão da amostra inteira) para esta determinação, não foi possível a utilização da norma ASTM E112-96⁵², pois esta exige que se tenha um determinado número de quadros para que se obtenha uma reprodutibilidade das medidas. Os valores de diâmetro médio de grão são mostrados no gráfico da Figura 41.

Figura 41 - Tamanho médio de grão das amostras referentes às corridas iniciais.



Fonte: O autor.

Os valores obtidos confirmam a ineficiência da inoculação, pois os tamanhos de grão são bastante grandes. Inclusive, as amostras inoculadas possuem tamanho de grão maior que o alumínio puro sem inoculação. Convém ressaltar que os desvios padrão de cada amostra apenas demonstram a heterogeneidade dos tamanhos de grãos nas diferentes regiões do fundido, típico de amostras não refinadas.

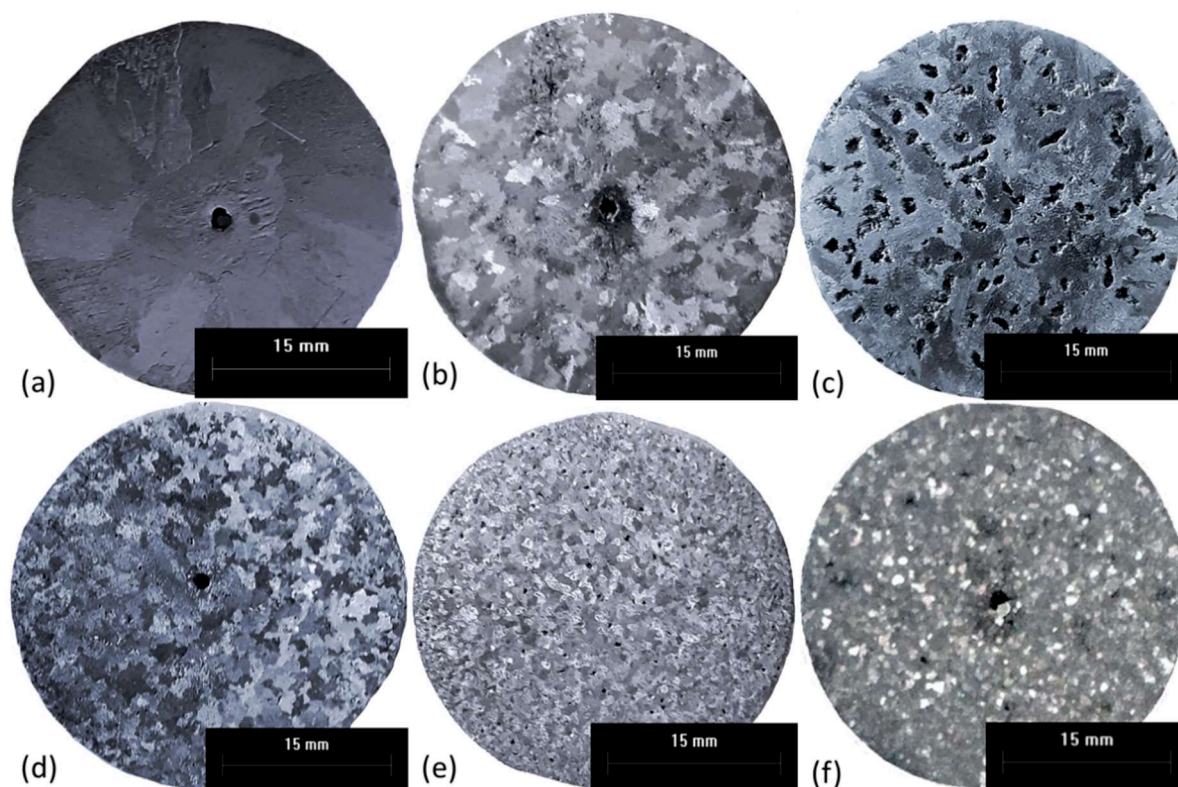
5.2.2. Corridas finais

Os testes realizados nesta etapa compreenderam teores de cobre + nanopartículas maiores, no intuito de aumentar a probabilidade de refino de grão. As quantidades finais no produto fundido foram de 22,1% e 13,8% em peso, nas amostras contendo TiO_2 e SiO_2 , respectivamente, resultando num teor de nanopartículas no banho para ambas as amostras, de 0,1% em peso.

5.2.2.1. Tamanho de grão

Na Figura 42 são mostradas as macrografias resultantes das amostras pertencentes às corridas finais, bem como a comparação com uma amostra com condições comparáveis de processamento utilizando um inoculante convencional à base de TiB_2 , retirada da literatura⁵⁰.

Figura 42 - Macrografias das amostras confeccionadas nas corridas finais. **(a)** Alumínio puro sem inoculante; **(b)** Alumínio com 22,1% de cobre sem nanopartículas; **(c)** Alumínio + Cobre + nanopartículas de SiO_2 ; **(d)** Alumínio + Cobre + nanopartículas de titânia com 10 minutos de tempo de permanência no banho; **(e)** Alumínio + Cobre + nanopartículas de titânia (22,1% em peso) com 20 minutos de tempo de permanência no banho; **(f)** Alumínio puro inoculado com pastilhas com Al-20% TiB_2 pastilles (0.15% TiB_2 no banho). TiB_2 moído por 8h em moinho Spex, pastilhas sinterizadas com cobre.



Fonte: O Autor.

Nota-se que a presença de cobre na liga produz um efeito moderado de refino de grão. Isto fica nítido quando se observa a Figura 42(c), onde a quantidade de cobre é a mesma das amostras da Figura 42(d) e (e) (22,1% em peso), com a diferença de que nestas duas últimas foram incorporadas nanopartículas de TiO_2 , produzindo um

efeito de refino mais efetivo. Estudos referentes à solidificação de ligas binárias Al-Cu hipoeutéticas⁶³⁻⁶⁵ demonstram que o tamanho de grão reduz gradativamente com o aumento do teor de cobre na liga, devido ao aumento dos valores de fator de restrição ao crescimento na frente de solidificação (FRC) e de superresfriamento. Isto ocorre apenas em quantidades de cobre menores que o limite de solubilidade do cobre na fase sólida de alumínio, que é em torno de 5,65% em peso⁶⁶. Estes mesmos estudos demonstraram que teores de cobre que ultrapassam este limite tendem a aumentar o tamanho de grão. Adicionalmente, os valores de tamanho de grão mínimos foram encontrados em ligas com teores de soluto muito próximos ao limite de solubilidade, justamente onde o intervalo de solidificação é máximo. Deste modo, segundo Y. Birol⁶³, o GRF não pode ser correlacionado com o tamanho de grão em ligas com alto teor de soluto, e que o intervalo de solidificação ΔT é o fator que possui a mais estreita relação com a variação do tamanho de grão nessas ligas (quanto maior o ΔT , menor o tamanho de grão). De modo mais detalhado, o intervalo de solidificação começa a diminuir a partir de teores de cobre acima de 5,6% (onde ele é máximo), continuando a ter uma relação inversa com o tamanho de grão. É importante ressaltar que o intervalo de solidificação facilita a nucleação de novos grãos e a restrição do crescimento dos mesmos. Estudos prévios a esses, envolvendo sistemas de ligas binárias já haviam apontado este comportamento em que o tamanho de grão é diminuído com o aumento do FRC e do super-resfriamento, quando a composição da liga possui teores de soluto mais baixa que o limite de solubilidade do mesmo na fase primária⁶⁷⁻⁶⁹. M. Johnsson⁷⁰ propõe que o tamanho de grão começa a aumentar acima de um valor crítico de teor de soluto devido a uma mudança no mecanismo de crescimento dendrítico. Esse efeito é sugerido como resultado de uma diminuição do raio da ponta da dendrita em altas concentrações de soluto. Uma dendrita mais aguda tende a ser mais efetiva na rejeição de soluto, principalmente em direções quase que perpendiculares à frente de solidificação, causando um maior avanço da dendrita, o que resulta em tamanhos de grão maiores.

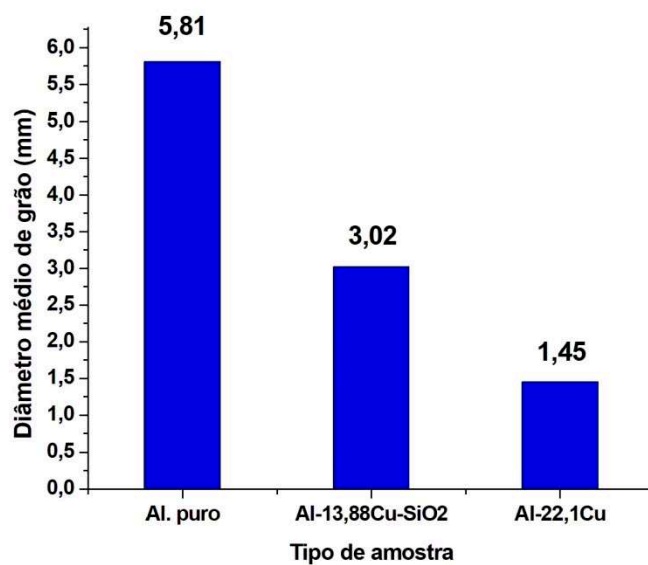
Considerando o exposto acima no que se refere ao refinamento de grão de ligas Al-Cu, e que os teores de cobre das amostras produzidas neste trabalho são bem superiores ao limite de solubilidade do cobre em alumínio, sugere-se que a melhora do refino de grão das amostras inoculadas com TiO₂, Figura 42 (d) e (e) e Figura 44 (b) e (c), se deve à presença das partículas de inoculante adicionadas na

liga. Y Birol⁶⁴ afirma que em teores de cobre abaixo do limite de solubilidade, a adição de inoculantes não surte efeito de refinamento. Entretanto, em ligas com teores >6% em peso de cobre, a adição de refinadores de grão resulta em uma diminuição considerável do tamanho de grão.

A diferença de tamanho de grão observada nas duas amostras inoculadas com TiO_2 se deve aos diferentes tempos de permanência no banho, sendo que com o aumento do tempo de 10 para 20 minutos, observou-se uma melhora a qualidade do refino. Com o aumento do tempo em que as pastilhas permanecem no banho, pode ocorrer uma melhor dissolução de aglomerados de partículas, ou também parte da titânia pode reduzir, liberando titânio para a frente de solidificação, o que restringe o crescimento do grão. Por conseguinte, seja qual for o mecanismo predominante no processo de refino, este tem o seu efeito melhorado com o aumento do tempo de permanência no banho.

O fundido inoculado com SiO_2 (Figura 42(c)) não obteve um refino considerável, e o mesmo pode ser correlacionado à presença de cobre na liga (13,88% em peso), como explanado anteriormente. Contemplando o fato de que ambas as amostras, inoculadas com SiO_2 e com TiO_2 , continham a mesma porcentagem em peso destes compostos no banho, sugere-se que maiores quantidades de SiO_2 são necessárias para um refinamento de grão mais efetivo. Essa hipótese pode ser explicada através do efeito superior do Ti no superresfriamento por unidade de massa, que é em torno de 30 a 40 vezes maior que o da maioria dos elementos de liga⁷⁵, inclusive do silício. Por exemplo, em ligas de alumínio uma concentração de 0,15% em peso de titânio atinge um valor de GRF de 200, bem superior ao do silício, que é de 5,9^{31,76}. Deste modo, o titânio é mais efetivo na restrição do crescimento de grão. Os cálculos de tamanho de grão das amostras de alumínio puro [Figura 42 (a)], Al-22,1Cu sem adição de inoculante [Figura 42 (b)] e Al-13,88Cu inoculado com SiO_2 [Figura 42 (c)] foram realizados apenas através de estereologia quantitativa automática, dada a impossibilidade da utilização da norma ASTM E112-96, pelos mesmos motivos apresentados na seção 5.2.1. Na Figura 43 têm-se os valores de tamanho de grão calculados para estas amostras.

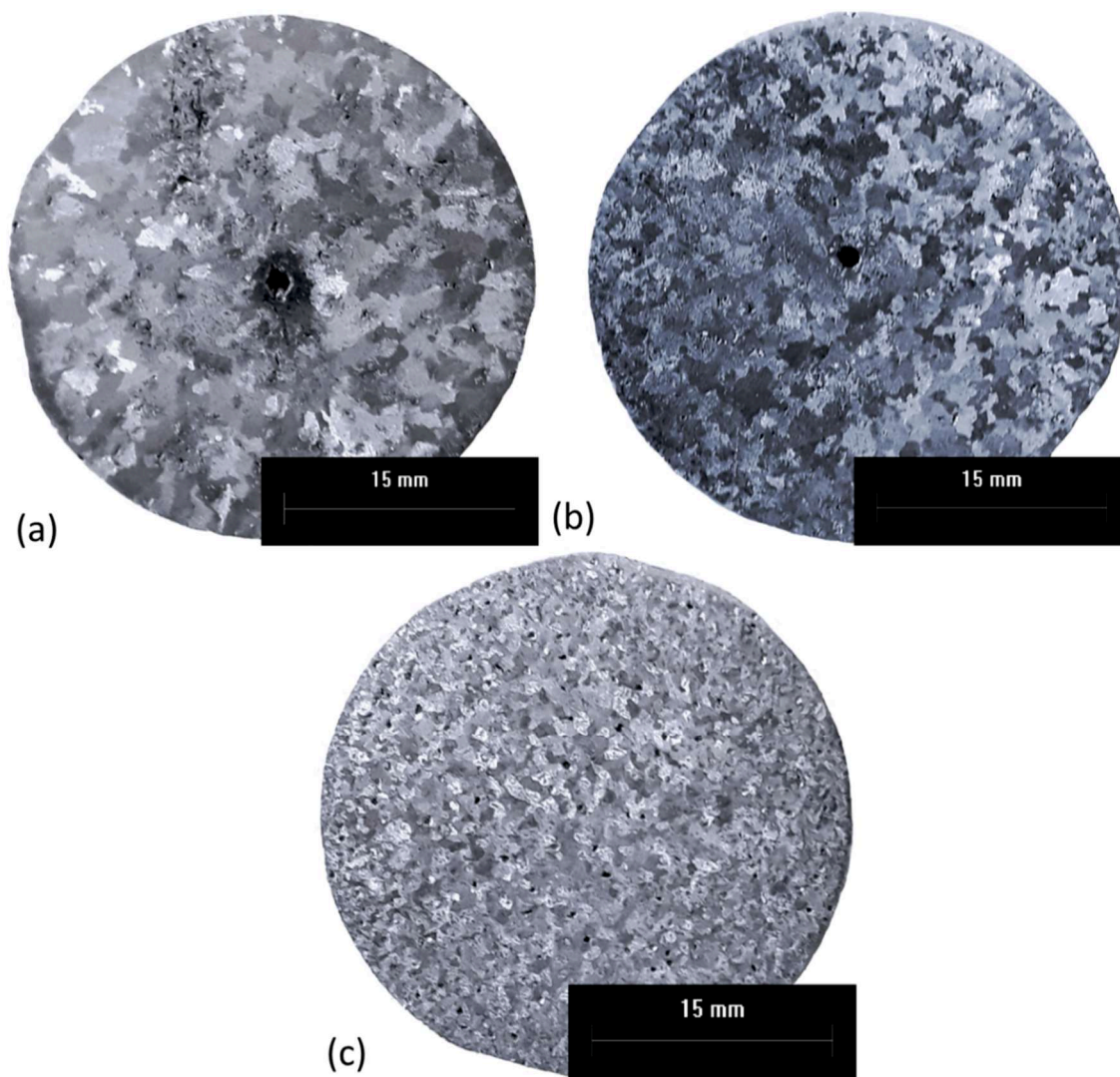
Figura 43 – Valores de tamanho de grão obtidos por estereologia quantitativa automática.



Fonte: O autor.

Na Figura 44, têm-se um comparativo das macrografias das amostras com o mesmo teor de cobre (22,1% em peso), sendo uma sem adição de inoculantes (a), e as outras duas (b) e (c) com adição de 0,1% de TiO_2 .

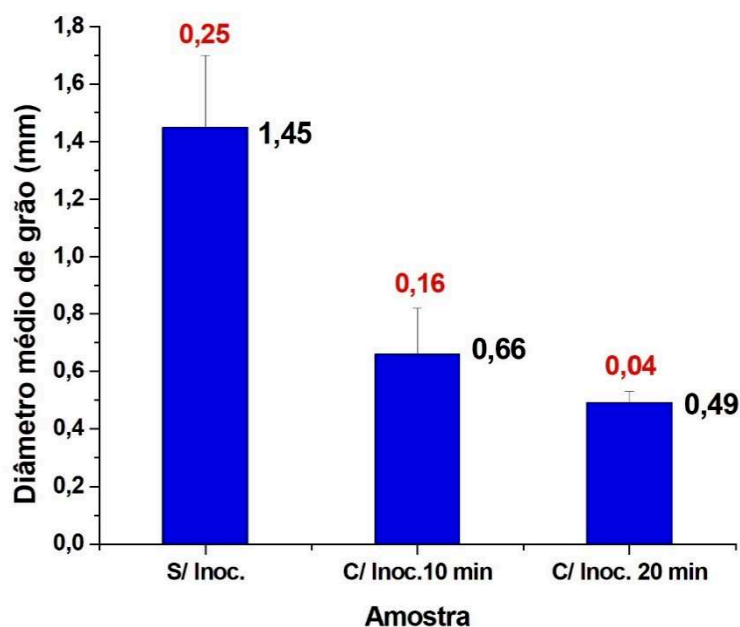
Figura 44 – Comparação entre as macrografias das amostras com e sem adição de inoculantes. (a) Al-22,1%Cu sem adição de inoculante; (b) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO_2 e tempo de permanência no banho de 10 minutos e (c) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO_2 e tempo de permanência no banho de 20 minutos.



Fonte: O autor.

Na Figura 45 é ilustrada graficamente a comparação entre valores de tamanho de grão das amostras da Figura 44. Os valores se referem aos cálculos utilizando ao método automático.

Figura 45 - Comparação entre os tamanhos de grão das amostras com e sem adição de inoculantes. (a) Al-22,1%Cu sem adição de inoculante; (b) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO₂ e tempo de permanência no banho de 10 minutos e (c) Al-22,1%Cu com 0,1% de TiO₂ e tempo de permanência no banho de 20 minutos.

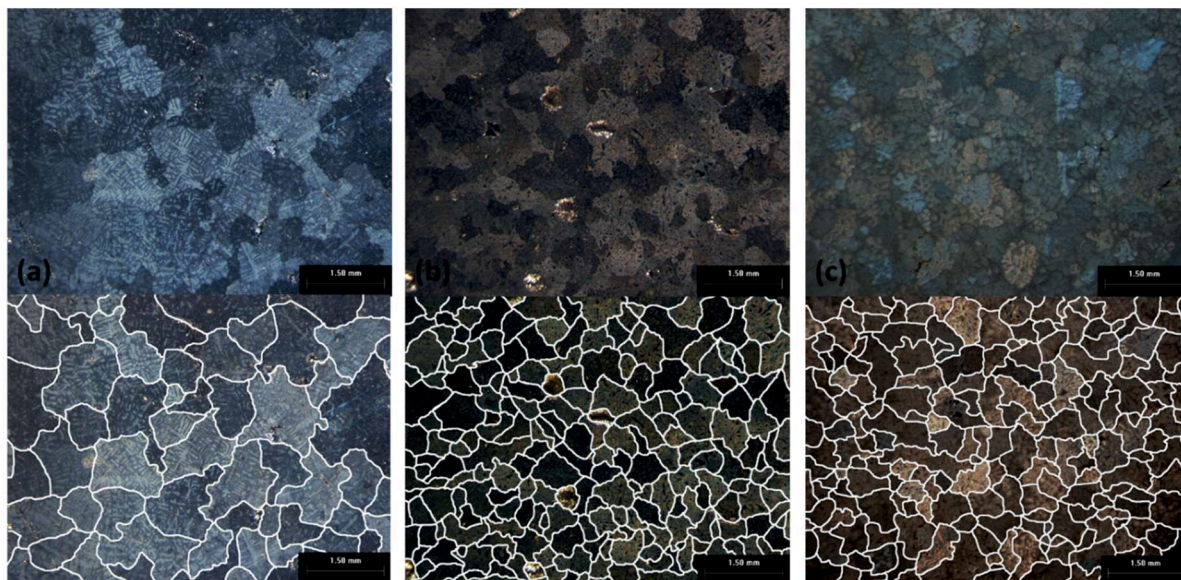


Fonte: O autor.

O tamanho de grão das amostras inoculadas com TiO₂ diminuiu de 2 a 3 vezes em relação à amostra sem adição de inoculante. No trabalho de H. Xu. et al.⁶⁵, a liga Al-22,1Cu fundida, exatamente a mesma composição da amostra sem inoculação [Figura 44 (a)] apresentou tamanho de grão de 1,090 mm, comparável ao valor de 1,45 da referida amostra.

No caso das amostras (d), (e) e (f) da Figura 42, os cálculos foram feitos utilizando-se ambos os métodos. Algumas fotos de base utilizadas para fins de cálculo para essas três últimas amostras são mostradas na Figura 46, juntamente com o realce dos contornos, o que possibilita uma visualização mais clara das diferenças de tamanho de grão.

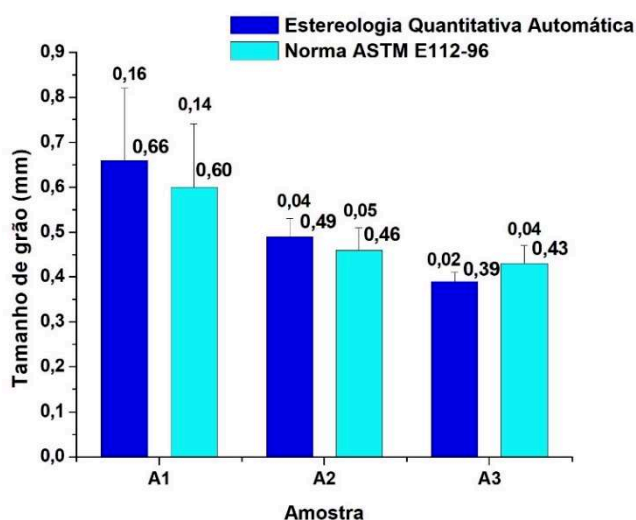
Figura 46 - Fotos de lupa da estrutura de grãos das amostras refinadas. (a) Al-Cu refinada com TiO_2 , tempo de permanência no banho de 10 min. (b) Al-Cu refinada com TiO_2 , tempo de permanência no banho de 20 min; (c) Alumínio puro inoculado com pastilhas com Al-20% TiB_2 (0.15% TiB_2 no banho). TiB_2 moído por 8h em moinho Spex, pastilhas sinterizadas com cobre.



Fonte: O autor.

Na Figura 47 têm-se o gráfico com os valores de tamanho de grão médio para as amostras da Figura 46, obtidos pelos dois métodos utilizados para o cálculo.

Figura 47 - Comparação entre os valores de tamanho de grão médio obtidos por estereologia quantitativa automática e pela Norma ASTM E112-96. **A1**: Inoculação com TiO_2 (0,1% em peso) com 10 min de tempo de permanência no banho; **A2**: Inoculação com TiO_2 (0,1% em peso) com 20 min de tempo de permanência no banho; **A3** Inoculação com TiB_2 (0,15% em peso) e tempo de permanência no banho de 10 min.



Fonte: O autor.

Primeiramente, observa-se que os valores de tamanho de grão obtidos pelos dois métodos não possuem diferença significativa, levando-se em conta os valores de desvio padrão, demonstrando a acurácia das medidas. Os desvios padrão foram maiores para a amostra A1, que possui tamanhos de grão distintos em diferentes regiões da amostra. Nota-se que um aumento no tempo de permanência do inoculante no banho de 10 para 20 minutos (A1 e A2 respectivamente), resultou em uma diminuição no tamanho de grão de 23,8% em média. A amostra A2 (produzida neste trabalho) refinou menos que a amostra A3, inoculada com TiB_2 , resultando em uma diferença de aproximadamente 14,6% em média. Um refino mais acentuado já era esperado, visto que o TiB_2 é o inoculante mais utilizado em ligas de alumínio, justamente pelo seu poder de refinamento.

5.2.2.2. *Espaçamento interdendrítico secundário (SDAS)*

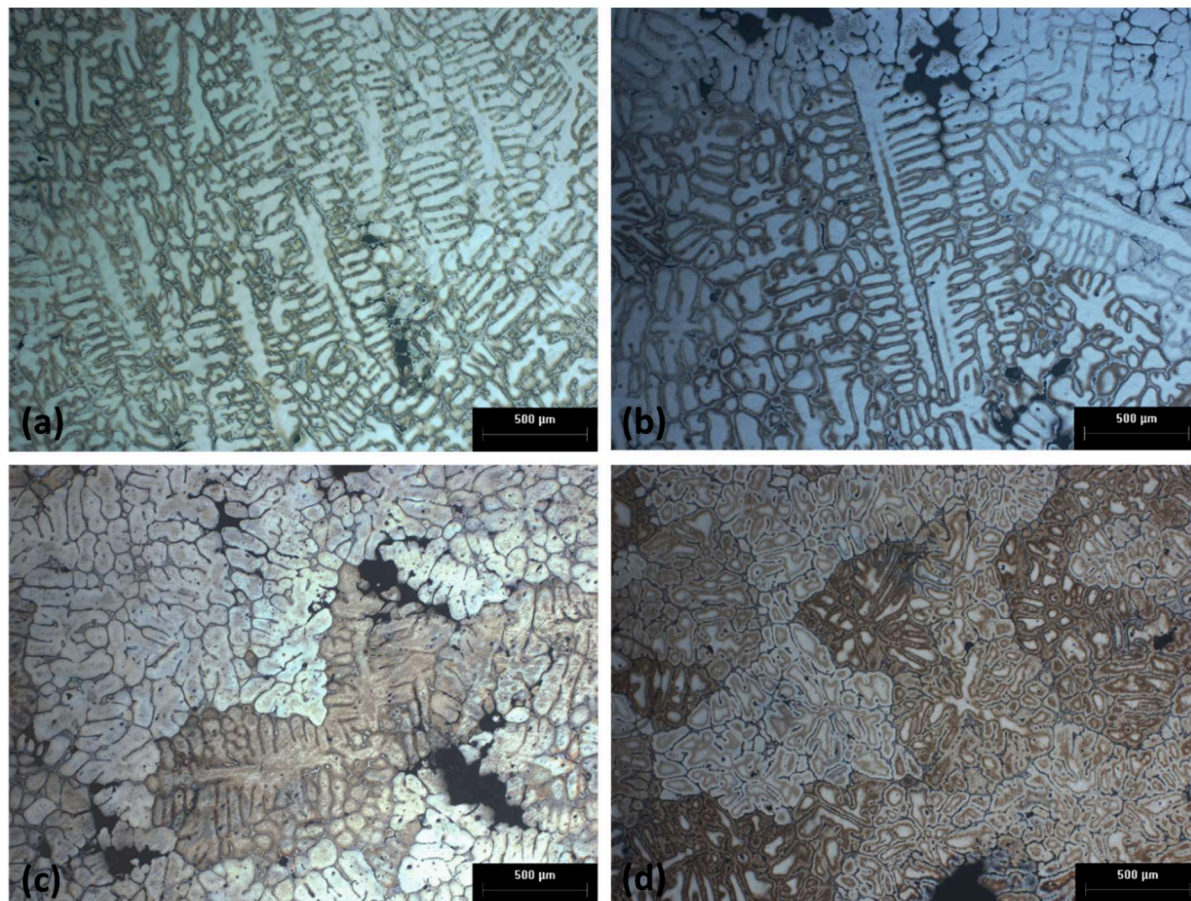
Fundamentalmente, o tamanho de grão e o espaçamento interdendrítico secundário (SDAS) são os parâmetros que descrevem a morfologia do grão⁵³ e

influem consideravelmente nas propriedades mecânicas^{53,75} e de fundição^{77,78}. A diminuição do espaçamento interdendrítico melhora invariavelmente as propriedades mecânicas, inclusive de maneira mais efetiva que os contornos de grão²¹. Ghassemali et al.⁷⁹, no estudo do efeito do espaçamento interdendrítico secundário (SDAS) e do tamanho de grão no início e propagação de trincas em ligas Al-Si sob tensão de tração, notou que a grande maioria das trincas se iniciava nos contornos dendrita/eutético ao invés de nos contornos de grão, e se propagavam de forma transgranular. Além disso, observando-se as bandas de deslizamento dentro das dendritas, definiu-se que a área interdendrítica foi a que sofreu a maior parte da deformação plástica, e que essas bandas eram idênticas em cada grão, mostrando a pequena contribuição dos contornos de grão no desenvolvimento da deformação global da liga. E por último, os cálculos utilizando-se a equação de Hall-Petch apontaram uma forte correlação entre o SDAS e a tensão de escoamento. Esse conjunto de fatores sugere que em ligas de alumínio binárias, o SDAS é um fator que prepondera sobre o tamanho de grão. Essa variável depende da composição e da taxa de resfriamento⁷¹⁻⁷³. No que se refere à taxa de resfriamento, o SDAS diminui com o aumento da mesma, inclusive com maior rapidez que o tamanho de grão⁷⁴.

O SDAS das amostras confeccionadas nas corridas finais foi calculado utilizando-se uma metodologia análoga ao método do intercepto linear. Dentre suas variáveis, o procedimento utilizado foi o que, segundo Vanderluis et al.⁵⁴ é o que possui maior acuracidade e melhor reprodutibilidade dos resultados.

A Figura 48 mostra algumas das imagens que serviram de base para os cálculos, destacando as diferenças na estrutura dendrítica entre as amostras.

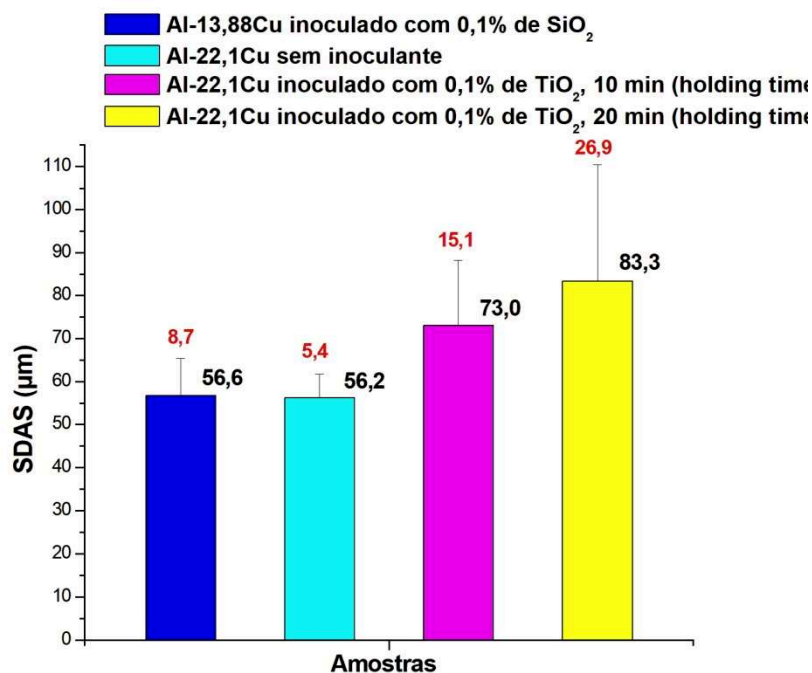
Figura 48 – Imagens de base para cálculo de SDAS das amostras das corridas finais. (a) Al-13,88Cu, inoculado com 0,1% SiO₂; (b) Al-22,1Cu sem inoculante; (c) Al-22,1Cu inoculado com 0,1%TiO₂, 10 minutos de permanência no banho e (d) Al-22,1Cu inoculado com com 0,1%TiO₂, 20 minutos de permanência no banho.



Fonte: O autor.

As amostras pouco refinadas, [Figura 48 (a) e (b)] possuem estrutura essencialmente dendrítica colunar, ao passo que as amostras que apresentaram maior refinamento de grão exibem uma estrutura dendrítica mais equiaxial, com estruturas de transição [Figura 48 (c) e (d)].

Figura 49 – Valores de espaçamento interdendrítico secundário (SDAS) para as amostras das corridas finais.



Fonte: O autor

Na Figura 49 são apresentados os valores de SDAS para as amostras Al-Cu das corridas finais. Primeiramente observa-se que com a redução do tamanho de grão não diminuiu o valor de SDAS. A diminuição do tamanho de grão não implica necessariamente em uma redução do SDAS, já que esta variável é mais influenciada pela composição da liga, no que se refere aos elementos (neste caso específico o cobre) que afetam o superresfriamento constitucional, e consequentemente o fator de restrição ao crescimento no fim da solidificação^{53,75}. Sendo assim, o SDAS é determinado no fim do processo de solidificação, pelo tempo que leva para que ocorram as reações eutéticas (Al-Cu), que por conseguinte formam as fases que delineiam as dendritas⁷¹. Considerando este fato, sugere-se que o titânio contido no inoculante introduzido nas duas amostras Al-22,1Cu, afetaram o fator de restrição ao crescimento de maneira efetiva apenas no início da solidificação, através da forte segregação de tal elemento na frente de solidificação, causando um maior superresfriamento constitucional neste primeiro momento. Como consequência, ocorre um incremento no FRC, diminuindo consideravelmente o tamanho de grão.

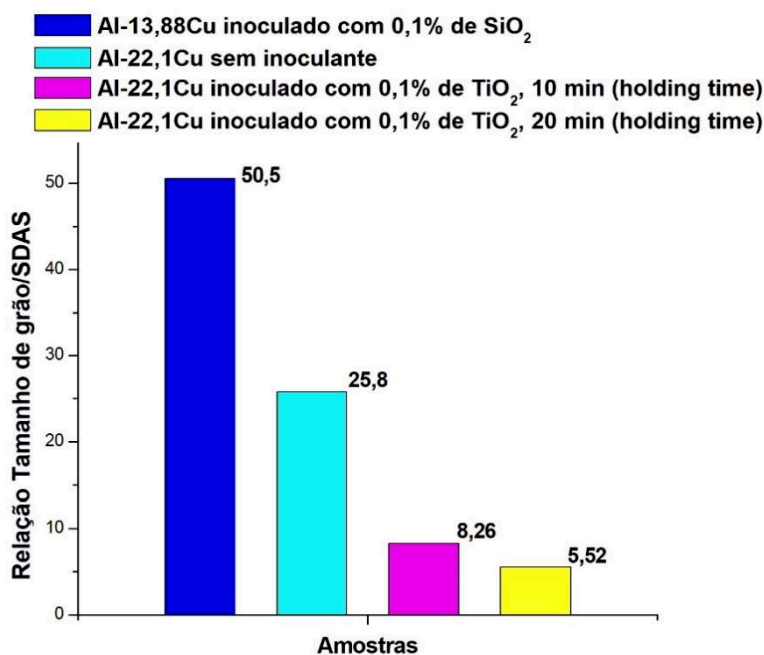
Nas ligas em questão (Figura 49), sugere-se que o SDAS foi influenciado pela presença de soluto na liga (no caso o cobre), que aumentou o superresfriamento no líquido no final do processo de solidificação, restringindo o engrossamento dos braços dendríticos. Em termos numéricos, nota-se que o aumento do teor de cobre de 13,88% para 22,1% praticamente não alterou o valor de SDAS, sendo que normalmente o aumento da quantidade de cobre tende a diminuir o SDAS, devido a um maior superresfriamento constitucional no final da solidificação. Cada liga solidificada à uma taxa de resfriamento específica, possui um SDAS característico⁵³, ou seja, o SDAS inicial da liga é específico⁸⁰. Observa-se também que houve um aumento no valor de SDAS para as amostras com o mesmo teor de cobre (22,1%) porém com maior refinamento de grão através da adição de 0,1% em peso de TiO₂. Este incremento pode ter sua origem em dois fatores:

1 – Quanto menor o tamanho de grão, mais difícil se torna a medição do SDAS, visto que os braços dendríticos primários são menores, e conseqüentemente possuem um número inferior de braços secundários. Sendo assim, a acuracidade e reprodutibilidade da medida fica prejudicada^{53,75}. Isto é refletido nos altos valores de desvio padrão encontrados nas amostras refinadas com TiO₂. A amostra com 20 minutos de permanência no banho apresenta tamanho de grão menor e SDAS e desvio padrão maiores que os atribuídos à amostra com 10 minutos de permanência. Para se ter uma representatividade do SDAS de uma liga em uma determinada condição de resfriamento, os cálculos devem ser realizados em amostras menos refinadas⁷⁵.

2 – Os braços dendríticos secundários tendem a engrossar durante o processo de solidificação^{81,82}, prejudicando a medição.

Em termos de comparação, no trabalho de Easton, M.⁷⁵, a liga de alumínio 2014 (aproximadamente 4,78% em peso de cobre) resfriada a uma taxa de 1k/s, apresentou um valor de SDAS de $62,3 \pm 8,1\mu m$, pouco maior que os das ligas Al-13,88Cu e Al-22,1Cu, de $56,63 \pm 8,74\mu m$ e $56,26 \pm 5,47\mu m$, respectivamente. Ao que parece, em ligas Al-Cu hipoeutéticas, a baixas taxas de solidificação, o SDAS não muda muito de uma liga para a outra.

Figura 50 – Relação entre tamanho de grão e espaçamento interdendrítico secundário (SDAS) para as amostras das corridas finais.



Fonte: O autor.

Easton et. al.⁵³ sugere que a razão entre o tamanho de grão e o SDAS pode ser usado para definir a morfologia do grão. Quando esta razão é menor que 2, a morfologia do grão tende a ser globular; entre 2 e 4 celular ou roseta, e acima de 4 dendrítica equiaxial. No gráfico da Figura 50 é ilustrada a razão tamanho de grão/SDAS para as amostras das corridas finais. Como se pode observar, os valores estão bem acima do mínimo sugerido para a estrutura ser caracterizada como dendrítica. Em contrapartida, como pode ser visto na Figura 48 (c) e (d), que correspondem às amostras que alcançaram o melhor refino, existem estruturas de transição, que não são totalmente dendríticas nem totalmente globulares.

5.2.2.3. Caracterização das fases

Nesta etapa são caracterizadas as fases formadas durante a solidificação das amostras das corridas finais. Apesar de o diagrama de fases Al-Cu ser bastante

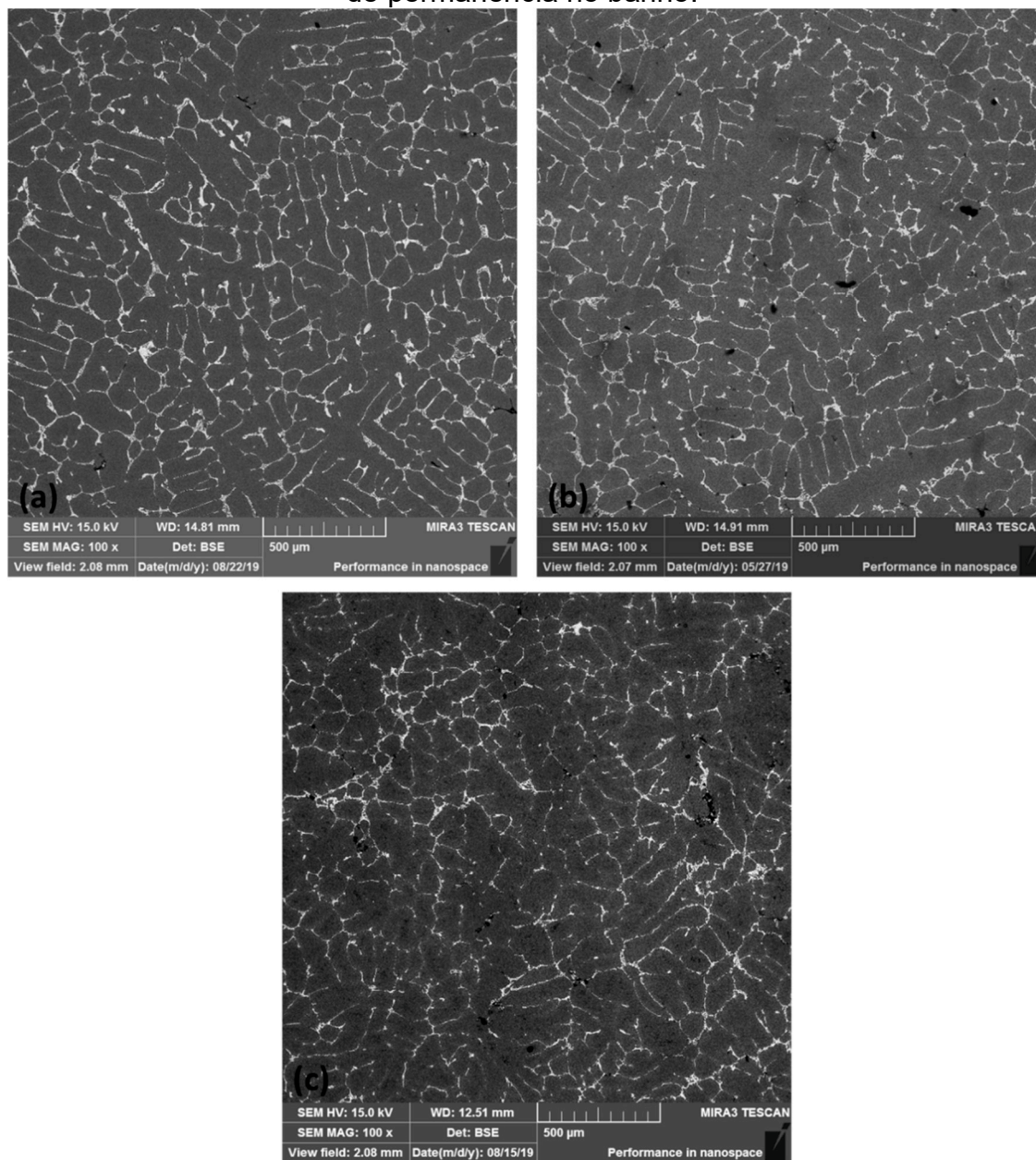
complexo, e apresentar a possibilidade de formação de várias fases, o que ocorre na prática é a formação da fase Al_2Cu e alumínio- α em ligas hipoeutéticas.

A sequência de formação das fases presentes nas amostras das corridas finais se dá da seguinte forma: num primeiro momento forma-se a fase primária (matriz alumínio α) dendrítica (em torno 610°C), o que eleva a um aumento na quantidade de cobre no líquido remanescente. Posteriormente ocorre a mistura eutética de alumínio- α e cobre (em torno de 548°C), formando o composto Al_2Cu entre as ramificações dendríticas. Este intermetálico é responsável pela alta resistência mecânica das ligas Al-Cu da família 2x.xx⁸³. Tal fase pode precipitar durante a solidificação tanto na forma de blocos, como na forma eutética⁸⁴.

Na Figura 50 é mostrada a distribuição das fases secundárias para as ligas com o mesmo teor de cobre, sem e com a adição de inoculantes. Como mencionado anteriormente, as ligas Al-Cu possuem cada uma seu SDAS característico, que não é influenciado pela adição de inoculantes. Sendo assim, a distribuição e tamanho da fase eutética para essas amostras é bastante parecida.

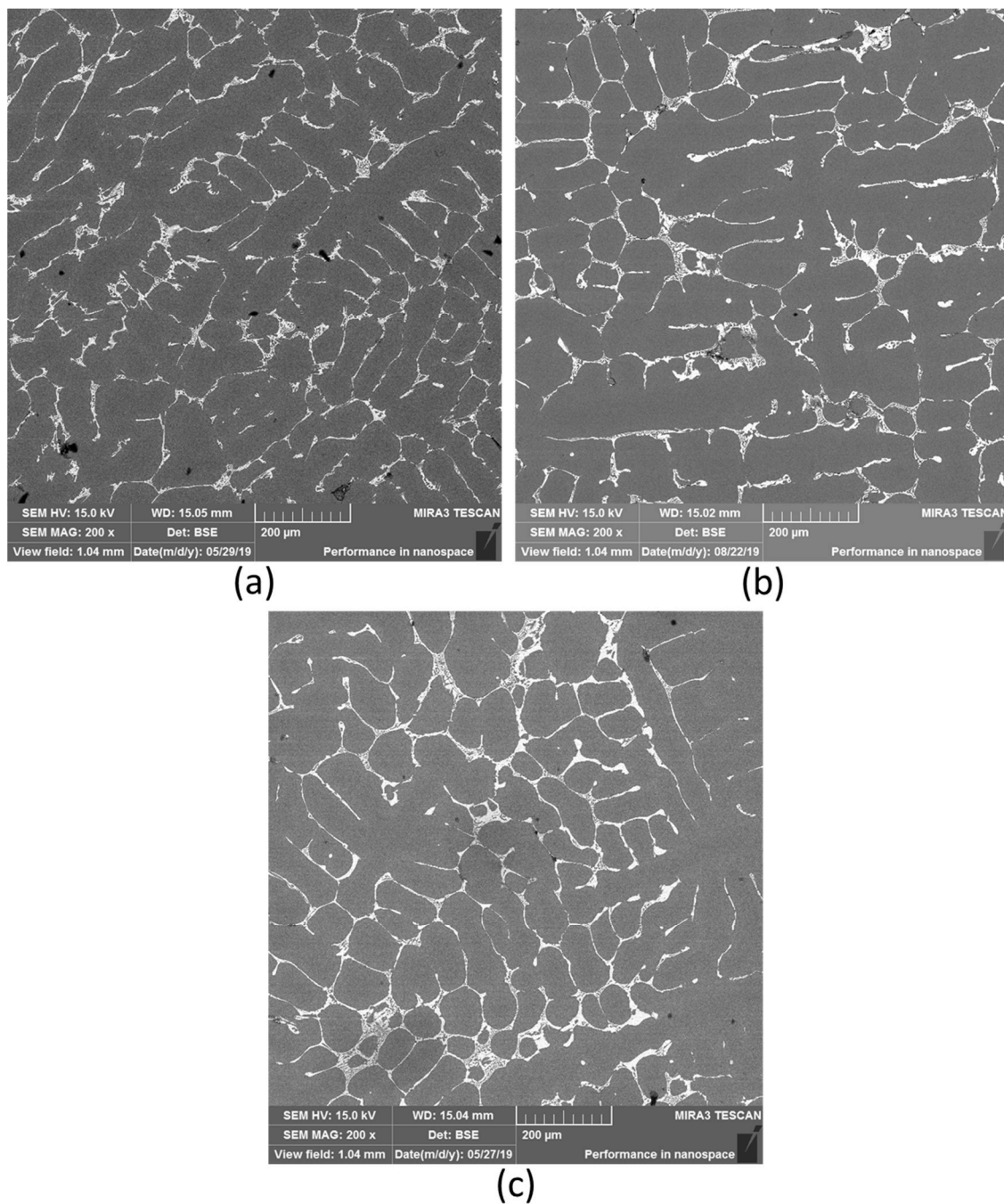
Na Figura 53 são mostrados os cálculos de proporção de fases para as amostras da Figura 52. Nota-se que com o aumento do teor de cobre de 13,88% [Figura 52 (a)] para 22,1% [Figura 52 (b) e (c)], ocorre um pequeno aumento na proporção da fase eutética, visto que existe uma maior quantidade de cobre disponível para a formação do intermetálico Al_2Cu . Também é observado que entre a amostra com 22,1% de cobre sem inoculante [Figura 52 (b)] e a amostra com o mesmo teor de cobre, porém inoculado com 0,1% de TiO_2 [Figura 52 (c)] não há diferença entre as porcentagens de fase eutética, como já era esperado.

Figura 51 – Imagens de FEG das amostras das corridas finais. (a) Al-22,1%Cu sem adição de inoculante; (b) Al-22,1%Cu inoculado com 0,1% de TiO_2 , 10 minutos de permanência no banho e (c) Al-22,1%Cu inoculado com 0,1% de TiO_2 , 20 minutos de permanência no banho.



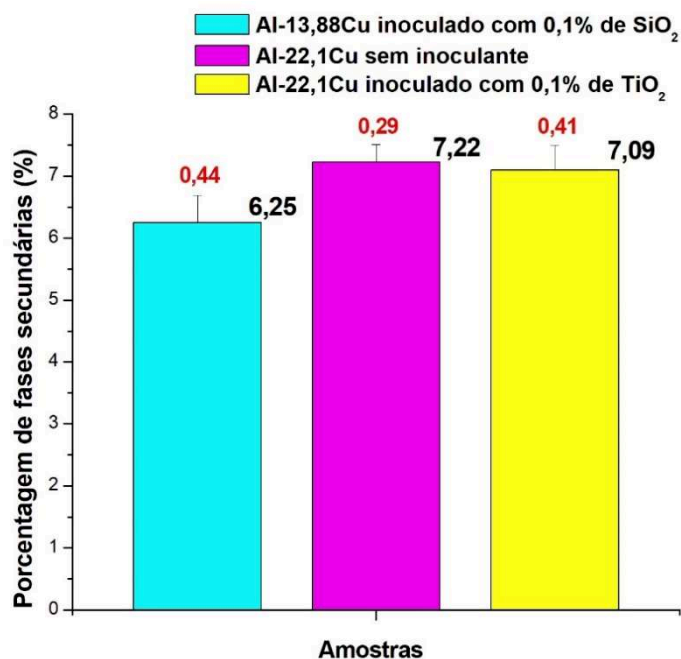
Fonte: O autor.

Figura 52 – Imagens de FEG utilizadas como base para os cálculos das proporções de fases. (a) Al-13,88Cu inoculado com 0,1% de SiO₂; (b) Al-22Cu sem inoculante; (c) Al-22,1Cu inoculado com 0,1% de TiO₂, com tempo de permanência no banho de 10 minutos.



Fonte: O autor.

Figura 53 – Proporção de fases secundárias das amostras das corridas finais.



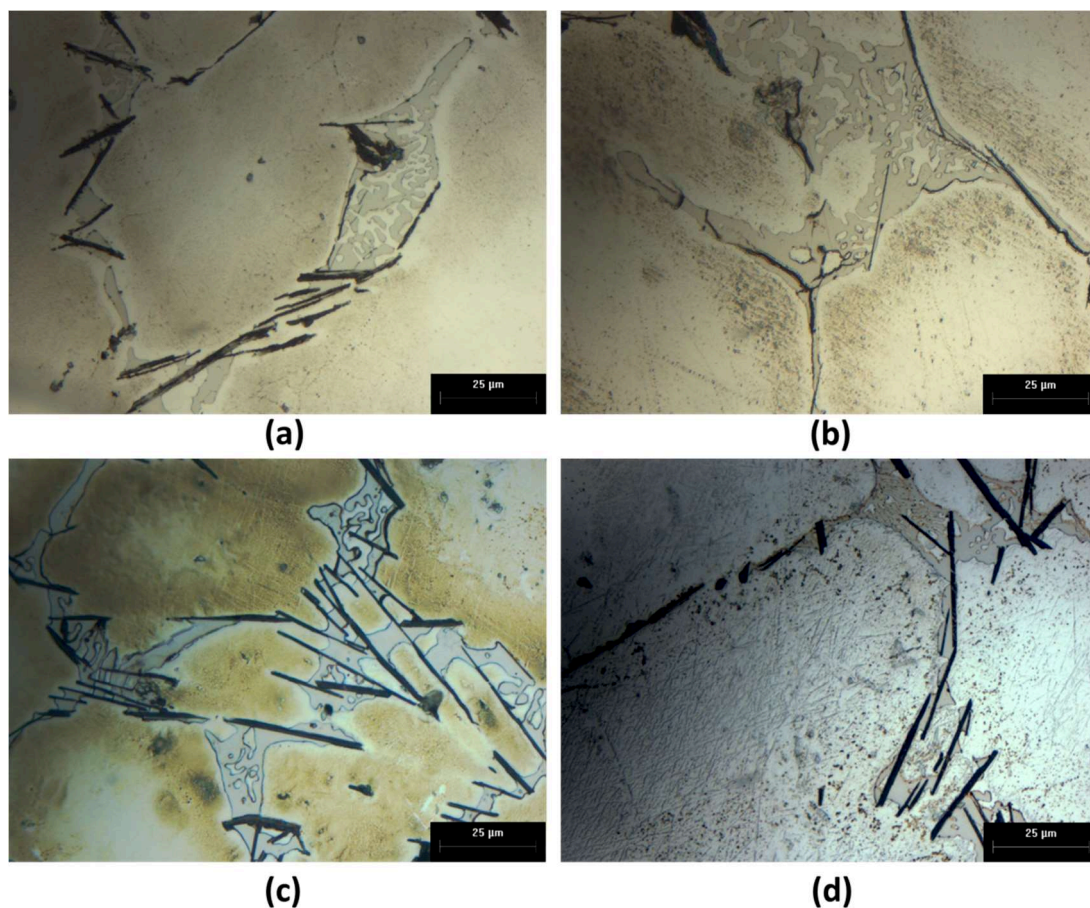
Fonte: O autor.

Na Figura 54 são mostradas imagens de microscopia ótica das amostras das corridas finais, onde se pode visualizar a distribuição das diferentes fases formadas. A fase eutética se apresenta de duas formas: Eutético anômalo e lamelar. O Eutético anômalo é decorrente da nucleação e crescimento de duas fases eutéticas separadas, ao contrário do Eutético lamelar, onde essas duas fases crescem simultaneamente (Al(Cu) e CuAl₂)^{60,85}. Na Figura 55 (c) essas duas estruturas são apontadas. Na Figura 55 (a) e (b) também pode-se diferenciar com clareza a fase eutética dos intermetálicos contendo ferro em forma de plaquetas. Neste caso específico das amostras produzidas neste trabalho, é mais provável que a maioria do ferro consumido na formação dos intermetálicos provenha do processo de moagem de alta energia, através do impacto das bolas de aço com o material sendo moído e com as paredes do jarro. Nas seções 4.2.1 e 4.2.2 já foi evidenciada a presença de ferro nas pastilhas utilizadas para inoculação dos fundidos, através de análise de espectroscopia por dispersão de energia (EDS).

O ferro é um elemento que está presente nas ligas de alumínio comerciais, seja advindo do lingote de alumínio, das ligas utilizadas como inoculantes, ou dos

ferramentais utilizados no processo de fundição. Além disso, o ferro também é elemento de liga de algumas ligas de alumínio, tais como as ligas Al-Cu-Fe-Ni AA2219 and AA2618, onde sua função é aumentar a resistência em elevadas temperaturas⁸⁶. Entretanto, tendo em vista que a solubilidade do ferro no alumínio é baixa (tanto no sólido quanto no líquido), há a tendência de formação de intermetálicos ricos em ferro, como é o caso das ligas produzidas neste trabalho.

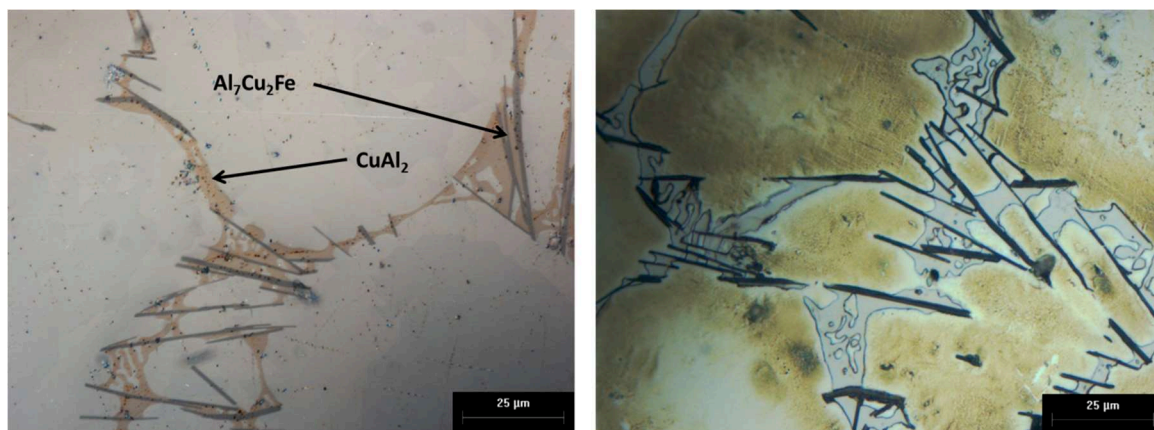
Figura 54 – Micrografias das amostras finais. (a) Al-13,88Cu inoculado com 0,1% de SiO₂; (b) Al-22,1Cu sem inoculante; (c) Al-22,1Cu inoculado com 0,1% de TiO₂, 20 minutos de permanência no banho.



Fonte: O autor.

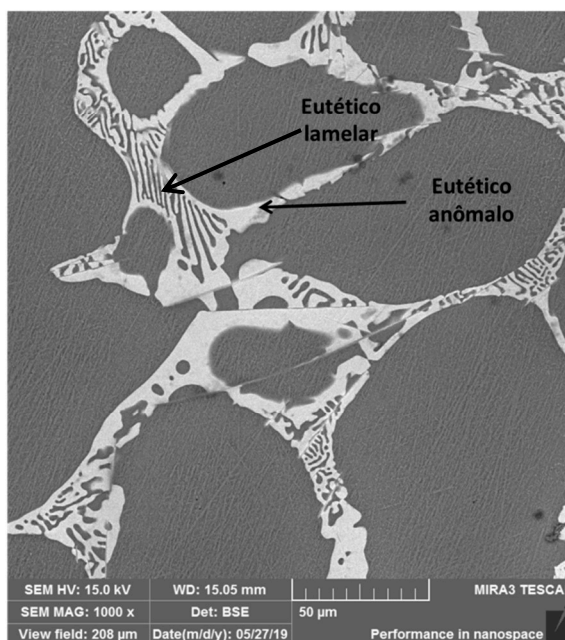
“

Figura 55- Imagens da amostra Al-22,1Cu inoculada com TiO₂ e 10 minutos de permanência no banho. (a) Microscópio ótico sem ataque; (b) Microscópio ótico, ataque com Keller modificado; (c) Microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG), ataque com Keller modificado.



(a)

(b)



(c)

Fonte: O autor.

Vários trabalhos anteriores⁸⁶⁻⁸⁹ reportaram a formação de intermetálicos ricos em ferro em ligas Al-Cu-Fe. Dois tipos de intermetálicos principais são encontrados nestas ligas: Al₁₅(FeMn)₃(SiCu)₂, com morfologia “escrita chinesa” denominada α-Fe e Al₇Cu₂Fe ou Al₇Cu₂(FeMn). Estes últimos 2 intermetálicos são a mesma liga, porém na segunda, alguns átomos de ferro são substituídos por manganês. Backerud et. al.⁸⁷ e Talamantes-Silva et. al.⁹⁰, encontraram apenas o intermetálico Al₇Cu₂Fe na

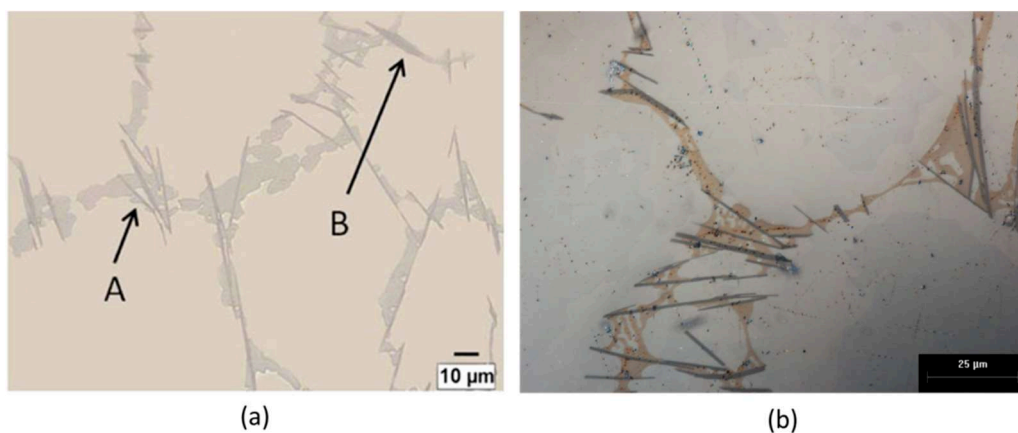
microestrutura solidificada final da liga A206 (Al-4.5Cu-0.3Fe) e de uma liga Al-Cu com 0,07% em peso de ferro, respectivamente. Liu, K⁸⁶ sugere que a sequência de solidificação ocorre da seguinte forma:

- 1- Forma-se a rede dendrítica de alumínio α na faixa de temperatura entre 650 a 645°C;
- 2- Fase líquida \rightarrow Al+Al₂Cu + Al₇Cu₂Fe eutéticos na faixa de temperatura entre 540 a 530°C.

Segundo os trabalhos de Cao e Campbell⁹¹⁻⁹³, os intermetálicos ricos em ferro presentes em ligas Al-Si são nucleados nos filmes de óxidos que estão presentes em grandes quantidades no alumínio fundido. Os filmes de óxido presentes no metal líquido possuem dois lados: as superfícies internas “secas” e não ligadas e sua superfície exterior “molhada”. Uma característica que pode indicar que a nucleação ocorre nos bifilmes é a presença de rachaduras em um dos lados do intermetálico. A nucleação das fases ricas em Fe ocorre nos lados “molhados” dos filmes de óxido e a precipitação de gás nos lados “secos” dos bifilmes, formando as rachaduras⁸⁶. Liu et al⁸⁶ confirma que este mecanismo também funciona para as ligas Al-Cu, e que o β -Fe pode ser nucleado na Al₂O₃.

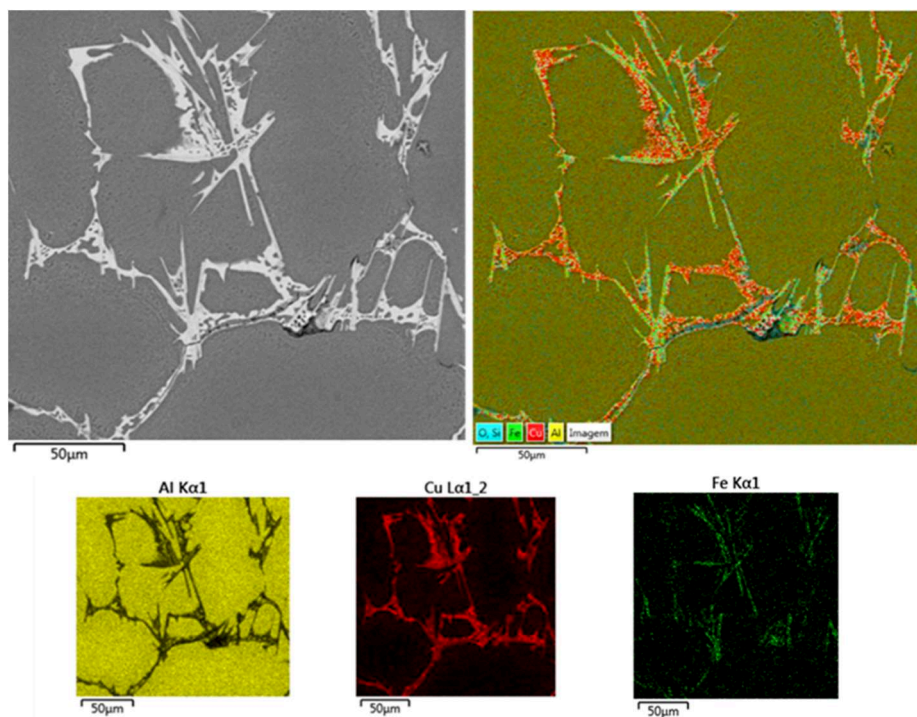
Na Figura 56 é ilustrada a comparação de uma liga comercial A206 (Al-4.5Cu-0.3Fe) produzida com ligas-mãe Al-50Cu e Al-25Fe e a amostra inoculada com TiO₂ produzida neste trabalho. Observa-se que as microestruturas são bem semelhantes, o que indica que o processo utilizado neste trabalho para introdução do cobre como elemento de liga no alumínio se mostra eficiente.

Figura 56 – Comparação entre as amostras: (a) liga A206 (Al-4.5Cu-0.3Fe) solidificada na taxa 0,2k/s. (b) Al-22,1Cu inoculada com TiO_2 e 10 minutos de permanência no banho.



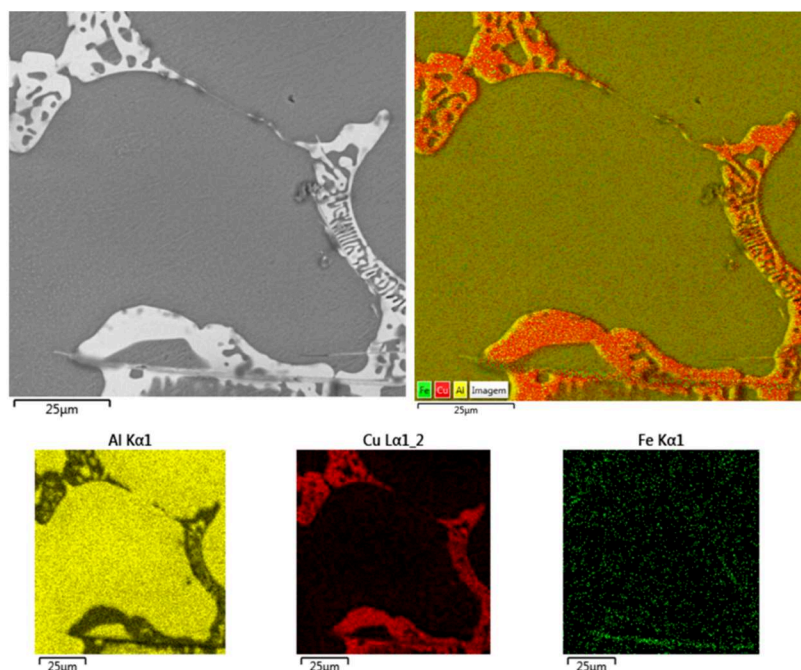
Fontes: (a) LIU, K. (2011)⁸⁶; (b) O autor.

Figura 57 – Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-13,88Cu inoculado com 0,1% de SiO_2 .



Fonte: O autor.

Figura 58 - Mapeamento de espectroscopia por dispersão de energia da amostra Al-22,1Cu inoculado com 0,1% de TiO₂.



Fonte: O autor.

Corroborando com a discussão a cerca das fases formadas durante a solidificação das ligas produzidas nas corridas finais, são apresentadas na Figura 57 e na Figura 58 os mapeamentos de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) da liga inoculada com SiO₂ e da liga inoculada com TiO₂, respectivamente. Nota-se nitidamente as diferenças de concentração de ferro, alumínio e cobre nas diferentes regiões. A fase escura, majoritariamente constituída por alumínio, ou seja, alumínio α , seguida da fase rica em cobre (Eutético Al(Cu) + CuAl₂), e por fim a fase rica em ferro em forma de plaquetas, designada como Al₇Cu₂Fe.

Convém ressaltar que em relação às curvas de solidificação, não foi possível observar picos que trouxessem informações relevantes. Isso ocorreu devido a uma taxa de aquisição de dados pequena (a cada 0,2 segundos), o que é insuficiente para detectar as reações que ocorrem durante a solidificação.

6. CONCLUSÕES

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, pode-se apresentar as seguintes conclusões:

- A rota de processamento utilizando-se a colagem de barbotina para a produção dos portadores de nanopartículas se mostrou eficiente no refinamento de grão das amostras inoculadas com 0,1% em peso de TiO₂ no banho.

- Propõem-se 3 mecanismos de refino que agiram em conjunto nas referidas amostras:

1 - As partículas de TiO₂ atuando como agente nucleante;

2- Redução da TiO₂ através da reação: $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ti}$, o que libera titânio em excesso para a frente de solidificação, restringindo o crescimento do grão através de superresfriamento constitucional;

3 – Partículas de TiO₂ que por meio de arraste (*pinning*) possam ter barrado o crescimento da frente de solidificação.

- O aumento de tempo de permanência no banho de 10 para 20 minutos diminuiu o tamanho de grão, através do provimento da cinética necessária para a atuação dos mecanismos de refino supramencionados;

- O refino de grão proporcionado nas amostras inoculadas com 0,1% de TiO₂ se mostrou comparável ao refino da amostra inoculada com 0,15% de TiB₂ (literatura) em condições semelhantes de processamento.

- Os espaçamentos interdendríticos secundários das ligas Al-22,1Cu se mostraram comparáveis à liga 22,1Cu (literatura) obtida com taxas de solidificação controladas;

- Comparando-se as microestruturas da liga comercial A206 (Al-4.5Cu-0.3Fe) produzida com ligas-mãe Al-50Cu comerciais (literatura) e as ligas das corridas finais com portadores de inoculantes produzidos via processamento coloidal, observa-se que as microestruturas são semelhantes;

- Considerando se estes dois últimos itens, pode-se concluir que esta rota de processamento também é um meio eficiente de introduzir o cobre como elemento de liga no alumínio, bem como partículas inoculantes.

- Os portadores de nanopartículas de Al_2O_3 , SiO_2 e ZrO_2 não se mostraram eficazes no refinamento de grão nas quantidades testadas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando a presente pesquisa, e a discussão de seus resultados, sugerem-se algumas proposições e modificações experimentais para possíveis trabalhos posteriores:

- Aumentar a concentração de nanopartículas cerâmicas na suspensão de cobre, o que possibilitaria um maior número de partículas no colado, reduzindo a quantidade de cobre necessária para introduzir determinada massa de nanopartículas no banho de alumínio. Isso possibilitaria o ajuste do teor de cobre na liga, de modo a formar ligas Al-Cu comerciais da série 2.xxx.
- Utilizar portadores de nanopartículas cerâmicas produzidos sem a etapa de moagem de alta energia, no intuito de verificar a possibilidade de quebra de aglomerados de nanopartículas através da dilatação do cobre e/ou da fase CuAl_2 , quando a pastilha é introduzida no banho de alumínio, liberando essas partículas no líquido, o que as torna potenciais sítios de nucleação.
- Efetivado o aumento de volume de nanopartículas na suspensão, testar o efeito inoculante de portadores com maiores quantidades de SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 .

REFERÊNCIAS

- 1 ROOY, E. L. Aluminum and aluminum alloys. **Metals Handbook, Casting**. 9th ed., vol. 15. Ohio: ASM International; 1988.
- 2 QUESTED, T. E. Grain refinement of Al alloys: Mechanisms determining as-cast grain size in directional solidification. **Acta Materialia**, vol. 53, p. 4643– 4653, 2005.
- 3 EASTON, M.; StJOHN, D. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part I. The Nucleant and Solute Paradigms - A Review of the Literature. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Vol. 30 A, p. 1613-1623, 1999.
- 4 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, p. 3-29, 2002.
- 5 QUESTED, T. E. Understanding mechanisms of grain refinement of aluminium alloys by inoculation. **Materials Science and Technology**, vol. 20, p. 1357-1369, 2004.
- 6 GREER, A. L. Grain refinement of alloys by inoculation of melts. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, vol. 361, p. 479-495, 2003.
- 7 WANNASIN, J. et. al. Grain refinement behavior of an aluminum alloy by inoculation and dynamic nucleation. **Acta Materialia**, vol. 61, p. 3897–3903, 2013.
- 8 GREER, A. L. et al. Modelling of inoculation of metallic melts; Application to grain refinement of aluminum by Al-Ti-B. **Acta materialia**, vol. 48, p. 2823-2835, 2000.
- 9 WANG, F. The grain refinement mechanism of cast aluminium by zirconium. **Acta Materialia**, vol. 61, p. 5636-5645, 2013.
- 10 CHOI, H. et al. Effect of Combined Addition of Cu and Aluminum Oxide Nanoparticles on Mechanical Properties and Microstructure of Al-7Si-0.3Mg Alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 43A, p. 738-746, 2012.
- 11 LUSSOLI, R. J. **Desenvolvimento de Portadores de Nanopartículas Cerâmicas como Nucleante para Solidificação de Ferro Fundido Cinzento**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.
- 12 LUSSOLI, R. J. et al. Aqueous colloidal processing of carriers for delivering silica nanoparticles in iron matrix nanocomposites. **Materials Research Bulletin**, vol.48, p. 2430–2436, 2013.
- 13 VIEIRA JR, L. E. **Processamento Coloidal em Meio Aquoso de Compósitos Cobre-Zircônia**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

- 14 VIEIRA JR., L. E. et al. Colloidal processing of highly concentrated aqueous copper suspensions. **Powder Technology**, vol. 256, p.540–544, 2014.
- 15 ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical Metallurgy Principles**. Stamford: Cengage Learning. Inc. USA, 2009.
- 16 PORTER, D. A; EASTERLING, K. E.; MOHAMED, S. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. Third Edition. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- 17 GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora Unicamp, 2001.
- 18 GLICKSMAN, M. E. **Principles of Solidification – An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts**. New York: Springer, 2010.
- 19 LIPPOLD, J. C. **Welding Metallurgy and Weldability**. Hoboken: Wiley, 2015.
- 20 HURLE, D. T. J. Constitutional Supercooling during crystal growth from stirred melts – I. **Solid State Electronics**, vol. 3, p. 37-41, 1961.
- 21 CAMPBELL, J. **Castings – The New Metallurgy of Cast Metals**. Second edition. Burlington: Butterworth and Heinemann, 2003.
- 22 HUNT, J. D. Steady State Columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. **Materials Science and Engineering**, vol. 65, p. 75-83, 1984.
- 23 MCCARTNEY, D. G. Grain refinement of aluminium and its alloys using inoculants. **International Materials Reviews**, vol. 34, nº 5, p. 247-260, 1989.
- 24 MOHANTY, P. S.; GRUSLESKI, J. E.. Mechanism of grain refinement in aluminium. **Acta Metallurgica et Materialia**, nº5, vol. 43, p. 2001-2012, 1995.
- 25 WANG, T. et al. Grain refining pontency of Al-B master alloy on pure aluminum. **Scripta Materialia**, vol. 64, p. 1121-1124, 2011.
- 26 GHAMIDI, H.; NEDJHAD, S. H.; EGHBALI, B. Enhanced grain refinement of cast aluminum alloy by thermal and mechanical treatment of Al-5Ti-B master alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 23, p. 156-4569, 2013.
- 27 WANG, T. et al. Grain refinement mechanism of pure aluminum by inoculation with Al-B master alloys. **Materials Science and Engineering A**, vol 549, p. 136-143, 2012.
- 28 WANG, E. et al. Grain refinement limit and mechanical properties of 6063 alloy inoculated by Al-Ti-C (B) master alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 594, p. 7-11, 2014.
- 29 QUESTED, T. E.; GREER, A. L. The effect of grain size distribution of inoculant particles on as-cast grain size in aluminium alloys. **Acta Materialia**, vol. 52, p. 3859-3868, 2004.

- 30 CIBULA, A. The Grain Refinement of Aluminum Alloy Castings by Additions of Titanium and Boron. **The journal of The Institute of Metals**, vol. 80, p. 1-16, 1951-1952.
- 31 JOHNSON, M.; BACKERUD, L.; SIGWORTH, K. Study of the mechanism of grain refinement of aluminum after additions of Ti- and B-containing master alloys. **Metallurgical Transactions A**, vol. 24A, p. 481-491.
- 32 CHANDRASHEKAR, T.; MURALIDHARA, M. K. Effect of growth restricting factor on grain refinement of aluminum alloys. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, vol. 40, p. 234-241, 2009.
- 33 EASTON, M.; StJOHN, D. Grain Refinement of Aluminum Alloys: Part II. Confirmation of, and a Mechanism for, the Solute Paradigm. **Metallurgical and Materials Transactions A**, vol. 30A, p. 1625-1633, 1999.
- 34 CATAFESTA, J. et al. Colagem de barbotina de alumina submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, vol. 53, p. 29-34, 2007.
- 35 RENGGER C., et al. Rheology studies on highly filled nano-zirconia suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p.2361-2367, 2007.
- 36 RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Rheological behaviour of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing cordierite foams. **Applied Clay Science**, vol. 37, p.157–166, 2007.
- 37 RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Effect of mechanical activation on the rheology and casting performance of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing dense cordierite bodies. **Applied Clay Science**, vol.38, p.209– 218, 2008.
- 38 SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J. et al. Aqueous colloidal processing of nickel powder. **Acta Materialia**, vol. 49, p. 645-651, 2001.
- 39 FERRARI, B.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; MORENO, R. Nickel–alumina graded coatings obtained by dipping and EPD on nickel substrates. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 26, p. 2205-2212, 2006.
- 40 HERNÁNDEZ, N.; MORENO, R.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; FIERRO, J. L. G. Surface behavior of nickel powders in aqueous suspension. **Journal of the Physics Chemistry B**, v. 109, p. 4470 - 4474, 2005.
- 41 HERNANDEZ, N.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; MORENO, R. Forming of nickel compacts by a colloidal filtration route. **Acta Materialia**, vol. 53, p.919– 925, 2005.
- 42 CANUT, B. et al. Structure of Ni/SiO₂ films prepared by sol–gel dip coating. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol.353, p.2646–2653, 2007.
- 43 BIN-XI, X. et al. Electrodepositing nickel silica nano-composites coatings. **Electrochemistry Communications**, vol.7, p.572–575, 2005.

44 XU, R. et al. Study on the characteristics of Ni–W–P composite coatings containing nano-SiO₂ and nano-CeO₂ particles. **Surface & Coatings Technology**, v.202, p.1574–1579, 2008.

45 FERRARI, B.; FRANCISCO, I. M.; MORENO, R. Ni-YSZ self-supported films by gel electrophoresis. **Ceramics International**, vol.31, p.863–868, 2005.

46 HOU, F.; WANG, W.; GUO, H. Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni–ZrO₂ electroplated nanocomposite coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings. **Applied Surface Science**, v.252, p.3812–3817, 2006.

47 MORENO, R. **Reología de Suspensiones Cerámicas**, 1a ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2005.

48 McALISTER, A. J. **ASM Metals Handbook: Alloy Phase Diagrams**. OHIO: ASM International, 1992.

49 WHITE MARTINS, catálogo de produtos: gases especiais. Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br>> Acesso em: 26 de setembro de 2014.

50 SILVA, C. **Estudo da Inoculação de Alumínio por TiB₂, Processado por Moagem de Alta Energia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2013.

51 ASM Metals Handbook. Metallography and Microstructures. v. 9. **ASM International Handbook Committee**, 2004. p. 711-751.

52 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Determining Average Grain Size. **ASTM E 112-96**. West Conshohocken, PA, USA, 2004.

53 EASTON, M.; DAVIDSON, C.; ST. JOHN, D. Grain morphology of as-cast wrought aluminium alloys. **Materials Transactions**, v. 52, n. 5, p. 842–847, 2011.

54 VANDERSLUIS, E.; RAVINDRAN, C. Comparison of Measurement Methods for Secondary Dendrite Arm Spacing. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 6, n. 1, p. 89–94, 2017

55 ZOU, Y. Z. et al., Effect of SDAS on Homogenization of Al-Si-Mg Casting Alloys, **Advanced Materials Research**, v. 97-101, p. 1041-1044, 2010.

56 QUARESMA, J. M. V.; CARLOS, A.; GARCIA, A. Correlation between unsteady-state solidification conditions, dendrite spacings, and mechanical properties of Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 31, n. 12, p. 3167–3178, 2000.

57 MULLIS, A. M. et al. Estimation of cooling rates during close-coupled gas atomization using secondary dendrite arm spacing measurement. **Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science**, v. 44, n. 4, p. 992–999, 2013.

- 58 ZEREN, M. Effect of copper and silicon content on mechanical properties in Al-Cu-Si-Mg alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 169, n. 2, p. 292–298, 2005.
- 59 PIERER, R.; BERNHARD, C. On the influence of carbon on secondary dendrite arm spacing in steel. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 21, p. 6938–6943, 2008.
- 60 ARAVIND, M. et al. Formation of Al₂Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 380, n. 1, p. 384–393, 2004.
- 61 GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: 1996.
- 62 GERMAN, R. M.; FAROOQ, S.; KIPPHUT, C. M. Kinetics of liquid sintering. **Materials Science and Engineering**, v. 105–106, n. PART 1, p. 215–224, 1988
- 63 BIROL, Y. Effect of solute Si and Cu on grain size of aluminium alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 26, n. 1, p. 22–27, 2013.
- 64 BIROL, Y. AlB₃ master alloy to grain refine AlSi10Mg and AlSi12Cu aluminium foundry alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513, p. 150–153, 2012.
- 65 XU, H. et al. Effect of the alloy composition on the grain refinement of aluminum alloys. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 12, p. 2191–2196, 2006.
- 66 MASSALKI, T. B. **Alloy phase diagrams**. 9th ed. Ohio: ASM International, 1990.
- 67 TARSHIS, L. A.; WALKER, J. L.; RUTTER, J. W. Experiments on the solidification structure of alloy castings. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 9, p. 2589–2597, 1971.
- 68 MAXWELL, I.; HELLAWELL, A. A simple model for grain refinement during solidification. **Acta Metallurgica**, v. 23, n. 2, p. 229–237, 1975.
- 69 SPITTLE, J. A.; SADLI, S. Effect of alloy variables on grain refinement of binary aluminium alloys with Al–Ti–B. **Materials Science and Technology**, v. 11, n. 6, p. 533–537, 1 jun. 1995
- 70 JOHANSSON, M. Grain refinement of aluminium studied by use of a thermal analytical technique. **Thermochemica Acta**, v. 256, n. 1, p. 107–121, 1995.
- 71 NIELSEN et al. Measurements and modeling of the microstructural morphology during equiaxed solidification of Al-Cu alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 32, n. 8, p. 2049–2060, 2001.
- 72 YOUNG, K. P.; KERKWOOD, D. H. The dendrite arm spacings of aluminum-copper alloys solidified under steady-state conditions. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n.

1, p. 197–205, 1975.

73 BAMBERGER, M; WEISS B. Z.; STUPEL, M. M. Heat flow and dendritic arm spacing in chill-cast Al–Si alloys. **Materials Science and Technology**, v.3, n.1, p. 49–56, 1987.

74 EASTON, M.; GRANDFIELD, J. F.; StJOHN, D. H.; RINDERER, B. The Effect of Grain Refinement and Cooling Rate on the Hot Tearing of Wrought Aluminium Alloys. **Materials Science Forum**, v. 519–521, p. 1675–1680, 2006.

75 EASTON, M.; DAVIDSON, C.; ST JOHN, D. Effect of alloy composition on the dendrite arm spacing of multicomponent aluminum alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 41, n. 6, p. 1528–1538, 2010.

76 EASTON, M.; ST JOHN, D. An analysis of the relationship between grain size, solute content, and the potency and number density of nucleant particles. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 36, n. 7, p. 1911–1920, 2005.

77 DAHLE, A. K. ; KARLSEN, S.; ARNBERG, L. Effect of grain refinement on the fluidity of some binary Al–Cu and Al–Mg alloys. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 9, n. 2, p. 103–112, 1996.

78 EASTON, M. A.; STJOHN, D. H. The effect of grain refinement on the formation of casting defects in alloy 356 castings. **International Journal of Cast Metals Research**, v. 12, n. 6, p. 393–408, 2000.

79 GHASSEMALI, E. et al. Hall-Petch equation in a hypoeutectic Al-Si cast alloy: Grain size vs. secondary dendrite arm spacing. **Procedia Engineering**, v. 207, p. 19–24, 2017.

80 TRIVEDI, R.; SOMBOONSUK, K. Constrained dendritic growth and spacing. **Materials Science and Engineering**, v. 65, n. 1, p. 65–74, 1984.

81 FLEMINGS, M. C. Coarsening in solidification processing. **Materials Transactions**, v. 46, n. 5, p. 895–900, 2005.

82 FAN, Z. Semisolid metal processing. **International Materials Reviews**, v. 47, n.2, p. 49–86, 2002.

83 BARROS, A. S. et al. Measurements of microhardness during transient horizontal directional solidification of Al-Rich Al-Cu alloys: Effect of thermal parameters, primary dendrite arm spacing and Al₂Cu intermetallic phase. **Metals and Materials International**, v. 21, n. 3, p. 429–439, 2015.

84 LI, Z. et al. Effect of alloying elements on the segregation and dissolution of CuAl₂ phase in Al-Si-Cu 319 alloys. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 6, p. 1203–1218, 2003.

85 LIU, X. R.; CAO, C. D.; WEI, B. Microstructure evolution and solidification kinetics of undercooled Co-Ge eutectic alloys. **Scripta Materialia**, v. 46, n. 1, p. 13–18, 2002.

86 LIU, K.; CAO, X.; CHEN, X. G. Solidification of iron-rich intermetallic phases in Al-4.5Cu-0.3Fe cast alloy. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 42, n. 7, p. 2004–2016, 2011.

87 BACKERUD, L.; CHAI, G.; TAMMINEN, J. **Solidification Characteristics of Aluminum Alloys**. American Foundrymen's Society, Vol. 2., 1992.

88 TSENG, C. J. et al. **Effects of Fe content on microstructure and mechanical properties of A206 alloy**. Materials Transactions, JIM, 2000.

89 TSENG, C., LEE, S., TSAI, S., & CHENG, C. **Effects of manganese on microstructure and mechanical properties of A206 alloys containing iron**. Journal of Materials Research, v.17, n.9, 2002.

90 TALAMANTES-SILVA M. A.; RODRIGUEZ, A.; TALAMANTES-SILVA, J; VALTIERRA, S.; COLAS, R. **Characterization of na Al-Cu Cast Alloy**. Materials Characterization, v. 59, p. 1434–9, 2008.

91 CAO, X.; CAMPBELL, J. **The solidification characteristics of Fe-rich intermetallics in Al-11.5Si-0.4Mg cast alloys**. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, v. 35 A, n. 5, p. 1425–1435, 2004.

92 CAO, X.; CAMPBELL, J. **Oxide inclusion defects in Al-Si-Mg cast alloys**. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 44, n. 4, p. 435–448, 2005.

93 CAO, X.; CAMPBELL, J. **Morphology of β -Al₅FeSi phase in Al-Si cast alloys**. Materials Transactions, v. 47, n. 5, p. 1303–1312, 2006.