

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb-B NA MICROESTRUTURA DE
SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA AL-0,8%Mg-0,7%Si (6201)

Sarah Maria de Albuquerque Sousa

São Carlos-SP
2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE Nb-B NA MICROESTRUTURA DE
SOLIDIFICAÇÃO DA LIGA AL-0,8%Mg-0,7%Si (6201)

Sarah Maria de Albuquerque Sousa

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Eduardo Spinelli

Agência Financiadora: CNPq – Processo: 132349/2020-5

São Carlos-SP

2022

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José Francisco e Modina para quem dedico tudo o que tenho e o que ainda terei,

A minha irmã, Lara que me inspira a ser tão boa quanto ela acredita que sou,

Ao meu companheiro, Thiago por todo o amor dedicado.

VITAE

Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade de Brasília - UnB

(2019)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Sarah Maria de Albuquerque Sousa, realizada em 11/04/2022.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Eduardo Spinelli (UFSCar)

Prof. Dr. Francisco Gil Coury (UFSCar)

Prof. Dr. Bismarck Luiz Silva (UFRN)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente preciso agradecer aos meus pais, José Francisco e Modina de Sousa por colocarem a minha educação em primeiro lugar me proporcionando a oportunidade de estudar nas melhores instituições possíveis, me incentivando a buscar o que seria melhor para mim e me dando liberdade de encontrar o meu caminho. Agradeço, também, a minha irmã Lara por ter tido a coragem de ter saído de casa para seguir seu caminho me mostrando que isso seria possível e que se eu fizesse estaria em boa companhia. Agradeço ao Dengo pela incrível parceria. Em seguida, agradeço imensamente ao professor José Eduardo Spinelli. Sempre que pensar em um modelo positivo de orientador, vou lembrar dele. Obrigada pela orientação, paciência, incentivo, dedicação e exemplo. Quero agradecer, também, aos queridos amigos que fiz no Laboratório de Solidificação-M2PS e na UFSCar Pâmela, Marcela, Leonardo, Danusa, Rodrigo, Felipe, Argos e em especial ao Guilherme, a pessoa mais dedicada e generosa em ensinar que eu já conheci. Obrigada pela companhia e pelos momentos divertidos do dia a dia nessa jornada de mestrado. A todos os amigos que fiz por onde passei, muito obrigada, vocês me fazem rir e isso me renova. Por último, quero agradecer ao meu companheiro Thiago Holanda por tornar os momentos difíceis mais fáceis e os momentos fáceis melhores, na última década e para sempre.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 132349/2020-5.

À FAPESP por meio do Auxílio Regular à Pesquisa 2019/23673-7, que financiou parte dos insumos, serviços e equipamentos disponíveis para este Mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A liga 6201, amplamente utilizada na fabricação de cabos condutores de energia, foi modificada pela adição de liga-mãe Al-Nb-B com a intenção de investigar os possíveis efeitos acarretados na microestrutura. Para tanto, as ligas Al-0,8%Mg-0,7%Si (6201) e Al-0,8%Mg-0,7%Si-0,5%Nb-0,1%B foram solidificadas direcionalmente em regime transiente de extração de calor e solidificadas rapidamente por meio de solidificação centrífuga, para garantir um amplo espectro de taxas de resfriamento e microestruturas, que pudessem ser correlacionados entre si. Uma análise sobre o dimensionamento dos espaçamentos dendríticos (λ) e tamanho de grão (TG) foi realizada. Enquanto a liga Al-0,8%Mg-0,7%Si(6201) solidificada direcionalmente apresentou grãos exclusivamente colunares, a adição de Nb-B favoreceu uma transição colunar equiaxial TCE no lingote modificado e além disso uma redução no tamanho de grão, seja para a morfologia colunar ou equiaxial, promovendo uma redução de até 13 vezes o valor médio do tamanho do grão. Dentro do intervalo de taxas de resfriamento da solidificação direcional (0,5 a 33 °C/s), foi observado que para o lingote com adição de 0,5%Nb-0,1%B houve um arranjo celular de alta taxa de resfriamento nas taxas maiores do que 5,5 °C/s e uma variação mínima no espaçamento dendrítico secundário. No entanto, o experimento de solidificação rápida revelou que aumentar a taxa de resfriamento (~ 240 °C/s) reduz tanto o TG quanto o λ_2 . Propõe-se que a razão TG/ λ_2 possa caracterizar a micromorfologia das células que surgem na liga 6201 modificada, ocorrendo quando a razão é menor que 6. Por fim, propriedades mecânicas foram determinadas para várias amostras e relacionadas a diferentes valores de espaçamentos dendríticos secundários e tamanhos de grão por meio da proposição de equações tipo Hall-Petch, onde observou-se que o limite de resistência à tração da liga contendo Nb-B (~ 190 MPa) foi superior àquele observado para a liga sem Nb-B.

Palavras-chave: 6201; Refino de grão; Solidificação; Microestrutura; Inoculação Nb-B

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE ADDITION OF Nb-B ON THE SOLIDIFICATION

MICROSTRUCTURE OF AL-0.8%MG-0.7%SI ALLOY (6201)

The AA6201 alloy, widely used in the manufacturing of power cables, was modified by the addition of a Al-Nb-B master alloy in order to investigate the possible effects on the microstructure. Therefore, the Al-0.8%Mg-0.7%Si (AA6201) and Al-0.8%Mg-0.7%Si-0.5%Nb-0.1%B alloys were directionally solidified in a transient heat extraction regime and solidified rapidly by means of centrifugal solidification, to ensure a broad spectrum of cooling rates and microstructures, which can be correlated with each other. Analyses were performed on determining both dendritic spacings (λ_2) and grain size (GS). While the directionally solidified Al-0.8%Mg-0.7%Si (6201) alloy presented exclusively columnar grains, the addition of Nb-B favored the occurrence of a columnar to equiaxial transition CET in the modified casting and, in addition, a reduction in grain size, either for columnar or equiaxial grain morphologies, promoting a reduction of up to 13 times the average value of grain size. Within the range of directional solidification cooling rates (0.5 to 33 °C/s), it was observed that for the ingot with the addition of 0.5%Nb-0.1%B there was high cooling rate-cells arrangement for cooling rates greater than 5.5 °C/s and minimal variation in secondary dendritic spacing. However, the fast solidification conditions revealed that increasing the cooling rate (~240 °C/s) reduced both TG and λ_2 . It was proposed that the TG/ λ_2 ratio could characterize the micromorphology of the α -Al cells that grew in the modified 6201 alloy, occurring when the ratio was less than 6. Finally, tensile properties were determined for several samples and related to different λ_2 and GS values through the proposition of Hall-Petch types equations, where it was observed that the ultimate tensile strength of the alloy containing Nb-B (~190 MPa) was higher than that observed for the alloy without Nb-B.

Keywords: AA6201; Grain refining; Solidification; Microstructure; Nb-B inoculation

PUBLICAÇÕES

- S.M. de Albuquerque Sousa, G.L. de Gouveia, J.E. Spinelli, Evaluating grain size, dendritic scale, and tensile properties of a NbB-inoculated 6201 alloy using solidification rate, **Mater. Sci. Eng. A.** 835 (2022) 142680. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.142680>.

S.M. de Albuquerque Sousa, F.E. Saldanha, G.L. de Gouveia, A. Garcia, J.E. Spinelli, NbB refining capability: Effects of slow and rapid solidification on dendritic spacings and grain sizes of a 6201 alloy, **Mater. Lett.** 315 (2022) 131960. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.131960>.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Nióbio.....	3
2.2 Cabos condutores de energia	4
2.2.1 Uso da liga 6201 em cabos condutores de energia	5
2.2.2 Modificação das ligas utilizadas em cabos condutores de energia	7
2.3 Nucleação, microestruturas de solidificação e variáveis térmicas.....	9
2.3.1 Nucleação	10
2.3.1.1 Nucleação homogênea.....	12
2.3.1.2 Nucleação heterogênea	13
2.3.2 Fluxo de calor e crescimento na interface sólido/líquido	16
2.3.3 Crescimento em condições fora do equilíbrio.....	17
2.3.3.1 Estrutura celular	20
2.3.3.2 Estrutura dendrítica	20
2.3.4 Microestruturas e variáveis térmicas das ligas Al-Mg-Si	21
2.4 Inoculação química ligas de alumínio.....	24
2.4.1 Inoculação química ligas de alumínio com Nb-B.....	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Procedimento experimental	31
3.2 Preparação das ligas e solidificação direcional em regime transiente de extração de calor.....	34

3.2.1 Dispositivo de solidificação vetical ascendente	36
3.3 Dispositivo de solidificação centrífuga.....	38
3.4 CALPHAD	40
3.5 Determinação das variáveis térmicas de solidificação	40
3.6 Caracterização das estruturas de solidificação	43
3.6.1 Análise macrográfica.....	43
3.6.2 Caracterização microestrutural e análise de imagens.....	44
3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	47
3.8 Caracterização mecânica	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Análise térmica de solidificação e macanismos de nucleação	51
4.2 Perfis térmicos e parâmetros térmicos de solidificação.....	57
4.3 Macroestrutura e microestrutura de solidificação	62
4.4 Análise dos resultados MEV.....	68
4.5 Relações de crescimento para TG e espaçamentos microestruturais	72
4.6 Análise de solidificação rápida por centrifugação.....	79
4.7 Resultados dos ensaios de tração	82
5 CONCLUSÕES	87
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	89
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE A.....	99

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Composição química da liga 6201	5
Tabela 2.2 – Valores típicos de G em alumínio. Adaptada [9].....	25
Tabela 3.1 – Composição, em percentagem mássica, da liga-mãe utilizada na fabricação da liga Al-0,8%Mg-0,7%Si-0,5Nb-0,1B	34
Tabela 4.1 - Espaçamento dendrítico/celular e tamanho de grão (GS) dos lingotes de ligas 6201 e 6201Nb-B solidificados direcionalmente.	73

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – Esquema representativo do processo de lingotamento contínuo rotativo Properzi	6
Figura 2.2 – Diferença de energia livre entre líquido e sólido próximo ao ponto de fusão	11
Figura 2.3 – A variação de energia livre associada à nucleação homogênea de uma esfera de raio r	12
Figura 2.4 – Nucleação heterogênea de capa esférica em uma parede de molde plana	14
Figura 2.5 – Variação da Energia livre de Gibbs em função do raio do núcleo para a nucleação homogênea e heterogênea	15
Figura 2.6 – (a) Distribuição de temperatura para solidificação quando o calor é extraído através do sólido. Isotermas (b) para uma interface plana S/L, e (c) para uma saliência	16
Figura 2.7 – a) Distribuição de temperatura para solidificação quando o calor é extraído através do líquido. Isotermas (b) para uma interface plana S/L, e (c) para uma saliência	17
Figura 2.8 – Super-resfriamento constitucional em ligas metálicas.....	18
Figura 2.9 – Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SR super-resfriamento constitucional, G – Gradiente térmico à frente da interface; V – Velocidade, C_0 – Concentração de Solute	19
Figura 2.10 – Microestruturas celulares. (a) Interface decantada de uma liga Pb-Sn solidificada com morfologia celular, vista trasnversal. (b) Vista longitudinal das células em tetrabrometo de carbono [27]	20
Figura 2.11 – Estrutura dendrítica (a) longitudinal e (b) transversal à direção da extração de calor da liga Al-7%Si-3%Mg solidificada unidirecionalmente. Adaptado	21
Figura 2.12 – Microestruturas ópticas típicas de seções longitudinais (esquerda) e transversais (direita) da liga Al-7%Si-3%Mg solidificada unidirecionalmente em	

duas posições e suas variáveis térmicas de solidificação e valores de espaçamentos dendríticos primários	22
Figura 2.13 – Imagens MEV de compostos intermetálicos encontrados na liga Al-7%Si-3%Mg solidificada unidirecionalmente a uma taxa de resfriamento de 1,2°C/s	23
Figura 2.14 – Etapas da nucleação e crescimento de um novo grão de alumínio na partícula de TiB ₂	26
Figura 2.15 – a) Micrografias do alumínio puro (referência); b) Com adição de 0,1%, em peso, de Al-5Ti-1B; c) adição de 0,1 %, em peso, de Nb-B	28
Figura 2.16 – Tamanho de grão entre alumínio puro, com adição de liga mãe Al-Ti-B e com adição liga mãe Al-Nb-B em função do teor de silício	28
Figura 2.17 – (a) micrografia MEV-SE mostrando a distribuição dos substratos à base de Nb na matriz de Al de uma liga mãe Al-2Nb-2B, (b) micrografia SE mostrando o tamanho/morfologia do NbB ₂ e Al ₃ Nb, e (c, d) análise química EDS semi-quantitativa dos substratos NbB ₂ Al ₃ Nb, respectivamente	29
Figura 2.18 – Variação do tamanho de grão em função da taxa de resfriamento para as ligas LM6 (A413) e LM25 (A356) com e sem adição de Nb-B	30
Figura 3.1 – Esquema das etapas seguidas na produção deste trabalho de Mestrado	33
Figura 3.2 – Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição via computador; 2 Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água; 9. Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11 Chapa- molde	37
Figura 3.3 – Molde bipartido de aço inoxidável AISI 310 utilizado na solidificação direcional e chapa-molde em aço carbono 1020, em detalhe na foto da direita, os temperares posicionados na lingoteira	38
Figura 3.4 – a) Esquema ilustrativo do equipamento de fundição centrífuga, b) molde de cobre utilizado e amostra produzida para análise microestrutural das ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B	39

Figura 3.5 – Esquema da sequência de etapas para obtenção da correlação experimental entre tempo de passagem da isoterma α -Al e a posição em relação à interface metal/molde	41
Figura 3.6 – Esquema da sequência de etapas para obtenção da correlação experimental entre velocidade de solidificação e posição a partir da interface metal/molde.....	42
Figura 3.7 – Esquema da sequência de etapas para obtenção da correlação experimental entre taxa de resfriamento e posição a partir da interface metal/molde.....	43
Figura 3.8 – Esquema representativo da metodologia de medição do espaçamento dendrítico primário e espaçamento celular, através do método do triângulo	45
Figura 3.9 – Esquema representativo da metodologia de medição do espaçamento dendrítico secundário, através do método do intercepto	46
Figura 3.10 – Aplicação do método Heyn dos interceptos lineares (ASTM E112) para determinação de TG	47
Figura 3. 11 – Esquema de extração de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração, com destaque para a posição central dos corpos de prova e taxa de deformação	49
Figura 3. 12 – Desenhos dos corpos de prova para ensaio de tração	49
Figura 4.1 – Curvas de resfriamento e temperaturas de precipitação da fase α -Al das ligas a) 6201 e b) 6201 com adição de Nb-B.....	52
Figura 4.2 – Curvas de Scheil simuladas pelo método CALPHAD das ligas (a) 6201 e (b) 6201 com adição de Nb-B.....	53
Figura 4.3 – Curva de Scheil simulada pelo método CALPHAD referente à liga-mãe Al-5,1%Nb-1%B (% em peso)	54
Figura 4.4 – Morfologia e parâmetros de rede das fases Al_3Nb , Al_3Ti , NbB_2 e TiB_2 disponíveis na base de dados ICSD – Inorganic Crystal Structure Database.....	55
Figura 4.5 – DSC em função da temperatura para as ligas 6201 e 6201 Nb-B.....	57

Figura 4.6 – Perfis térmicos referentes à solidificação direcional das ligas a) 6201 e b) 6201 Nb-B.....	58
Figura 4.7 – Gráfico da posição a partir da interface metal/molde em função do tempo de passagem da isoterma α -Al para as ligas 6201 e 6201 Nb-B. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada.....	59
Figura 4.8 – Gráfico da velocidade da frente de solidificação da fase α -Al em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas 6201 e 6201 Nb-B. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada.....	60
Figura 4.9 – Gráfico da taxa de resfriamento do lingote em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas 6201 e 6201 Nb-B. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada. TCE refere-se à posição de ocorrência da Transição Colunar-Equiaxial	61
Figura 4.10 – Gráfico do gradiente térmico em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas 6201 e 6201 Nb-B. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada	61
Figura 4.11 – Macroestruturas dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas 6201 (a) e 6201 com adição de Nb-B (b).....	64
Figura 4.12 – Microestruturas da liga 6201 (cortes transversais) solidificada no dispositivo vertical ascendente.....	65
Figura 4.13 – Microestruturas da liga 6201 com adição de NbB (cortes transversais) solidificada unidirecionalmente	66
Figura 4.14 – Morfologia, raio da projeção e espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de solidificação [30]	67
Figura 4.15 – a) Micrografias MEV (BSE) da liga-mãe Al-5,1Nb-1B, com destaque para fases intermetálicas ricas em nióbio, EDS pontual das regiões 2 e 3 b) Mapeamento EDS da região em destaque	69
Figura 4.16 – a) Mapeamento por EDS da liga 6201, referente à posição 4,8 mm a partir interface metal/molde e b) Mapeamento por EDS da liga 6201 com adição de Nb-B, referente à posição 5 mm a partir da interface metal/molde. No mapa	

de cores o elemento Al é identificado por vermelho, o Mg por verde, o Si por azul e o Nb por roxo.....	72
Figura 4.17 – Evolução do espaçamento dendrítico primário (λ_1) e do espaçamento celular (λ_c) com a taxa de resfriamento (\dot{T}) para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B. Destaque para a transição celular-dendrítica reversa TCD.....	75
Figura 4.18 – Evolução do espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) para as ligas 6201 e 6201 com adição de NbB.....	76
Figura 4.19 – Evolução do espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de solidificação α -Al (V) para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B.....	76
Figura 4.20 – Evolução do tamanho de grão (TG) em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B.....	77
Figura 4.21 – Correlações experimentais entre (a) TG/ λ_1 , (b) TG/ λ_2 , e taxa de resfriamento para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B.....	78
Figura 4.22 – Variação de a) λ_2 e de b) TG em função da taxa de resfriamento para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B obtidas tanto por solidificação unidirecional (resfriamento lento) quanto por solidificação centrífuga (resfriamento rápido).....	80
Figura 4.23 – (a) Transição de célula para dendrita na liga 6201 com adição de Nb-B solidificada unidirecionalmente e (b) Transição de célula para dendrita na liga 6201 com adição de Nb-B solidificada por centrifugação.....	82
Figura 4.24 – Diagramas tensão vs. deformação das ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B, solidificadas unidirecionalmente, referentes a amostras retiradas a) a 20mm da interface metal/molde e (b) a 90mm da interface metal/molde.....	83
Figura 4.25 – Variações do limite de resistência à tração em função do a) tamanho de grão e c) espaçamento dendrítico secundário. Deformação na fratura versus b) tamanho de grão e d) espaçamento dendrítico secundário, para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B solidificadas unidirecionalmente.....	85

Figura A.1 – Volume da produção científica relacionada à inoculação/refino de grãos de alumínio, em função do tempo nos últimos 25 anos.....	99
Figura A.2 – Volume da produção científica relacionada à inoculação/refino de grãos de alumínio, em função do tempo nos últimos 25 anos.....	100
Figura A.3 – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos em inoculação/refino de grãos de alumínio através de Nb-B	101

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A_{SL}	área da interface sólido líquido
k	coeficiente de redistribuição de soluto;
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEV/EDS	microscopia eletrônica de varredura auxiliada pela técnica espectroscopia de energia dispersiva
P	posição
r	raio do cristal/embrião;
r^*	raio crítico do cristal
t	tempo
\dot{T}	taxa de resfriamento;
TG	tamanho de grão
V_S	volume da calota esférica
V	velocidade de crescimento do sólido;
α -Al	alumínio alfa
λ_1	espaçamento dendrítico primário;
λ_2	espaçamento dendrítico secundário
λ_C	espaçamento celular
ΔG	variação da energia livre de Gibbs;
ΔT	super-resfriamento;
E	alongamento
γ_{SL}	energia livre entre sólido e líquido por unidade de volume,
μm	micrometro
σ_T	resistência à tração

1 INTRODUÇÃO

O Nióbio é usado principalmente em ligas que vão desde aços estruturais até superligas projetadas para suportar altas temperaturas em ambientes extremamente corrosivos, além de ser tema de pesquisa para expandir suas aplicações [1][2]. Com efeito, existem estudos em alumínio e suas ligas que demonstram seu potencial como refinador de grão [3][4].

O refino dos grãos em ligas fundidas é uma prática comum na indústria, sendo realizado desde a década 1930 em ligas de alumínio, e empregado por ser associado ao aumento na resistência mecânica, ductilidade, homogeneidade na distribuição de fases, redução no tamanho de trincas e poros [5], sendo tema de estudos recorrentes e com milhares de registros científicos anualmente. Até o presente momento, foi discutido que a adição de nióbio é capaz de refinar o alumínio e suas ligas, porém de forma aquém aos inoculantes comerciais Al-Ti-B, mas que isso pode ser remediado quando o nióbio é associado ao elemento boro [4][6][7]. Os inoculantes à base de Al-Nb-B foram desenvolvidos e estudados principalmente para ligas de alumínio com alto teor de silício, demonstrando resultados positivos e atendendo os requisitos necessários como inoculante. São esses: alta temperatura de fusão para evitar a fusão quando adicionado ao banho líquido, semelhança cristalográfica com o alumínio e estabilidade química para não reagir com os elementos de liga [4]. Contudo, os efeitos das partículas ricas em Nb na morfologia do grão e no espaçamento dendrítico não foram amplamente investigados, mesmo estes sendo parâmetros importantes para as propriedades mecânicas de ligas de Al, especialmente na condição fundida [8]. Outro aspecto pouco abordado em relação à inoculação com Al-Nb-B em ligas de alumínio é a verificação da efetividade do refino microestrutural em condições distintas de taxas de resfriamento de solidificação. Isso é essencial no sentido de verificar sua aplicação em diferentes processos de fundição para essas ligas, como por exemplo: fundição em areia, fundição em molde permanente e fundição sob pressão.

Diante disso foi estudada a adição do inoculante Nb-B na liga 6201, uma liga comercial com baixo teor de soluto (< 2% em peso), empregada na produção de cabos condutores de energia, onde o efeito da adição de inoculante pode ser

melhor isolado do efeito refinador exercido pelos elementos de liga, que ocorre nas ligas com alto teor de soluto, principalmente nas ligas ricas em silício [9], aquelas já bastante estudadas até o momento. Além da adição de inoculantes e solutos, a microestrutura bruta de fusão é estritamente influenciada pelas variáveis térmicas de solidificação, tais como taxa de resfriamento e velocidade de solidificação [10][11][12]. Dessa forma, mesmo que a liga 6201 seja um liga tratável termicamente e termomecanicamente, o estudo da condição fundida prévia a esses tratamentos também influencia o produto final, sendo assim considerado relevante.

Embora o setor elétrico esteja consolidado, estudos que visem otimizar quaisquer propriedades e ou aplicação dos cabos condutores de energia são significativos visto a importância desse setor [13][14][15][16][17].

O presente trabalho caracterizou a influência da adição de Nb-B na liga comercial 6201 na condição fundida. O foco foi no entendimento dos efeitos da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação na formação da microestrutura das ligas Al-0,8%Mg-0,7%Si e Al-0,8%Mg-0,7%Si-0,5%Nb-0,1B, com e sem adição de Nb-B, mais especificamente no espaçamento dendrítico e no tamanho de grão. As propriedades mecânicas de tração de amostras retiradas dos dois lingotes foram determinadas e comparadas. Em suma, a atuação do Nb-B como potencial refinador das microestruturas da liga 6201 utilizada em cabos condutores de energia foi examinada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Nióbio

O nióbio pode ser extraído da natureza através da mineração de pirocloro, um mineral de origem carbonatítica com teor máximo de 71% de óxido de nióbio (Nb_2O_5) [2].

Nas últimas décadas, tem despertado interesse por parte de pesquisadores e empresas que perceberam seu potencial e profusão. Sua primeira aplicação industrial aconteceu em 1933, na estabilização de aços inoxidáveis contra a corrosão intergranular. No início da década de 1960, foram descobertas suas propriedades microligantes capazes de aumentar significativamente o desempenho dos aços, dando início a essa aplicação e em meados da década de 1970, passou a ser utilizado em diversas aplicações avançadas, principalmente na forma de superligas resistentes a altas temperaturas. Desde então tem sido empregado em escala industrial [1].

O nióbio representa um volume significativo entre os minérios exportados pelo Brasil e possui alto valor agregado, sendo, utilizado principalmente na produção de aços de alto desempenho [2]. Segundo a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM [18], a principal mineradora de Nióbio no mundo, chassis e habitáculos de carros feitos com aços avançados de alta resistência reforçados com nióbio (AHSS) possuem uma redução de 20% em peso e um aumento de 30 % na resistência se comparado aos materiais tradicionais, além de que a fabricação de produtos de nióbio gera até 60 vezes menos emissões de CO_2 do que de outros materiais.

Nos últimos anos, as aplicações de nióbio têm aumentado consideravelmente em diversos segmentos, como por exemplo: fabricação de superligas metálicas com elevada resistência mecânica e maleabilidade, fabricação de vidros especiais, tais como lentes, películas de revestimento, capacitores cerâmicos, aplicação em reações catalíticas oxidativa, onde catalisadores a base de nióbio geralmente apresentam boa estabilidade química, acidez e versatilidade, além de aplicações na forma de materiais anódicos para baterias de íons-lítio e produção de super-capacitores híbridos [2].

2.2 Cabos condutores de energia

O consumo de energia elétrica está intimamente ligado ao desenvolvimento de um país, está fortemente associado ao setor industrial e com melhorias na qualidade de vida da sociedade. Entretanto, as fontes renováveis de energia estão presentes nos locais com maior disponibilidade de recurso natural e não necessariamente próximas aos grandes centros de consumo. Dessa forma, a energia elétrica precisa ser transportada das usinas até os centros de distribuição e pode ter que percorrer grandes distâncias. Para se ter ideia da ordem de grandeza, a extensão da rede básica de transmissão de energia no território brasileiro mensurada em 2019 foi igual a 141.756 km e estima-se que esse número irá aumentar para 181.528 km em 2024 [19].

A maior parte das linhas de transmissão são aéreas, caracterizadas por cabos condutores nus apoiados por estruturas metálicas ao longo de sua extensão. Estes cabos são um conjunto de fios entrelaçados concentricamente que tem o papel de conduzir a energia de um ponto ao outro e a escolha do material utilizado nos cabos deve levar em conta condutividade elétrica, cujo valor de referência é do cobre, resistência mecânica e peso [20]. A partir disso, o alumínio é o material mais indicado pois apresenta quase o dobro da condutividade elétrica que o cobre em uma base de peso equivalente, tem propriedades mecânicas medianas quando comparadas com outros metais e ligas, mas que podem ser melhoradas através da adição de elementos de ligas e tratamentos termomecânicos [21][22], além de ser economicamente mais viável que o cobre

A seleção de um condutor aéreo busca aliar o desempenho mecânico ao elétrico e para isso existem alguns tipos de cabos disponíveis no mercado, entre eles os condutores de alumínio com alma de aço (CAA) que são formados por fios de alumínio 1350 encordoados em torno de uma alma de aço composta por um ou mais fios. Podem ser citados ainda os condutores de alumínio (CA) compostos apenas por fios de alumínio 1350 e os condutores de alumínio liga (CAL) formados por fios de liga 6101/6201-T81 [20].

2.2.1 Uso da liga 6201 em cabos condutores de energia

Os cabos com reforço de aço (CAA) são utilizados há mais de 80 anos, contudo nas últimas décadas, os cabos de alumínio liga (CAL), em especial os da liga 6201, se tornaram populares, pois quando comparados com os cabos com reforço de aço (CAA) eles apresentam maior resistência mecânica, são mais leves e possuem melhor condutividade elétrica para um mesmo diâmetro [13]. Além disso, os cabos 6201 tornaram-se uma alternativa para os cabos de alumínio (CA) utilizados em aplicação aérea, pois apesar de apresentarem condutividade elétrica inferior possuem maior resistência mecânica [20].

A fabricação dos cabos condutores é um processo com muitas etapas que envolve uma linha de produção extensa e normas que estabelecem parâmetros de qualidade. Isso se inicia pelo controle de composição química da liga, onde a faixa dos elementos de liga e os limites máximos de impureza são estabelecidos por norma, conforme Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição química da liga 6201, adaptado [23].

<i>Elemento</i>	<i>Composição</i>
Magnésio	0,60 – 0,90
Silício	0,50 – 0,90
Cobre, máx.	0,10
Ferro, máx.	0,50
Manganês, máx.	0,03
Zinco, máx.	0,10
Cromo, máx.	0,03
Boro, máx.	0,06
Outros elementos, total, máx.	0,03
Outros elementos, total, máx.	0,10
Alumínio	restante

O principal método de fabricação dos fios de Al encordoados que formam os cabos condutores se baseia em uma operação de lingotamento contínuo rotativo chamada Properzi, a qual associa o metal líquido em linhas de

lingotamento usando uma roda refrigerada com operações subsequentes de conformação mecânica para produzir fios-máquina, um produto intermediário na fabricação dos fios. De forma geral, na etapa inicial a liga de alumínio é fundida em fornos e tratada com a introdução de fluxos a fim de promover correção da composição química, desgaseificação e filtragem da escória. Em seguida o metal líquido é vazado de forma estável sobre uma roda de cobre giratória mantida sob refrigeração por um sistema de bicos pulverizadores que controlam a vazão e a geometria dos jatos de fluido refrigerante, o que permite fazer ajustes no regime de solidificação [23].

A Figura 2.1 ilustra os principais elementos integrantes do lingotamento contínuo rotativo. Existem algumas variações quanto aos processos de conformação mecânica subsequentes podendo variar entre laminação, extrusão e trefilação, sendo que algumas linhas de produção fazem combinações desses processos e os associam com tratamentos térmicos subsequentes [13].

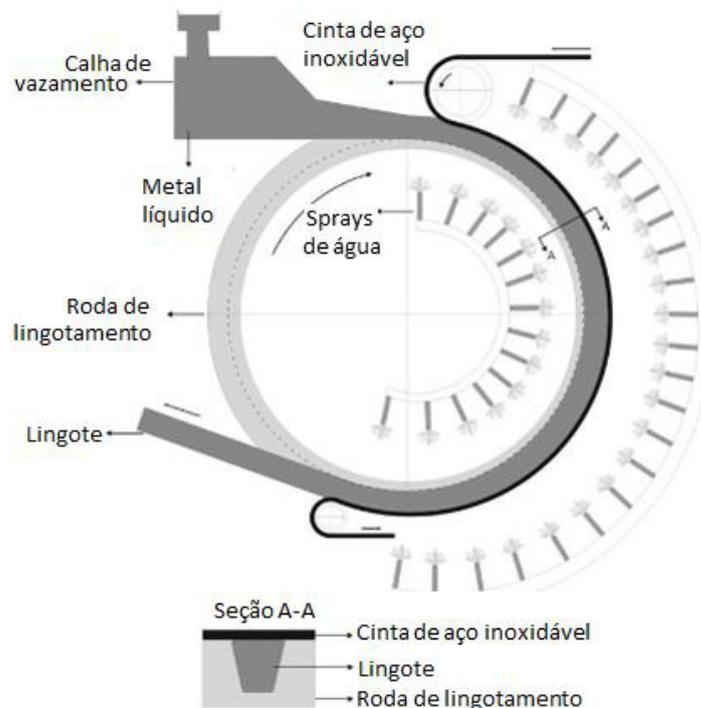


Figura 2.1 – Esquema representativo do processo de lingotamento contínuo rotativo Properzi. adaptado [24].

Devido ao fato da liga 6201 ser uma liga endurecida por precipitação, a fabricação dos fios inclui o tratamento térmico de solubilização para garantir a retenção dos elementos de liga na matriz e um tratamento subsequente de envelhecimento que promove a precipitação controlada do intermetálico Mg_2Si , responsável pelo aumento da resistência mecânica das ligas da série 6XXX, através do mecanismo de Orowan [25].

2.2.2 Modificação das ligas utilizadas em cabos condutores de energia

Parâmetros térmicos da solidificação como taxa de resfriamento e velocidade de solidificação influenciam não somente a estrutura do lingote que acaba de ser solidificado como também as etapas subsequentes do processo de fabricação dos fios, podendo até mesmo promover algumas mudanças microestruturais, as quais que seriam normalmente alcançadas nos tratamentos térmicos posteriores.

Lentz e colaboradores [17] propuseram uma modificação na linha de fabricação usual de condutores aéreos fabricados com a liga AA6101B através da adoção de elevadas taxas de resfriamento durante o processo de solidificação por lingotamento. O intuito era garantir a retenção dos elementos em solução na matriz rica em alumínio, exercendo assim, de forma prévia, o papel do tratamento de solubilização e permitindo o envelhecimento da liga diretamente a partir da microestrutura bruta de fusão. Os fios produzidos apresentaram resistência mecânica e condutividade elétrica superiores aos valores exigidos por norma.

Ji e colaboradores [26] também conseguiram eliminar a etapa de solubilização na fabricação de condutores aéreos da liga Al-0,65%Mg-0,58%Si-0,17%Fe-0,002%Cu-0,002%Mn-0,03%B através de solidificação rápida durante o lingotamento contínuo horizontal.

Yuan [16] estudou os efeitos da adição de 0,145%Zr na liga Al(0,4-0,6)%Mg (0,3-0,5)%Si utilizada na fabricação de cabos condutores de energia, e verificou que houve um leve refino dendrítico na estrutura bruta de fusão devido à presença de finas partículas de Al_3Zr que atuaram como núcleos de cristalização e promoveram o refino dos grãos. As partículas de Al_3Zr se

mostraram termicamente estáveis, capazes de retardar a recristalização e com isso, após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, a liga com adição de Zr apresentou uma aparência de recristalização incompleta e grãos aproximadamente 100µm menores em comparação à liga sem adição do elemento. Como resultado, a adição de Zr promoveu maior estabilidade térmica e aumento de 20% na resistência à tração, 15% na dureza HB, 36% no alongamento, mas em contrapartida redução de 2,7% na condutividade elétrica em função do maior número de contornos de grão e da presença do intermetálico Al_3Zr , os quais atuam como dispersores dos elétrons de condução.

Karabay [13] estudou o efeito da adição de AlB_2 na liga 6201 para produção de fios de condutividades elétricas alta e extra alta. O seu trabalho se baseou no fato de que a presença de impurezas como Ti, Cr, Zr e V em solução sólida reduz a condutividade elétrica da liga. Além disso, baseou-se no fato de que a alternativa usual para este problema está em tempos ou temperaturas maiores no tratamento térmico de envelhecimento, e isso acarreta na redução da dureza em virtude do crescimento dos precipitados e consequente incoerência deles com a matriz. A adição do AlB_2 foi realizada a fim formar diboretos finos e reduzir o potencial negativo desses elementos na condutividade elétrica da liga. Os resultados apontaram que os fios produzidos com a liga modificada atingiram os níveis mínimos de condutividade elétrica padronizados em norma sem terem que ser submetidos a superenvelhecimento e consequentemente apresentaram resistência à tração superior.

Mulazimoglu [14] estudou a influência da adição de Sr nas propriedades mecânicas e no processo de superenvelhecimento da liga 6201 utilizada em cabos condutores de energia a fim de compreender o efeito térmico nos fios. Os resultados apontaram que a presença de Sr alterou a formação do intermetálico $AlFeSi$ durante a solidificação, favorecendo o aumento na quantidade livre de partículas de Si, que por sua vez atuaram como sítios de nucleação de Mg_2Si , promovendo um aumento na densidade e distribuição desses precipitados. Como resultado, o fio fabricado com adição de Sr apresentou maior resistência à tração em relação ao fio comum antes do superenvelhecimento (345 MPa *versus* 305 MPa) e após superenvelhecimento à 175 °C por 48 horas (246 MPa

versus 232 MPa). O autor inferiu que a adição de Sr aumentou a resistência ao envelhecimento da liga, pois reduziu a taxa de crescimento dos precipitados de Mg_2Si e aludiu que esse fenômeno ocorre devido a uma provável segregação do Sr na interface entre a matriz de alumínio e os precipitados, capaz de reduzir a taxa de difusão do Si, responsável pelo crescimento das partículas de Mg_2Si .

Chao e colaboradores [15] compararam os efeitos da microadição de 0,16%Sc; 0,16%Zr e 0,12%Sc + 0,04%Zr na resistência à tração e na condutividade elétrica de fios de alumínio puro. As ligas na condição fundida apresentaram melhora de 5,2%, 23,2% e 47,6% na resistência à tração em comparação ao Al puro, respectivamente, devido à solidificação fora do equilíbrio e baixa solubilidade dos elementos de liga que favoreceram o reforço da microestrutura por solução sólida e precipitação das fases Al_3Sc , Al_3Zr e $Al_3(Sc,Zr)$. Após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, a resistência à tração das ligas com adição de Sc e Zr permaneceu superior ao resultado do alumínio puro em aproximadamente 10,9%, 112,5% e 158,1%, respectivamente.

Nota-se assim, que mesmo que os processos de produção e a aplicação desses cabos condutores de alumínio já estejam consolidados, esforços contínuos são feitos para aprimorar seu desempenho, principalmente através da adição de elementos químicos com o objetivo de aumentar a resistência à tração, ductilidade e otimização dos tratamentos térmicos.

2.3 Nucleação, microestruturas de solidificação e variáveis térmicas

Existem dois tópicos importantes no que concerne à solidificação de ligas metálicas: a microestrutura resultante e as variáveis térmicas do processo. Há uma relação de causa e efeito entre estes dois tópicos cujas implicações influenciam as propriedades do produto final, mas para discutir tais elementos primeiramente é necessário compreender a cinética da solidificação.

2.3.1 Nucleação

Em termodinâmica, transformações de estado são motivadas pela diferença na energia entre dois sistemas, partindo sempre do estado mais energético para o de menor energia, energia essa que é calculada pela Energia Livre de Gibbs, uma relação entre entalpia (H) e entropia (S) a temperatura e pressão constante, dada pela equação 2.1 [27].

$$G = H - ST \quad (2.1)$$

Na Figura 2.2 é possível ver como a redução na temperatura altera a energia livre dos estados sólido e líquido motivando a solidificação, onde G^S e G^L são as energias livres de Gibbs na fase sólido e líquido, respectivamente e ΔG é a variação entre os dois estados, sendo a força motriz para o processo e necessariamente negativa.

$$\Delta G = G_{final} - G_{inicial} < 0 \quad (2.2)$$

É possível notar que em temperaturas acima da temperatura de fusão o líquido é mais estável. Nessa configuração o segundo termo da equação 2.1 é preponderante e associado ao fato do estado líquido ter maior entropia (S), garante $G^S > G^L$. Em temperaturas menores o segundo termo da equação 2.1 passa a ser menos dominante e associado ao fato de que a entalpia (H) do estado sólido é menor do que a do estado líquido, indica que a fase sólida é a mais estável com $G^L > G^S$.

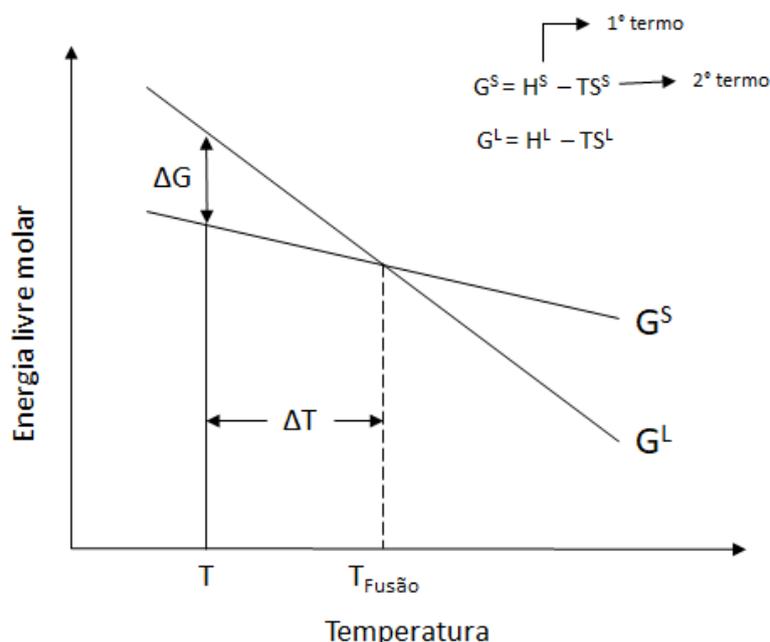


Figura 2.2 – Diferença de energia livre entre líquido e sólido próximo ao ponto de fusão. Adaptado [27].

Pelo que foi discutido anteriormente, entende-se que em qualquer temperatura abaixo da temperatura de equilíbrio (temperatura de fusão) a solidificação tem início imediato, porém não é o que acontece. Isso porque a variação na energia representada na Figura 2.2 reflete a variação no volume do material, mas quando os átomos se rearranjam num estado cristalino para formar um embrião, forma-se também uma superfície que o separa do líquido não cristalino ao redor. Associado a essa superfície existe uma energia livre positiva, que reduz a força motriz para a solidificação (ΔG), à medida que cresce [28]. Por isso a solidificação tem início a uma certa temperatura abaixo da temperatura de fusão, definida por super-resfriamento (ΔT), para compensar essa componente positiva.

Existem duas abordagens quanto ao processo de nucleação; nucleação homogênea, onde o núcleo se forma sem auxílio de um estímulo energético externo que compense a contribuição positiva da energia superficial ou nucleação heterogênea, onde o núcleo recebe auxílio para sua formação.

2.3.1.1 Nucleação homogênea

Somada a contribuição positiva da energia interfacial, a força motriz para solidificação passa a ser dada pela equação 2.3, onde, ΔG_V é a variação na energia livre entre sólido e líquido por unidade de volume, γ_{SL} é a energia livre na interface sólido/líquido, A_{SL} é área da interface sólido líquido e V_S é o volume do sólido, considerado uma esfera de raio r , por essa geométrica ser a que apresenta menor relação superfície/volume [27].

$$\Delta G = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

Nota-se que o termo positivo da equação 2.3, associado à área da esfera é proporcional à r^2 , enquanto que o termo negativo, associado com o volume, é proporcional à r^3 , a soma desses dois termos defini a barreira energética para a transformação, conforme mostrado na Figura 2.3. O crescimento do arranjo atômico acontece de forma instável enquanto ΔG for positivo, mesmo que em temperaturas abaixo da temperatura de fusão. Isto ocorre até que um certo raio crítico r^* , a partir do qual ΔG é negativo, seja alcançado. A transformação passa então a ser energeticamente favorável e o núcleo sólido estável. Inicia-se, deste modo a solidificação.

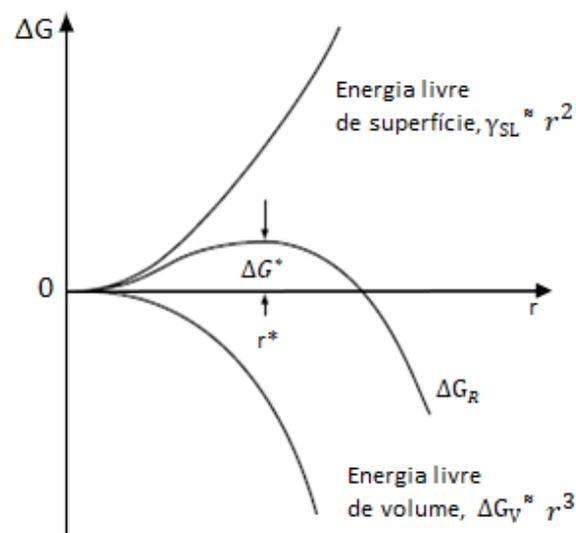


Figura 2.3 – A variação de energia livre associada à nucleação homogênea de uma esfera de raio r . Adaptado [27].

A variação da energia livre de Gibbs crítica (ΔG^*), dada pela equação 2.4, revela uma diminuição no seu valor conforme a redução da temperatura, abaixo da temperatura de fusão (ΔT) [27]. A estimativa teórica do super-resfriamento (ΔT) para a nucleação de alguns metais exige valores na ordem de $0,2 T_{fusão}$, embora na prática não sejam observados valores tão altos assim [28].

$$\Delta G^* = \left(\frac{16 \pi \gamma_{SL}^3 T_{fusão}^2}{3 L_v^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (2.4)$$

2.3.1.2 Nucleação heterogênea

A necessidade de um super-resfriamento tão alto, como dito anteriormente, se dá pela imposição da energia superficial (γ_{SL}), que aumenta a barreira energética (ΔG^*) para a transformação. Contudo, a nucleação pode sofrer uma ação catalizadora com a redução de γ_{SL} , quando ocorre na presença de superfícies adequadas e de natureza diferente da do líquido, tais como a parede do molde, uma película de óxido na superfície, partículas sólidas em suspensão ou elementos/compostos inseridos propositalmente. Nessas condições, a nucleação tem início exatamente na superfície desses agentes externos e é denominada nucleação heterogênea [28].

Ao considerar que o rearranjo cristalino, em formato de calota esférica, se forma junto a superfície plana de um substrato, a parede de um molde por exemplo, admite-se que a energia superficial se desdobra em novos componentes, visto que há formação de novas superfícies, conforme mostrado na Figura 2.4. E os novos valores de energia superficial são, então, considerados na estimativa da barreira energética de nucleação ΔG , conforme a equação 2.5. Sendo, V_S o volume da calota esférica, A_{SL} e A_{SM} as áreas das superfícies sólido/líquido e sólido/molde, γ_{SM} , γ_{ML} e γ_{SL} as energias livres das superfícies sólido/molde, molde/líquido e sólido/líquido e θ o ângulo de molhamento que traduz a afinidade físico/química entre o embrião e o substrato [27] [28].

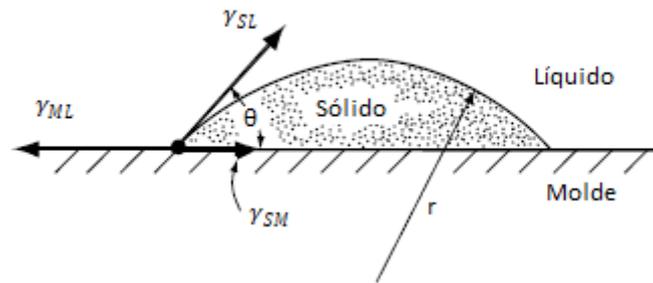


Figura 2.4 – Nucleação heterogênea de capa esférica em uma parede de molde plana.

$$\Delta G_{\text{hete}} = -V_S \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} \gamma_{SM} - A_{SM} \gamma_{ML} \quad (2.5)$$

Nota-se que a energia superficial molde/líquido γ_{ML} contribui negativamente, reduzindo ΔG , agora denominada ΔG_{hete} . E o valor crítico ΔG_{hete}^* pode ser escrito em função do ângulo de molhamento θ . Sendo muito semelhante ao valor de ΔG_{homo}^* definido na equação 2.4, exceto por um fator $S(\theta)$, menor ou igual a 1, conforme mostrado na equação 2.6. Portanto, a barreira energética à nucleação heterogênea é menor que à nucleação homogênea por um fator S dependente apenas do ângulo de contato entre o substrato e o núcleo. A comparação entre ΔG_{hete}^* e ΔG_{homo}^* é mostrada na Figura 2.5.

$$\Delta G_{\text{hete}}^* = \Delta G_{\text{homo}}^* S(\theta) \quad (2.6)$$

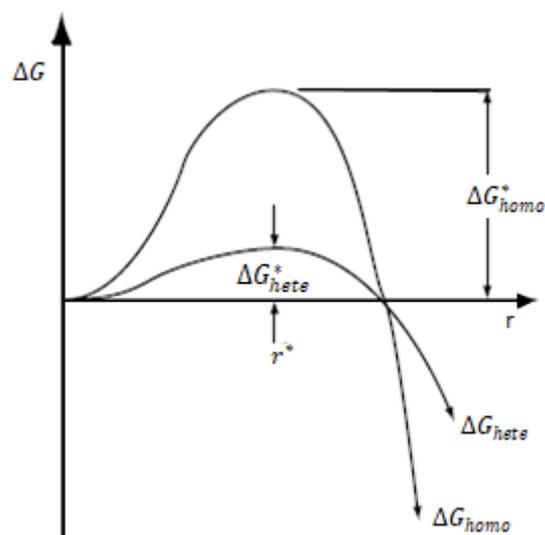


Figura 2.5 – Variação da Energia livre de Gibbs em função do raio do núcleo para a nucleação homogênea e heterogênea [27].

Com a redução na barreira energética, os núcleos se tornam estáveis em super-resfriamento menores e em maiores taxas. Como cada grão de um metal fundido cresce a partir de um núcleo, o número de núcleos estáveis é o que irá definir o tamanho final dos grãos [28]. Assim, a adição de substratos ao banho líquido com o objetivo de reduzir o tamanho de grão é uma prática frequente na indústria, chamada de inoculação, tanto porque o refino tem influências positivas na microestrutura, como redução de poros e trincas à quente [5] ou distribuição homogênea de segundas fases e intermetálico [6], como também influências positivas nas propriedades mecânicas [29].

A eficácia de um substrato depende da redução do ângulo de molhamento θ , descrito anteriormente. Valores baixos são favorecidos por uma interface entre o substrato e o núcleo sólido (γ_{SM}) de baixa energia superficial, que por sua vez é favorecido se houver uma boa similaridade entre os parâmetros de rede cristalina do núcleo e do substrato. No entanto, essa relação sozinha é incapaz de explicar a eficácia dos nucleantes. Outros fatores que contribuem incluem interação química, estabilidade térmica, rugosidade e área da superfície do substrato [27][28], o que torna o refino de grãos por inoculação química amplamente estudado.

2.3.2 Fluxo de calor e crescimento na interface sólido/líquido

Uma vez que o núcleo seja estável, ocorre a fase de crescimento do mesmo, segundo o gradiente térmico na interface sólido/líquido. Se a interface for considerada isotérmica na temperatura de equilíbrio, para um gradiente térmico positivo a interface plana é estável, mesmo que surja uma perturbação na interface ela será eliminada com o fluxo de calor em direção ao sólido, como mostrado na Figura 2.6. Já para o caso de um gradiente térmico negativo, com líquido super-resfriado à frente da interface, como mostrado na Figura 2.7, instabilidades na interface são incentivadas a crescer por encontrarem à sua frente um gradiente térmico ainda maior que permite que o calor seja removido de forma mais eficaz da ponta da saliência para o líquido.

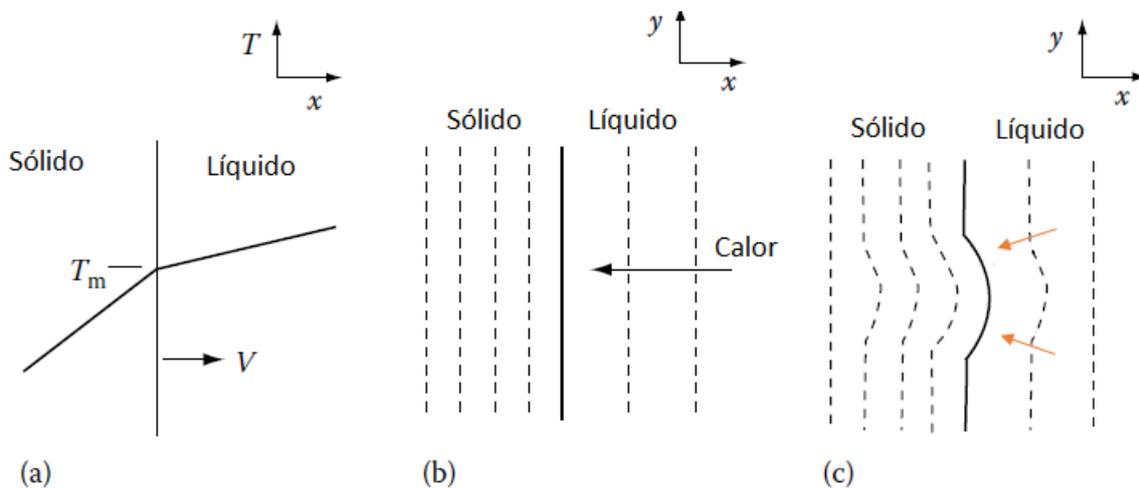


Figura 2.6 – (a) Distribuição de temperatura para solidificação quando o calor é extraído através do sólido. Isotermas (b) para uma interface plana S/L, e (c) para uma saliência. Adaptado [27].

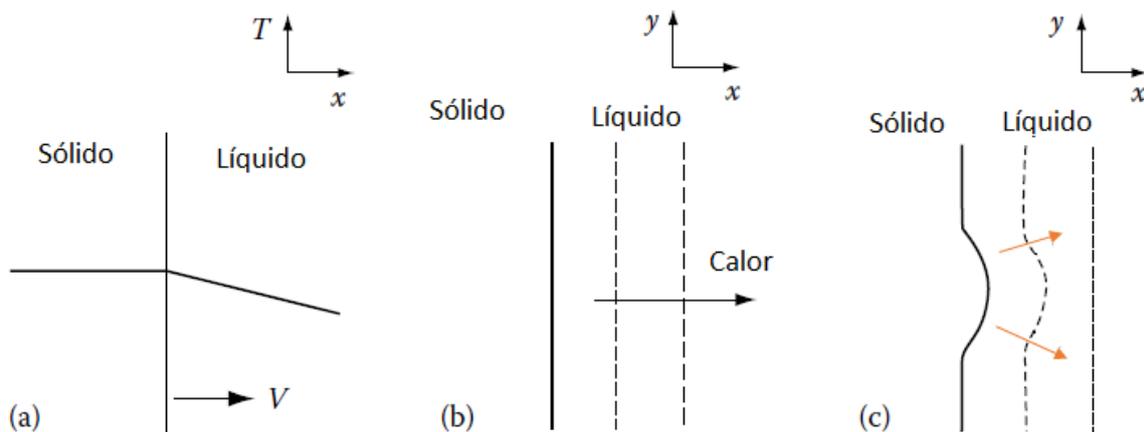


Figura 2.7 – a) Distribuição de temperatura para solidificação quando o calor é extraído através do líquido. Isotermas (b) para uma interface plana S/L, e (c) para uma saliência. Adaptado [27].

2.3.3 Crescimento em condições fora do equilíbrio

Durante a solidificação de ligas metálicas, a composição varia ao longo da fase sólida e conseqüentemente, a temperatura de fusão pode variar ao longo da interface [30].

Para ilustrar o efeito da variação de composição e temperatura de fusão na solidificação de ligas metálicas, será considerado um sistema binário com $k < 1$. Onde, o coeficiente de redistribuição de soluto k é definido pela relação entre concentração no sólido (C_S) e concentração no líquido (C_L), mensurando a solubilidade do soluto relativa entre essas fases. Para fins de simplificação, pode ser considerado constante ao longo do processo de solidificação, sendo $k < 1$ para os casos em que a solubilidade do soluto é maior e $k > 1$, quando o contrário [28][30][25].

Sendo a solubilidade do soluto no sólido menor e considerando que a mistura de soluto no líquido ocorre apenas por difusão, é possível inferir que para que o sólido formado tenha a composição nominal do metal líquido é necessário que a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido seja menor que a velocidade de difusão do soluto no sólido, o que demanda grandes períodos de tempo e por isso não é adotado na maioria das operações industriais. Em condições práticas de solidificação, o soluto não incorporado pela fração sólida é rejeitado pela interface sólido/líquido, formando um perfil de concentração que

salta na interface, para um valor maior que a composição inicial C_0 e decresce à medida que em que o soluto é acomodado pela fase líquida, como mostrado no gráfico superior da Figura 2.8 [28] [30].

Quando a concentração de soluto no líquido aumenta, a temperatura *liquidus* tende a reduzir e por isso o perfil crescente de soluto, é associado a um perfil decrescente de temperatura de fusão, imediatamente após a interface sólido/líquido, como mostrado no diagrama inferiores à direita da Figura 2.8. Assim, há volume líquido que se encontra super-resfriado à frente da interface, quando a temperatura local está abaixo da temperatura de fusão no equilíbrio. Quando a temperatura local T_q é menor que a temperaturas liquidus da liga, como mostrado no diagrama inferior à esquerda da Figura 2.8 Esse fenômeno é chamado de super-resfriamento constitucional já que está associado com a mudança na composição.

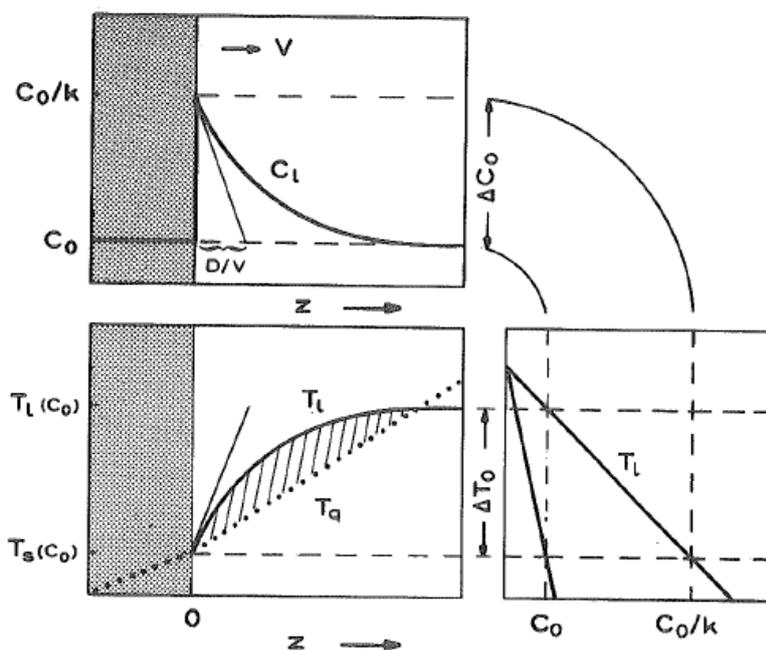


Figura 2.8 – Super-resfriamento constitucional em ligas metálicas [30].

Dentro da região super-resfriada, o gradiente térmico é negativo. Quando uma seção da interface estiver mais à frente que as demais, ela estará em contato com um líquido de menor temperatura e a sua velocidade de crescimento favorecida pelo fluxo de calor, como discutido na Figura 2.7. Essa condição

causa instabilidade na morfologia da interface, que evolui de uma estrutura anteriormente estável e plana para um conjunto de projeções denominado estrutura celular e dendrítica, conforme aumenta a intensidade do super-resfriamento constitucional [28].

O tamanho da região super-resfriada constitucionalmente depende da concentração de soluto rejeitado pela interface, que varia de acordo com o coeficiente k da liga e com sua composição nominal C_0 . Depende também das condições do processo de solidificação medidas através da velocidade com que a interface se desloca (V) e do gradiente de temperatura no metal líquido (G), como ilustrado na Figura 2.9.

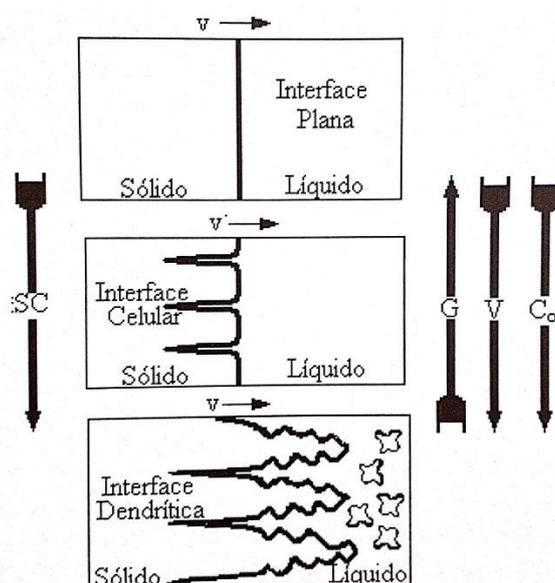


Figura 2.9 – Representação esquemática da atuação dos fatores de influência na formação das estruturas de solidificação: SR super-resfriamento constitucional, G – Gradiente térmico à frente da interface; V – Velocidade, C_0 – Concentração de Solute [28].

Em experimentos de solidificação direcional em regime transiente de extração de calor a velocidade e o gradiente térmico variam livremente ao longo do lingote, gerando diversas microestruturas que podem ser correlacionadas com os parâmetros térmicos de solidificação para fornecer informações interessantes sobre a correlação entre parâmetros térmicos e microestrutura [31].

2.3.3.1 Estrutura celular

Em um primeiro nível de instabilidade o super-resfriamento é suficiente apenas para manter o crescimento estável das projeções a partir da interface, que passa então a ser um conjunto de células, tal como mostra a Figura 2.10. Essa morfologia é chamada de estrutura celular, sua direção de crescimento é a mesma da de extração de calor e, durante a solidificação, as projeções rejeitam soluto tanto à frente da interface quanto para as laterais, criando uma concentração maior nas paredes da célula do que no centro [28][25]. Sempre tem muitas células dentro de um grão [30]. Ao desenvolvimento de cada projeção é associada a liberação de uma quantidade de calor latente que reduz o super-resfriamento na vizinhança e retarda o crescimento de projeções nas regiões imediatamente vizinhas formando um padrão intercalado nas projeções [28].

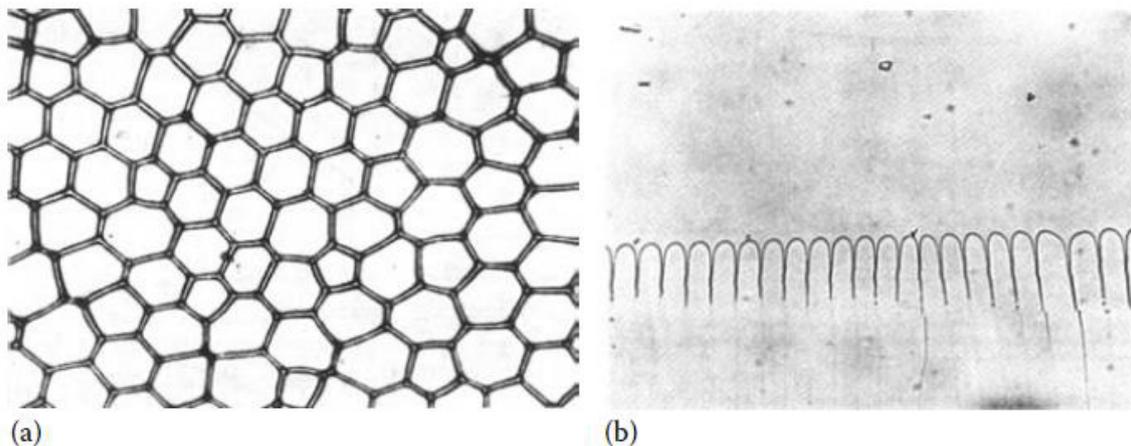


Figura 2.10 – Microestruturas celulares. (a) Interface de uma liga Pb-Sn solidificada com morfologia celular, vista transversal. (b) Vista longitudinal das células em tetrabrometo de carbono [27].

2.3.3.2 Estrutura dendrítica

Se o tamanho da zona super-resfriada constitucionalmente aumentar, seja pela redução do gradiente de temperatura no metal líquido ou pelo aumento da velocidade de solidificação, a instabilidade cresce e a rede de células se

modifica. A estrutura resultante passa a ter um aspecto ramificado graças ao crescimento de projeções secundárias a partir dos primeiros troncos ou até projeções terciárias a partir das secundárias, dependendo do nível de instabilidade da interface, conforme mostra a Figura 2.11. Essa estrutura é chamada de dendrítica e a direção do seu crescimento, diferentemente do que ocorre na estrutura celular, se dá na direção cristalográfica preferencial da liga [28][25].

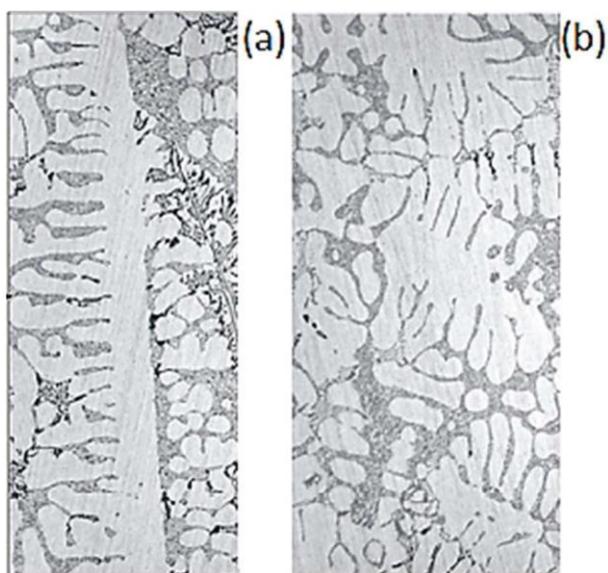


Figura 2.11 – Estrutura dendrítica (a) longitudinal e (b) transversal à direção da extração de calor da liga Al-7%Si-3%Mg solidificada unidirecionalmente. Adaptado [12].

2.3.4 Microestruturas e variáveis térmicas das ligas Al-Mg-Si

Embora ligas da série 6xxx sejam tratadas termomecanicamente e termicamente, elas passam previamente por etapas de fusão e solidificação que determinam suas microestruturas no estado bruto de fusão. Tendo em vista que aspectos da microestrutura solidificada como homogeneidade e espaçamento dendrítico influenciam na anisotropia, propriedades mecânicas, e parâmetros de solubilização, torna-se essencial o entendimento aprofundado das etapas de solidificação e sua relação com a microestrutura.

Silva e colaboradores [32] analisaram as microestruturas de uma liga Al-7%Si-3%Mg solidificada unidirecionalmente em regime transiente de extração de calor, observando uma microestrutura dendrítica que pôde ser correlacionada com as variáveis térmicas de solidificação segundo as leis experimentais $\lambda_1 = 263\dot{T}^{-0,55}$, $\lambda_2 = 15,5 V^{-0,66}$ e $\lambda_3 = 31\dot{T}^{-0,55}$, conforme a Figura 2.12.

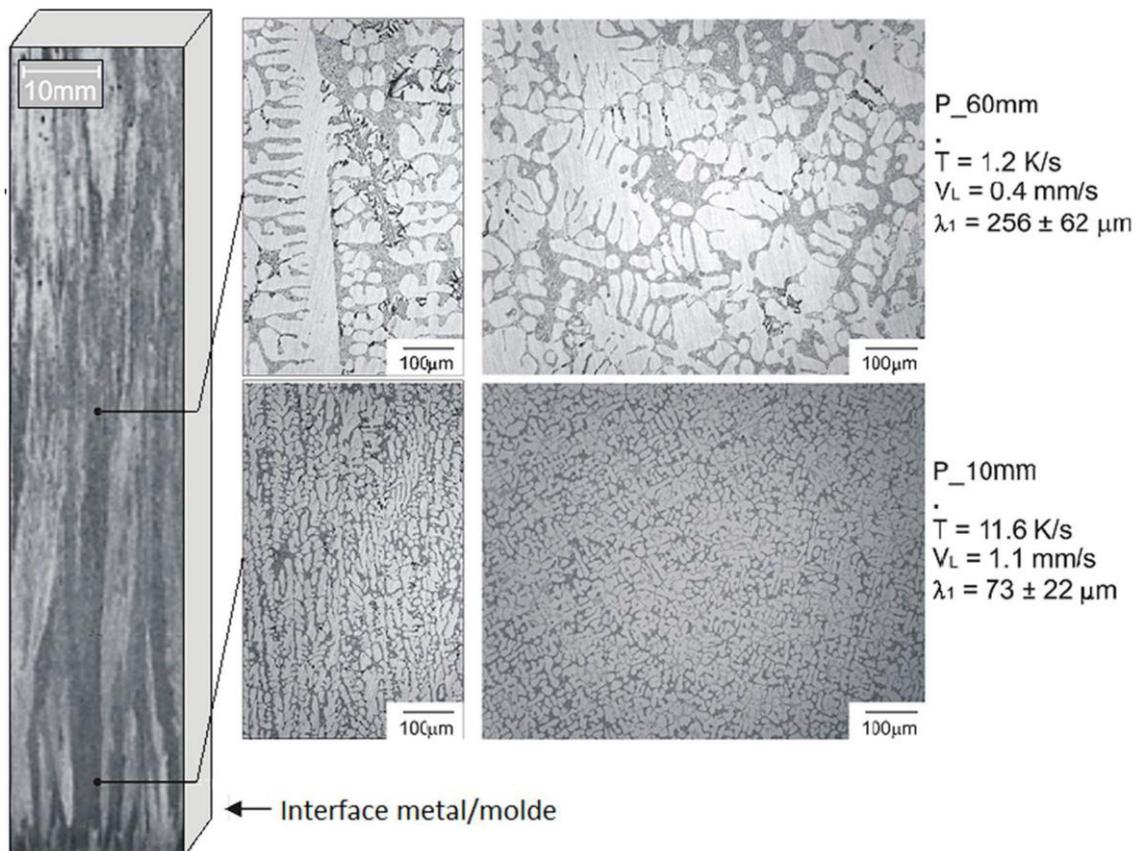


Figura 2.12 – Microestruturas ópticas de duas posições do lingote da liga Al-7%Si-3%Mg solidificado unidirecionalmente, suas variáveis térmicas de solidificação e valores de espaçamento dendrítico primário. Seções longitudinais (esquerda) e transversais (direita) [32].

Os resultados de Silva e colaboradores [32] mostraram a presença do intermetálico Mg_2Si na região interdendrítica para todas as faixas de resfriamento analisadas (0,5-20 °C/s), sendo uma parte como estrutura eutética binária quando combinado com o Al e outra parte como estrutura eutética ternária quando combinado com fases ricas em Si e Fe, conforme Figura 2.13.

A presença de impurezas é recorrente nas ligas metálicas, sendo o ferro uma impureza comum nas ligas de alumínio em razão do contato com os equipamentos utilizados na manufatura que normalmente possuem partes fabricadas em aço [32]. No caso de ligas da série 6XXX, 0,2% de Fe pode se ligar à até 0,1% de Si formando novos compostos como $\alpha(\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si})$, $\beta(\text{Al}_5\text{FeSi})$, $\pi(\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6)$, entre outros [33], que a depender da morfologia e composição podem exercer uma influência positiva ou prejudicial às propriedades mecânicas.

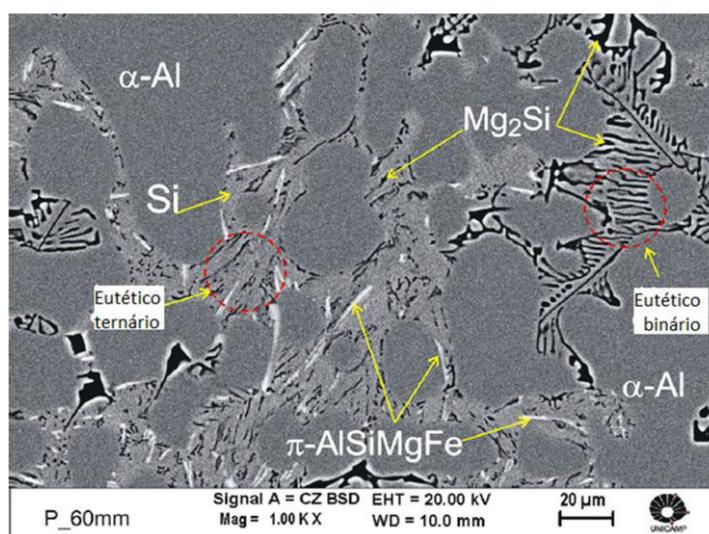


Figura 2.13 – Imagens MEV de compostos intermetálicos encontrados na liga Al-7%Si-3%Mg solidificada unidirecionalmente a uma taxa de resfriamento de $1,2^{\circ}\text{C/s}$ [32].

A morfologia dendrítica é típica nos produtos gerados por meio dos processos de fundição e lingotamento, sendo que, em geral, microestruturas mais refinadas costumam apresentar propriedades mecânicas superiores em função da distribuição mais homogênea do soluto na liga [28].

No trabalho de Silva e colaboradores [32], um perfil de dureza Vickers mais alto foi associado a um arranjo microestrutural mais refinado, conforme a relação $\text{HV} = 21 - 226 \lambda_2^{-1/2}$, entretanto houve um ponto de inflexão no comportamento das amostras com taxa de resfriamento menores que 2°C/s que apesar de espaçamentos microestruturais crescentes apresentaram uma tendência ao aumento da microdureza conforme a relação $\text{HV} = 159 - 496 \lambda_2^{-1/2}$.

Os autores associaram este resultado com a maior fração de intermetálicos presentes nas últimas seções solidificadas do lingote.

2.4 Inoculação química ligas de alumínio

Sob alguns aspectos a redução no tamanho dos grãos em ligas de alumínio é vantajosa para o seu desempenho. Normalmente é associada à melhor distribuição de fases, redução no tamanho de trincas e poros, aumento no bloqueio à movimentação das discordâncias e promoção da isotropia nas propriedades mecânicas. O refino de grãos de alumínio, por inoculação, foi alcançado pela primeira vez no início dos anos 1930, através da adição de titânio ao banho líquido, suas vantagens rapidamente foram comprovadas e desde então virou uma prática comum [5].

A compreensão da inoculação demorou anos para acontecer. Nas primeiras décadas a adição de titânio, apesar de eficiente, apresentava dificuldade em ser controlada, uma vez que em pequenas quantidades e em temperaturas normais de fundição de alumínio, as partículas de titânio eram dissolvidas e a capacidade de refino perdida com o tempo, fenômeno chamado de “fade” [5] [9]. Este problema foi solucionado após a adição de boro, entre as décadas de 1950 e 1970 [5]. Isso resultou na criação dos inoculantes comerciais à base de Al-Ti-B, os mais comumente utilizados para refinar ligas de alumínio. É considerada uma solução eficiente, com exceção às ligas com teor de silício superior à 3%, quando átomos de titânio ao invés de se associarem ao alumínio, se associam ao silício, e o inoculante perde seu potencial de refino, fenômeno chamado de “poisoning” [34].

O avanço na compreensão dos mecanismos de inoculação química permitiu verificar que existem dois mecanismos responsáveis pela redução no tamanho de grão, concomitantemente. O primeiro está relacionado às partículas nucleantes e o segundo aos elementos do soluto presente na composição. Esse último, é mensurado por um fator de restrição “G” de crescimento, cuja contribuição pode ser explicada de duas formas; a primeira afirma que a segregação desse soluto restringe a taxa de crescimento da interface, o que dá mais tempo para que outros eventos de nucleação ocorram. A segunda

explicação, a de maior importância, é de que a segregação desse soluto aumenta a zona super-resfriada constitucional à frente da interface e ativa a nucleação na região vizinha [9][35].

O fator G é definido por $mC_0(k - 1)$, onde m é a inclinação da linha *liquidus*, que geralmente é aproximada por uma linha reta, C_0 é a concentração de soluto na liga e k é o coeficiente de redistribuição de soluto. Valores típicos do G para alguns elementos químicos dissolvidos em alumínio são apresentados na Tabela 2.2. Para o caso de ligas multicomponentes os valores dos elementos são somados.. Parte da eficiência das ligas-mãe Al-Ti-B se deve ao titânio, o elemento de maior fator de restrição de crescimento no alumínio quase puro. A adição de 0,15% em peso de Ti gera um fator $G=36,8$. Para comparação é interessante notar que na mesma porcentagem, a adição de Nb gera um valor de $G= 0,99$ [9].

Tabela 2.2 – Valores típicos de G em alumínio. Adaptada [9]

<i>Elemento</i>	k_i	m_i	$(k_i - 1)m$	<i>Concentração máx.</i>
Ti	~9	30,7	245,6	0,15
Ta	2,5	70	105	0,10
V	4,0	10,0	30,0	~0,10
Hf	2,4	8,0	11,2	~0,50
Mo	2,5	5,0	7,5	~0,1
Zr	2,5	4,5	6,8	0,11
Nb	1,5	13,3	6,6	~0,15
Si	0,11	-6,6	5,9	~12,6
Cr	2,0	3,5	3,5	~0,4
Ni	0,007	-3,3	3,3	~6
Mg	0,51	-6,2	3,0	~3,4
Fe	0,02	-3,0	2,9	~1,8
Cu	0,17	-3,4	2,8	33,2
Mn	0,94	-1,6	0,1	1,9

Quanto ao mecanismo das partículas inoculantes, existem várias teorias, sendo as mais aceitas na explicação das ligas-mãe Al-Ti-B e que são também utilizadas na explicação das ligas-mãe Al-Nb-B, como será visto mais adiante, são as seguintes:

Reação peritética; onde as partículas pró-peritéticas de Al_3Ti são os potenciais sítios de nucleação [29][9]. E Teoria da Nucleação Duplex; que surgiu para tentar compreender como que apesar das partículas de TiB_2 não possuírem uma afinidade cristalográfica tão boa quanto o Al_3Ti , ainda assim produzirem um refino de grãos significativo e serem encontradas no centro dos grãos, em ligas com composição hipoperitética de Ti. Nessa teoria, uma fina camada de Al_3Ti cresce de forma epitaxial sobre o plano basal das partículas de TiB_2 , e então muitas ilhas de alumínio crescem a partir dessa primeira camada de Al_3Ti , conforme ilustrado na Figura 2.14 [9][29][34][36].

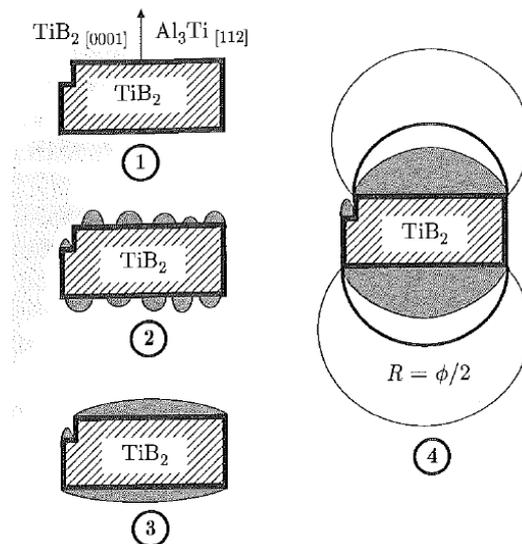


Figura 2.14 – Etapas da nucleação e crescimento de um novo grão de alumínio na partícula de partículas TiB_2 [34].

Embora seja mais comum a associação das propriedades mecânicas com o tamanho de grão e portanto esse seja um tópico comum em trabalhos sobre refino de grão, ainda é controverso se a sua influência se sobrepõe à influência do espaçamento dendrítico secundário na resistência mecânica [37]. Além disso, apesar destes parâmetros microestruturais, normalmente, serem analisados

separadamente, a relação entre eles pode determinar a morfologia dos grãos, variando de grão equiaxial quando a razão TG/λ_2 for grande, até grãos celulares quando TG/λ_2 for pequeno, representando o engrossamento do λ_2 até o ponto de não poder mais ser medido [8].

2.4.1 Inoculação química ligas de alumínio com NbB

Até o presente momento, a pesquisa bibliométrica sobre inoculação de ligas de alumínio a partir de Nb-B (Apêndice A), revelou que essa ainda é uma área de estudo no início do seu desenvolvimento, representando uma fração pequena das pesquisas sobre inoculação de ligas de alumínio e, portanto, possui muitas lacunas. Contudo, os principais autores no assunto encontraram resultados positivos para a inoculação de Nb-B e de forma geral seus principais resultados podem ser resumidos da seguinte forma:

A adição de 0,1% Nb-B em ligas Al-xSi (onde $x = 1-10\%$ em peso) demonstrou redução significativa no tamanho de grão, quando comparado com o alumínio puro, conforme mostrado nas Figuras 2.15 a) e c). E embora não tenha promovido um refino de grão tão eficiente como a liga-mãe Al-Ti-B, conforme mostrado na Figura 2.15 b), notou-se que para teores de Si maiores que 6%, o resultado da adição de inoculante a base de Nb-B é mais eficiente. Isso é mostrado na Figura 2.16 [6] [4]. Ligas multicomponentes com adição de Mg, Fe, Cu, Mn e Zn também não apresentam interação entre os inoculantes Nb-B indicando que as partículas inoculantes de ligas-mãe Al-Nb-B possuem estabilidade química, sugerindo uma probabilidade menor de ocorrência do efeito degradante do “poising”. [6] [38]. Além disso, minimizaram a presença de grãos colunares [39][40].

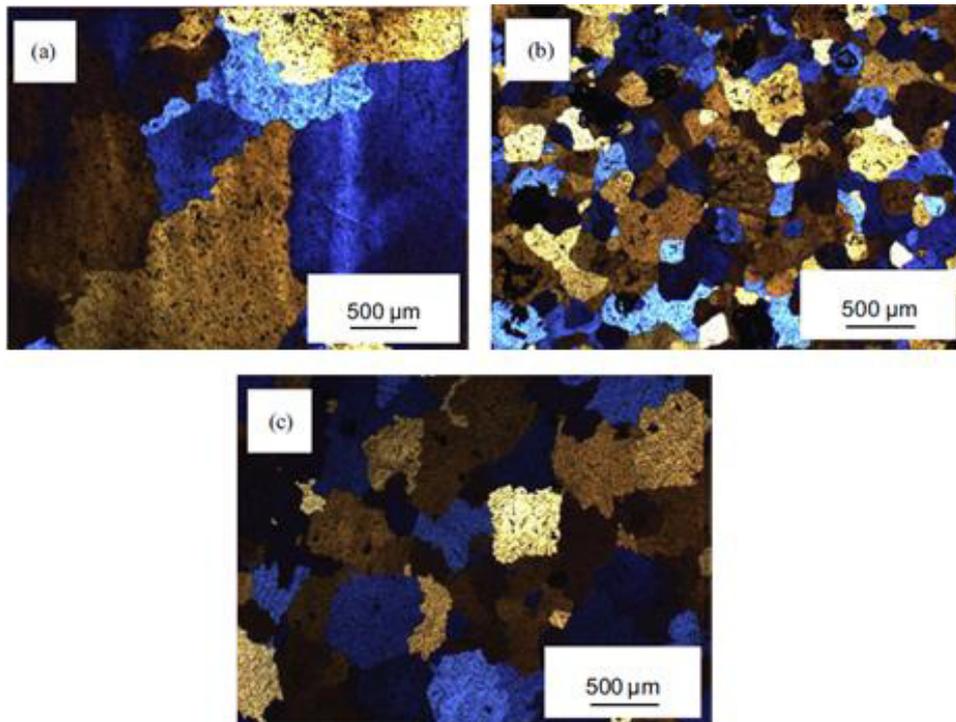


Figura 2.15 – a) Micrografias do alumínio puro (referência); b) Com adição de 0,1%, em peso, de Al-5Ti-1B; c) adição de 0,1 %, em peso, de Nb-B [4].

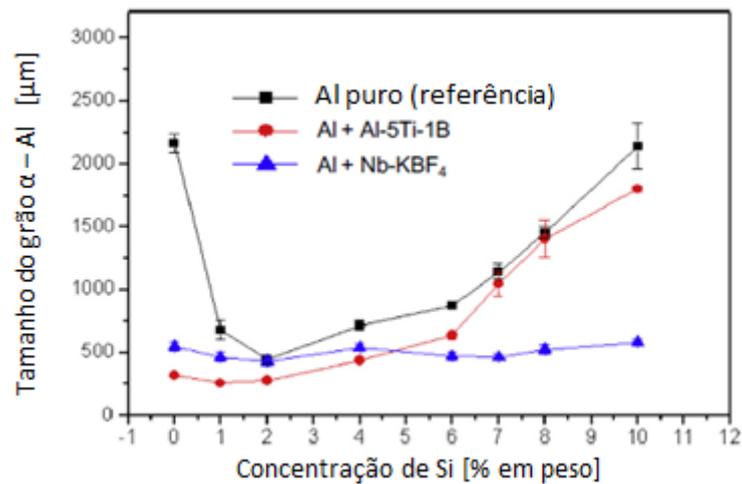


Figura 2.16 – Tamanho de grão na comparação entre alumínio puro, com adição de liga mãe Al-Ti-B e com adição liga mãe Al-Nb-B em função do teor de silício [4].

A adição de Nb-B não apenas promove o refino dos grãos primários de α -Al, como também promove refino da fase eutética Al-Si, devido à distribuição

mais homogênea dos elementos de liga na frente de solidificação [6][4][40], gerando um aumento na resistência à tração, ductilidade e dureza para ligas com alto teor de Si (6- 11%)[6].

As partículas inoculantes responsáveis pela redução no tamanho de grão promovidos pela liga-mãe Nb-B são apontadas como sendo Al_3Nb e NbB_2 , encontradas por meio de microscopia eletrônica varredura e EDS, na liga-mãe Al-2Nb-2B, conforme Figura 2.17. Essas partículas são isomorfas às partículas de Al_3Ti e TiB_2 e, comumente, os mecanismos de nucleação são considerados os mesmos [4][41].

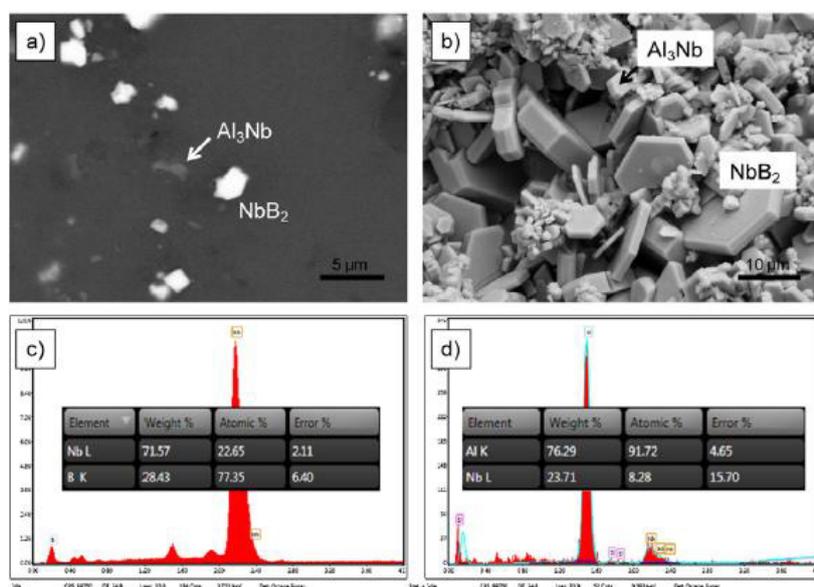


Figura 2.17 – (a) Micrografia MEV-SE mostrando a distribuição das fases à base de Nb na matriz de Al de uma liga mãe Al-2Nb-2B; (b) micrografia SE mostrando o tamanho/morfologia do NbB_2 e Al_3Nb ; e (c, d) análise química EDS semiquantitativa das fases NbB_2 Al_3Nb , respectivamente [41].

Para as ligas multicomponentes com alto teor de Si (A413, A380, A356) foi verificado que na faixa de taxa de resfriamento entre 0,3 e 3,5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ o tamanho de grão final é menos sensível à taxa de resfriamento após a adição de Nb-B, como apontado na Figura 2.18 [6]. Essa independência microestrutural da taxa de resfriamento é um indicativo promissor de que este inoculante pode ser

utilizado em diferentes processos de fundição para essas ligas (ou seja, fundição em areia, fundição em molde permanente e fundição sob pressão) [40][42].

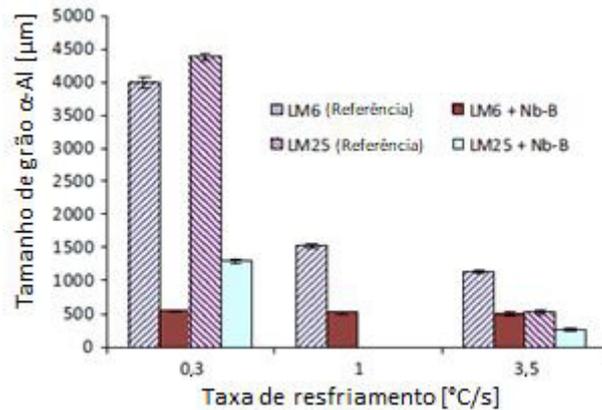


Figura 2.18 – Variação do tamanho de grão em função da taxa de resfriamento para as ligas LM6 (A413) e LM25 (A356) com e sem adição de NbB [6].

Além disso, ligas refinadas por meio de inoculantes Nb-B podem ser recicladas obtendo uma estrutura de grão fino com pequena ou nenhuma adição de inoculantes após a primeira adição inicial [42].

Vale ressaltar que esses estudos de solidificação não avançaram o suficiente na identificação do efeito sinérgico da adição de Nb-B e uma variação da taxa de resfriamento que induza modificação dos espaçamentos dendríticos, além da sua sensibilidade a variações na taxa de resfriamento. Este é um fator importante, independentemente do efeito no TG, porque várias peças de ligas comerciais à base de Al podem ser geradas usando métodos de solidificação distintos que resultam em taxas de resfriamento variáveis, o que também tem impacto no espaçamento dendrítico. Essa preocupação também é válida para peças fundidas de geometria complexa, onde o mesmo produto de espessura de parede variável solidifica do estado líquido sob diferentes taxas de resfriamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimentos experimentais

A metodologia utilizada para a realização do presente Mestrado pode ser descrita através das seguintes etapas:

- i. Investigação da sequência de solidificação em função da temperatura através do *software* Thermo-Calc® - método CALPHAD.
- ii. Avaliação da liga-mãe Al-5%Nb-1%B.
- iii. Fusão das ligas Al-0,8%Mg-0,7%Si (denominada no restante do texto como “6201”) e Al-0,8%Mg-0,7%Si-0,5Nb-0,1B, (denominada no restante do texto como “6201 com adição de Nb-B”), em forno de indução.
- iv. Determinação das temperaturas de início de solidificação da fase α -Al, em ambas as ligas.
- v. Produção de um lingote de cada liga por solidificação direcional ascendente em regime transiente de extração de calor, em paralelo com a aquisição dos perfis térmicos ao longo de cada experimento;
- vi. Caracterização macroestrutural dos lingotes.
- vii. Análise dos perfis térmicos dos experimentos de solidificação direcional para determinar as variáveis térmicas de solidificação: taxa de resfriamento, velocidade de solidificação e gradiente térmico, nas posições referentes a cada termopar disposto ao longo do lingote.
- viii. Caracterização microestrutural e medição dos espaçamentos dendríticos/celulares e tamanho de grão (λ_1 , λ_2 , λ_C e TG) de amostras referentes às posições dos termopares ao longo de cada lingote solidificado direcionalmente.
- ix. Determinação das relações experimentais do tipo: parâmetros microestruturais vs. parâmetros térmicos de solidificação, parâmetros microestruturais vs. propriedades mecânicas de tração.

- x. Produção de amostras das ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B por solidificação rápida utilizando centrifugação.
- xi. Caracterização microestrutural e medição dos espaçamentos dendríticos (λ_2) e TG das amostras produzidas por centrifugação.

A representação esquemática das etapas deste trabalho está descrita na Figura 3.1.

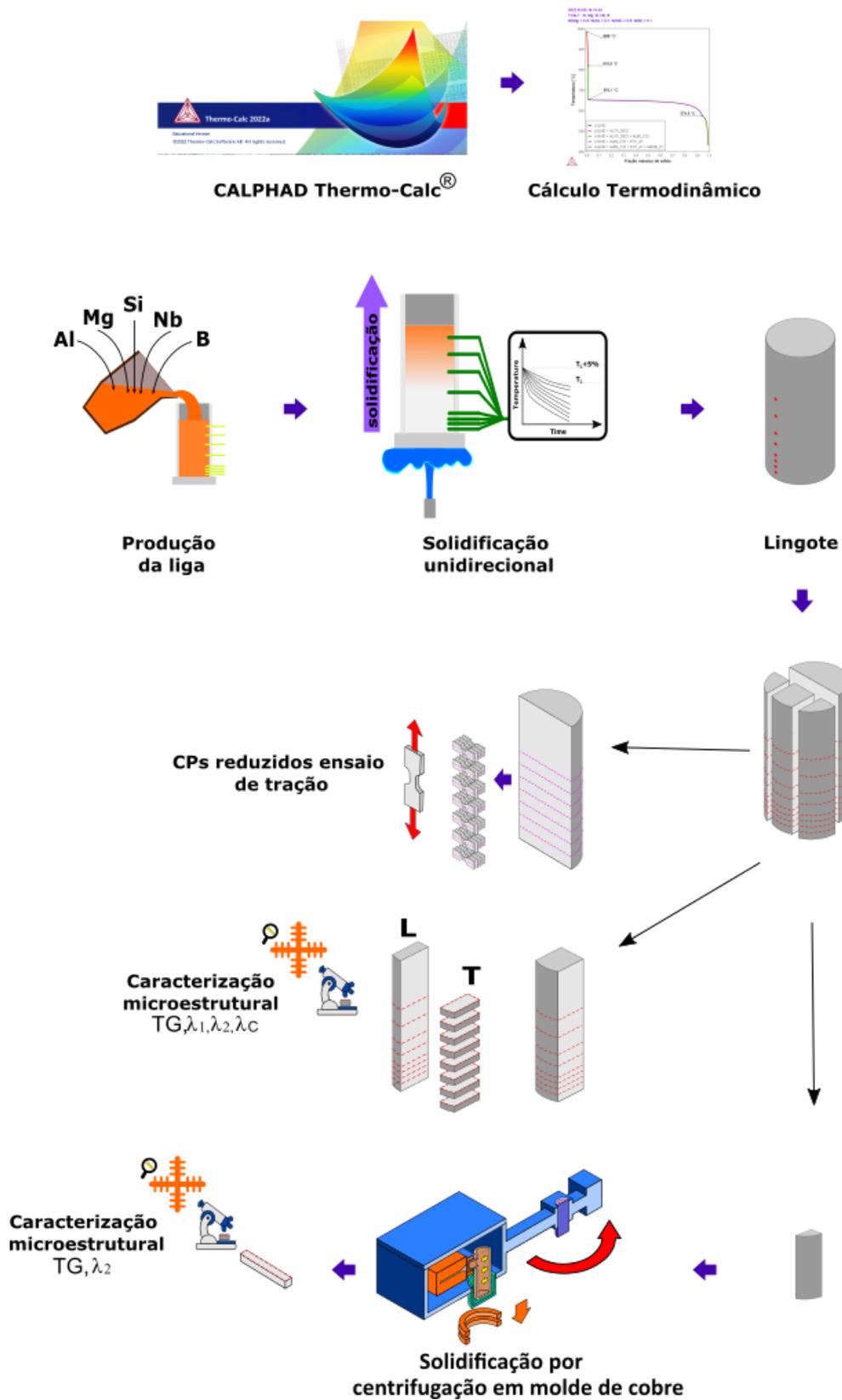


Figura 3.1 – Esquema das etapas seguidas na produção deste trabalho de Mestrado. Adaptado [43].

3.2 Preparação das ligas e solidificação direcional em regime transiente de extração de calor

As ligas Al-0,8%Mg-0,7%Si e Al-0,8%Mg-0,7%Si-0,5%Nb-0,1%B, com porcentagem em peso, foram preparadas a partir da fusão dos componentes respeitando a estequiometria das composições. Na produção da liga modificada foi utilizada a liga mãe Al-5,1%Nb-1%B, porcentagem em peso. Para os cortes das matérias primas foi utilizado uma serra de fita horizontal de fabricação da empresa Starrett modelo S3220-H2 com refrigeração à água. Na medição das massas dos elementos foi utilizado uma balança de precisão, modelo AB-204 Mettler fabricada pela Toledo, com carga máxima de 210 g e carga mínima 0,10 g. Foram utilizados elementos com pureza comercial e liga-mãe Al-Nb-B, em formato de hastes, a qual foi doada para o grupo de pesquisa Microestrutura e Propriedades em Processos de Solidificação - M2PS pela empresa Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, lote AD08272. Sua composição química é descrita na Tabela 3.1. A fusão das ligas foi realizada em um cadinho de carbetto de silício fabricado pela Carbosil modelo AS 6, inserido dentro de um forno de indução fabricado pela Inductotherm VIP modelo power-trak 50-30 R.

Tabela 3.1 – Composição, em porcentagem mássica, da liga-mãe utilizada na fabricação da liga Al-0,8%Mg-0,7%Si-0,5Nb-0,1B

<i>Elemento</i>	<i>Resultado</i>	<i>Método</i>
Nb (%)	5,1	Emissão atômica ICP-OES
Fe (%)	0,1	Emissão atômica ICP-OES
Si (%)	0,1	Emissão atômica ICP-OES
B (%)	1,0	Emissão atômica ICP-OES
Ti (%)	< 0,107	Emissão atômica ICP-OES
Al	Em balanço	

Os procedimentos adotados na produção do lingote e das amostras de ambas as ligas foram os mesmos e, portanto, serão discutidos sem distinção. Após a fusão da liga, a temperatura da fase α -Al foi aferida por um termopar inserido no metal líquido vazado dentro de um cadinho de volume pequeno,

envolto em manta térmica. Este foi mantido dentro do forno de indução, desligado, porém aquecido o suficiente para reduzir a transferência de calor do metal líquido e permitir uma condição de resfriamento lento ($\sim 0,2$ °C/s).

A curva de resfriamento obtida neste experimento permitiu verificar a temperatura de transformação da fase α -Al através da mudança na sua inclinação. O valor encontrado foi comparado ao resultado obtido previamente através de cálculo termodinâmico por meio da utilização do software Thermo-Calc® utilizando a base de dados TCAL 7 e método CALPHAD.

Após a determinação da temperatura de transformação do α -Al, o experimento de solidificação direcional ascendente em regime transiente de extração de calor foi realizado. Para tanto, enquanto a liga era refundida no mesmo forno de indução já descrito, a lingoteira onde é realizada a produção do lingote foi devidamente acoplada ao equipamento de solidificação direcional e pré-aquecida de modo que a temperatura indicada pelo termopar associado à posição mais próxima da base do lingote alcançasse uma temperatura 5% acima da temperatura *liquidus*, a fim de evitar que a liga solidificasse quando tocasse o fundo da lingoteira. O forno de solidificação direcional possui resistências elétricas que circundam a lingoteira e são responsáveis pelo seu aquecimento (Fabricante: Fortelab Indústria de Fornos Elétricos Ltda-ME, São Carlos, Brasil).

Assim que alcançado o pré-aquecimento da lingoteira, conforme descrito, e após os processos de desgaseificação com argônio e escorificação da liga fundida no forno de indução, esta foi vertida dentro da lingoteira e o sistema foi reaquecido para aumento da temperatura, a qual é reduzida logo após seu vazamento.

Passado esse período de reaquecimento, o sistema de resistências elétricas foi desligado, para que a temperatura reduzisse até que o termopar mais próximo da base do lingote atingisse a temperatura de 5% acima da temperatura α -Al. No momento em que tal temperatura foi atingida, o fluxo de água na face inferior da chapa-molde foi acionado, iniciando a solidificação do lingote com crescimento de forma direcional ascendente.

3.2.1 Dispositivo de solidificação vertical ascendente

Um desenho esquemático dos equipamentos utilizado nos experimentos de solidificação é mostrado na Figura 3.2, com destaque para os diversos itens constituintes. O aparato foi projetado de forma que o calor fosse extraído apenas através do fundo resfriado a água, promovendo a solidificação direcional ascendente, o que permite que a convecção natural seja minimizada. Foi utilizado um molde bipartido de aço inoxidável AISI 310 com diâmetro interno de 60 mm, altura de 160 mm, espessura de 5 mm e com 9 furos de 1,5 mm de diâmetro em suas laterais cuja função é acoplar os termopares. A superfície vertical interna da lingoteira foi coberta com uma camada de cimento a base de fibra cerâmica sílico-aluminosa (tipo QF-180 da empresa Unifrax) com aproximadamente 1,5 mm de espessura para minimizar as perdas radiais de calor e facilitar a desmontagem do molde bipartido. A parte inferior do molde foi fechado com um disco fino de 3 mm de espessura fabricado em aço 1020, denominado chapa-molde. Para melhorar o molhamento do metal líquido com a chapa-molde, a superfície da chapa recebeu um acabamento espelhado, realizado através do lixamento até a lixa de granulometria #1200.

O sistema de aquecimento presente no forno de solidificação direcional, mostrado na Figura 3.2, é constituído de resistências elétricas, montadas em uma peça refratária cilíndrica isolada termicamente do ambiente por uma camada de cimento refratário, cuja temperatura pode ser controlada através do controle da corrente elétrica. O controle deste sistema é realizado por um controlador de potência auxiliado por um termopar responsável pelo “feedback” da temperatura na parte interna do sistema de aquecimento.

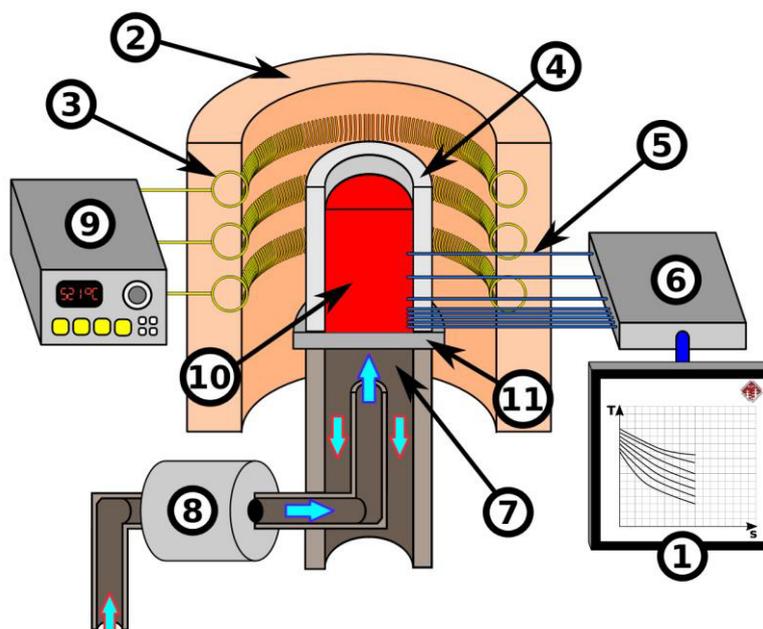


Figura 3.2 – Dispositivo de solidificação unidirecional vertical ascendente: 1. Aquisição via computador; 2 Material refratário isolante; 3. Resistências elétricas (sistema de aquecimento); 4. Lingoteira bipartida; 5. Termopares tipo K; 6. Registrador de dados térmicos; 7. Câmara de refrigeração; 8. Bomba de água; 9. Controle de potência do forno; 10. Metal líquido; 11 Chapa-molde [31].

Na Figura 3.3 são mostradas a chapa-molde e o molde bipartido com sua cobertura interna refratária e as posições onde são acoplados os termopares ao longo do comprimento da lingoteira. Os termopares foram acoplados nas posições 5, 10, 15, 20, 25, 45, 70 e 90 mm em relação à chapa-molde. São utilizados termopares tipo K, com bainha em aço inox 304 de 1 m de comprimento e diâmetro de 1,6 mm conforme a I.S.A. (Instrument Society of America), quanto a identificação por letras, e adotado como padrão americano na ANSI C96-1963 (American National Standards Institute). Este mesmo tipo de termopar foi empregado na determinação das temperaturas de transformações da fase α -Al, processo já descrito anteriormente.

O registro das temperaturas medidas pelos termopares foi efetuado pelo sistema de aquisição de dados da marca Lynx, modelo ADS-1800 que permite a utilização de 8 canais de aquisição a uma taxa de 5 medições por segundo em

cada canal, transformando os mesmos em dados digitais em tempo real pelo software do fabricante.

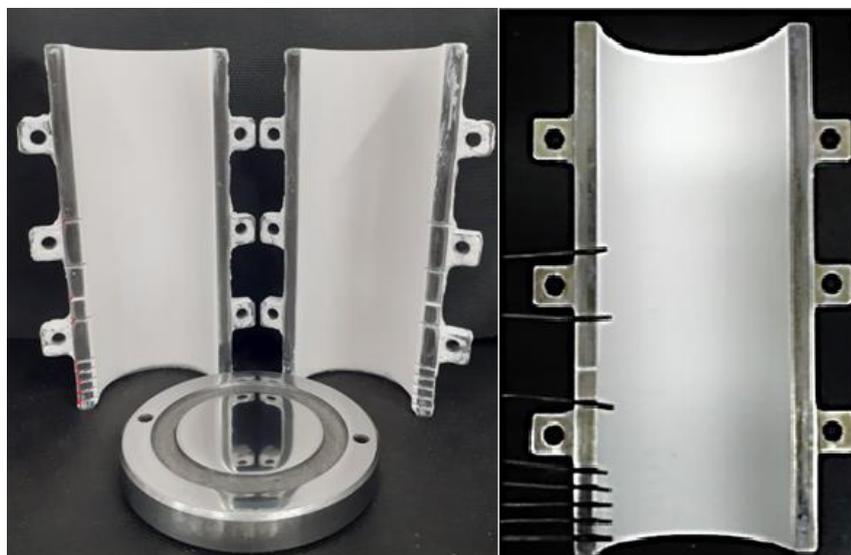


Figura 3.3 – Molde bipartido de aço inoxidável AISI 310 utilizado na solidificação direcional e chapa-molde em aço carbono 1020, com detalhe, na foto da direita, dos termopares posicionados na lingoteira.

3.3 Dispositivo de solidificação centrífuga

A solidificação rápida foi realizada em forno de indução centrífuga Linn High Therm Titancast 700 VAC, cuja câmara de fundição está ilustrada na Figura 4.4 a), destacando a bobina de indução e o cadinho cerâmico de mulita com o bico injetor que direciona o metal para o interior do molde de cobre. Para esse processo uma amostra de cada liga produzida por solidificação direcional foi depositada no cadinho, que em contato com o recipiente de sílica vítrea envolto pela bobina, foi fundida.

Quando a etapa de fusão foi concluída, o sistema de aquecimento foi desativado e o sistema de rotação ativado. O processo de fabricação por centrifugação consiste em vaziar metal líquido num molde em movimento de rotação, de modo que a força centrífuga forme uma pressão além da gravidade, que força o metal líquido de encontro às paredes do molde, permitindo a solidificação. Sob uma atmosfera de gás argônio, todo o processo de fundição foi realizado. O molde utilizado no processo, ilustrado na Figura 3.4 b), permite

a produção de chapas de várias espessuras, sendo escolhida para ser utilizada no presente trabalho a de 4 mm.

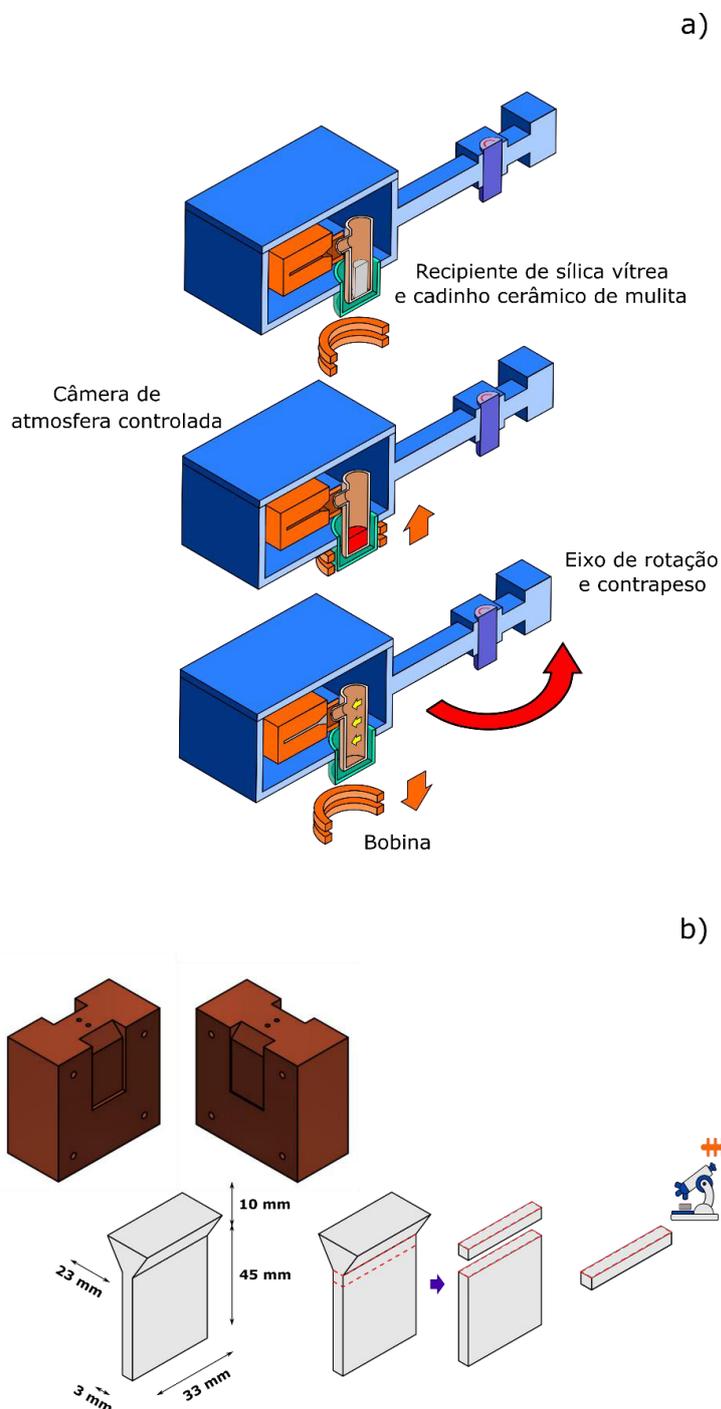


Figura 3.4 – a) Esquema ilustrativo do equipamento de fundição centrífuga, b) molde de cobre utilizado e amostra produzida para análise microestrutural das ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B. Adaptado [43].

3.4 CALPHAD

O software Thermo-Calc®, versão 2021a, em conjunto com a base de dados TCAL 7 (v7.1) foi utilizado na realização dos cálculos termodinâmicos a fim de se obter os caminhos de solidificação usando o modelo Scheil, referentes às ligas estudadas, Al-0,8Mg%-0,7%Si e Al-0,8Mg%-0,7%Si-0,5%Nb-0,1%B e à liga-mãe à base de Nb-B.

3.5 Determinação das variáveis térmicas de solidificação

As variáveis térmicas de solidificação (t , V , \dot{T} e G) foram determinadas experimentalmente após a obtenção dos perfis térmicos adquiridos durante a solidificação direcional, de acordo com os seguintes procedimentos:

3.5.1 Tempo de passagem da isoterma α -Al (t)

O valor da temperatura de transformação α -Al determinada experimentalmente para cada liga foi plotado como uma reta horizontal, paralela à abscissa do gráfico de resfriamento das ligas correspondentes, tal como mostrado na Figura 3.5. A interseção dessa reta com as curvas de resfriamento forneceu o tempo de passagem da temperatura *liquidus* em cada posição monitorada ao longo do lingote, na forma de 8 pares ordenados Posição (P) vs. tempo (t) que foram plotados em um gráfico fornecendo uma função do tipo $P = t^n$.

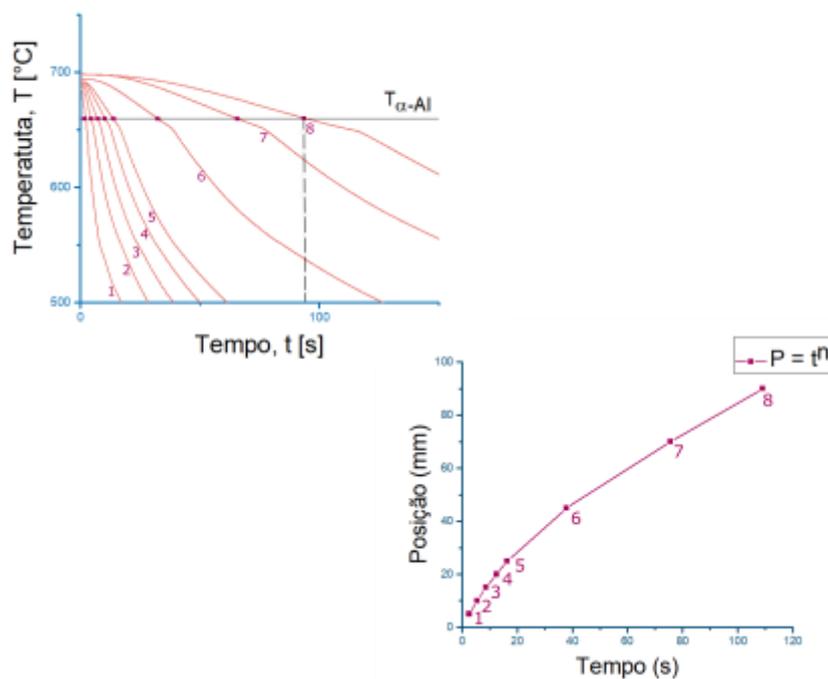


Figura 3.5 – Esquema da sequência de etapas para obtenção da correlação experimental entre tempo de passagem da isoterma α -Al e a posição em relação à interface metal/molde.

3.5.2 Velocidade de deslocamento da isoterma α -Al (V)

Uma vez estabelecida a correlação experimental entre o tempo de passagem da frente α -Al pelas posições específicas de cada termopar, determinando assim o gráfico $P = t^n$, as velocidades de solidificação (V) podem ser determinadas através da derivação desta curva, conforme matematicamente expresso na equação 3.1 e ilustrado na Figura 3.6.

$$V = \frac{dP(t)}{dt} \quad (3.1)$$

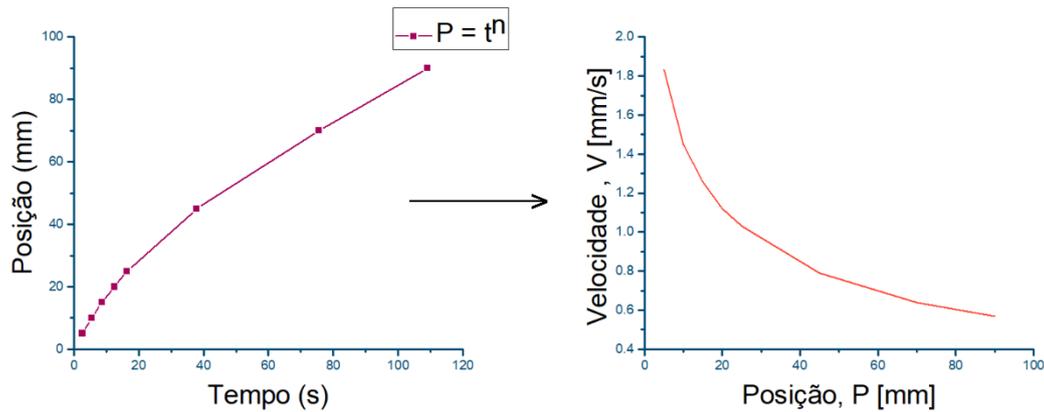


Figura 3.6 – Esquema da sequência de etapas para obtenção da correlação experimental entre velocidade de solidificação e posição a partir da interface metal/molde.

3.5.3 Taxa de resfriamento (\dot{T})

As taxas de resfriamento ($\dot{T} = \Delta T / \Delta t$) experimentais são obtidas pela medida da inclinação das curvas de resfriamento referente a cada termopar. Neste procedimento são utilizados os 10 pontos imediatamente antes e após o ponto de intersecção da curva de resfriamento com a temperatura α -Al, gerando uma função polinomial que traduz o comportamento da temperatura em função do tempo e cuja derivada gera a taxa de resfriamento para uma determinada posição. Este procedimento pode ser melhor visualizado pela aplicação da equação 3.2 e pela a Figura 3.7 que exibe uma representação esquemática.

$$\dot{T} = \frac{dT(t)}{dt} \quad (3.2)$$

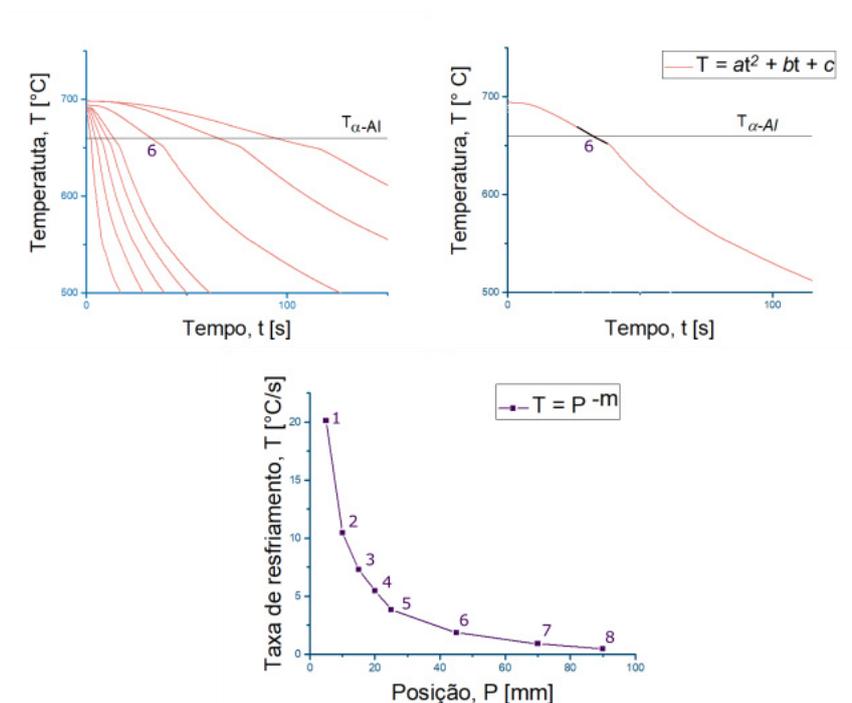


Figura 3.7 – Esquema da seqüência de etapas para obtenção da correlação experimental entre taxa de resfriamento e posição a partir da interface metal/molde.

3.5.4 Gradiente térmico (G)

Os gradientes térmicos (G) ao longo do lingote são obtidos através da divisão das taxas de resfriamento (\dot{T}) experimentais pelas velocidades experimentais de solidificação, assim como expresso pela equação 3.3.

$$G = \frac{\dot{T}}{V} \quad (3.3)$$

3.6 Caracterização das estruturas de solidificação

3.6.1 Análise macrográfica

Para verificar o padrão macroestrutural que se desenvolveu mediante as condições de solidificação impostas às ligas estudadas, a análise macrográfica foi efetuada conforme o procedimento descrito a seguir. O lingote cilíndrico solidificado direcionalmente de forma ascendente foi seccionado ao longo do seu

eixo longitudinal proporcionando assim amplo acesso à superfície de interesse. A superfície foi lixada com uma sequência de lixas de granulometria #80, #120, #320, #400 e #600 e por fim, foi atacada quimicamente utilizando o reagente Poulton, constituído de uma solução de 60 mL de HCl, 30 mL de HNO₃, 5 mL de HF e 5 mL de H₂O, utilizando um chumaço de algodão embebido no reagente e friccionado à superfície.

3.6.2 Caracterização microestrutural e análise de imagens

Este procedimento viabiliza o estabelecimento de correlações entre os parâmetros térmicos de solidificação e as microestruturas correspondentes. Para tanto, as amostras foram retiradas das seções longitudinais e transversais do lingote, referentes às posições em que se encontravam os termopares, a saber 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 45 mm, 70 mm e 90 mm em relação à interface metal/molde. Os cortes foram feitos utilizando uma cortadora *cut-off* da fabricante Buehler modelo Isomet 2000, utilizando discos de corte abrasivos refrigerados à água.

A preparação metalográfica das amostras envolveu embutimento a frio seguido de lixamento com lixas de granulometria #320, #400, #600, #1200 e #1500 e polimento utilizando suspensão metalográfica de pasta de diamante de 1 µm, de acordo com a norma ASTM E3-11 [44]. A revelação da estrutura ocorreu através de ataque químico utilizando dois reagentes. Para identificação dos espaçamentos dendríticos e celulares das duas ligas foi utilizado o reagente Keller concentrado [22] de composição 2mL de HF + 3 mL de HCl + 5 mL de HNO₃ + 75mL de H₂O, por um tempo aproximado de 1 min em imersão. Para revelar o tamanho de grão das amostras da liga 6201 foi utilizado o reagente Poulton da mesma forma que foi descrito para a análise macrográfica. Já para a liga 6201 com adição de Nb–B foi utilizada uma solução de HF diluído com composição 3 mL de HF + 100 mL de H₂O, por aproximadamente 5 min em imersão de ácido e 5 min em imersão de água [45].

O registro das microestruturas foi realizado com auxílio do microscópio óptico Olympus BX41M-LED e do sistema de processamento de imagens Infinity Capture acoplado ao microscópio. As medidas dos tamanhos de grão (TG),

espaçamentos dendríticos primários (λ_1), secundários (λ_2) e espaçamentos celulares (λ_c) foram realizadas com o auxílio do software ImageJ versão 1.8.0.

Os espaçamentos dendríticos primários (λ_1) e celulares (λ_c) foram medidos através do “método do triângulo” nas amostras retiradas das seções transversais. Esse método consiste em medir as distâncias entre o centro de três dendritas/células adjacentes formando os lados de um triângulo. No caso desses lados possuírem valores próximos, validam a medida de λ_1 ou λ_c como a média desses valores [46]. A Figura 3.8 apresenta um esquema representativo dessa metodologia. A relação matemática utilizada está descrita na equação 3.4.

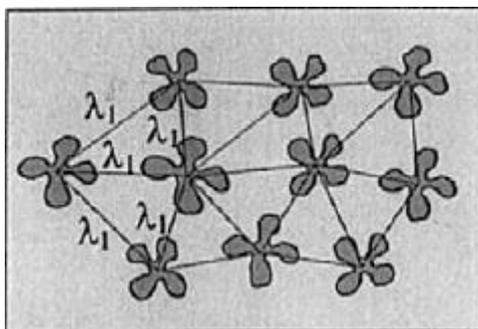


Figura 3.8 – Esquema representativo da metodologia de medição do espaçamento dendrítico primário e espaçamento celular, através do método do triângulo [46].

$$\lambda_{1,c} = \frac{(L_1 + L_2 + L_3)}{3} \quad (3.4)$$

Os espaçamentos dendríticos secundários (λ_2) foram medidos através do método do intercepto nas amostras longitudinais. Esse método consiste na medição da média da distância entre os centros de braços dendríticos adjacentes, como ilustrado na Figura 3.9 e descrito na equação 3.5, na qual o termo ‘L’, corresponde ao comprimento do segmento utilizado e o termo ‘n’ corresponde ao número de ramificações secundárias adjacentes abrangidas pelo segmento de comprimento ‘L’ quando este se inicia e termina no centro de braços dendríticos secundários adjacentes pertencentes ao mesmo braço dendrítico primário [46].

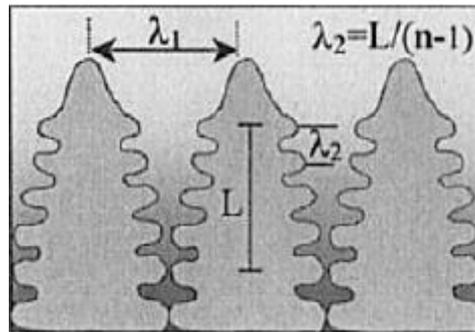


Figura 3.9 – Esquema representativo da metodologia de medição do espaçamento dendrítico secundário, através do método do intercepto [46].

$$\lambda_2 = \frac{L}{(n-1)} \quad (3.5)$$

Foram feitas pelo menos 80 medidas para determinação do espaçamento dendrítico primário e 36 para o secundário, por posição analisada ao longo de cada lingote.

A medida do tamanho de grão foi feita segundo o método Heyn dos interceptos lineares, padronizado pela ASTM E112 [47]. Segundo o método, linhas de comprimento L à 0° , 90° , 45° e -45° são sobrepostas sobre cada imagem, de escala conhecida e padronizada com o comprimento das linhas, onde são contabilizados os números de interceptos (P_i) entre as linhas e os contornos de grãos. Para cada linha é necessário calcular a distribuição de interceptos (P_L) segundo a equação 3.6. Em seguida o valor médio de interceptação linear \bar{l} é calculado, conforme a equação 3.7, que determina o tamanho do Grão (TG). A Figura 3.10 exemplifica o modelo utilizado para realizar as contagens.



Figura 3.10 – Aplicação do método Heyn dos interceptos lineares (ASTM E112) para determinação de TG

$$P_L = \frac{P_i}{L} \quad (3.6)$$

$$\bar{l} = \frac{1}{P_L} \quad (3.7)$$

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada com o objetivo de fazer uma avaliação geral das composições e morfologias das fases presentes nas diferentes posições ao longo do lingote das ligas 6201, 6201 com adição de Nb-B e da liga-mãe à base de Nb-B. Foram feitas análises químicas semi-quantitativas locais (EDS pontual) e mapeamentos elementais através da técnica de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico MEV da marca Philips modelo XL-30 FEG, pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa-UFSCar).

3.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica DSC foi utilizada com o objetivo de comprovar a composição química das ligas produzidas através das temperaturas críticas de fusão identificadas pela análise. Para tanto, amostras DSC foram obtidas a partir dos

lingotes direcionais, usinando-as em cavacos. Amostras com massa de aproximadamente 14 mg foram ensaiadas por meio de um Analisador Térmico Simultâneo da marca Netzsch STA 449 C (por Netzsch Geratebau GmbH, Selb, Alemanha), inseridas em cadinhos de alumina.

Essa técnica mede o fluxo de calor em função da temperatura através de Termopares tipo S (Pt–PtRh), apontando as transições que ocorrem no material através de variações no fluxo. Para tanto, o material é submetido a um aquecimento e/ou resfriamento controlado, junto com um material de referência. As diferenças de fluxo de calor entre a amostra e a referência são registradas como as variações.

As amostras foram aquecidas e resfriadas à uma mesma taxa de 10°C/min. A amostra da liga 6201 foi aquecida até 685°C e a amostra da liga 6201 com adição de Nb-B até 1050 °C

3.8 Caracterização mecânica

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram usinados a partir de amostras retiradas de posições específicas, a saber: de 0 a 12 mm, de 14 a 26 mm, de 28 a 40 mm, de 42 a 54 mm, de 56 a 68 mm, de 70 a 82 mm e 84 a 96 mm, em relação à chapa-molde. Estas dimensões incluem a previsão de perda de 2 mm por corte e conduzem à produção de pelo menos 3 corpos de prova por posição cujos centros são coincidentes com as posições centrais dos segmentos seccionados.

Os corpos de prova foram produzidos de tal forma que o maior eixo fosse perpendicular ao eixo longitudinal do lingote enquanto que o eixo menor fosse paralelo ao eixo longitudinal do lingote solidificado direcionalmente, tal como ilustrado na Figura 3.11. Dessa forma, foi possível o estabelecer correlações entre os parâmetros microestruturais, os parâmetros térmicos de solidificação e as propriedades mecânicas em cada posição.

As propriedades mecânicas de tração foram avaliadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5500R. O ensaio de tração foi realizado com uma taxa de deformação nominal de $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ [31], seguindo

procedimento de forma condizente ao que consta na norma ASTM E8 / E8M-16a [48]. A Figura 3.12 mostra as dimensões dos corpos de prova utilizados.

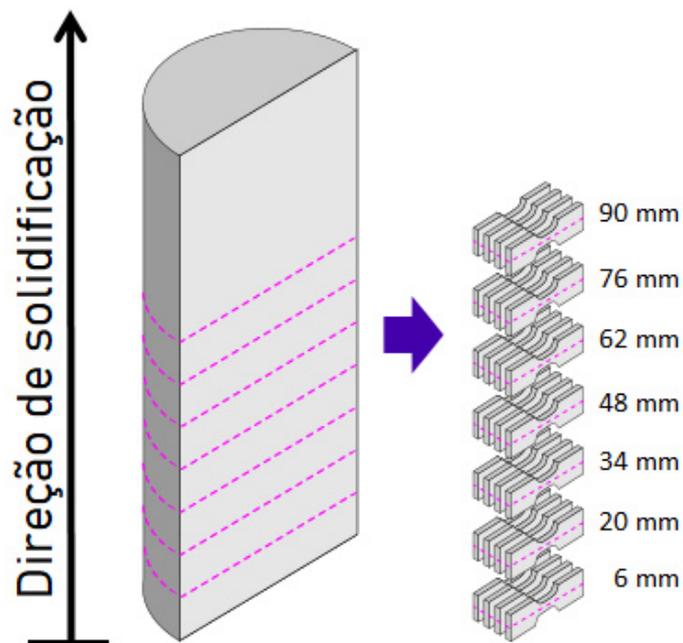


Figura 3. 11 – Esquema de extração de corpos de prova para ensaios mecânicos de tração, com destaque para a posição central dos corpos de prova e taxa de deformação.

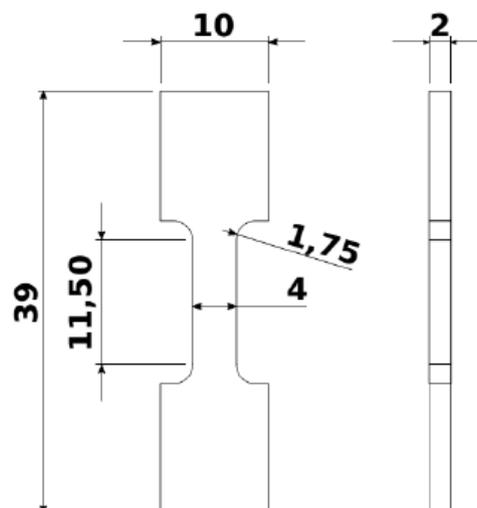


Figura 3. 12 – Desenhos dos corpos de prova para ensaio de tração (dimensões em mm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho e as suas discussões estão indicados neste item. Primeiramente serão apresentadas e discutidas as curvas experimentais de resfriamento lento, indicando as temperaturas de início de solidificação associadas à fase α -Al, bem como os cálculos termodinâmicos CALPHAD das curvas de Scheil e análises DSC das ligas de interesse. Os parâmetros térmicos de solidificação, quais sejam: gradiente térmico, taxa de resfriamento e velocidade de solidificação, obtidos através dos experimentos de solidificação unidirecional em regime transiente de extração de calor, serão exibidos na sequência. Seguidos pela avaliação e quantificação das macroestruturas (tamanho e morfologia dos grãos) e microestruturas (espaçamentos interdendríticos) dos lingotes solidificados unidirecionalmente. Por fim, será investigada a evolução da microestrutura de solidificação de cada lingote em função dos parâmetros térmicos de solidificação e sua influência nas propriedades de tração.

4.1 Análise térmica de solidificação e mecanismos de nucleação

Para compreender o processo de solidificação é necessário, primeiramente, conhecer em qual temperatura ele inicia, e isso pode ser feito através de cálculos termodinâmicos ou experimentos. Pelo último modo, a temperatura *liquidus* é reconhecida como a temperatura em que ocorre a primeira grande variação na linearidade da curva de solidificação lenta, resultado da liberação de calor latente durante a nucleação. Assim, para as duas ligas estudadas, foi obtido um mapeamento das temperaturas durante a solidificação de um pequeno volume isolado termicamente, com objetivo de notar esse desvio.

A análise dessas curvas apontou que as temperaturas *liquidus* ou de início de solidificação da fase α -Al das ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B foram 652 °C, conforme mostrado na Figura 4.1 a) e 653 °C, conforme mostrado na Figura 4.1 b), respectivamente. Sendo estes valores próximos aos determinados por meio do cálculo termodinâmico do caminho de solidificação por Scheil, mostrada na Figura 4.2.

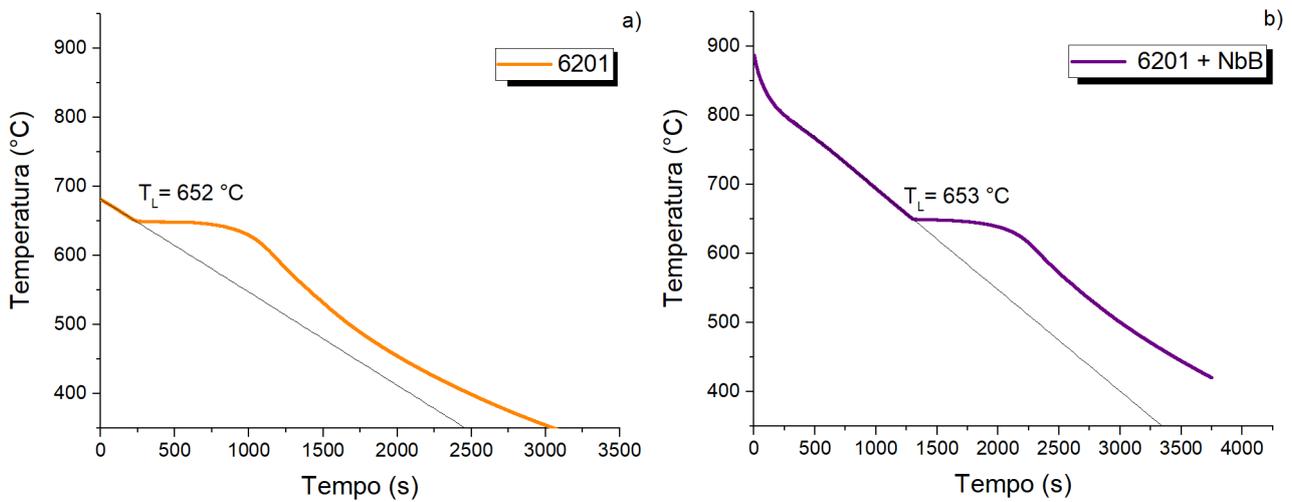


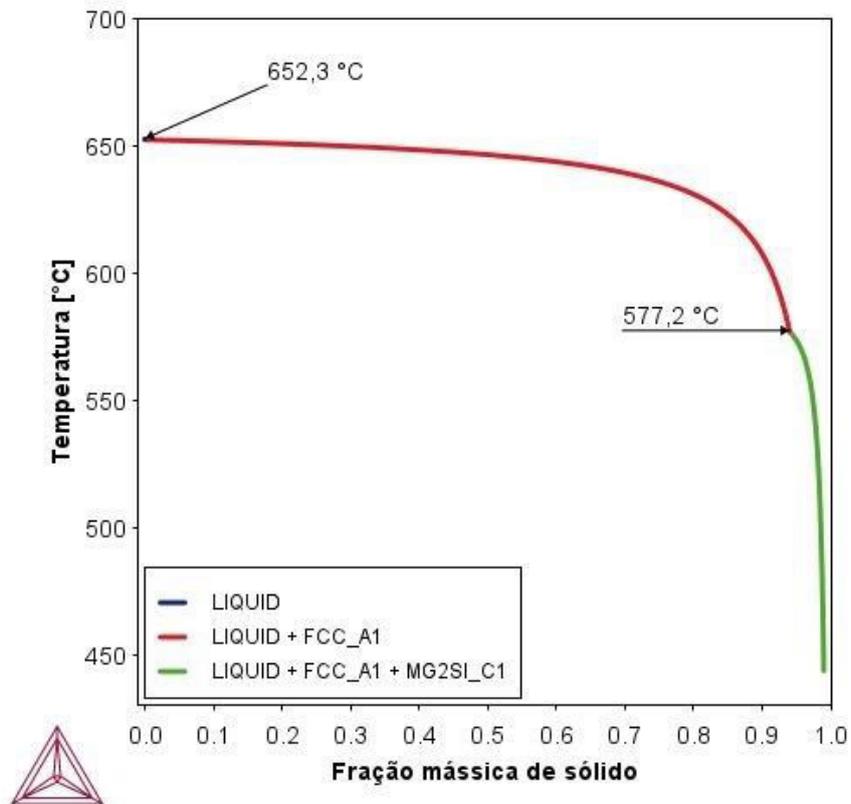
Figura 4.1 – Curvas de resfriamento e temperaturas de início de solidificação da fase α -Al das ligas a) 6201 e b) 6201 com adição de Nb-B.

2022.03.11.09.38.41

TCAL7: Al, Mg, Si

W(Mg) = 0.8, W(Si) = 0.7

a)



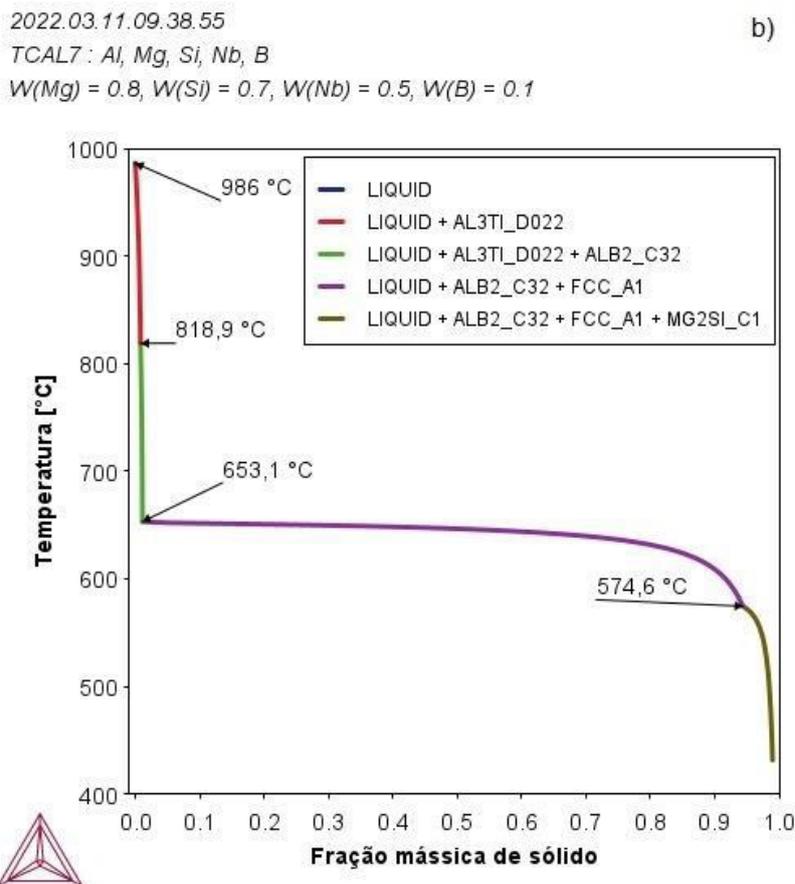


Figura 4.2 – Curvas de Scheil calculadas pelo método CALPHAD das ligas (a) 6201 e (b) 6201 com adição de Nb-B.

A sequência de precipitação prevista pela curva de Scheil, mostrada na Figura 4.2, é a mais adequada uma vez que condições fora de equilíbrio caracterizam os experimentos de solidificação direcional e este modelo foi concebido considerando o não-equilíbrio; admitindo rejeição do soluto na interface de solidificação e ausência de retorno por difusão na fase sólida [28].

Enquanto que na liga não modificada o α -Al é a primeira fase a solidificar a partir do metal líquido, em 652,3 °C. Na liga com adição de Nb-B a solidificação do α -Al inicia em 653,1 °C na presença de fases ricas em nióbio e boro. A precipitação das demais fases ao longo da solidificação pode ser acompanhada nas indicações na Figura 4.2

Trabalhos que abordam inoculação de ligas de alumínio por meio da adição de Nb-B dedicam às fases Al_3Nb e NbB_2 o efeito da nucleação

heterogênea [4][41][42][7][39][49]. Naturalmente essas fases não se formaram durante a evolução da solidificação, pois esta alcançou apenas uma temperatura ligeiramente superior à temperatura de fusão da fase α -Al, conforme detectada nas curvas de resfriamento (Figura 4.1). Essas partículas estavam presentes na liga-mãe adicionada ao banho líquido e se mantiveram graças aos seus elevados pontos de fusão.

Bolzoni e colaboradores [41] explicam através das sequências de precipitação 1 e 2 a seguir, como a fase NbB_2 , se forma a partir das fases presentes na liga mãe, estas, identificadas no cálculo termodinâmico da curva de Scheil, conforme mostrado na Figura 4.3. A fase Al_3Nb é representada por Al_3Ti_D022 , e a fase AlB_2 é representada por Al_2B_C32 .

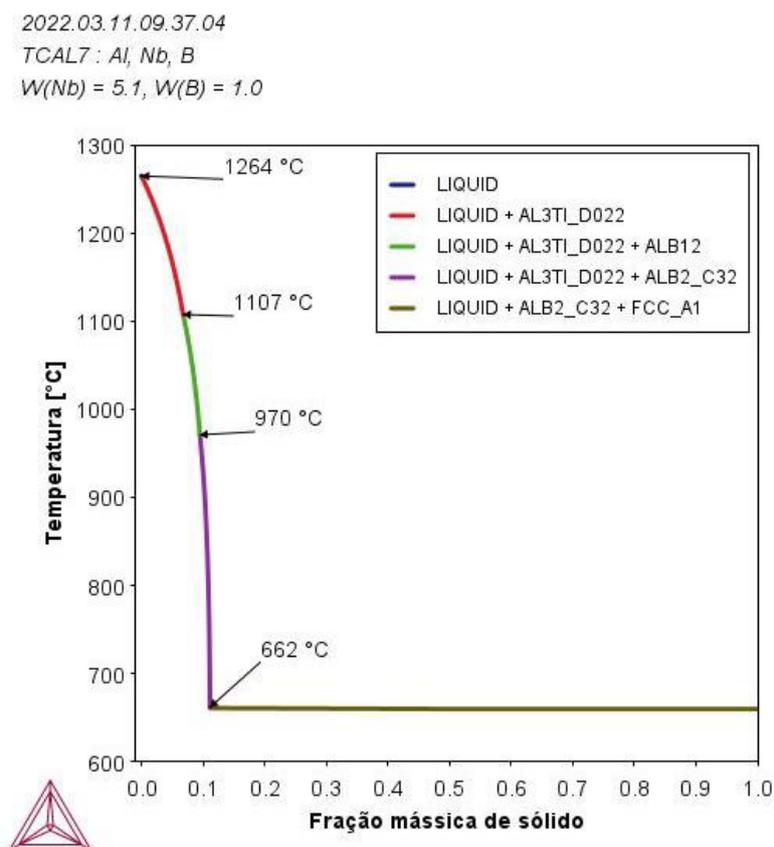


Figura 4.3 – Curva de Scheil simulada pelo método CALPHAD referente à liga-mãe de composição Al-5,1%Nb-1%B (% em peso).





A formação de NbB_2 às custas da dissolução de AlB_2 , como mostrado na sequência 4.2 ocorre devido à maior estabilidade termodinâmica do primeiro, que possui menor entalpia [41].

As fases NbB_2 e TiB_2 , assim como Al_3Nb e Al_3Ti , são isomorfos, tal como ilustrado na Figura 4.4. O Al_3Nb tem estrutura tetragonal (DO_{22}) semelhante ao Al_3Ti [41][50] e o NbB_2 a morfologia de placas hexagonais ($P6/mmm$), semelhante ao TiB_2 [41][39], sendo essa correspondência uma justificativa bastante utilizada para que o mecanismo de nucleação aceito para ligas-mãe à base de Ti-B [36], por vezes, seja estendido para as ligas-mãe à base de Nb-B [41] [42].

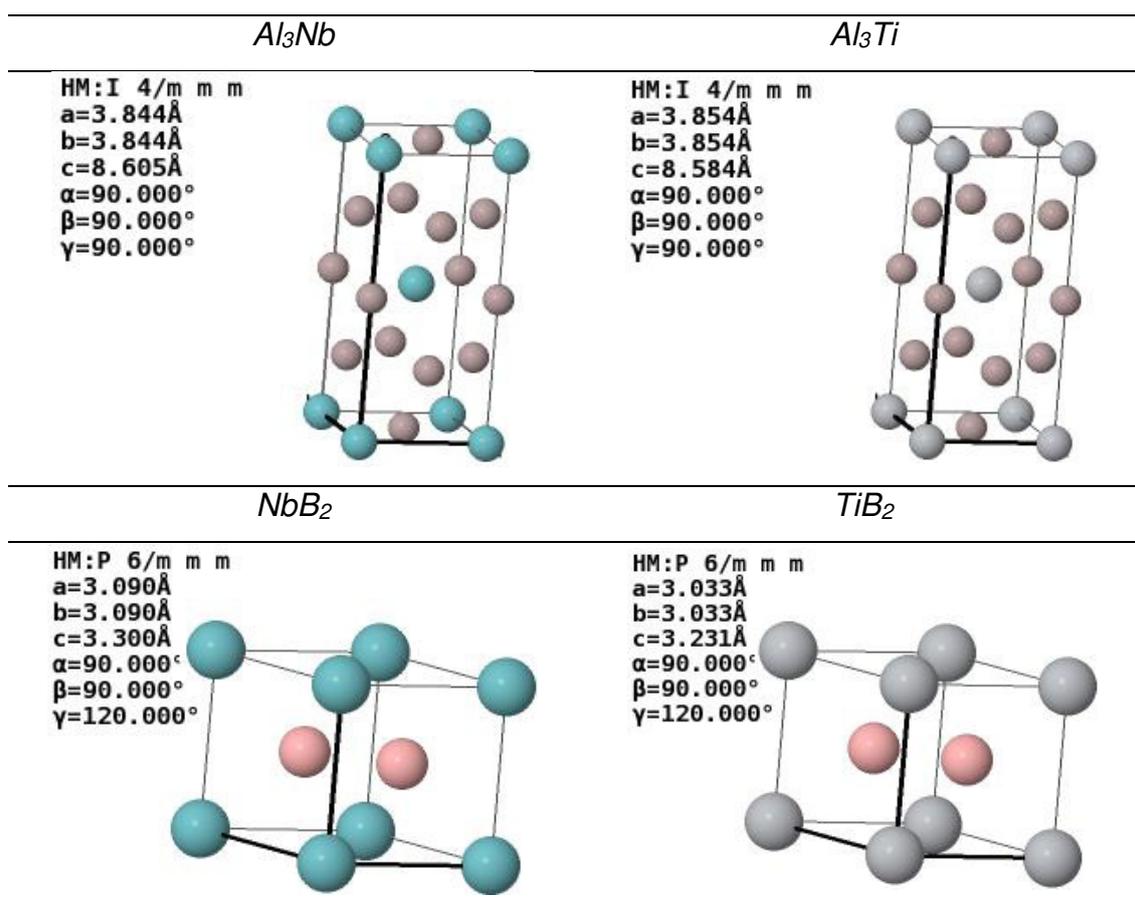


Figura 4.4 – Morfologia e parâmetros de rede das fases Al_3Nb , Al_3Ti , NbB_2 e TiB_2 , disponíveis na base de dados ICSD - Inorganic Crystal Structure Database.

Existem diversas teorias sobre mecanismos diferentes de inoculação química, sendo que a possibilidade de mais de um mecanismo atuar simultaneamente é aceita com facilidade [29]. Pela teoria da reação peritética, a nucleação inicia nas partículas pro-peritéticas descritas anteriormente, podendo ocorrer sobre partículas de alumineto [50][51][52], ou em uma partícula de boreto recoberta por uma pequena camada de alumineto [29][36][34][41] como nucleação duplex. Wang e colaboradores [50] [51] estudaram o comportamento do Nb como refinador de ligas de alumínio e verificaram uma enorme afinidade cristalográfica entre a fase Al_3Nb e o alumínio, capaz de reduzir a energia na superfície do núcleo sólido, tal como o Al_3Ti , o que foi verificado não apenas pela morfologia e pelos parâmetros de rede como também pelo Modelo E2EM (*Edge to Edge Matching*) que analisa a correspondência cristalográfica dos átomos na superfície entre fases.

Após a solidificação do $\alpha-Al$, a sequência do processo ocorre de forma semelhante nas duas ligas, com a precipitação da fase Mg_2Si em frações mássicas inferiores a 1% devido à baixa concentração de soluto, conforme mostra a Figura 4.2.

A análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi empregada para verificar as temperaturas críticas de solidificação. Este procedimento é feito com base nos desvios detectáveis da linha de base [53], conforme mostrado na Figura 4.5. Na etapa de resfriamento os desvios iniciais que acontecem a $651,4\text{ }^\circ\text{C}$ e $655,2\text{ }^\circ\text{C}$, marcam o início da solidificação para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb–B, respectivamente, demonstrando uma boa concordância entre os valores experimentais da curva de resfriamento lento (Figura 4.1) e do cálculo termodinâmico pelo método CALPHAD (Figura 4.2), se consideramos o erro na medição do termopar que é da ordem de $\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ [54].

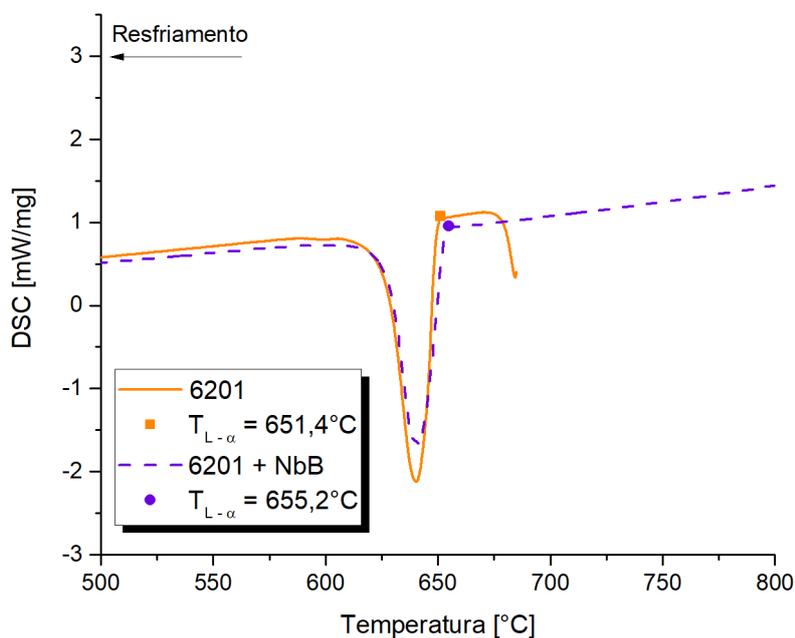


Figura 4.5 – DSC em função da temperatura para as ligas 6201 e 6201 Nb-B.

4.2 Perfis térmicos e parâmetros térmicos de solidificação

Com as temperaturas de início de solidificação do α -Al determinadas pelas curvas de resfriamento lento (Figura 4.1) em concordância com os cálculos termodinâmicos feitos pelo método CALPHAD da curva de Scheil (Figura 4.2), os experimentos de solidificação direcional em regime transiente de extração de calor foram conduzidos na sequência.

Os perfis térmicos obtidos para as ligas 6201 com e sem adição de Nb-B estão apresentados nas Figuras 4.6 a) e b), respectivamente. Cada um dos lingotes analisados dispôs de oito termopares e, portanto, foram analisadas as variações de temperatura em oito posições diferentes de cada lingote. Vale notar que as curvas dos dois lingotes possuem um formato muito semelhante, refletindo a tendência de manutenção das mesmas condições térmicas em ambos os experimentos.

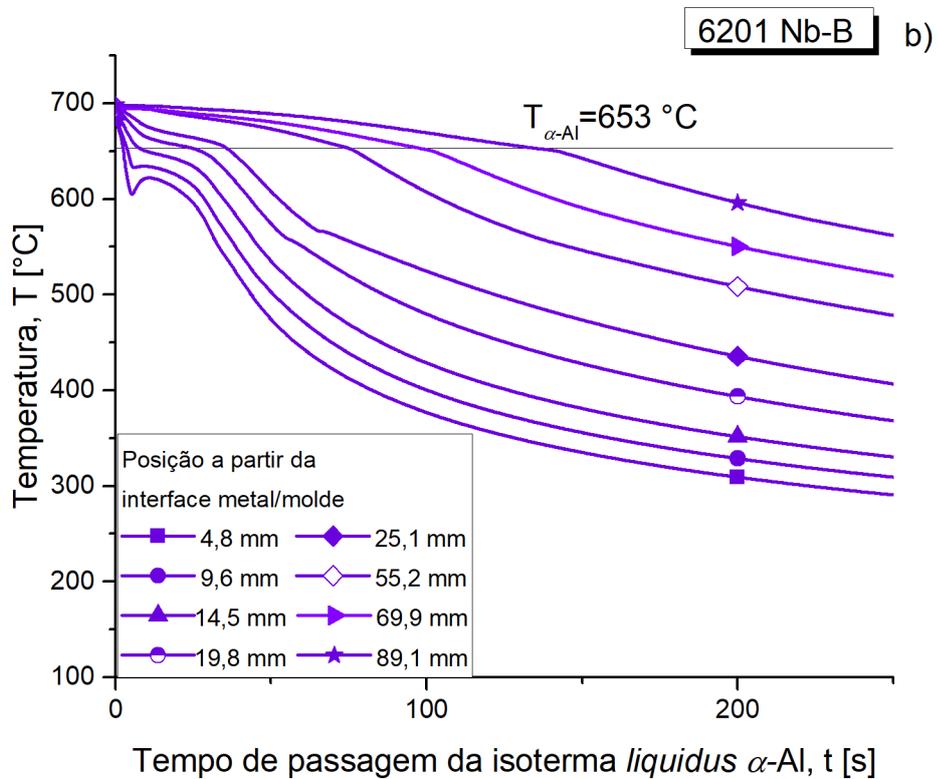
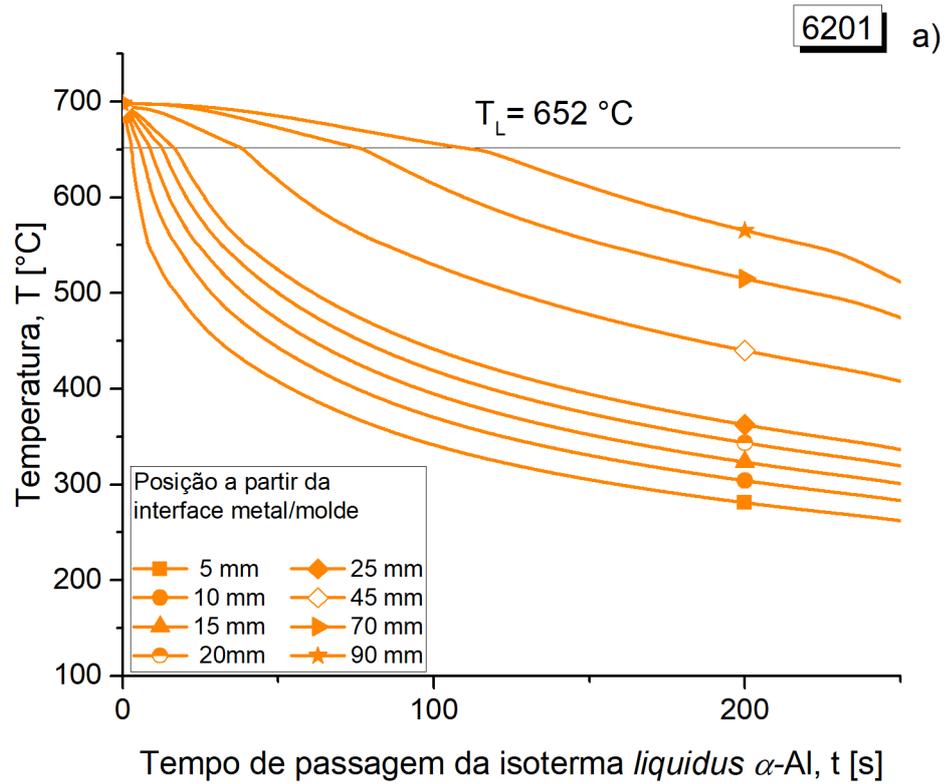


Figura 4.6 – Perfis térmicos referentes à solidificação direcional das ligas a) 6201 e b) 6201Nb-B

Os pontos Posição vs. Tempo de passagem da isoterma *liquidus* α -Al foram plotados e através de ajuste de curva foram geradas funções de potência $P(t)=t^n$, que auxiliam a compreensão da frente de solidificação, conforme mostrado na Figura 4.7.

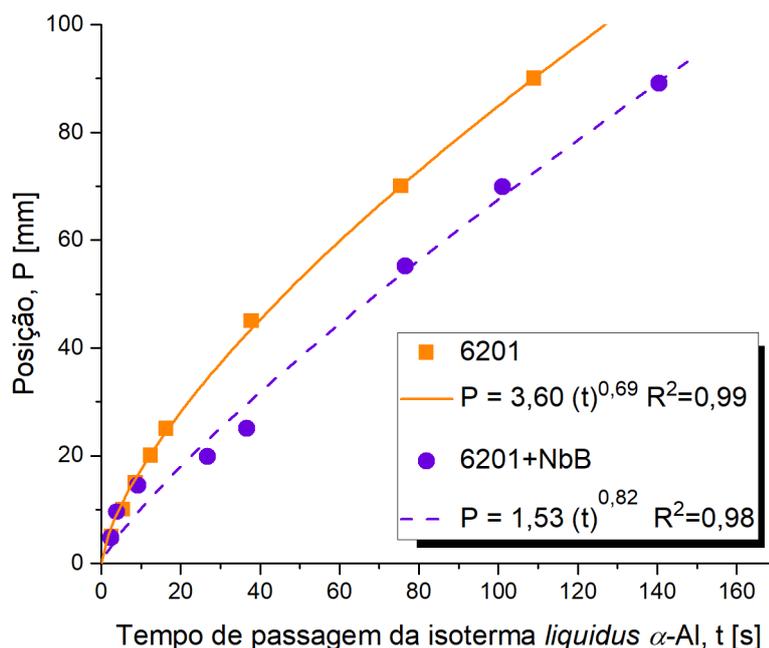


Figura 4.7 – Gráfico da posição a partir da interface metal/molde em função do tempo de passagem da isoterma α -Al para as ligas 6201 e 6201+NbB. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada.

A velocidade da frente de solidificação da fase α -Al (V) foi determinada através da derivada das funções $P(t) = t^n$, mostradas na Figura 4.7, isto é, $V=dP/dt$, conforme plotado na Figura 4.8. Já a taxa de resfriamento (\dot{T}) em cada posição foi determinada através da primeira derivada da função polinomial da temperatura em função do tempo, $T(t) = at^2 + bt + c$. Esta função é gerada pelos 10 pares ordenados Temperatura vs. tempo obtidos antes e após a Temperatura *liquidus* em cada termopar. Os pares ordenados Taxa de resfriamento vs.

Posição foram plotados e através de ajustes de curva foi possível gerar uma função que reflete, a variação da taxa de resfriamento ao longo do lingote, como mostrado na Figura 4.9. Por fim, a relação entre a taxa de resfriamento e a velocidade de deslocamento da frente de solidificação α -Al permitem calcular para cada ponto monitorado o gradiente térmico, através da função $G = \dot{T}/V$, conforme Figura 4.10.

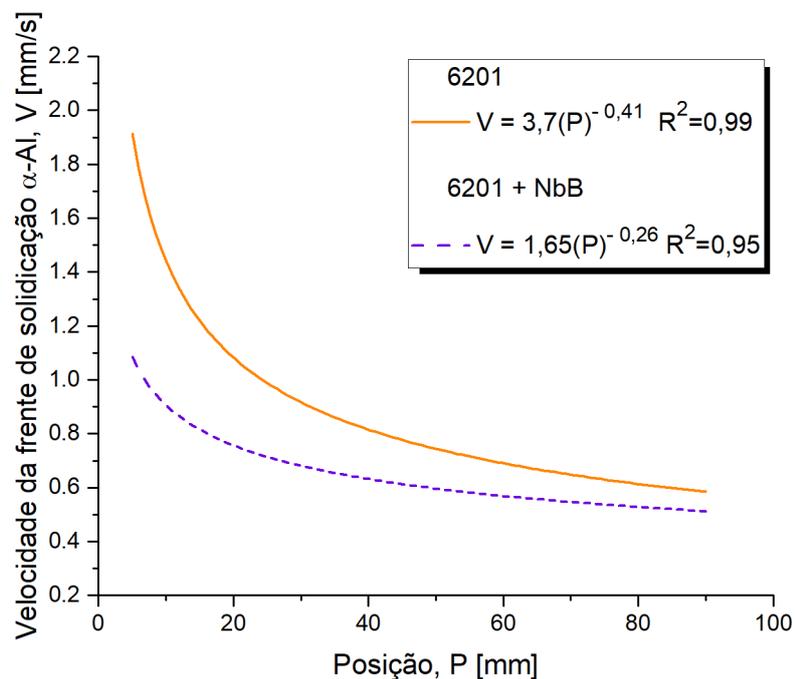


Figura 4.8 – Gráfico da velocidade da frente de solidificação da fase α -Al em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas 6201 e 6201Nb-B. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada.

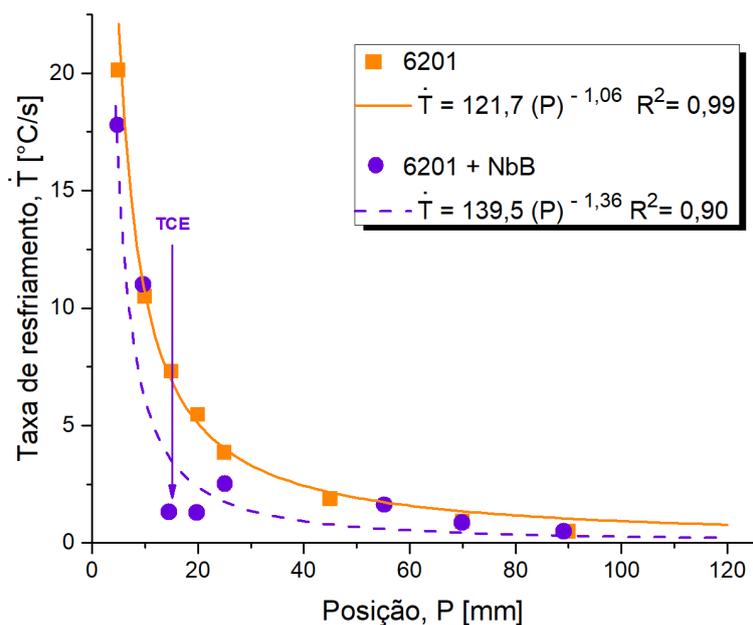


Figura 4.9 – Gráfico da taxa de resfriamento do lingote em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas 6201 e 6201Nb-B. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada. TCE refere-se à posição de ocorrência da Transição Colunar-Equiaxial.

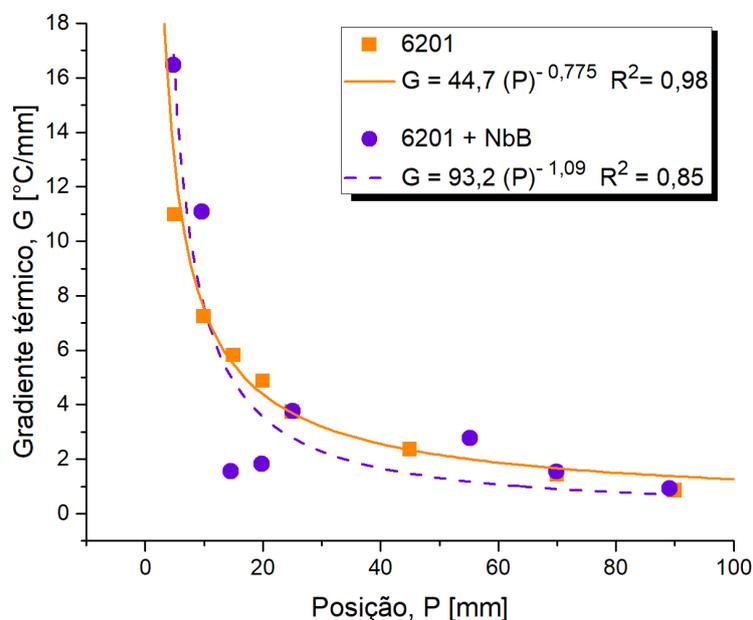


Figura 4.10 – Gráfico do gradiente térmico em função da posição a partir da interface metal/molde para as ligas 6201 e 6201Nb-B. R^2 é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada.

É possível notar que o resfriamento forçado na base do molde impõe um perfil decrescente nas variáveis térmicas \dot{T} , V e G . Os maiores valores podem ser observados próximos à superfície e uma redução gradual ao longo do lingote. Isso ocorre graças à crescente resistência térmica imposta pela camada solidificada, que aumenta com a distância da superfície refrigerada [11][31][55]. Essa variação se traduz nos valores experimentais observados dos espaçamentos dendríticos, celulares e tamanho de grãos, como será descrito adiante.

4.3 Macroestrutura e microestrutura de solidificação

A Figura 4.11 a) mostra a macroestrutura de solidificação da liga 6201 não modificada, onde se observa a ocorrência de uma estrutura completamente colunar, enquanto que na Figura 4.11 b) é mostrada a macroestrutura do lingote com a adição de Nb-B, revelando a existência de três zonas morfológicas delimitadas por linhas horizontais pontilhadas; na primeira zona, que se estende da base do lingote até aproximadamente 17 mm, grãos colunares tal como aqueles desenvolvidos no lingote 6201 são formados, porém nitidamente mais finos. Na segunda zona, observa-se a presença de grãos equiaxiais alongados, bastante numerosos e finos, os quais tornam-se menos alongados com o maior distanciamento da base do lingote. Essa zona se estende até aproximadamente 110 mm a partir da base do lingote, já não sendo mais observados grão equiaxiais alongados.

Alguns autores [56] [57] [58] traduziram a formação da TCE através das variáveis térmica de solidificação por meio de experimentos de solidificação unidirecional transiente e observaram que apesar da velocidade de crescimento e do gradiente térmico variarem, o que corrobora para que esses parâmetros não possam ser utilizados sozinhos para prever a formação dessa zona, a combinação deles através da taxa de resfriamento parece convergir para um valor crítico acima do qual prevalece o crescimento de grãos colunares.

Nas ligas binárias o valor dessa taxa crítica costuma ser pequeno; $0,16^{\circ}\text{C/s}$ para ligas Al-Ni [57]; $0,30^{\circ}\text{C/s}$ para ligas Al-Sn [57]; $0,2^{\circ}\text{C/s}$ para ligas Al-Cu [58]; $0,01^{\circ}\text{C/s}$ para ligas Sn-Pb [24] e $0,17^{\circ}\text{C/s}$ para ligas Al-Si

hipoeutéticas [11], por exemplo. Contudo, segundo Rocha e colaboradores [56] o valor dessa taxa aumenta para ligas multicomponentes, tendo por exemplo encontrado para a liga ternária Al-Si-3Cu uma taxa crítica igual a $1,17^{\circ}\text{C/s}$, aproximadamente sete vezes maior que aquela correspondente às ligas binárias hipoeutéticas Al-Si [11].

A taxa de resfriamento correspondente à TCE no presente trabalho foi de aproximadamente $1,3^{\circ}\text{C/s}$, como mostrado na Figura 4.9. Outro ponto interessante de ser discutido é a transição gradual entre as características dos grãos equiaxiais, que inicia em 17 mm e termina em 110 mm, como mostrado na Figura.11 b), o que não é reportado nos estudos das ligas sem inoculantes descritos anteriormente. Esse mesmo tipo de modificação dos grãos equiaxiais foi observado por Pineda e Martorano [59] ao estudarem o efeito da adição de inoculante na TCE da liga Al-7%Si, cujas taxas críticas de resfriamento ($0,18 - 0,25^{\circ}\text{C/s}$) foram semelhante às aquelas referentes à liga Al-7%Si sem adição de inoculante descrita por Peres e colaboradores [11].

Foi observado no presente trabalho que a adição de Nb-B na liga 6201 altera a formação da TCE, antecipando a formação de grãos equiaxiais e promovendo uma modificação gradual de suas características, passando de grãos mais alongados para grão equiaxiais não alongados com decréscimo da taxa de resfriamento a partir da interface metal/molde. A antecipação da TCE ocorre graças ao aumento na taxa de nucleação ao longo da evolução da solidificação. No modelo de Hunt [60] para previsão de crescimento equiaxial e colunar em solidificação unidirecional, a transição no tipo de crescimento depende da fração volumétrica de cristais equiaxiais presentes quando a frente colunar avança. Por isso o número de sítios de nucleação heterogênea afeta a TCE, especialmente em altas velocidades e gradientes térmicos, onde a extensão da região equiaxial aumenta criticamente com a densidade de sítios de nucleação heterogênea.

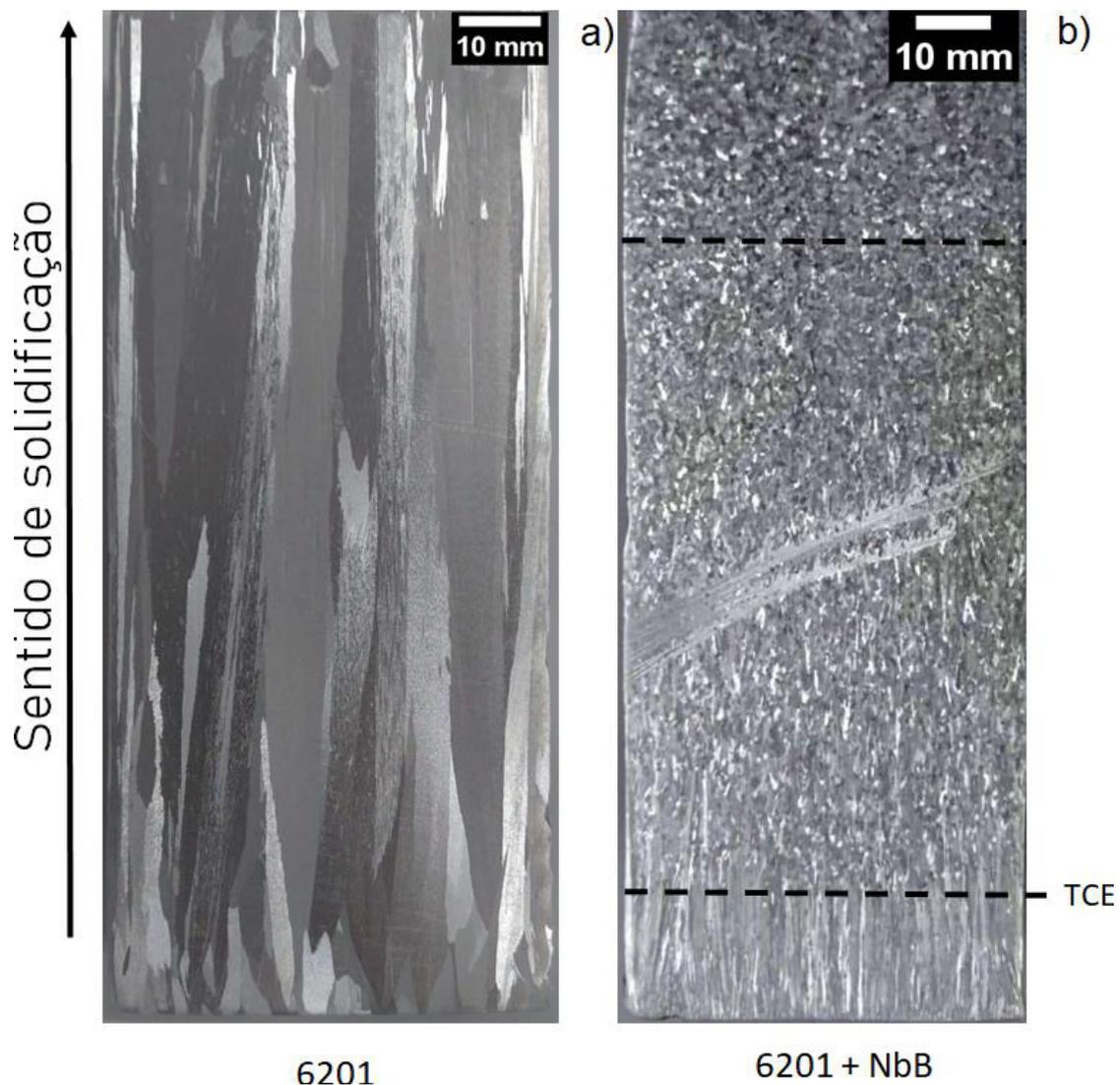


Figura 4.11 – Macroestruturas dos lingotes solidificados direcionalmente das ligas 6201 (a) e 6201 com adição de Nb-B (b).

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam microestruturas representativas das seções transversais em relação à direção de solidificação das ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B, respectivamente. A direção de solidificação é indicada por uma seta na seção longitudinal, P é a posição a partir da interface metal/molde.

Em números médios; o tamanho de grão (TG) na liga 6201 variou de 1,4 mm a 3,3 mm, enquanto que na liga com adição de inoculante TG variou de 142 μm a 239 μm . Vale notar estes valores estão aproximadamente uma ordem de grandeza (10 vezes) menor que aqueles da liga sem adição de Nb-B.

No caso da liga 6201 houve formação de grãos dendríticos por toda a extensão do lingote, com variação no espaçamento dendrítico primário (λ_1) de 47 μm a 160 μm e variação no espaçamento dendrítico secundário (λ_2) de 18 μm a 44 μm , ao longo comprimento do lingote, conforme Figura 4.12. Na avaliação do lingote da liga 6201Nb-B houve formação de células de alta velocidade nas posições iniciais, seguido pela formação de arranjos dendríticos. Essas células foram observadas nas micrografias da Figura 4.13, desde a base do lingote até aproximadamente 12 mm. Nessa região o espaçamento celular variou de 28 μm e 52 μm , nas posições seguintes o despontar dos braços dendríticos puderam ser medidos revelando uma variação de 97,2 μm a 282 μm no espaçamento dendrítico primário e de 22 a 24 μm no espaçamento dendrítico secundário.

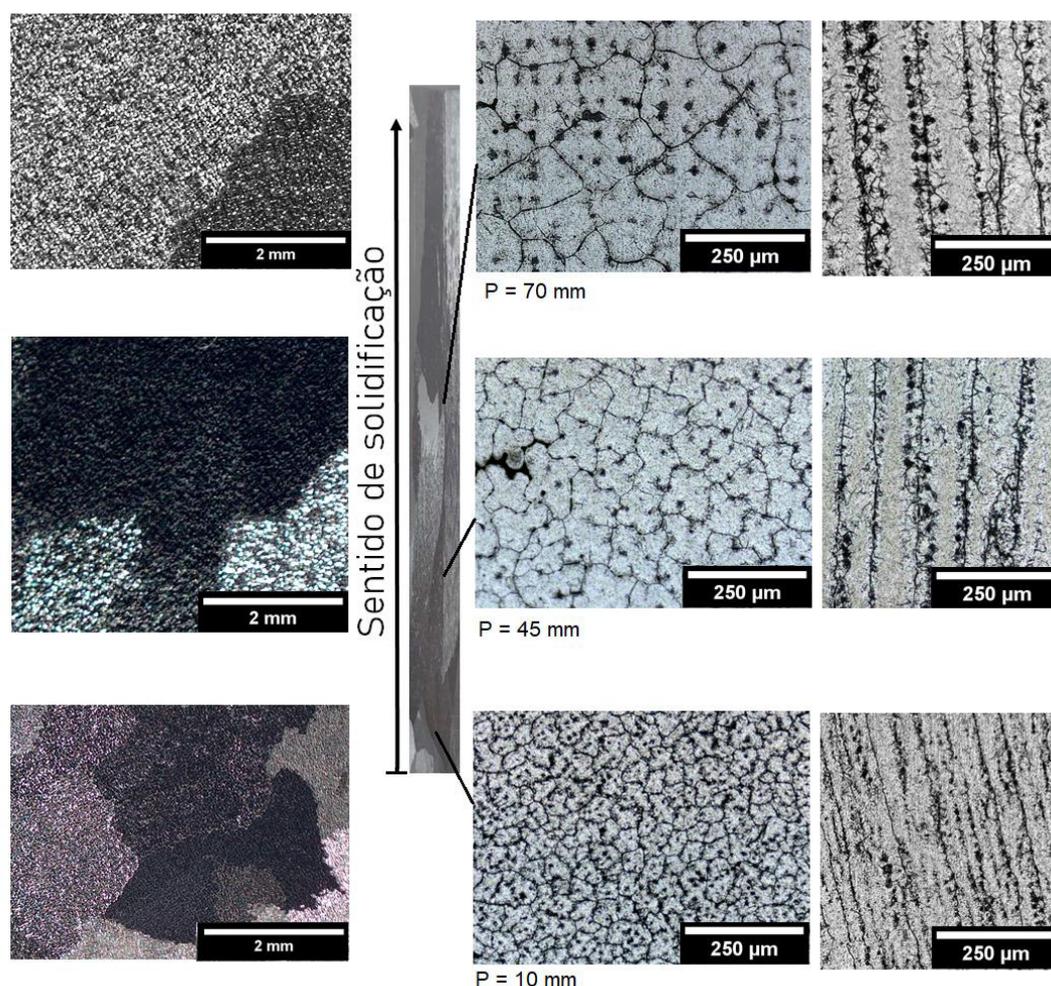


Figura 4.12 – Microestruturas da liga 6201 solidificada no dispositivo vertical ascendente.

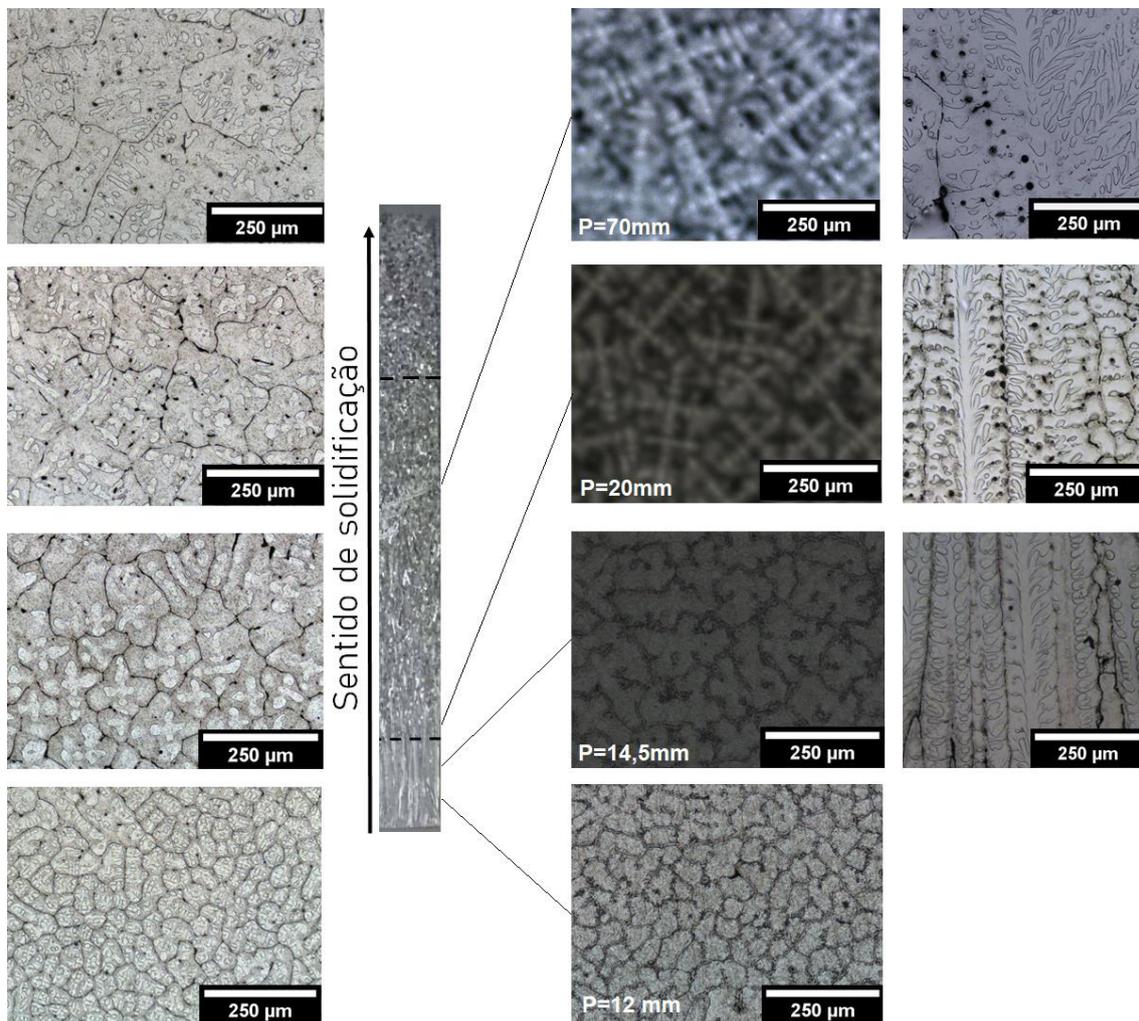


Figura 4.13 – Microestruturas da liga 6201 com adição de Nb-B solidificada unidirecionalmente

Investigações teóricas e experimentais de solidificação mostram que existe um efeito direto da cinética de solidificação na morfologia da interface, tal que a velocidade de crescimento da superfície sólido/líquido resulta em uma mudança da micromorfologia da interface [28] [12]. O aumento na velocidade produz variação na morfologia de planar para celular e posteriormente formação de dendritas, que podem se tornar mais e mais finas, conforme o aumento na velocidade, até formarem estruturas celulares, quando perto do limite de estabilidade absoluto. Em velocidade maiores que o limite de estabilidade

absoluto a estrutura de solidificação celular desaparece e novamente se forma uma interface planar, tal como ilustrado na Figura 4.14. [61] [62][30].

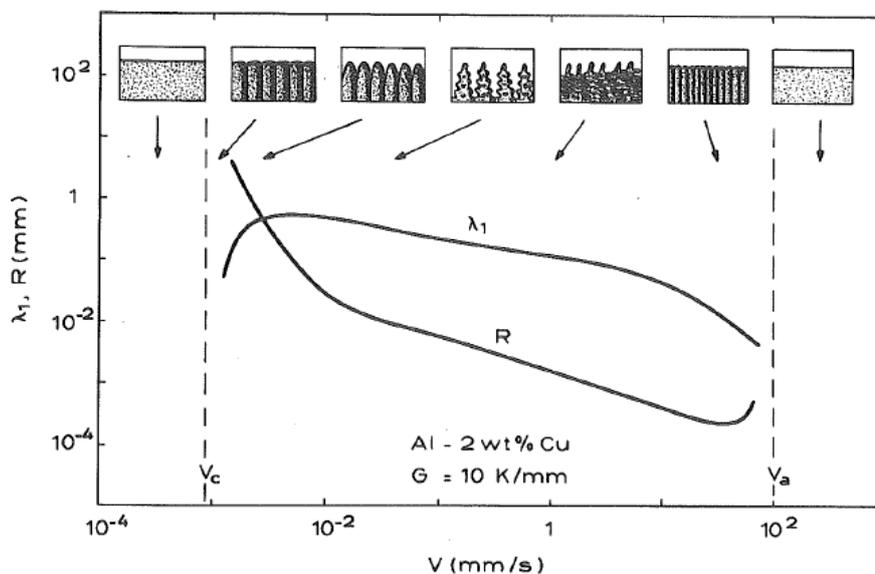


Figura 4.14 – Morfologia, raio da curvatura e espaçamento dendrítico primário em função da velocidade de solidificação [30].

Essa evolução reversa na morfologia é chamada de transição celular dendrítica reversa TCD, com formação de células de alta taxa de resfriamento [12] [63]. Brito e colaboradores [12], ao solidificarem direcionalmente a liga Al-3%Mg-1%Si, verificaram a formação de uma região celular associada a altas taxas de resfriamento (2,0 a 45,0 °C/s), regida pela lei experimental $\lambda_c = 44T^{-0,55}$, seguida por uma região dendrítica associada com taxas de resfriamento menores ($< 0,8$ °C/s), regida pela lei experimental $\lambda_1 = 126T^{-0,55}$, revelando uma transição reversa de estrutura dendrítica para celular.

No presente trabalho, a formação dessas células está associada às regiões com $\dot{T} > 5,5$ °C/s, seguidas por uma região dendrítica associada à $\dot{T} < 2,5$ °C/s. O espaçamento celular variando entre 28 μm e 52 μm caracteriza valores próximos àqueles observados nas células de alta velocidade formadas na liga Al-3%Mg-1%Si, os quais cresceram em $\dot{T} > 2$ °C/s [12].

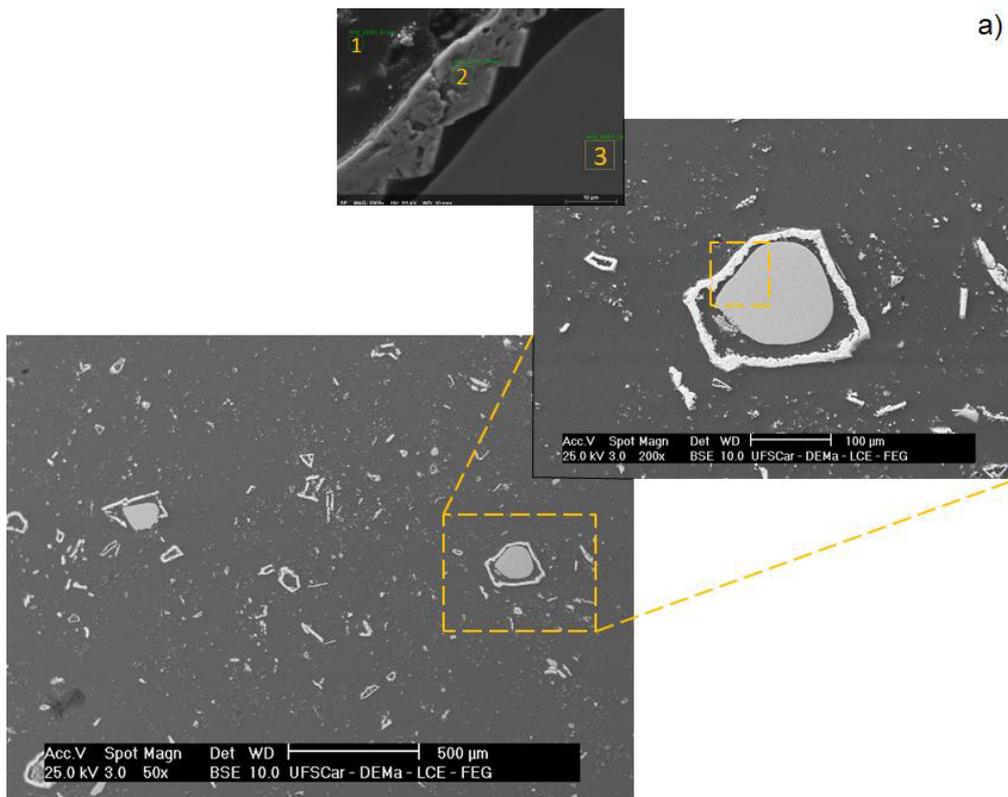
No geral, espaçamentos dendrítico primários e celulares mais refinados foram observados nas posições mais próximas à base refrigerada, ao passo que se tornavam gradativamente mais grosseiros para posições mais afastadas, como mostrado nas Figuras 4.12 e 4.13. Isto está relacionado com os valores de taxas de resfriamento e velocidades de solidificação, que diminuem à medida que se afastam da base refrigerada, conforme foi mostrado nos gráficos das Figuras 4.8 e 4.9. Essa tendência de redução também ocorre para o espaçamento dendrítico secundário na liga 6201, mas não para a liga 6201 com adição de Nb-B, que de alguma forma demonstra não variar significativamente com as escalas de taxas de resfriamento e velocidades geradas durante os experimentos de solidificação unidirecional, como será discutido adiante nas relações de crescimento microestrutura em função das variáveis térmicas.

4.4 Análise dos resultados MEV

A Figura 4.15 mostra uma imagem MEV (BSE) representativa da liga-mãe de composição Al-5,1%Nb-1%B, utilizada para a fabricação da liga 6201Nb-B, e em destaque uma região específica onde foi feita a análise química semi-quantitativa pontual por EDS e mapeamento EDS. A Figura 4.15 a) revela uma distribuição de partículas intermetálicas de tamanhos variados, dispersas na matriz de alumínio, e que de acordo com o mapeamento EDS mostrado na Figura 4.15 b) possivelmente sejam os intermetálicos à base de Nb. Estes permaneceram estáveis na liga-mãe e foram os potenciais substratos para nucleação heterogênea, promovendo o refino dos grãos na liga 6201.

Como o peso atômico do elemento químico Boro é baixo, este elemento não pode ser verificado na análise de EDS utilizada, podendo ser considerado em associação com o nióbio. Isso porque outros autores [41] [39] [6] que também estudaram ligas-mãe à base de NbB através de MEV e DRX identificaram a presença de aluminetos de nióbio (Al_3Nb) e boretos de nióbio (NbB_2) em ligas de composição semelhante. Inclusive, Bolzoni e colaboradores [7] identificaram partículas à base de Nb em aglomerados na forma de anel, tal como o encontrado na Figura 4.15 a).

a) |



Am2_EDS1_02.spx

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Aluminium	13	0	0,00	0,00	0,00	0,00	2,89
Niobium	41	470516	7,14	100,00	100,00	0,29	4,07
Sum		7,14	7,14	100,00	100,00		

Am2_EDS1_03.spx

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Aluminium	13	472916	11,43	66,90	87,44	0,58	5,12
Niobium	41	220743	5,65	33,10	12,56	0,24	4,17
Sum		17,08	17,08	100,00	100,00		

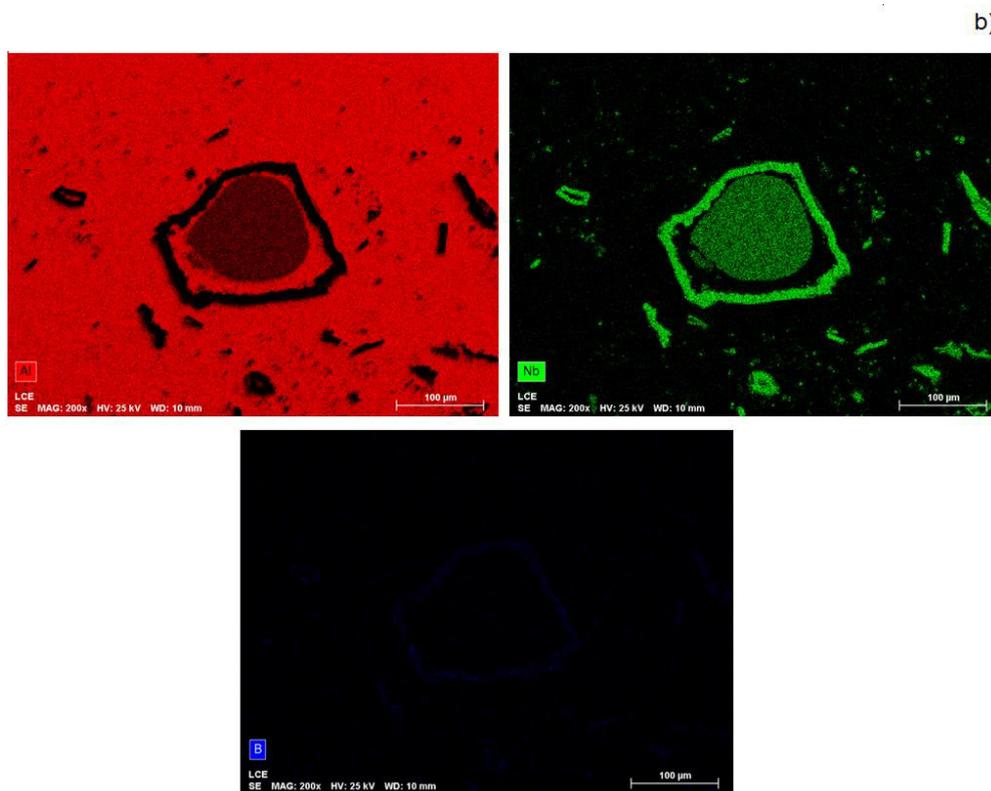
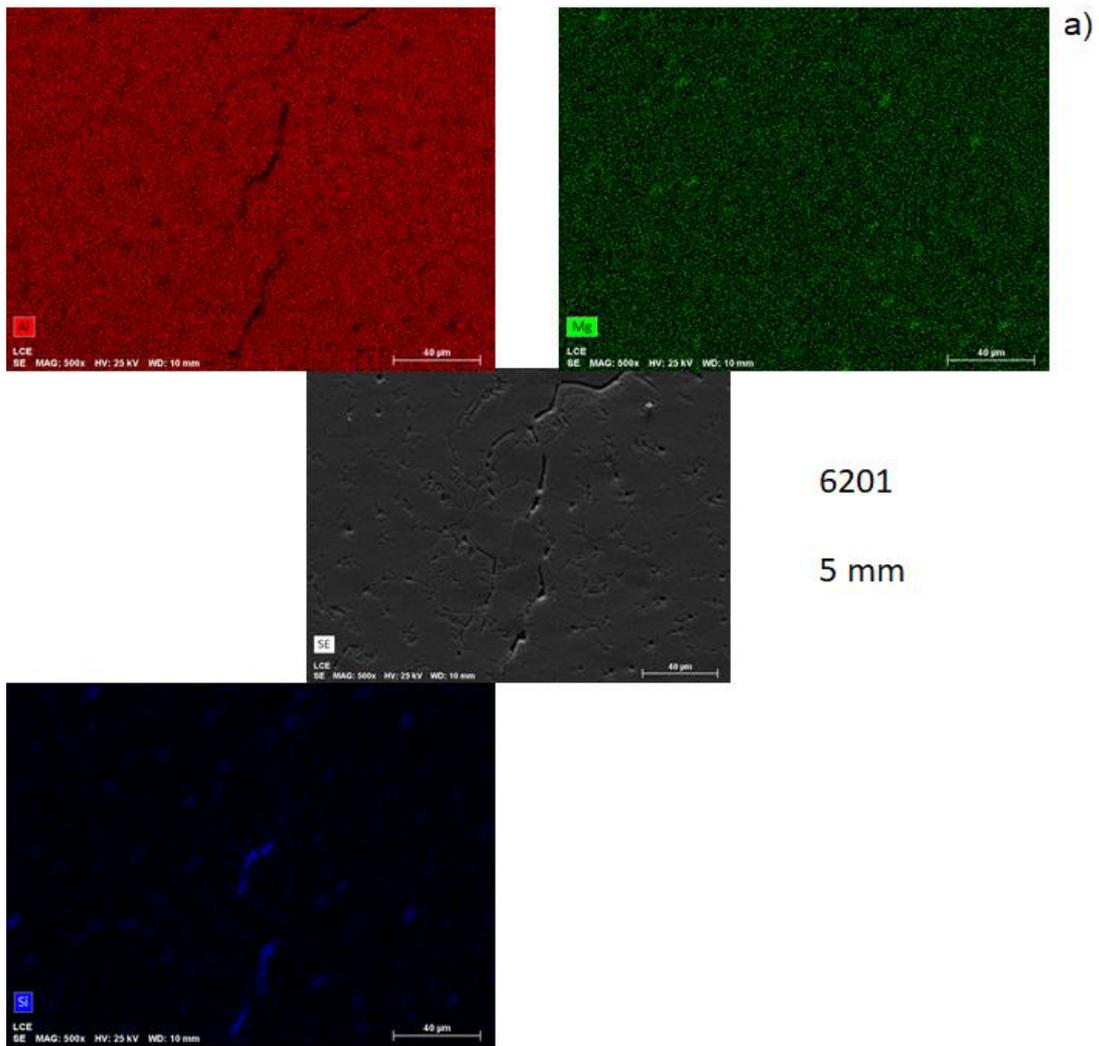


Figura 4.15 – a) Micrografias MEV (BSE) da liga-mãe Al-5,1Nb-1B, com destaque para fases intermetálicas ricas em nióbio, EDS pontual das regiões 2 e 3 b) Mapeamento EDS da região em destaque.

A Figura 4.16 mostra os mapeamentos químicos realizado por MEV-EDS em amostras retiradas próximo à base do lingote, aproximadamente a 5mm da interface metal/molde. É possível verificar pontos ricos em Si e Mg, em ambas as ligas, indicando, provavelmente, a fase Mg_2Si , esperada segundo a simulação da curva de Scheil (Figura 4.2). Pela análise da Figura 4.16 b), a densidade de partículas grosseiras apresenta-se bem inferior em comparação àquela observada na liga-mãe, conforme pontos em roxo de alta intensidade destacados no mapeamento.



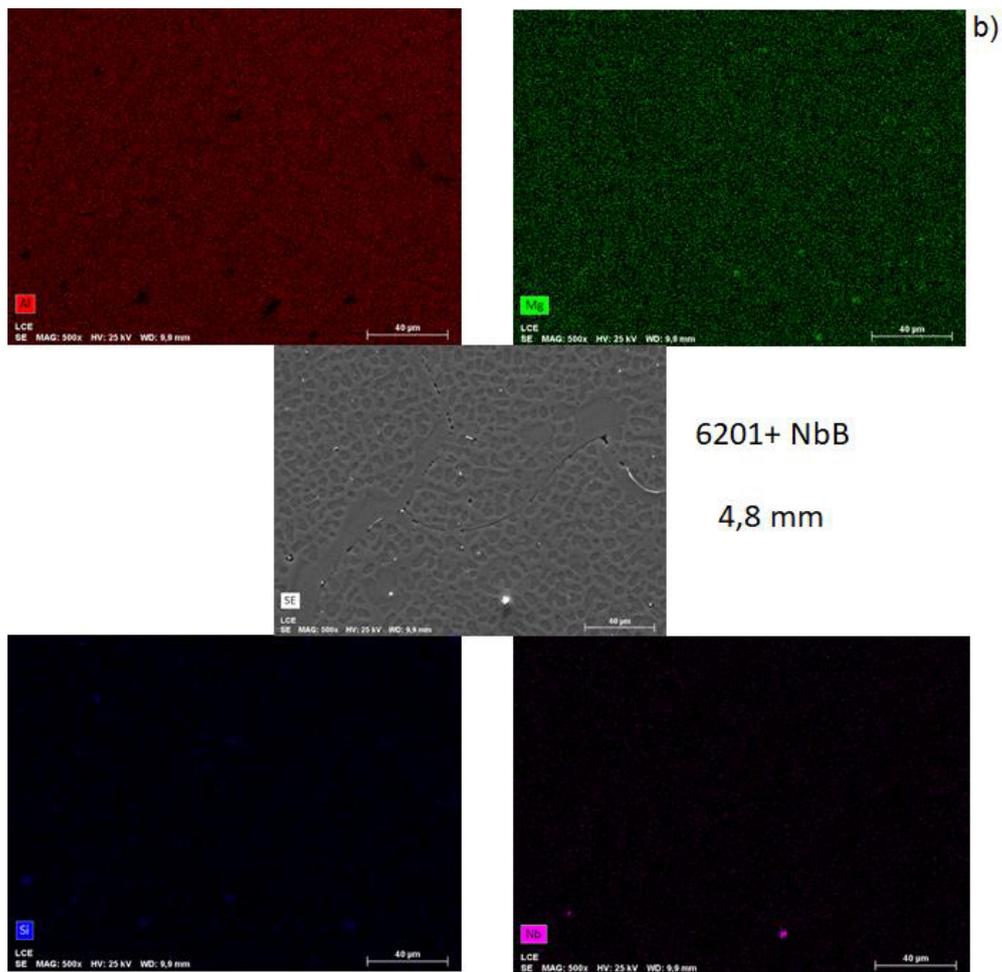


Figura 4. 16 – a) Mapeamento por EDS da liga 6201, referente à posição 5 mm a partir interface metal/molde e b) Mapeamento por EDS da liga 6201 com adição de Nb-B, referente à posição 4,8 mm. No mapa de cores o elemento Al é identificado por vermelho, o Mg por verde, o Si por azul e o Nb por roxo.

4.5 Relações de crescimento para TG e espaçamentos microestruturais

Os espaçamentos microestruturais e tamanho de grão para as duas ligas estão listados na Tabela 4.1, que é separada em duas seções (esquerda: liga 6201 e direita: liga 6201Nb-B). Os valores estão relacionados às \dot{T} em várias seções ao longo dos lingotes solidificados direcionalmente.

Tabela 4.1 - Espaçamento dendrítico/celular e tamanho de grão (GS) dos lingotes das ligas 6201 e 6201Nb-B solidificados direcionalmente.

\dot{T} (°C/s) 6201	λ_1 6201 (μm)	λ_2 6201 (μm)	GS 6201 (μm)	GS/ λ_1 6201	GS/ λ_2 6201	\dot{T} (°C/s) 6201- NbB	$\alpha\text{-Al}$ Morfologia	$\lambda_{1,c}$ 6201Nb-B (μm)	λ_2 6201Nb-B (μm)	GS 6201Nb-B (μm)	GS/ $\lambda_{1,c}$ 6201Nb-B	GS/ λ_2 6201Nb- B
						33,4	Células de alta taxa de resfriamento	28,6 ± 3,4	-	142,0 ± 31,8	5,0	-
20,1	47,5 ± 3.8	18,7 ± 2,8	1450,3 ± 174,7	30,5	77,5	17,8		31,8 ± 4,0	-	129,2 ± 20,9	4,1	-
						9,3		47,4 ± 5,9	-	135,1 ± 24,7	2,8	-
10,5	50,9 ± 5.5	16,2 ± 1,8	1359,7 ± 345,7	26,7	84,0	11,0		45,7 ± 3,6	-	114,8 ± 12,3	2,5	-
						5,5		52,5 ± 5,4	-	49,3 ± 2,9	0,9	-
7,3	55,0 ± 5.5	17,5 ± 1,9	1519,4 ± 292,7	27,6	86,8	1,3	Dendritas	97,2 ± 8,8	22,6 ± 2,5	119,0 ± 19,6	1,2	5,3
						1,3		174,8 ± 21,0	22,8 ± 2,4	157,1 ± 23,9	0,9	6,9
5,5	65,8 ± 5.1	18,6 ± 1,7	1738,8 ± 268,6	26,4	93,5	1,3		173,3 ± 22,8	23,8 ± 4,7	156,7 ± 26,0	0,9	6,6
3,8	71.3 ± 5.9	21,1 ± 1,8	1718,1 ± 321,3	24,1	81,2	2,5		184,4 ± 21,2	23,3 ± 5,3	162,1 ± 29,9	0,9	7,0
1,9	94.6 ± 8.3	27,2 ± 2,7	2634,7 ± 453,0	27,9	97,0	1,6		204,9 ± 36,2	24,4 ± 4,3	198,2 ± 38,8	1,0	8,1
0,9	130,2 ± 7.6	35,4 ± 2.4	3418,6 ± 705.3	26,2	96,6	0,9		241,2 ± 31,2	24,2 ± 2,4	218,1 ± 32,8	0,9	9,0
0,5	160,0 ± 8.3	44,6 ± 3.7	3278,9 ± 1068.7	20,5	73,5	0,5		282,2 ± 24,9	24,5 ± 3,2	239,0 ± 28,1	0,8	9,7

As Figuras 4.17 a 4.20 apresentam as evoluções dos valores médios dos espaçamentos celulares e dendríticos em função da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação para ambas as ligas solidificadas unidirecionalmente. As razões entre o tamanho de grão e os espaçamentos dendríticos também foram calculadas, a fim de avaliar a eficiência relativa do inoculante na relação entre esses parâmetros, conforme mostra a Figura 4.21. Para cada uma das medidas experimentais são apresentados os desvios máximo e mínimo em relação à média.

As leis experimentais que melhor representam a média dos valores microestruturais em função da taxa de resfriamento e da velocidade de solidificação são dadas por funções de potência, onde o expoente é a inclinação em um gráfico log-log e o multiplicador é o tamanho do espaçamento dendrítico.

Para ambas as ligas, o expoente que descreve o desenvolvimento dendrítico primário e celular em função da \dot{T} é o mesmo, -0,4, como mostrado na Figura 4.17. Também pode ser observado, pelo multiplicador de ambas as leis experimentais, que a escala da microestrutura é aumentada em aproximadamente 2x quando a micromorfologia muda de células de alta taxa de resfriamento para dendritas. Nessa região de transição, o espaçamento aumenta em 85% de 52 μm no último ponto da região celular para 97 μm na região dendrítica. Isso é atribuído à ausência de ramos laterais nas células de $\alpha\text{-Al}$. Ramificações laterais podem ser eficazes na separação de troncos dendríticos primários vizinhos [10]. Como resultado, o valor de λ_1 sofre um aumento significativo na transição com λ_c . Um comportamento similar foi observado na transição entre células de alta velocidade e dendritas na liga Al-3%Mg-1%Si [12].

A partir da Figura 4.17, observa-se que para uma mesma taxa de resfriamento, o valor de λ_1 na liga com adição de Nb-B é superior ao valor correspondente na liga 6201, indicando que a adição de inoculante, na quantidade realizada, não é eficiente em reduzir o espaçamento dendrítico primário.

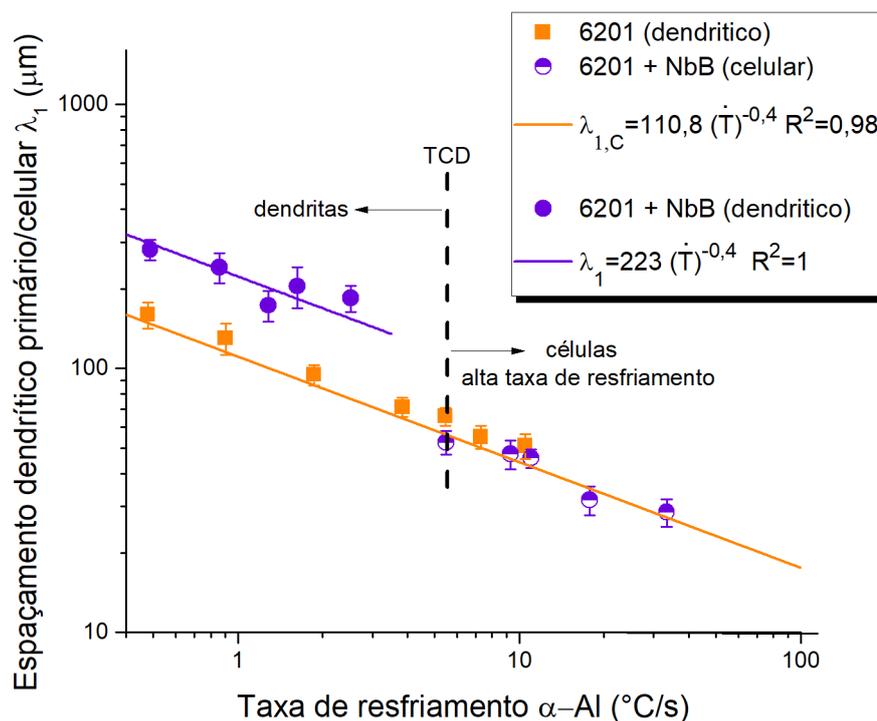


Figura 4.17 – Evolução do espaçamento dendrítico primário (λ_1) e do espaçamento celular (λ_C) com a taxa de resfriamento (\dot{T}) para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B. Destaque para a transição celular-dendrítica reversa TCD.

Embora não haja variação expressiva no valor de λ_2 , para a liga inoculada, em função das \dot{T} obtidas no experimento de solidificação unidirecional, o expoente 0,33, tipicamente relatado para as ligas multicomponentes à base de Al [64] [65] [43], é obedecido no caso da liga 6201, conforme mostrado na Figura 4.18.

Ao serem comparados os valores de λ_2 de ambas as ligas para uma mesma taxa de resfriamento e velocidade de solidificação, a partir das figuras 4.18 e 4.19, demonstra-se que a adição de Nb-B é eficiente no refino de λ_2 para \dot{T} abaixo de 2,5 °C/s e V inferior a 0,9 mm/s. Para um valor de V de 0,8 mm/s, observa-se uma redução de 15% em λ_2 em contraste com um refino de 50% para um valor de 0,6 mm/s, por exemplo. Uma análise interessante uma vez que no caso de processos de fundição mais lentos de ligas de Al (por exemplo, fundição em areia), se torna mais difícil garantir estruturas mais refinadas, o que parece possível com a adição de inoculante aqui realizada.

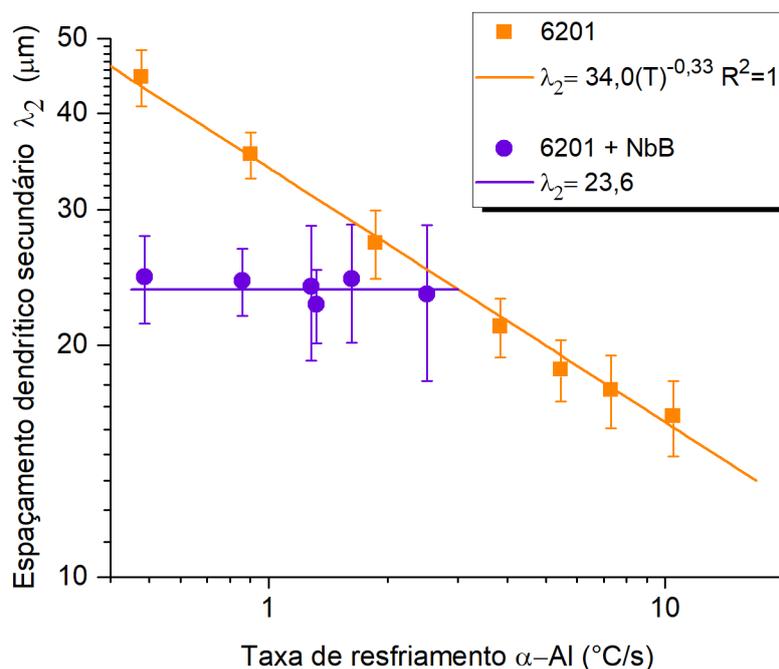


Figura 4.18 – Evolução do espaçamento dendrítico secundário em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B.

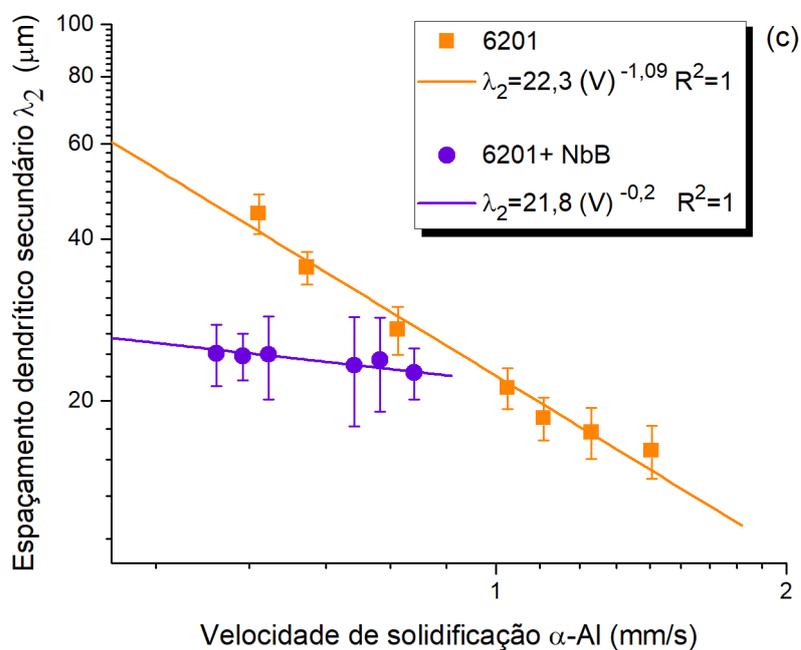


Figura 4.19 – Evolução do espaçamento dendrítico secundário em função da velocidade de solidificação α -Al (V) para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B.

A Figura 4.20 mostra a relação entre tamanho de grão e taxa de resfriamento de ambas as ligas. Ao comparar as leis experimentais, nota-se que houve redução significativa do TG após a adição de NbB e isso é traduzido pelas leis experimentais, onde apesar das funções apresentarem o mesmo expoente, os multiplicadores são aproximadamente 13 vezes diferentes, entre a liga 6201 e a liga com adição de inoculante na região de predomínio de crescimento equiaxial. O refino de grãos obteve maior êxito em taxas de resfriamento mais altas, ao contrário do que foi observado para λ_2 .

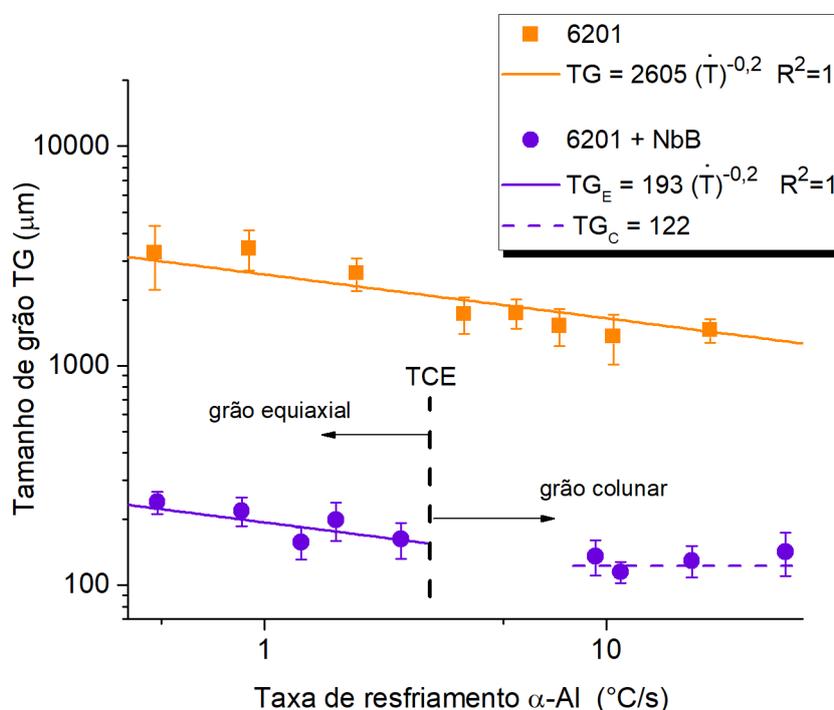


Figura 4.20 – Evolução do tamanho de grão (TG) em função da taxa de resfriamento (\dot{T}) para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B.

As relações apresentadas na Figura 4.21 mostram que na liga 6201 solidificada unidirecionalmente o tamanho de grão e os espaçamentos dendríticos são igualmente impactados pela taxa de resfriamento. Já na liga 6201 com adição de Nb-B, embora o espaçamento dendrítico primário e o tamanho de grão sejam igualmente afetados pela taxa de resfriamento, a relação com o espaçamento dendrítico secundário varia com o aumento da taxa de resfriamento. Além disso, para razões TG/λ_2 inferiores a 6, as células de alta taxa

de resfriamento prevaleceram. Easton et al. [8] observaram a mesma tendência em TG/λ_2 menor que 3 nas ligas 1050 e 2014 inoculadas com TiB_2 .

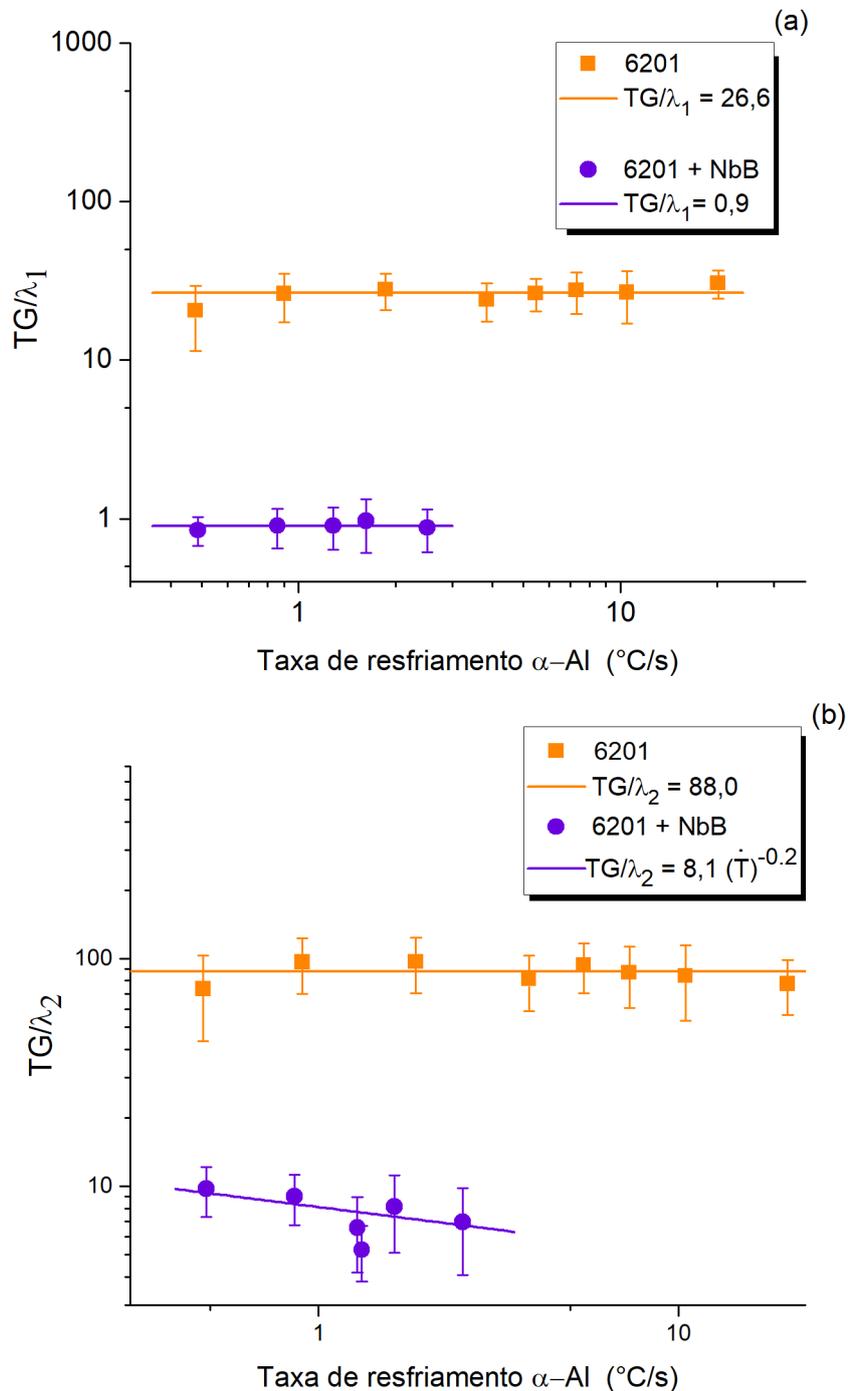


Figura 4.21 – Correlações experimentais entre (a) TG/λ_1 , (b) TG/λ_2 , e taxa de resfriamento para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B.

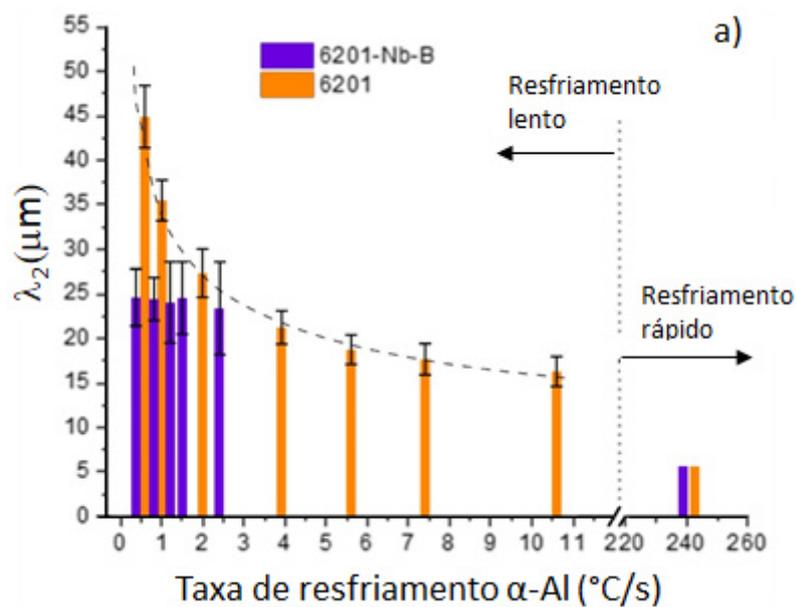
4.6 Análise de solidificação rápida por centrifugação

A taxa de resfriamento é um parâmetro chave que pode afetar tanto TG quanto λ_2 . A fim de avaliar a formação da microestrutura em taxas de resfriamento superiores às obtidas por solidificação unidirecional, amostras das ligas produzidas por esse método foram submetidas à fusão e solidificação rápida por centrifugação. Como o espaçamento dendrítico secundário (λ_2) da liga 6201 na ausência de Nb-B é influenciado apenas pela taxa de resfriamento, uma extrapolação da lei de crescimento ($\lambda_2 = 34 \dot{T}^{-0,33}$) estabelecida para essa liga na Figura 4.18 foi feita a fim de estimar a taxa global de resfriamento atingida pelas amostras na solidificação via centrifugação. A extrapolação foi feita com base nos espaçamentos dendríticos medidos nestas amostras.

Na análise da liga 6201, a redução no tamanho de grão motivada pelo aumento na taxa de resfriamento foi de aproximadamente 27 vezes, variando de cerca de 3000 μm , nas menores taxas de resfriamento obtidas durante a solidificação unidirecional ($< 0,9 \text{ }^\circ\text{C/s}$), para 110 μm referente a amostras solidificadas sob elevada taxa de resfriamento (aproximadamente 242 $^\circ\text{C/s}$) durante a solidificação via centrifugação (Figura 4.22). Isso ocorre porque a taxa de extração de calor na frente de solidificação controla totalmente a solidificação dessa liga. Já para a liga com adição de Nb-B a redução é bem menor; o tamanho de grão obtido no regime de solidificação rápida (30 μm) é apenas cerca de 7 vezes menor que o tamanho médio de grão associado ao regime de solidificação lenta ($\sim 200 \mu\text{m}$).

De acordo com Easton e colaboradores [8], alguns parâmetros influenciam o λ_2 , como a taxa de resfriamento de solidificação e a composição da liga, enquanto outros, como o número de partículas nucleantes e sua potência, têm menor impacto. Embora esse conhecimento seja bastante difundido para adições de Ti-B, é a primeira vez que é verificado para inoculação de NbB. Quando uma faixa específica de taxas de resfriamento é estudada independentemente, o Nb-B tem um efeito mínimo no λ_2 , conforme mostrado na Figura 4.18. No entanto, aumentar a taxa de resfriamento reduz tanto o λ_2 quanto o TG, conforme mostrado na Figura 4.22 a) e b). Da mesma forma que as adições de Ti, parece que o Nb segrega fortemente na fase $\alpha\text{-Al}$ no início da

solidificação, tendo influência limitada no super-resfriamento constitucional final [8], pouco impactando o λ_2 . Isso permite imaginar que a adição de Nb-B exerça forte influência na etapa de nucleação da liga 6201, facilitando a formação de um número bem maior de núcleos, mas que a etapa de crescimento desses núcleos ocorre de forma semelhante em ambas as ligas. Isso é refletido nos resultados da Figura 4.20 onde as leis experimentais do tamanho de grão em função da taxa de resfriamento possuem o mesmo expoente.



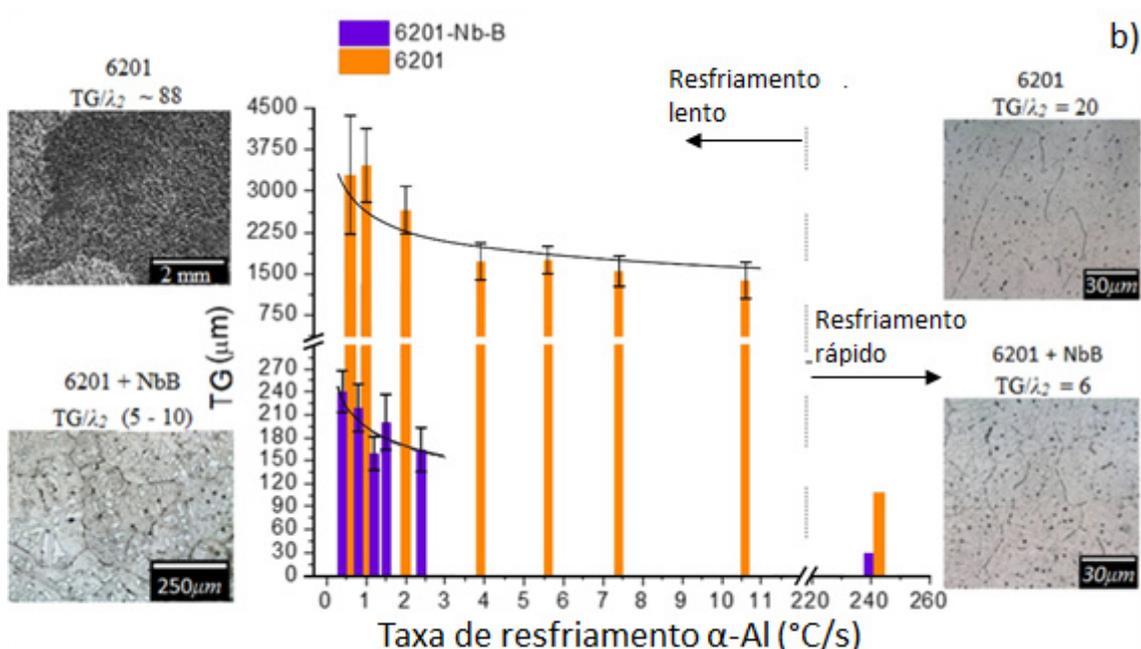


Figura 4.22 – Variação de a) λ_2 e de b) TG em função da taxa de resfriamento para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B obtidas tanto por solidificação unidirecional (resfriamento lento) quanto por solidificação centrífuga (resfriamento rápido).

As razões TG/λ_2 para todas as condições e ligas estudadas revelaram que enquanto a liga 6201 teve um TG/λ_2 superior a 20, indicando crescimento dendrítico em todas as condições, amostras com adição de Nb-B que apresentaram essa razão igual ou menor que 6 resultaram em crescimento celular, como pode ser visto no lado esquerdo da Figura 4.23. Para as amostras de solidificação unidirecional, células apareceram para taxas de resfriamento superiores a 5,5 $^\circ\text{C/s}$, mas para as amostras de solidificação centrífuga, aglomerados de células marcados com círculos no lado direito da Figura 4.23 revelaram uma mistura de dendritas + células formando a microestrutura. Efeito semelhante foi relatado por Easton e colaboradores [8].

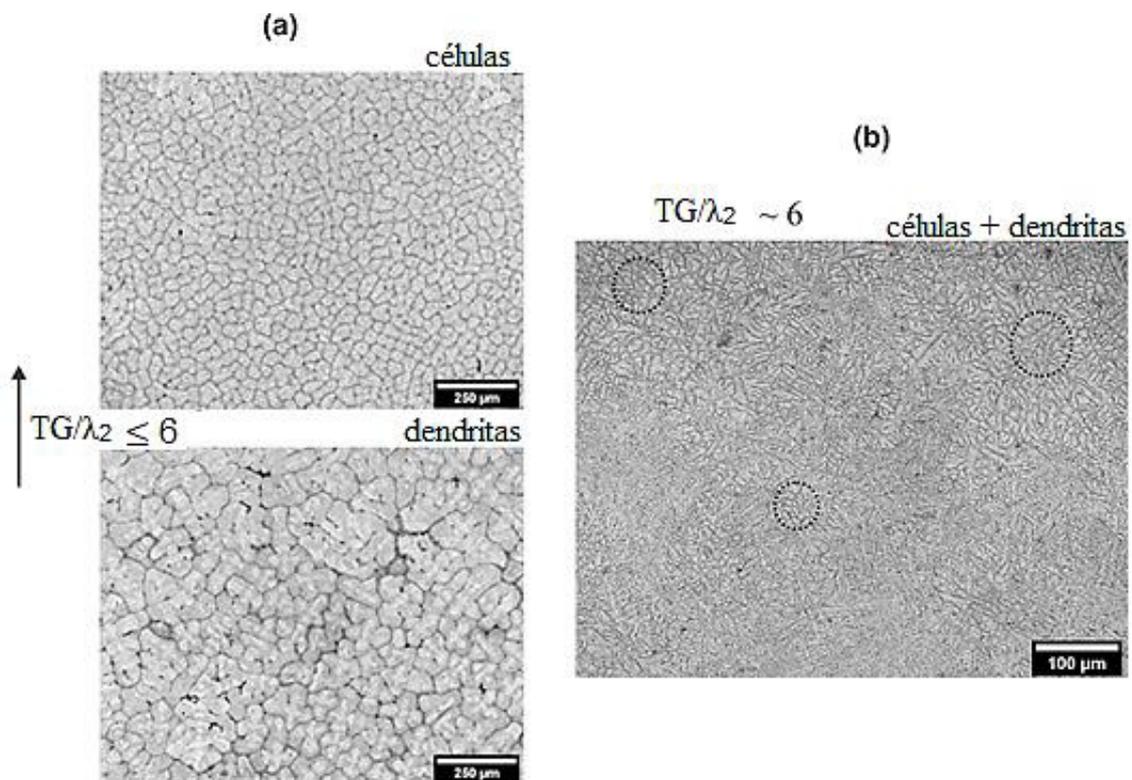


Figura 4.23 – (a) Transição de célula para dendrita na liga 6201 com adição de Nb-B solidificada unidirecionalmente e (b) Transição de célula para dendrita na liga 6201 com adição de Nb-B solidificada por centrifugação.

4.7 Resultados do ensaio de tração

A Figura 4.23 mostra exemplos de curvas tensão-deformação obtidas em amostras ensaiadas das ligas 6201 e 6201 com adição de NbB, solidificadas unidirecionalmente. Foram extraídos dessas curvas experimentais a resistência à tração e o alongamento específico. Como foram ensaiados quatro corpos de prova retirados de posições definidas do lingote, a média desses dados puderam ser correlacionadas com os parâmetros microestruturais determinados para cada liga, conforme mostrado na Figura 4.25.

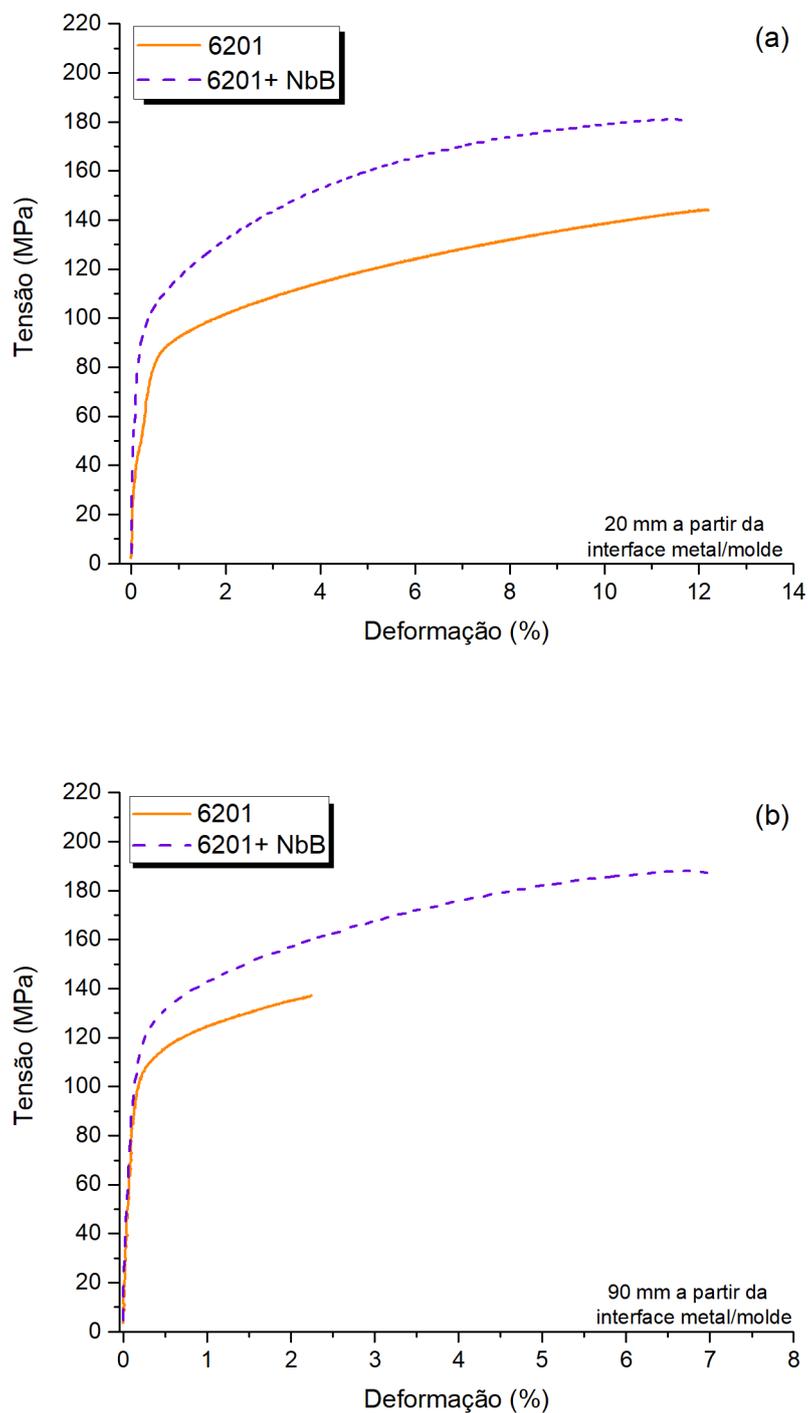
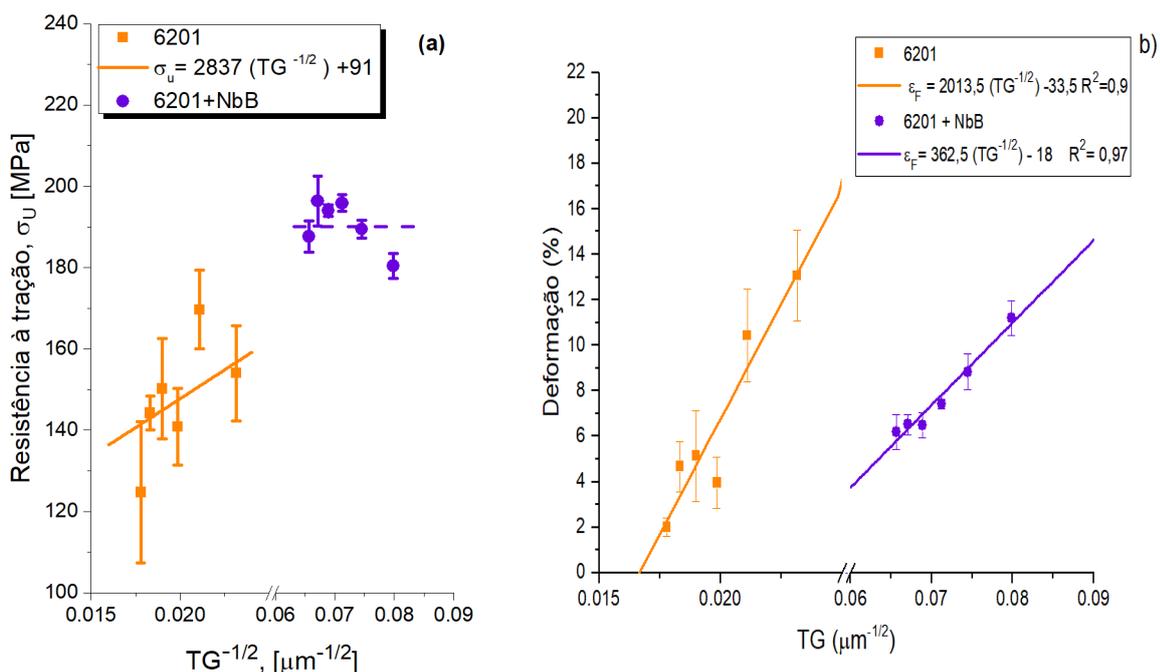


Figura 4.24 – Diagramas tensão vs. deformação das ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B, solidificadas unidirecionalmente, referentes a amostras retiradas a) a 20mm da interface metal/molde e (b) a 90mm da interface metal/molde.

A Figura 4.24 mostra a relação das propriedades de tração com a evolução da microestrutura ao longo do comprimento dos lingotes solidificados unidirecionalmente, através de correlações do “tipo” Hall-Petch. Como os ensaios de tração abrangem a resposta mecânica de toda a microestrutura sob carregamento, tanto TG quanto λ_2 foram escolhidos para serem relacionados com as propriedades mecânicas de tração, pois são aspectos microestruturais importantes em uma liga fundidas [8].

O melhor desempenho em relação à resistência à tração (σ_T) foi da liga com adição de NbB, provavelmente devido ao efeito de inoculação que reduziu significativamente o tamanho de grão. Na liga 6201 com adição de Nb-B, σ_T foi de aproximadamente 190 MPa, enquanto na liga não inoculada, σ_T variou de 125 a 170 MPa. Parece haver uma condição em que o refino de grão deixou de ser um processo de endurecimento eficiente, e a estabilidade em torno de 190 MPa foi registrada. O refinamento de grão parece ter pouco efeito sobre a deformação até a falha porque as ligas 6201 e 6201 Nb-B exibem comportamento semelhante com maior alongamento (ϵ) associado aos grãos mais finos.

Em resumo, o alongamento e a resistência à tração aumentaram com a redução do λ_2 e do TG para a liga 6201. Mas, não houve flutuação expressiva em σ_T em função de λ_2 para a liga contendo Nb-B.



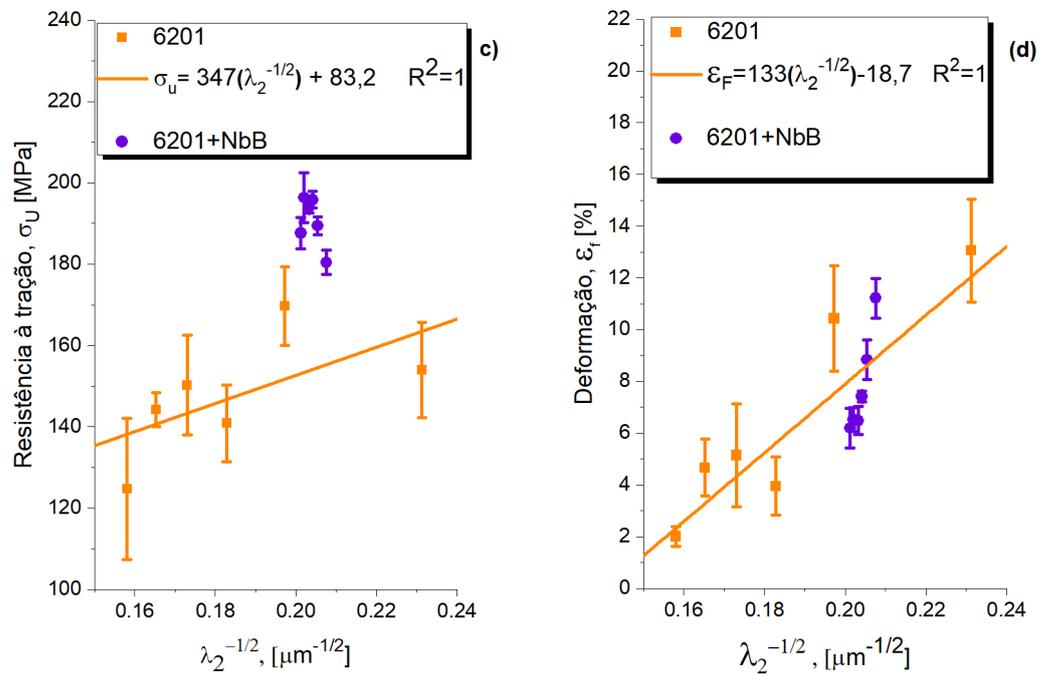


Figura 4.25 – Variações do limite de resistência à tração em função do a) tamanho de grão e do c) espaçamento dendrítico secundário, e variações da Deformação na fratura *versus* b) tamanho de grão e d) espaçamento dendrítico secundário para as ligas 6201 e 6201 com adição de Nb-B solidificadas unidirecionalmente.

5 CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados previamente expostos, foram alcançadas as seguintes conclusões:

A macroestrutura da liga 6201 solidificada direcionalmente foi caracterizada por grãos colunares, enquanto uma transição colunar-equiaxial ocorreu na liga 6201Nb-B em aproximadamente 17 mm a partir da interface metal/molde. Foi constatado que a adição de Nb-B antecipou o surgimento dessa transição.

Como os valores de tamanho de grão (TG) da liga 6201Nb-B foram substancialmente inferiores que os da liga não modificada (aproximadamente 13 vezes), pode-se inferir que o Nb-B teve um bom desempenho como refinador de grão, independente da taxa de resfriamento, pois esse efeito ocorreu para todas as condições de resfriamento estudadas. O tamanho de grão variou, por exemplo, de aproximadamente 3420 μm para aproximadamente 220 μm para uma taxa de resfriamento de 1°C/s devido à inoculação com Nb-B.

A redução do tamanho de grão alcançada para amostras 6201Nb-B solidificadas rapidamente em comparação com amostras resfriadas lentamente foi de aproximadamente 7x (de em torno de 200 μm para 30 μm). Isso contrasta com uma maior estabilização e redução de apenas 2x reportada na literatura para ligas Al-12%Si modificadas com Nb-B, e também avaliadas com grande variação de taxas de resfriamento. Ou seja, no caso de uma liga diluída de Al com adição de Nb-B, TG demonstrou uma maior sensibilidade às taxas de resfriamento.

A fase α -Al em ambas as ligas exibiu uma forma dendrítica, com a presença de ramificações dendríticas primárias e secundárias, à exceção de uma zona celular de alta taxa de resfriamento, associada a taxas de resfriamento superiores a 5,5 °C/s para a liga 6201Nb-B.

Dado que a razão TG/λ_2 para a liga não modificada excedeu 20 em toda a faixa de amostras sem formação de células, propõe-se que a razão TG/λ_2 possa descrever a micromorfologia de células α -Al na liga 6201 Nb-B, o que ocorreu quando esta razão foi inferior a 6. A formação de células (obedecendo este mesmo critério) também foi observada para a mesma liga solidificada

rapidamente por centrifugação. Além disso, λ_2 é reduzido pela inoculação de Nb-B somente em amostras correspondentes a taxas de resfriamento inferiores a 2,5 °C/s e velocidades de solidificação inferiores a 0,9 mm/s.

O limite de resistência à tração da liga contendo Nb-B foi superior àquela observada para a liga sem Nb-B. Os valores de TG de 142 μm e λ_2 de 22,6 μm parecem ser os limites de impacto do refino para esta liga nas condições estudadas. Isso porque o limite de resistência à tração permaneceu quase constante (~190 MPa) para TG variando de 142 a 239 μm e λ_2 variando de 22,6 μm a 24,5 μm .

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tendo em vista que os lingotes produzidos apenas com liga-mãe à base de Al-Nb em ensaios preliminares não alcançaram o refino microestrutural de forma satisfatória, além do fato da adição de Nb-B na liga 6201 modificar tanto o tamanho quanto a morfologia da microestrutura e essa ser uma liga tratável termicamente e produzida pelo método Properzi, são propostos os seguintes trabalhos futuros:

1. Investigação da diferença entre os mecanismos de inoculação da liga mãe Al-Nb-B e Al-Nb através da técnica de Difração de Elétrons Retro Espalhados (EBSD) em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e análises em Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).
2. Avaliação dos efeitos da adição do Nb-B na microestrutura da liga 6201 através de tratamentos térmicos de solubilização.
3. Por se tratar de uma liga com aplicação envolvendo condução elétrica, sugere-se investigar a resistência elétrica associada às microestruturas geradas.
4. Alcançar taxas de resfriamento superiores, comparáveis ao processo Properzi, para avaliar a adição de inoculante nas taxas usuais de fabricação dos fios de 6201

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. R. Alves and A. dos R. Coutinho, "The Evolution of the Niobium Production in Brazil," *Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 106–112, Jan. 2015, doi: 10.1590/1516-1439.276414.
- [2] C. G. O. Bruziquesi, J. G. Balena, M. C. Pereira, A. C. Silva, and L. C. A. Oliveira, "Niobium: A strategic chemical element for brazil," *Quim. Nova*, vol. 42, no. 10, pp. 1184–1188, 2019, doi: 10.21577/0100-4042.20170442.
- [3] W. T. Clyne, A. M. M. Nazar, M. Prates, and J. G. Davies, "Grain Refinement of Aluminium Using Niobium Additions," *Met. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. 302–308, 1978, doi: 10.1179/mt.1978.5.1.302.
- [4] M. Nowak, L. Bolzoni, and N. Hari Babu, "Grain refinement of Al-Si alloys by Nb-B inoculation. Part I: Concept development and effect on binary alloys," *Mater. Des.*, vol. 66, no. PA, pp. 366–375, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2014.08.066.
- [5] G. K. Sigworth and T. A. Kuhn, "ASM Handbook Volume 15 Casting," ASM International, 2008, p. 1256.
- [6] L. Bolzoni, M. Nowak, and N. Hari Babu, "Grain Refinement of Al-Si Alloys by Nb-B Inoculation. Part II: Application to Commercial Alloys," *Mater. Des.*, vol. 66, no. PA, pp. 376–383, Feb. 2015, doi: 10.1016/J.MATDES.2014.08.067.
- [7] L. Bolzoni and N. Hari Babu, "Towards industrial Al-Nb-B master alloys for grain refining Al-Si alloys," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 5631–5638, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.09.031.
- [8] M. Easton, C. Davidson, and D. StJohn, "Grain Morphology of As-Cast Wrought Aluminium Alloys," *Mater. Trans.*, vol. 52, no. 5, pp. 842–847, May 2011, doi: 10.2320/MATERTRANS.L-MZ201118.
- [9] M. Easton and D. Stjohn, "Grain refinement of aluminum alloys: Part I. The nucleant and solute paradigms - a review of the literature," *Metall. Mater.*

- Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 6, pp. 1613–1623, 1999, doi: 10.1007/s11661-999-0098-5.
- [10] D. M. Rosa, J. E. Spinelli, I. L. Ferreira, and A. Garcia, “Cellular/Dendritic Transition and Microstructure Evolution During Transient Directional Solidification of Pb-Sb Alloys,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 2161–2174, Sep. 2008, doi: 10.1007/S11661-008-9542-1.
- [11] M. D. Peres, C. A. Siqueira, and A. Garcia, “Macrostructural and microstructural development in Al-Si alloys directionally solidified under unsteady-state conditions,” *J. Alloys Compd.*, vol. 381, no. 1–2, pp. 168–181, 2004, doi: 10.1016/j.jallcom.2004.03.107.
- [12] C. Brito *et al.*, “High Cooling Rate Cells, Dendrites, Microstructural Spacings and Microhardness in a Directionally Solidified Al–Mg–Si Alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 636, pp. 145–149, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2015.02.140.
- [13] S. Karabay, “Modification of AA-6201 alloy for manufacturing of high conductivity and extra high conductivity wires with property of high tensile stress after artificial aging heat treatment for all-aluminium alloy conductors,” *Mater. Des.*, vol. 27, no. 10, pp. 821–832, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.MATDES.2005.06.005.
- [14] M. H. Mulazimoglu, A. Zaluska, F. Paray, and J. E. Gruzleski, “The effect of strontium on the Mg₂Si precipitation process in 6201 aluminum alloy,” *Metall. Mater. Trans. A 1997 286*, vol. 28, no. 6, pp. 1289–1295, 1997, doi: 10.1007/S11661-997-0265-5.
- [15] R. Z. Chao *et al.*, “Effect of Zr and Sc on mechanical properties and electrical conductivities of Al wires,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 24, no. 10, pp. 3164–3169, Oct. 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63456-7.
- [16] W. Yuan and Z. Liang, “Effect of Zr addition on properties of Al–Mg–Si

- aluminum alloy used for all aluminum alloy conductor,” *Mater. Des.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 4195–4200, Sep. 2011, doi: 10.1016/J.MATDES.2011.04.034.
- [17] M. C. Lentz, M. Rengel, K. Stray, and O. Engler, “A modified processing route for high strength Al-Mg-Si aluminum conductors based on twin-roll cast strip,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 278, p. 116463, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.JMATPROTEC.2019.116463.
- [18] CBMM, “Nióbio,” 2022. <https://cbmm.com/pt/Niobio> (accessed Feb. 25, 2022).
- [19] O. O. N. do S. Elétrico, “Sumário PAR/PEL 2020 - 2024,” 2019. <http://www.ons.org.br/paginas/sobre-o-sin/o-sistema-em-numeros> (accessed Jun. 28, 2020).
- [20] ALUBAR ALTEC, “Catálogo Técnico Condutores Elétricos de Alumínio,” 2015. https://www.alubar.net.br/img/site/arquivo/Cat_Tec_Alubar_Aluminio_2015%0A.pdf. (accessed Jul. 01, 2020).
- [21] ASM International Handbook, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, 2nd ed. Ohio, USA: Material Park, 1992.
- [22] T. G. Zhou, Z. Y. Jiang, J. L. Wen, H. Li, and A. K. Tieu, “Semi-solid continuous casting-extrusion of AA6201 feed rods,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 485, no. 1–2, pp. 108–114, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2007.07.092.
- [23] N. S. Santos, “Simulações Físicas e Numéricas do Processo de Lingotamento Contínuo Rotativo,” Universidade de Campinas, 2005.
- [24] N. Cheung, N. S. Santos, J. M. V. Quaresma, G. S. Dulikravich, and A. Garcia, “Interfacial heat transfer coefficients and solidification of an aluminum alloy in a rotary continuous caster,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 52, no. 1–2, pp. 451–459, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2008.07.003.
- [25] R. E. Reed-hill, A. C. Gomes, E. Barchese, J. D. E. Oliveira, R. Jr, and S.

- A. D. E. Souza, *Princípios de Metalurgia Física*, 2nd ed. Rio de Janeiro - RJ: Editora Guanabara Dois S.A, 1982.
- [26] X. Ji, H. Zhang, S. Luo, F. Jiang, and D. Fu, "Microstructures and properties of Al–Mg–Si alloy overhead conductor by horizontal continuous casting and continuous extrusion forming process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 649, pp. 128–134, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.MSEA.2015.09.114.
- [27] D. A. Porter, K. E. Easterling, and M. Y. Sherif, *Phase Transformation in Metals and Alloys*, 3rd ed. 2009.
- [28] A. Garcia, *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*, 2°. Editora Unicamp, 2007.
- [29] Z. Liu, "Review of Grain Refinement of Cast Metals Through Inoculation: Theories and Developments," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 10, pp. 4755–4776, 2017, doi: 10.1007/s11661-017-4275-7.
- [30] W. Kurz and D. J. Fisher, "Fundamentals of Solidification," 4th ed., Switzerland: Trans Tech Publications, 1986, p. 316.
- [31] G. L. de Gouveia, "Análise da microestrutura, parâmetros térmicos e de propriedades mecânicas na solidificação de ligas com alto teor de cobre Al-(x)%Cu-7%Si," Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- [32] C. Da Silva, T. Soares, N. Cheung, A. Garcia, D. A. P. Reis, and C. Brito, "Dendritic spacing and macrosegregation affecting microhardness of an Al-Si-Mg alloy solidified under unsteady state conditions," *Mater. Res.*, vol. 22, 2020, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0390.
- [33] D. G. Eskin, *Physical Metallurgy of Direct Chill Casting of Aluminum Alloys*. CRC Press, 2008.
- [34] J. A. Dantzing and M. Rappaz, *Solidification*, 1st ed. EPFL Press, 2009.
- [35] M. A. Easton and D. H. Stjohn, "A model of grain refinement incorporating

- alloy constitution and potency of heterogeneous nucleant particles,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 10, pp. 1867–1878, Jun. 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00368-2.
- [36] P. Schumacher *et al.*, “New studies of nucleation mechanisms in aluminium alloys: Implications for grain refinement practice,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 5, pp. 394–404, 1998, doi: 10.1179/mst.1998.14.5.394.
- [37] E. Ghassemali, M. Riestra, T. Bogdanoff, B. S. Kumar, and S. Seifeddine, “Hall-Petch Equation in a Hypoeutectic Al-Si Cast Alloy: Grain Size vs. Secondary Dendrite Arm Spacing,” *Procedia Eng.*, vol. 207, pp. 19–24, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.PROENG.2017.10.731.
- [38] Y. Li, Y. Jiang, B. Liu, Q. Luo, B. Hu, and Q. Li, “Understanding grain refining and anti Si-poisoning effect in Al-10Si/Al-5Nb-B system,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 65, pp. 190–201, 2021, doi: 10.1016/j.jmst.2020.04.075.
- [39] L. Bolzoni and N. Hari Babu, “On the grain refining efficacy of Ti-free hypoeutectic AlSi via AlTiB, AlB and AlNbB chemical inoculation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 817, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152807.
- [40] L. Bolzoni and N. Hari Babu, “Refinement of the grain size of the LM25 alloy (A356) by 96Al-2Nb-2B master alloy,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 222, pp. 219–223, 2015, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2015.03.011.
- [41] L. Bolzoni and N. Hari Babu, “Engineering the Heterogeneous Nuclei in Al-Si Alloys for Solidification Control,” *Appl. Mater. Today*, vol. 5, pp. 255–259, Dec. 2016, doi: 10.1016/J.APMT.2016.11.001.
- [42] L. Bolzoni, M. Nowak, and N. Hari Babu, “Grain refining potency of Nb-B inoculation on Al-12Si-0.6Fe-0.5Mn alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 623, pp. 79–82, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.069.
- [43] M. G. C. Xavier, B. J. M. Freitas, G. L. Gouveia, A. Garcia, and J. E. Spinelli, “The Roles of Ni and Co in Dendritic Growth and Tensile Properties of Fe-Containing Al-Si-Cu-Zn Scraps under Slow and Fast Solidification

- Cooling,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 23, p. 2100822, 2021, doi: 10.1002/ADEM.202100822.
- [44] “ASTM E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens,” in *ASTM International*, West Conshohocken, 2017, p. 12.
- [45] ASTM Standard, “E407-07 Standard Practice for Microetching Metals and Alloys,” *ASTM Int.*, vol. 07, no. Reapproved 2015, pp. 1–22, 2015.
- [46] M. Gündüz and E. Çadirli, “Directional Solidification of Aluminium–Copper Alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 327, no. 2, pp. 167–185, Apr. 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01649-5.
- [47] ASTM International ASTM E112-13, “ASTM E112-13 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.” 2014.
- [48] “ASTM E8/E8M-16a Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.,” in *ASTM International*, West Conshohocken, 2016, p. 30.
- [49] Y. Li, Y. Jiang, B. Hu, and Q. Li, “Novel Al-Ti-Nb-B grain refiners with superior efficiency for Al-Si alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 187, pp. 262–267, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.037.
- [50] F. Wang, D. Qiu, Z. L. Liu, J. A. Taylor, M. A. Easton, and M. X. Zhang, “Crystallographic Study of Grain Refinement of Al by Nb Addition,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 47, no. 2, pp. 770–779, 2014, doi: 10.1107/S1600576714004476.
- [51] F. Wang, D. Qiu, Z. L. Liu, J. Taylor, M. Easton, and M. X. Zhang, “Crystallographic Study of Al₃Zr and Al₃Nb as Grain Refiners for Al Alloys,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 24, no. 7, pp. 2034–2040, 2014, doi: 10.1016/S1003-6326(14)63309-4.
- [52] F. Wang, Z. Liu, D. Qiu, J. A. Taylor, M. A. Easton, and M. X. Zhang, “Revisiting the Role of Peritectics in Grain Refinement of Al Alloys,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 1, pp. 360–370, Jan. 2013, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2012.09.075.

- [53] M. Aniolek, T. Smith, and F. Czerwinski, "Combining differential scanning calorimetry and cooling- heating curve thermal analysis to study the melting and solidification behavior of al-ce binary alloys," *Metals (Basel)*., vol. 11, no. 2, pp. 1–17, 2021, doi: 10.3390/met11020372.
- [54] T. Kerlin and M. Johnson, "Practical Thermocouple Thermometry," in *Durham: (ISA), International Society of Automation*, 2nd ed., 2012.
- [55] M. G. C. Xavier, "Ligas Sn-Ni: Efeitos da taxa de resfriamento e da microestrutura nas propriedades mecânicas de tração," Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- [56] O. L. Rocha, L. G. Gomes, D. J. C. Moutinho, I. L. Ferreira, and A. Garcia, "The columnar to equiaxed transition in the directional solidification of aluminum based multicomponent alloys," *Metall. Mater.*, vol. 68, no. 1, pp. 085–090, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0370-44672015680237>.
- [57] M. V. Canté, K. S. Cruz, J. E. Spinelli, N. Cheung, and A. Garcia, "Experimental analysis of the columnar-to-equiaxed transition in directionally solidified Al-Ni and Al-Sn alloys," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 11–12, pp. 2135–2138, 2007, doi: 10.1016/j.matlet.2006.08.032.
- [58] C. A. Siqueira, N. Cheung, and A. Garcia, "Solidification thermal parameters affecting the columnar-to-equiaxed transition," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 33, no. 7, pp. 2107–2118, 2002, doi: 10.1007/s11661-002-0042-4.
- [59] D. A. Pineda and M. A. Martorano, "Columnar to equiaxed transition in directional solidification of inoculated melts," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 5, pp. 1785–1797, 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.12.002.
- [60] J. D. Hunt, "Steady State Columnar and Equiaxed Growth of Dendrites and Eutectic," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 65, pp. 75–83, 1984.
- [61] R. Trivedi, J. A. Sekhar, and V. Seetharaman, "Solidification Microstructures Near the Limit of Absolute Stability," *Metall. Trans. A*, vol.

20, no. 4, pp. 769–777, Apr. 1989, doi: 10.1007/BF02667594.

- [62] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, “Stability of a Planar Interface During Solidification of a Dilute Binary Alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 2, pp. 444–451, 1964, doi: 10.1063/1.1713333.
- [63] R. Oliveira, T. A. Costa, M. Dias, C. Konno, N. Cheung, and A. Garcia, “Transition from high cooling rate cells to dendrites in directionally solidified Al-Sn-(Pb) alloys,” *Mater. Today Commun.*, vol. 25, no. February, 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101490.
- [64] M. Gandolfi, M. G. C. Xavier, L. F. Gomes, R. A. V. Reyes, A. Garcia, and J. E. Spinelli, “Relationship Between Microstructure Evolution and Tensile Properties of AlSi10Mg Alloys with Varying Mg Content and Solidification Cooling Rates,” *Metals (Basel)*, vol. 11, no. 7, p. 1019, Jun. 2021, doi: 10.3390/MET11071019.
- [65] C. L. Pereira, L. F. Gomes, A. Garcia, and J. E. Spinelli, “Comparing the Roles of Sb and Bi on Microstructures and Application Properties of the Al-15% Si Alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 878, p. 160343, Oct. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.160343>.

APÊNDICE A

A.1 REVISÃO BIBLIOMÉTRICA

Um Os documentos relacionados ao assunto do presente trabalho, contidos na base de dados Web of Science e atualizados pela última vez na data de 01/03/2022, foram analisados a fim de se obter o estado atual da produção científica nesta área em termos de volume de publicação ao longo do tempo e principais autores. A pesquisa bibliométrica foi realizada a partir das buscas dos termos [Nb-B OR NbB], [alumin* OR Al OR Alumin*] e [Inoculation OR inoculation OR refine* OR Refine*], sendo selecionados a partir daí os resultados mais relevantes.

O resultado do volume de produção científica em função do tempo, nos últimos 25 anos, para a pesquisa utilizando a intersecção das chaves [alumin* OR Al OR Alumin*] e [Inoculation OR inoculation OR refine* OR Refine*] estão dispostos na Figura A.1, onde é nítido que o tema inoculação de ligas de alumínio ainda é bastante discutido hoje em dia com milhares de publicações científicas por ano, o que mostra a relevância desse tema.

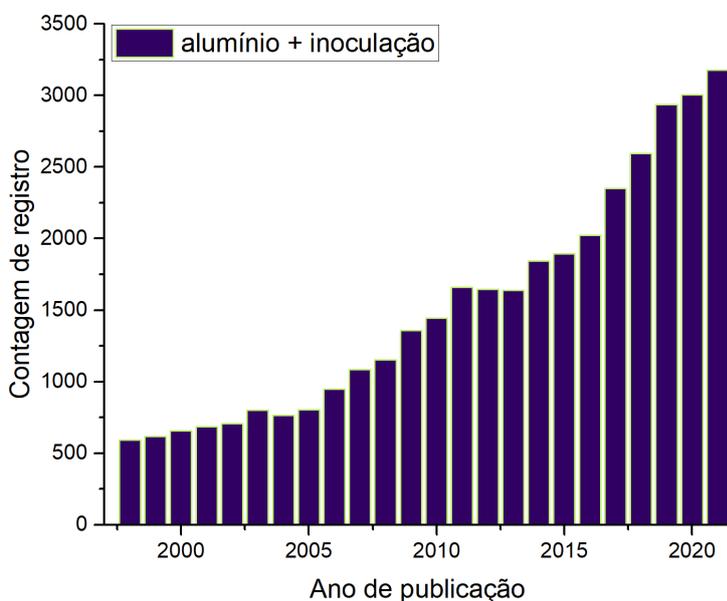


Figura A.1 – Volume da produção científica relacionada à inoculação/refino de grãos de alumínio, em função do tempo nos últimos 25 anos.

Em contrapartida, o resultado relacionado à pesquisa utilizando as chaves [Nb-B OR NbB], [alumin* OR Al OR Alumin*] e [Inoculation OR inoculation OR refine* OR Refine*], o qual restringe o resultado anterior às pesquisas sobre inoculação/refino de grãos de alumínio com utilização de NbB, revela como esse é um assunto pouco discutido, com apenas um total de 31 resultados nos últimos anos, como disposto na Figura A.2.

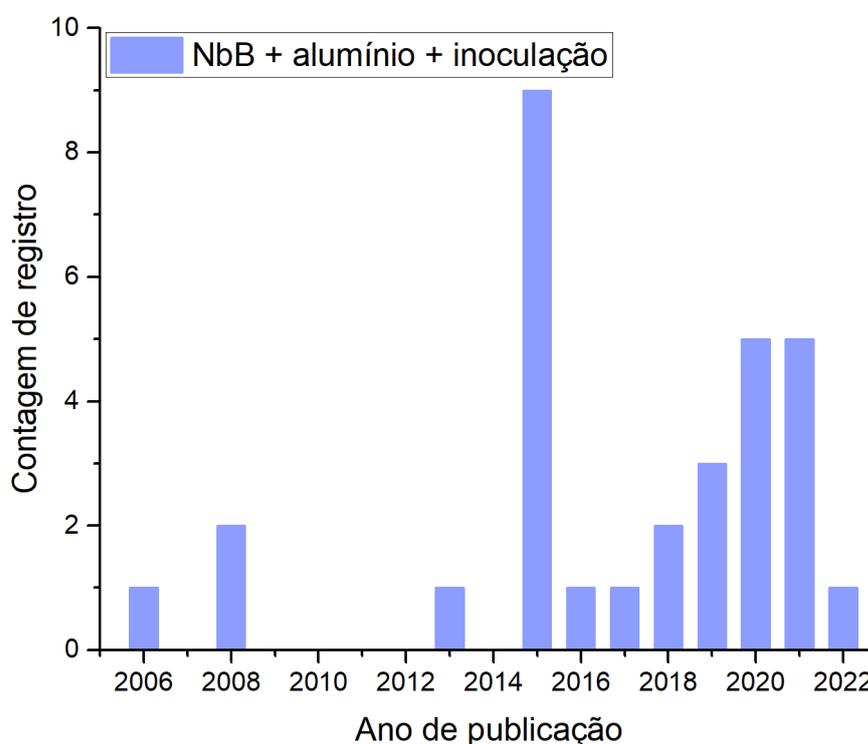


Figura A.2 – Volume da produção científica relacionada à inoculação/refino de grãos de alumínio com NbB, em função do tempo nos últimos 25 anos.

Dentre os autores que mais publicam nesse tema, inoculação/refino de grãos de alumínio por meio de NbB, os mais relevantes são os autores destacados na Figura A.3, e cujos trabalhos foram utilizados como referência para o presente trabalho de dissertação.

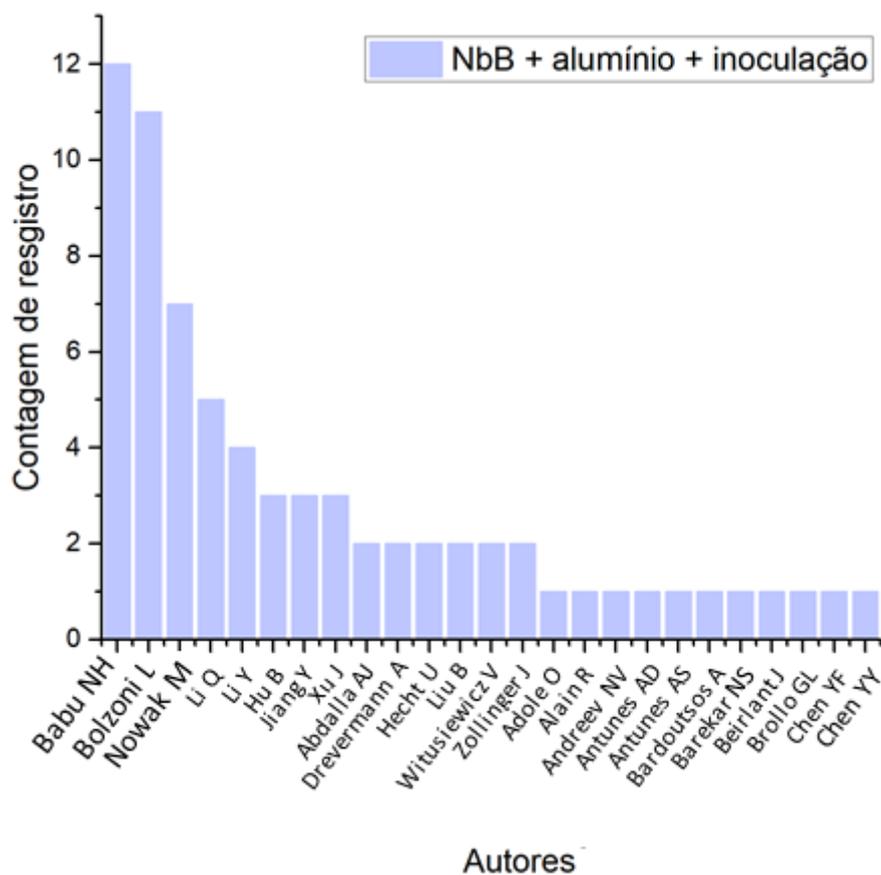


Figura A.3 – Distribuição dos registros pelos autores mais produtivos em inoculação/refino de grãos de alumínio através de NbB.